

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Aneta Kurpanik-Wójcik

Cykloaddycja Dielsa-Aldera do wnętrza perylenu i jego pochodnych jako przykład APEX – atrakcyjnej strategii ekspansji rdzenia aromatycznego prowadzącej do nowych funkcjonalizowanych nanografenów

Promotor: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec

Katowice 2024

*„Piękno naukowej przygody polega na tym,
że nigdy nie zabraknie dalszych znaków zapytania.”*

ks. prof. Michał Heller

Chciałabym wyrazić moją najgłębszą wdzięczność i uznanie dla mojego promotora, Profesora Stanisława Krompca, którego cenne wskazówki, niezachwiane wsparcie i fachowa wiedza były dla mnie nieocenionym drogowskazem przez cały okres moich studiów doktoranckich. Jego mądrość, cierpliwość i motywowanie mnie do przekraczania własnych granic naukowych zainspirowały mnie do rozwijania moich badań z jeszcze większą pasją.

Nie mogę pominąć również nieocenionej roli, jaką odegrał mój kochany mąż Marcin, który był dla mnie ostoją w trudnych chwilach. Jego nieustające wsparcie, miłość i zrozumienie pomogły mi znaleźć równowagę między życiem zawodowym a osobistym. Dziękuję za to, że zawsze wierzyłeś we mnie i moje możliwości, nawet gdy sama w siebie wątpiłam.

Serce pełne wdzięczności kieruję również w stronę mojej kochanej Mamy, która zawsze pozwalała mi podążać własną ścieżką i bezwarunkowo wspierała moje decyzje. Jej niezłomne wsparcie i wiara we mnie dały mi siłę, by nieustannie dążyć do osiągnięcia zamierzonych celów.

Serdecznie dziękuję Panu Profesorowi Piotrowi Lodowskiemu za wykonanie obliczeń kwantowo-chemicznych DFT związanych z barierami energetycznymi reakcji oraz Panu dr Sławomirowi Maślance za wykonanie pomiarów termogravimetrycznych i DSC.

Podziękowania kieruję także do mojej koleżanki i kolegów z zespołu badawczego: dr Beaty Marcol-Szumilas, dr Marka Matusska oraz mgr inż. Witolda Ignasiaka. Dzięki wspólnej pracy, wsparciu i niezliczonym dyskusjom, nasze wspólne projekty naukowe stały się źródłem profesjonalnego wzrostu i osobistego rozwoju. Dziękuję Wam za tę owocną współpracę i wspólne dążenie do odkrywania nowych horyzontów nauki. Każde z Was miało swój niepowtarzalny wkład w moją drogę naukową.

Chciałabym wyrazić swoją głęboką wdzięczność moim podopiecznym – dyplomantom, wraz z którymi spędziłam wiele godzin w laboratorium, wspólnie zgłębiając sekrety chemii perylenów. Współpraca z Wami była dla mnie wielką przyjemnością i bezcennym doświadczeniem.

Niniejsza praca doktorska została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, jak również Ministerstwa Edukacji i Nauki, za co serdecznie dziękuję.

Granty NCN:

„Rozbudowa 3,9-dipodstawionych perylenów via reakcje cykloaddycji: nowe struktury nanografenowe”, PRELUDIUM17 nr 2019/33/N/ST4/00817.

„Od perylenu do funkcjonalizowanych nanografenów o oczekiwanych właściwościach”, OPUS17 nr 2019/33/B/ST4/00962.

„Cykloaddycja Dielsa-Aldera pod wysokim ciśnieniem: nowe reakcje, nowe zastosowania”, OPUS11 nr 2016/21/B/ST5/00805.



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Projekt MEiN:

„Optymalizacja struktur oraz powiększenie skali syntez nowych materiałów molekularnych dla technologii OLED oraz OPV”, Inkubator Innowacyjności 4.0.



Ministerstwo
Edukacji i Nauki

Spis treści

STRESZCZENIE	8
ABSTRACT	10
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	12
1. CEL I ZAKRES PRACY	14
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	16
2.1. WSTĘP	16
2.2. NANOGRAFENY	19
2.3. PERYLEN	20
2.3.1. <i>Modyfikacje rdzenia perylenowego</i>	<i>24</i>
2.3.1.1. Modyfikacje rdzenia perylenowego w pozycji peri	25
2.3.1.2. Modyfikacje rdzenia perylenowego w pozycji bay	29
2.3.1.3. Modyfikacje rdzenia perylenowego w pozycji orto	30
2.3.2. <i>Znaczenie pochodnych perylenu</i>	<i>31</i>
2.4. STRATEGIA APEX	35
2.4.1. <i>Regioselektywność reakcji APEX</i>	<i>36</i>
2.5. CYKLOADDYCJA DIELSA–ALDERA DO WŃĘKI PERYLENU JAKO NARZĘDZIE APEX	37
2.5.1. <i>Cykloaddycja dienofili zawierających wiązania C=C</i>	<i>40</i>
2.5.1.1. Cykloaddycja bezwodnika maleinowego	40
2.5.1.2. Inne dienofile zawierająca wiązania C=C	43
2.5.2. <i>Cykloaddycja dienofili zawierających wiązania N=N</i>	<i>45</i>
2.5.3. <i>Cykloaddycja dienofili zawierających wiązania C≡C</i>	<i>48</i>
2.5.3.1. Cykloaddycja acetylenodikarboksylianów	48
2.5.3.2. Cykloaddycja arynów	51
2.5.3.2.1. Metody generowania benzynu	52
2.5.3.2.2. Cykloaddycja arynów do wnęki perylenu	56
2.5.3.3. Cykloaddycja innych dienofili zawierających wiązania C≡C	65
2.6. OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE DFT W CHEMII PERYLENÓW	66
3. CZĘŚĆ BADAWCZA	70
3.1. WPROWADZENIE	70
3.2. CYKLOADDYCJA ARYNÓW DO PERYLENU	72
3.2.1. <i>Cykloaddycja naftynów do perylenu</i>	<i>83</i>
3.2.2. <i>Obliczenia DFT</i>	<i>86</i>
3.2.3. <i>Właściwości optyczne</i>	<i>89</i>
3.3. CYKLOADDYCJA DIELSA-ALDERA ACETYLENODIKARBOKSYLIANÓW DO PERYLENU – OPRACOWANIE NOWEJ METODY SYNTEZY.	93
3.3.2. <i>Obliczenia DFT</i>	<i>95</i>

3.4.	CYKLOADDYCJA DIELSA-ALDERA BENZYNU DO POCHODNYCH BENZO[1,2,3,4-<i>GHI</i>]PERYLENU	98
3.4.2.	<i>Właściwości optyczne</i>	108
3.5.	CYKLOADDYCJA DO POCHODNYCH PERYLENU PODSTAWIONYCH W POZYCZACH <i>PERI</i> GRUPAMI AMINOWYMI	111
3.5.1.	<i>Synteza perylenów podstawionych w pozycji 3</i>	113
3.5.1.1.	Obliczenia DFT.....	117
3.5.1.2.	Właściwości termiczne	122
3.5.1.3.	Testy preaplikacyjne	124
3.5.2.	<i>Synteza 3,9(10)-diaryloaminoperylenu</i>	124
3.5.3.	<i>Reakcje cykloaddykcji do bay region pochodnej DAPI</i>	133
3.5.3.1.	Cykloaddycja arynów	133
3.5.3.2.	Cykloaddycja acetylenodikarboksylanu dimetylu.....	141
3.5.3.3.	Cykloaddycja N-fenyl-1,2,4-triazolino-3,5-dionu	144
3.5.3.4.	Obliczenia DFT.....	146
3.5.3.5.	Właściwości termiczne	152
3.5.3.6.	Właściwości optyczne.....	154
3.6.	CYKLOADDYCJA DIELSA-ALDERA DO PERYLENOTETRAESTRÓW	156
3.6.1.	<i>Cykloaddycja arynów do perylenotetraestru tetrabenzylowego (PTE1)</i>	157
3.6.1.1.	Obliczenia DFT.....	160
3.6.2.	<i>Cykloaddycja arynów do perylenotetrakarboksylanu tetra(<i>p</i>-fluorobenzylowego) (PTE2)</i>	165
3.6.2.1.	Obliczenia DFT.....	167
3.6.3.	<i>Cykloaddykcje do perylenotetrakarboksylanu tetra(2-etyloheksylowego) (PTE3)</i>	171
3.6.3.1.	Synteza dienu – perylenotetrakarboksylanu tetra(2-etyloheksylowego) (PTE3).....	171
3.6.3.2.	Cykloaddycja Dielsa-Aldera arynów do PTE3	172
3.6.3.3.	Cykloaddycja Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylu do PTE3	174
3.6.3.4.	Cykloaddycja Dielsa-Aldera N-fenylo-1,2,4-triazolinodionu do PTE3	175
3.6.3.5.	Obliczenia DFT.....	178
3.6.3.6.	Właściwości termiczne	183
3.6.3.7.	Właściwości optyczne.....	184
4.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	187
4.1.	ODCZYNNIKI I ROZPUSZCZALNIKI	187
4.2.	APARATURA POMIAROWA I TECHNIKI EKSPERYMENTALNE	187
4.3.	CYKLOADDYCJA ARYNÓW DO PERYLENU	189
4.3.1.	<i>Synteza nafto[ghi]peryleny (Per1)</i>	189
	Metoda 1 – zastosowanie układu perylen : prekursor arynu : CsF w mieszaninie THF + MeCN.....	189
	Metoda 2 – zastosowanie układu perylen : prekursor arynu : TBAF/KF	190
	Metoda 3 – zastosowanie układu perylen : prekursor arynu : KF : 18-korona-6.....	191
	Metoda 4 – zastosowanie układu perylen : prekursor arynu : CsF w mieszaninie DME + sukcyronitryl ...	192
4.3.2.	<i>Synteza antraceno[ghi]peryleny (Per2)</i>	193
4.3.3.	<i>Synteza fenantro[ghi]peryleny (Per3)</i>	195
4.4.	CYKLOADDYCJA ACETYLENODIKARBOKSYLANÓW DIALKILOWYCH DO PERYLENU	196
4.5.	CYKLOADDYCJA 1,2-DIFENYLOACETYLENU DO PERYLENU	198

4.6.	CYKLOADDYCJA BENZYNU DO POCHODNYCH BENZO[<i>GHI</i>]PERYLENU	199
4.7.	SYNTEZA 3-BROMOPERYLENU	202
4.8.	SYNTEZA PERYLENÓW Z PODSTAWNIKAMI AMINOWYMI W POZYCJI 3 (AP1–AP4)	203
	3-di(<i>p</i> - <i>tert</i> -butylofenylo)aminoperylen (AP1)	204
	<i>N,N</i> -bis(2-etyloheksylo)aminoperylen (AP4)	206
4.9.	SYNTEZA PERYLENU Z PODSTAWNIKAMI DI(ARYLO)AMINOWYMI W POZYCJACH 3 I 10 (DAP1).....	207
	3-(<i>p</i> - <i>tert</i> -butylofenylo)amino-10-bromoperylen (AP1-Br)	207
4.10.	CYKLOADDYCJA DIELSA-ALDERA ARYNÓW DO POCHODNEJ DAP1	209
4.11.	CYKLOADDYCJA ACETYLENODIKARBOKSYLANU DIMETYLU DO POCHODNEJ DAP1	212
4.12.	CYKLOADDYCJA <i>N</i> -FENYLOTRIAZOLINODIONU DO POCHODNEJ DAP1.	213
4.13.	SYNTEZA PERYLENOTETRAESTRÓW	214
	4.13.1. <i>Synteza związków PTE1 i PTE2</i>	214
	4.13.2. <i>Synteza związku PTE3</i>	216
4.14.	CYKLOADDYCJA ARYNÓW DO PERYLENOTETRAKARBOKSYLANÓW PTE1, PTE2 I PTE3	217
4.15.	CYKLOADDYCJA ACETYLENODIKARBOKSYLANU DIMETYLU DO PTE3	222
4.16.	CYKLOADDYCJA <i>N</i> -FENYLOTRIAZOLINODIONU DO PTE3	223
4.17.	PRZYKŁADOWE WIDMA ¹ H I ¹³ C NMR	226
PODSUMOWANIE I WNIOSKI		231
DOROBEK NAUKOWY		238
BIBLIOGRAFIA.....		243

Streszczenie

XXI wiek to czas prężnego rozwoju wszelakich dziedzin nauki związanych z innowacyjnym pozyskiwaniem i przetwarzaniem energii, wśród których na szczególną uwagę zasługuje organiczna elektronika. W dobie walki ze zmianami klimatycznymi, połączonej z galopującym zapotrzebowaniem na energię, niezaprzeczalnie istotne jest poszukiwanie i wykorzystywanie efektywnych źródeł zrównoważonej energii. Należy mieć wszakże świadomość, że tylko niektóre źródła energii są w stanie dostarczać bardzo dużych mocy, zaś pozostałe (np. organiczna elektronika) stanowią źródła komplementarne. Aby sprostać wymaganiom stawianym przez dzisiejszy świat nauki, chemicy-syntetycy stale oferują dostęp do szeregu nowych związków chemicznych, wykazujących pożądane właściwości, które mogą pełnić rolę funkcjonalnych materiałów organicznych. Niezwykle istotną rolę w tym kontekście odgrywają pochodne perylenu – wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego (WWA), składającego się z pięciu skondensowanych ze sobą pierścieni aromatycznych. Interesujące właściwości fizykochemiczne perylenu i jego pochodnych, jak również możliwość modyfikacji ich struktury poprzez przyłączenie do rdzenia aromatycznego różnych motywów powoduje, że związki te mogą być rozpatrywane jako obiecujące materiały molekularne, szczególnie w dziedzinie organicznej elektroniki.

Jedną z możliwych dróg syntezy pochodnych perylenowych jest anulacyjna π -ekspansja (APEX) rdzenia aromatycznego, dzięki której w jednym kroku można otrzymać nowy związek, bogatszy o co najmniej jeden pierścień aromatyczny. Doskonałe narzędzie w tym procesie stanowi jedna z fundamentalnych reakcji chemii organicznej – cykloaddycja Dielsa-Aldera (CDA). Niniejsza praca poświęcona jest syntezie nowych funkcjonalizowanych nanografenów opartych na strukturze perylenu otrzymywanych *via* reakcje CDA.

W ramach przeprowadzonych badań wykonano szereg eksperymentów, mających na celu dobór najbardziej korzystnych warunków cykloaddycji różnych dienofili, zarówno do perylenu, jak i jego pochodnych. W literaturze naukowej znane są reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera do wnętrza perylenodiimidów. Natomiast, gdy chodzi o inne pochodne perylenu, takie jak m.in. opisywane w ramach niniejszej pracy doktorskiej pochodne perylenotetraestrów (PTE) tudzież aminoperylenów, wiedza na temat możliwości zastosowania CDA do ich rozbudowy w pozycji *bay* jest ograniczona. W związku z powyższym, praca przedstawia możliwości rozszerzenia rdzenia tego typu pochodnych perylenowych na drodze reakcji anulacyjnej π -ekspansji (APEX) wraz z dogłębną analizą wyników obliczeń kwantowo-chemicznych. Obliczenia te

dostarczyły wielu istotnych informacji na temat barier energetycznych prowadzonych reakcji oraz relacji struktura-właściwości nowo uzyskanych funkcjonalizowanych nanografenów. W pracy otrzymano związki dedykowane potencjalnym zastosowaniom, tj. do wytwarzania urządzeń takich jak OLED-y czy ogniwa słoneczne. Równie ważny efekt przeprowadzonych badań to nowa wiedza z obszaru chemii i syntezy organicznej – w tym m.in. cykloaddycji Dielsa-Aldera do wnęki perylenu i jego pochodnych, strategii APEX oraz regioselektywności substytucji elektrofilowej oraz samej cykloaddycji.

Abstract

The 21st century is a time of vigorous development in various fields of science related to innovative energy harvesting and processing, among which organic electronics deserve special attention. In the era of combating climate change, combined with soaring energy demands, it is undeniably important to search for efficient sources of sustainable energy. However, it should be recognized that only some energy sources are capable of providing very large amounts of power, while others (e.g., organic electronics) serve only as complementary sources. To meet the requirements of science world, synthetic chemists continually offer access to a range of new chemical compounds, exhibiting desirable properties that can serve as functional organic materials. In this context, derivatives of perylene – a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) consisting of five fused aromatic rings – play an extremely important role. The interesting physicochemical properties of perylene and its derivatives, as well as the possibility of modifying their structure by attaching various motifs to the aromatic core, mean that these compounds can be considered as promising molecular materials, especially in the field of organic electronics. One possible synthesis route for perylene derivatives is the annulative π -extension (APEX) of the aromatic core, through which a new compound, enriched by at least one aromatic ring, can be obtained in one step. An excellent tool in this process is one of the fundamental reactions of organic chemistry – the Diels-Alder cycloaddition (DAC). This work is dedicated to the synthesis of new functionalized nanographenes based on the perylene structure obtained *via* DAC reactions. As part of the conducted research, a series of experiments were carried out aimed at selecting the most favorable conditions for the cycloaddition of various dienophiles, both to perylene and its derivatives. The Diels-Alder cycloaddition reactions to the *bay regions* of perylene diimides are known in the literature. However, when it comes to other perylene derivatives, such as those described in this doctoral thesis, namely perylenetetracarboxylate (PTE) derivatives and aminoperylene derivatives, knowledge about the possibilities of applying DAC to their extension at the *bay* position is limited. Therefore, the work presents the possibilities of extending the core of such perylene derivatives through the annulative π -extension (APEX) reaction, along with an in-depth analysis of the results of quantum chemical calculations. These calculations provided many important informations about the activation energies of the reactions and the structure-property relationships of the newly obtained functionalized nanographenes. The work yielded compounds dedicated to potential applications, such as in the manufacture of devices like OLEDs or solar cells. The new

knowledge in the area of chemistry and organic synthesis – including the Diels-Alder cycloaddition to the cavities of perylene and its derivatives, APEX strategies, and the regioselectivity of electrophilic substitution and the cycloaddition itself is also very important.

Wykaz stosowanych skrótów

ACQ	wygaszenie spowodowane agregacją (ang. <i>Aggregation-Caused Quenching</i>)
AFM	mikroskopia sił atomowych (ang. <i>Atomic Force Microscopy</i>)
AIE	emisja indukowana agregacją (ang. <i>Aggregation Induced Emission</i>)
APEX	annulacyjna π -ekspansja (ang. <i>Annulative π-Extension</i>)
ASE	energia stabilizacji aromatycznej (ang. <i>Aromatic Stabilization Energy</i>)
CDA	cykloaddycja Dielsa-Aldera
DFT	teoria funkcjonałów gęstości (ang. <i>Density Functional Theory</i>)
DME	1,2-dimetoksyetan
DMF	<i>N,N</i> -dimetyloformamid
DSC	skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EDG	grupa elektrono-donorowa (ang. <i>electron-donating group</i>)
ESI	jonizacja techniką elektrospreju (elektrorozpylania) (ang. <i>Electrospray Ionization</i>)
EWG	grupa elektrono-akceptorowe (ang. <i>electron-withdrawing group</i>)
HDDA	reakcja heksadehydro-Dielsa-Aldera (ang. <i>Hexadehydro Diels-Alder Reaction</i>)
HIL	warstwa wstrzykująca dziury (ang. <i>Hole Injection Layer</i>)
HOMO	najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HRMS	wysokorozdzielcza spektrometria mas (ang. <i>High Resolution Mass Spectrometry</i>)
HSAB	teoria twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. <i>Hard and Soft Acids and Bases</i>)
ICT	wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ang. <i>Intramolecular Charge Transfer</i>)
IEDDA	reakcja Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym (ang. <i>inverse electron-demand Diels-Alder reaction</i>)
IUPAC	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (ang. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)

LCD	wyświetlacz ciekłokrystaliczny (ang. <i>liquid-crystal display</i>)
LUMO	najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
NBS	<i>N</i> -bromosukcynoimid
NMR	spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OFET	organiczny tranzystor polowy (ang. <i>Organic Field-Effect Transistors</i>)
OLED	organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
OSC	organiczne ogniwo słoneczne (ang. <i>Organic Solar Cell</i>)
PCM	model polaryzowalnego kontinuum (ang. <i>Polarizable Continuum Model</i>)
PDI	diimid kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego
PMI	monoimid kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego
PTCDA	dibezwodnik kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (ang. <i>perylene-tetracarboxylic dianhydride</i>)
PTE	tetraester kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego
TBAF	fluorek tetrabutylamoniowy
TBAT	difluorotrifenylokrzemian tetrabutylamoniowy
TD-DFT	zależna od czasu teoria funkcjonałów gęstości (ang. <i>time-dependent density functional theory</i>)
THF	tetrahydrofuran
TLC	chromatografia cienkowarstwowa (ang. <i>thin-layer chromatography</i>)
WWA	wielopierscieniowy węglowodór aromatyczny

1. Cel i zakres pracy

Nadrzędnym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było przedstawienie możliwości zastosowania cykloaddycji Dielsa-Aldera do perylenu jako użytecznego „narzędzia syntetycznego” w strategii APEX (ang. *annulative π -extension*). Istotą tej strategii jest zwiększenie rozmiaru π -sprzężonego układu związku wyjściowego na skutek dodania do jego struktury kolejnych podjednostek aromatycznych lub/i heterocyklicznych. Cykloaddycja Dielsa-Aldera (CDA) zachodząca we wnętrzu związków zawierających w swej budowie motyw perylenu prowadzi do π -rozszerzenia układu aromatycznego o co najmniej jeden dodatkowy pierścień (w zależności od rodzaju zastosowanego dienofila).

Zakres pracy obejmował:

- 1) dogłębne studia literaturowe związane z reakcją cykloaddycji Dielsa-Aldera do perylenu oraz jego pochodnych;
- 2) opracowanie skutecznych metod cykloaddycji arynów (benzyny, 2,3-naftynu i 1,2-naftynu) do wnętrza niepodstawionego perylenu;
- 3) opracowanie skutecznej metody cykloaddycji acetylenodikarboksylanów dialkylowych do wnętrza niepodstawionego perylenu;
- 4) opracowanie skutecznej metody rozszerzenia rdzenia pochodnych benzo[ghi]peryleny na drodze reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów;
- 5) przeprowadzenie obliczeń kwantowo-chemicznych, mających na celu sprawdzenie w jaki sposób grupy elektronodonorowe i elektronoakceptorowe wpływają na bariery energetyczne cykloaddycji (na przykładzie cykloaddycji benzyny);
- 6) syntezę pochodnych perylenu zawierających grupy elektronodonorowe typu NAr₂ oraz elektronoakceptorowe COOR – w tym wyjaśnienie regioselektywności bromowania 3-bromoperylenu oraz 3,9(10)-bis[di(arylo)amino]peryleny;
- 7) opracowanie metod syntezy nowych π -rozbudowanych funkcjonalizowanych nanografenów tj. pochodnych perylenu, zawierających motywy di(arylo)aminowe oraz estrowe – na drodze cykloaddycji [4 + 2];
- 8) próby reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera pod wysokim ciśnieniem;
- 9) zbadanie podstawowych właściwości optycznych nowych pochodnych perylenu (absorpcja i emisja rejestrowane w roztworach) – ich poznanie jest istotne z punktu widzenia ewentualnego potencjalnego zastosowania otrzymanych związków w organicznej elektronice;

- 10) wykonanie obliczeń DFT i TD-DFT, pozwalających na dogłębną interpretację danych uzyskanych eksperymentalnie – m.in. wyznaczono bariery energetyczne reakcji, zoptymalizowano geometrię cząsteczek, obliczono energie orbitali granicznych, a także wykonano symulacje widm absorpcyjnych, co pomogło lepiej zrozumieć relację pomiędzy strukturą a właściwościami otrzymanych pochodnych perylenu.

Badania prowadzone w ramach dysertacji związane były z projektami realizowanymi w zespole badawczym promotora niniejszej pracy, Prof. Stanisława Krompca, w tym m.in.:

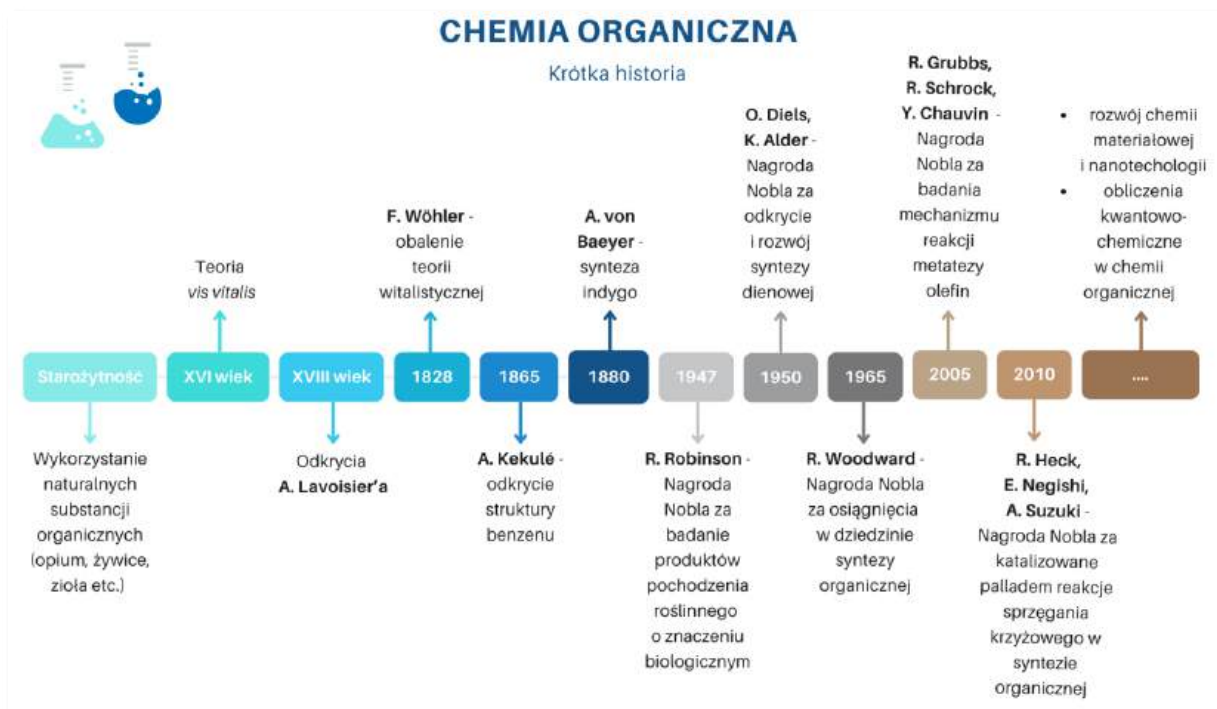
1. „Rozbudowa 3,9-dipodstawionych perylenów via reakcje cykloaddycji: nowe struktury nanografenowe”, PRELUDIUM17 nr 2019/33/N/ST4/00817 (Narodowe Centrum Nauki), którego byłam kierownikiem;
2. „Od perylenu do funkcjonalizowanych nanografenów o oczekiwanych właściwościach”, OPUS17 nr 2019/33/B/ST4/00962 (Narodowe Centrum Nauki), kierownik: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec;
3. „Cykloaddycja Dielsa-Aldera pod wysokim ciśnieniem: nowe reakcje, nowe zastosowania”, OPUS11 nr 2016/21/B/ST5/00805 (Narodowe Centrum Nauki), kierownik: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec;
4. „Optymalizacja struktur oraz powiększenie skali syntez nowych materiałów molekularnych dla technologii OLED oraz OPV”, Inkubator Innowacyjności 4.0 (Ministerstwo Edukacji i Nauki), kierownik: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec

2. Część literaturowa

Na początek tej części dysertacji pozwoliłam sobie zamieścić krótki wstęp pokazujący niezwykle, wręcz oszałamiający rozwój chemii organicznej – od rozumienia tego, co jest istotą chemii, a więc przemian chemicznych, poprzez wykorzystanie tej wiedzy do otrzymywania dziesiątek milionów związków organicznych, aż do zastosowania tychże praktycznie w każdym obszarze współczesnej cywilizacji. Myślę, że nawet tak krótki wstęp pokazuje, jak trudno dziś nadążyć za „rakieta rozwoju” i prowadzić badania innowacyjne a nie przyczynkowe. Po tym krótkim wstępie omówione zostały zagadnienia ściśle związane z niniejszą dysertacją – w sposób pokazujący aktualny stan wiedzy w danym obszarze.

2.1. Wstęp

Chemia organiczna znana współcześnie nijak ma się do tej znanej jeszcze nieco ponad 200 lat temu (na rysunku 1 poniżej zilustrowano oś czasu rozwoju chemii organicznej). Dawniej ta dziedzina nauki związana była ze związkami chemicznymi, których otrzymywanie w warunkach laboratoryjnych było, jak sądzono, niemożliwe. Wierzano, że wyłącznie organizmy żywe posiadają zdolność do syntezy związków organicznych. Już w starożytności ludzie korzystali z uzdrawiającej mocy naturalnych substancji zawartych w ziołach, opium czy żywicach. W XVI wieku popularność zdobyła teoria zaproponowana przez Johanna Helmonta, która tłumaczyła tę szczególną zdolność organizmów żywych do formowania związków organicznych istnieniem siły witalnej tzw. *vis vitalis* [1]. Teoria ta dominowała przez kilka stuleci, hamując tym samym rozwój chemii organicznej w zakresie syntez laboratoryjnych.



Rysunek 1. Rozwój chemii organicznej - oś czasu przedstawiająca istotne wydarzenia.

Podwaliny pod dzisiejszą formę chemii organicznej stworzył niemiecki chemik Friedrich Wöhler, który z powodzeniem przeprowadził w swoim laboratorium w 1828 roku syntezę związku organicznego, mianowicie mocznika, wykorzystując jako substrat związek nieorganiczny tj. izocyjanian amonu (mocznik znany był wcześniej badaczowi jako substancja, którą wyodrębnić można z moczu, a więc „syntezuje” ją organizm żywy) [2]. Tym samym obalona została teoria witalistyczna, a chemicy rozpoczęli badania nad tworzeniem nowych, nieosiągalnych dla nich dotąd produktów organicznych. I tak np. w roku 1845 Adolf Kolbe ogłosił uzyskanie kwasu octowego w wyniku przeprowadzenia syntezy wykorzystującej substancje nieorganiczne – siarczek węgla(IV) i chlor (substraty te tworzą tetrachlorometan – związek organiczny, który wykorzystywany jest w dalszych etapach syntezy kwasu octowego [3]. W latach 1853–1854 Pierre Eugène Marcellin Berthelot przedstawił reakcję estryfikacji glicerolu z kwasami karboksylowymi (w tym m.in. octowym, benzoesowym oraz walerianowym), tworząc w ten sposób związki organiczne, które nie występowały naturalnie w przyrodzie [4]. Ważnym punktem na osi czasu rozwoju chemii organicznej było również odkrycie przez Augusta Kekulégo w 1865 roku struktury najprostszego aromatycznego związku organicznego – benzenu. Związek ten był znany od roku 1825, kiedy to Michael

Faraday wyizolował go ze skroplonego gazu świetlnego. Chociaż chemicy wiedzieli już wówczas, że benzen zbudowany jest z sześciu atomów węgla oraz sześciu atomów wodoru, sposób powiązania tych atomów ze sobą stanowił nie lada zagadkę. Dopiero Kekulé zaproponował pierścieniową budowę benzenu [5]. Badacz zasugerował, że w przypadku związków takich jak benzen czy naftalen należy założyć bliższe ułożenie atomów węgla niż w innych znanych ówczesnie związkach organicznych („*eine dichtere aneinanderlagerung des kohlenstoffs angenommen werden muß*”) [6].

W 1856 roku William H. Perkin zsyntezował przypadkowo pierwszy barwnik syntetyczny, mianowicie moweinę, która produkowana była później na skalę przemysłową [7]. W kontekście badań nad barwnikami, nie bez znaczenia jest także postać Adolfa von Baeyer’a, który w roku 1880 zsyntezował indygo, co całkowicie zrewolucjonizowało przemysł barwników (w 1905 roku badacz został uhonorowany Nagrodą Nobla „*w uznaniu zasług w rozwoju chemii organicznej i przemysłu chemicznego oraz za pracę nad barwnikami organicznymi i hydroaromatycznymi związkami chemicznymi*”).

Wiek XX to kolejne istotne odkrycia w dziedzinie chemii organicznej, wśród których na uwagę zasługuje między innymi synteza alkaloidów (Robert Robinson), chininy, cholesterolu, chlorofilu czy witaminy B12 (Robert Woodward), jak również prace nad wiązaniami chemicznymi, dzięki którym możliwe było wyjaśnienie budowy związków chemicznych (Linus Pauling). Ponadto, wiek ten związany jest z intensywnym rozwojem metodologii syntez organicznych, w tym między innymi cykloaddycji (O. Diels i K. Alder – Nagroda Nobla w 1950 roku), reakcji metatezy (Nagroda Nobla za „*badanie mechanizmu reakcji metatezy olefin*” w 2005 dla R. Grubbs’a, R. Schrock’a oraz Y. Chauvin’a) czy sprzęgania. Katalizowane palladem reakcje sprzęgania krzyżowego zostały docenione przez środowisko naukowe ze względu na możliwość ich szerokiego zastosowania w syntezie leków, a także organicznej elektronice. Naukowcy pracujący nad rozwojem tego typu reakcji sprzęgania – R. Heck, E. Negishi i A. Suzuki – po kilku dekadach badań zostali ostatecznie wyróżnieni przez komitet noblowski w 2010 roku [8].

Mimo, iż pojęcie „chemia organiczna” pozostało z nami do dziś, zmianie uległa jego definicja – nie dotyczy już bowiem związków możliwych do wytworzenia przez organizmy żywe, lecz niemal wszystkich związków chemicznych, zawierających w swojej strukturze atomy węgla (za wyjątkiem m.in. jego tlenków czy soli nieorganicznych takich jak np. węglany tudzież węgliki i inne).

Dynamiczny rozwój chemii i towarzyszący mu rozwój metod analitycznych takich jak np. spektrometria mas czy spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego, umożliwił tworzenie oraz identyfikację nowych związków organicznych o, niejednokrotnie, bardzo skomplikowanych strukturach. Obecnie związki organiczne stanowią kluczową klasę związków chemicznych stosowanych m.in. w farmacji, przemyśle kosmetycznym, spożywczym, petrochemicznym czy nowoczesnych technologiach takich jak np. organiczna elektronika. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują związki aromatyczne i heteroaromatyczne, w tym m.in. policykliczne węglowodory aromatyczne oraz ich pochodne, a także grafen i nanografeny. Ulepszanie metodologii syntez nowych związków organicznych o oczekiwanych właściwościach, jak również zrozumienie relacji pomiędzy ich strukturą a właściwościami stanowi zatem bardzo ważny element badań chemików XXI wieku.

2.2. Nanografeny

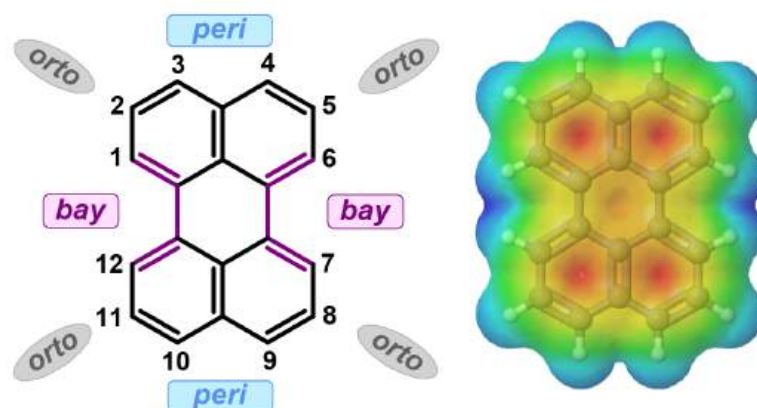
W dzisiejszych czasach grafen stanowi niezwykle ciekawe, cieszące się dużym zainteresowaniem wśród naukowców na całym świecie, zagadnienie badawcze. Jak podaje IUPAC (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), grafen zdefiniować można jako pojedynczą węglową warstwę grafitu, porównywalną do struktury wielopięścieniowego węglowodoru aromatycznego (WWA, ang. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) o quasi-nieskończonym rozmiarze [9]. Grafen wyizolowany został po raz pierwszy w 2004 roku przez A. Geim'a oraz K. Novoselov'a, którzy w 2010 roku otrzymali za to odkrycie Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Ze względu na swoje niesamowite właściwości, do których zaliczyć można m.in. wytrzymałość mechaniczną większą od stali (nawet trzystukrotnie), dużą elastyczność, małą masę (metr kwadratowy waży zaledwie ok. 0,8 mg), twardość i większą przewodność cieplną w porównaniu do diamentu, grafen rozpatrywany jest jako materiał przyszłości [10,11]. Materiał ten nie jest jednak pozbawiony wad. Wśród najistotniejszych, ograniczających możliwość zastosowania grafenu w organicznej elektronice, wymienić można przede wszystkim jego zerową przerwę energetyczną, jak również słabą rozpuszczalność zarówno w wodzie jak i w rozpuszczalnikach organicznych. Dopiero dokonanie odpowiednich modyfikacji strukturalnych, polegające głównie na ograniczeniu nieskończonej płaskiej heksagonalnej struktury grafenu w jednym bądź dwóch wymiarach, pozwala na uzyskanie materiału o właściwościach rokujących na jego dalsze praktyczne wykorzystanie [12]. Otrzymane w wyniku tych modyfikacji związki zaliczyć można do tzw. nanografenów. Zgodnie z definicją, nanografeny stanowią grupę związków chemicznych zbudowanych ze

skondensowanych sześciocząłonowych układów aromatycznych o rozmiarze od 1 do 100 nm [13,14]. Innymi słowy, nanografen to fragment grafenu o wymiarze nieprzekraczającym 100 nm, składający się z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 ułożonych w heksagonalną sieć [15]. W tym kontekście do nanografenów zaliczyć można zatem dowolny policykliczny węglowodór aromatyczny, w tym także będący podstawą niniejszej dysertacji perylen oraz inne związki chemiczne oparte na jego strukturze.

Rozwój metodologii syntezy struktur nanografenowych posiadających określony kształt, rozmiar czy strukturę krawędzi w skali kilkugramowej to wyzwanie dla współczesnego świata nauki. Gdy chodzi o sposoby otrzymywania odpowiednich nanostruktur węglowych, znane są dwa podejścia – „odgórne” (ang. *top-down*) oraz „oddolne” (ang. *bottom-up*). Pierwsze z nich, charakteryzujące się mniejszą precyzją, polega na tworzeniu nanografenów na skutek fragmentacji większych układów np. poprzez termiczną eksfoliację grafenu, z użyciem metody wyładowania łuku czy też obróbki plazmowej. Z kolei w podejściu *bottom-up* jako substraty wykorzystywane są proste związki organiczne, które na skutek m.in. nieskomplikowanych reakcji syntezy można połączyć w większe układy. Przypomina to niejako tworzenie budowli z klocków – małe bloki budulcowe w postaci dobrze zdefiniowanych cząsteczek organicznych łączą się ze sobą, tworząc związki wielkocząsteczkowe. Zaletą tego podejścia jest możliwość otrzymania w dużej skali nanografenów o zdefiniowanych kształtach i rozmiarach, a także pożądanymi właściwościami elektronowymi. Kluczowym etapem w syntezie nanografenów z wykorzystaniem metody *bottom-up* są reakcje, w których tworzone są nowe wiązania węgiel–węgiel pomiędzy jednostkami molekularnymi. Na szczególną uwagę zasługują tutaj reakcje cykloaddycji np. reakcja Dielsa-Aldera.

2.3. Perylen

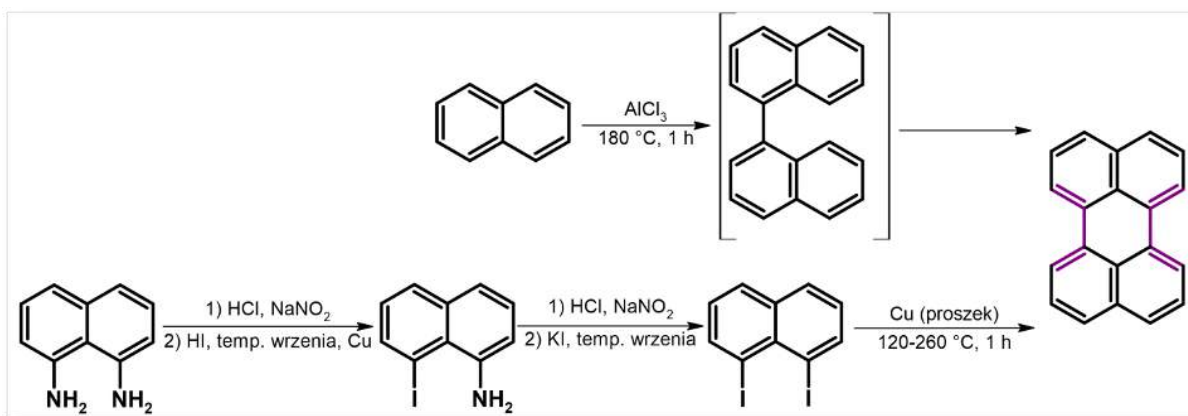
Perylen ($C_{20}H_{12}$) to przedstawiciel grupy organicznych związków chemicznych zbudowanych ze skondensowanych ze sobą pierścieni aromatycznych, nazywanych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Związek ten składa się z pięciu połączonych ze sobą pierścieni aromatycznych, a w jego strukturze wyróżnić można trzy główne pozycje: *orto*, *peri* oraz pozycję tak zwaną zatoki (ang. *bay*) – obszaru o zwiększonej gęstości elektronowej, co przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Struktura chemiczna perylenu wraz z numeracją atomów węgla możliwych do podstawienia i oznaczeniem pozycji (po lewej) oraz przykładowa mapa potencjału elektrostatycznego dla perylenu (po prawej).

Strukturę perylenu rozpatrywać można jako dwie połączone ze sobą w pozycjach *peri* jednostki naftalenu. Wiązania wytworzone w wyniku ich połączenia są wyjątkowo długie (ok. 150 pm), szczególnie w porównaniu do tych, występujących w liniowo skondensowanych węglowodorach takich jak np. aceny [16,17]. Elektrony π zdelokalizowane są w obrębie całej molekuly.

Po raz pierwszy perylen zsyntezowany został w roku 1910 przez Scholla i współpracowników. Opisali oni wówczas dwie metody syntezy tego węglowodoru, co przedstawiono na schemacie 1.



Schemat 1. Metody syntezy perylenu zaproponowane przez Scholla. [18].

W metodzie pierwszej zastosowano sekwencję reakcji sprzęgania dwóch jednostek naftalenu w obecności chlorku glinu (dziś znanej jako reakcja Scholla), w wyniku czego w etapie pierwszym otrzymano 1,1'-binaftyl. Etap drugi – synteza docelowej molekuly – polegał na wytworzeniu drugiego wiązania pomiędzy pierścieniami naftalenu. Reakcję prowadzono w 180°C przez godzinę, otrzymując produkt końcowy w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością zaledwie ok. 0,5% (w przeliczeniu na użyty naftalen). Jak podali autorzy,

zsyntezowany związek „można odtąd nazwać peri-dinaftalenem”, jednak w celu uproszczenia nomenklatury postanowili nadać mu nazwę **perylene** [18]. W tej samej publikacji opisana została analogiczna synteza perylenu, w której jako substrat wyjściowy posłużył 1,1'-binaftyl – reakcję tę prowadzono w temperaturze 140 °C przez godzinę, a jej wydajność wyniosła ok. 15%.

Druga metoda syntezy perylenu opisana w pracy Scholla to sprzęganie 1,8-dijodonaftalenu w obecności sproszkowanej miedzi (reakcja Ullmanna). Jest to metoda kilkietapowa, w której etap pierwszy stanowi przekształcenie 1,8-diaminonaftalenu w sól diazoniową, którą bez dalszego oczyszczania poddaje się reakcji jodowania. Otrzymany w ten sposób 1-amino-8-jodonaftalen wykorzystuje się w kolejnej sekwencji diazowanie – jodowanie, uzyskując ostatecznie 1,8-dijodonaftalen – prekursor do syntezy perylenu. Ostatni etap polega na roztarciu 1,8-dijodonaftalenu ze sproszkowaną miedzią i ogrzaniu mieszaniny do 120 °C, w wyniku czego niemal natychmiast zaobserwować można pojawienie się żółtych kryształów perylenu. Temperaturę zwiększa się stopniowo do 260 °C, prowadząc reakcję przez godzinę. Autorzy nie określili wydajności końcowej otrzymanego tym sposobem perylenu.

Ponadto, perylen znaleźć można w produktach przetwarzania naturalnych surowców energetycznych – obecny jest m.in. w smole pogazowej czy też wysokowrzących frakcjach ropy naftowej [19].

Gdy chodzi o właściwości optyczne, perylen absorbuje promieniowanie z zakresu UV-Vis, zaś maksimum absorpcji tego węglowodoru w roztworze, w zależności od rodzaju użytego rozpuszczalnika, mieści się w przedziale od 430 do 450 nm, co odpowiada fioletowo-niebieskiemu zakresowi spektrum światła widzialnego. Widmo emisyjne perylenu (jak i większości jego pochodnych) to niejako odbicie lustrzane widma absorpcyjnego – z czym wiążą się niskie wartości przesunięcia Stokesa. W tabeli 1 zestawiono wybrane właściwości fotochemiczne perylenu w roztworze cykloheksanu [20].

Tabela 1. Wybrane właściwości fotofizyczne perylenu w roztworze cykloheksanu (na podstawie: [20]).

$\lambda_{\text{abs(max)}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em(max)}}$ [nm]	Φ	τ [ns]
436	438	0,94	5,34

$\lambda_{\text{abs(max)}}$ – długość fali odpowiadającej maksimum absorpcji w cykloheksanie.

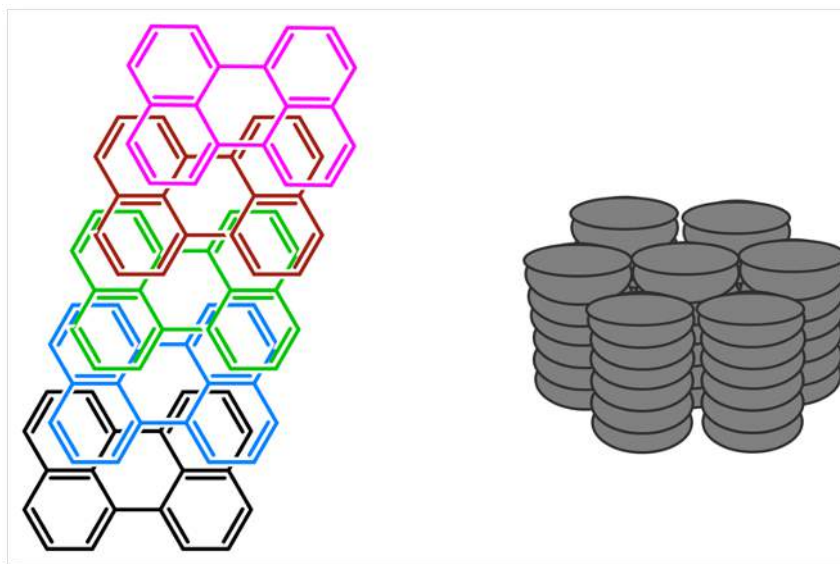
$\lambda_{\text{em(max)}}$ – długość fali odpowiadającej maksimum absorpcji w cykloheksanie.

Φ – wydajność kwantowa luminescencji w cykloheksanie.

τ – czas życia molekuly w stanie wzbudzonym (roztwór cykloheksanu).

Wartości zmierzone dla roztworu perylenu w cykloheksanie o stężeniu 0,08 g/dm³.

Perylen cechuje się wysoką stabilnością termiczną, chemiczną oraz fotochemiczną. Ze względu na silnie sprzężony rozbudowany układ aromatyczny, omawiany związek przejawia tendencję do tworzenia tzw. oddziaływań π - π , powszechnie określanych mianem π -stackingu, lub kolokwialnie, oddziaływań kanapkowych. Na ich skutek, pochodne perylenowe mogą łączyć się ze sobą, tworząc jednowymiarowe uporządkowane nanostruktury takie jak nanopręty (ang. *nanorods*), nanodruty (ang. *nanowires*) czy też nanopasy (ang. *nanobelts*) [21]. Proces ten nazywany jest samoorganizacją molekularną (ang. *self-assembly*). Wspomniany π -stacking, jak również przyciąganie typu dipol-dipol, które występować może pomiędzy rdzeniami aromatycznymi, przyczyniają się do tworzenia przez pochodne perylenowe agregatów molekularnych (od oligomerów po kryształy) w ciele stałym oraz w roztworach o dużym stężeniu, co przedstawiono graficznie na rysunku 3 [22].

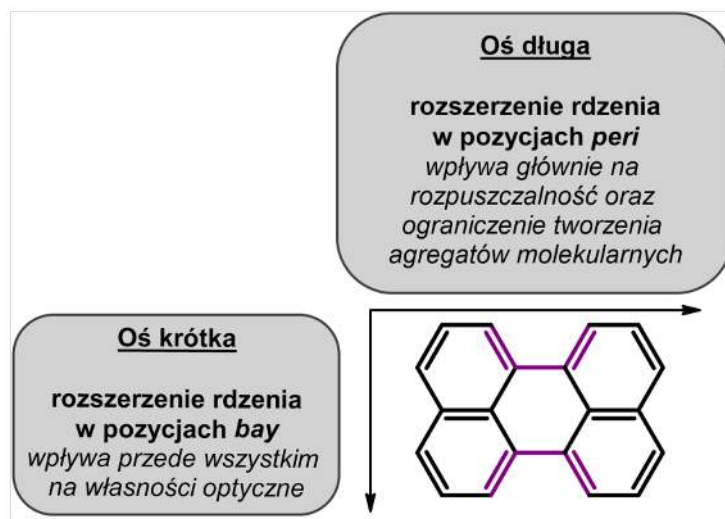


Rysunek 3. Graficzne przedstawienie oligomeru (po lewej) oraz kryształu (po prawej) tworzonych przez perylen. Opracowanie własne na podstawie: [22].

Zjawisko to jest niepożądane, ponieważ prowadzi do zmiany właściwości związków, wśród których wymienić można m.in. słabą rozpuszczalność produktów w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, niską ruchliwość elektronów. Co więcej, zaobserwować można efekt wygaszania fluorescencji – tzw. ACQ (ang. *aggregation-caused quenching*). W szczególności ten ostatni w dużym stopniu ogranicza możliwość praktycznego zastosowania luminoforów opartych na strukturze perylenu m.in. jako akceptorów w warstwach aktywnych urządzeń takich jak organiczne diody elektroluminescencyjne (OLEDs, ang. *organic light-emitting diodes*) czy też organiczne ogniwa słoneczne (OSCs, ang. *organic solar cells*).

2.3.1. Modyfikacje rdzenia perylenowego

Modyfikacje strukturalne rdzenia perylenowego poprzez wprowadzenie odpowiednich motywów w jedną lub kilka spośród dostępnych pozycji *orto*, *peri* lub *bay*, nie tylko, w większości przypadków, zapobiegają formowaniu agregatów molekularnych, ale także umożliwiają swego rodzaju „strojenie” właściwości fizyko-chemicznych planowanych molekuł. Wyróżnić można dwie główne drogi bezpośredniej modyfikacji rdzenia perylenowego – w pozycjach *peri* czyli wzdłuż tzw. długiej osi, oraz w pozycjach *bay* – wzdłuż osi krótkiej, co przedstawiono na rysunku 4 [23]. Obie metody stosowane były w ramach niniejszej pracy doktorskiej i zostaną opisane bardziej szczegółowo w kolejnych podrozdziałach.



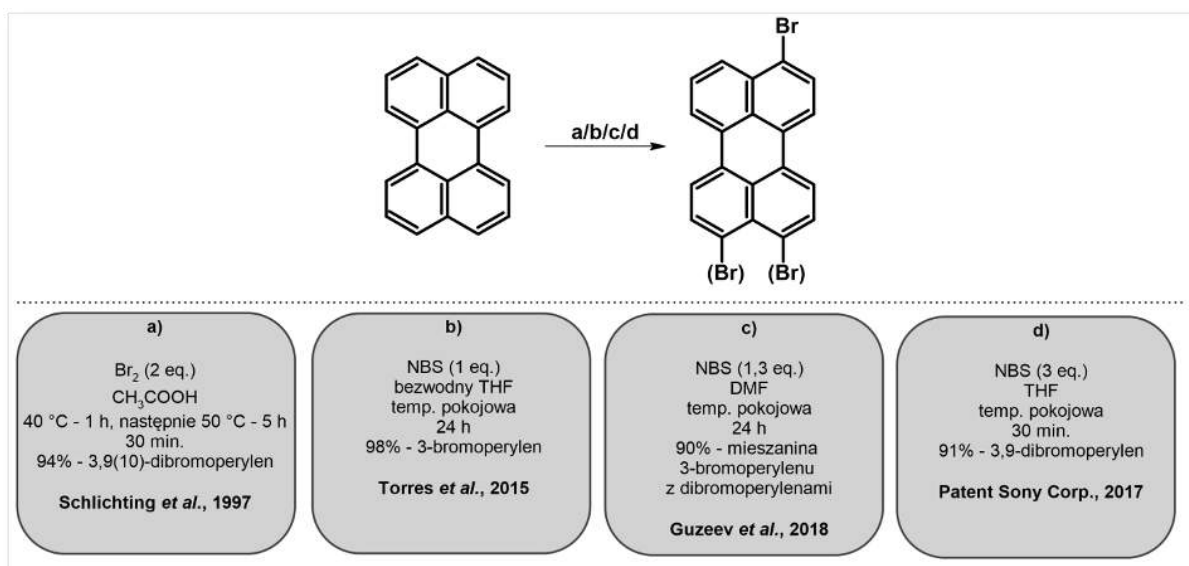
Rysunek 4. Możliwe drogi modyfikacji rdzenia perylenowego.

Podkreślić należy, iż bezpośrednia funkcjonalizacja perylenu stanowi wyzwanie syntetyczne. Jako przykład może posłużyć najprostsza reakcja stosowana w celu rozbudowy perylenu w pozycjach *peri* czyli bromowanie. Ze względu na brak regioselektywności tej reakcji, w mieszaninie poreakcyjnej znaleźć można trzy różne produkty, mianowicie 3-bromoperylen, 3,9-dibromoperylen oraz 3,10-dibromoperylen. Wyodrębnienie jednego z produktów w postaci czystej wymaga zatem żmudnego, długotrwałego oczyszczania.

2.3.1.1. Modyfikacje rdzenia perylenowego w pozycji *peri*.

Najczęściej stosowaną metodą transformacji molekuł stanowiących pochodne perylenu jest wprowadzenie podstawnika w pozycje *peri* (pozycje 3, 4, 9, 10) czyli wzdłuż tzw. długiej osi. Tego typu podstawienie rdzenia perylenowego realizowane jest zwłaszcza w celu ograniczenia π -stackingu, a co za tym idzie, utrudnienia tworzenia agregatów molekularnych. Wprowadzane w pozycję *peri* podstawniki ustawiają się bowiem poza płaszczyznę rdzenia aromatycznego, niejednokrotnie powodując jego skręcenie, w wyniku czego dochodzi do zmniejszenia planarności cząsteczki, a w konsekwencji do ograniczenia procesu samoagregacji [24]. Ma to duże znaczenie w przypadku ewentualnego wykorzystania pochodnych perylenu w organicznej elektronice – w przypadku materiałów o wysokim stopniu krystaliczności, które ulegają π -stackingowi, bardzo trudne jest uzyskanie cienkiej warstwy. Zastosowanie podstawników zawierających dłuższe łańcuchy alkilowe lub rozbudowane grupy alkilowo-arylowe wpływa również na polepszenie rozpuszczalności otrzymanych pochodnych w cieczach organicznych, a także na ułatwienie procesu oczyszczania produktu – czy to poprzez krystalizację czy też chromatografię kolumnową [25].

Jedną z kluczowych reakcji stosowanych w celu rozbudowy rdzenia perylenu w pozycji *peri* stanowi reakcja bromowania. Jak wcześniej wspomniano, synteza ta wiąże się jednak z pewnymi utrudnieniami – w jej wyniku powstaje zwykle mieszanina trzech produktów (3-bromoperylenu, 3,9-dibromoperylenu oraz 3,10-dibromoperylenu), których rozdział wymaga czasochłonnego i dość uciążliwego oczyszczania. Zastosowanie cieczonej chromatografii kolumnowej w celu rozdziału powstałych bromopochodnych perylenu często zawodzi ze względu na ich zbliżone wartości współczynników R_f (współczynnik opóźnienia, ang. *retardation factor*), a także słabą rozpuszczalność. Opisane w literaturze naukowej metody bromowania perylenu okazują się być niewystarczająco efektywne, mimo zapewnień autorów o wysokiej wydajności i czystości produktów. Na schemacie 2 przedstawiono wybrane reakcje bromowania perylenu wraz z warunkami ich prowadzenia [26,27,28,29].



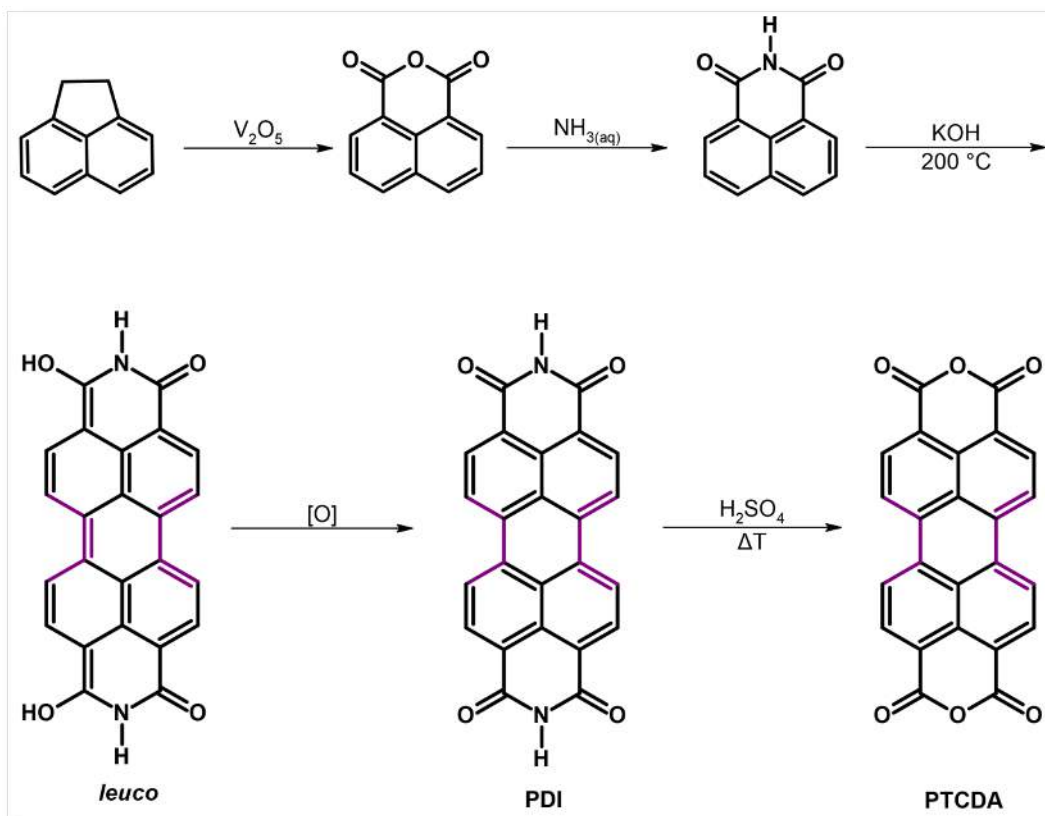
Schemat 2. Bromowanie peryleny – przykłady.

Zastosowanie ok. 1 ekwiwalentu czynnika bromującego (np. w postaci *N*-bromosukcynoimidu) prowadzi do powstania 3-bromoperylene jako produktu głównego, jednak w wyniku tej reakcji powstaje również mieszanina dwóch izomerów dibromoperylene, mianowicie 3,9- oraz 3,10-dibromoperylene (fakt ten często zostaje pominięty przez autorów publikacji). W celu uzyskania dibromopochodnej, stosuje się odpowiednio większą ilość czynnika bromującego, co skutkuje otrzymaniem mieszaniny wspomnianych wcześniej izomerów, jak również produktu monopodstawienia tj. 3-bromoperylene. W 2017 roku Harashi i Inouye jako pierwsi przedstawili efektywną metodę rozdzielania izomerów dibromoperylene (w wyniku reakcji bromowania powstaje zwykle równomolowa mieszanina tychże) poprzez zastosowanie sekwencji krystalizacji z równoobjętościowej mieszaniny aniliny i nitrobenzenu – prowadzi się ją do momentu uzyskania nieco większej ilości 3,9-dibromoperylene w wykrystalizowanym osadzie, monitorując przebieg całego procesu za pomocą analizy ^1H NMR. Następnie rozpuszczalnik zmienia się na mieszaninę toluenu z heksanem (3:1 v/v) i powtarza krystalizację, średnio dziesięciokrotnie, uzyskując czysty 3,9-dibromoperylene w postaci jasnopomarańczowego krystalicznego ciała stałego (autorzy osiągnęli wydajność równą 29%). Z kolei 3,10-dibromoperylene odzyskać można z połączonych po wcześniejszym oczyszczeniu roztworów – po odparowaniu rozpuszczalników prowadzi się dalej kilkukrotną krystalizację z mieszaniny toluenu z heksanem (zmieszanych w stosunku objętościowym 4:1 – 5:1), uzyskując produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 23% [30].

Guzeev *et al.* w celu uzyskania w skali kilkugramowej czystego 3-bromoperylenu, zaproponowali inne podejście syntetyczne. Mianowicie, po przeprowadzeniu reakcji bromowania perylenu, otrzymaną mieszaninę poddali sprzęganiu z chlorkiem dimetylo(*n*-oktylo)sililu. Powstała w ten sposób mieszanina poreakcyjna charakteryzuje się znacznie lepszą rozpuszczalnością w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, zaś współczynnik retencji produktu podstawionego w pozycji 3 różni się znacząco od R_f dla 3,9(10)-dipodstawionych perylenów, dzięki czemu możliwy jest efektywny rozdział otrzymanych związków. Po wyizolowaniu produktów w formie czystej poddaje się je reakcji bromowania w obecności NBS, uzyskując 3-bromoperylen z niemal ilościową wydajnością (wydajność całego procesu wynosi ok. 70%) [28].

W celu wprowadzenia do struktury perylenu grup funkcyjnych np. o charakterze elektronodonorowym lub elektronoakceptorowym, otrzymaną bromopochodną należy poddać kolejnym przekształceniom. Wśród nich wymienić można m.in. reakcje sprzęgania krzyżowego – w tym: Buchwalda-Hartwiga (gdy oczekiwanymi produktami są pochodne perylenoamin) [27,31,32,33,34], Sonogashiry (w celu otrzymania odpowiednich etynylo pochodnych [35], czy też Suzukiego-Miyaura (dla arylo pochodnych perylenu) [36,37,38].

Warto nadmienić, iż *peri*-podstawione pochodne perylenu syntezuje się niezwykle często, stosując jako wyjściowy substrat nie perylen, lecz handlowo dostępny i stosunkowo tani bezwodnik kwasu 3,4,9,10-tetraperylenokarboksylowego (PTCDA, ang. *perylene-tetracarboxylic dianhydride*). Związek ten stanowi wyjątkowo cenny substrat do syntezy istotnych grup związków chemicznych opartych na strukturze perylenu, mianowicie pochodnych perylenodiimidów (PDI) oraz perylenotetraestrów (PTE) – jego syntezę na skalę przemysłową przedstawiono na schemacie 3.



Schemat 3. Synteza bezwodnika kwasu 3,4,9,10-tetraperylenokarboksylowego (PTCDA) na skalę przemysłową.

PTCDA otrzymywany jest poprzez sekwencję reakcji, w której początek stanowi katalizowane przez tlenek wanadu(V) utlenienie acenaftenu do bezwodnika 1,8-naftalowego. Kolejnym krokiem jest przekształcenie otrzymanego bezwodnika w 1,8-naftalimid z udziałem wodnego roztworu amoniaku bądź siarczynu(VI) amonu. Następnie, wskutek utleniania tlenem z powietrza w środowisku stopionego wodorotlenku potasu i w temperaturze powyżej 200 °C, sprzęganiu ulegają dwie jednostki otrzymanego wcześniej imidu, w wyniku czego formowany jest związek zawierający rdzeń perylenowy. Po strąceniu produktu w wodzie, powstaje zredukowana forma perylenodiimidu (tzw. *leuco*), zaś w następstwie jej utlenienia, najczęściej za pomocą tlenu z powietrza lub nadtlenku wodoru, tworzony jest diimid kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (PDI). Ten z kolei, reagując ze stężonym kwasem siarkowym(VI), przekształcany jest ostatecznie w PTCDA. Wydajność całego procesu jest zwykle większa niż 85% [39,40,41,42]. Tak otrzymany PTCDA można następnie wykorzystać do syntezy PTE czy też PDI.

2.3.1.2. *Modyfikacje rdzenia perylenowego w pozycji bay.*

Drugi rodzaj modyfikacji rdzenia perylenowego to przyłączenie dodatkowych jednostek strukturalnych do pozycji zatoki czyli tzw. *bay region* (pozycje 1, 6, 7 oraz 12). Może ona zostać zrealizowana poprzez substytucję atomów wodoru rdzenia pochodnej perylenu bez bezpośredniego rozszerzenia rdzenia aromatycznego – najczęściej na skutek przeprowadzenia sekwencji reakcji bromowanie – sprzężanie Suzukiego-Miyaury, bądź bromowanie – sprzężanie Sonogashiry [43,44], lub też z rozszerzeniem rdzenia w pozycji zatoki (obu lub części – jednej z nich) – poprzez zastosowanie reakcji cykloaddycji Dielsa–Aldera z użyciem szeregu różnych dienofili, w tym m.in. bezwodnika maleinowego, arynów, acetylenów, chinonów, acetylenodikarboksylanów etc.

Jako przykład wykorzystania pierwszej ze wspomnianych metod może posłużyć przeprowadzona w roku 2016 synteza, w wyniku której Schuster wraz ze współpracownikami otrzymał układy typu PDI-helicen, stosując sekwencję reakcji bromowanie PDI – sprzężanie Suzukiego-Miyaury, końcowo zaś cyklizacja w obecności jodu [45]. Z kolei w roku 2017 na łamach czasopisma *JACS* ukazała się praca zespołu Zhang'a, w której opisana została synteza tetrameru PDI, zawierającego jednostkę tetratienylobenzenu oraz jego potencjalne zastosowanie w organicznych ogniwach słonecznych [46]. Znana jest także ekspansja rdzenia PDI do odpowiedniej pochodnej koronenobisimidu tudzież bis(nafto)koronenobisimidu. Syntezę pierwszej z wymienionych pochodnych zrealizowano *via* sekwencja reakcji bromowanie-sprzężanie Sonogashiry z bis(trimetylosililo)acetylenem, a następnie cyklizacja w obecności PtCl_2 . Druga pochodna otrzymana została w wyniku reakcji 1,7-dibromopochodnej PDI z generowanym *in situ* 2,3-naftynem [47].

Pochodne PTE mogą także być z powodzeniem podstawiane w pozycjach *bay*. Ze względu na ich większą reaktywność w reakcjach aromatycznej substytucji elektrofilowej w porównaniu do PDI, ulegają one z łatwością reakcji bromowania – powstaje mieszanina bromopochodnych, których efektywny rozdział jest możliwy dzięki krystalizacji, a produkty można otrzymać w skali kilkugramowej [48,49,50]. Przykładem może być przeprowadzona przez Kelbera *et al.* reakcja bromowania pochodnej perylenu w postaci perylenotetrakarboksylanu tetraetylu. Otrzymaną bromopochodną (PTE podstawiony bromem w pozycji 1) autorzy poddali reakcji sprzężania krzyżowego Suzukiego-Miyaury z estrem pinakolowym kwasu 1,8-dikarboksymetylnaftaleno-4-borowego, a następnie cyklizacji prowadzonej w obecności jodu jako utleniacza, uzyskując tym samym pochodną

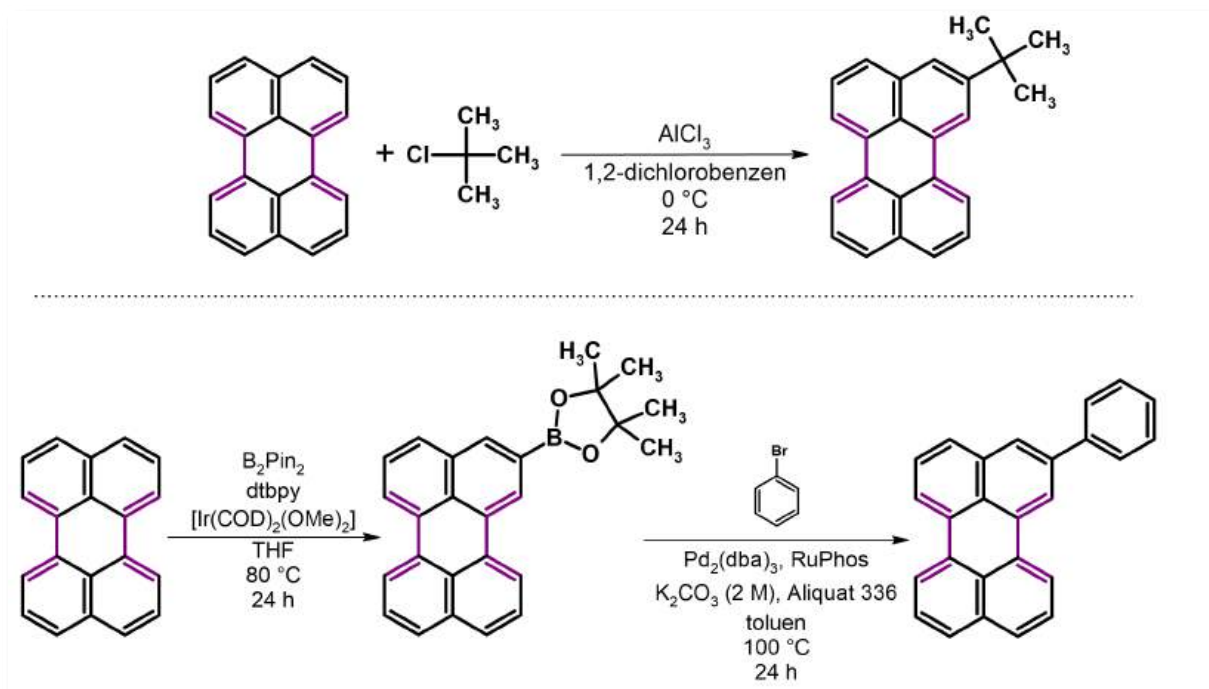
fenantro[ghi]peryleny z wydajnością 78% [51]. W 2014 roku Vollbrecht wraz ze współpracownikami zaproponował podobną metodę syntezy pochodnej bis(nafto)koronenotetraestru, rozpoczynając kaskadę reakcji od bromowania PTE. Wydzielona w formie czystej pochodna, zawierająca atomy bromu w pozycjach 1 i 7, została poddana sprzęganiu Suzukiego-Miyaury w celu wprowadzenia do struktury jednostek naftalenu. Dalej, przeprowadzono cyklizację w obecności jodu, uzyskując tym samym nową π -rozszerzoną pochodną [43].

W 2016 oraz 2017 roku Gupta *et al.* opisali reakcję nitrowania pochodnych PTE w pozycji *bay*. Naukowcy otrzymali w ten sposób nowe związki oparte na strukturze PTE podstawione w pozycji 1 grupą nitrową. Uzyskane związki stanowiły prekursorzy do syntezy *bay*-rozszerzonych pochodnych zawierających w układzie aromatycznym atomy selenu lub siarki [52,53].

Przykłady reakcji podstawienia peryleny w pozycji *bay* z rozszerzeniem rdzenia aromatycznego, stanowiącej podstawę niniejszej pracy, zostaną omówione bardziej szczegółowo w kolejnych podrozdziałach.

2.3.1.3. Modyfikacje rdzenia perylenowego w pozycji *orto*.

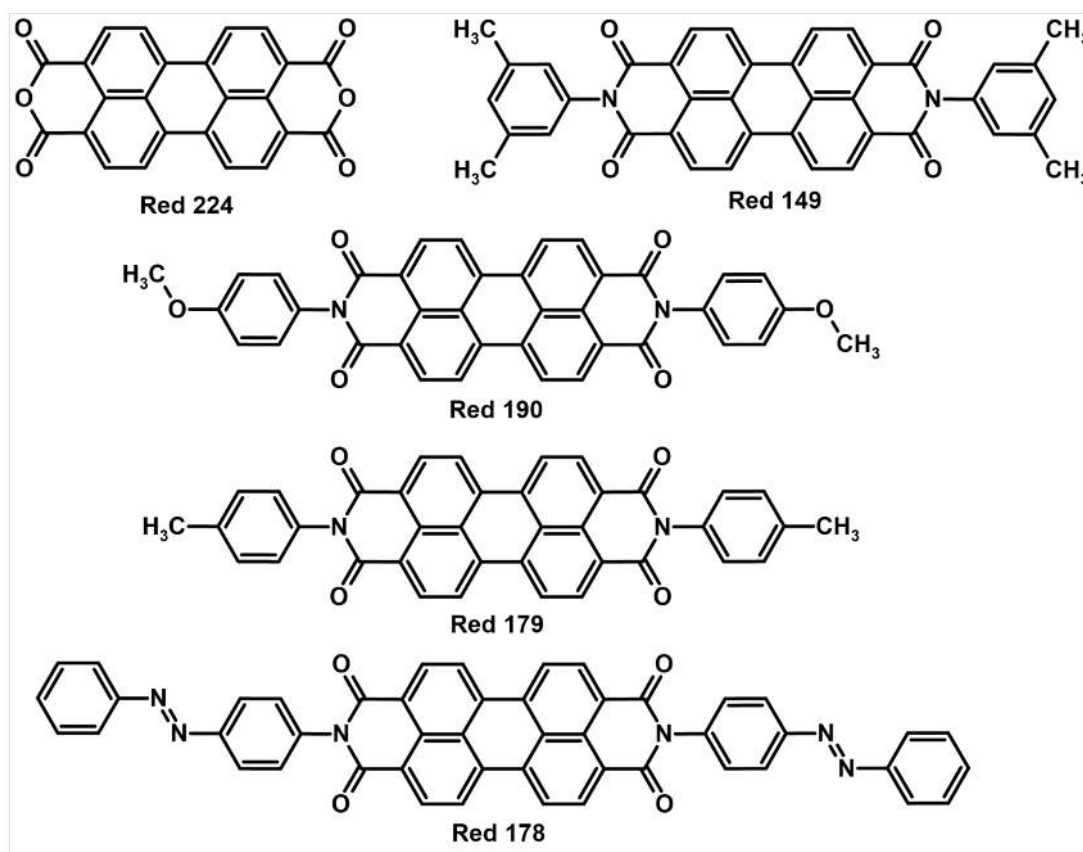
Możliwe jest również bezpośrednio podstawienie peryleny w pozycji *orto*, choć tego typu modyfikacje strukturalne nie są zbyt popularne. Najczęstszą metodą, dzięki której otrzymać można podstawioną w pozycji *orto* pochodną jest acylowanie lub alkilowanie Friedela-Craftsa [54,55]. W przypadku, gdy pożądanym produktem jest pochodna zawierająca w pozycji *orto* podstawnik aryłowy, w pierwszym kroku perylen należy przekształcić w związek boroorganiczny, stosując katalizowaną irydem reakcję borylowania wiązania C–H, a następnie przeprowadzić reakcję sprzęgania z użyciem odpowiedniego halogenku aryłowego (zwykle stosowane są bromki) [56,57,58]. Przykładowe reakcje podstawienia peryleny w pozycjach *orto* zilustrowano na schemacie 4.



Schemat 4. Przykładowe reakcje podstawienia perylenu w pozycji orto [54,56].

2.3.2. Znaczenie pochodnych perylenu

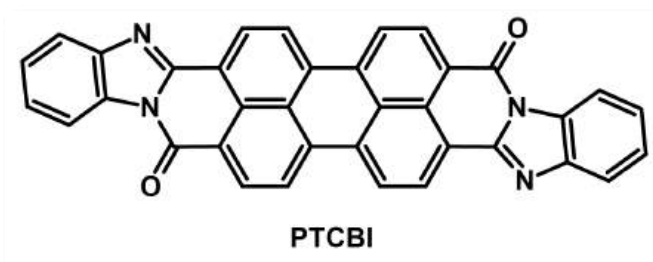
Chemia perylenu i jego pochodnych jest przedmiotem intensywnych badań nieprzerwanie od ponad wieku. Początkowo szczególne znaczenie aplikacyjne wykazywały pochodne perylenodiimidów (PDI). Ze względu na szereg unikalnych właściwości takich jak wysoka stabilność chemiczna, termiczna czy też dobra odporność na warunki atmosferyczne, związki te znalazły szerokie zastosowanie w produkcji m.in. lakierów samochodowych, a także barwieniu włókien syntetycznych oraz żywic konstrukcyjnych. Już kilka lat po odkryciu przez Kardosa tej klasy związków [41,42], w literaturze naukowej pojawiły się pierwsze wzmianki na temat możliwości użycia ich jako pigmentów barwy bordowo-czerwonej. Również inne pochodne perylenowe znakomicie sprawdzają się w roli substancji barwiących – np. w amerykańskim patencie z 1924 roku, bezwodnik kwasu 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylowego (PTCDA) został przedstawiony jako czerwony barwnik kadziowy, znany obecnie pod handlową nazwą red 224 [59]. Szersze znaczenie komercyjne pochodne perylenu zyskały w latach 50. ubiegłego wieku, kiedy to wprowadzono na rynek inne czerwone pigmenty takie jak: red 149 (Hoechst, 1957 rok), red 190 (Harmon, 1959 rok), red 179 (BASF, 1959 rok) oraz red 178 (BASF, 1966 rok) [60] – rysunek 5.



Rysunek 5. Struktury chemiczne wybranych pigmentów perylenowych.

W ostatnim dziesięcioleciu niezwykle prężnie rozwijane są dziedziny nauki związane z innowacyjnym pozyskiwaniem i przetwarzaniem energii, wśród których na szczególną uwagę zasługuje organiczna elektronika. W dobie walki ze zmianami klimatycznymi, połączonej z galopującym zapotrzebowaniem na energię, niezaprzeczalnie istotne jest bowiem poszukiwanie i wykorzystywanie efektywnych źródeł zrównoważonej energii. Chemicy, skupiający swoje zainteresowania naukowe na syntezie pochodnych perylenowych, wychodzą naprzeciw tym wymaganiom, oferując dostęp do szeregu nowych związków chemicznych, wykazujących pożądane właściwości, mogących pełnić rolę funkcjonalnych materiałów organicznych.

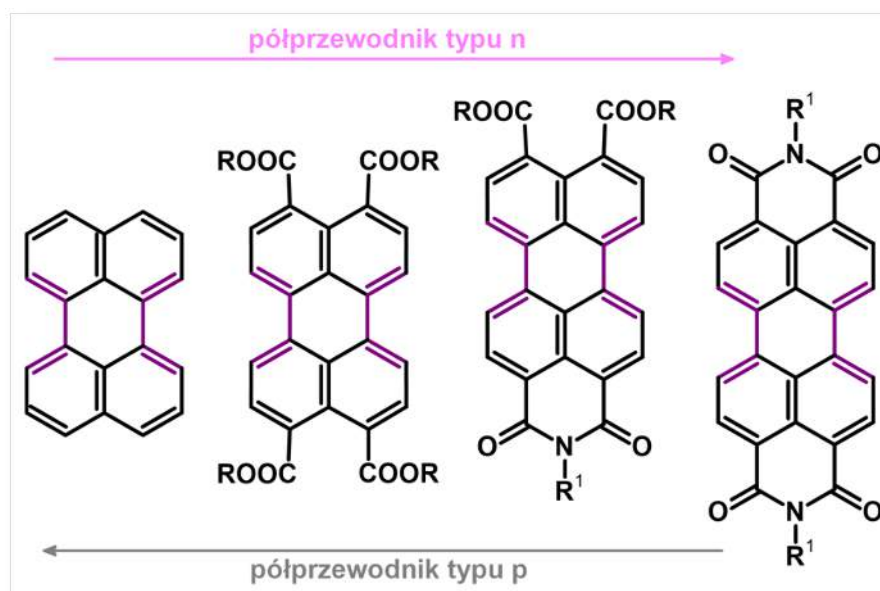
Co ciekawe, C. W. Tang, uznawany w środowisku naukowym za „ojca” organicznej elektroniki jako pierwszy, w roku 1986, opublikował w czasopiśmie *Applied Physics Letters* artykuł opisujący konstrukcję dwuwarstwowego ogniwa słonecznego, w którym donor stanowiła ftalocyjanina miedzi, zaś jako akceptor zastosowana została pochodna perylenu, zawierająca w miejscu typowego motywu imidowego motyw imidazolowy. Rolę jednego z atomów tlenu pełni tu atom azotu (tzw. PTCBI) – rysunek 6 [61].



Rysunek 6. Struktura chemiczna PTCBI.

Wykorzystanie dwóch organicznych warstw poskutkowało zwiększeniem, w porównaniu ze znanymi wcześniej ogniwami monowarstwowymi, sprawności konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną.

Pochodne perylenu, przez wzgląd na takie właściwości jak wysokie wydajności kwantowe fluorescencji oraz długie czasy życia fluorescencji, a także stabilność termiczną i fotochemiczną, stanowią kluczowe jednostki strukturalne w urządzeniach takich jak organiczne diody luminescencyjne (OLEDs, ang. *organic light-emitting diodes*) [62,63,64,65,66], organiczne ogniwa słoneczne (OSCs, *organic solar cells*) [67,68,69], organiczne tranzystory polowe (OFETs, ang. *organic field-effect transistors*) [70,71] etc. W zależności od rodzaju przyłączonego podstawnika, związki oparte na rdzeniu perylenu mogą pełnić rolę zarówno półprzewodników typu *p* (ang. *positive*), jak i *n* (ang. *negative*) – rysunek 7 [72].



Rysunek 7. Zmiana typu półprzewodnika w zależności od struktury zastosowanej pochodnej perylenu.

Obecnie wiodącą rolę wśród pochodnych perylenowych w produkcji zarówno ogniw słonecznych jak i organicznych diod elektroluminescencyjnych odgrywają perylenodiimidy, jednakże również inne związki zawierające rdzeń perylenowy, w tym m. in. perylenomonoimidy (PMIs), bądź syntezowane w ramach niniejszej dysertacji aminoperyleny czy tetraestry kwasu perylenotetrakarboksylowego (PTEs), zyskują zainteresowanie naukowców w odniesieniu do ich potencjalnego zastosowania w organicznej elektronice. Niepodstawiony perylen pełni rolę półprzewodnika typu *p*, jednak wraz z podstawieniem rdzenia perylenowego grupami o charakterze elektrono-akceptorowym, następuje zmiana charakteru półprzewodnika z *p* na *n*. Wśród pochodnych perylenu, perylenodiimidy stanowią najczęściej wykorzystywaną klasę związków w kontekście półprzewodników organicznych typu *n*. Ich strukturalnie spokrewnione pochodne w postaci perylenotetrastrów (PTE), posiadają mniejszy deficyt elektronowy i wyższe poziomy LUMO, a po połączeniu z odpowiednimi fragmentami donorowymi tworzą układy typu donor-akceptor (D–A), które mogą być z powodzeniem stosowane w organicznych ogniwach słonecznych [52]. Pochodne PTE, mimo słabszych właściwości elektrono-akceptorowych, podobnie jak pochodne PDI, charakteryzują się wysokimi wydajnościami kwantowymi fluorescencji, doskonałą stabilnością termiczną jak również fotochemiczną, jednak wykazują znacznie lepszą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza polarnych (dla kontrastu – PDI są rozpuszczalne głównie w rozpuszczalnikach apolarnych) [73]. Kluczowe w kontekście omawianych zastosowań są także takie parametry PTE jak: wysokie wartości molowych współczynników absorpcji czy własności mezomorficzne oraz luminescencyjne, dzięki czemu możliwe jest wykorzystanie ich pochodnych w technologii OLED (jako warstwy transportujące dziury i elektrony), materiałach fotowoltaicznych czy też wyświetlaczach ciekłokrystalicznych (ang. *liquid-crystal display*, LCD) [52,53,74,75,76].

Z kolei, gdy chodzi o pochodne aminoperylenów, są one przedmiotem patentów opracowanych m.in. przez gigantów technologicznych takich jak np. Sony Corp., LG etc. – opisywana jest ich synteza i możliwości aplikacyjne (m.in. w patencie z roku 2008 opisano możliwość potencjalnego zastosowania pochodnej perylenu w postaci *N*-fenylo-*N*-(perylen-3-ylo)aminy w warstwie wstrzykującej dziury (ang. *Hole Injection Layer*, HIL) [77]).

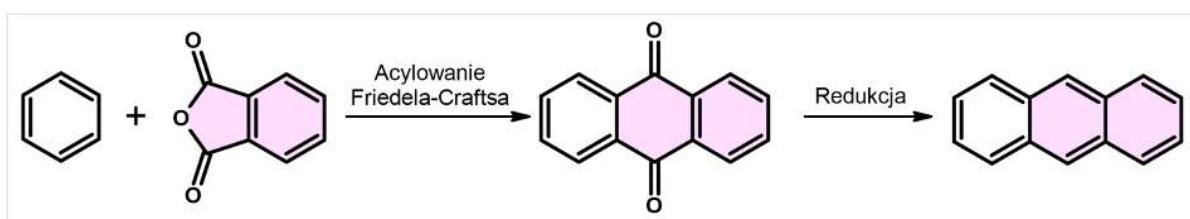
W literaturze naukowej znaleźć można również doniesienia dotyczące praktycznego wykorzystania pochodnych *N,N,N',N'*-tetrakis(arylo)-*N,N'*-(perylen-3,9-ylo)amin w warstwach emisyjnych urządzeń typu OLED – związki te emitują światło barwy pomarańczowo-czerwonej [78].

Ponadto, pochodne perylenu znalazły zastosowanie w bioobrazowaniu [79,80], jak również detekcji amin w roztworze w celu monitorowania zanieczyszczeń środowiska oraz przemysłowych [81]. Niektóre pochodne wykazują aktywność antywirusową – w jednych z najnowszych badań przedstawiono, że związki te hamują m.in. aktywność wirusa SARS-CoV-2 [82, 83].

2.4. Strategia APEX

APEX (ang. *Annulative Pi-Extension*) to stosunkowo nowe pojęcie zdefiniowane po raz pierwszy przez zespół badawczy Profesora Kenichiro Itami w 2015 roku [84]. Dotyczy ono strategii syntetycznej, należącej obecnie do wiodących metod rozbudowy układów poliaromatycznych, wykorzystujących podejście oddolne (ang. *bottom-up*). Koncepcja APEX, zaliczana do „click chemistry”, oparta jest na znanych i często stosowanych w syntezie organicznej reakcjach (w tym m.in. cykloaddycji Dielsa–Aldera tudzież reakcji Scholla), a jej głównym założeniem jest możliwość stworzenia nowego π -rozbudowanego związku chemicznego bogatszego o kolejne, skondensowane ze rdzeniem, pierścienie aromatyczne w sposób szybki i z zadowalającą wydajnością [85,86,87].

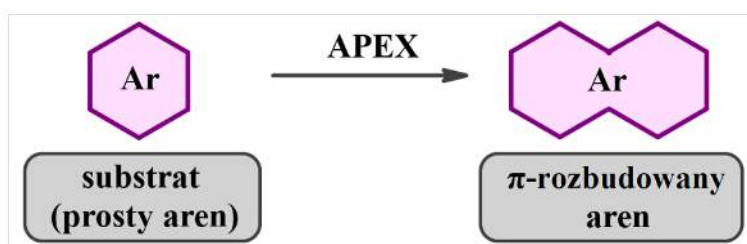
Klasyczne metody π -ekspansji rdzenia aromatycznego składają się niejednokrotnie z wielu etapów, wśród których wymienić można takie reakcje jak np. halogenowanie, utlenianie, cyklizacja czy sprzęganie. Jako przykład może posłużyć reakcja syntezy antracenu, którą przedstawiono na schemacie 5. Związek ten można otrzymać m.in. poprzez acylowanie Friedela–Craftsa z następczą redukcją. W pierwszym etapie syntezy bezwodnik ftalowy łączy się z benzenem w obecności chlorku glinu, w wyniku czego powstaje kwas 2-benzoilobenzoesowy. Dalej, po zakwaszeniu np. za pomocą stężonego H_2SO_4 , dochodzi do dehydratacji i powstania antrachinonu. Etap przedostatni czyli redukcja prowadzona w obecności np. chlorku cyny(II) bądź tiosiarczanu sodu, skutkuje otrzymaniem antronu, który ostatecznie, po redukcji za pomocą pyłu cynkowego, przekształcony zostaje w antracen.



Schemat 5. Synteza antracenu - wieloetapowa reakcja – schemat skrócony.

Mimo nieskomplikowanej struktury antracenu, jego otrzymywanie wiąże się zatem z prowadzeniem kilkietapowej syntezy, której, po zakończeniu każdego z etapów, towarzyszy oczyszczanie półproduktów. Powoduje to pewne straty ilościowe otrzymanych związków chemicznych, a co za tym idzie, spadek wydajności końcowej reakcji.

Gdy chodzi o niepodstawione układy sprzężone, w przeciwieństwie do klasycznych metod rozbudowy rdzenia aromatycznego, APEX to strategia jednoetapowa, co bez wątpienia stanowi jej największą zaletę (schemat 6).



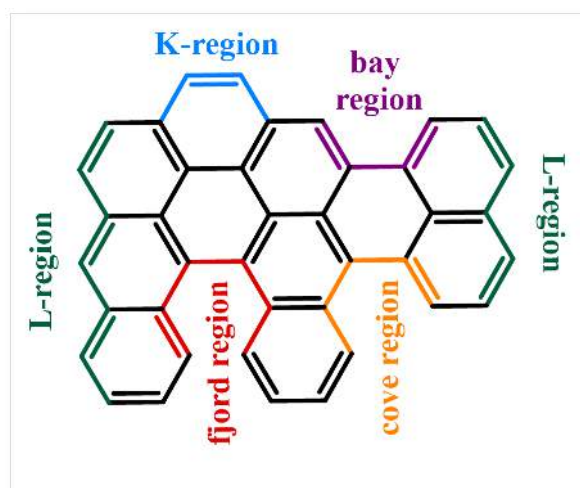
Schemat 6. APEX – idea ogólna strategii.

Ograniczenie liczby etapów prowadzonych syntez wiąże się z ważną z punktu widzenia zielonej chemii, „ekonomią atomową” oraz zwiększeniem wydajności produktu końcowego.

W przypadku podstawionych układów π -elektronowych, APEX umożliwia dostrajanie ich właściwości według określonych potrzeb – w końcowym etapie syntezy. W związku z powyższym, strategia ta doskonale sprawdza się w syntezie nowych materiałów molekularnych opartych na strukturze policyklicznych węglowodorów aromatycznych, w tym funkcjonalizowanych oraz niefunkcjonalizowanych, jak również prostszych arenów i heteroarenów, a także nanografenów.

2.4.1. Regioselektywność reakcji APEX

W strukturze policyklicznych węglowodorów aromatycznych wyróżnić można zasadniczo trzy główne obszary, w których możliwe jest przeprowadzenie ekspansji rdzenia aromatycznego. Każdy z obszarów charakteryzuje się odmiennym ułożeniem krawędzi, co przedstawione zostało na rysunku 8.



Rysunek 8. Graficzne przedstawienie topologii krawędzi w policyklicznych węglowodorach aromatycznych. Opracowanie własne na podstawie: [88].

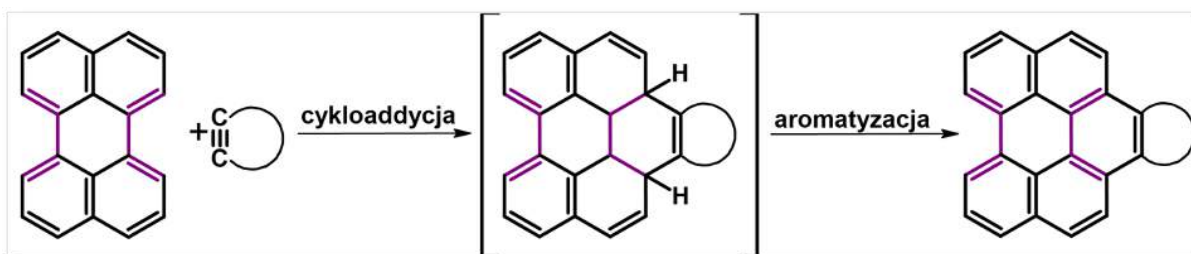
K-region stanowią krawędzie wypukłe zbudowane z izolowanych wiązań C=C, nie wchodzących w sekstet Clara, krawędzie zygzakowate określane są mianem *L-regionu*, zaś wklęsłe krawędzie, przypominające siedzisko fotela, to tzw. *bay region*. W bardziej rozbudowanych WWA występować mogą także obszary zwane fiordami (ang. *fjord region*) tudzież zatoczkami (ang. *cove region*) [88]. Modulowanie właściwości fizycznych nanografenów poprzez funkcjonalizację ich krawędzi stanowi obecnie bardzo istotne zagadnienie badawcze [89]. Z punktu widzenia niniejszej dysertacji, szczególną uwagę należy zwrócić na funkcjonalizację perylenu w obszarze zatoki (ang. *bay region*), w którym reakcja cykloaddycji Dielsa–Aldera zachodzi w sposób regioselektywny.

2.5. Cykloaddycja Dielsa–Aldera do wnętrza perylenu jako narzędzie APEX

Cykloaddycja Dielsa–Aldera to jedna z fundamentalnych reakcji stosowanych w syntezie organicznej. Choć reakcja ta znana jest niemal od wieku (pionierska publikacja pojawiła się w roku 1928, zaś w 1950 roku odkrywcy – Otto Diels i Kurt Alder – zostali uhonorowani nagrodą Nobla), jej niezwykłą użyteczność potwierdza fakt, że rokrocznie publikowanych jest tysiące prac naukowych z nią związanych. Wśród nich wyróżnić można te z wykorzystaniem związków, będących podstawą niniejszej dysertacji – perylen oraz jego pochodne. Cykloaddycja Dielsa–Aldera do wnętrza perylenów to jedno z najchętniej stosowanych narzędzi syntetycznych, gdy chodzi o strategię APEX. W reakcji tej bogaty w elektrony rdzeń perylenowy stanowi dien, do którego zatoki przyłączane są odpowiednie dienofile np. alkiny, chinony itp. (następuje nałożenie się orbitalu HOMO dienu z LUMO

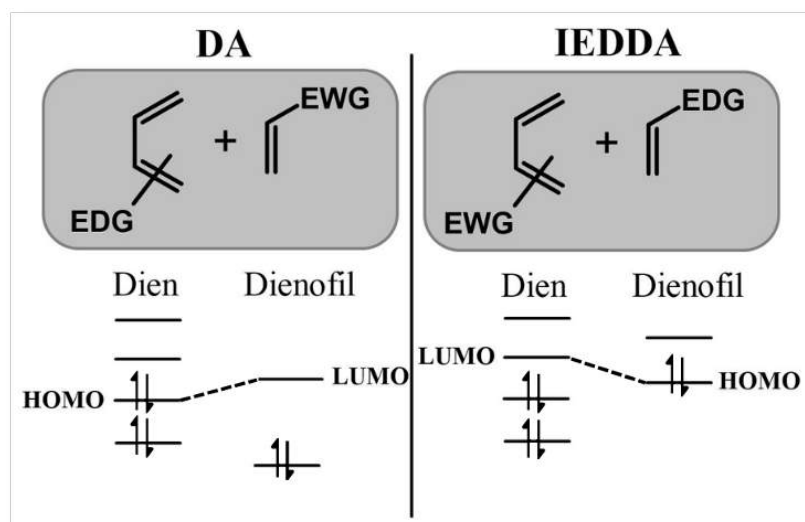
dienofila). W rezultacie otrzymać można związek chemiczny zawierający co najmniej jeden dodatkowy pierścień aromatyczny. Otrzymany funkcjonalizowany nanografen wykazuje na ogół odmienne właściwości niż zastosowany dien. W tym miejscu podkreślić należy, iż termin „nanografen” stosowany w tym kontekście, zgodnie z anglojęzyczną nomenklaturą, dotyczy dowolnej π -rozszerzonej cząsteczki wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego, nie zaś nanostruktury opartej na matrycy grafenu.

Warto dodać, iż powstający w wyniku reakcji D–A cykloaddukt jest produktem niearomatycznym (schemat 7). Reakcja ta zachodzi bowiem dwuetapowo – w pierw dochodzi do cykloaddycji [4 + 2] i jest to zarazem etap determinujący szybkość reakcji. Drugim krokiem jest szybka aromatyzacja cykloadduktu. Możliwe są różne drogi aromatyzacji cykloadduktu – wydzielanie wodoru, utleniająca dehydrogenacja lub też wykorzystanie użytego nukleofila jako akceptora wodoru [90].



Schemat 7. Poglądowy schemat reakcji cykloaddycji [4 + 2] dienofili zawierających wiązanie C=C do perylenu.

Znana jest również reakcja Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym (ang. *inverse electron-demand Diels-Alder reaction, IEDDA*). W tej wersji cykloaddycji bogaty w elektrony dienofil reaguje z ubogim w elektrony dieniem. W przeciwieństwie do klasycznej wersji cykloaddycji DA, w przypadku IEDDA do utworzenia wiązania dochodzi poprzez oddziaływanie orbitali granicznych HOMO dienofila i LUMO dienu (takie nałożenie się orbitali jest w tym wypadku najbardziej korzystne energetycznie), co przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9. Możliwe wersje reakcji Dielsa-Aldera: wersja klasyczna (po lewej) oraz z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym (po prawej).

Reakcja ta ma miejsce w szczególności w przypadku tworzenia związków heterocyklicznych i znalazła zastosowanie m.in. w farmacji do syntezy leków opartych na produktach pochodzenia naturalnego [91]. W przypadku pochodnych perylenu, IEDDA zachodzi m.in. prawdopodobnie wówczas, gdy jako dien stosowany jest PDI, zaś jako dienofil – aryn (np. benzyn) [92].

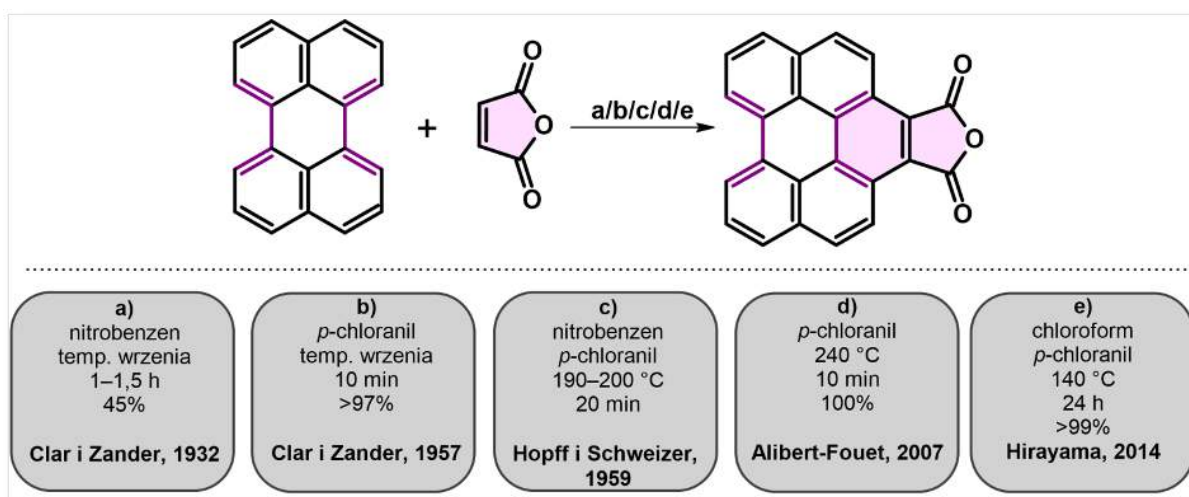
Pierwsze doniesienia w literaturze naukowej związane z reakcją Dielsa–Aldera w odniesieniu do rozbudowy rdzenia perylenu w pozycji zatoki pojawiły się już w roku 1932, kiedy to Clar przeprowadził tę reakcję z użyciem bezwodnika maleinowego jako dienofila [93]. Jednakże, dopiero od ubiegłego dziesięciolecia ponownie obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania niniejszą tematyką. Fakt ten niewątpliwie związany jest z dynamicznym rozwojem nowoczesnych dziedzin techniki, w których istotną rolę odgrywają pochodne perylenowe. Wśród dziedzin tych na szczególną uwagę zasługuje organiczna elektronika – patrz podrozdział 2.3.2. – „Znaczenie pochodnych perylenu”.

W kolejnych podrozdziałach przedstawiony zostanie obecny stan wiedzy na temat możliwości zastosowania cykloaddycji Dielsa–Aldera do ekspansji rdzenia perylenu i/lub jego pochodnych w pozycji zatoki, przy czym opisane zostaną wybrane, najistotniejsze (przede wszystkim z punktu widzenia niniejszej dysertacji) doniesienia literaturowe dotyczące tego rodzaju reakcji. Szczegółowy opis wszystkich reakcji cykloaddycji Dielsa–Aldera przeprowadzonych w *bay region* perylenów (od 1932 do 2020 roku) przedstawiony został w pracy przeglądowej [94 i literatura tamże], w której jestem pierwszym autorem.

2.5.1. Cykloaddycja dienofili zawierających wiązania C=C

2.5.1.1. Cykloaddycja bezwodnika maleinowego

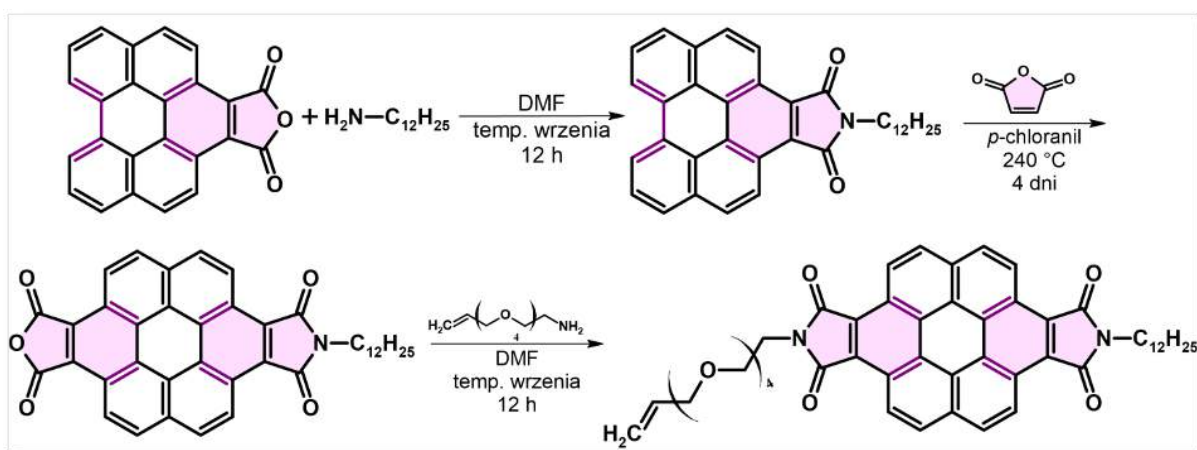
Cykloaddycja [4 + 2] bezwodnika maleinowego to historycznie pierwsza spośród opisanych w literaturze naukowej reakcji zachodzących we wnęce niepodstawionego perylenu. W obecności nitrobenzenu, stanowiącego rozpuszczalnik oraz czynnik utleniający, Clar otrzymał bezwodnik benzo[ghi]peryleno-1,2-dikarboksylowy z wydajnością 45%, prowadząc reakcję przez 1,5 godziny [93]. W roku 1957 Clar i Zander przedstawili ulepszoną metodę syntezy tego związku z zastosowaniem innego czynnika utleniającego tj. *p*-chloranilu (po 10 minutach prowadzenia reakcji produkt otrzymali z wydajnością większą niż 97%) [95]. Podkreślić należy, iż zastosowanie czynnika utleniającego jest tutaj niezbędne, aby zająć mogła aromatyzacja produktu, gdyż reakcja ta jest odwracalna termicznie. Podobne syntezy opisywano jeszcze kilkakrotnie, zmieniając przy tym rodzaj rozpuszczalnika oraz warunki prowadzenia reakcji [96,97,98,99,100,101,102,103] – wybrane przykłady przedstawiono na schemacie 8. Wśród nich na szczególną uwagę zasługuje reakcja przeprowadzona przez zespół S. Hirayamy – użycie *p*-chloranilu jako środka utleniającego oraz chloroformu jako rozpuszczalnika, przy jednoczesnym obniżeniu temperatury do 140 °C, poskutkowało otrzymaniem produktu z niemal ilościową wydajnością [104].



Schemat 8. Reakcja cykloaddycji Dielsa–Aldera bezwodnika maleinowego do wnęki perylenu – wybrane przykłady.

Ze względu na fakt, iż produkt opisywanej powyżej cykloaddycji jest praktycznie nierozpuszczalny w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, co ogranicza jego praktyczne zastosowanie, najczęściej poddaje się go dalszym przekształceniom np. reakcji

imidyzacji. Tego typu badania opisane zostały w 2010 roku przez K. V. Rao oraz S. J. George'a. Stosując dodecyloaminę, autorzy otrzymali odpowiedni monoimid benzoperylenu. Kolejno, powtarzając sekwencję cykloaddycja bezwodnika maleinowego – imidyzacja z zastosowaniem aminy z polarnym łańcuchem tetraetylenoglikolu (schemat 9), zsyntezowano amfifilowy produkt, stanowiący interesujący półprzewodnik typu *n*, charakteryzujący się znacznie lepszą rozpuszczalnością, a także wykazujący bardziej interesujące właściwości optyczne niż produkt cykloaddycji bezwodnika maleinowego.



Schemat 9. Synteza amfifilowej pochodnej koronenu.

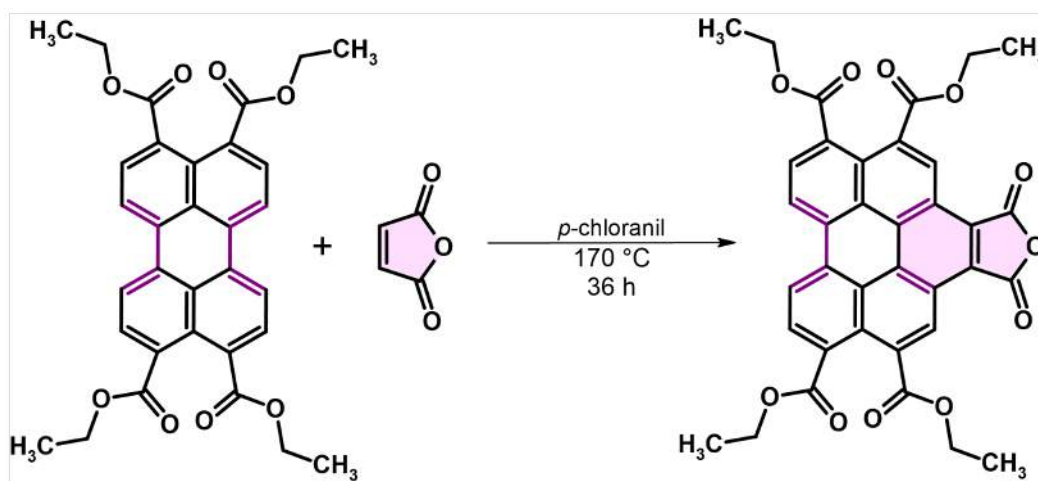
Ponadto, otrzymany związek, ze względu na silne oddziaływanie międzycząsteczkowe pomiędzy π -sprzężonymi rdzeniami aromatycznymi, posiada zdolność większej mobilności nośników ładunku, dzięki czemu stanowić może alternatywę dla popularnie stosowanych w organicznej elektronice pochodnych perylenodiimidów. Co więcej, autorzy zbadali także wpływ stężenia rozpuszczalnika (THF + woda) zarówno na właściwości optyczne, jak również morfologię samoorganizujących się nanostruktur powstałego diimidu koronenu. Amfifilowa natura produktu w połączeniu z silnym oddziaływaniem elektronów π , powoduje jego samoorganizację, w wyniku czego powstają jednowymiarowe nanorurki oraz nanotaśmy [96]. Cykloaddycja bezwodnika maleinowego otwiera zatem drogę do syntezy bardziej rozbudowanych WWA, w tym np. pochodnych koronenu o interesujących właściwościach.

Znane są także reakcje cykloaddycji bezwodnika maleinowego do pochodnych perylenu – mianowicie dialkiloperylenów, dicyjanoperylenu, jak również perylenobisimidów oraz perylenotetraestrów. Reakcja z wykorzystaniem 3,10-di(*n*-heksylo)perylenu jako dienu opisana została w 2006 roku przez zespół A. N. Cammidge'a. Zachodzi ona w obecności *p*-chloranilu w chloroformie. Prowadzona w temperaturze 140 °C przez 96 h skutkuje

otrzymaniem produktu (podstawionego w pozycji *bay* po stronie rdzenia zawierającej łańcuchy alkilowe) z zaledwie 16% wydajnością (obserwuje się także produkty rozkładu). Autorzy nie wspominają o ewentualnym powstaniu drugiego cykloadduktu. Co warte podkreślenia, zastosowanie dwóch łańcuchów *n*-heksylowych jedynie w nieznacznym stopniu polepsza rozpuszczalność produktu [105].

Gdy chodzi o cykloaddycję do dicyjanoperylenu, według autorów zachodzi ona po przeciwnej stronie rdzenia niż ta, do której przyłączone są grupy CN. Reakcję tę prowadzono przez 24 h w stopionym bezwodniku maleinowym z dodatkiem *p*-chloranilu, jednak cykloaddukt nie został wyizolowany – przekształcono go *in situ* w odpowiedni diester [106].

Monoaddukty otrzymane zostały również w reakcjach perylenobisimidów z bezwodnikiem maleinowym, zaś warunki prowadzenia reakcji dobierane były w zależności od rodzaju podstawnika znajdującego się przy atomie azotu [107,108,109]. I tak np. w przypadku, gdy podstawnik stanowił łańcuch 1-heksyloheptylowy, reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia acetonu przez 4 doby, uzyskując produkt z wydajnością 71%. Z kolei dla podstawnika $-\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_{19})_2$ konieczne było dodanie do środowiska reakcji środka utleniającego w postaci *p*-chloranilu, przy czym prowadzono ją przez 12 h w temperaturze 202 °C (początkowo dodano także aceton, jednak stopniowo rozpuszczalnik ten odparowywał) – wydajność reakcji wyniosła 65%. Analogiczna reakcja przeprowadzona została również dla perylenotetrakarboksylationu tetraetylu – w tym przypadku wydajność wyniosła 70% – schemat 10 [110].



Schemat 10. Cykloaddycja Dielsa-Aldera bezwodnika maleinowego do perylenotetrakarboksylationu tetraetylu [110].

W literaturze znaleźć można także doniesienia na temat reakcji cykloaddycji bezwodnika maleinowego do bardziej rozbudowanych WWA zawierających motyw perylenowy – benzo[ghi]perylenu i jego pochodnych w postaci m.in. 1-(metoksykarbonylo)benzo[ghi]peryleno, jak również nafto[ghi]peryleno, 1:12-2:3-8:9-tribenzoperyleno czy też bisantenu. Dla tego ostatniego, reakcja zachodzi w obu wnękach z ilościową wydajnością (bisanten jest znacznie bardziej reaktywnym dienem aniżeli perylen, co potwierdzone zostało za pomocą obliczeń energii aktywacji metodą DFT) [111,112]. Otrzymane związki, podobnie jak opisany wyżej bezwodnik benzo[ghi]peryleno-1,2-dikarboksylowy, mogą być z powodzeniem przekształcane w imidy.

2.5.1.2. *Inne dienofile zawierające wiązania C=C*

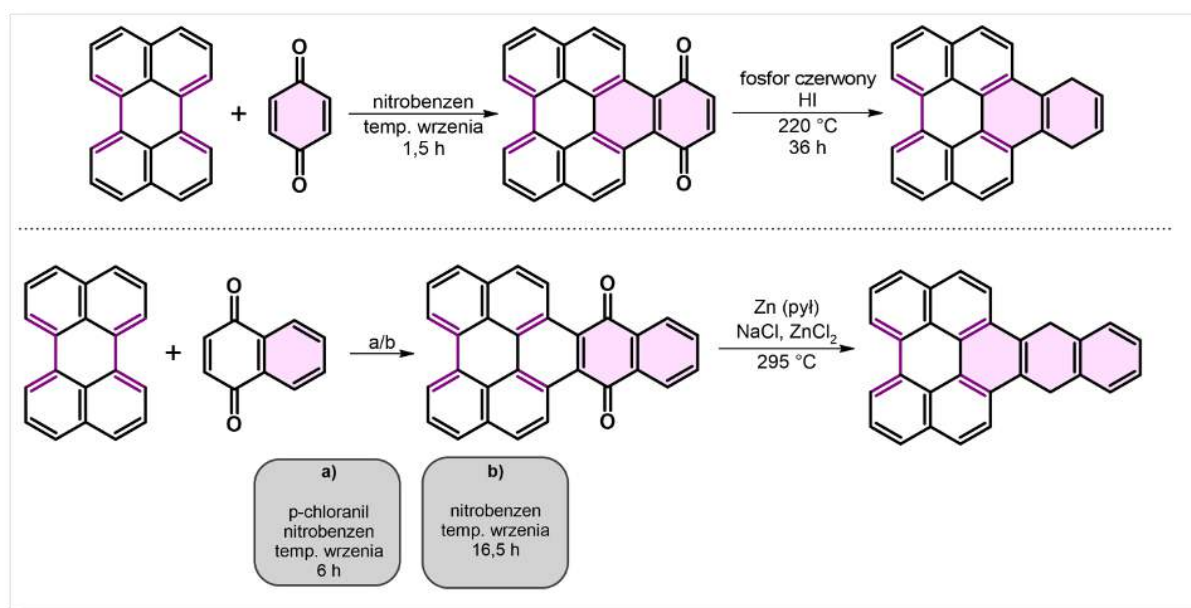
Możliwe jest także zastosowanie innych dienofili zawierających wiązania C=C w celu rozbudowy peryleno w pozycji *bay*.

Opisywane w poprzednim podrozdziale mono- oraz diimidy otrzymać można bezpośrednio w wyniku cykloaddycji [4 + 2] odpowiedniego maleimidu do wnęki peryleno. Jak dotąd opisane zostały dwie tego typu reakcje. Alibert-Fouet *et al.*, stosując *N*-etylomaleimid w obecności *p*-chloranilu oraz *p*-hydroksyanizolu uzyskali mieszaninę mono- oraz dicykloadduktu [80]. Analogiczną reakcję przeprowadził zespół S. Vermey. Stosując jako dienofil maleimid zawierający ugrupowanie peptydowe (jednostki fenyloalaniny) naukowcy zsyntezowali odpowiedni monoimid benzo[ghi]peryleno (perylen uległ cykloaddycji tylko w jednej z dostępnych wnęk) [113,114].

Kolejnym dienofilem z powodzeniem stosowanym w reakcjach cykloaddycji do rdzenia peryleno są akrylany alkilowe. Reakcje [4 + 2] z ich użyciem mogą zachodzić zarówno w jednej jak i w obu wnękach dienu, na skutek czego otrzymać można odpowiednio pochodne benzo[ghi]peryleno tudzież koronenu. Do ich przeprowadzenia konieczne jest jednak zastosowanie *p*-chloranilu, stanowiącego czynnik umożliwiający aromatyzację produktu. Zespół Hirayamy zsyntezował w ten sposób m.in. pochodne benzo[ghi]peryleno zawierające grupy metoksykarbonylowe [104]. Co znaczące, w celu ograniczenia reakcji polimeryzacji akrylanu, stosuje się *p*-hydroksyanizol – związek ten stanowi tzw. zmiatacz wolnych rodników. Akrylany są dienofilami znacznie mniej reaktywnymi niż opisywany wcześniej bezwodnik maleinowy – z tego względu reakcje z ich użyciem wymagają wydłużenia czasu prowadzenia nawet do kilku dni. Hopff i Schweizer zbadali wpływ rodzaju podstawnika w akrylanie na

konwersję perylenu i wydajność końcową reakcji. W wyniku przeprowadzonych prób sformułowano konkluzję, iż zastosowanie wyżej wrzącego akrylanu (a tym samym zwiększenie temperatury prowadzenia reakcji) zwiększa konwersję perylenu do niemal ilościowej [99].

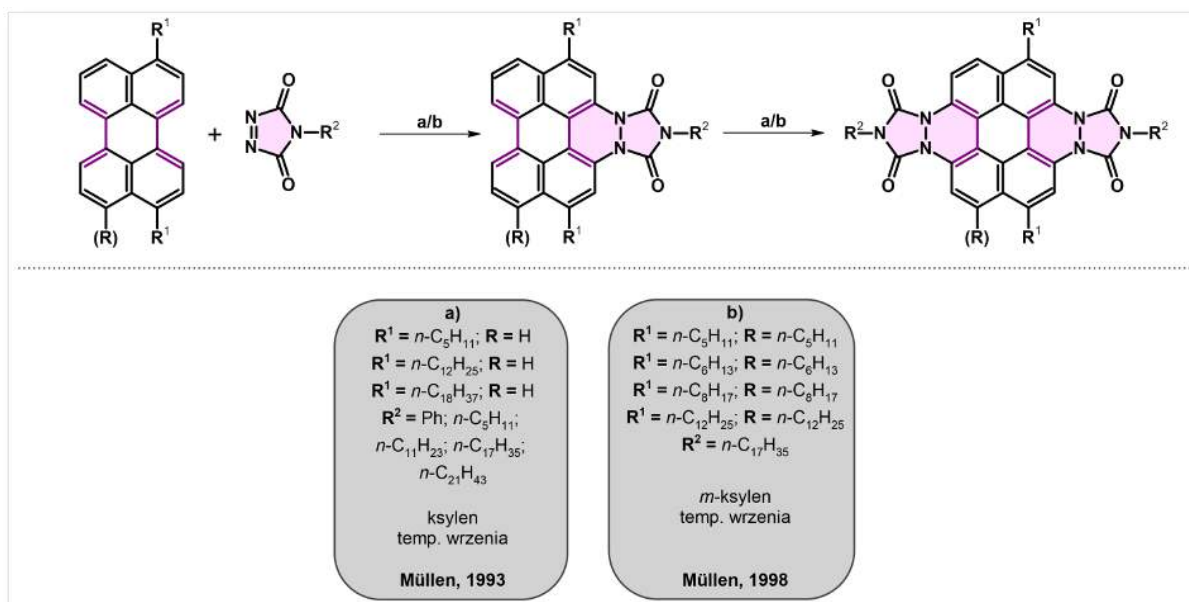
Ott wraz ze współpracownikami w roku 1968 opisali cykloaddycję Dielsa-Aldera chinonów, mianowicie 1,4-benzochinonu oraz 1,4-naftochinonu do wnęki niepodstawionego perylenu. Reakcję prowadzono początkowo w obecności *p*-chloranilu w temperaturze wrzenia nitrobenzenu, otrzymując produkty z wydajnościami odpowiednio: 36,5% (dla 1,4-benzochinonu) oraz 70% (dla 1,4-naftochinonu). Naukowcy przeprowadzili również analogiczne próby cykloaddycji bez użycia *p*-chloranilu, potwierdzając tym samym, iż opisywana cykloaddycja nie wymaga użycia dodatkowego środka utleniającego – nitrobenzen pełni tutaj rolę zarówno rozpuszczalnika jak i utleniacza. Produkt otrzymuje się jednak z nieco niższą wydajnością (w przypadku użycia 1,4-naftochinonu jako dienofila, wydajność cykloaddycji wyniosła 59%, mimo wydłużenia czasu prowadzenia reakcji z 6 do 16,5 godziny). Co warte podkreślenia, otrzymane związki naukowcy poddali redukcji w obecności czerwonego fosforu lub mieszaniny pyłu cynkowego, NaCl oraz ZnCl₂, uzyskując tym samym nafto[ghi]perylen oraz antraceno[ghi]perylen – schemat 11 [115]. Współcześnie znana jest również inna metoda syntezy wspomnianych WWA, niewymagająca stosowania tak drastycznych warunków – cykloaddycja arynów do wnęki perylenu (opisana szerzej w podrozdziale 2.5.3.2.2.).



Schemat 11. Cykloaddycja 1,4-benzochinonu oraz 1,4-naftochinonu do perylenu wraz z następczą redukcją.

2.5.2. Cykloaddycja dienofili zawierających wiązania N=N

W kontekście cykloaddycji D–A do wnęki perylenu wśród dienofili zawierających wiązania N=N, na szczególną uwagę zasługują pochodne 1,2,4-triazolino-3,5-dionu. Pochodne triazolino-3,5-dionu są znacznie bardziej reaktywnymi dienofilami w reakcji D–A, aniżeli te, które opisane zostały w poprzednich podrozdziałach – np. bezwodnik maleinowy. W literaturze znanych jest kilka reakcji z ich wykorzystaniem – stosowane były m.in. do rozbudowy rdzenia aromatycznego odpowiednich dialkiloperylenów [116,117], a także perylenodiimidów [107,108,109]. Zakończone sukcesem próby reakcji niniejszej grupy dienofili z 3,9(10)-dialkiloperylenami, zawierającymi takie podstawniki jak m.in. *n*-pentyl, *n*-heksyl, *n*-oktyl, *n*-dodecyl, a także *n*-oktadecyl, podjęte zostały po raz pierwszy w latach 90. ubiegłego wieku przez zespół K. Müllena – schemat 12.



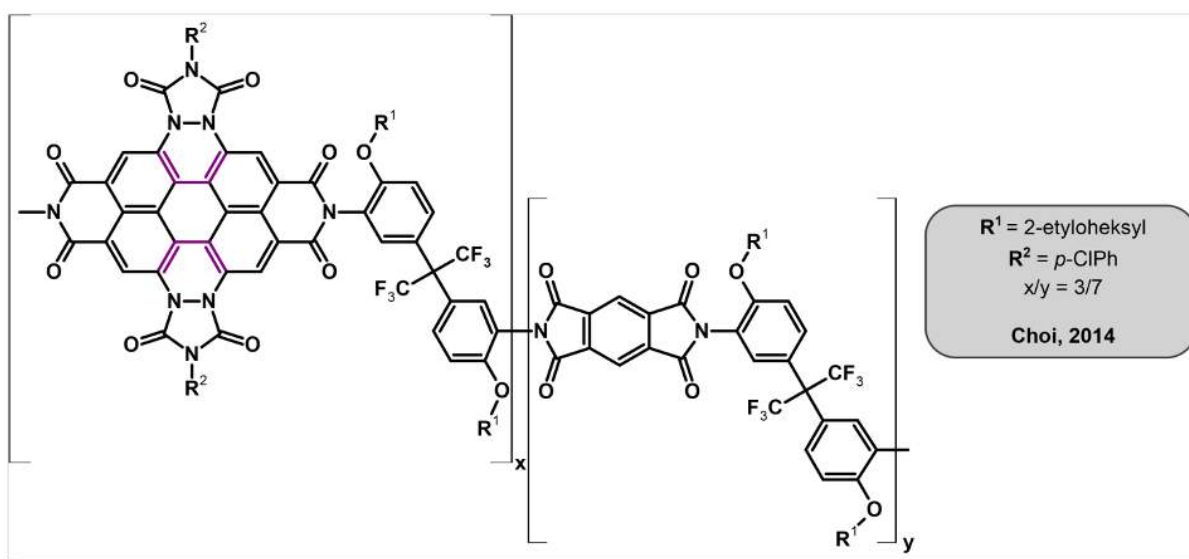
Schemat 12. Reakcja cykloaddycji [4 + 2] *N*-podstawionych triazolinodionów do wnęki 3,9(10)-dialkiloperylenów [116,117].

W pracy z 1993 roku naukowcy opisali syntezę szeregu diimidów kwasu 2,9-dialkilo-5,6,11,12-tetraaza-5,6,11,12-tetrahydrokoroneno-5,6,11,12-tetrakarboksylowego, stosując nieskomplikowany układ reakcyjny, składający się z 1 ekwiwalentu pochodnej 3,10-dialkiloperylenu i 4,4 ekwiwalentów pochodnej triazolinodionu oraz ksylenu jako rozpuszczalnika (użycie środka utleniającego takiego jak *p*-chloranil nie było konieczne). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia, monitorując jej przebieg za pomocą TLC (cienkowarstwowej chromatografii cieczowej, ang. *thin-layer chromatography*). Warto

nadmienił, iż początkowo obserwowano tworzenie odpowiednich monoadduktów (nie zostały one wydzielone przez autorów), jednak wydłużenie czasu syntezy skutkowało otrzymaniem dobrze rozpuszczalnych diadduktów z, jak podają autorzy, „doskonałymi wydajnościami”. Niestety, w publikacji opisano dokładną procedurę syntezy oraz podano wydajność (82%) wyłącznie dla jednej z pochodnych – zawierającej podstawniki *n*-pentylowe przyłączone do rdzenia perylenowego oraz podstawnik *n*-heptadecylowy w triazolinodionie. W przypadku użycia *N*-fenylotriazolinodionu jako dienofila, wydajności określono ogólnie jako ilościowe dla wszystkich otrzymanych pochodnych. Według autorów, badania potwierdziły, że otrzymane związki mają tendencję do tworzenia mezofazy. Dowiedziono również, że wykazują one dwójłomność, co jest charakterystyczne dla ciekłych kryształów. Co więcej, zsyntezowane diaddukty zostały z powodzeniem przekształcone w odpowiednie tetraazakoroneny. Kontynuacja badań wspomnianej grupy badawczej, związanych z syntezą mezogenów posiadających motyw perylenowy, zaowocowała kolejnym artykułem. Ze względu na żmudny proces oczyszczania substratu do syntezy 3,10-dialkiloperylenów, mianowicie 3,10-dibromoperylenu, bądź też konieczność użycia toksycznych soli talu – w przypadku wyboru drugiego wariantu syntezy z zastosowaniem 1-bromonaftalenu, w pracy z 1998 roku Müllen *et al.* zaproponowali alternatywną metodę otrzymywania opisanych wcześniej związków. Jako dieny do reakcji cykloaddycji naukowcy wykorzystali równomolowe mieszaniny izomerów odpowiednich 3,9- oraz 3,10-dialkiloperylenów. Co warto podkreślić, uzyskane w ten sposób substancje ciekłokrystaliczne nie wykazywały różnic m.in. w rozpuszczalności oraz właściwościach optycznych – udowodniono eksperymentalnie, że zarówno w przypadku zastosowania czystego izomeru 3,10-dialkiloperylenu, jak i mieszaniny 3,9(10)-dialkiloperylenów, zawierających jednakowe podstawniki, maksimum absorpcji przypada na tę samą długość fali [117].

W kolejnych latach, analogiczne cykloaddycje, jednakże zachodzące we wnętrzu perylenodiimidów, opisane zostały m.in. przez zespół H. Langhalsa [108,109] oraz M. Choi [107] – schemat 13.

Najnowsza, jak dotąd, praca związana z wyżej omawianą reakcją cykloaddycji powstała w roku 2014. Choi i Do, stosując jako dien perylenodiimid podstawiony grupami $-\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_{19})_2$, dziesięciokrotny nadmiar 4-(4-chlorofenyl)-1,2,4-triazolino-3,5-dionu oraz środek utleniający – *p*-chloranil (5 eq.), zsyntezowali diaddukt z wydajnością 85%. Reakcję tę prowadzono w temperaturze 75 °C w atmosferze azotu przez 7 dni, używając bezwodny benzen jako rozpuszczalnik. Jednakową reakcję autorzy pracy przeprowadzili z wykorzystaniem poliimidu, otrzymując produkt o strukturze przedstawionej na rysunku 10. Podobnie jak w przypadku prostego perylenodiimidu, substrat uległ podstawieniu w obu wnękach [107].



Rysunek 10. Struktura poliimidu otrzymanego w wyniku reakcji D–A do wnęki pochodnej perylenodiimidu [107].

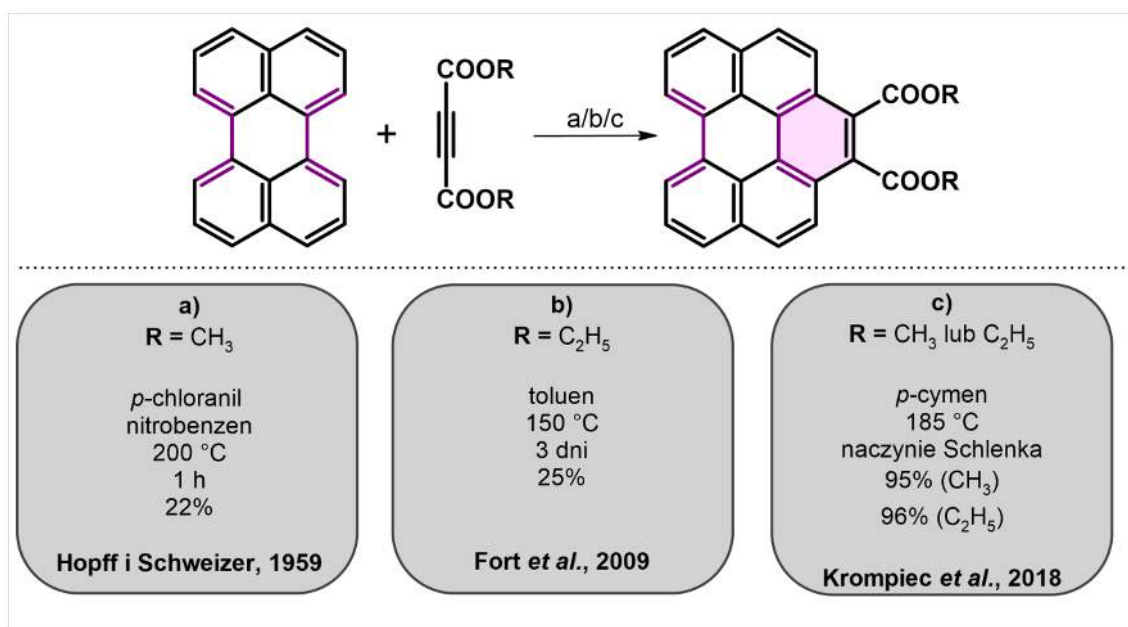
2.5.3. Cykloaddycja dienofili zawierających wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$

2.5.3.1. Cykloaddycja acetylenodikarboksylanów

Pierwsza wzmianka w literaturze na temat zastosowania acetylenodikarboksylanów w reakcjach cykloaddycji $[4 + 2]$ do perylenu pojawiła się w 1959 roku, kiedy to Hopff i Schweizer przeprowadzili tego typu reakcję, stosując jako dienofil acetylenodikarboksylan dimetylu. Reakcja prowadzona była w maleinianie dimetylu w temperaturze wrzenia przez 4 h, zaś jako środek utleniający dodany został *p*-chloranil w ilości 2 ekwiwalentów. Surowy produkt oczyszczano poprzez dwukrotną krystalizację z benzenu, kolejno przeprowadzono proces sublimacji próżniowej, a otrzymany sublimat poddano chromatografii cieczowej, stosując jako eluent mieszaninę cykloheksanu z benzenem (4:1 v/v). Finalny etap oczyszczania

polegał na rekrystalizacji z toluenu, w wyniku której otrzymano produkt w postaci zielono-żółtych granulek z wydajnością 18% [99].

W 2009 roku Fort wraz z zespołem opisał cykloaddycję acetylenodikarboksylanu dietylu do wnęki perylenu. Reakcję prowadzono w toluenie w temperaturze 150 °C przez 72 h, uzyskując monocykloaddukt (analiza NMR dla surowego produktu wykazała, że konwersja perylenu wyniosła 56%). Mieszaninę poreakcyjną oczyszczano metodą cieczerwowej chromatografii kolumnowej, stosując jako eluent octan etylu zmieszany z heksanem w stosunku objętościowym 1:4. Czysty produkt w postaci żółtego ciała stałego otrzymano z wydajnością 25%. Warto podkreślić, że aromatyzacja nowo utworzonego pierścienia nastąpiła samorzutnie, bez konieczności użycia dodatkowego środka utleniającego [112]. W ramach niniejszej dysertacji opracowano bardziej wydajną metodę cykloaddycji acetylenodikarboksylanów do rdzenia perylenowego, co przedstawione zostanie dokładnie w części badawczej [118,119]. Opisane reakcje przedstawiono na schemacie 14.

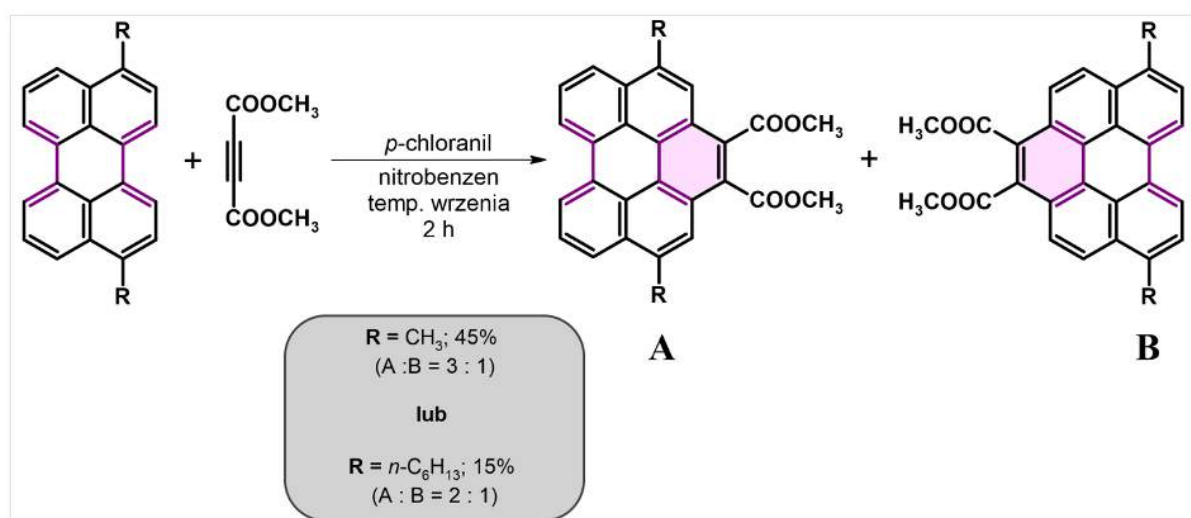


Schemat 14. Cykloaddycja acetylenodikarboksylanów do bay region perylenu – przykłady reakcji [99,112,118,119].

Drugim produktem omawianej reakcji jest cząsteczkowy wodór, zatem, co istotne – acetylenodikarboksylan nie pełni tutaj funkcji akceptora wodoru. Cykloaddycja zachodzi tylko po jednej stronie rdzenia perylenu.

Znane są również reakcje cykloaddycji acetylenodikarboksylanów do wnęki pochodnych perylenu, w tym m.in. do 3,10-dialkiloperylenów, a także do bardziej rozbudowanych układów aromatycznych np. 7,14-di-(mezytylo)-bisantenu.

W 2006 roku Cammidge *et al.* opublikowali pracę dotyczącą cykloaddycji acetylenodikarboksylanu do wnęki 3,10-dimetylo- oraz 3,10-di(*n*-heksylo)peryleny. Prowadząc reakcję w obecności *p*-chloranilu w temperaturze wrzenia nitrobenzenu przez 2 godziny autorzy uzyskali każdorazowo mieszaninę dwóch regioizomerów – reakcja zaszła zarówno we wnęce rdzenia peryleny po stronie podstawienia grupami alkilowymi (produkt główny), jak i we wnęce po przeciwnej stronie, co przedstawiono na schemacie 15. Nie zaobserwowano natomiast tworzenia dicykloadduktów [120]. Wydajność reakcji z użyciem dimetylopochothanej peryleny wyniosła 45% (stosunek molowy regioizomerów równy 3:1), natomiast dla pochodnej zawierającej podstawnik *n*-heksylove 15% (stosunek molowy otrzymanych izomerów równy 2:1).



Schemat 15. Cykloaddycja acetylenodikarboksylanu dimetylu do 3,10-dipodstawionych perylenów [120].

Co istotne, poza produktami cykloaddycji, w mieszaninie poreakcyjnej znalazły się znaczne ilości produktów degradacji substratów – według autorów ich ilość, a także szybkość degradacji jest bezpośrednio powiązana z długością łańcuchów alkilowych przyłączonych do użytych dienów (im dłuższy łańcuch alkilowy, tym szybkość rozkładu większa).

Warto nadmienić, że cykloaddycja wspomnianej grupy dienofili do wnęki bisantenu zachodzi znacznie łatwiej niż w przypadku zastosowania peryleny jako dienu. Prowadząc reakcję bisantenu z acetylenodikarboksylanem dietylu w temperaturze 120 °C przez 24 h Fort *et al.* zaobserwowali całkowitą konwersję substratu. Co więcej, otrzymano zarówno mono- jak i dicykloaddukt. Autorzy wykonali obliczenia energii aktywacji metodą DFT dla reakcji cykloaddycji acetyleny do wybranych WWA, w tym m.in. peryleny i bisantenu. Ich wyniki potwierdziły, że energia ta jest niższa dla bisantenu i wynosi 24,2 kcal/mol, podczas gdy dla

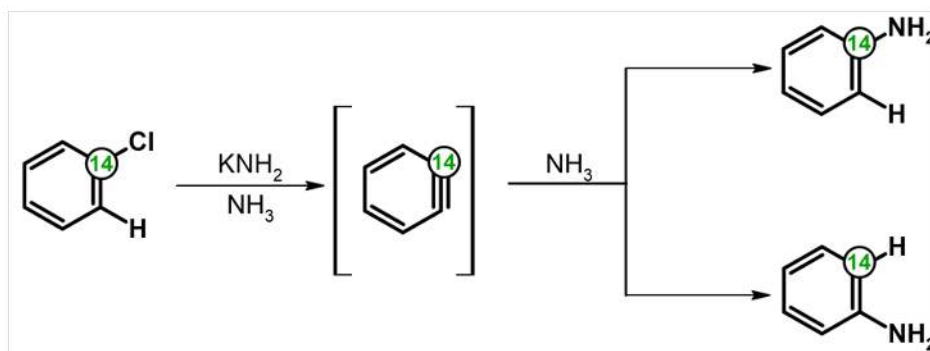
perylenu jej wartość jest równa 30,0 kcal/mol. Dla reakcji z acetylenodikarboksylenem dietylu przeprowadzili dodatkowy eksperyment potwierdzający zasadność uzyskanych wyników obliczeń. Mianowicie, zarówno perylen jak i bisanten poddali cykloaddycji ze wspomnianym dienofilem. Reakcję prowadzili przez 22 h w temperaturze 100 °C. W takich warunkach tylko w przypadku bisantenu zaobserwowano tworzenie się monoadduktu. Perylen pozostał zaś nieprzereagowany [112].

2.5.3.2. Cykloaddycja arynów

Aryny znane są w chemii organicznej jako ważne bloki budulcowe wykorzystywane m.in. do syntezy produktów naturalnych, leków, nowoczesnych materiałów czy też agrochemikaliów [121]. Dużą zaletą tej grupy związków jest możliwość bezpośredniej stosunkowo prostej, szybkiej i, co nie mniej istotne, bardzo często regioselektywnej funkcjonalizacji pierścieni aromatycznych na skutek tworzenia wiązań węgiel–węgiel bądź węgiel–heteroatom [122]. Jednakże, przez wzgląd na ich dużą reaktywność, wynikającą z silnych naprężeń pomiędzy atomami węgla, tworzącymi w pierścieniu aromatycznym wiązanie potrójne, indywidualna te generowane muszą być *in situ* z wykorzystaniem szeregu różnych metod (nie można wyizolować ich w postaci trwałych związków). W porównaniu do nienaprzężonych alkinów, orbitale LUMO arynów leżą znacznie niżej, tym samym lepiej dopasowując się do orbitali HOMO nukleofili [123,124]. Z tego względu aryny wykazują charakter silnie elektrofilowy, a co za tym idzie, są podatne na atak nukleofilowy nawet w łagodnych warunkach [125,126]. Równie chętnie aryny uczestniczą w reakcjach pericyklicznych, wśród których wymienić można np. cykloddycję [3 + 2] tudzież [4 + 2], a także reakcje enowe [127].

Pierwsze wzmianki na temat istnienia arynów generowanych jako produkty pośrednie reakcji pojawiły się w literaturze w 1902 roku. Stoermer i Kahlert opisali wówczas syntezę 2-etoksybenzofuranu z 3-bromobenzofuranu w obecności zasady, sugerując tworzenie się produktu pośredniego – 2,3-didehydrobenzofuranu [128]. W późniejszych latach inni badacze, w tym m.in. Bachmann i Clarke [129], Wittig [130,131], a także Morton [132] postulowali możliwość powstawania *in situ* tych niezwykle reaktywnych molekuł. Kamieniem milowym dla rozwoju chemii arynów stał się przeprowadzony przez Roberta w roku 1953, w laboratoriach Massachusetts Institute of Technology, eksperyment, w którym znakowany węglem ¹⁴C chlorobenzen poddano reakcji z amoniakalnym roztworem amidku

potasu w celu otrzymania aniliny. Uzyskane wyniki (powstające dwa izomery aniliny – grupa NH_2 przyłączona została do węgla ^{14}C , jak i węgla znajdującego się w pozycji *orto* od niego) potwierdziły jednoznacznie, iż w syntezie udział bierze symetryczny, obojętny elektrycznie produkt przejściowy – benzyn, co przedstawiono na schemacie 16 [133].



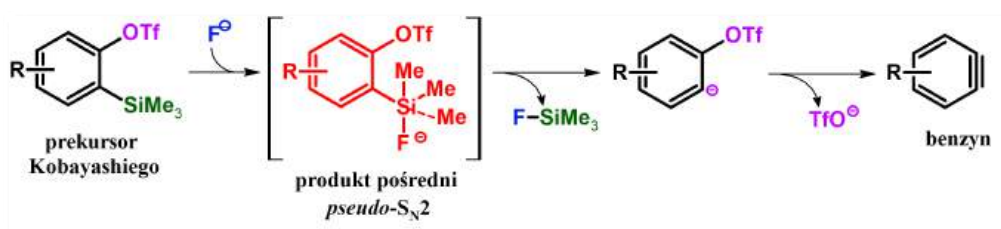
Schemat 16. Zaproponowany przez Roberta eksperyment potwierdzający powstawanie produktu pośredniego – benzynu [133].

2.5.3.2.1. Metody generowania benzynu

Z szerokiego wachlarza dostępnych w literaturze naukowej metod generowania *in situ* arynów wyróżnić można m.in. te, w których konieczne jest zastosowanie mocnych zasad (np. *n*-butylolitu w reakcji z triflatem *o*-halogenofenyłu – zamiast nazwy „triflat” można stosować także polski odpowiednik tj „triflan”), podwyższonej temperatury (w przypadku termolizy 2-karboksylanu benzenodiazoniowego), czy też związków magnezoorganicznych (gdy prekursor arynu stanowi odpowiednia 1,2-dihalogenopochodna arylova). rysunek 11 przedstawia najbardziej popularne metody wytwarzania benzynu *in situ* [134].

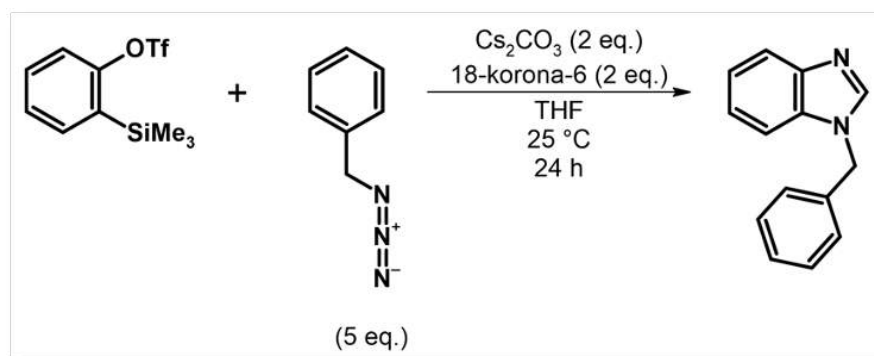
rozpuszczalności użytych fluorków. W celu usunięcia ewentualnych niewielkich ilości wody ze środowiska reakcji (fluorki są silnie higroskopijnymi reagentami), a tym samym zwiększenia wydajności reakcji, zastosować można środki suszące w postaci np. sit molekularnych [138].

Prawdopodobny mechanizm opisywanej reakcji przedstawiono na schemacie 17. Jak zaproponował Liu wraz ze współpracownikami, opierając się na wynikach obliczeń kwantowo-chemicznych DFT, aktywacja prekursora Kobayashiego może zachodzić zgodnie z tzw. mechanizmem *pseudo-S_N2*. W pierwszym etapie następuje addycja nukleofilowa anionu F⁻ do atomu krzemu w grupie trimetylosililowej, na skutek czego powstaje produkt pośredni, będący związkiem koordynacyjnym krzemu – jest to zarazem etap determinujący szybkość reakcji. Kolejno, wiązanie C_(aryl)-Si ulega rozerwaniu – uwolniony zostaje fluorek trimetylosililu i tworzony jest karboanion. Ten ostatni ulega natychmiast egzotermicznemu rozpadowi – anion TfO⁻ odrywany jest od pierścienia aromatycznego, w konsekwencji czego generowany jest aryn (np. benzyn) [139].



Schemat 17. Proponowany mechanizm generowania benzynu z wykorzystaniem prekursora Kobayashiego [139].

Na uwagę zasługują także metody wytwarzania arynów *in situ* z zastosowaniem triflatów *o*-sililoarylu bez konieczności użycia jonów fluorkowych. Jako przykład może posłużyć praca z 2015 roku autorstwa Yoshidy *et al.*, w której opisany został efektywny układ do wytwarzania arynów w postaci mieszaniny węglanu cezu i 18-korona-6 w tetrahydrofuranie [140]. Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej przez 24 h. Reakcją modelową przeprowadzoną w celu doboru optymalnych warunków była cykloaddycja azydku benzylu do benzynu generowanego z triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu – schemat 18. Autorzy wykorzystali wspomniany układ reakcyjny do cykloaddycji benzynu m.in. do furanu, 2,5-dimetylofuranu oraz *N*-fenylopirolu.



Schemat 18. Reakcja cykloaddycji przebiegająca z generowaniem benzyny *in situ* bez użycia jonów F⁻.

Poza węglanem cezu testowano także przydatność innych soli w opisywanej reakcji, w tym m.in. wodorowęglanu cezu, węglanu potasu oraz fosforanu(V) potasu – wyniki przedstawiono w tabeli 2 [140].

Tabela 2. Generowanie benzyny *in situ* z triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu bez użycia jonów fluorkowych – dobór warunków prowadzenia reakcji.

Lp.	Zasada*	Dodatek**	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Wydajność [%]***
1.	Cs ₂ CO ₃	-----	THF	25	1
2.	Cs ₂ CO ₃	-----	THF	60	32
3.	Cs ₂ CO ₃	-----	Acetonitryl	25	38
4.	Cs ₂ CO ₃	-----	Acetonitryl	60	79
5.	Cs ₂ CO ₃	18-korona-6	THF	25	88
6.	Cs ₂ CO ₃	18-korona-6	Acetonitryl	25	72
7.	Cs ₂ CO ₃	18-korona-6	DCM	25	13
8.	Cs ₂ CO ₃	18-korona-6	Toluene	25	59
9.	Cs ₂ CO ₃	18-korona-6	DME	25	88
10.	CsHCO ₃	18-korona-6	THF	25	0
11.	K ₂ CO ₃	18-korona-6	THF	25	37
12.	K ₂ CO ₃	18-korona-6	THF	25	76
13.	K ₃ PO ₄	18-korona-6	THF	25	37

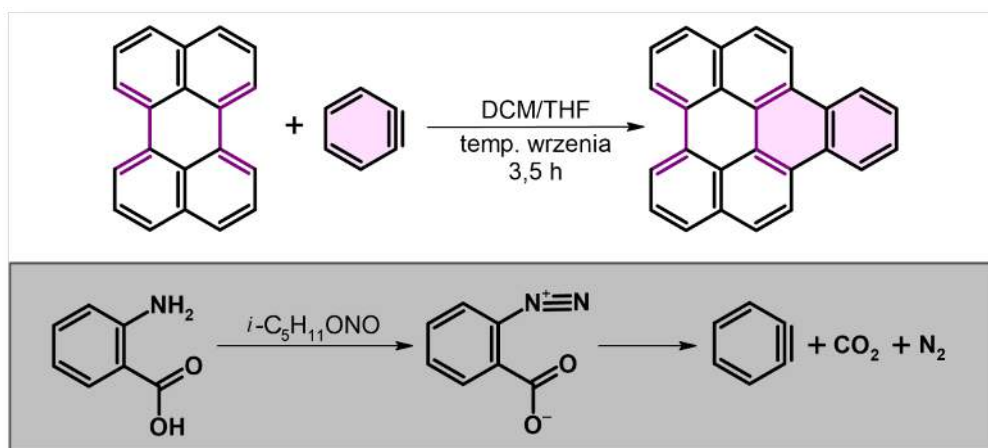
* Zastosowano 2 ekwiwalenty zasady.

** Zastosowano 2 ekwiwalenty dodatku.

*** Wydajność określana na podstawie analizy widma ¹H NMR

2.5.3.2.2. Cykloaddycja arynów do wnęki perylenu

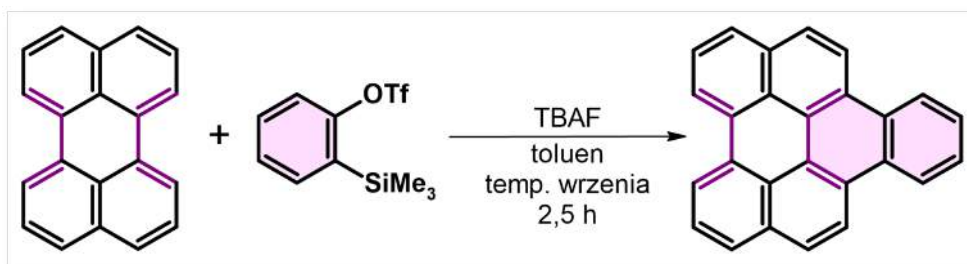
Gdy chodzi o reakcje cykloaddycji arynów do wnęki perylenu i jego pochodnych, pierwsze doniesienia literaturowe związane z tą tematyką pochodzą z 1966 roku, kiedy to Stork i Matsuda opatentowali syntezę nafto[1,2,3,4-*ghi*]peryleny, z wykorzystaniem 2-karboksylanu benzenodiazoniowego jako prekursora benzynu (schemat 19) [141]. Benzyn, ponieważ jest nietrwały, wytworzony został *in situ* z kwasu antranilowego i azotynu izoamylu, co przedstawiono na schemacie 19.



Schemat 19. Cykloaddycja benzynu do wnęki perylenu – benzyn generowany *in situ* z kwasu antranilowego i azotynu izoamylu [141].

Reakcję cykloaddycji do perylenu prowadzono w mieszaninie dichlorometanu z THF (4:1 v/v) w temperaturze wrzenia przez 3,5 godziny, stosując trzykrotny nadmiar molowy prekursora benzynu (w stosunku do perylenu). Całkowita konwersja perylenu wyniosła 64%, zaś wydajność końcowa (w przeliczeniu na konwersję) – 66%. Zmniejszając ilość prekursora benzynu do 1 równoważnika molowego, konwersja perylenu spadła do 30%, zaś wydajność produktu wyniosła 61% (w przeliczeniu na przereagowany perylen) [141]. Co warto podkreślić, uzyskany wynik stanowił ówczesnie fenomen – okazało się bowiem, iż możliwa jest aromatyzacja produktu bez konieczności zastosowania drastycznych warunków prowadzenia reakcji w postaci np. wysokowrzącego rozpuszczalnika czy dodania środka utleniającego.

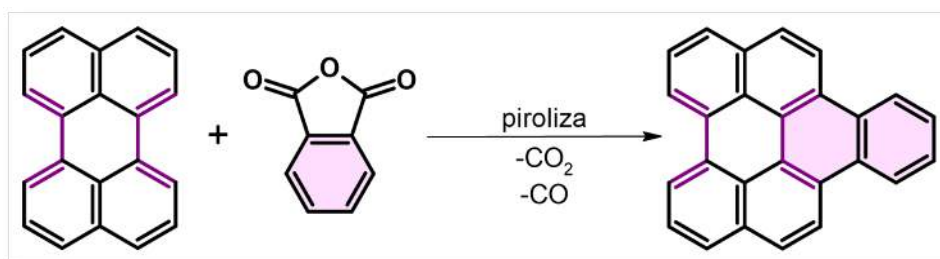
Dopiero 45 lat później, w roku 2011, Fort i Scott na łamach czasopisma *Tetrahedron Letters*, zreferowali syntezę nafto[1,2,3,4-*ghi*]peryleny, stosując prekursor Kobayashiego (20-krotny nadmiar molowy) w celu wygenerowania benzynu – schemat 20.



Schemat 20. Cykloaddycja benzynu do wnętrza perylenu – benzyn generowany *in situ* z triflattu *o*-(trimetylosililo)fenylu [90].

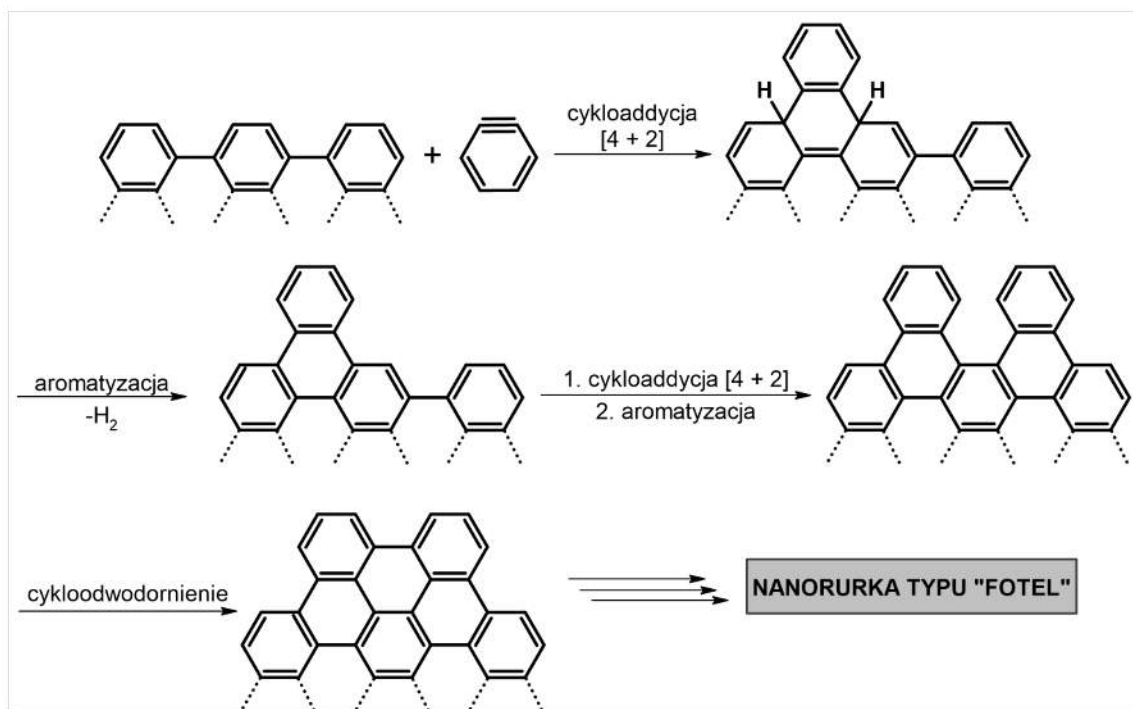
Jako źródło jonów fluorkowych autorom posłużył trójwodny TBAF (20-krotny nadmiar molowy w stosunku do perylenu), zaś jako rozpuszczalnik – bezwodny toluen. Prowadząc reakcję w temperaturze wrzenia przez 2,5 h, otrzymano oczekiwany produkt z wydajnością 45% [90].

W tej samej publikacji przedstawiona została po raz pierwszy bezrozpuszczalnikowa wersja cykloaddycji benzynu do WWA, ściślej – do perylenu. Celem naukowców było sprawdzenie, czy możliwe jest przyłączenie motywu arynowego do *bay region* perylenu w warunkach sprzyjających termicznemu odwodornieniu cykloadduktu (schemat 21).



Schemat 21. Cykloaddycja benzynu do wnętrza perylenu – benzyn generowany *in situ* poprzez pirolizę bezwodnika ftalowego [90].

Dienofil wytworzony został wskutek pirolizy bezwodnika ftalowego (10-krotny nadmiar molowy) – reakcja prowadzona była w fazie gazowej, w temperaturze wyższej niż 1000 °C, pod zmniejszonym ciśnieniem (poniżej 1 mmHg) do momentu całkowitego przesublimowania substratów. Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując jako eluent mieszaninę DCM z heksanem (1:9 v/v). Wydajność opisanej syntezy wyniosła zaledwie 4,8%, jednak autorzy rozpatrują tę metodę nie pod kątem efektywnej syntezy rozbudowanych WWA, lecz perspektywicznej strategii selektywnego wzrostu nanorurek węglowych typu „fotel” (jak zaznaczają Fort i Scott, metoda nie sprawdzi się dla nanorurek typu zygzak lub chiralnych) – schemat 22 [90].

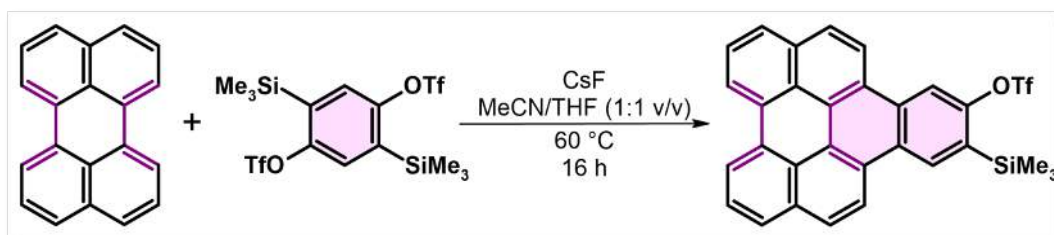


Schemat 22. Proponowany schemat wzrostu nanorurek węglowych typu „fotel” z wykorzystaniem sekwencji reakcji: cykloaddycja Dielsa Aldera – aromatyzacja – cykloodwodornienie. Opracowanie własne na podstawie: [90].

W 2019 roku Pavlyuk *et. al.* zaproponowali syntezę nafto[1,2,3,4-*ghi*]perylenu, generując benzyn z soli diazoniowej. Sól tę wytworzono w reakcji kwasu antranilowego z azotynem izoamylu. Prekursor benzynu poddano następnie cykloaddycji do perylenu (4 eq.) w obecności fluorku potasu (10 eq.) i 18-korona-6 (1 eq.). Reakcję prowadzono na dwa sposoby: 1) w temperaturze wrzenia toluenu przez godzinę (wydajność 77%); lub 2) w mieszaninie toluenu z 1,4-dioksanem w temperaturze wrzenia przez godzinę (wydajność 45%) [142]. W pracy opisana została również analogiczna cykloaddycja, w której rolę dienofila pełnił benzyn, zawierający dwa podstawniki metoksyłowe. Biorąc pod uwagę fakt, iż synteza składa się z dwóch etapów – konieczne jest uprzednie wytworzenie soli diazoniowej – końcowa sumaryczna wydajność spada o ponad 10%.

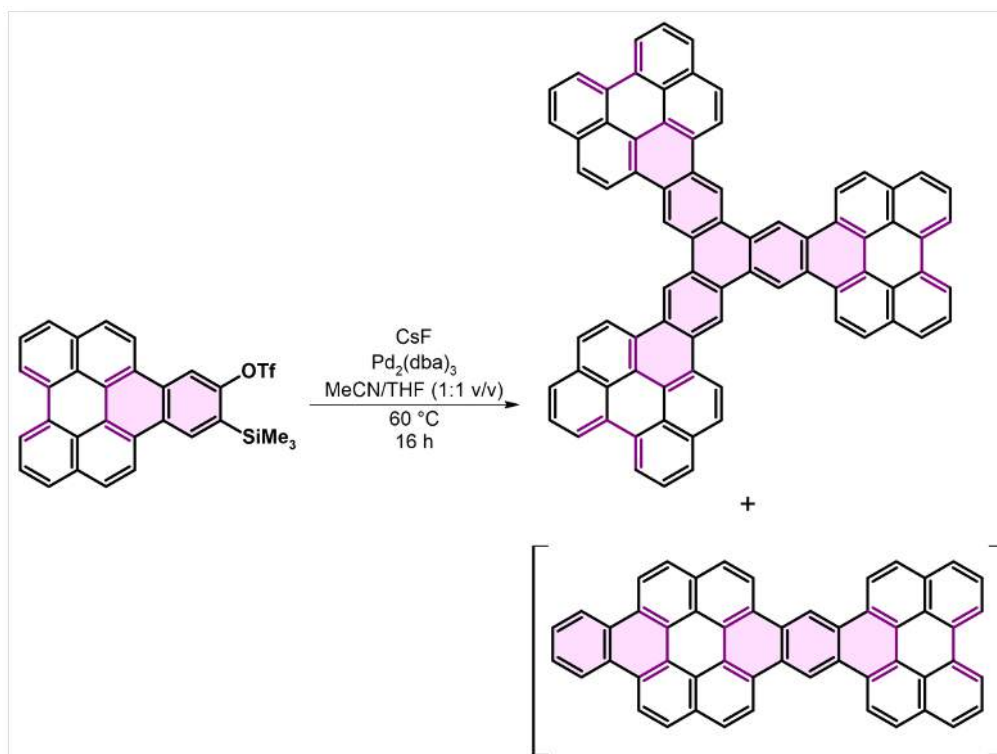
Bardziej efektywną metodę rozbudowy rdzenia perylenu o dodatkowe pierścienie aromatyczne w pozycji *bay* za pomocą arynów takich jak benzyn, 1,2-naftyn oraz 2,3-naftyn, wygenerowanych z odpowiednich triflatów, opisał nasz zespół badawczy [118, 143,144,145,146]. Procedury opracowane zostały w ramach niniejszej pracy doktorskiej i zostaną szczegółowo omówione w części badawczej. Opierając się na opracowanych dla perylenu metodach cykloaddycji arynów, w ramach pracy doktorskiej przeprowadzono także analogiczne reakcje z użyciem PTE jako dienów [147,148,149].

Na uwagę zasługuje również reakcja perylenu z prekursorem benzo-di-ynu tj. 2,5-bis(triflatu) 1,4-bis(trimetylosililo)fenylu (4 ekwiwalenty molowe), którą przeprowadził w 2014 roku Schuler wraz ze współpracownikami, opisując uzyskane wyniki w czasopiśmie *Angewandte Chemie*. Posługując się klasycznymi warunkami generowania aryenu, tj. CsF jako źródło jonów fluorkowych, mieszanina rozpuszczalników – acetonitryl z THF, temperatura prowadzenia reakcji równa 60 °C, czas 16 h, autorzy uzyskali pochodną benzo[ghi]peryleny z wydajnością 49% – schemat 23.



Schemat 23. Cykloaddycja benzo-di-ynu do perylenu.

Oczyszczanie produktu polegało na wykonaniu sączenia powstałej w czasie reakcji zawiesiny, z następczym przemyciem produktu za pomocą wody, metanolu oraz eteru dietylowego. Pochodna ta traktowana może być jako kolejny prekursor aryenu, dając tym samym szereg możliwości w kontekście syntezy nowych, bardziej rozbudowanych arenów. Jedną z tych możliwości, mianowicie reakcja katalizowanej palladem cyklotrimeryzacji typu [2 + 2 + 2], przedstawiona została w omawianej pracy. Stosując CsF oraz katalityczne ilości [Pd₂(dba)₃] (dba = dibenzylidenoaceton) otrzymano związek składający się z 22 pierścieni aromatycznych – nieznacznie rozpuszczalny w gorącym 1,2-dichlorobenzenu. Co warto podkreślić, reakcja może przebiegać także w wersji *one-pot*, tzn. wydzielenie powstającego w pierwszym etapie prekursora aryenu nie jest konieczne. W pracy, autorzy podkreślają ogromne znaczenie technik mikroskopii sił atomowych (AFM, ang. *atomic force microscopy*) w identyfikacji nierozpuszczalnych, bądź słabo rozpuszczających się rozbudowanych WWA, w tym m.in. otrzymanego produktu. Za pomocą AFM określono strukturę nie tylko uzyskanego cyklotrimery, lecz także drugiego produktu – dimeru złożonego z 15 pierścieni aromatycznych, powstającego prawdopodobnie w wyniku współbieżnej reakcji [4 + 2] (jego strukturę przedstawiono w nawiasie na schemacie 24) [150].



Schemat 24. Synteza nanografenu z wykorzystaniem reakcji cyklotrimeryzacji opartej na rdzeniu perylenowym prekursora arynu.

Niewątpliwie, Schuler *et al.*, dzięki przeprowadzonym eksperymentom, udowodnili jak ważną rolę pełnią reakcje z udziałem arynów w tworzeniu nanografenów z wykorzystaniem nieskomplikowanego podejścia typu *bottom-up*.

Poza reakcjami arynów z niepodstawionym perylenem, znane są także takie, w których dien stanowiły perylenodiimidy [92,151]. Cykloaddycja z arynami, w której udział brały PDI była przedmiotem badań dwóch grup badawczych – Nakamuro *et. al.* oraz Zink-Lorre *et al.* Reakcja ta to przykład cykloaddycji Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym.

Pierwszej z grup po przeprowadzeniu optymalizacji warunków prowadzenia reakcji udało się otrzymać mieszaninę mono- i diadduktu dla PDI zawierającego motyw mezytylowy. Najkorzystniejsze okazały się być następujące warunki: 2 eq. prekursora benzenu w postaci triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu, 5 eq. fluorku potasu, benzonitryl, 160 °C, 48 h, przy czym próba ich rozdzielenia okazała się być uciążliwa. Wydajność określona na podstawie analizy widma ¹H NMR wyniosła 63% dla monoadduktu (37% po oczyszczaniu) i 13% dla diadduktu (nie wyizolowano go w formie czystej). Obniżenie temperatury lub skrócenie czasu prowadzenia reakcji spowodowało zmniejszenie wydajności obu produktów. W przypadku zastosowania innego prekursora benzenu – soli diazoniowej, autorzy uzyskali wyłącznie

monocykloaddukt z wydajnością 24% (wydajność określono na podstawie widma NMR). Również zmiana źródła jonów fluorkowych na CsF bądź TBAT, a także zmiana rozpuszczalnika na acetonitryl, DMF lub toluen, nie wpłynęła korzystnie na wynik reakcji (w większości przypadków nie zaobserwowano powstawania produktów lub powstały one w śladowych ilościach). W tabeli 3 przedstawiono szczegóły przeprowadzonej przez zespół Nakamuro optymalizacji warunków dla cykloaddycji benzynu do pochodnej perylenodiimidu, zawierającej podstawniki mezytylowe – w pierwszym wierszu przedstawione zostały optymalne warunki opracowane dla opisywanej reakcji. Wytluszczonym drukiem zaznaczono każdorazowo parametry, które odbiegają od najbardziej korzystnych warunków [92].

Tabela 3. Poszukiwanie najbardziej korzystnych warunków prowadzenia reakcji cykloaddycji benzynu do pochodnej PDI [92].

Lp.	Warunki prowadzenia reakcji (temperatura/czas/źródło jonów F ⁻ (eq.)/ prekursor benzynu (eq.)/rozpuszczalnik)*	Wydajność monoadduktu*** [%]	Wydajność diadduktu*** [%]
1.	160 °C/48 h/ KF (5 eq.)/triflat* (2 eq.)/benzonitryl	63	13
2.	120 °C /48 h/ KF (5 eq.)/triflat* (2 eq.)/ benzonitryl	55	10
3.	160 °C/ 24 h / KF (5 eq.)/triflat* (2 eq.)/ benzonitryl	58	9
4.	160 °C/48 h/ KF (5 eq.)/triflat* (5 eq.) / benzonitryl	38	25
5.	160 °C/48 h/ KF (5 eq.)/ sól diazoniowa** (2 eq.)/benzonitryl	24	brak produktu
6.	160 °C/48 h/ KF (5 eq.)/triflat* (2 eq.)/ acetonitryl	śladowe ilości	brak produktu
7.	160 °C/48 h/ KF (5 eq.)/triflat* (2 eq.)/ DMF	brak produktu	brak produktu
8.	160 °C/48 h/ KF (5 eq.)/triflat* (2 eq.)/ toluen	brak produktu	brak produktu
9.	160 °C/48 h/ CsF (5 eq.)/triflat* (2 eq.)/benzonitryl	35	śladowe ilości
10.	160 °C/48 h/ TBAT (5 eq.)/triflat* (2 eq.)/benzonitryl	13	śladowe ilości

*triflat = triflat 2-(trimetylosililo)fenylu
 **sól diazoniowa = 2-karboksylan benzenodiazoniowy
 ***Wydajności określono na podstawie analizy widm ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej.

Z kolei zespół badawczy Zink-Lorre, przeprowadzając analogiczną reakcję cykloaddycji, otrzymał szereg nowych π -rozszerzonych pochodnych perylenodiimidów, zawierających podstawniki 1-heksyloheptylowe – ich wydajności wahały się od 18 do 70% (dla monoadduktu) oraz do 60% (dla diadduktów), w zależności od zastosowanych warunków. Jako prekursor

benzyny wykorzystywano sól diazoniową, generowaną *in situ* z kwasu antranilowego (najkorzystniej w ilości 50 ekwiwalentów molowych w stosunku do stosowanego PDI), lub triflat 2-(trimetylosililo)fenyłu.

Reakcję w obecności kwasu antranilowego prowadzono w temperaturze 70 °C przez 24 godziny, stosując jako rozpuszczalnik tetrahydrofuran. Monoaddukt oraz diaddukt wyizolowano w formie czystej z jednakowymi wydajnościami tj. 43%. W przypadku wydłużenia czasu prowadzenia reakcji do 36 godzin, w mieszaninie poreakcyjnej obserwowano więcej diadduktu (60%) niż monoadduktu (18%), natomiast skrócenie tego czasu skutkowało otrzymaniem większej ilości monoadduktu (65%) w stosunku do diadduktu (13%). Nie bez znaczenia była także ilość użytego rozpuszczalnika – dwukrotne zwiększenie jego objętości w znacznym stopniu zwiększyło wydajność monoadduktu (70%). Szczegóły poszukiwania jak najlepszych warunków dla tej reakcji przedstawiono w tabeli 4 poniżej [92].

Tabela 4. Cykloaddycja benzyny do PDI z zastosowaniem kwasu antranilowego - wyniki reakcji prowadzonej w różnych warunkach [92].

Lp.	Warunki prowadzenia reakcji (temperatura/czas/kwas antranilowy (eq.)/ objętość THF (ml))*	Wydajność monoadduktu** [%]	Wydajność diadduktu** [%]
1.	70 °C/24 h/ 50 eq./5 ml	43	43
2.	70 °C/24 h/ 5 eq. /5 ml	33	8
3.	70 °C/24 h/ 10 eq. /5 ml	40	4
4.	70 °C/24 h/ 15 eq. /5 ml	36	6
5.	70 °C/24 h/ 20 eq. /5 ml	37	12
6.	70 °C/24 h/ 50 eq./ 10 ml	70	10
7.	70 °C/ 36 h / 50 eq./5 ml	18	60
8.	70 °C/ 18 h / 50 eq./5 ml	65	13
9.	70 °C/ 12 h / 50 eq./5 ml	44	15
10.	70 °C/24 h/ 60 eq. /5 ml	37	41

* Do reakcji użyto 0,1 mmola pochodnej PDI
**Wydajności określono po wyizolowaniu produktów w formie czystej.

Grupa badawcza Zink-Lorre przeprowadziła także optymalizację warunków prowadzenia cykloaddycji benzyny do pochodnej PDI, stosując prekursor benzyny w postaci triflattu 2-(trimetylosililo)fenyłu. Pierwsza z zaproponowanych metod wykorzystuje jako źródło jonów fluorkowych fluorek cezu. Autorzy po przeprowadzeniu serii eksperymentów doszli do wniosku, że najbardziej korzystne jest zastosowanie pięciokrotnego nadmiaru molowego prekursora benzyny oraz dziesięciokrotnego nadmiaru molowego CsF w stosunku do PDI. Jako rozpuszczalnik zastosowano mieszaninę toluenu z acetonitrylem (1:1 v/v), a reakcję prowadzono przez 24 h w temperaturze 80 °C, uzyskując w ten sposób monoaddukt

z wydajnością 70% oraz diaddukt z wydajnością 28% (wydajności określone po wyizolowaniu produktów w formie czystej). Aby przetestować jaki wpływ ma podwyższenie temperatury na opisywaną reakcję, autorzy zmienili rozpuszczalnik na DMF – niestety ze względu na słabą rozpuszczalność reagentów, nie uzyskali oczekiwanych produktów. Brak acetonitrylu w środowisku reakcji połączony ze zmianą źródła jonów fluorkowych na TBAF skutkowało otrzymaniem wyłącznie produktu podstawionego w jednej wnęce z niską wydajnością (14%). Podobny efekt naukowcy uzyskali po zmianie układu reakcyjnego na następujący: THF + TBAF jako źródło F⁻, 70 °C, 24 h (monoaddukt otrzymano z zaledwie 10% wydajnością). Korzystne okazało się natomiast dodanie do wspomnianego układu reakcyjnego eteru koronowego w postaci 18-korona-6. Modyfikując ilości użytych reagentów, a także temperaturę oraz czas prowadzenia cykloaddycji, autorzy uzyskali szereg ciekawych wyników. Wybrane warunki wraz z uzyskanymi wydajnościami dla mono- oraz diadduktu zestawiono w tabeli 5 [151].

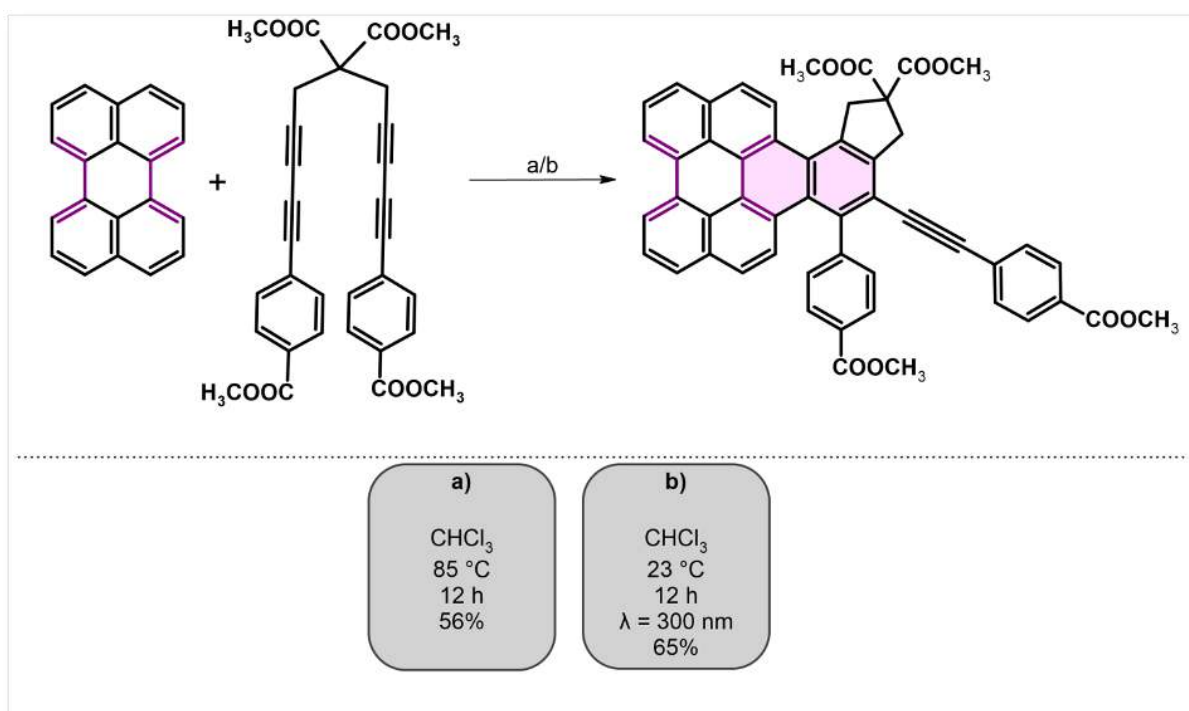
Tabela 5. Cykloaddycja benzynu do PDI z wykorzystaniem triflattu 2-(trimetylosililo)fenylu jako prekursora – wybrane warunki prowadzenia reakcji [151].

Lp.	Warunki prowadzenia reakcji (temperatura/czas/źródło jonów F ⁻ (eq.)/ prekursor benzynu (eq.)/rozpuszczalnik)	Wydajność monoadduktu* [%]	Wydajność diadduktu* [%]
1.	80 °C/24 h/ CsF (10 eq.)/ 5 eq./toluen+acetonitryl (1:1 v/v)	70	28
2.	80 °C/24 h/ CsF (12 eq.)/ 10 eq./toluen+acetonitryl (1:1 v/v)	24	57
3.	80 °C/24 h/ CsF (18 eq.)/ 15 eq./toluen+acetonitryl (1:1 v/v)	52	brak produktu
4.	150 °C/24 h/ CsF (10 eq.)/ 5 eq./DMF	brak produktu	brak produktu
5.	100 °C/24 h/ TBAF w 1M THF (10 eq.)/5 eq./toluene	14	brak produktu
6.	70 °C/24 h/ TBAF w 1M THF (10 eq.)/5 eq./THF	10	brak produktu
7.	70 °C/16 h/ CsF (4 eq.)/4 eq./THF + 18-korona-6 (16 eq.)	67	brak produktu
8.	70 °C/24 h/ CsF (4 eq.)/4 eq./THF + 18-korona-6 (16 eq.)	40	10
9.	70 °C/24 h/ CsF (12 eq.)/12 eq./THF + 18-korona-6 (48 eq.)	20	30
10.	70 °C/36 h/ CsF (12 eq.)/12 eq./THF + 18-korona-6 (48 eq.)	24	73

*Wydajności określono po wyizolowaniu produktów w formie czystej.

Na podstawie zamieszczonych w powyższej tabeli wyników, zauważyć można, iż wraz ze zwiększeniem liczby ekwiwalentów molowych prekursora benzynu, prawdopodobieństwo powstania di-cykloadduktu rośnie. Nie bez znaczenia jest także czas prowadzenia reakcji – wraz z jego wydłużeniem zwiększa się wydajność otrzymanego diadduktu, przy jednoczesnym zmniejszeniu wydajności monoadduktu (co wynika z mechanizmu reakcji). Wpierw bowiem zachodzi cykloaddycja [4 + 2] aryenu do wnęki pochodnej perylenu i następuje aromatyzacja uzyskanego produktu. Dopiero w dalszym kroku, do drugiej niezajętej wnęki przyłącza się kolejna cząsteczka aryenu i ponownie dochodzi do aromatyzacji, dzięki czemu uzyskuje się odpowiedni diaddukt.

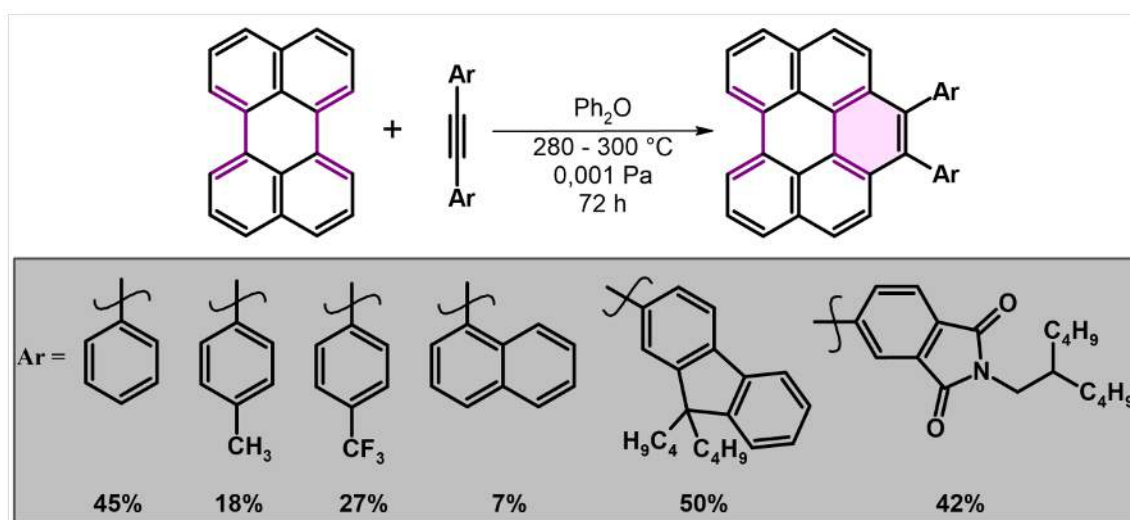
Na uwagę w kontekście rozszerzenia rdzenia perylenu zasługuje także reakcja typu heksadehydro–Dielsa–Aldera (HDDA). Otrzymywanie pochodnych nafto[*ghi*]peryleny we wspomnianej reakcji przedstawił Hoyer *et al.* [152,153]. Pochodne benzynu (dienofila) generowane są *in situ* poprzez termiczną lub też fotochemiczną cykloizomeryzację tetraynów. Przykładową reakcję HDDA wraz z warunkami jej prowadzenia zilustrowano na schemacie 25.



Schemat 25. Zastosowanie reakcji HDDA w wariacie termicznym oraz fotochemicznych do rozszerzenia perylenu w pozycji bay [152,153].

2.5.3.3. Cykloaddycja innych dienofili zawierających wiązania $C\equiv C$

Grupa badawcza promotora niniejszej pracy – Prof. Krompca – zastosowała szereg różnych diaryloacetylenów w celu uzyskania odpowiednich 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów [118,154,155]. Pomimo wysokiej wartości energii aktywacji obliczonej dla reakcji modelowej, tj. cykloaddycji [4 + 2] difenyloacetyleny do perylenu, po optymalizacji warunków prowadzenia tej reakcji badaczom udało się otrzymać kilkanaście nowych pochodnych benzo[ghi]peryleny – schemat 26.



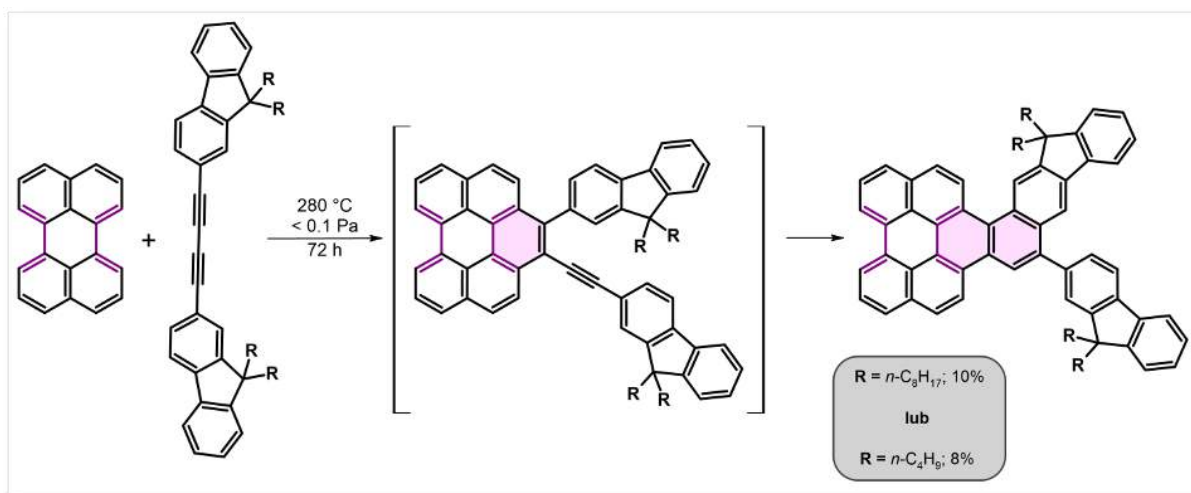
Schemat 26. Cykloaddycja diaryloacetylenów do bay region perylenu wraz z przykładowymi podstawnikami aryłowymi [118].

W zależności od rodzaju podstawnika aryłowego w cząsteczce acetyleny, reakcję prowadzi się w zakresie temperatur od 280 do 300 °C pod zmniejszonym ciśnieniem (< 0,01 Pa) przez 72 h, w szczelnie zamkniętej szklanej ampule. Tak znaczne obniżenie ciśnienia miało na celu usunięcie tlenu (z zatopionej ampule), który mógłby katalizować polimeryzację, szczególnie dienofili. Rolę rozpuszczalnika pełnić może eter difenyłowy bądź nadmiar stopionego perylenu.

Obecnie trwają dalsze badania nad możliwością zastosowania opisywanej reakcji w syntezie nowych funkcjonalizowanych nanografenów, w tym m.in. pochodnych PDI czy też bisantenu [156,157,158,159,160,161,162,163,164].

Co więcej, grupa Prof. Krompca pracuje nad nie mającą precedensu w literaturze naukowej reakcją pomiędzy perylenem/jego pochodnymi a 1,4-diarylo-1,3-butadienami. Jest to reakcja typu domino, złożona z dwóch etapów. W etapie pierwszym 1,4-diarylo-1,3-butadien reaguje z perylenem w sposób analogiczny jak to ma miejsce w przypadku cykloaddycji

diaryloacetylenów – tylko jedno z wiązań potrójnych ulega reakcji. Drugim etapem jest cykloaromatyzacja, co przedstawiono na schemacie 27.



Schemat 27. Tandem cykloaddycja-cykloaromatyzacja – od peryleny do π -rozszerzonych WWA.

2.6. Obliczenia kwantowo-chemiczne DFT w chemii perylenów

We współczesnej chemii organicznej, obliczenia kwantowo-chemiczne zdają się jawić jako nieodłączny element wspierający syntezę, umożliwiający projektowanie struktur chemicznych o pożądanych właściwościach. Rosnąca moc obliczeniowa komputerów pozwala na badanie coraz bardziej złożonych struktur, co otwiera nowe możliwości w projektowaniu oraz analizie nowych materiałów organicznych. Obliczenia DFT pozwalają na stosunkowo precyzyjną optymalizację geometrii cząsteczek, dzięki czemu można przewidzieć długości wiązań, kąty pomiędzy nimi i inne parametry strukturalne. Ponadto obliczenia takie umożliwiają wyznaczenie szeregu różnych istotnych parametrów, w tym m. in. barier energetycznych planowanych reakcji, energii orbitali granicznych HOMO/LUMO, potencjałów jonizacji, a także właściwości spektroskopowych. Wyniki takich obliczeń pozwalają zatem na lepsze zrozumienie relacji pomiędzy strukturą a właściwościami danej cząsteczki, jak również ograniczenie ewentualnych niepowodzeń w pracy laboratoryjnej, związanych m.in. z nieodpowiednim doбором warunków prowadzenia reakcji (np. zbyt niska temperatura – gdy wyznaczone bariery energetyczne są bardzo wysokie) czy też w ogóle zaniechanie ich prowadzenia np. w przypadku, gdy uzyskane wyniki nie odpowiadają potencjalnym zastosowaniom projektowanych cząsteczek ściśle określonym przez badaczy.

Odnosząc się ściśle do tematyki niniejszej dysertacji, poniżej przedstawione zostaną wyniki obliczeń DFT opisane w literaturze naukowej, których przedmiotem są reakcje cykloaddycji do perylenu i jego pochodnych.

W 2009 roku Fort i współpracownicy opisali po raz pierwszy wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych DFT związane z reakcją cykloaddycji do pozycji *bay* wybranych policyklicznych węglowodorów aromatycznych, w tym m.in. perylenu, jak również fenantrenu, bisantenu oraz tetrabenzokoronenu. Korzystając z funkcjonału B3LYP oraz bazy funkcyjnej 6-31G*, autorzy przeprowadzili obliczenia energii aktywacji dla reakcji cykloaddycji acetyleny do wspomnianych WWA. Jak się okazało, energia ta jest tym mniejsza, im bardziej rozbudowany jest WWA, zatem w przypadku opisywanych badań, maleje ona w kolejności: fenantren – perylen – bisanten – tetrabenzokoronen. Wynika to z faktu, iż w tej samej kolejności maleją energie stabilizacji aromatycznej (ASE, ang. *aromatic stabilization energy*) terminalnych pierścieni benzenu. W celu eksperymentalnego potwierdzenia uzyskanych wyników, Fort *et al.* przeprowadzili reakcje cykloaddycji 7,14-dimezytylobisantenu oraz perylenu z acetylenodikarboksylenem dietylu. W wyniku reakcji z pochodną bisantenu, prowadzonej przez 24 h w temperaturze 120 °C, uzyskano mieszaninę aromatycznego mono- i dicykloadduktu, zaś konwersja substratu wyniosła 100%. Z kolei dla perylenu, mimo wydłużenia czasu prowadzenia reakcji do 72 h i zastosowania wyższej temperatury tj. 150 °C, konwersja substratu wyniosła mniej niż 50%, przy czym zaobserwowano powstawanie wyłącznie monocykloadduktu. Próba zastosowania jednakowych warunków prowadzenia obu reakcji (22 h, 100 °C) poskutkowało otrzymaniem produktu wyłącznie w przypadku bardziej rozbudowanego WWA, mianowicie pochodnej bisantenu (uzyskano monoaddukt). Rezultaty wykonanych eksperymentów jednoznacznie potwierdzają słuszność uzyskanych poprzez obliczenia DFT wyników [112].

Obliczenia DFT były pomocne także w przypadku prowadzonej przez Forta i Scotta benzanulacji WWA z użyciem prekursorów acetyleny w postaci nitroetenu oraz sulfotlenku fenylowinylu. Mianowicie, za ich pomocą (stosując zestaw obliczeniowy B3LYP/6-31G*) autorzy byli w stanie określić reaktywność wymienionych dienofili etylenowych w reakcjach cykloaddycji Dielsa–Aldera. Wyniki obliczeń wskazują, że w przypadku cykloaddycji do perylenu, szybkość reakcji z użyciem nitroetenu jest o ok. 10^4 razy większa niż dla sulfotlenku fenylowinylu, zaś energia aktywacji jest o 8,8 kcal/mol niższa, co także okazało się zbieżne z przeprowadzonymi eksperymentami.

Obliczenia kwantowo-chemiczne stanowią także ważny element badań w zespole Prof. Krompca. Nie bez znaczenia okazały się być wyniki obliczeń DFT (B3LYP/def2-TZVP) związane z cykloaddycją związków typu $R-C\equiv C-R$ do perylenu oraz jego pochodnych zawierających w pozycjach 3, 4, 9 i 10 podstawniki elektronodonorowe (NH_2) oraz elektronoakceptorowe (NO_2). Okazało się bowiem, że energia aktywacji tych reakcji jest zależna głównie od rodzaju użytego dienofila, zaś struktura pochodnej perylenu stanowiącej dien nie gra tutaj znaczącej roli [118]. Wyniki przeprowadzonych obliczeń były kluczowe w planowaniu warunków reakcji cykloaddycji acetylenów do perylenu i jego pochodnych. Gdy chodzi o porównanie reaktywności perylenu oraz bardziej rozbudowanych WWA, mianowicie benzo[ghi]perylen oraz bisantenu, obliczenia przeprowadzone w naszym zespole wykazały, że energia aktywacji cykloaddycji D–A difenyloacetyleno do wymienionych WWA rośnie w szeregu: bisanten (29 kcal/mol) < perylen (35 kcal/mol) < benzo[ghi]perylen (47 kcal/mol).

Dwie grupy badawcze, które w 2019 roku niezależnie opublikowały prace związane z reakcją cykloaddycji arynów do pochodnych PDI, także wspomagały się wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych [92,152]. Nakamuro *et al.*, opierając się na wynikach obliczeń DFT (B3LYP/6-31G(d)), zasugerowali, że reakcja APEX zachodząca pomiędzy benzynem a PDI przebiega prawdopodobnie zgodnie z mechanizmem reakcji Dielsa–Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym [92]. Z kolei zespół Zink-Lorre, przeprowadzając szczegółową analizę teoretyczną z wykorzystaniem obliczeń DFT wykazał, że rozszerzenie rdzenia aromatycznego w PDI ma znaczący wpływ na właściwości optoelektronowe, jak również redoksove otrzymanych związków. Wytworzenie jednego dodatkowego wiązania C=C w pozycji *bay* pochodnej PDI zwiększa przerwę energetyczną HOMO–LUMO w stosunku do niepodstawionego PDI, co powoduje hipsokromowe przesunięcie pasm absorpcji (następuje stabilizacja orbitalu HOMO i destabilizacja orbitalu LUMO). Dalsze rozszerzanie rdzenia o kolejną jednostkę benzenu (prowadzące do powstanie pochodnej nafto[ghi]perylenodiimidu) daje podobny rezultat – zwiększenie przerwy HOMO–LUMO w stosunku do substratu, a co za tym idzie – hipsokromowe przesunięcie pasm absorpcji oraz emisji. Dopiero trzeci dodatkowy pierścień aromatyczny wstawiony w pozycję zatoki (utworzenie odpowiedniej pochodnej antraceno[ghi]perylenodiimidu) skutkuje zmniejszeniem przerwy energetycznej HOMO–LUMO ze względu na wzrost efektywnej długości sprzężenia cząsteczki i destabilizację orbitalu HOMO. Uzyskane wyniki doskonale korelują z danymi uzyskanymi przez autorów w wyniku przeprowadzenia eksperymentów [151].

Omówione powyżej przykłady pokazują jak istotną rolę odgrywają obliczenia teoretyczne w kontekście planowania i prowadzenia syntez laboratoryjnych.

3. Część badawcza

3.1. Wprowadzenie

Niniejszy rozdział dysertacji poświęcony został omówieniu wyników przeprowadzonych badań. Jak przedstawiłam w rozdziale zatytułowanym „Cel i zakres pracy”, badania własne obejmowały syntezę nowych π -rozszerzonych pochodnych perylenu oraz innych związków opartych na jego strukturze – w tym m.in. benzo[*ghi*]perylenów, 3,10-di(aryloamino)peryleny, a także perylenotetraestrów (PTE). Jako podstawową reakcję służącą rozbudowie rdzenia perylenu w pozycji zatoki (ang. *bay region*) zastosowałam cykloaddycję Dielsa-Aldera (CDA). Niemal wszystkie półprodukty (za wyjątkiem substratów do syntezy związków **BK2** i **BK3**) otrzymałam samodzielnie. Widma absorpcyjne i emisyjne zarejestrowałam samodzielnie. Pomiary termogravimetryczne oraz DSC wykonał dr Sławomir Maślanka. W celu lepszego zrozumienia relacji pomiędzy strukturą a właściwościami otrzymanych pochodnych perylenu, przeprowadziłam i zinterpretowałam obliczenia DFT i TD-TDF (B3LYP/6-31G(d,p)). Z kolei obliczenia kwantowo-chemiczne związane z barierami energetycznymi reakcji CDA wykonał prof. dr hab. Piotr Lodowski.

W podrozdziale 3.2. opisane zostały szczegółowo eksperymenty, mające na celu dobór najkorzystniejszych warunków generowania arynów *in situ* w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera benzynu do perylenu. Najbardziej efektywne warunki wykorzystałam do syntezy innych π -rozszerzonych pochodnych perylenu, mianowicie antraceno[*ghi*]peryleny oraz fenantro[*ghi*]peryleny.

Kolejny podrozdział poświęcony jest opracowaniu warunków acetylenodikarboksylianów dialkylowych do perylenu.

Następnie opisałam cykloaddycję Dielsa-Aldera arynów do benzo[*ghi*]peryleny wraz z opracowaniem warunków jej prowadzenia.

Podrozdział 3.5. dotyczy cykloaddycji Dielsa-Aldera do pochodnej perylenu zawierającej w pozycjach *peri* motyw di(arylo)aminy. Składa się on z kilku paragrafów omawiających takie zagadnienia jak: synteza substratów tj. pochodnych 3-aminoperylenu, bromowanie 3-di(*p-tert*-butylofenylo)aminoperylenu wraz z rozwiązaniem problemu regioselektywności tej reakcji, synteza 3,10-bis[(di(*p-tert*-butylofenylo)amino]peryleny oraz cykloaddycja szeregu różnych dienofili do tego ostatniego. Rolę dienofili w reakcjach cykloaddycji pełniły: benzyn, 2,3-naftyn, 1,2-naftyn, acetylenodikarboksylian dimetylu oraz *N*-fenylotriazolinodion.

Podrozdział 3.6. obejmuje zagadnienie cykloaddycji Dielsa-Aldera do perylenotrykarboksylanów tetraalkilowych, w tym otrzymywanie dienów, a także opis doboru korzystnych warunków prowadzenia wybranych cykloaddycji.

Dla większości pochodnych opisane zostały podstawowe właściwości optyczne (absorpcyjne i luminescencyjne). Dodatkowo, w każdym podrozdziale przeprowadzona została szczegółowa analiza wyników obliczeń kwantowo-chemicznych DFT i TD-DFT.

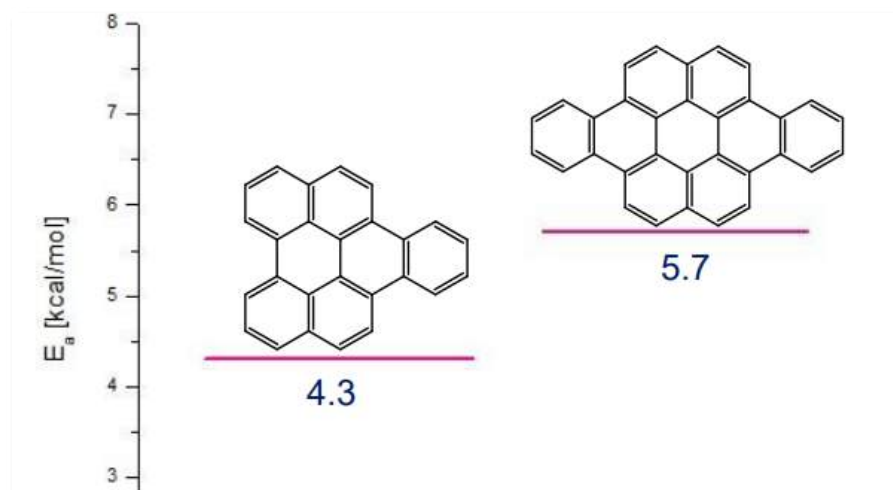
3.2. Cykloaddycja arynów do perylenu

Pierwszym zagadnieniem, którego podjęłam się w ramach pracy laboratoryjnej było opracowanie najbardziej korzystnych warunków generowania arynów z odpowiednich prekursorów Kobayashiego, w odniesieniu do reakcji cykloaddycji [4 + 2] do niepodstawionego perylenu. Jako reakcję modelową wybrałam cykloaddycję D–A z użyciem triflattu *o*-(trimetylosililo)fenylu – prekursora benzynu. Jak wspomniałam w części literaturowej, reakcja ta przebiega dwuetapowo tj. wpierw zachodzi cykloaddycja (etap limitujący szybkość reakcji), następnie zaś aromatyzacja – schemat 28. Cykloaddycja benzynu do perylenu nie wymaga stosowania dodatkowego środka utleniającego w celu uzyskania produktu aromatycznego. Rearomatyzacja zachodzi wskutek odwodornienia cykloadduktu za pomocą nadmiarowo użytego prekursora benzynu.



Schemat 28. Sekwencja reakcji: cykloaddycja benzynu do perylenu – rearomatyzacja.

Jak pokazują przeprowadzone w naszym Zespole obliczenia, energia aktywacji cykloaddycji D–A benzynu do perylenu wynosi 4,3 kcal/mol. Z kolei E_a dla cykloaddycji zachodzącej do drugiej ze wnęk jest równa 5,7 kcal/mol – rysunek 12. Przy czym podkreślić należy, że podstawienie w drugiej wnęce może zajść dopiero wówczas, gdy zajdzie sekwencja reakcji cykloaddycja–aromatyzacja do jednej wnęki. Oznacza to, że najpierw powstaje nafto[1,2,3,4-*ghi*]perylen, a ewentualnie w kolejnym kroku nastąpić może podstawienie w jego *bay region*. Jednakże, zarówno doniesienia literaturowe jak i szereg przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów związanych z niniejszym zagadnieniem, pokazują, iż w wyniku tego rodzaju cykloaddycji nie obserwuje się powstawania dicykloadduktu.

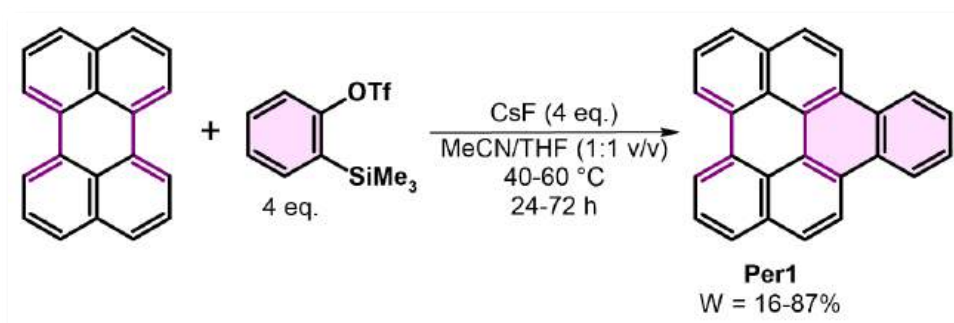


Rysunek 12. Wykres energii aktywacji reakcji cykloaddycji benzynu do perylenu. (B3LYP/def2-TZVP).

Po dokonaniu przeglądu literaturowego, wyselekcjonowałam potencjalnie korzystne układy reakcyjne wykorzystywane do wytwarzania *in situ* benzynu zgodnie z tzw. protokołem Kobayashiego. Oprócz perylenu (dienu) i prekursora benzynu, stanowiącego dienofil, w opisywanej reakcji cykloaddycji konieczne jest użycie źródła jonów fluorkowych (CsF, KF, TBAF, bądź mieszanina KF z TBAF lub z 18-korona-6) oraz odpowiedniego rozpuszczalnika – wśród najczęściej stosowanych wyróżnić można przede wszystkim THF lub jego mieszaninę z acetonitrylem. Rozpuszczalnik doбираłam, kierując się teorią twardych i miękkich kwasów i zasad (HSAB, ang. *hard and soft acids and bases*), uwzględniając przy tym rodzaj użytego fluorku. W przypadku CsF, zgodnie z HSAB kationy Cs^+ , będące miękkimi kwasami, reagują chętniej z miękkimi zasadami, więc uzasadniony jest tutaj wybór acetonitrylu jako rozpuszczalnika (azot stanowi średnio miękki donor). Co więcej, jak opisałam w części literaturowej (podrozdział 2.5.3.2.1.), powstający jako produkt uboczny podczas generowania benzynu triflat cezu bardzo dobrze rozpuszcza się w acetonitrylu. Jednakże, biorąc pod uwagę ograniczoną rozpuszczalność perylenu w acetonitrylu, postanowiłam zastosować mieszaninę tego rozpuszczalnika z THF, w którym perylen rozpuszcza się zdecydowanie lepiej – na co wskazują także opisane w literaturze przykłady analogicznych cykloaddycji.

Zmieniając parametry takie jak temperatura i czas prowadzenia reakcji, jak również proporcje molowe reagentów oraz rodzaj źródła jonów fluorkowych, uzyskałam szereg wyników, spośród których najbardziej korzystne tj. dające produkt końcowy – nafto[ghi]perylen – z najwyższymi wydajnościami, zostały opatentowane. W oparciu o nie, zsyntezowałam również bardziej rozbudowane w pozycji *bay* pochodne perylenu, mianowicie antraceno[ghi]perylen oraz fenantro[ghi]perylen.

Fluorek cezu stanowił pierwsze, spośród testowanych w omawianej reakcji, źródło jonów fluorkowych użytych do wygenerowania *in situ* benzynu (z zastosowaniem odpowiedniego triflatu jako prekursora). Jako rozpuszczalnik stosowałam każdorazowo mieszaninę złożoną z jednakowych objętości acetonitrylu i THF. Zmiennymi parametrami były temperatura oraz czas prowadzenia reakcji, co przedstawiłam ogólnikowo na schemacie 29. Nafto[ghi]perylen (**Per1**) otrzymałam z wydajnościami mieszczącymi się w przedziale od 16 do 87%. W dalszych fragmentach niniejszego paragrafu szczegółowo przedstawione i skomentowane zostaną przeprowadzone przeze mnie reakcje.



Schemat 29. Cykloaddycja benzynu do perylenu – układ reakcyjny składający się z CsF, MeCN oraz THF.

Posiłkując się publikacją, w której opisano cykloaddycję D–A benzo-di-ynu do wnęki perylenu, w pierwszej kolejności przeprowadziłam analogiczną reakcję z benzynem. W tym celu perylen (1 mmol) oraz 4-krotny równoważnik molowy fluorku cezu, a także mieszaninę składającą się z równych objętości tetrahydrofuranu z acetonitrylem (po 5 ml) nasyciłam argonem i ogrzałam do temperatury 60 °C. Kolejno wkropliłam 4-krotny nadmiar (molowo) prekursora benzynu tj. triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu. Zastosowanie 4-krotnego nadmiaru molowego arynu umożliwia nie tylko przeprowadzenie procesu cykloaddycji, ale także aromatyzację powstałego cykloadduktu poprzez eliminację wodoru. Reakcję prowadziłam przez 24 godziny, po czym surowy produkt, który wytrącił się w postaci jasnożółtego ciała stałego, odsączyłam, a stałą pozostałość przemyłam pentanem – w celu usunięcia pozostałości prekursora benzynu – oraz wodą destylowaną, by wymyć ewentualne pozostałości fluorku cezu. W ostatnim kroku przeprowadziłam proces próżniowej sublimacji pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg, oddzielając tym samym nieprzereagowany perylen od oczekiwanego produktu. Ten ostatni przemyłam dodatkowo niewielką ilością eteru dietylowego, otrzymując nafto[ghi]perylen w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 87% (fotografia 1).



Fotografia 1. Postać otrzymanego nafto[ghi]peryleny. Po lewej: w ciele stałym, po prawej: w roztworze CH_2Cl_2 po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm.

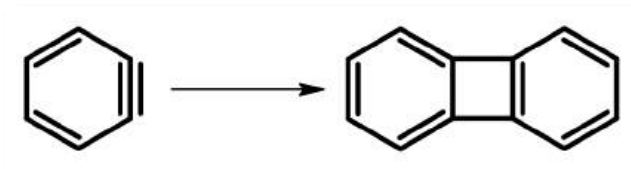
Odzyskany ilościowo na drodze sublimacji perylen (fotografia 2), po standardowym oczyszczaniu za pomocą krystalizacji z toluenu, wykorzystałam w kolejnych reakcjach.



Fotografia 2. Sublimacja próżniowa peryleny.

Istotne jest, by dodawany do reakcji fluorek cezu uprzednio wysuszyć – nawet śladowe ilości wody powodują bowiem znaczny spadek wydajności reakcji. Skuteczne jest także dodanie do reakcji sit molekularnych 4 Å.

Ponadto, przez wzgląd na dużą reaktywność benzynu, korzystne jest stopniowe wkraplanie prekursora benzynu, zamiast podania go w jednej porcji. Takie podejście minimalizuje ryzyko powstawania produktów ubocznych np. bifenyleny, tworzącego się w wyniku dimeryzacji benzynu (schemat 30).



Schemat 30. Tworzenie bifenylenu w wyniku dimeryzacji benzenu.

Druga próba, którą wykonałam polegała na wydłużeniu czasu prowadzenia reakcji do 72 h. W jej wyniku wydajność reakcji nieznacznie spadła (do 84%). Z jednakową wydajnością otrzymałam produkt, prowadząc reakcję przez 48 h w temperaturze 50 °C. Jednak, co najbardziej istotne, dwu- lub trzykrotne wydłużenie czasu prowadzenia reakcji, nie spowodowało znaczących różnic w wydajności, zatem z ekonomicznego punktu widzenia nie jest korzystne. Podobnie, podniesienie temperatury prowadzenia reakcji do 80 °C, przy zachowaniu pozostałych parametrów i proporcji molowych jak w opisanej wyjściowo procedurze, poskutkowało nieznacznym spadkiem wydajności.

Z kolei w wyniku obniżenia temperatury do 40 °C, produkt otrzymałam z zaledwie 16% wydajnością (na podstawie widma ^1H NMR można było stwierdzić, iż w mieszaninie poreakcyjnej znajduje się ok. 80% nieprzereagowanego perylenu – zbyt niska temperatura znacznie obniża zatem konwersję substratu). Na skutek wydłużenia czasu prowadzenia reakcji prowadzonej w 40 °C – do 72 h, wydajność reakcji wzrosła do 60%.

Spośród reakcji z zastosowaniem CsF jako źródła jonów fluorkowych oraz równoobjętościowej mieszaniny THF z acetonitrylem, najbardziej korzystne okazały się więc warunki zaproponowane jako pierwsze tj. cykloadycja prowadzona w temperaturze 60 °C przez 24 h – tabela 6. Metoda ta stała się przedmiotem patentu PL238682B1 – „Sposób otrzymywania nafto-, antraceno- i fenantro[1,2,3,4-ghi]perylen” (A. Kurpanik (50%), S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, J. Łucka) [145].

Tabela 6. Dobór wybranych parametrów prowadzenia reakcji cykloaddycji benzynu do bay region perylenu – metoda 1.

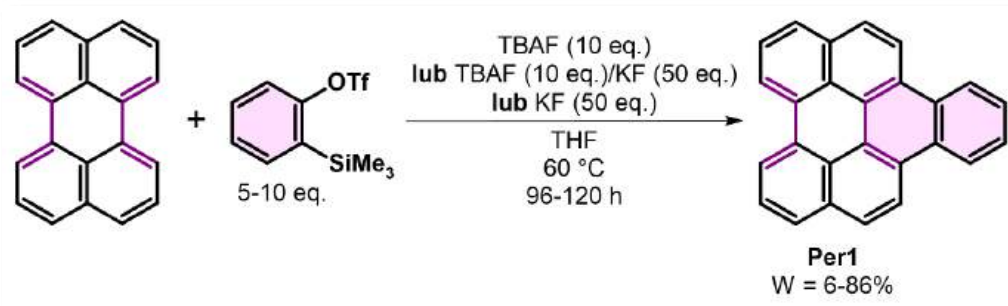
Stosunek molowy substratów*	Rozpuszczalnik (stosunek v/v)	Temperatura [°C]	Czas [h]	Wydajność reakcji [%]
1:4:4	THF + MeCN (1:1)	60	24	87
1:4:4	THF + MeCN (1:1)	60	72	84
1:4:4	THF + MeCN (1:1)	50	48	78
1:4:4	THF + MeCN (1:1)	50	72	73
1:4:4	THF + MeCN (1:1)	80	24	82
1:4:4	THF + MeCN (1:1)	40	24	16
1:4:4	THF + MeCN (1:1)	40	48	43
1:4:4	THF + MeCN (1:1)	40	72	60

* Do reakcji zastosowałam każdorazowo 1 mmol perylenu,

Prekursor benzynu – triflat 2-(trimetylosililo)fenylu oraz CsF jako źródło jonów fluorkowych. Wszystkie reakcje prowadziłam w atmosferze gazu obojętnego.

Kolorem różowym zaznaczyłam najbardziej korzystne warunki prowadzenia reakcji.

Następną próbę przeprowadziłam, zmieniając źródło jonów fluorkowych z CsF na katalizator przeniesienia międzyfazowego – fluorek tetrabutylamoniowy (TBAF), który stosowali w swoich badaniach Fort i Scott [90] – schemat 31.



Schemat 31. Cykloaddycja benzynu do perylenu – układ reakcyjny składający się z TBAF i/lub KF oraz THF.

W literaturze naukowej obejmującej zagadnienie generowania benzynu z użyciem TBAF, najczęściej pojawiają się informacje sugerujące konieczność użycia od 1 do 2 równoważników molowych TBAF w stosunku do prekursora benzynu [165]. Opierając się na tych danych, a zarazem uwzględniając, że korzystne jest zastosowanie co najmniej 5-krotnego nadmiaru molowego prekursora benzynu w stosunku do dienu [166], ostatecznie zdecydowałam się na wybór następującego układu reakcyjnego: perylen + prekursor benzynu (5 eq.) + TBAF (10 eq.), przy czym rolę rozpuszczalnika pełnił wyłącznie THF. Zważywszy na fakt, iż temperatura 60 °C okazała się być najbardziej optymalna w opisywanej poprzednio metodzie, postanowiłam zastosować ją również w niniejszej próbie cykloaddycji. Monitorując przebieg reakcji za pomocą techniki TLC co 12 godzin, dopiero po 4 dobach na płytce TLC zaobserwować można było tworzenie się produktu reakcji. Po 120 h, nie zauważając znacznego postępu, reakcję przerwałam, a wydzielony produkt oczyściłam poprzez przemywanie wodą oraz pentanem. Wydajność reakcji wyniosła niespełna 8%. Zwiększając dwukrotnie ilość triflatu (do 10 ekwiwalentów), wydajność wzrosła jedynie nieznacznie, mianowicie do 12%. Kluczowe okazało się dodanie do układu drugiego źródła F⁻ w postaci fluorku potasu (50-krotny nadmiar molowy w przeliczeniu na użyty perylen). Po 120 h prowadzenia reakcji w 60 °C, produkt wydzieliłam i oczyściłam jak poprzednio, uzyskując 86% wydajność. Opisana metoda została opatentowana – patent nr PL238681B1 pt. „Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny” (A. Kurpanik (65%), S. Krompiec, J Łucka) [143]. Skrócenie czasu prowadzenia reakcji, nawet o jedną dobę, prowadzi do zmniejszenia wydajności o ok. 13%. Na niekorzyść wpływa również użycie mniejszej ilości prekursora benzynu. W wyniku próby z dwukrotnie mniejszą ilością triflatu (5 eq.) otrzymałam czysty produkt z wydajnością 34%. Niepowodzeniem zakończyła się opisana w patencie próba cykloaddycji, jednak z pominięciem TBAF – wydajność wyizolowanego nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny wyniosła zaledwie 4%. Rola TBAF jest jasna – chodzi o rozpuszczalność anionu fluorkowego i wynika zapewne z jego

wpływu na równowagę fluorek-triflat. Im więcej fluorku, tym efektywniej triflat potasu jest usuwany z reakcji, co sprzyja generowaniu arynu. Uzyskane wyniki zestawiałam w tabeli 7 poniżej.

Tabela 7. Dobór wybranych parametrów prowadzenia reakcji cykloaddycji benzynu do bay region perylenu – metoda 2.

Stosunek molowy substratów*	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas [h]	Wydajność reakcji [%]
1:5:10 ^a	THF	60	120	8
1:10:10 ^a	THF	60	120	12
1:10:10:50 ^b	THF	60	120	86
1:10:10:50 ^b	THF	60	96	73
1:5:10:50 ^b	THF	60	120	34
1:10:50 ^c	THF	60	120	4

Do reakcji zastosowałam każdorazowo 1 mmol perylenu.

* Substraty wymienione zostały w następującej kolejności:

^aperylen : prekursor benzynu : TBAF

^bperylen : prekursor benzynu : TBAF : KF

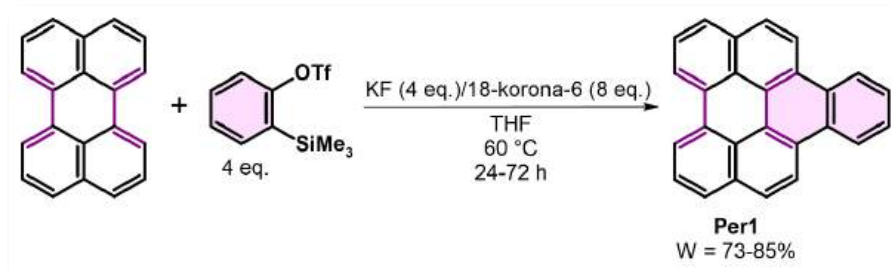
^cperylen : prekursor benzynu : KF

prekursor benzynu – triflat 2-(trimetylosililo)fenylu

Wszystkie reakcje prowadzone były w atmosferze gazu obojętnego.

Kolorem różowym zaznaczyłam najbardziej korzystne warunki prowadzenia reakcji.

Korzystną metodą generowania benzynu *in situ* w reakcji cykloaddycji do perylenu, która również została opatentowana przez zespół Prof. Krompca (z moim głównym udziałem), jest zastosowanie KF z dodatkiem eteru koronowego 18-korona-6 (Patent PL238684B1 pt. „Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny” (A. Kurpanik (50%), S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, J. Łucka), co przedstawiono schematycznie poniżej (schemat 32) [144].



Schemat 32. Cykloaddycja benzynu do perylenu – układ reakcyjny składający się z KF, 18-korona-6 oraz THF.

Opracowana metoda polegała na tym, że perylen, fluorek potasu (4 eq.) i 18-korona-6 (8 eq.) rozpuściłam w THF i ogrzałam do temperatury 60 °C, po czym wkropiłam 4-krotny nadmiar molowy prekursora benzynu. Reakcję prowadziłam przez 24 h w zadanej temperaturze, a następnie, po schłodzeniu do temperatury pokojowej, odparowałam lotne frakcje. Stałą pozostałość przemywałam na lejku ze spiekim szklanym G4 za pomocą pentanu oraz wody. Tak oczyszczony wstępnie produkt rozpuściłam w chloroformie, a następnie wykonałam trzykrotną ekstrakcję na gorąco za pomocą 1-molowego roztworu kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia pozostałości eteru koronowego. Organiczną frakcję zneutralizowałam, przemywając ją 5% wodnym roztworem wodorowęglanu sodu, po czym chloroformowy roztwór odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Surowy produkt poddałam procesowi sublimacji próżniowej (pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg), usuwając w ten sposób nieprzereagowany perylen. Wydajność końcowa reakcji wyniosła 73%. Wydłużając czas prowadzenia reakcji do 48 h, wydajność wzrasta do 81%, zaś w przypadku prowadzenia reakcji przez 72 h – do 85%. Wyniki zestawiałam w tabeli 8.

Tabela 8. Dobór wybranych parametrów prowadzenia reakcji cykloaddycji benzynu do bay region perylenu – metoda 3.

Stosunek molowy substratów*	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas [h]	Wydajność reakcji [%]
1:4:4:8	THF	60	24	73
1:4:4:8	THF	60	48	81
1:4:4:8	THF	60	72	85

Do reakcji zastosowałam każdorazowo 1 mmol perylenu.

* Substraty wymienione zostały w następującej kolejności: perylen : prekursor benzynu : KF : 18-korona-6

Prekursor benzynu – triflat 2-(trimetylosililo)fenylu

Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze gazu obojętnego.

Kolorem różowym zaznaczyłam najbardziej korzystne warunki prowadzenia reakcji.

Ostatnim, a zarazem najbardziej korzystnym układem do przeprowadzenia cykloaddycji benzynu do wnęki perylenu okazał się taki, w którym zamiast powszechnie stosowanej mieszaniny rozpuszczalników acetonitryl + THF, zastosowałam mieszaninę 1,2-dimetoksyetanu z sukcyonitrylem. W celu przeprowadzenia reakcji, do perylenu oraz 4 ekwiwalentów molowych fluorku cezu dodałam 1,2-dimetoksyetan oraz taką samą objętość sukcyonitrylu, po czym całość zaargonowałam i ogrzałam do temperatury 60 °C. Następnie wkropliłam prekursor benzynu (4 eq.) i utrzymując temperaturę 60 °C, monitorowałam przebieg reakcji za pomocą techniki TLC co 2 godziny. Po upływie 8 godzin na płytce TLC nie stwierdziłam obecności substratu – perylenu, w związku z czym zakończyłam reakcję. Proces oczyszczania polegał na przemyciu strąconego produktu za pomocą wody i pentanu, z następczą próżniową sublimacją, wskutek której odzyskałam śladowe ilości perylenu. Pozostałość po sublimacji przemyłam dodatkowo niewielką ilością eteru dietylowego, otrzymując produkt z wydajnością 95%. Zastosowanie niższej o 10 °C temperatury, poskutkowało nieznacznym spadkiem wydajności – do 92%. Opisana metoda stała się przedmiotem patentu PL238683B1 pt. „Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny” (A. Kurpanik (55%), S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, A. Grabowska) [146].

Użycie powyższego układu reakcyjnego niesie za sobą takie korzyści jak m.in. wzrost wydajności reakcji, przy znaczącym skróceniu czasu prowadzenia reakcji (trzykrotnie). Ponadto, sukcyonitryl jest praktycznie nielotny – w temperaturze pokojowej pozostaje ciałem

stałym (temperatura topnienia wynosi 57 °C), co daje dużą przewagę nad toksycznym i lotnym acetonitrylem, szczególnie w momencie przygotowywania reakcji i odważania/odmierzania reagentów. Ten niezwykle wynik uzyskany po zmianie mieszaniny rozpuszczalników, upatrujemy w efekcie chelatowania jonu cezu przez sukcyonitryl, na skutek czego zwiększa się reaktywność anionu fluorkowego. Mimo, iż acetonitryl także posiada zdolność koordynowania jonów metali, w przypadku sukcyonitrylu, ze względu na możliwość występowania konformerów *anti* oraz *gauche*, solwatacja zachodzi w bardziej skomplikowany sposób. Ta właściwość sukcyonitrylu została już wielokrotnie potwierdzona, przede wszystkim w badaniach odnoszących się do baterii litowych. Dowiedziono m.in., że wspomniany rozpuszczalnik tworzy kompleksy Li^+ -sukcyonitryl, w których liczba koordynacyjna dla Li^+ wynosi 2 w fazie plastycznych kryształów (22 °C), bądź 2,5-3 w fazie ciekłej (80 °C), przy czym jest ona niezależna od stężenia [167,168,169]. Obliczenia DFT przeprowadzone przez Shen'a *et. al.* wykazały, iż najbardziej stabilnym układem, gdy chodzi o fazę plastycznych kryształów, jest taki, w którym dwie cząsteczki sukcyonitrylu przyjmują konformację typu *gauche*, zaś jon Li^+ wiąże się z trzema atomami azotu pochodzącymi od cząsteczek rozpuszczalnika. Z kolei w fazie stopionej (jak to ma miejsce w przypadku omawianej cykloaddycji), kation litu wiązany jest przez atomy azotu pochodzące od trzech cząsteczek sukcyonitrylu o konformacji typu *gauche* [170]. Podobnego efektu można się zatem spodziewać dla jonów cezu. Tego typu chelatacja kationów metalu przez sukcyonitryl ogranicza w dużym stopniu oddziaływanie kation-anion, co wpływa na zwiększoną reaktywność jonu ujemnego (F^-).

Z kolei drugi z rozpuszczalników użytych w opisywanej cykloaddycji tj. 1,2-dimetoksyetan (DME), także stosowany jest na dużą skalę do produkcji baterii litowych – podobnie jak sukcyonitryl jest on dobrym chelatorem – z kationami metali tworzy bidentatne kompleksy.

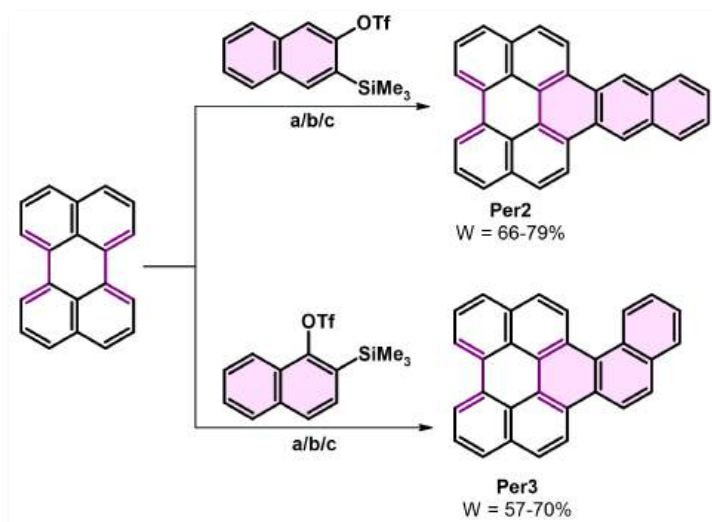
Bazując na uzyskanych wcześniej wynikach, w kolejnym etapie swoich badań postanowiłam sprawdzić wpływ wysokiego ciśnienia na opisywaną reakcję cykloaddycji benzynu do *bay region* perylenu. W tym celu, korzystając z aparatury udostępnionej przez Prof. Sebastiana Pawlusa z Zespołu Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki UŚ, przeprowadziłam reakcję cykloaddycji według metody 1, stosując dodatkowo ciśnienie równe 1,8 GPa. Perylen (0,1 mmol), fluorek cezu (4 eq.), prekursor benzynu (4 eq.) oraz równoobjętościową mieszaninę acetonitrylu z tetrahydrofuranem (łącznie 3 ml) umieściłam w teflonowej ampule, która zamykana jest specjalną zatyczką ze stali nierdzewnej. Tak przygotowaną ampulę umieściłam w komorze ciśnieniowej i ogrzałam do temperatury 60 °C. Następnie, Prof. Pawlus za pomocą

prasy hydraulicznej sprężył komorę, uzyskując tym samym ciśnienie 1,8 GPa. Reakcję prowadziłam przez 24 godziny. W jej wyniku otrzymałam produkt cykloaddycji z wydajnością 68% (określono na podstawie analizy widma ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej), przy czym konwersja perylenu była ilościowa. Jednakże okazało się, że zwiększone ciśnienie powoduje powstawanie wielu produktów ubocznych.

Niestety ze względu na ograniczone możliwości prowadzenia syntez związane z małą pojemnością ampuły (ok. 4 ml), przeprowadzone próby stanowiły wyłącznie wskazówkę – za ich pomocą określić można ogólny trend związany ze wpływem wysokiego ciśnienia na prowadzone reakcje cykloaddycji aryenu – w dalszych podrozdziałach opisane zostaną reakcje D–A do pochodnej perylenu, w których wysokie ciśnienie umożliwiło powstanie produktu podstawionego w obu wnękach. Na ten moment aparatura nie nadaje się jednak do wykonywania syntez w większej skali, choć niewątpliwie cykloaddycja aktywowana wysokim ciśnieniem stanowi ciekawy obszar badawczy wart dalszego eksplorowania. Generalnie, cykloaddycja [4 + 2] charakteryzująca się ujemną objętością aktywacji jest szczególnie podatna na wpływ wysokiego ciśnienia [170].

3.2.1. Cykloaddycja naftynów do perylenu

W celu otrzymania antraceno[1,2,3,4-*ghi*]peryleny (**Per2**) oraz fenantro[1,2,3,4-*ghi*]peryleny (**Per3**) przeprowadziłam reakcje cykloaddycji odpowiednich prekursorów naftynów, mianowicie triflatu 3-(trimetylosililo)-2-naftyłu oraz triflatu 1-(trimetylosililo)-2-naftyłu do wnęki perylenu – schemat 33.

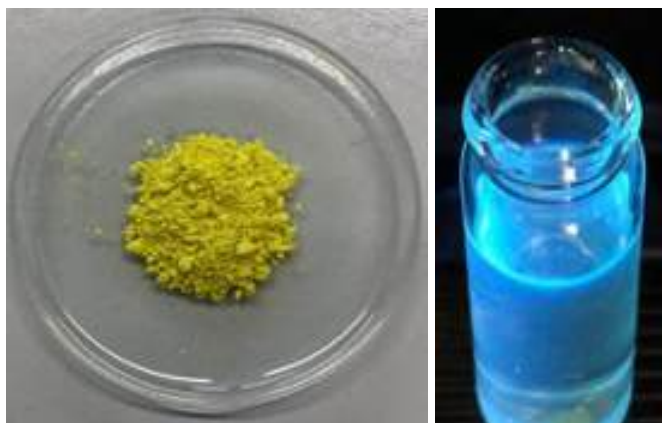


Schemat 33. CDA naftynów do wnęki perylenu. a = KF, 18-korona-6, THF, 60 °C, 24 h; b = CsF, acetonitryl + THF, 60 °C, 24 h; c = CsF, sukcyonitryl + DME, 60 °C, 24 h

Wybór warunków podyktowany został uzyskanymi wcześniej rezultatami dla reakcji z prekursorem benzynu. I tak, pierwszy układ reakcyjny stanowiła mieszanina perylenu (5 mmoli) z fluorkiem potasu (20 mmoli) oraz 18-korona-6 (20 mmoli) w tetrahydrofuranie (50 ml), do której wkropiłam 40 mmoli wybranego prekursora naftynu rozpuszczonego uprzednio w 10 ml THF. Obie reakcje prowadziłam w atmosferze argonu w temperaturze 60 °C przez 24 h, monitorując ich przebieg za pomocą TLC. Po schłodzeniu reakcji do temperatury pokojowej zaobserwowałam strącenie się osadów, które przemyłam następnie wodą destylowaną i heksanem na lejku ze spiekim szklanym G4. Dalsza procedura oczyszczania produktów polegała na rozpuszczeniu osadów w chloroformie i ekstrahowaniu otrzymanych roztworów za pomocą 1-molowego roztworu H_2SO_4 , dzięki czemu usunięty został eter koronowy. Kolejno, roztwory zneutralizowałam 5% roztworem wodorowęglanu sodu, a rozpuszczalniki odparowałam. Dzięki próżniowej sublimacji pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg odzyskałam nieprzereagowany perylen. Produkty otrzymałam z wydajnościami 66% (**Per2**) oraz 61% (**Per3**) w postaci, odpowiednio, żółtego i żółto-pomarańczowego ciała stałego – fotografie 3 i 4 [145].



Fotografia 3. Postać otrzymanego antraceno[1,2,3,4-g]perylen (**Per2**). Po lewej: w ciele stałym, po prawej: w roztworze CH_2Cl_2 po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm.



Fotografia 4. Postać otrzymanego fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny (**Per3**). Po lewej: w ciele stałym, po prawej: w roztworze DCM po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm.

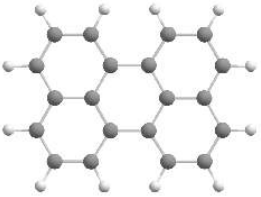
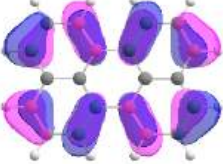
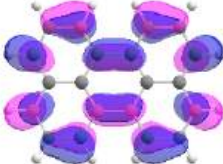

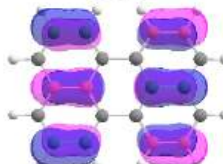
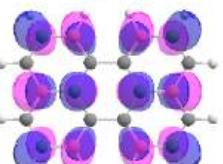
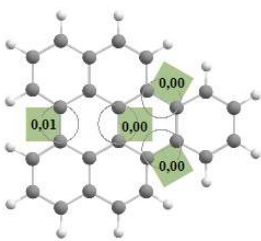
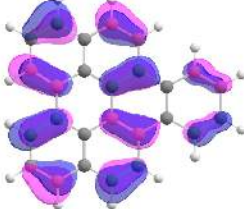
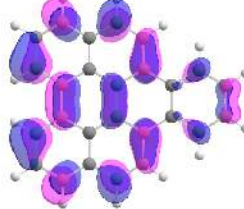

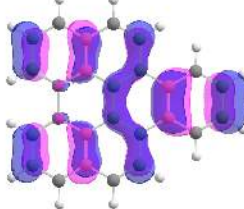
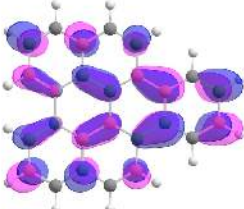
Metoda, w której układ reakcyjny stanowi perylen, 4 eq. CsF, 4 eq. prekursora arynu oraz mieszanina acetonitrylu z THF, a reakcję prowadzi się w temperaturze 60 °C przez 24 h, skutkuje otrzymaniem **Per2** z 64%, a **Per3** z 57% wydajnością [146]. Ponadto produkty te otrzymałam także w wyniku zastosowania innowacyjnego układu złożonego z perylenu, prekursora naftynu, CsF oraz sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1:1 v/v). Po 24 h prowadzenia reakcji w 60 °C i oczyszczeniu analogicznym jak dla reakcji z prekursorem benzynu tj. przemyciu strąconych osadów heksanem i wodą, a następnie sublimacji próżniowej, **Per2** i **Per3** wyizolowałam w formie czystej z wydajnościami odpowiednio 79% i 70% [147]. Ze względu na słabą rozpuszczalność produktów w większości rozpuszczalników organicznych, nie udało się zarejestrować widm ^{13}C NMR. Zatem produkty te scharakteryzowano za pomocą analizy widm ^1H NMR oraz temperatur topnienia. Co warto podkreślić, związek **Per2** był wcześniej opisany w literaturze naukowej, jednak otrzymano go inną metodą. Mianowicie, w pierwszym kroku przeprowadzono cykloaddycję Dielsa-Aldera 1,4-naftochinonu do perylenu, a następnie powstały produkt poddano redukcji (np. w obecności czerwonego fosforu), o czym wspominałam w części literaturowej [115]. Bezpośrednia cykloaddycja odpowiedniego arynu do perylenu, nie dość, że jest metodą jednoetapową, to produkt uzyskuje się ze znacznie wyższą wydajnością.

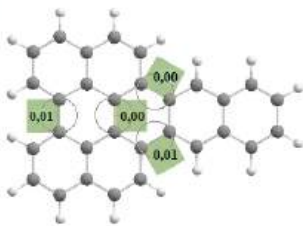

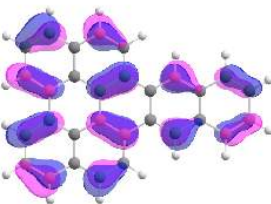
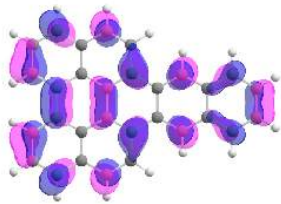
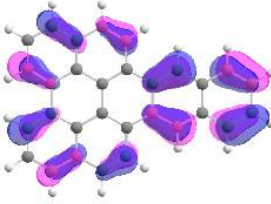
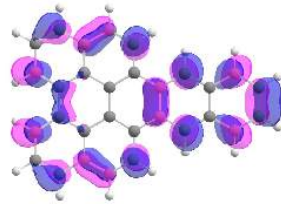
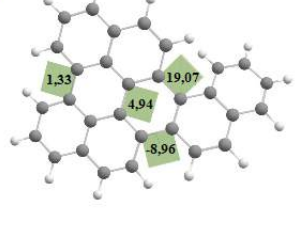

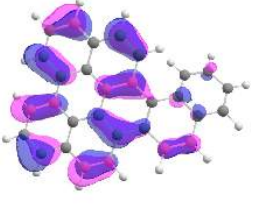
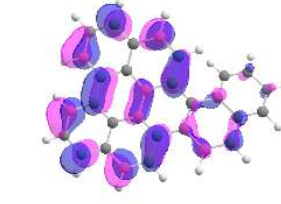
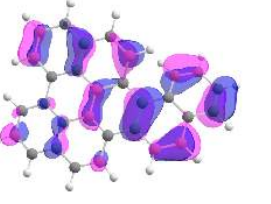
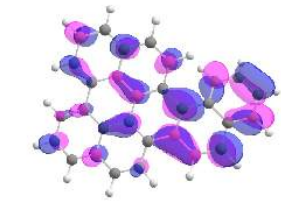
3.2.2. Obliczenia DFT

W niniejszym podrozdziale przedstawione zostaną wyniki obliczeń DFT dla otrzymanych pochodnych perylenu (**Per1–Per3**) oraz niepodstawionego perylenu (**Per**) – jako wyjściowego substratu. Obliczenia wykonałam z użyciem programu Gaussian-16 [171], korzystając z serwerów Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>) w ramach grantu obliczeniowego nr 18. Przedmiotem przeprowadzonych obliczeń było m.in. zoptymalizowanie geometrii cząsteczek, wyznaczenie energii orbitali granicznych oraz określenie ich kształtu i położenia. Geometrię podstawowego stanu singletowego zoptymalizowałam, stosując funkcjonal korelacyjno-wymienny B3LYP z bazą funkcyjną 6-31G(d,p) dla wszystkich atomów. Bazę funkcyjną oraz funkcjonal wybrałam w oparciu o dostępne dane literaturowe dla podobnych strukturalnie związków. Przed przystąpieniem do dalszych obliczeń, w celu upewnienia się, że zoptymalizowane geometrie dla wszystkich cząsteczek odpowiadają minimum energii potencjalnej, przeprowadziłam obliczenia częstotliwości drgań. Dodatkowo, dzięki obliczeniom TD-DFT wygenerowałam widma absorpcji i fluorescencji. Wpływ rozpuszczalnika uwzględniłam, wprowadzając model spolaryzowanego kontinuum (ang. *polarizable continuum model*, PCM). Co więcej, obliczyłam udział poszczególnych fragmentów badanych cząsteczek w tworzeniu orbitali granicznych. Korzystając z oprogramowania Chemcraft, wyznaczyłam także kąty dwuścienne (Φ) pomiędzy perylenem a przyłączonym w pozycji *bay* fragmentem w postaci arynu, co pozwoliło określić jak tego rodzaju podstawienie wpływa na skręcenie płaszczyzny cząsteczki.

Jak przedstawiłam w tabeli 9 zamieszczonej poniżej, zarówno orbitale HOMO jak i LUMO dla wszystkich omawianych związków zlokalizowane są głównie na silnie π -sprężonym rdzeniu perylenowym. Dla pochodnych **Per1** i **Per2** kąt dwuścienny (Φ) pomiędzy rdzeniem perylenowym a dołączonym arynem wynosi 0° , w przeciwieństwie do pochodnej **Per3**, gdzie kąt ten wynosi 19° , co świadczy o skręceniu płaszczyznowym tej ostatniej. Uzyskane wartości energii orbitali granicznych, jak również przerw energetycznych (E_g) zestawiałam w tabeli 10. Zaobserwować można, iż wraz ze wzrostem efektywnej długości sprzężenia cząsteczki, maleje wartość E_g , w związku z czym najmniejszą wartość obliczono dla pochodnej **Per2** (2,93 eV), podczas gdy dla **Per3**, ze względu na skręcenie płaszczyzny, jest ona największa i wynosi 3,27 eV.

Tabela 9. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych struktur *Per1–Per3* i perylenu (*Per*) wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO–1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa przyjmuje wartości dodatnie, a niebieski – ujemne.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali
Per	(A) 	<p>HOMO </p> <p>LUMO </p> <p>$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 3,06 \text{ eV}$</p>
	(B) 	<p>H-1 </p> <p>L+1 </p>
Per1	(A) 	<p>HOMO </p> <p>LUMO </p> <p>$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 3,25 \text{ eV}$</p>
	(B) 	<p>H-1 </p> <p>L+1 </p>

<p>Per2</p>	<p>(A)</p>  <p>(B)</p> 	<p>HOMO</p>  <p>LUMO</p>  <p>$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,93 \text{ eV}$</p> <p>H-1</p>  <p>L+1</p> 
<p>Per3</p>	<p>(A)</p>  <p>(B)</p> 	<p>HOMO</p>  <p>LUMO</p>  <p>$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 3,27 \text{ eV}$</p> <p>H-1</p>  <p>L+1</p> 

***(A)** przedstawia widok związku z góry, zaś **(B)** – z boku.

Tabela 10. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) dla perylenu (Per) oraz otrzymanych pochodnych Per1–Per3.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
Per	-5,08	-2,02	-6,69	-0,57	3,06
Per1	-5,19	-1,94	-6,08	-1,05	3,25
Per2	-5,05	-2,12	-5,90	-1,36	2,93
Per3	-5,21	-1,94	-5,70	-1,46	3,27

Jak wspomniałam na początku niniejszego podrozdziału, obliczenia teoretyczne umożliwiły także określenie procentowych udziałów poszczególnych fragmentów cząsteczek w tworzeniu orbitali granicznych. W tym celu w produktach cykloaddycji **Per1–Per3** wyróżniłam dwie części: rdzeń perylenowy oraz przyłączony w pozycji *bay* fragment arynu. Wyniki zestawiałam w tabeli 11 poniżej. Największy udział jednostki podstawionej we wnęce perylenu w tworzeniu orbitali granicznych obserwuje się dla pochodnej **Per2** (25% dla HOMO i 27% dla LUMO), co jest oczywiste w świetle przedstawionych powyżej wyników dotyczących wartości kątów dwuściennych pomiędzy badanymi fragmentami cząsteczek – całkowicie planarna struktura tej pochodnej sprawia, że orbitale graniczne rozłożone są równomiernie na całej cząsteczce. W przypadku związków podstawionych benzynem (**Per1**) lub 1,2-naftynem (**Per3**) udział fragmentu cząsteczki znajdującego się w *bay region* jest niższy i wynosi odpowiednio 10% dla HOMO i 9% dla LUMO (**Per1**) oraz po 11% zarówno dla HOMO jak i LUMO (**Per3**).

Tabela 11. Udział poszczególnych fragmentów cząsteczek w tworzeniu orbitali granicznych.

Związek	Orbitale	Fragment cząsteczki [%]	
		rdzeń	bay region
Per1	HOMO	90	10
	LUMO	91	9
Per2	HOMO	75	25
	LUMO	73	27
Per3	HOMO	89	11
	LUMO	89	11

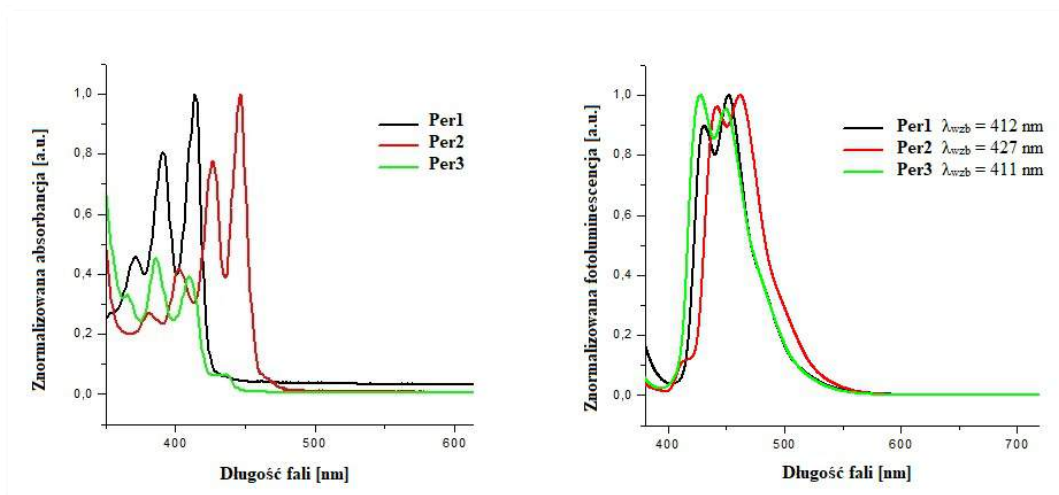
3.2.3. Właściwości optyczne

W celu zbadania podstawowych właściwości optycznych zsyntezowanych pochodnych **Per1–Per3**, zarejestrowałam widma absorpcji oraz fluorescencji w zakresie UV-Vis (światła widzialnego i bliskiego nadfioletu) dla roztworów w CH₂Cl₂ o stężeniu 1,0 · 10⁻⁵ mol/dm³. Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiałam w tabeli 12 oraz na rysunku 14.

Tabela 12. Wybrane właściwości optyczne produktów *Per1–Per3*.

Związek	Absorpcja	λ_{wzb}	Emisja	$\Delta\lambda$
	λ_{max} [nm]	[nm]	λ_{em} [nm]	[nm]
Per1	365, 387, 412	412	428, 450	16
Per2	380, 403, 427, 440	427	447, 472	7
Per3	360, 383, 411	411	427, 449	16

Dla związków tych zaobserwować można intensywne pasma absorpcji w zakresie od ok. 350 do 460 nm o charakterystycznej subtelnej strukturze elektronowej. Maksima absorpcji przypadają na długości fali równe 365, 387 i 412 nm (**Per1**), 380, 403, 427 i 440 nm (**Per2**) oraz 360, 383 i 411 nm (**Per3**).



Rysunek 13. Widma absorpcyjne oraz emisyjne dla pochodnych *Per1–Per3*. Widma zarejestrowane dla roztworów w CH_2Cl_2 o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Gdy chodzi o właściwości luminescencyjne, omawiane związki emitują w roztworze dichlorometanu światło barwy niebieskiej, a ich pasma emisyjne są zbliżone do siebie kształtem i każdorazowo składają się z dwóch słabo rozdzielonych maksimów. Związek **Per2**, czyli produkt cykloaddycji 2,3-naftynu do perylenu, odbiega nieco od pozostałych, gdy chodzi o położenie maksimów emisji. Mianowicie, obserwuje się dla niego batochromowe przesunięcie tychże maksimów w porównaniu do dwóch pozostałych pochodnych ($\lambda_{em} = 447$ i 472 nm, podczas gdy dla **Per1** wartości te wynoszą 428 i 450 nm, zaś dla **Per3** 427 i 449 nm). Jak wspomniałam w części literaturowej, pochodne perylenu wykazują na ogół małe wartości przesunięć Stokesa, co zaobserwować można również dla niniejszej serii związków **Per1–Per3** ($\Delta\lambda$ równe 16 nm dla **Per1** i **Per3** oraz 7 nm dla **Per2**).

Wyniki przeprowadzonych obliczeń TD-DFT w dobry sposób odzwierciedlają uzyskane eksperymentalnie widma absorpcji. Dzięki takim obliczeniom możliwe było określenie charakteru przejść elektronowych odpowiadających za powstawanie poszczególnych pasm absorpcji – tabela 13.

Tabela 13. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych za pomocą TD-DFT długości fal widm absorpcyjnych wraz z charakterem przejść dominujących oraz siłami oscylatora (f) dla pochodnych **Per1**–**Per3**.

Związek	Eksperymentalne λ_{\max} [nm]	Obliczone λ_{\max} [nm]	Charakter przejścia	Siła oscylatora (f)
Per1	412	423	HOMO→LUMO (98%)	0,3240
	387	370	H-1→LUMO (49%); HOMO→L+1 (50%)	0,0108
	365	341	H-2→LUMO (17%); HOMO→L+2 (78%)	0,0079
Per2	440	477	HOMO→LUMO (99%)	0,2188
	427	393	H-1→LUMO (30%); HOMO→L+1 (68%)	0,0069
	403	381	H-2→LUMO (51%); HOMO→L+2 (48%)	0,0019
	380	361	H-1→LUMO (69%); HOMO→L+1 (29%)	0,0902
Per3	411	421	HOMO→LUMO (95%)	0,2739
	383	407	H-1→LUMO (47%); HOMO→L+1 (50%)	0,0023
	360	352	H-1→LUMO (50%); HOMO→L+1 (46%)	0,8404

Obliczenia przeprowadziłam z wykorzystaniem funkcjonu korelacyjno-wymennego B3LYP oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d,p), uwzględniając wpływ rozpuszczalnika – CH₂Cl₂.

Porównując długości fal absorpcji uzyskanych doświadczalnie z wynikami uzyskanymi dzięki obliczeniom TD-DFT można zauważyć dobrą korelację – różnice w wartościach długości fal nie przekraczają w większości przypadków 25 nm. Obliczenia wskazują na przesunięcie maksimum absorpcji dla pochodnej **Per2** w kierunku fal dłuższych (w porównaniu do pozostałych związków), co potwierdziły również badania eksperymentalne. Dla wszystkich

omawianych związków najniżej energetyczne pasmo absorpcji odpowiada przejściu elektronów z orbitalu HOMO na LUMO (o charakterze $\pi \rightarrow \pi^*$).

Przeprowadziłam także obliczenia teoretyczne dla pierwszego stanu wzbudzonego (S_1), których wyniki porównałam następnie z danymi eksperymentalnymi dla fluorescencji. Wyniki zestawiałam w tabeli 14.

Tabela 14. Porównanie uzyskanych eksperymentalnie maksimów fluorescencji dla **Per1–Per3** z wynikami obliczeń TD-DFT (B3LYP/6-31G(d,p)).

Związek	Eksperymentalne λ_{em}	Obliczone λ_{em}
	[nm]	[nm]
Per1	450	474
	428	384
Per2	472	536
	444	420
Per3	449	471
	427	429

Obliczenia przeprowadziłam z wykorzystaniem funkcjonala korelacyjno-wymennego B3LYP oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d,p), uwzględniając wpływ rozpuszczalnika – CH₂Cl₂.

Jak można zauważyć, wartości maksimów emisyjnych uzyskanych za pomocą obliczeń kwantowo-chemicznych dla wszystkich omawianych pochodnych bardzo dobrze korelują z wynikami doświadczalnymi. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku danych dotyczących absorpcji, tutaj również zaobserwować można pewien trend. Mianowicie, związki **Per1** (nafto[ghi]perylen) i **Per3** (fenantro[ghi]perylen) posiadają niemal pokrywające się ze sobą maksima emisji, podczas gdy dla pochodnej **Per2** maksima te przesunięte są w kierunku fal o niższej energii.

3.3. Cykloaddycja Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanów do perylenu – opracowanie nowej metody syntezy.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej brałam udział w opracowaniu nowej (bardziej dogodnej aniżeli opisana wcześniej w literaturze naukowej) metody cykloaddycji Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanów do *bay region* perylenu. W podrozdziale 2.5.3.1. części literaturowej przedstawiłam dotychczasowy stan wiedzy, gdy chodzi o tego rodzaju cykloaddycję. Produkty cykloaddycji acetylenodikarboksylanu dimetylu oraz dietylu do perylenu według metod opisanych w literaturze naukowej otrzymywane były ze stosunkowo niskimi wydajnościami (nie przekraczającymi 34%) i niską konwersją perylenu. Rearomatyzacja cykloadduktu zachodziła *in situ* w obecności *p*-chloranilu lub bez dodatku tego środka utleniającego (z wydzieleniem wodoru).

Niska konwersja perylenu stanowi dużą niedogodność znanych z literatury metod otrzymywania 1',2'-bis(metoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu oraz 1',2'-bis(etoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu, ponieważ prowadzi do trudności z wydzieleniem czystych produktów i w konsekwencji niskich wydajności zsyntezowanych związków. Ważne było zatem opracowanie takich warunków prowadzenia cykloaddycji acetylenodikarboksylanów, które zapewniłyby ilościową konwersję dienu, bez konieczności stosowania środka utleniającego (dodatkowy odczynnik wiąże się ze zwiększeniem sumarycznych kosztów syntezy, ponadto stosowany *p*-chloranil oraz produkt jego utleniania są szkodliwe dla środowiska). Jak pokazują wyniki obliczeń przeprowadzonych przez Prof. Lodowskiego, energia aktywacji cykloaddycji acetylenodikarboksylanu dimetylu do perylenu wynosi $E_a = 28,4$ kcal/mol, co należało mieć na uwadze, planując warunki prowadzenia eksperymentów.

Metoda cykloaddycji opisywanych związków opatentowana przez Zespół Prof. Krompca (w której opracowaniu uczestniczyłam) eliminuje wspomniane niedogodności. Dobór odpowiednich warunków umożliwił osiągnięcie ilościowej konwersji perylenu, a w wyniku reakcji nie tworzą się produkty uboczne (np. polimery), co znacząco ułatwia proces oczyszczania. Przeprowadzenie szeregu reakcji cykloaddycji obu acetylenodikarboksylanów dialkylowych w celu dobrania odpowiednich proporcji molowych reagentów, rodzaju i ilości rozpuszczalnika, temperatury oraz czasu trwania reakcji, pozwoliło na ustalenie najbardziej korzystnych warunków prowadzenia tego procesu. W wyniku badań stwierdzono, że: (i) temperatura prowadzenia reakcji nie powinna być wyższa niż 280 °C – jej przekroczenie

skutkuje otrzymaniem oczekiwanych produktów z niskimi wydajnościami (dochodzi bowiem do reakcji niepożądanych, w tym m.in. polimeryzacji dienofili tj. acetylenodikarboksylanów dialkylowych); (ii) konieczne jest użycie rozpuszczalnika (w postaci alkilo- lub polialkilobenzenu) – w reakcjach zachodzących bez jego udziału, produkty powstawały z niższą wydajnością, a konwersja perylenu nie zawsze była ilościowa; (iii) dienofil nie powinien być stosowany w dużym nadmiarze (tzn. nie powinien pełnić roli rozpuszczalnika), gdyż wpływa to na wydajność produktu końcowego (mimo, że konwersja perylenu jest ilościowa, powstaje wiele niezidentyfikowanych produktów ubocznych, prawdopodobnie polimerów, co utrudnia wydzielenie produktów w formie czystej oraz recykl użytych w nadmiarze acetylenodikarboksylanów).

Z uwagi na duże podobieństwo strukturalne stosowanych dienofili, najbardziej korzystne warunki prowadzenia cykloaddycji Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylu oraz dietylu są jednakowe dla obu stosowanych substratów acetylenowych. W tabeli 15 przedstawiłam wybrane wyniki, gdy chodzi o dobór parametrów prowadzenia cykloaddycji acetylenodikarboksylanu dimetylu do *bay region* perylenu.

Tabela 15. Dobór parametrów prowadzenia reakcji cykloaddycji Dielsa–Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylu do wnętrza perylenu - wybrane wyniki.

Stosunek molowy substratów*	Rozpuszczalnik (V [ml])	Temperatura [°C]	Czas [h]	Konwersja perylenu [%]**	Wydajność reakcji [%]***
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	190	24	100	95
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	210	24	100	92
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	230	24	100	86
1:50	brak	190	24	100	78
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	290	24	100	59
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	140	24	86	82
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	140	72	100	93

Do reakcji zastosowałam każdorazowo 1 mmol perylenu.

* Substraty wymienione zostały w następującej kolejności:

perylen : acetylenodikarboksylan dimetylu

** Konwersja określona na podstawie analizy widma ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej.

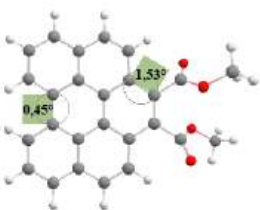
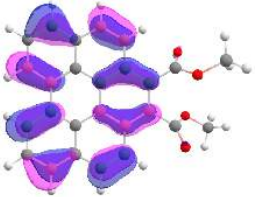
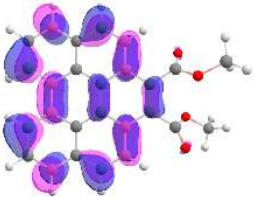

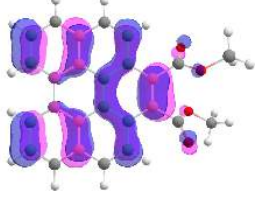
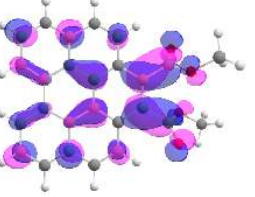
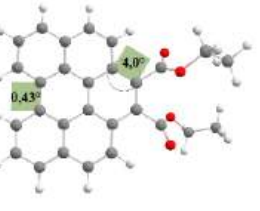
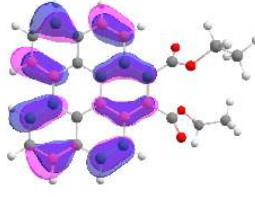
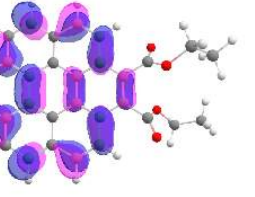

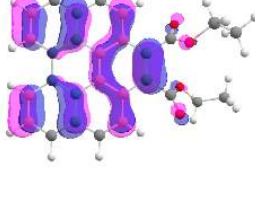
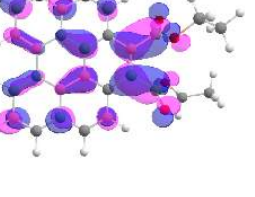
*** Wydajność określona po standardowym oczyszczeniu za pomocą cieczonej chromatografii kolumnowej.

Wszystkie reakcje prowadzone były w stalowym reaktorze ciśnieniowym w atmosferze argonu.

Kolorem różowym zaznaczyłam najbardziej korzystne warunki prowadzenia reakcji.

pochodnych **BP1** oraz **BP2** wraz z zaznaczeniem wybranych kątów dwuściennych, a także kontury wybranych orbitali molekularnych dla każdej z nich.

Tabela 16. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych struktur **BP1** oraz **BP2** wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa przyjmuje wartości dodatnie, a niebieski – ujemne.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali
BP1	(A) 	<p>HOMO </p> <p>LUMO </p> <p>$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 3,51 \text{ eV}$</p>
	(B) 	<p>H-1 </p> <p>L+1 </p>
BP2	(A) 	<p>HOMO </p> <p>LUMO </p> <p>$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 3,51 \text{ eV}$</p>
	(B) 	<p>H-1 </p> <p>L+1 </p>

*(A) przedstawia widok związku z góry, zaś (B) – z boku.

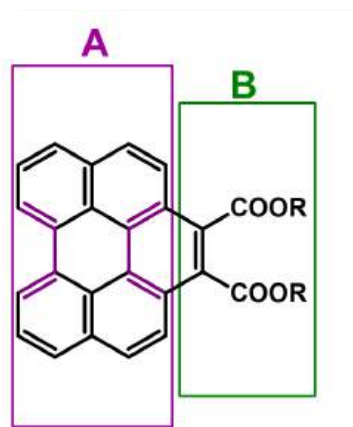
Podstawienie jednej z dostępnych pozycji *bay* perylenu za pomocą acetylenodikarboksylanu dialkilowego jedynie w nieznacznym stopniu powoduje skrzywienie płaszczyzny zsyntezowanych związków ($<0,2^\circ$ w porównaniu do niepodstawionego perylenu). Kąt dwuścienny między rdzeniem aromatycznym a podstawnikiem $-\text{COOR}$ (R = metyl lub etyl) zwiększa się wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego i wynosi odpowiednio $1,53^\circ$ dla **BP1** oraz $4,0^\circ$ dla **BP2**.

Tabela 17. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) dla pochodnych **BP1**–**BP2**.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
BP1	-5,51	-2,00	-6,28	-1,83	3,51
BP2	-5,49	-1,98	-6,25	-1,76	3,51

Długość łańcucha alkilowego nie ma istotnego wpływu na położenie orbitali granicznych, a tym samym na przerwę energetyczną pomiędzy nimi (przerwy energetyczne dla obu pochodnych są takie same i wynoszą 3,51 eV). Dokładne wartości energii tych orbitali zestawiam tabeli 17 powyżej.

W celu określenia procentowego rozmieszczenia granicznych orbitali molekularnych, badane związki podzieliłam na dwa fragmenty – **A** i **B** (rysunek 15). Uzyskane dane zestawiam w tabeli 18.



Rysunek 14. Podział pochodnych **BP1** i **BP2** na fragmenty – analiza PDOS.

Tabela 18. Udział poszczególnych fragmentów cząsteczek w tworzeniu orbitali granicznych.

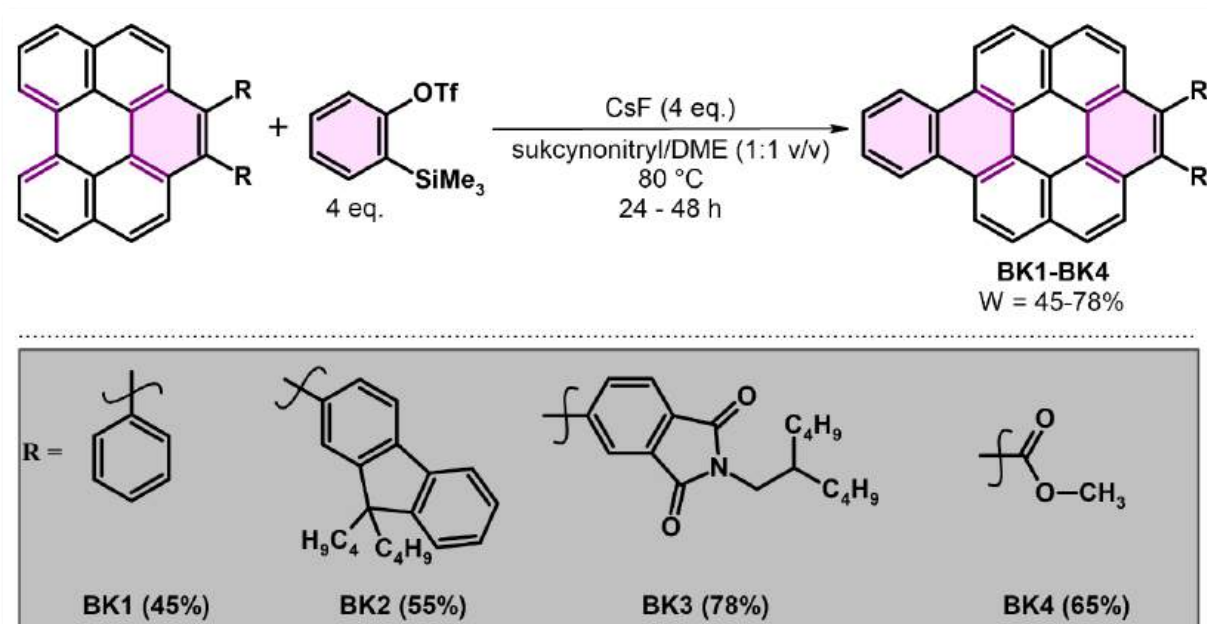
Związek	Orbitale	Fragment cząsteczki [%]	
		A	B
BP1	HOMO	94	6
	LUMO	95	5
BP2	HOMO	94	6
	LUMO	95	5

Podobnie jak w przypadku omawianych w poprzednim rozdziale pochodnych perylenu rozszerzonych w pozycji *bay* za pomocą arynów, orbitale graniczne HOMO i LUMO zarówno dla **BP1** jak i **BP2** umiejscowione są na silnie π -nadmiarowym rdzeniu cząsteczek (analiza PDOS wykazała, że dla obu pochodnych HOMO i LUMO pokrywają rdzeń aromatyczny w odpowiednio 94 i 95%). Podstawione w *bay region* motywy po cykloaddycji acetylenodikarboksylanów mają niewielki wkład w tworzenie orbitali granicznych (dla obu związków wynosi on 6% w przypadku tworzenia HOMO oraz 5% dla LUMO).

3.4. Cykloaddycja Dielsa-Aldera benzynu do pochodnych benzo[1,2,3,4-*ghi*]peryleny

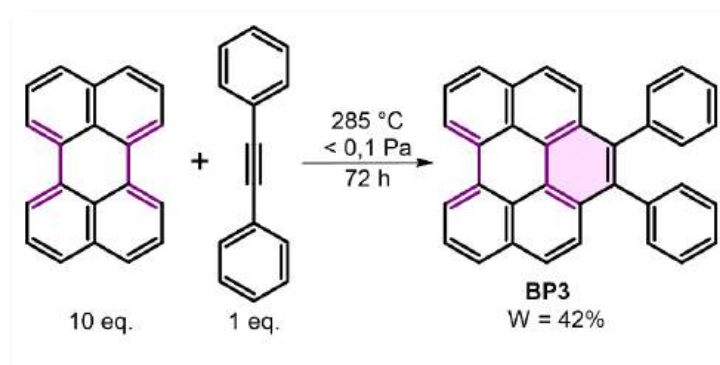
Osiągnięte rezultaty związane z cykloaddycją Dielsa-Aldera arynów do perylenu zainspirowały mnie do kontynuowania badań nad możliwościami rozszerzenia rdzenia aromatycznego z wykorzystaniem strategii APEX w bardziej rozbudowanych WWA – pochodnych benzo[*ghi*]peryleny. Ówczesny stan wiedzy nie obejmował zastosowania cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów do rozszerzania wnętrza tej klasy związków chemicznych. Pierwszy etap badań – obliczenia (DFT/B3LYP/def2-TZVP) energii aktywacji reakcji cykloaddycji benzynu do benzo[*ghi*]peryleny wykazały, że reakcje tego typu są potencjalnie możliwe do zrealizowania – energia aktywacji jest bowiem relatywnie niska (7,0 kcal/mol), jednak nieco wyższa od wartości uzyskanej dla niepodstawionego perylenu (4,3 kcal/mol). W związku z powyższym postanowiłam wykorzystać wcześniej zdobytą wiedzę do wykonania analogicznych reakcji z użyciem pochodnych benzo[*ghi*]peryleny, które zsyntezowane zostały w zespole Prof. Krompca, w celu uzyskania odpowiednich pochodnych koronenu **BK1–BK4** (schemat 35). Co warto podkreślić, kolejność CDA zaplanowałam w oparciu o wyniki

obliczeń DFT – ze względu na wartości ΔE_a wpierv należy wykonać cykloaddycję odpowiedniej pochodnej acetylenu, a dopiero później benzynu.



Schemat 35. Rozszerzenie rdzenia benzo[ghi]perylenów z wykorzystaniem APEX – synteza pochodnych koronenu BK1–BK4.

Pierwszym spośród wybranych przeze mnie dienów do reakcji D–A był 1,2-difenylobenzo[ghi]perylen (**BP3**), który zsyntezowałam zgodnie z opracowaną przez członków grupy badawczej Prof. Krompca metodologią, co przedstawiłam na schemacie 36 [118,172].



Schemat 36. Cykloaddycja 1,2-difenyloacetylenu do bay region perylenu.

Handlowo dostępny 1,2-difenyloacetylen oraz 10 ekwiwaleńców molowych perylenu umieściłam w szklanej ampule odpornej na ciśnienie (do 2 atm.) Po osiągnięciu próżni (0,05 Pa) ampulę hermetycznie zamknęłam poprzez stopienie jej góry w otwartym płomieniu.

Reakcję prowadziłam w temperaturze 285 °C przez 72 h w piecu wysokotemperaturowym. Po zakończeniu reakcji i schłodzeniu zawartości ampuley do temperatury pokojowej, mieszaninę poreakcyjną poddałam dwuetapowemu oczyszczaniu: wpierw nadmiar perylenu usunęłam poprzez sublimację próżniową, następnie surowy produkt poddałam oczyszczaniu/rozdzielaniu na drodze chromatografii kolumnowej, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, a jako fazę ruchomą mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu (4:1 v/v), uzyskując produkt w postaci bladożółtego ciała stałego z wydajnością 42%.

Pozostałe dwie pochodne 1,2-difenylo[ghi]peryleny zostały zsyntezowane przez innych członków zespołu Prof. Krompca i przekazane mi do dalszych syntez. Gdy zaś chodzi o substrat do syntezy związku **BK4** – stanowiła go pochodna opisana w poprzednim rozdziale tj. zsyntezowany przeze mnie benzo[ghi]perylen z grupami COOMe (**BP1**).

W celu doboru najkorzystniejszych warunków cykloaddycji benzyny do niniejszej grupy pochodnych i uzyskania tym samym nowych pochodnych koronenu, przeprowadziłam serię eksperymentów, każdorazowo używając jako dienu 1,2-difenylo[ghi]benzoperylenu. W kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w gumową septę umieściłam 1 mmol dienu, 4 mmole CsF oraz równoobjętościową mieszaninę sukcyronitrylu z DME (łącznie 20 ml), zawartość zaargonowałam i całość ogrzałam. Następnie do mieszaniny wkropiłam 4 mmole prekursora benzyny.

Mając na uwadze, że wartość energii aktywacji cykloaddycji benzyny jest nieco wyższa niż w przypadku użycia perylenu jako dienu, oraz uwzględniając słabszą rozpuszczalność dienów opartych na strukturze benzo[1,2,3,4-ghi]peryleny w zastosowanej mieszaninie rozpuszczalników, postanowiłam nieco zmodyfikować opracowane dla perylenu warunki prowadzenia reakcji poprzez zwiększenie ilości rozpuszczalników oraz podwyższenie temperatury o 10 °C – czyli do 70 °C. Reakcję prowadziłam przez 8 godzin (jak to miało miejsce dla niepodstawionego perylenu), po czym mieszaninę strącony osad przemyłam na lejku ze spiekem pentanem oraz wodą destylowaną. Po wykonaniu wstępnej analizy ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej okazało się, że konwersja substratu wynosiła zaledwie ok. 10%.

W drugiej próbie wydłużyłam czas prowadzenia reakcji do 16 godzin przy zachowaniu pozostałych parametrów. Po wstępnym oczyszczaniu poprzez przemycie na lejku ze spiekem G4, uzyskany osad poddałam analizie ¹H NMR. Dwukrotne wydłużenie czasu prowadzenia reakcji wpłynęło na zwiększenie konwersji użytego 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny do 22%. Również kolejna próba cykloaddycji, tym razem z wydłużeniem czasu jej prowadzenia do 24 godzin wiązała się z nieznacznym zwiększeniem konwersji substratu (28%), zaś, gdy chodzi

o czas 48 godzin, konwersja wyniosła 45%. W przypadku zwiększenia temperatury prowadzenia reakcji o kolejne 10 °C (do 80 °C, temperatura wrzenia 1,2-dimetoksyetanu wynosi 85 °C przy ciśnieniu 760 mmHg) konwersja wzrosła niemal dwukrotnie. I tak, gdy cykloaddycję prowadziłam przez 8 godzin, stopień przereagowania substratu wyniósł 26%, dla 16 godzin – 37%, zaś dla 24 godzin – 51%. Warto nadmienić, że dalsze wydłużanie czasu prowadzenia reakcji nie wpłynęło znacząco na zmianę stopnia konwersji (po 48 godzinach konwersja substratu wynosiła 54%). Uzyskane wyniki zestawiałam w tabeli 19.

Tabela 19. Dobór warunków prowadzenie reakcji cykloaddycji Dielsa–Aldera benzynu do bay region 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny

Stosunek molowy reagentów*	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas [h]	Konwersja [%]
1:4:4	sukcynonitryl + DME (1:1 v/v)	70	8	14
1:4:4	sukcynonitryl + DME (1:1 v/v)	70	16	22
1:4:4	sukcynonitryl + DME (1:1 v/v)	70	24	28
1:4:4	sukcynonitryl + DME (1:1 v/v)	70	48	45
1:4:4	sukcynonitryl + DME (1:1 v/v)	80	8	26
1:4:4	sukcynonitryl + DME (1:1 v/v)	80	16	37
1:4:4	sukcynonitryl + DME (1:1 v/v)	80	24	51
1:4:4	sukcynonitryl + DME (1:1 v/v)	80	48	54

Do reakcji zastosowałam każdorazowo 0,25 mmoli 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny

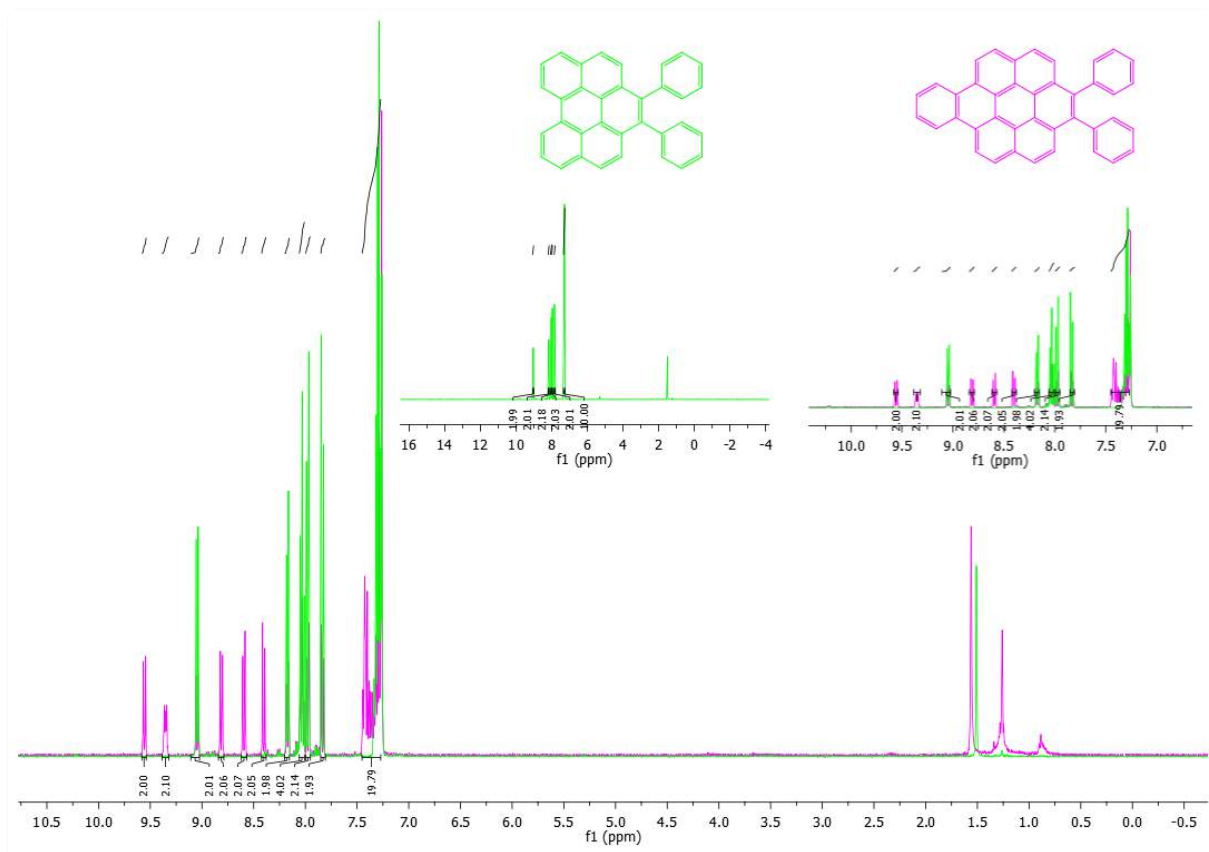
* Substraty wymienione zostały w następującej kolejności: perylen : prekursor benzynu : CsF

Prekursor benzynu – triflat 2-(trimetylosililo)fenyłu

Wszystkie reakcje prowadziłam w atmosferze gazu obojętnego.

Kolorem różowym zaznaczyłam najbardziej korzystne warunki prowadzenia reakcji.

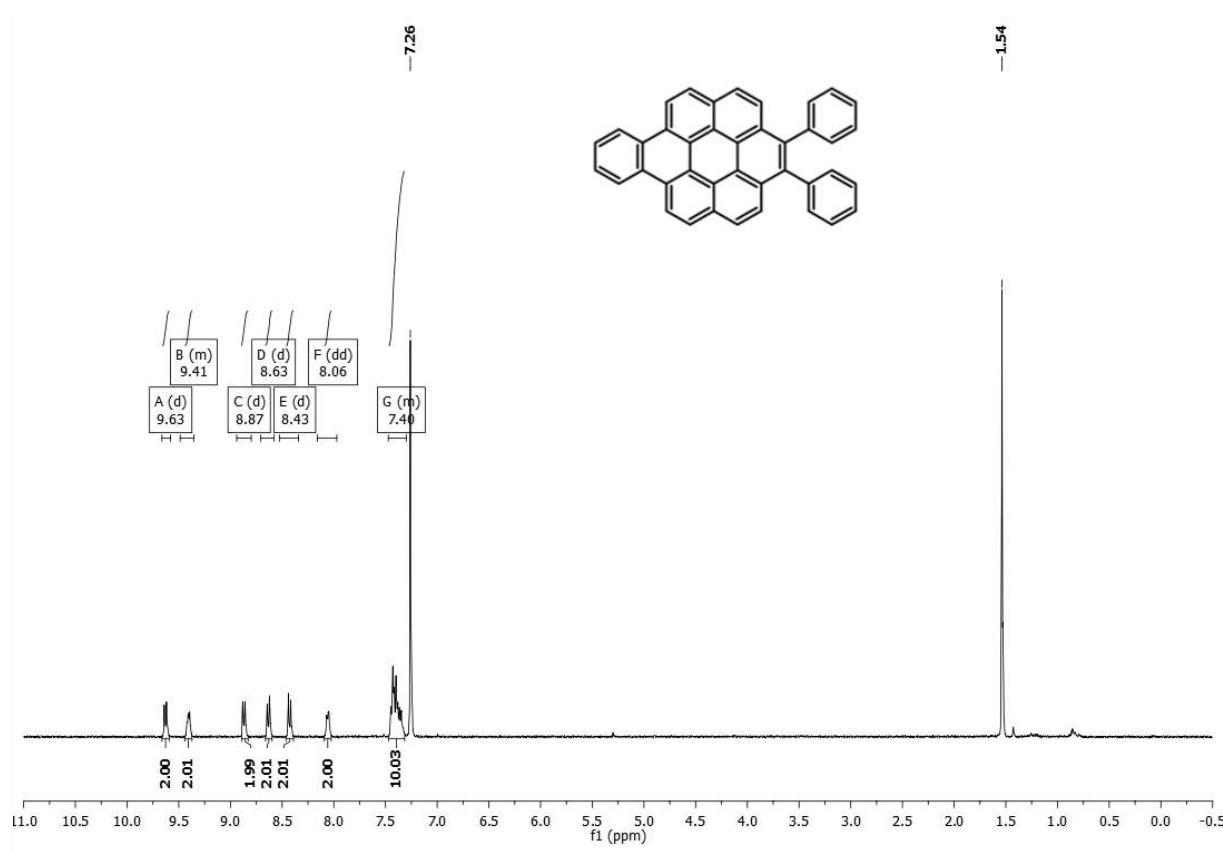
Poniżej prezentuję widmo ^1H NMR dla mieszaniny uzyskanej w ostatniej próbie – rysunek 16. O zajściu reakcji cykloaddycji świadczą dwie charakterystyczne grupy sygnałów w obszarze niskiego natężenia pola ($\delta \approx 9,5$ ppm) pochodzące od protonów fragmentu przyłączonego do *bay region* 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleniu.



Rysunek 15. Widmo ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej (kolor różowy) wraz z nałożonym na nie widmem ^1H NMR substratu – 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleniu (kolor zielony).

Mieszaninę uzyskaną w wyniku zastosowania najbardziej korzystnych warunków prowadzenia reakcji poddałam dalszemu oczyszczaniu – za pomocą kolumnowej chromatografii cieczowej w układzie faz normalnych. Jako fazę stacjonarną zastosowałam żel krzemionkowy, zaś jako eluent mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu (zmieszanych w stosunku objętościowym 2:1). Produkt w postaci żółtego ciała stałego, o temperaturze topnienia 365-367 °C, otrzymałam ostatecznie z wydajnością 45% (pewne straty produktu wynikają z zastosowania metody oczyszczania związku – nie dysponowałam bardziej specjalistycznym sprzętem chromatograficznym niż prosty zestaw do cieczowej chromatografii kolumnowej). Strukturę produktu **BK1** tj. 1,2-difenylobenzo[1,2-*j*]koronenu (nieopisanego wcześniej w literaturze) potwierdziłam za pomocą analiz NMR. Metoda oraz struktura związku zostały opatentowane –

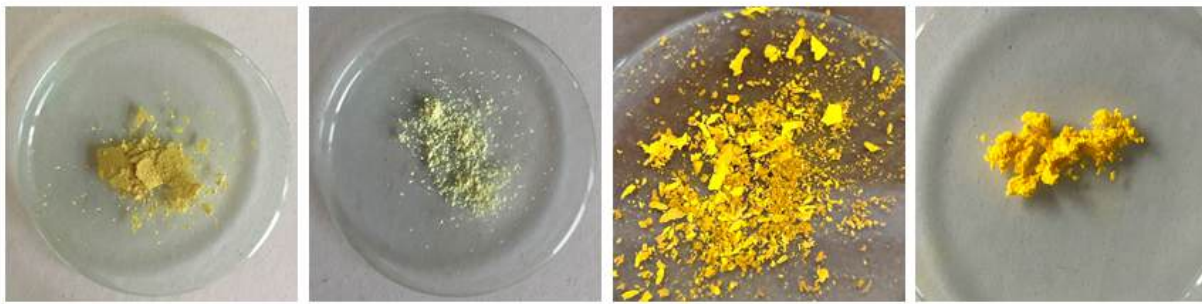
patent nr PL238584B1 pt. „1,2-difenylobenzo[1,2-*j*]koronen oraz sposób jego otrzymywania” (A. Kurpanik (35%), B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, A. Grabowska, B. Gołek) [173]. Na rysunku 17 przedstawiłam widmo ^1H NMR otrzymanego **BK1**.



Rysunek 16. Widmo ^1H NMR produktu **BK1** po oczyszczeniu. Piki przy przesunięciach 7,26 ppm oraz 1,54 ppm pochodzą od rozpuszczalników (CDCl_3 i wody).

Opierając dalsze badania na uzyskanych wynikach, w analogiczny sposób zsyntezowałam pozostałe trzy pochodne, jednak sposób ich oczyszczania nieco się różnił. Mianowicie 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-*j*]koronen (**BK2**) oczyszczałam za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując jako eluent mieszaninę pentanu z chlorkiem metylenu (3:1 v/v). W przypadku 1,2-bis(*N*-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-*j*]koronenu (**BK3**) eluent stanowiła mieszanina heksanu z chloroformem zmieszanych w stosunku objętościowym 1:1. Natomiast, gdy chodzi o 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronen (**BK4**) eluentem była mieszanina heksanu z chlorkiem metylenu (3 : 1 v/v). Produkty w postaci żółtych ciał stałych otrzymałam z wydajnościami odpowiednio 55% (**BK2**), 78% (**BK3**) i 65% (**BK4**). Związki **BK1–BK4** (nieopisane wcześniej w literaturze)

scharakteryzowałam za pomocą analiz NMR oraz HRMS. Postać otrzymanych związków przedstawiłam na fotografii 5 poniżej.



Fotografia 5. Postać związków **BK1-BK4** (odpowiednio od lewej do prawej).

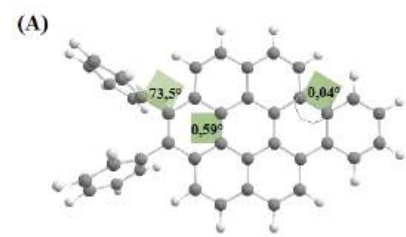

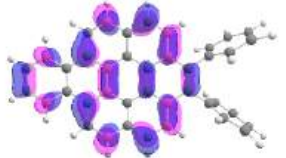
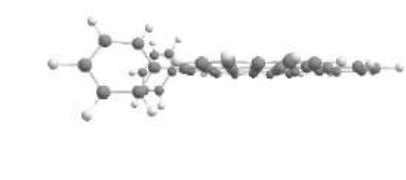
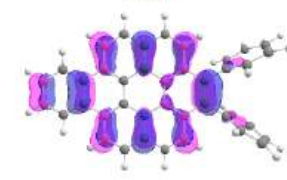
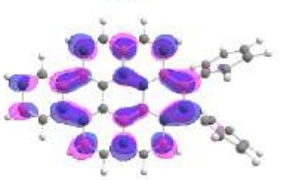
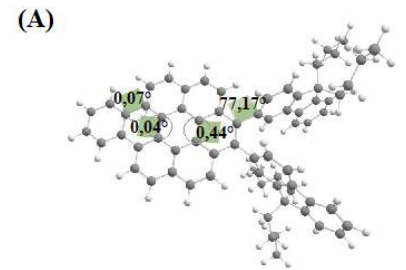
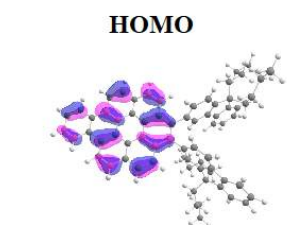
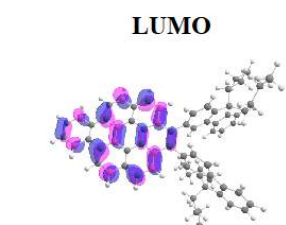
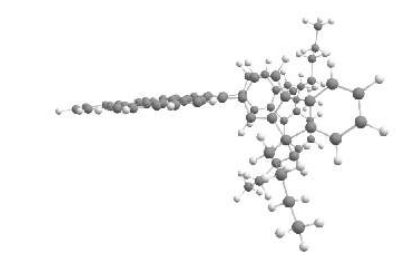
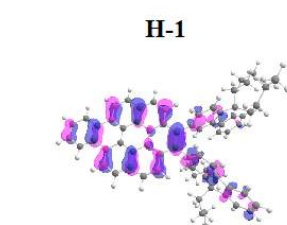
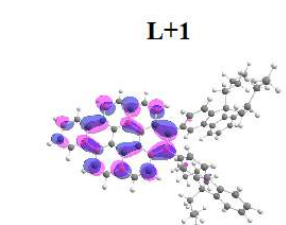
Wszystkie wymienione pochodne oraz sposób ich otrzymywania zostały również opatentowane: (1) Patent nr PL238585B1 pt. „*1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*” (A. Kurpanik (45%), W. Ignasiak, S. Krompiec, M. Matussek, B. Gołek, A. Grabowska); (2) Patent nr PL240724B1 pt. „*1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*” (A. Kurpanik (45%), G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, M. Matussek, B. Gołek, A. Grabowska) oraz (3) Patent nr PL240179B1 pt. „*1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*” (S. Krompiec, A. Kurpanik (70%)) [174,175,176].

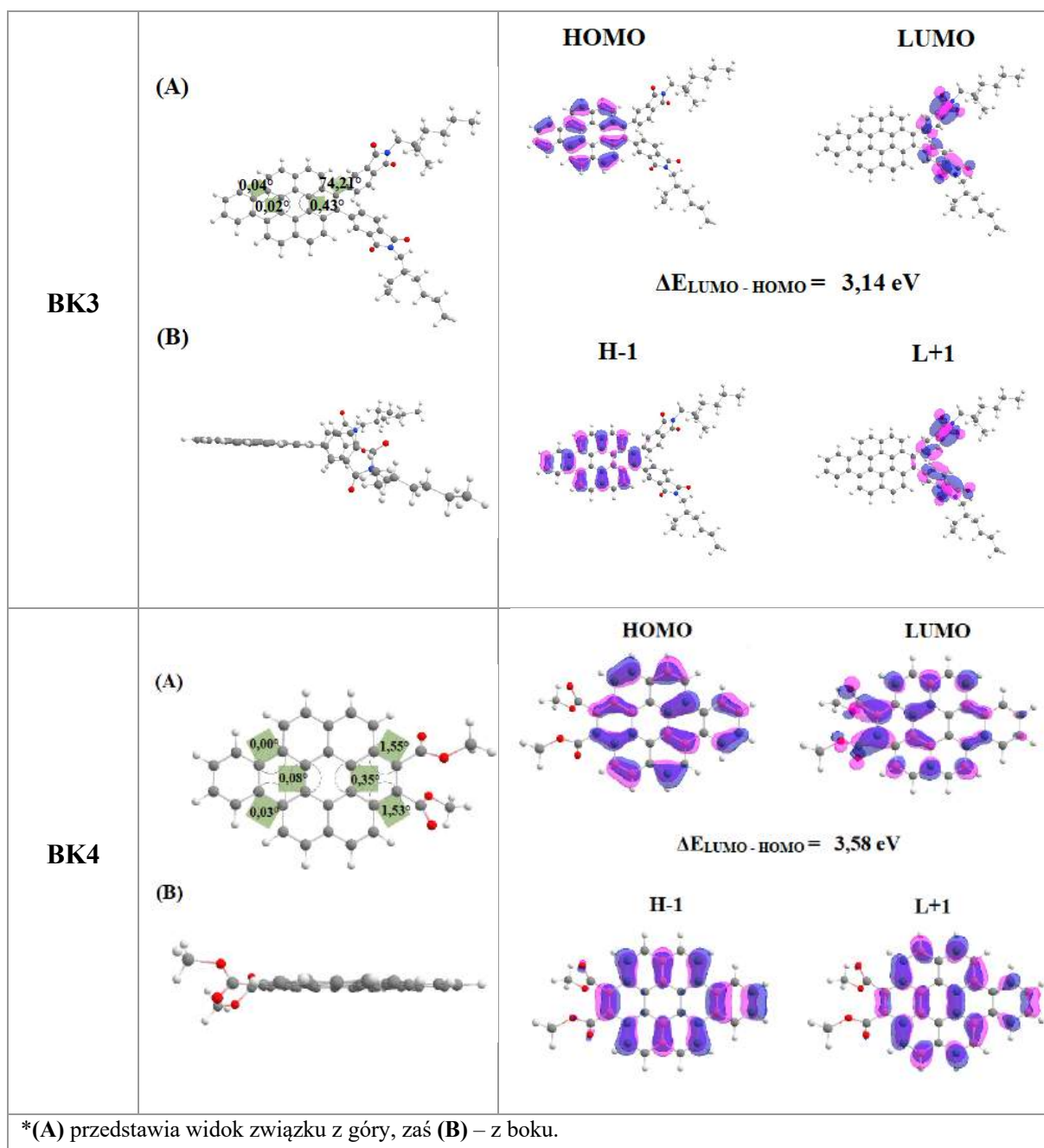
3.4.1. Obliczenia DFT

Dla serii związków **BK1-BK4** wykonałam obliczenia kwantowo-chemiczne DFT w programie Gaussian16, stosując funkcjonal korelacyjno-wymienny B3LYP oraz bazę funkcyjną 6-31G(d,p). W tabeli 20 przedstawiłam zoptymalizowane geometrie cząsteczek (w fazie gazowej) oraz kontury orbitali granicznych oraz orbitali HOMO-1 i LUMO+1. Aby upewnić się, że zoptymalizowane geometrie dla wszystkich cząsteczek odpowiadają minimum energii potencjalnej, przeprowadziłam obliczenia częstotliwości drgań.

Jak można zauważyć, zarówno orbitale HOMO jak i LUMO ulokowane są dla większości pochodnych na silnie π -sprzężonym rdzeniu aromatycznym. Wyjątek stanowi pochodna **BK3**, w której LUMO umiejscowione jest wyłącznie na fragmencie ftalimidowym. Związek ten wyróżnia się również najmniejszą wartością przerwy energetycznej (3,14 eV) spośród wszystkich omawianych pochodnych koronenu. Przerwy energetyczne pozostałych pochodnych mają zbliżone wartości i wynoszą odpowiednio 3,64 eV (**BK1**), 3,63 eV (**BK2**) oraz 3,58 eV (**BK4**).

Tabela 20. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych struktur **BK1–BK4** wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO–1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa przyjmuje wartości dodatnie, a niebieski – ujemne.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali
BK1	(A) 	<p>HOMO </p> <p>LUMO </p> <p>$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 3,64 \text{ eV}$</p>
	(B) 	<p>H-1 </p> <p>L+1 </p>
BK2	(A) 	<p>HOMO </p> <p>LUMO </p> <p>$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 3,63 \text{ eV}$</p>
	(B) 	<p>H-1 </p> <p>L+1 </p>

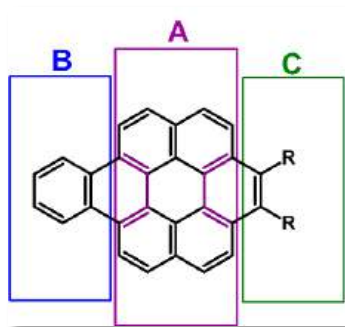


W tabeli 21 poniżej zestawiałam wartości energii orbitali granicznych jak również HOMO-1 oraz LUMO+1. Energia HOMO jest najniższa dla związku **BK4** (-5,56 eV), a najwyższa dla **BK2** (-5,39 eV). W przypadku LUMO, najniższą wartość przyjmuje **BK3** (-2,36 eV). Pochodne **BK1** i **BK2** charakteryzują się takimi samymi wartościami, gdy chodzi o energie LUMO (-1,76 eV).

Tabela 21. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) otrzymanych pochodnych koronenu BK1–BK4.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
BK1	-5,40	-1,76	-5,62	-1,50	3,64
BK2	-5,39	-1,76	-5,57	-1,50	3,63
BK3	-5,50	-2,36	-5,78	-2,30	3,14
BK4	-5,56	-1,98	-5,87	-1,92	3,58

Analiza PDOS (ang. *partial density of states*) umożliwiła precyzyjne określenie procentowych udziałów poszczególnych fragmentów cząsteczek w tworzeniu orbitali HOMO i LUMO, co przyczyniło się do lepszego zrozumienia ich lokalizacji w badanych pochodnych – wyniki przedstawiłam w tabeli 22. Pochodne podzieliłam na 3 różne fragmenty, zgodnie z rysunkiem 18.



Rysunek 17. Podział związków BK1-BK4 na fragmenty - analiza PDOS.

Tabela 22. Udział poszczególnych fragmentów cząsteczek BK1-BK4 w tworzeniu orbitali granicznych.

Związek	Orbitale	Fragment cząsteczki [%]		
		A	B	C
BK1	HOMO	83	12	5
	LUMO	83	12	5
BK2	HOMO	82	12	6
	LUMO	82	12	6
BK3	HOMO	82	13	4
	LUMO	4	0	96
BK4	HOMO	81	14	5
	LUMO	49	6	45

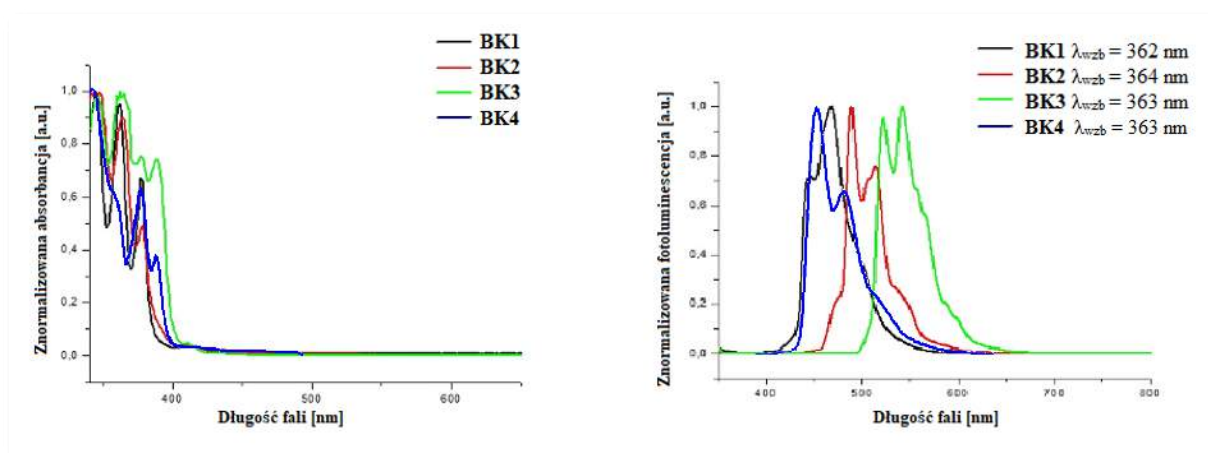
Orbitale HOMO każdej spośród pochodnych **BK1–BK4** w 81-83% pokrywają rdzeń perylenowy (część **A** cząsteczek). Najmniejszy udział w tworzeniu tych orbitali mają fragmenty **C** (zaledwie 4-6%). Jeśli zaś chodzi o orbitale LUMO, procentowy udział poszczególnych fragmentów w badanych związkach jest nieco bardziej zróżnicowany. Związki **BK1** i **BK2** skupiają swoje orbitale LUMO w ponad 80% na perylenie, podczas gdy w **BK4** LUMO pokrywa fragment perylenowy w 49%, a w **BK3** jedynie w 4%. W związku **BK4** przejście HOMO→LUMO wiąże się ze zwiększeniem gęstości elektronowej na fragmencie **C** (z 5% HOMO na 45% LUMO). Podobnie, w **BK3** wzbudzenie HOMO→LUMO skutkuje zwiększeniem gęstości elektronowej na podstawniku ftalimidowym (z 5% na HOMO do 96% na LUMO) i zmniejszeniu na fragmencie perylenowym (odpowiednio z 82% na HOMO do 4 % na LUMO) oraz jednostce aromatycznej przyłączonej do drugiej wnęki (13% HOMO, 0% LUMO). Oznacza to, że w obu przypadkach podstawniki przyłączone w *bay region* perylenu oznaczonym literą **C** wykazują właściwości elektrono-akceptorowe, jednak w przypadku podstawnika ftalimidowego są one zdecydowanie silniejsze. Można zatem stwierdzić, że w związkach **BK3** oraz **BK4** dochodzi do wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT), a motywy ftalimidowy (**BK3**) oraz metoksykarbonylowy (**BK4**) stanowią akceptory w tym procesie.

3.4.2. Właściwości optyczne

Aby określić podstawowe właściwości optyczne związków **BK1–BK4**, zarejestrowałam ich widma absorpcji oraz fluorescencji w zakresie UV-Vis dla roztworów w CH₂Cl₂ o znanym stężeniu równym $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ w temperaturze pokojowej. Wyniki przeprowadzonych pomiarów zestawiałam w tabeli 23 oraz na rysunku 19.

Tabela 23. Wybrane właściwości optyczne produktów **BK1–BK4**.

Związek	Absorpcja	λ_{wzb} [nm]	Emisja	$\Delta\lambda$ [nm]
	λ_{max} [nm]		λ_{em} [nm]	
BK1	344, 362, 377	362	445, 468	68
BK2	348, 364, 379	364	474, 485, 503, 513, 534	95
BK3	345, 363, 377, 388	363	519, 539, 555, 563, 586	131
BK4	344, 363, 377, 385	363	451, 476	70

Rysunek 18. Widma absorpcyjne oraz emisyjne dla pochodnych **BK1–BK4**. Widma zarejestrowane dla roztworów w CH_2Cl_2 o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Na widmach absorpcyjnych badanej serii pochodnych koronenu **BK1–BK4** widoczne są intensywne pasma położone w zakresie od ok. 340 do ok. 390 nm o strukturze wibronicznej. Maksima absorpcji przypadają na długości fali równe 344, 362 i 377 nm (**BK1**), 348, 364 i 379 nm (**BK2**), 345, 363, 377 i 388 nm (**BK3**) oraz 344, 350, 363 i 381 nm (**BK4**). Pasma absorpcyjne wszystkich związków z tej serii są do siebie zbliżone kształtem i położeniem (wyjątek stanowi pochodna **BK3**, dla której obserwuje się niewielkie przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku dłuższych fal).

Widma luminescencyjne omawianej grupy pochodnych są zróżnicowane pod względem położenia maksimum pasm emisyjnych. Przyłączone w pozycji *bay* jednostki chromoforowe wpływają zatem na właściwości fluorescencyjne serii związków **BK1–BK4**, emitując światło barwy złożonej. I tak odpowiednio – związki **BK1** i **BK2** oraz **BK4** w roztworze chlorku metylenu emitują światło barwy niebiesko-zielonej, natomiast pochodna **BK3** – zielono-żółtej. Pasma emisyjne pochodnej **BK3** jest zatem najbardziej przesunięte w kierunku fal dłuższych

(co jest spowodowane obecnością chromoforowej jednostki ftalimidowej), a jego maksima emisji wynoszą $\lambda_{em} = 519, 539, 555, 563$ i 586 nm. Na widmach emisyjnych pochodnych **BK1** oraz **BK4** widoczne są po dwa słabo wykształcone pasma o maksimach $\lambda_{em} = 445, 468$ (**BK1**) oraz $\lambda_{em} = 451$ i 476 (**BK4**). Wartości przesunięć Stokesa dla zsyntezowanej serii związków są znacznie wyższe niż w przypadku pochodnych wcześniej omawianych pochodnych i wynoszą: $\Delta\lambda = 68$ nm, 95 nm, 131 nm, 70 nm (odpowiednio dla **BK1**, **BK2**, **BK3** i **BK4**).

Porównując wyniki obliczeń TD-DFT maksimów absorpcji z danymi eksperymentalnymi, zauważyć można stosunkowo dobrą korelację – tabela 24. Różnice w wartościach maksimów absorpcji pasm o najniższej energii zasadniczo nie przekraczają 30 nm, co na tak rozbudowane układy aromatyczne stanowi bardzo dobry wynik. Pasma to dla związków **BK1** i **BK2** odpowiada przejściom elektronów z orbitali $H-1 \rightarrow LUMO$ oraz $HOMO \rightarrow L+1$ niemal w jednakowym stopniu. Dla pochodnej **BK3** pasmo to powstaje w wyniku przejścia $H-1 \rightarrow LUMO$ (odpowiada przeniesieniu ładunku z rdzenia koronenu na podstawniki ftalimidowe), natomiast gdy chodzi o związek **BK4** pasmo najniżej energetyczne powstaje na skutek przejścia $HOMO \rightarrow LUMO$.

Tabela 24. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych za pomocą TD-DFT długości fal widm absorpcyjnych wraz z charakterem przejść dominujących oraz siłami oscylatora (f) dla pochodnych **BK1–BK4**.

Związek	Eksperymentalne λ_{max} [nm]	Obliczone λ_{max} [nm]	Charakter przejścia	Siła oscylatora (f)
BK1	377	397,66	$H-1 \rightarrow LUMO$ (51%); $HOMO \rightarrow L+1$ (48%)	0,01
	362	386,8	$H-1 \rightarrow L+1$ (15%); $HOMO \rightarrow LUMO$ (84%)	0,08
	344	332,2	$H-1 \rightarrow LUMO$ (47%); $HOMO \rightarrow L+1$ (49%)	0,71
BK2	379	398,45	$H-1 \rightarrow LUMO$ (49%); $HOMO \rightarrow L+1$ (45%)	0,01
	364	387,36	$H-1 \rightarrow L+1$ (14%); $HOMO \rightarrow LUMO$ (83%)	0,07
	348	346,01	$H-1 \rightarrow LUMO$ (25%); $H-1 \rightarrow LUMO$ (41%); $HOMO \rightarrow L+1$ (25%)	0,81

BK3	388	415,31	H-1→LUMO (90%)	0,01
	377	404,31	H-1→L+1 (96%)	0,02
	363	383,22	H-1→L+3 (14%); HOMO→L+2 (82%)	0,10
	345	333,24	H-1→L+2 (40%); HOMO→L+3 (37%); HOMO→L+4 (19%)	1,19
BK4	385	414,05	H-1→L+1 (23%); HOMO→LUMO (76%)	0,07
	377	390,67	H-1→LUMO (28%); HOMO→L+1 (71%)	0,03
	363	344,30	H-1→L+1 (64%); HOMO→LUMO (21%); HOMO→L+2 (12%)	0,82
	344	342,79	H-1→LUMO (66%); HOMO→L+1 (25%)	0,42

Obliczenia przeprowadziłam z wykorzystaniem funkcjonału korelacyjno-wymennego B3LYP oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d,p), uwzględniając wpływ rozpuszczalnika – CH₂Cl₂.

3.5. Cykloaddycja do pochodnych perylenu podstawionych w pozycjach *peri* grupami aminowymi

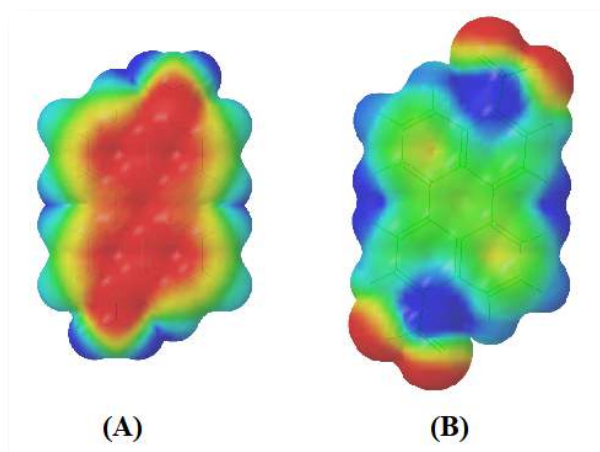
W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki reakcji cykloaddycji do pochodnych perylenu, zawierających w pozycjach *peri* (wzdłuż tzw. długiej osi) podstawniki o charakterze elektrono-donorowym (pochodne aminoperylenów). Jak wspominałam w części literaturowej niniejszej dysertacji, podstawienie rdzenia perylenowego w tych pozycjach zmniejsza planarność cząsteczki (podstawniki ustawiają się zwykle ortogonalnie w stosunku do rdzenia aromatycznego), co ogranicza możliwość tworzenia agregatów molekularnych i korzystnie wpływa na rozpuszczalność uzyskanych pochodnych w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Co więcej, wprowadzenie w pozycje *peri* chromoforów takich jak np. jednostki aryloaminowe, wywiera duży wpływ na właściwości optoelektronowe związków opartych na rdzeniu perylenowym, jak również ich trwałość termiczną. Podobne

związki opisywane były w literaturze kilkakrotnie, jednak, jak dotąd, nie w kontekście APEX – mianowicie nie są znane π -rozbudowane w pozycji *bay* pochodne aminoperylenów [27,32,33].

Inspiracją do przeprowadzenia reakcji cykloaddycji [4 + 2] z wykorzystaniem perylenów zawierających podstawniki aminowe były badania prowadzone wcześniej w Zespole Prof. Krompca przez dra Marka Matuska (synteza perylenów podstawionych w pozycjach 3 i 9 grupami aminowymi). Związki te zyskały w ostatnich latach zainteresowanie naukowców przez wzgląd na możliwość ich potencjalnego zastosowania w optoelektronice [177,178,179,180]. Te donorowo-akceptorowe układy, zbudowane z jednostek organicznych chromoforów, wykazują zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT, ang. *intramolecular charge transfer*).

Zastosowanie w reakcjach cykloaddycji [4 + 2] pochodnych perylenu podstawionych w pozycjach 3 i 9 ogranicza możliwość powstania mieszaniny cykloadduktów (jak mogłoby mieć miejsce w przypadku, gdy dien stanowi izomer, zawierający podstawniki w pozycjach 3 i 10).

W pierwszej fazie badań, w celu określenia wpływu charakteru podstawnika na reakcję cykloaddycji Dielsa-Aldera benzynu do pochodnych perylenu, Prof. Piotr Lodowski wykonał obliczenia kwantowo-chemiczne DFT energii aktywacji tejże. Jako dieny wytypowaliśmy pochodne perylenu, zawierające w pozycjach 3 i 9 podstawniki skrajnie różniące się efektem elektronowym, mianowicie grupy $-NH_2$ (podstawniki elektrono-donorowe) oraz $-NO_2$ (podstawniki elektrono-akceptorowe) – przykładowe mapy potencjału elektrostatycznego dla obu związków przedstawiłam na rysunku 20. Obszar zaznaczony kolorem czerwonym obrazuje miejsca największego zagęszczenia ładunku elektrostatycznego, zaś niebieskim – najmniejszego.

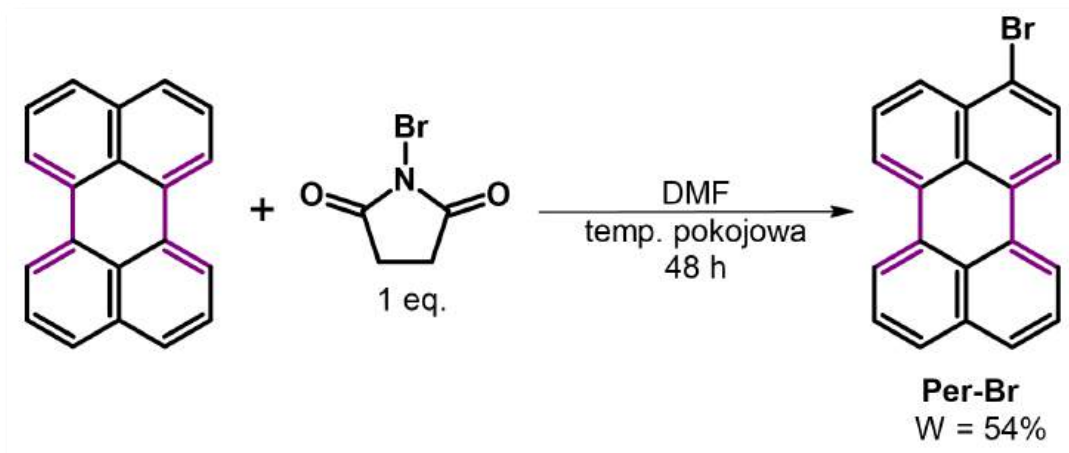


Rysunek 19. Mapy potencjału elektrostatycznego (rozkład ładunku w stanie podstawowym) wygenerowane w programie Jmol dla: (A) 3,9-diaminoperylenu; (B) 3,9-dinitroperylenu.

Wyniki przeprowadzonych obliczeń okazały się być zaskakujące. Wartości bariery energetycznej reakcji pomiędzy benzynem a badanymi dienami są zbliżone i wynoszą odpowiednio 3,8 kcal/mol dla 3,9-diaminoperylenu oraz 4,4 kcal/mol dla 3,9-dinitroperylenu (jak powszechnie wiadomo, podstawniki EDG w dienie ułatwiają zajście reakcji D–A, stąd wartość E_a jest niższa dla 3,9-diaminoperylenu). Jednakże aż tak mała różnica (0,6 kcal/mol) nie była oczywista i świadczy o tym, że właściwości elektronowe podstawnika w pozycji *peri* rdzenia perylenowego nie wywierają kluczowego wpływu na przebieg cykloaddycji Dielsa-Aldera – nie obserwuje się zatem prostej analogii do układu benzenowego, gdzie wpływ podstawnika jest znaczący.

3.5.1. Synteza perylenów podstawionych w pozycji 3.

Badania własne w kontekście syntezy odpowiednich aminoperylenów rozpoczęłam od wytworzenia wyjściowego substratu – 3-bromoperylenu (związek **Per-Br**) – w powiększonej skali. Synteza tego związku opisywana była w literaturze wielokrotnie, jednakże proponowane przez autorów metody oczyszczania okazały się być niewystarczająco efektywne – mimo zapewnień o wysokiej czystości i regioselektywności, otrzymuje się mieszaninę 3-bromoperylenu z produktami dipodstawienia tj. 3,9-dibromoperylenem oraz 3,10-dibromoperylenem. Dostępny handlowo produkt również charakteryzuje się niższą czystością niż podaje producent. Mgr inż. Witold Ignasiak, w ramach swojej pracy doktorskiej prowadzonej w Zespole Prof. S. Krompca, opracował bardziej wydajną metodę otrzymywania czystego 3-bromoperylenu, na której bazowałam, wykonując swoje badania. Poniżej przedstawiłam ogólny schemat syntezy 3-bromoperylenu (Schemat 37).



Schemat 37. Bromowanie peryleny za pomocą NBS.

Reakcję bromowania peryleny prowadziłam w atmosferze gazu obojętnego, w osłoniętej od dostępu światła kolbie, stosując jako czynnik bromujący 1 równoważnik molowy *N*-bromosukcynoimidu, zaś jako rozpuszczalnik – *N,N*-dimetyloformamid (DMF). Syntezę realizowałam w temperaturze pokojowej przez 48 godzin, po czym produkt reakcji strąciłam za pomocą wody destylowanej – fotografia 6.

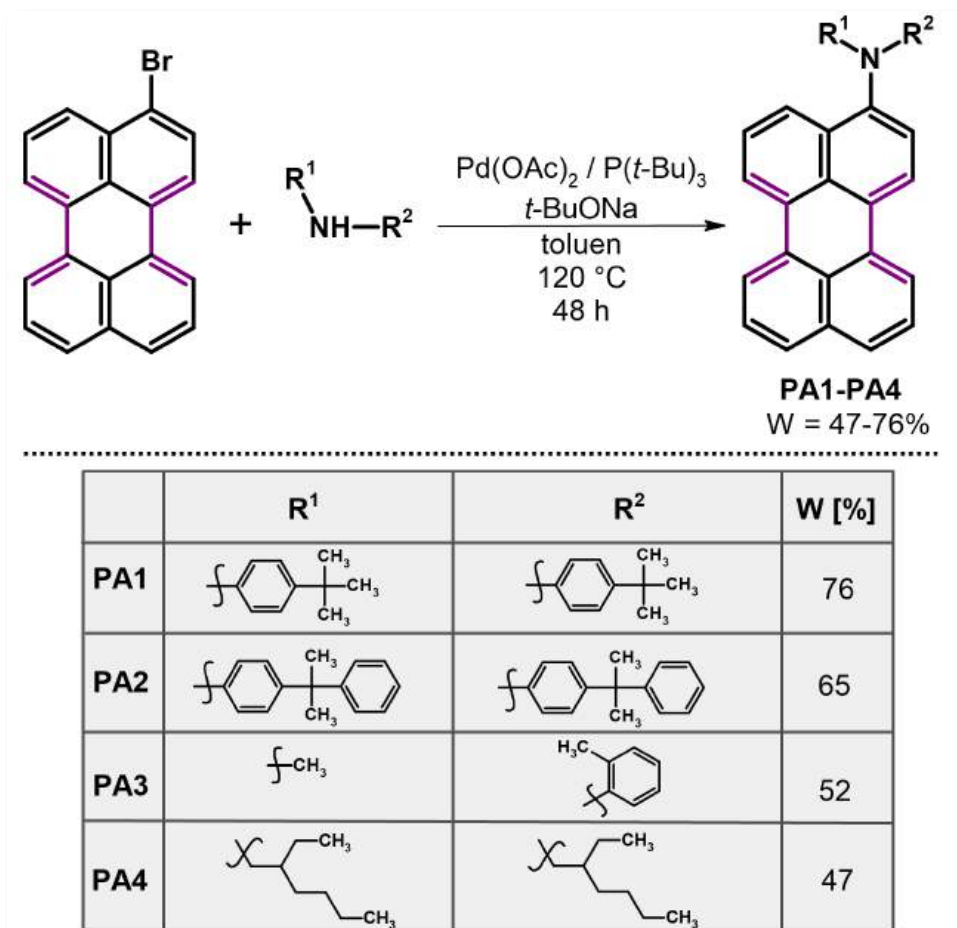


Fotografia 6. Strącanie 3-bromoperyleny.

Wstępnie otrzymany osad oczyszczałam poprzez przemywanie go na pod zmniejszonym ciśnieniem za pomocą wody destylowanej, pozbywając się tym samym głównie sukcyinoimidu i ewentualnych pozostałości nieprzereagowanego NBS-u, a także innych rozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń, jak również resztek rozpuszczalnika. Kolejno, w celu usunięcia wody, produkt przemywałam metanolem. Surowy produkt suszyłam próżniowo pod ciśnieniem ok. 10 mmHg w temperaturze 85 °C do uzyskania stałej masy. W ten sposób otrzymałam, z wydajnością ok. 85%, 3-bromoperylen (o czystości 93% – określonej na podstawie analizy widma ¹H NMR) zanieczyszczony nieprzereagowanym perylenem oraz mieszaniną

3,9- i 3,10-dibromoperylenu. Zanieczyszczenia te wpływają na dalsze etapy syntezy pochodnych perylenowych – konieczne było zatem opracowanie bardziej efektywnej metody oczyszczania **Per-Br**. Kluczowym etapem procesu oczyszczania okazała się być krystalizacja otrzymanego produktu z toluenu, z dodatkiem węgla aktywnego. Po przeprowadzeniu tego procesu, co najmniej trzykrotnie, otrzymuje się oczekiwany produkt o czystości nie mniejszej niż 98% (czystość została określona na podstawie analizy widma $^1\text{H NMR}$ – zanieczyszczenia pochodzą głównie od perylenu, którego śladowe ilości można usunąć po przeprowadzeniu syntezy aminopochodnych perylenu, podczas oczyszczania za pomocą chromatografii kolumnowej). Wydajność całego procesu wynosi ok. 55%. Warto podkreślić, że opracowana metoda oczyszczania jest skuteczna także przy syntezie 3-bromoperylenu na skalę kilkunastu gramów.

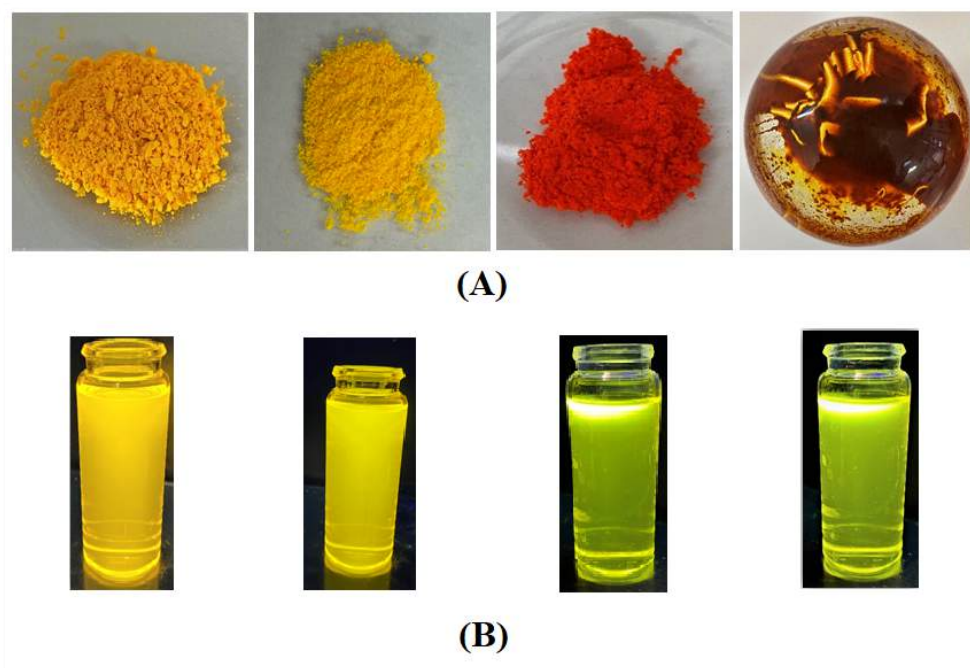
Uzyskany 3-bromoperylen (98%) wykorzystałam w reakcji sprzęgania Buchwalda-Hartwiga z jednomolowym równoważnikiem odpowiedniej drugorzędowej aminy zgodnie z procedurą opisaną w literaturze, wprowadzając drobne modyfikacje [27]. W celu zbadania wpływu podstawnika aminowego na właściwości syntezowanych pochodnych, do sprzęgania wytypowałam aminy zawierające zarówno motywy aryłowe, łańcuchy alkilowe (2-etyloheksylowe), jak również mieszane tj. alkilowo-aryłowe – schemat 38.



Schemat 38. Reakcja aminowania Buchwalda-Hartwiga 3-bromoperyleny.

W reakcjach zastosowałam układ katalityczny składający się z 0,02 ekwiwalentu [Pd(OAc)₂] oraz 0,04 ekwiwalentu tri-*tert*-butylofosfiny, które generują *in situ* fosfinowy kompleks palladu, a także 1,5 ekwiwalentu *tert*-butanolanu sodu (ilości podane w przeliczeniu na użyty 3-bromoperylen). Syntezy prowadziłam w atmosferze argonu, w temperaturze 120 °C przez 48 godzin, monitorując ich przebieg za pomocą techniki TLC, dzięki czemu możliwe było określenie stopnia przereagowania substratów w czasie. Po zakończeniu reakcji schłodzone do temperatury pokojowej mieszaniny poreakcyjne ekstrahowałam octanem etylu. Po zebraniu i odparowaniu frakcji organicznych, w celu wydzielenia produktów z mieszanin poreakcyjnych zastosowałam metodę chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, wykorzystując jako eluent mieszaninę rozpuszczalników – w zależności od pochodnej: (i) **AP1**: heksan : chlorek metylenu (8:1 v/v); (ii) **AP2**: heksan : chlorek metylenu (5:1, następnie 3:1 v/v); (iii) **AP3**: pentan : dichlorometan (10:1, następnie 4:1 v/v); (iv) **AP4**: pentan : dichlorometan (2:1 v/v).

W ten sposób otrzymałam cztery nieopisane w literaturze naukowej pochodne perylenowe, zawierające w pozycji 3 podstawniki aminowe (związki **AP1**–**AP4**), których postać przedstawiłam na fotografii 7.



Fotografia 7. Postać otrzymanych pochodnych **AP1**–**AP4** (odpowiednio od lewej do prawej): (A) w ciele stałym; (B) w roztworze CH_2Cl_2 po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm.

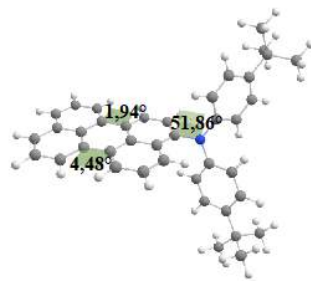
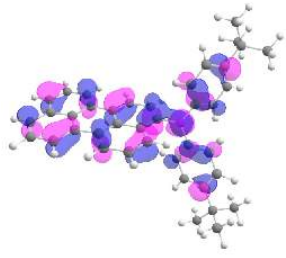

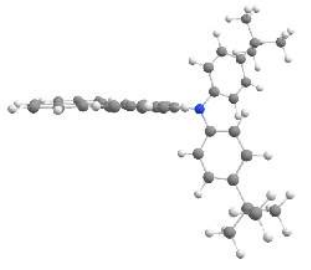
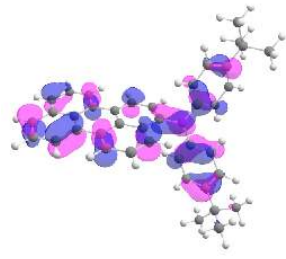
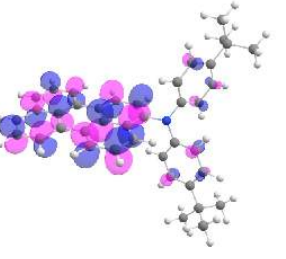
Warto nadmienić, że reakcje prowadziłam dwukrotnie dłużej niż wskazano w przepisie literaturowym, co pozwoliło zwiększyć wydajność końcową produktów. Prowadzenie syntezy związku **AP1** przez 24 h skutkowało otrzymaniem produktu z wydajnością 48%, wydłużenie czasu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej do 36 h wpłynęło na zwiększenie wydajności do 59%, natomiast po 48 h osiągnięto wydajność 76%. Budowę otrzymanych produktów potwierdziłam, posługując się analizą widm ^1H NMR i ^{13}C NMR, a także spektrometrią mas (HRMS).

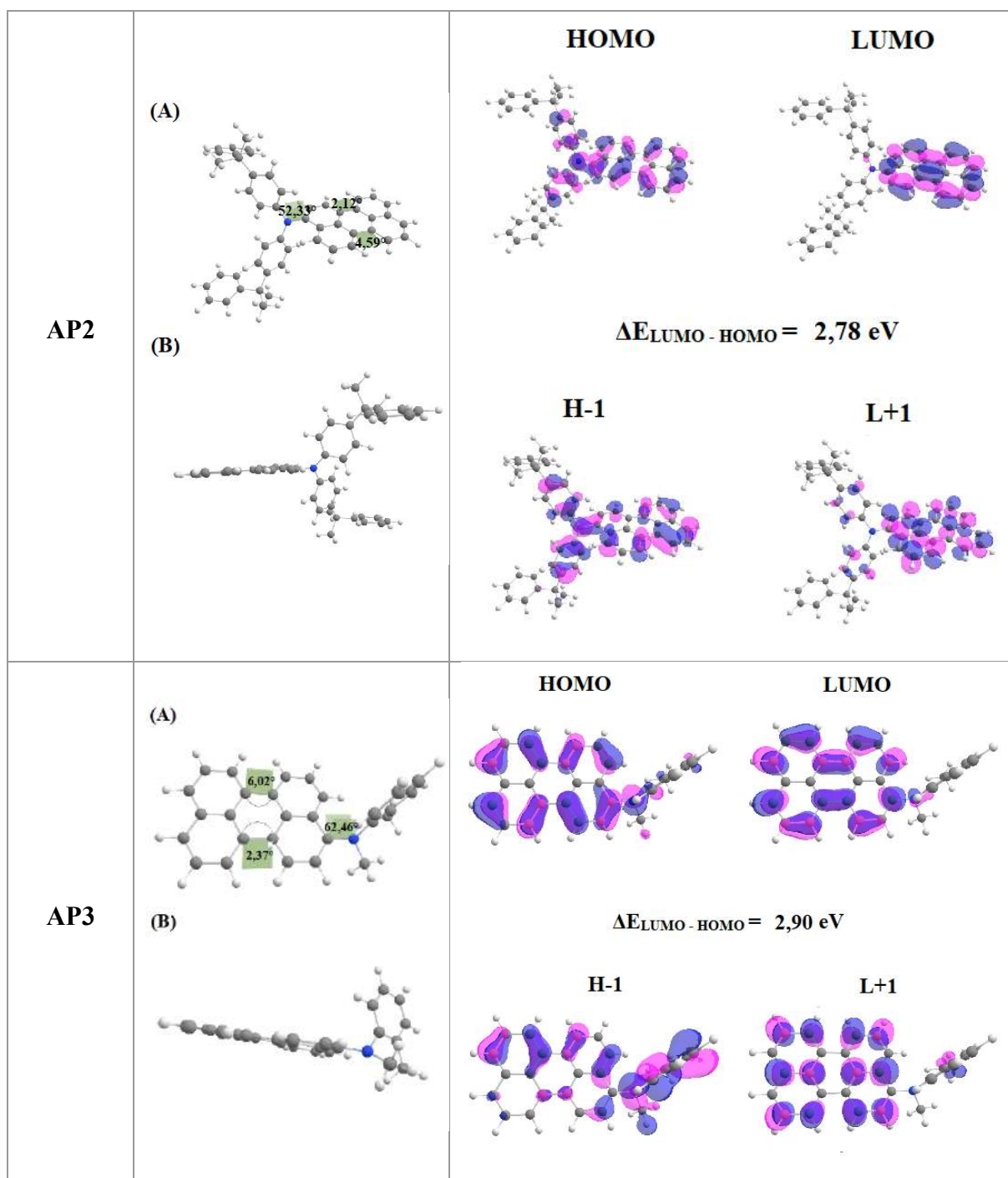
3.5.1.1. Obliczenia DFT

W celu lepszego zrozumienia relacji pomiędzy strukturą a właściwościami uzyskanych monoaminopochodnych perylenu **AP1**–**AP4** wykonałam obliczenia kwantowo-chemiczne DFT. Geometrię zsyntezowanych pochodnych zoptymalizowałam w fazie gazowej, przy założeniu, że nie zachodzi żadna interakcja molekularna opisywanych cząsteczek ze środowiskiem zewnętrznym. Z kolei energie orbitali granicznych HOMO i LUMO obliczyłam, uwzględniając wpływ rozpuszczalnika – dichlorometanu, w oparciu o zoptymalizowane współrzędne. Efekt rozpuszczalnika wprowadziłam za pomocą modelu PCM, w celu

porównania wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi. Dla każdej z pochodnych przeprowadziłam obliczenia częstości, aby upewnić się, że nie pojawiły się częstości urojone. W tabeli 25 przedstawiłam zoptymalizowane geometrie wraz z wartościami wybranych kątów dwuściennych, jak również kontury orbitali granicznych oraz HOMO-1 i LUMO+1. Tabela 26 to zestawienie wartości energii wybranych orbitali (w tym granicznych) oraz przerw energetycznych.

Tabela 25. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych struktur **PA1–PA4** wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa przyjmuje wartości dodatnie, a niebieski – ujemne.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali	
AP1	(A) 	HOMO 	LUMO 
	(B) 	H-1 	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,77 \text{ eV}$
		L+1 	



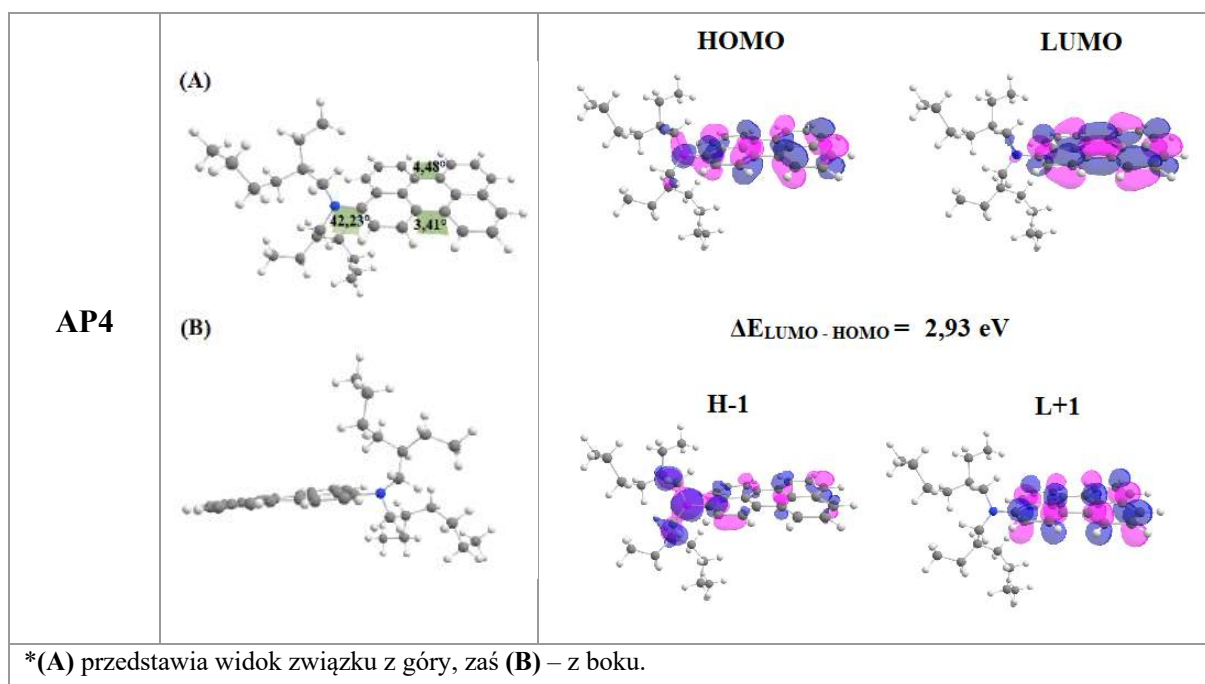


Tabela 26. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) dla otrzymanych pochodnych AP1–AP4.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
AP1	-5,03	-2,27	-5,39	-0,64	2,76
AP2	-5,03	-2,30	-5,40	-0,65	2,73
AP3	-4,95	-2,39	-5,84	-0,55	2,56
AP4	-4,96	-2,25	-5,78	-0,53	2,73

Wyniki przeprowadzonych metodą DFT obliczeń pokazują, że zarówno HOMO, jak i LUMO w przypadku każdej z badanych cząsteczek są zlokalizowane głównie na rdzeniu perylenowym (ze względu na silnie sprzężony układ π). Porównując wszystkie związki z serii AP1–AP4, wartość przerwy energetycznej dla AP3 nieznacznie różni się od tej obserwowanej dla innych zsyntetyzowanych pochodnych. Najmniejszą wartość przerwy energetycznej obserwuje się dla AP3 (2,56 eV), kolejno dla AP2 i AP4 (dla obu związków wartość ta wynosi 2,73 eV), a największą dla AP1 (2,76 eV). Rozkład procentowy orbitali granicznych na poszczególnych fragmentach cząsteczki (podstawnikach aminowych i rdzeniu perylenowym) zestawiałam w tabeli 27.

Tabela 27. Udział poszczególnych fragmentów cząsteczek w tworzeniu orbitali granicznych związków **PA1–PA4**.

Związek	Orbitale	Fragment cząsteczki [%]	
		perylen	amina
AP1	HOMO	57	43
	LUMO	97	3
AP2	HOMO	58	42
	LUMO	97	3
AP3	HOMO	86	14
	LUMO	97	3
AP4	HOMO	87	13
	LUMO	98	2

Procentowy udział poszczególnych fragmentów (rdzeń perylenowy / motyw aminowy) w tworzeniu orbitali LUMO dla wszystkich związków omawianej serii jest niemal identyczny. Warto zauważyć, że każdorazowo przejściu HOMO→LUMO (o charakterze $\pi \rightarrow \pi^*$) towarzyszy wzrost gęstości elektronowej na rdzeniu perylenowym, co czyni go akceptorem w tych układach typu donor-akceptor. W przeciwieństwie do tego, HOMO **AP1** i **AP2** są zlokalizowane w odpowiednio 57 i 58% na jednostce perylenu oraz w 43 i 42% na podstawnikach aminowych, podczas gdy w przypadku **AP3** i **AP4** orbitale te umieszczone są na rdzeniu cząsteczek w 86 i 87%. Podstawione w pozycji *para* motywy difenyloaminowe przyłączone do perylenu mają największy udział w tworzeniu HOMO (odpowiednio 43% dla **AP1** i 42% dla **AP2**) spośród wszystkich podjednostek (oprócz rdzenia perylenowego). Dla wszystkich związków zaobserwować można pewną prawidłowość – mianowicie wzbudzenie elektronów z HOMO na LUMO powoduje zmniejszenie gęstości elektronowej na fragmentach aminowych cząsteczek. Największą różnicę zauważa się dla **AP1**, gdzie amina tworzy 43% HOMO i jedynie w 3% LUMO, co czyni tę podjednostkę najbardziej elektrono-donorową spośród wszystkich badanych podstawników aminowych. Z drugiej strony, alkiloamina (**AP4**) wykazuje najsłabsze właściwości elektrono-donorowe (13% HOMO redukuje się do 2% LUMO). Wiadomo, że grupy elektrono-donorowe uczestniczą w większym stopniu w tworzeniu HOMO, podczas gdy podstawniki elektrono-akceptorowe w tworzeniu LUMO [181].

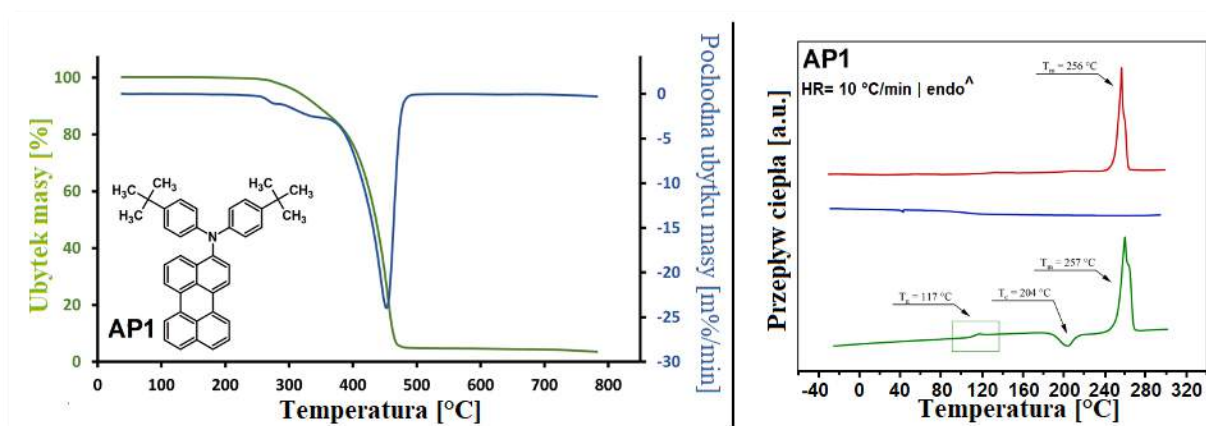
3.5.1.2. Właściwości termiczne

Stabilność termiczną nowo otrzymanych materiałów elektroaktywnych badano metodą termogravimetryczną (TGA). Ponadto, aby wyznaczyć temperatury przejść fazowych i określić powinowactwo do fazy amorficznej lub krystalicznej otrzymanych związków, przeprowadzono pomiary skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wyniki z przeprowadzonych badań właściwości termicznych zaprezentowałam w tabeli 28, z kolei na rysunku 21, przedstawiłam reprezentatywne termogramy TGA i DSC dla omawianej grupy związków (w odniesieniu do związku AP1).

Tabela 28. Właściwości termiczne półproduktów AP1–AP4.

Związek	TGA				DSC [°C]		
	T _{5%} ^[a] [°C]	T _{10%} ^[a] [°C]	T _{max} ^[b] [°C]	CR ^[c] [%]	T _g ^[d]	T _k ^[e]	T _t ^[f]
AP1	313	344	456	5	117	204	257
AP2	376	399	468	6	93	-	208
AP3	291	306	356	2	65	142	228
AP4	184	310	407	5	165	-	-

^[a] T_{5%}, T_{10%} – temperatura 5 i 10% ubytku masy;
^[b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu;
^[c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 600 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*);
^[d] T_g – temperatura zeszklenia;
^[e] T_k – temperatura krystalizacji;
^[f] T_t – temperatura topnienia.



Rysunek 20. Krzywa termogravimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla związku AP1.

W oparciu o wyniki analizy termogravimetrycznej można stwierdzić, że wszystkie pochodne 3-aminoperylenu (**AP1**–**AP4**) odznaczają się wysoką stabilnością termiczną ($T_{5\%}$ w zakresie 184 – 376 °C). Zarejestrowana trwałość termiczna jest w pełni odpowiednia dla wykorzystania omawianych układów w obszarze technologii optoelektronicznej, w tym również w kontekście warstw aktywnych w diodach typu SM-OLED dla zapewnienia termostabilności warstwy w warunkach pracy urządzenia [182,183].

Analizując wpływ budowy chemicznej na właściwości termiczne, zaobserwować można, że wśród zsyntezowanych pochodnych, związek **AP2** charakteryzuje się najwyższym progiem stabilności termicznej ($T_{5\%} = 376$ °C), natomiast układ zawierający podstawniki 2-etyloheksylowe przy atomie azotu w strukturze docelowej tj. **AP4** odznacza się najniższym progiem stabilności termicznej z parametrem $T_{5\%}$ wynoszącym 184 °C. W odniesieniu do zawartości procentowej w temperaturze 600 °C (parametr CR), opisywane 3-aminoperyleny wykazują względem siebie podobieństwo i ulegają niemal całkowitej dekompozycji z pozostałością kształtującą się na poziomie około 5%, co jest charakterystyczne dla opisywanej klasy związków [32].

Związki **AP1** oraz **AP3** wyizolowane zostały po syntezie jako materiały krystaliczne. Pierwszy skan DSC dla tych materiałów molekularnych przedstawia ostry endotermiczny pik stanowiący temperaturę topnienia wynoszącą odpowiednio 257 oraz 228 °C. Podczas procesu chłodzenia nie zaobserwowano piku odpowiadającego krystalizacji, obserwując bezpośrednie przejście do stanu szklistego. W drugim skanie ogrzewania układy **AP1** oraz **AP3** wykazywały przejście drugiego rzędu z temperaturami witrifikacji wynoszącymi odpowiednio 117 oraz 65 °C. Materiały te wykazują wyraźną tendencję do pozostawania w fazie krystalicznej, czego efektem jest ich ponowny proces rekrytalizacji w drugim cyklu ogrzewania. Analiza termogramu DSC w przypadku związku **AP2** wykazała w pierwszym cyklu grzania temperaturę topnienia wynoszącą 208 °C, podczas gdy po ochłodzeniu drugi skan grzania wskazuje wyłącznie na postać szkła molekularnego z T_g wynoszącą 93 °C. Pochodna 3-aminoperylenu z dwoma podstawnikami 2-etyloheksyłowymi w strukturze (**AP4**) stanowi interesujący materiał molekularny w odniesieniu do właściwości termicznych. Związek ma postać szkła molekularnego stabilnego w szerokim zakresie temperatur z temperaturą zeszklenia wynoszącą 165 °C. Relatywnie wysoka wartość temperatury witrifikacji z silną tendencją związku **AP4** do tworzenia fazy amorficznej jest korzystna, gdy mowa o wykorzystaniu elektroaktywnych materiałów molekularnych w obszarze organicznej optoelektroniki, w tym zwłaszcza w konstrukcji diod typu SM-OLED [184].

3.5.1.3. Testy preaplikacyjne

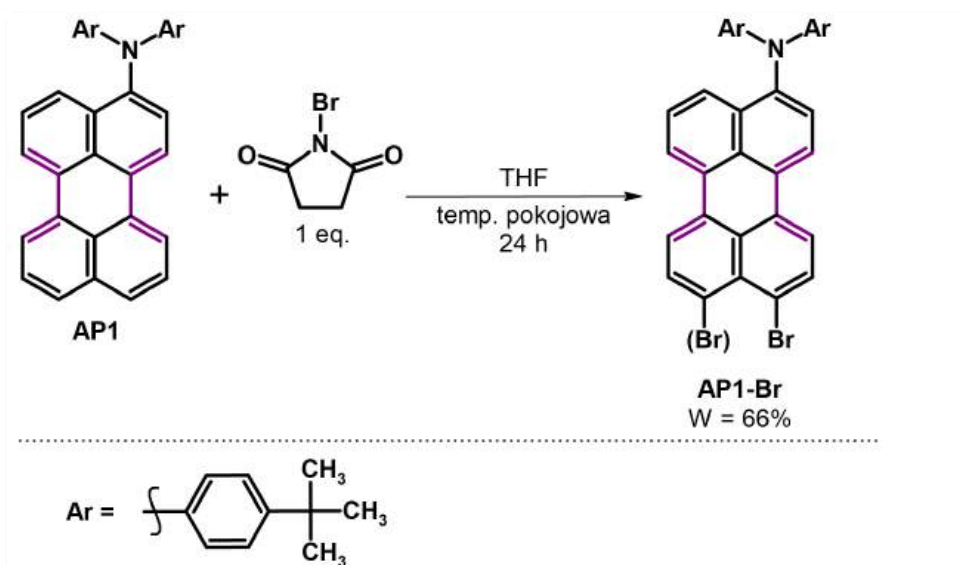
Wszystkie otrzymane pochodne zostały przebadane (we współpracy z Prof. Przemysławem Datą) pod kątem ich potencjalnego zastosowania w technologii OLED (publikacja w przygotowaniu). Związki te emitują światło barwy zielonej i charakteryzują się podobnymi wartościami wydajności kwantowej luminescencji w roztworze (zarówno chlorku metylenu jak i toluenu), co świadczyć może o braku znaczącego wpływu rodzaju podstawnika aminowego na omawiane właściwości. Gdy chodzi o luminescencję w ciele stałym, związki przebadane zostały w układach typu gość-gospodarz, stosując mieszaninę poli(9-winylokarbazolu) tj. PVK z 2-*tert*-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazolem tj. PBD (60:40 m/m). W przypadku pochodnych **AP3** i **AP4** obserwuje się zjawisko wygaszenia fluorescencji (prawdopodobnie ze względu na ograniczenie efektu oddziaływań warstwowych tj. π -stackingu). Zastosowanie bardziej rozbudowanych podstawników przy atomie azotu (jak w przypadku **AP1** i **AP2**) ogranicza występowanie tego zjawiska. Pochodna **AP1** charakteryzuje się najwyższą wydajnością kwantową luminescencji w badanym układzie wynoszącą $\Phi_f = 83,8\%$.

3.5.2. Synteza 3,9(10)-diaryloaminoperylenu

Związek **AP1**, który otrzymałam z najwyższą wydajnością w skali powiększonej (stosując 5 g bromoperylenu), wykorzystałam do dalszych syntez. Ponadto, zastosowanie związku **AP1** w reakcji bromowania ogranicza możliwość powstania produktów di- tudzież tribromowania, dzięki wprowadzonym w pozycje *para* pierścieni fenyłowych motywu aminowego podstawnikom *tert*-butyłowym. Kolejną zaletą **AP1**, która skłoniła mnie do wyboru tej pochodnej do dalszych syntez są wyniki przeprowadzonych testów preaplikacyjnych dla technologii OLED. Związek ten wykazuje najbardziej korzystne właściwości spośród wszystkich badanych pochodnych aminoperylenów (wysoka wydajność kwantowa luminescencji w roztworze i w ciele stałym, stosunkowo wysoka wartość zewnętrznej sprawności kwantowej EQE, jak również luminancji urządzenia OLED zbudowanego z użyciem **AP1**).

Syntezę dipodstawionego perylenu z motywami aminowymi oparłam na przepisie zamieszczonym w literaturze oraz uprzednio prowadzonych przez dra Matuszka badaniach [27]. Założeniem było otrzymanie 3,9-dipodstawionej aminopochodnej perylenu. W tym celu otrzymany wcześniej **AP1** poddałam reakcji bromowania w obecności NBS-u (1 eq.). Reakcję

prowadziłam w tetrahydrofuranie w temperaturze pokojowej przez 24 h (w atmosferze argonu – schemat 39).



Schemat 39. Bromowanie pochodnej AP1.

Mieszaninę poreakcyjną ekstrahowałam w układzie woda : chlorek metylenu. Z uzyskanej fazy organicznej odparowałam rozpuszczalnik, a stałą pozostałość oczyściłam standardową metodą tj. chromatografią kolumnową (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina pentanu z chlorkiem metylenu (7:1 v/v, następnie 7:3 v/v). Tym sposobem otrzymałam produkt **AP1-Br** w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 66% (fotografia 8).



Fotografia 8. Postać otrzymanego AP1-Br.

Co istotne, na podstawie analizy widm NMR nie można było jednoznacznie stwierdzić czy w wyniku reakcji powstaje zakładany izomer (odpowiedni 3-di(aryloamino)-9-bromoperylen)

czy też perylen podstawiony w pozycjach 3 i 10, natomiast dostępne w tamtym czasie tj. w roku 2019 dane literaturowe sugerowały powstawanie izomeru 3,9 (Torres *et. al.* – autorzy nie przedstawili żadnych badań, które mogłyby jednoznacznie potwierdzić strukturę sugerowanego izomeru – np. jego struktury krystalograficznej). Bromowanie pochodnych 3-di(aryloamino)peryleny doprowadziło, według naukowców, do uzyskania pochodnej peryleny podstawionej bromem w pozycji 9- (wydajność reakcji wynosiła 93-94%) [27].

Widmo ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej po syntezie **API-Br** przedstawia grupy sygnałów różniące się znacznie intensywnością, o zbliżonych przesunięciach chemicznych. Sugeruje zatem, że bromowanie zachodzi zarówno w pozycji 9 jak i 10, jednak jeden z izomerów powstaje w niewielkiej, wręcz śladowej ilości. Po oczyszczeniu za pomocą ekstrakcji z chlorku metylenu, a następnie chromatografii kolumnowej z użyciem eluentu w formie mieszaniny heksanu z chlorkiem metylenu (10:1 v/v, następnie 10:3 v/v) otrzymałam czysty produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 65%.

W publikacji z 2016 roku zespół badawczy Torres *et al.* przedstawił syntezę 3,9-di(aryloamino)perylenów, wykorzystując jako substrat 3,9(10)-dibromoperylen. W wyniku aminowania zakończonego oczyszczeniem metodą chromatografii kolumnowej (faza stacjonarna: żel krzemionkowy; eluent: mieszanina heksanu z chlorkiem metylenu) naukowcy otrzymali czyste 3,9-di(aryloamino)peryleny z wydajnościami 67-88% [78]. Co ciekawe, bromowanie peryleny prowadzi do otrzymania mieszaniny 3,9- i 3,10-dibromoperyleny, przy czym ten drugi powstaje w przewadze (co potwierdzono wcześniej w kilku doniesieniach literaturowych [26,30]). Otrzymanie 3,9-di(aryloamino)peryleny z wydajnością większą niż 50% i brak wzmianki na temat możliwości powstawania izomeru 3,10-di(aryloamino)peryleny budzi zatem pewne wątpliwości.

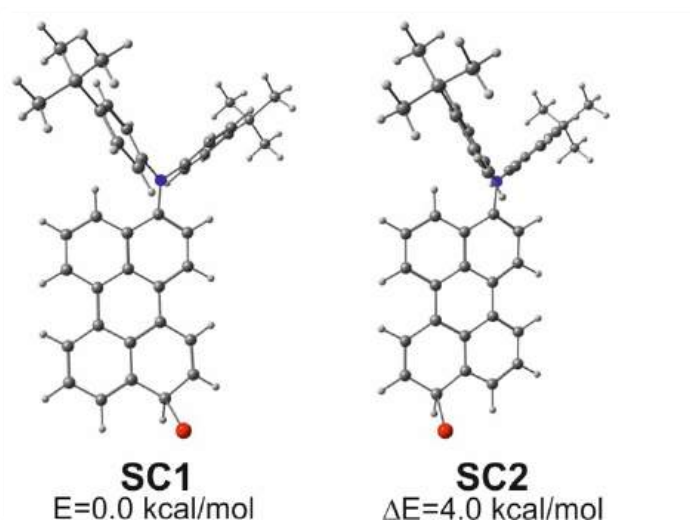
W 2019 roku Wee wraz ze współpracownikami opublikował w *J. Org. Chem.* wyniki dotyczące badań nad wpływem podstawnika w pozycji *para* pierścienia fenylowego na właściwości optoelektronowe pochodnych 3,9-bis(*p*-podstawionych-difenyloamino)perylenów. Związki docelowe uzyskano, wykorzystując 3,9-dibromoperylen i odpowiednią drugorzędową aminę, przy czym nie opisano w jaki sposób otrzymana i oczyszczona została dibromopochodna [32]. Kontynuacja badań K. -R. Wee zaowocowała kolejnym artykułem na łamach *J. Org. Chem.* w roku 2021 – porównywano układy typu donor–akceptor–donor (D–A–D) oraz donor–akceptor (D–A) zbudowane z peryleny z podstawnikiem (lub dwoma) diaryloaminowym. Ponownie, w sekcji eksperymentalnej pominięty został opis

syntezy oraz oczyszczania bromopochodnych stosowanych do otrzymywania badanych pochodnych aminoperylenu [33].

W roku 2020 w czasopiśmie JACS opisana została synteza pochodnej, którą wcześniej opisał zespół Torres, jednak tym razem autorzy zakładali, że w wyniku reakcji bromowania perylenu podstawionego w pozycji 3 motywem diaryloaminowym powstaje izomer 3,10 (również nie potwierdzając tego założenia żadnymi badaniami). Warto przy tym podkreślić, że autorzy obu publikacji korzystali z dokładnie tej samej drogi syntezy odpowiednich 3-amino-9(10)-bromopochodnych perylenowych [185].

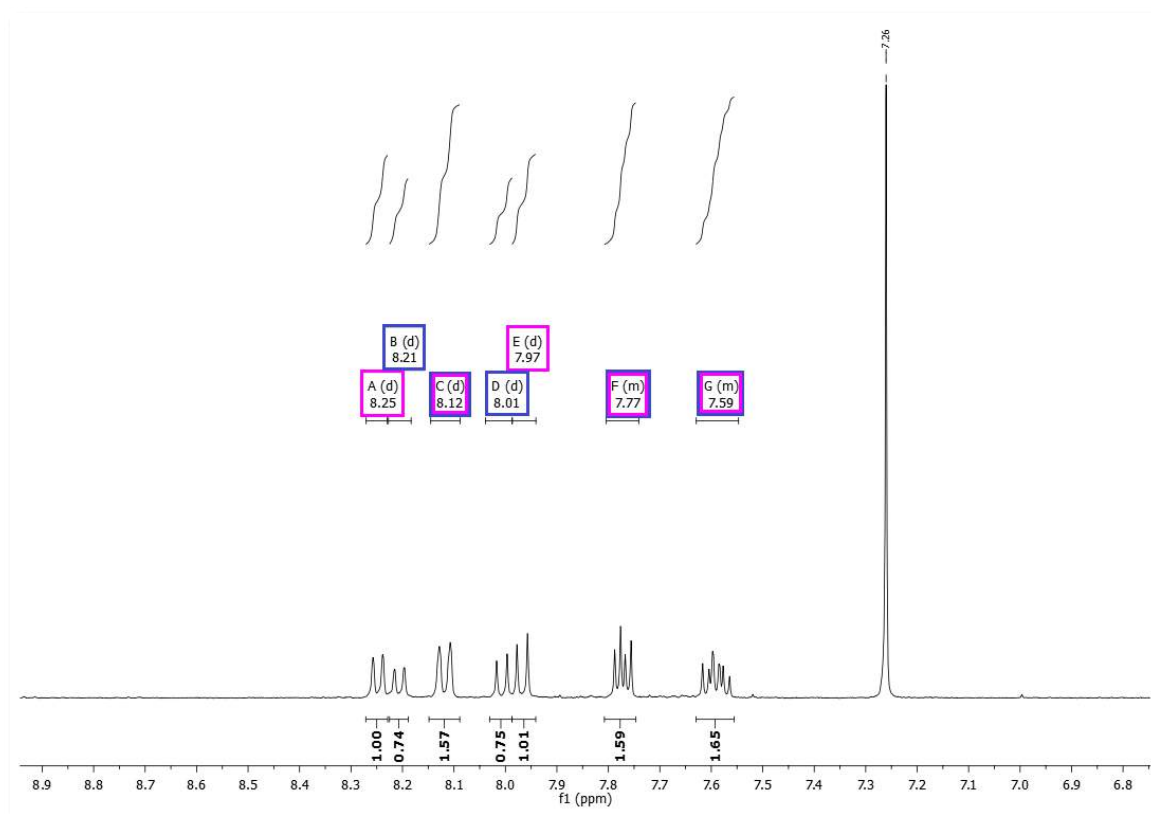
Wielokrotne próby krystalizacji otrzymanej pochodnej **API-Br** m.in. z heksanu, pentanu, nitrobenzenu oraz ich mieszanin, które umożliwiłyby wykonanie analizy krystalograficznej i jednoznaczne określenie struktury nie powiodły się.

Wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych przeprowadzonych przez Prof. Piotra Lodowskiego wskazują natomiast, że korzystając z drogi syntezy di(aryloamino)peryleny polegającej na przeprowadzeniu dwukrotnej sekwencji reakcji bromowanie-aminowanie, przyłączenie bromu do **API** zachodzi z większym prawdopodobieństwem w pozycji 10. Bariera energetyczna związana z tworzeniem podczas reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej karbokationów (stany SC1 i SC2 na rysunku 22) jest wyższa o 4 kcal/mol w przypadku tworzenia izomeru 3,9. I to jest powód, dla którego SC1 i dalej produkt 3,10-dibromo tworzy się w przewadze – znacznej. Co ciekawe, oba produkty finalne, a więc 3,9- oraz 3,10-dibromoperylen mają tę samą energię. Nie ma więc wątpliwości, iż to większa trwałość kompleksu sigma SC1 decyduje o regiochemii bromowania **API**.



Rysunek 21. Regioselektywność reakcji bromowania 3-di(aryloamino)peryleny – obliczenia DFT (B3LYP/def2-TZVP).

Kolejną próbą rozwikłania zagadki podstawienia rdzenia perylenowego była synteza związku **DAPI**, do której jako substrat wykorzystałam handlowo dostępny 3,9-dibromoperylen (zgodnie z oznaczeniem producenta czystość reagenta powinna wynosić więcej niż 95%). Przeprowadzenie tej syntezy umożliwiłoby porównanie wyników analiz NMR z poprzednio uzyskanymi danymi i ustalenie, który z izomerów powstał. Niestety, jak się okazało, handlowy substrat nie stanowił czystego izomeru 3,9-, lecz jego mieszaninę z izomerem 3,10-dibromoperylenu (poniżej przedstawiłam widmo ^1H NMR – rysunek 23) – w związku z tym nie uzyskałam przewidywanego produktu.



Rysunek 22. Widmo ^1H NMR handlowego 3,9-dibromoperylenu. Kolorem różowym oznaczyłam sygnały pochodzące od izomeru 3,10-dibromoperylenu, natomiast niebieskim – od 3,9-dibromoperylenu.

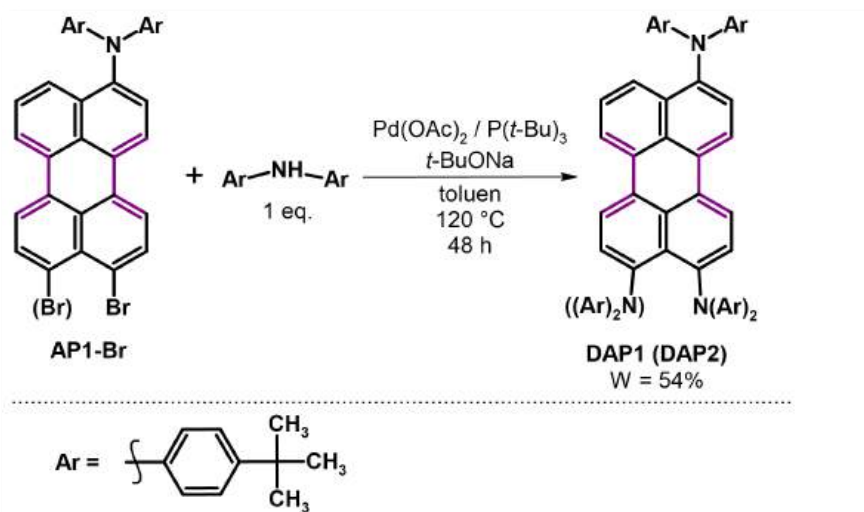
Sygnały na zamieszczonym widmie ^1H NMR przypisałam do poszczególnych izomerów dibromoperylenu na podstawie danych literaturowych [30]. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych sygnałów pochodzących od protonów oraz multipletowość zaprezentowałam w tabeli 29. Jak można zauważyć, nie dość, że handlowy 3,9-dibromoperylen o deklarowanej czystości 95% stanowi w rzeczywistości mieszaninę izomerów 3,9- i 3,10-dibromoperylenu, to zawartość izomeru 3,9- w mieszaninie jest niższa niż izomeru 3,10-dibromoperylenu.

Tabela 29. Wartości przesunięć chemicznych na widmie ^1H NMR mieszaniny izomerów dibromoperylenu.

3,9-dibromoperylen przesunięcie chemiczne [ppm] (multipletowość)	3,10-dibromoperylen przesunięcie chemiczne [ppm] (multipletowość)
8,21(d)	8,25 (d)
8,12 (d)	8,12 (d)
8,01(d)	7,97 (d)
7,77 (d)	7,75 (d)
7,58 (t)	7,59 (t)

W związku z powyższym, podjęłam próbę rozdzielenia izomerów, bazując na przepisie literaturowym, w którym zaleca się zastosowanie w tym celu wielokrotnej krystalizacji z mieszaniny nitrobenzenu i aniliny [30]. Niestety, próba ta zakończyła się fiaskiem – po 12-krotnej krystalizacji, procentowa zawartość poszczególnych składników mieszaniny zmieniła się jedynie nieznacznie. Ze względu na dużą toksyczność stosowanych rozpuszczalników postanowiłam zaniechać dalszych prób rozdzielenia izomerów tą metodą.

Ostatecznie, związek **DAP1** zsyntezowałam, wykorzystując jako substrat otrzymany wcześniej **API-Br** (zgodnie ze schematem 40) przy czym na tym etapie wciąż nie określiłam, który z izomerów został uzyskany.

Schemat 40. Aminowanie pochodnej **API-Br**.

W reakcji aminowania zastosowałam te same warunki, co w przypadku syntezy monoaminopochodnych. Mianowicie, oprócz 1 eq. diaryloaminy, w kolbie reakcyjnej

umieściłam układ katalityczny składający się z $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (0,02 eq.) i $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (0,02 eq.) oraz 1,5 eq. *tert*-butanolanu sodu, a także bezwodny toluen (jako rozpuszczalnik). Całość ogrzałam do temperatury 120 °C, prowadząc reakcję przez 24 h w zadanej temperaturze. Po zakończeniu reakcji, produkt oczyszczałam najpierw za pomocą ekstrakcji z chlorku metylenu, następnie zaś metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, przy czym rolę eluentu pełniła mieszanina heksanu z chlorkiem metylenu (6:1 v/v, następnie 4:1 v/v). Finalnie otrzymałam produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego (fotografia 9) z wydajnością 54%.



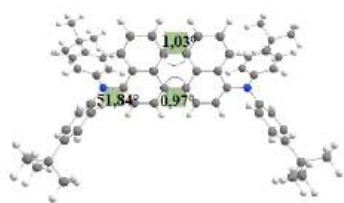
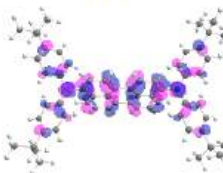
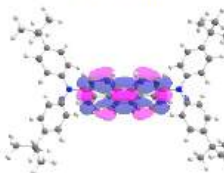
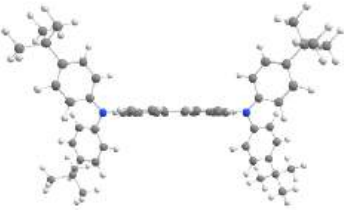
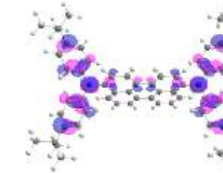
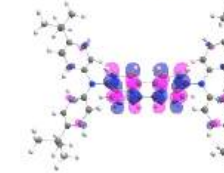
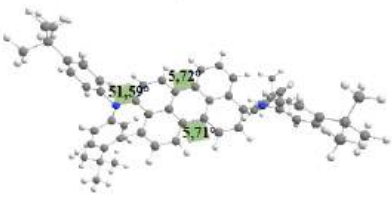

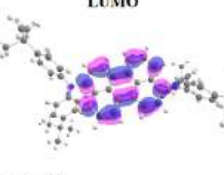
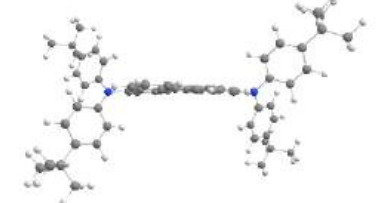
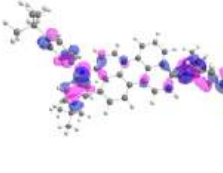
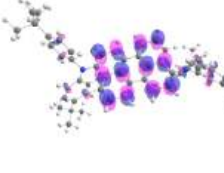
Fotografia 9. Postać otrzymanego produktu **DAPI** w ciele stałym (po lewej) i w roztworze chlorku metylenu po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm (po prawej).

Dopiero po przeprowadzeniu reakcji cykloaddycji arynów (benzynu, 1,2-naftynu oraz 2,3-naftynu) do wnętrza pochodnej **DAPI** otrzymanej w sekwencji reakcji bromowanie-aminowanie-bromowanie-aminowanie, udało się ustalić ponad wszelką wątpliwość, że podstawniki aminowe w substracie ulokowane są w pozycjach 3 i 10 rdzenia perylenowego, co omówiłam bardziej szczegółowo w kolejnych podrozdziałach.

Warto podkreślić, że podstawienie perylenu w pozycjach 3 i 10 zamiast 3 i 9 nie wywiera dużego wpływu na właściwości otrzymanych związków. W części literaturowej wspominałam o badaniach opisanych przez zespół K. Müllena. Naukowcy przeprowadzili reakcje cykloaddycji do 3,10-dialkiloperylenów, jak i mieszaniny 3,9(10)-dialkiloperylenów, zawierających jednakowe podstawniki alkilowe. Porównując właściwości optyczne produktów obu cykloaddycji okazało się, że maksima absorpcji przypadają na te same długości fali [117]. W celu potwierdzenia tej tezy, wykonałam obliczenia DFT dla perylenów zawierających motyw bis(*p-tert*-butylofenylo)aminy w pozycjach 3 i 9 (**DAPI**), a także 3 i 10 (**DAP2**). Zoptymalizowane geometrie oraz kontury wybranych orbitali przedstawiłam w tabeli 30.

W tabeli 31 zestawiałam natomiast wartości energii wybranych orbitali oraz przerwy energetycznej.

Tabela 30. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych struktur **DAP1** i **DAP2** wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa przyjmuje wartości dodatnie, a niebieski – ujemne.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali
DAP1	(A) 	HOMO  LUMO 
	(B) 	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,60 \text{ eV}$ H-1  L+1 
DAP2	(A) 	HOMO  LUMO 
	(B) 	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,64 \text{ eV}$ H-1  L+1 

***(A)** przedstawia widok związku z góry, zaś **(B)** – z boku.

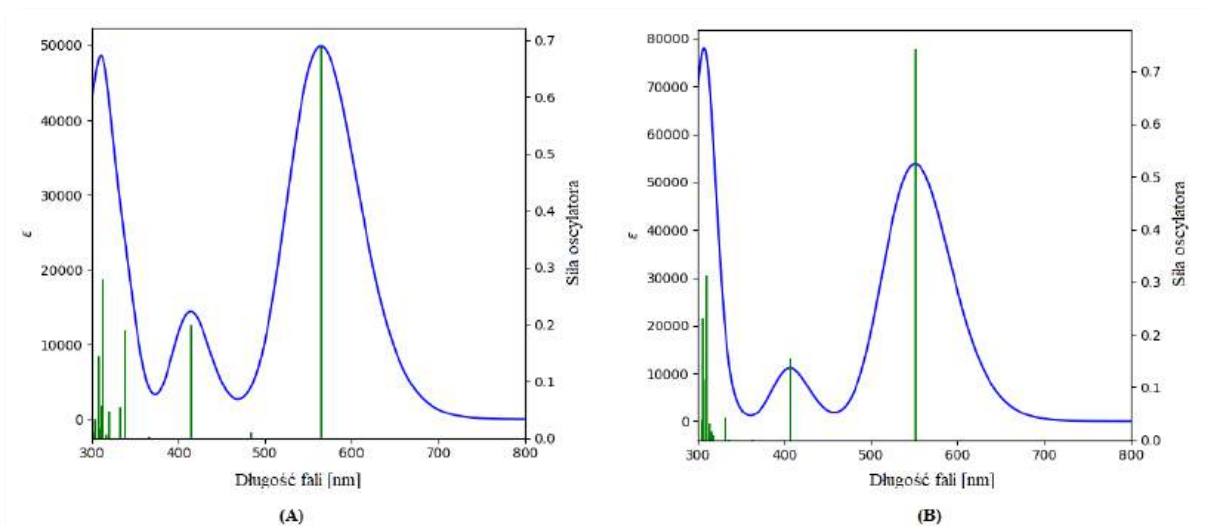
Jak można zaobserwować na rysunkach zamieszczonych w tabeli, rozmieszczenie orbitali granicznych w cząsteczkach jest jednakowe. Orbitale LUMO pokrywają wyłącznie rdzeń perylenowy, podczas, gdy HOMO rozmyte są w obrębie niemalże całych cząsteczek (za

wyjątkiem grup *tert*-butylowych w pierścieniach fenyłowych). Energie HOMO i LUMO są zbliżone – w przypadku **DAP1** przerwa energetyczna jest mniejsza o zaledwie 0,04 eV.

Tabela 31. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) dla otrzymanych pochodnych **DAP1** i **DAP2**.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
DAP1	-4,70	-2,10	-5,16	-0,69	2,60
DAP2	-4,73	-2,09	-5,08	-0,68	2,64

Aby móc porównać właściwości absorpcyjne dwóch izomerów aminoperylenu, przeprowadziłam obliczenia TD-DFT, uwzględniając wpływ rozpuszczalnika, jakim był chlorek metylenu (stosując model PCM). W tabeli 32 zamieszczonej poniżej oraz na rysunku 24 zaprezentowałam uzyskane wyniki. Widma wygenerowałam w programie GaussSum [186].



Rysunek 23. Widma absorpcyjne wygenerowane na podstawie wyników obliczeń TD-DFT dla: (A) 3,10-dibromoperylenu (**DAP1**) oraz (B) 3,9-dibromoperylenu (**DAP2**),

Tabela 32. Zestawienie obliczonych λ_{max} dla dwóch możliwych izomerów pochodnej diaryloaminoperylenu **DAP1** i **DAP2** (TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p)).

DAP1	DAP2
obliczone λ_{max} [nm] (f)	obliczone λ_{max} [nm] (f)
564,54 (0,68)	550,77 (0,74)
413,86 (0,20)	406,24 (0,15)
311,72 (0,28)	309,62 (0,31)

Generalnie, kształt widm absorpcyjnych jest zbliżony dla obu związków. Widoczne są na nich trzy dobrze wykształcone pasma, przy czym w przypadku związku **DAP2** są one przesunięte nieznacznie w kierunku krótszych fal (hipsochromowo) w porównaniu do **DAP1**. Maksimum absorpcji w zakresie niskich energii pojawia się przy długości fali $\lambda_{\max} = 564,54$ nm (**DAP1**) oraz $\lambda_{\max} = 550,77$ nm (**DAP2**). Mimo, że obliczone maksima absorpcji dla pochodnych perylenu mogą różnić się o kilkanaście-kilkadziesiąt nm w stosunku do uzyskanych eksperymentalnie, można zaobserwować pewne tendencje (tzn. widma wygenerowane i obliczone są zbliżone, gdy chodzi o kształt, natomiast ich maksima mogą być przesunięte dla każdego ze związków w podobny sposób – zwykle bathochromowo w porównaniu do zarejestrowanych eksperymentalnie).

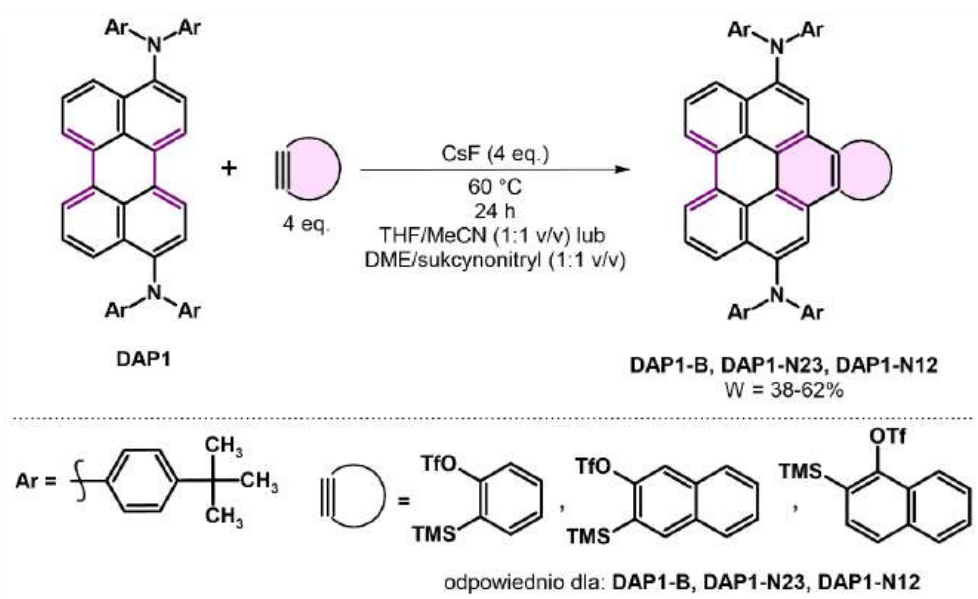
Warto nadmienić, że wybrane przeze mnie rozbudowane sterycznie podstawniki diaryloaminowe ograniczały π -stacking, co miało korzystny wpływ na rozpuszczalność otrzymywanych pochodnych. Z drugiej strony, łatwość samoorganizacji, np. *via* π -stacking jest decydująca, gdy chodzi o efekt AIE (emisja indukowana agregacją, ang. *aggregation induced emission*). W mojej pracy wybrałam wzrost rozpuszczalności – stąd użycie rozbudowanych sterycznie grup diaryloaminowych.

3.5.3. Reakcje cykloaddycji do *bay region* pochodnej **DAP1**

3.5.3.1. Cykloaddycja arynów

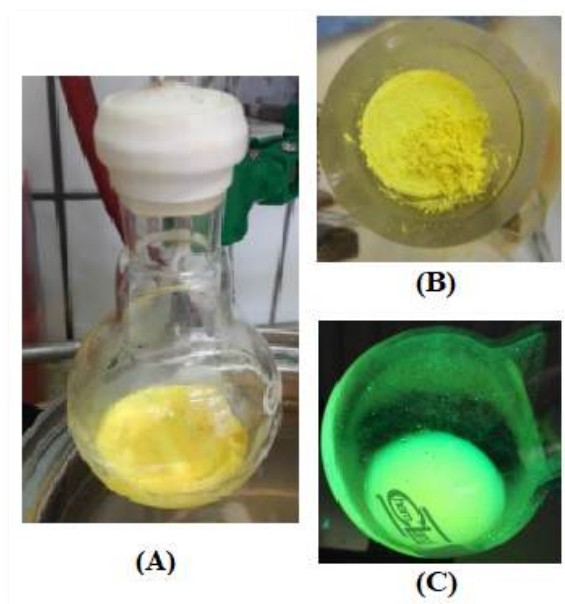
Rozszerzenie rdzenia **DAP1** w *bay region* za pomocą arynów (benzynu, 1,2-naftynu, 2,3-naftynu) prowadziłam w dwóch różnych układach reakcyjnych, opracowanych uprzednio dla niepodstawionego perylenu. Każdy z układów składał się z dienu (**DAP1**) oraz prekursora arynu w postaci odpowiedniego triflatu w ilości 4 ekwiwalentów molowych. Jako prekursor benzynu zastosowałam triflat 2-(trimetylosililo)fenylu, w przypadku 2,3-bezynu prekursorem był triflat 3-(trimetylosililo)-2-naftylu, natomiast 1,2-naftyn został wygenerowany *in situ* z oraz triflatu 1-(trimetylosililo)-2-naftylu. Źródłem jonów fluorkowych we wszystkich przeprowadzonych próbach był CsF (4 eq.), natomiast rolę rozpuszczalników pełniły mieszaniny: (i) 1,2-dimetoksyetanu z butanodinitrylem (1:1 v/v) lub (ii) tetrahydrofuranu z acetonitrylem (1:1 v/v). Prekursory arynów dodawałam stopniowo do zaargonowanej i doprowadzonej do temperatury 60 °C mieszaniny (składającej się z dienu, CsF oraz

odpowiednich rozpuszczalników) za pomocą strzykawki przez gumowe septum. Podanie prekursorów arynów w jednej porcji mogłoby spowodować powstanie produktów ubocznych utworzonych np. na skutek dimeryzacji tychże i/lub gwałtowne wydzielanie wodoru. W przypadku prekursorów 1,2-naftynu oraz 2,3-naftynu konieczne było uprzednie rozpuszczenie ich w niewielkiej ilości stosowanych do reakcji rozpuszczalników. Wszystkie cykloaddycje prowadziłam w atmosferze argonu w temperaturze 60 °C przez 24 godziny. Ogólny schemat reakcji zaprezentowałam poniżej (schemat 41).



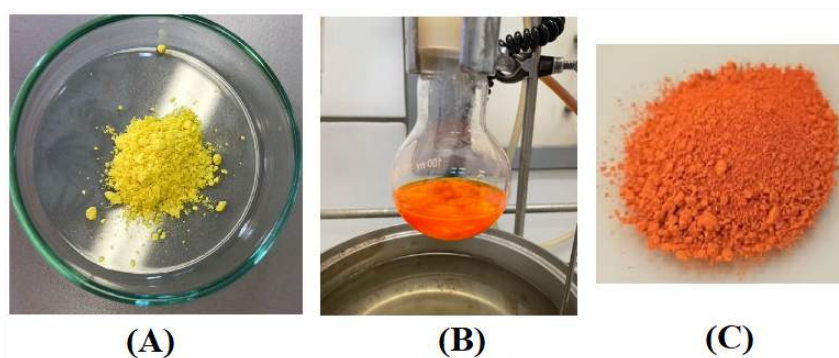
Schemat 41. Cykloaddycja arynów do pochodnej di(aryloamino)perylenu. Aryny zostały wygenerowane z odpowiednich triflatów.

W trakcie stygnięcia roztworów przygotowanych w mieszaninie tetrahydrofuranu z acetonitrylem, obserwowałam strącanie się produktów reakcji – fotografia 10 przedstawia mieszaninę poreakcyjną produktu **DAP1-B** (po cykloaddycji benzynu), jak również produkt w ciele stałym i w roztworze chlorku metylenu pod lampą UV.



Fotografia 10. Związek **DAPI-B**: (A) mieszanina poreakcyjna; (B) postać po oczyszczeniu; (C) w roztworze CH_2Cl_2 po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm.

Po całkowitym strąceniu, produkty odsączyłam na lejku ze spiekem G4 pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze otoczenia, przemywając je wodą destylowaną, pentanem oraz niewielką ilością eteru dietylowego. Po wykonaniu analiz ^1H NMR powstałych osadów każdorazowo obserwowałam na widmach niewielkie ilości substratu tj. pochodnej **DAPI**. Konieczne było zatem doczyszczenie produktów na drodze chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym w układzie heksan : chlorek metylenu zmieszanych w stosunku objętościowym 5:1 (związki **DAPI-B** i **DAPI-N12**) lub 3:1 (**DAPI-N23**). Produkty **DAPI-B** oraz **DAPI-N12** otrzymałam w postaci jasnożółtych ciał stałych z wydajnościami odpowiednio 42 i 40%, natomiast produkt **DAPI-N23** w postaci pomarańczowego ciała stałego otrzymałam z wydajnością 38% (fotografia 11).



Fotografia 11. (A) postać związku **DAPI-N12**; (B) mieszanina poreakcyjna po syntezie związku **DAPI-N23**; (C) postać związku **DAPI-N23**.

Podobnie jak w przypadku niepodstawionego perylenu, cykloaddycja arynów do węgki pochodnej **DAP1** przebiegała wydajniej w układzie reakcyjnym, w którym rozpuszczalnik stanowiła mieszanina DME z sukcyonitrylem (1:1 v/v).

Generalnie, wydzielanie i oczyszczanie produktów otrzymanych tym sposobem było analogiczne do opisanego powyżej. Jednakże, z uwagi na to, że sukcyonitryl w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym, w pierwszej kolejności do kolby zawierającej mieszaninę poreakcyjną dodałam wodę destylowaną i dokładnie wymieszałam zawartość w celu rozpuszczenia wykryzowanego sukcyonitrylu (rozpuszczalność tego związku w wodzie w temperaturze 20 ° wynosi 13 g). Następnie przesączyłam całość na lejku ze spiekem pod ciśnieniem, a stałą pozostałość poddałam procesowi chromatografii kolumnowej, wprowadzając ją na szczyt kolumny chromatograficznej w postaci tzw. kolumny ochronnej (prekolumny), aby zapobiec przedostawaniu się ewentualnych zanieczyszczeń mechanicznych do kolumny właściwej i nasycić eluent fazą stacjonarną. Gdy chodzi o fazy ruchome, stanowiły je mieszaniny rozpuszczalników takie same jak poprzednio tj. heksan zmieszany z chlorkiem metylenu w odpowiednich proporcjach objętościowych. Produkty uzyskałam z wyższymi wydajnościami niż w przypadku metody, w której rolę rozpuszczalnika pełniła mieszanina acetonitrylu z THF, mianowicie: 68% (**DAP1-B**), 56% (**DAP1-N12**) oraz 51% (**DAP1-N23**). Potwierdza się zatem założenie, że z dużym prawdopodobieństwem sukcyonitryl chelatuje jony cezu, zwiększając tym samym reaktywność jonów fluorkowych uczestniczących w generowaniu *in situ* arynów, co przekłada się na większą efektywność reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera. Jest to niewątpliwie element nowości, gdy chodzi o generowanie arynów z triflatów.

W tabeli 33 zestawiałam wydajności produktów po cykloaddycji arynów do **DAP1** prowadzonych w dwóch różnych układach reakcyjnych.

Tabela 33. Zestawienie wyników przeprowadzonych cykloaddycji arynów.

Związek	Wydajność [%] ^a	Wydajność [%] ^b
DAP1-B	42	68
DAP1-N23	38	51
DAP1-N12	48	56

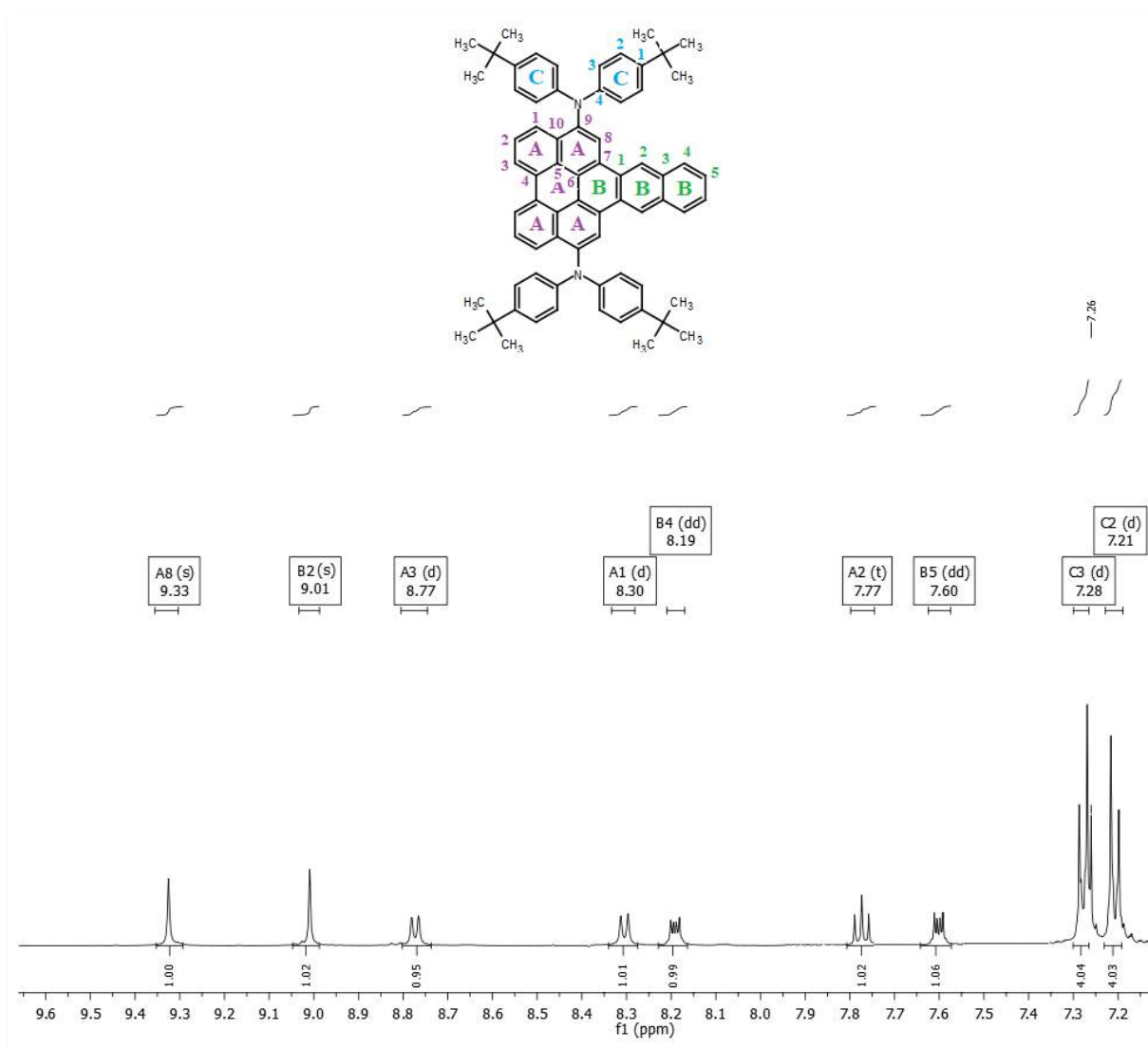
^a dotyczy reakcji z udziałem acetonitrylu i tetrahydrofuranu

^b dotyczy reakcji z udziałem sukcyonitrylu i 1,2-dimetoksyetanu

Do reakcji użyłam każdorazowo 0,5 mmola DAP1.

Aby potwierdzić struktury otrzymanych produktów przeprowadziłam dogłębną analizę widm NMR, w tym ^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY oraz ^1H - ^{13}C HMQC dla wszystkich zsyntezowanych pochodnych. Dodatkowo produkty scharakteryzowane zostały za pomocą HRMS.

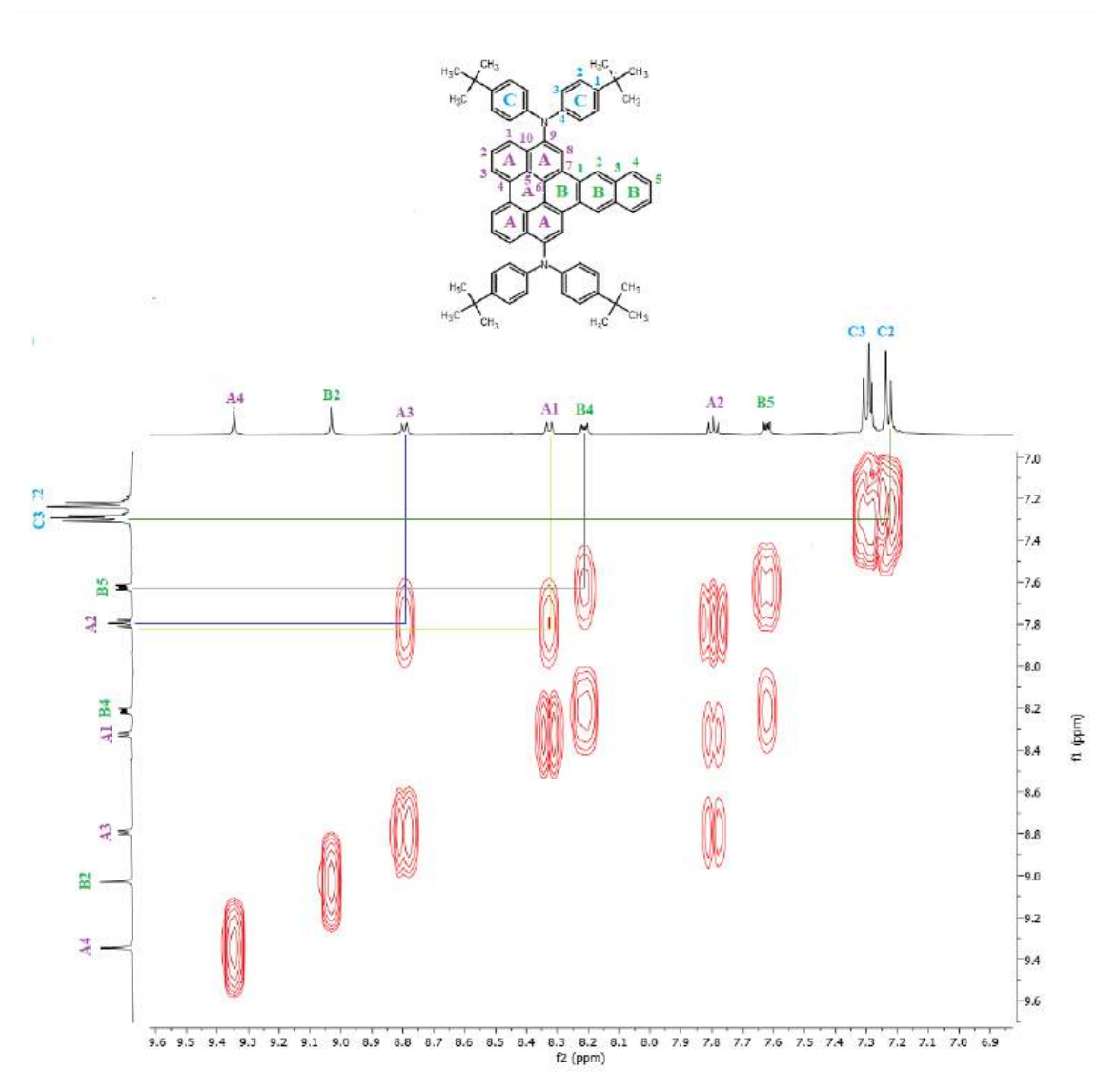
W celu lepszego zrozumienia budowy otrzymanych związków, poniżej prezentuję interpretację widm NMR dla pochodnej **DAPI-N23** (związku po cykloaddycji 2,3-naftynu). Sygnały oznaczyłam odpowiednimi literami oraz cyframi (oznaczenia **A** dotyczą rdzenia perylenowego, **B** – przyłączonego w pozycji *bay* fragmentu arynu, zaś **C** – podstawników aminowych). Analizę widm rozpocząłam od ^1H NMR oraz ^1H - ^1H COSY, które zamieściłam na rysunkach 25 i 26 poniżej.



Rysunek 24. Obszar aromatyczny widma ^1H NMR dla pochodnej **DAPI-N23**.

Na widmie ^1H NMR w obszarze aromatycznym zaobserwować można 9 grup sygnałów. Wśród nich wyróżnić można m.in. dublet pochodzący od protonów A3, znajdujący się przy wartości

przesunięcia 8,77 ppm, tryplet (przy 7,77 ppm) od protonów A2, a także charakterystyczny singlet od A8 występujący przy wartości przesunięcia równej 9,33 ppm. Singlet od A8 świadczy o tym, że reakcja cykloaddycji zaszła po stronie rdzenia aromatycznego, do której przyłączone są motywy diaryloaminowe. Na widmie pojawia się również singlet od B2 (9,08 ppm), a także 2 dublety od protonów C2 i C3 wchodzących w skład pierścieni fenylowych podstawników aminowych. Sygnał przy przesunięciu chemicznym równym 7,26 pochodzi od rozpuszczalnika – CDCl_3 . Ponadto na widmie ^1H NMR przy przesunięciu równym 1,32 ppm zaobserwować można singlet pochodzący od 18 protonów grup *tert*-butylowych.

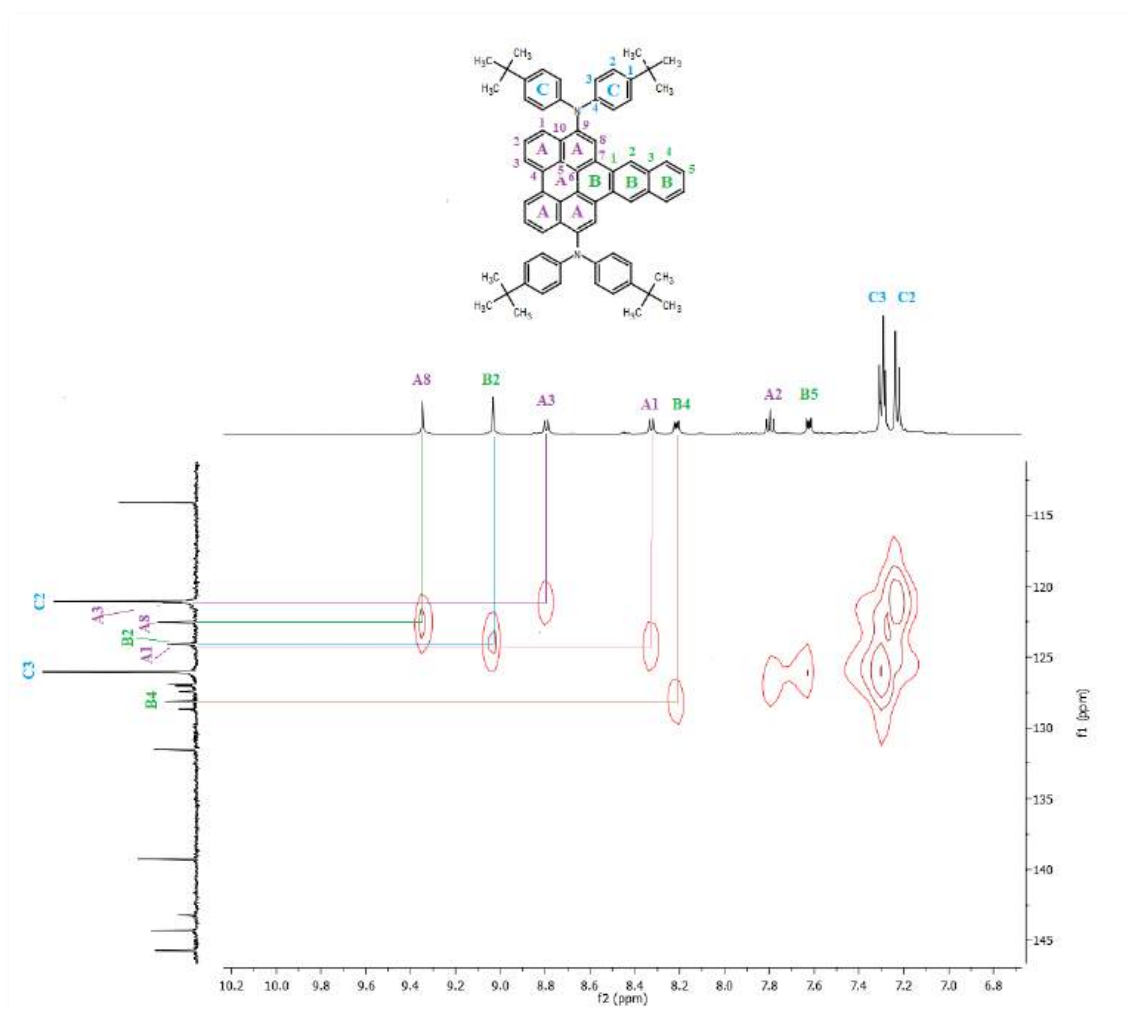


Rysunek 25. Widmo ^1H - ^1H COSY pochodnej *DAPI-N23*.

Widmo ^1H - ^1H COSY, przedstawione na rysunku 26, potwierdza, iż istnieje korelacja pomiędzy sygnałami pochodzącymi od protonów A1–A2 oraz A2–A3, które przypisać można protonom z rdzenia perylenowego, a także B4–B5 – te z kolei należą do podstawionego do wnęki perylenu motywu naftalenowego. Protony znajdujące się w pierścieniach fenyłowych grup aminowych tj. C2 i C3 również są ze sobą skorelowane.

W przypadku, gdyby substrat reakcji stanowił izomer 3,9-di(aryloamino)perylenu, na widmie ^1H NMR produktu cykloaddycji możliwe byłoby zaobserwowanie większej liczby grup protonów – ze względu na brak symetrii takiej cząsteczki.

W kolejnym kroku zinterpretowałam widmo ^1H - ^{13}C HMQC (rysunek 27), co pozwoliło na przypisanie poszczególnych atomów wodoru do związanych z nimi bezpośrednio atomów węgla – widmo to uwidacznia korelację przez jedno wiązanie. Wyniki korelacji zestawiałam w tabeli 34.



Rysunek 26. Widmo ^1H - ^{13}C HMQC.

Tabela 34. Wyniki korelacji pochodzące z widma ^1H - ^{13}C HMQC.

Symbol	Przesunięcie chemiczne	Przesunięcie chemiczne
	Widmo ^1H NMR [ppm]	Widmo ^{13}C NMR [ppm]
A1	8,30	124,13
A2	7,77	126,97
A3	8,77	121,20
A8	9,33	122,56
B2	9,01	124,07
B4	8,19	128,69
B5	7,60	126,97
C2	7,21	121,09
C3	7,28	126,04

Ze względu na skomplikowaną budowę chemiczną związku **DAP1-N23**, jednoznaczne przypisanie poszczególnych sygnałów na widmie ^{13}C NMR do konkretnych atomów węgla nie jest możliwe, gdyż widmo zawiera wiele podobnych do siebie z punktu widzenia NMR sygnałów.

Co ciekawe, prowadząc reakcję **DAP1** z benzynem według opisanej wyżej metodologii (rozpuszczalniki: sukcynonitryl + DME) pod zwiększonym ciśnieniem (1,8 GPa), na widmie ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej zaobserwować można było piki sugerujące, że powstał produkt podstawiony w obu wnękach. Jak wspomniałam w podrozdziale 3.2., z uwagi na ograniczoną objętość ampuly używanej do reakcji wysokociśnieniowych (w skali kilkunastu

miligramów), izolacja dicykloadduktu z mieszaniny poreakcyjnej okazała się nieosiągalna. Jak jednak wiadomo, silnie ujemna objętość aktywacji reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera czyni te reakcje szczególnie podatnymi na korzystny wpływ ciśnienia (powyżej 1 GPa). Na fotografii 12 przedstawiłam aparaturę do przeprowadzania reakcji wysokociśnieniowych.



Fotografia 12. Teflonowa ampula (po lewej) oraz komora ze stali nierdzewnej (po prawej) do przeprowadzania reakcji pod wysokim ciśnieniem.

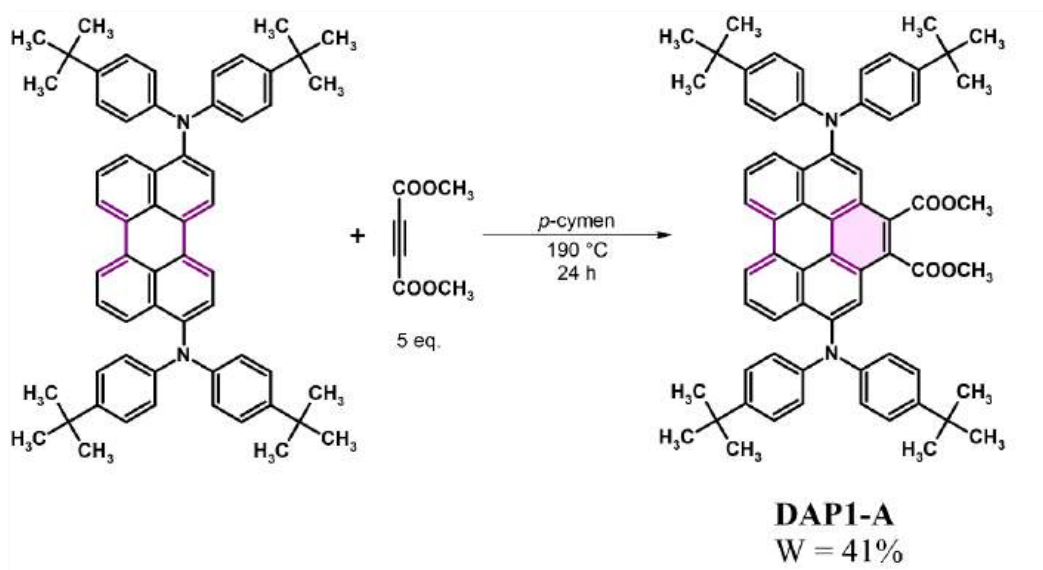
Godne szczególnego podkreślenia jest to, iż CDA arynów zachodzi regioselektywnie do wnęki bliższej podstawnikom diaryloaminowym (powstają wyłącznie śladowe ilości drugiego cykloadduktu >2%). To bardzo ważne z punktu widzenia syntezy π -rozszerzonych pochodnych, gdyż brak regioselektywności praktycznie wykluczałby te cykloaddycje jako praktyczne metody syntezy π -rozszerzonych funkcjonalizowanych WWA.

3.5.3.2. Cykloaddycja acetylenodikarboksylanu dimetylu

Bazując na doświadczeniu zdobytym podczas przeprowadzania licznych cykloaddycji acetylenodikarboksylanów dialkilowych do wnęki perylenu, zdecydowałam się na wykonanie analogicznej reakcji, tym razem wykorzystując jako dien zsyntezowaną wcześniej pochodną **DAPI**. Reakcje z arynami jednoznacznie potwierdziły, że podstawniki di(arylo)aminowe w **DAPI** przyłączone są do pozycji 3 i 10 rdzenia perylenowego.

W związku z powyższym, pochodną **DAPI** wraz z pięciokrotnym nadmiarem molowym acetylenodikarboksylanu dimetylu oraz *p*-cymenem umieściłam w reaktorze stalowym i zaargonowałam. Mieszaninę ogrzewałam w temperaturze 190 °C przez 24 h (uprzednio upewniając się co do stabilności termicznej związku **DAPI** – temperatura 5% ubytku masy

wynosi 427 °C, zatem prowadzenie reakcji w tak wysokiej temperaturze nie spowoduje rozkładu dienu). Przebieg syntezy zilustrowałam na schemacie 42.



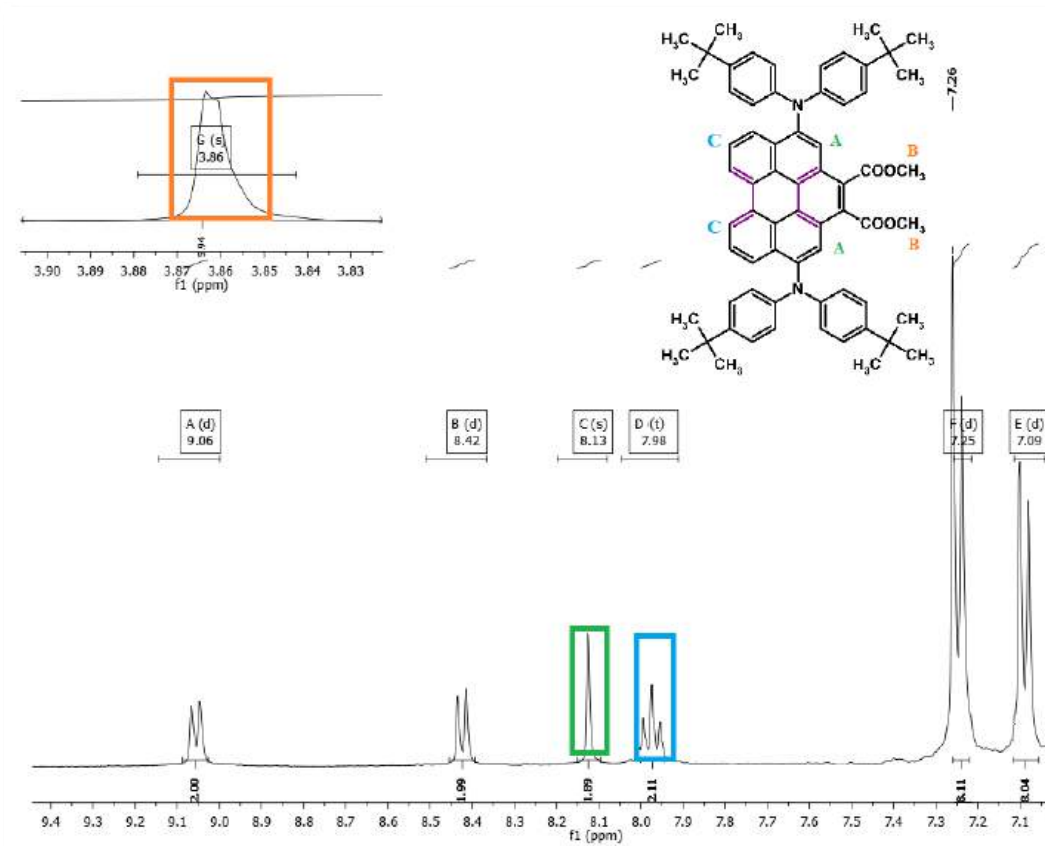
Schemat 42. Cykloaddycja acetylenodikarboksylanu dimetylu do pochodnej **DAPI**.

Produkt **DAPI-A** w postaci żółtego ciała stałego (fotografia 13) wydzieliłam z mieszaniny poreakcyjnej na drodze chromatografii kolumnowej na silikażelu, stosując jako eluent początkowo mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu (zmieszanych w stosunku objętościowym 4:1, następnie 2:1). Kolejno, ze względu na wciąż obecne w produkcie zanieczyszczenia, w tym pozostałości dienu, konieczne było wykonanie ponownego oczyszczania – tym razem zastosowałam metodę preparatywnej TLC (PLC, ang. *preparative layer chromatography*), wykorzystując jako układ rozwijający mieszaninę pentanu z chlorkiem metylenu (3:1 v/v), Wydajność reakcji wyniosła 41%.



Fotografia 13. **DAPI-A** w ciele stałym, po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm.

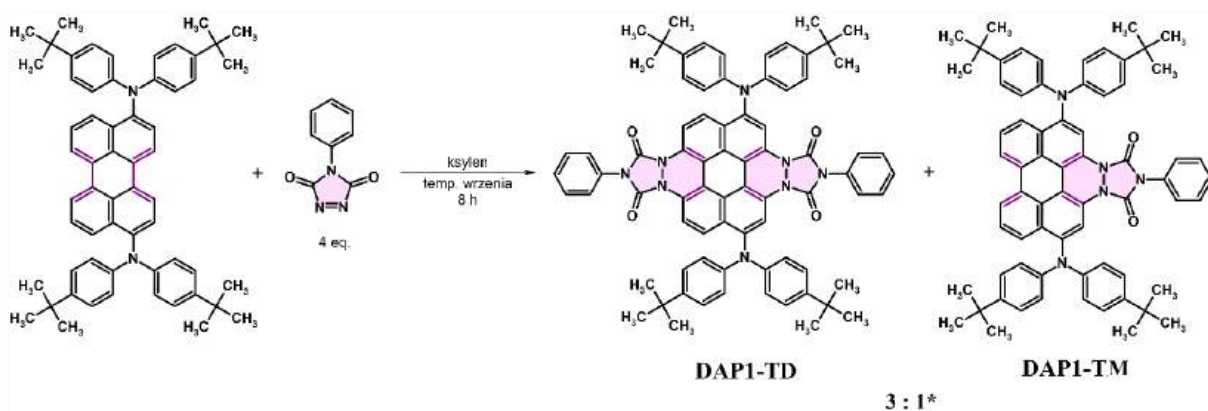
Strukturę otrzymanego związku potwierdziłam metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H oraz ^{13}C NMR), jak również za pomocą HRMS. Na rysunku 28 zaprezentowałam widmo ^1H NMR uzyskanego finalnie produktu. Charakterystyczny singlet przy przesunięciu 8,13 ppm, pochodzący od 2 protonów (oznaczonych na strukturze naniesionej na rysunek 28 jako A), świadczy o tym, że cykloaddycja zaszła po stronie rdzenia perylenowego z podstawnikami aminowymi. W przeciwnym wypadku singlet w obszarze aromatycznym pochodziłby od jednego protonu. Na widmie można zaobserwować także singlet przy przesunięciu 3,86 ppm, który przypisać można sześciu protonom grup metoksyowych ($-\text{OCH}_3$). Ponadto, dwa dublety przy przesunięciach 7,09 ppm oraz 7,25 ppm odzwierciedlają protony pierścieni fenylowych grup di(arylo)aminowych (jeden z nich nakłada się z pikiem pochodzącym od rozpuszczalnika tj. $\text{CDCl}_3 - 7,26$ ppm). Tryplet przy przesunięciu równym 7,98 ppm przypisać można dwóm protonom rdzenia aromatycznego (oznaczonym na rysunku jako C). Zatem i tym razem zaobserwowałam regioselektywną CDA – co nie było ani przewidywane ani tym bardziej oczywiste. Próba wyjaśnienia takiej regioselektywności została przedstawiona na końcu podrozdziału 3.5.3.4.



Rysunek 27. Widmo ^1H NMR produktu **DAPI-A**.

3.5.3.3. Cykloaddycja *N*-fenylo-1,2,4-triazolino-3,5-dionu

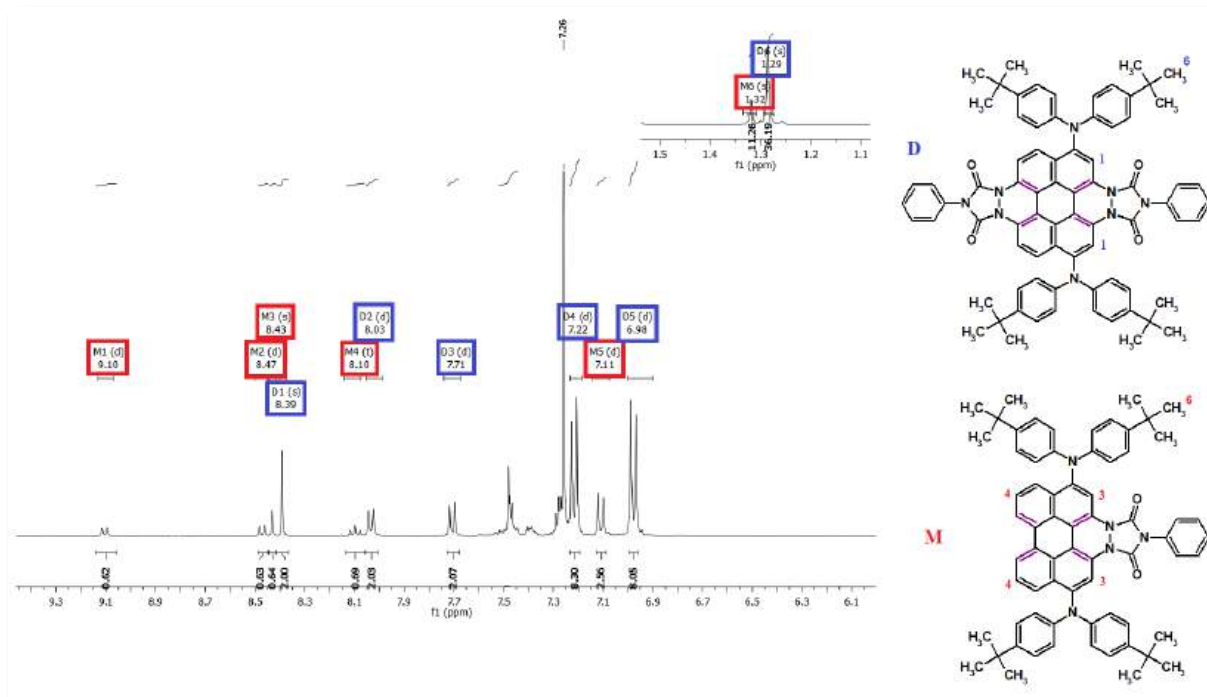
Ostatnim spośród dienofili, których cykloaddycję do wnęki **DAPI** przeprowadziłam był *N*-fenylo-1,2,4-triazolino-3,5-dion (PTAD). Reakcja z jego wykorzystaniem zaliczana jest do tzw. cykloaddycji aza-Dielsa-Aldera (szerzej: hetero-Dielsa-Aldera). Podobną reakcję pomiędzy 3,(9)10-dialkiloperylenami (mieszaniną ich izomerów) a *N*-alkilotriazolinodionem opisał w 1998 roku Müllen [117]. Zważywszy na strukturalne podobieństwo stosowanego przeze mnie dienu (pochodna perylenu podstawiona w pozycjach 3 i 10), reakcję wykonałam zgodnie z procedurą zamieszczoną we wspomnianej publikacji [117]. Pochodną **DAPI** rozpuściłam w ksylenie (w postaci mieszaniny izomerów), ogrzewając całość do temperatury wrzenia rozpuszczalnika. PTAD (4-krotny nadmiar molowy w stosunku do **DAPI**) dodawałam do uzyskanego roztworu małymi porcjami (w celu ograniczenia gwałtownego wydzielania wodoru) – schemat 43.



Schemat 43. Cykloaddycja PTAD do pochodnej **DAPI**. * stosunek molowy **DAPI-TD** do **DAPI-TM** określony na podstawie analizy widma $^1\text{H NMR}$ mieszaniny poreakcyjnej.

Przebieg reakcji monitorowałam, wykonując co 30 minut analizę TLC – do momentu całkowitego zaniku *N*-fenylotriazolinodionu. Ze względu na fakt, że PTAD rozpatrywany jest jako jeden z najbardziej reaktywnych dienofili stosowanych w cykloaddycjach Dielsa-Aldera, reakcja zachodzi w bardzo krótkim czasie i z wysoką konwersją (ilościową) [187,188]. W początkowych etapach analizy na płytkach TLC obserwowałam plamki pochodzące od substratów (**DAPI** i *N*-fenylotriazolinodionu) oraz charakterystyczną czerwoną plamkę od tworzącego się produktu. Wraz z zanikiem PTAD na płytce TLC zaczęła pojawiać się niebieska plamka świadcząca o powstaniu dicykloadduktu. Reakcję prowadziłam przez 8 godzin, aż do momentu, gdy kolejne trzy analizy TLC nie różniły się wynikiem. Gorący roztwór przelałam do metanolu, w wyniku czego strącił się osad. Po przesączeniu i wysuszeniu

osadu na próżniowej wyparce rotacyjnej, wykonałam analizę ^1H NMR. Widmo ^1H mieszaniny poreakcyjnej po wstępnym oczyszczeniu przedstawiłam na rysunku 29 poniżej. Można na nim zaobserwować piki pochodzące zarówno od mono- jak i dicykloadduktu, przy czym dicykloaddukt powstał w przewodzie (ok. 4:1).



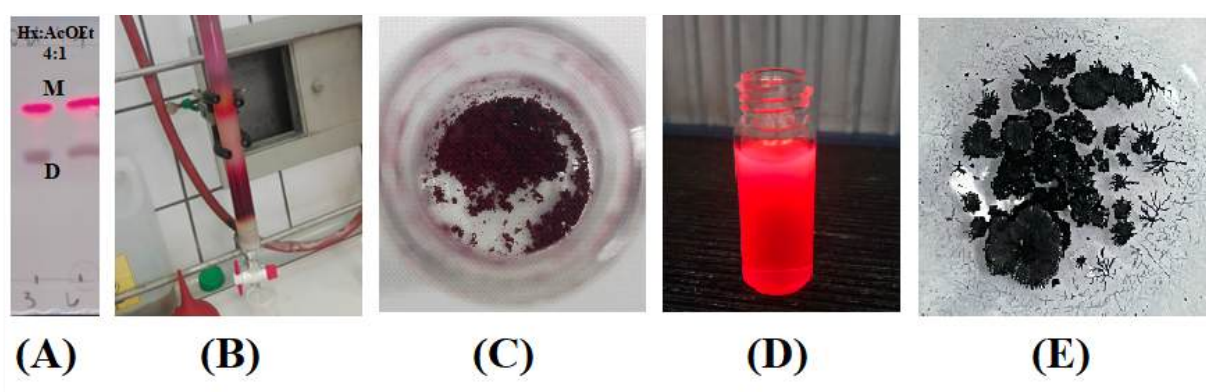
Rysunek 28. Widmo ^1H NMR mieszaniny po cykloaddycji PTAD (po wstępnym oczyszczeniu) do **DAPI**.

Na widmie zaznaczyłam piki charakterystyczne dla każdego z otrzymanych związków – kolor czerwony dotyczy tych, które pochodzą od monocykloadduktu, zaś niebieski – od dicykloadduktu. Pozostałe sygnały nakładają się na siebie oraz na sygnał pochodzący od rozpuszczalnika – CDCl_3 , zatem trudno przypisać je na tym etapie do konkretnej pochodnej.

O tym, że reakcja cykloaddycji zaszła z powodzeniem świadczy m.in. charakterystyczny singlet przy przesunięciu chemicznym równym 8,39 ppm, pochodzący od dwóch protonów oznaczonych na rysunku jako D1 oraz, tuż obok niego (8,43 ppm), singlet od dwóch protonów M3. W obszarze 1,28 – 1,32 ppm pojawiają się także dwa singlety od grup *tert*-butylowych obu powstałych produktów. O powstaniu produktu podstawionego w jednej z dostępnych wnek **DAPI** świadczy również charakterystyczny tryplet przy przesunięciu równym 8,10 ppm (protony rdzenia perylenowego oznaczone jako M4).

Otrzymaną mieszaninę produktów rozdzielałam za pomocą cieczej chromatografii kolumnowej, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, zaś jako eluent mieszaninę heksanu z octanem etylu (4:1 v/v, następnie 2:1 v/v). Po zebraniu początkowych frakcji zawierających monocykloaddukt, pojawił się problem ze ściąganiem z kolumny produktu

podstawionego w dwóch wnękach. Użycie metanolu jako eluentu nie dało efektu. Zawartość kolumny chromatograficznej przeniosłam do kolby i zalałam metanolem, próbując w ten sposób „wypłukać” zatrzymany na żelu krzemionkowym związek, jednak próba ta zakończyła się niepowodzeniem. Ponowne wykonanie reakcji i powtórzenie oczyszczania, tym razem z wykorzystaniem złoża w postaci tlenku glinu (obojętnego) i mieszaniny heksanu z octanem etylu (4:1 v/v, następnie 2:1 v/v) umożliwiło efektywne wydzielenie dwóch produktów reakcji. Wydajność reakcji wyniosła 23% dla monocykloadduktu (**DAPI-TM**) natomiast dicykloadduktu 56%. Fotografia 14 ilustruje postać otrzymanego **DAPI-TM** w ciele stałym oraz w roztworze (po wzbudzeniu lampą UV), a także płytkę TLC wykonana podczas monitorowania reakcji.



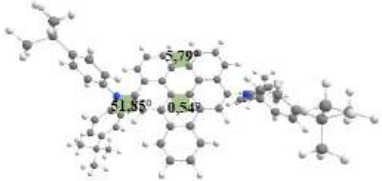
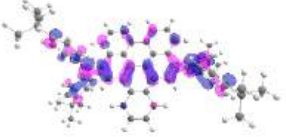

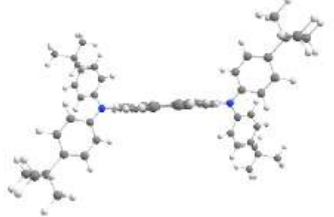

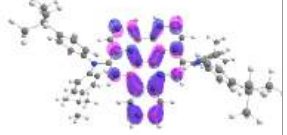
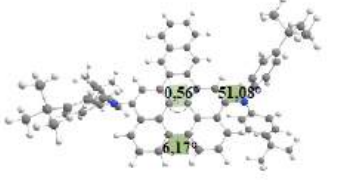
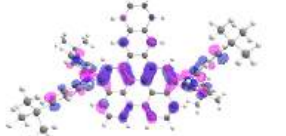
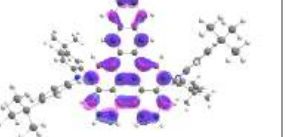
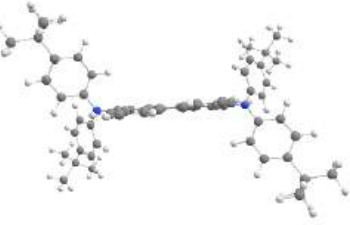

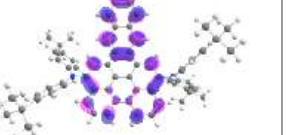
Fotografia 14. (A) płytkę TLC po wstępnym oczyszczeniu; (B) wstępny rozdział chromatograficzny; (C) postać związku **DAPI-TM** w ciele stałym; (D) postać związku **DAPI-TM** w roztworze CH_2Cl_2 po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm; (E) postać związku **PTE1-TD** w ciele stałym.

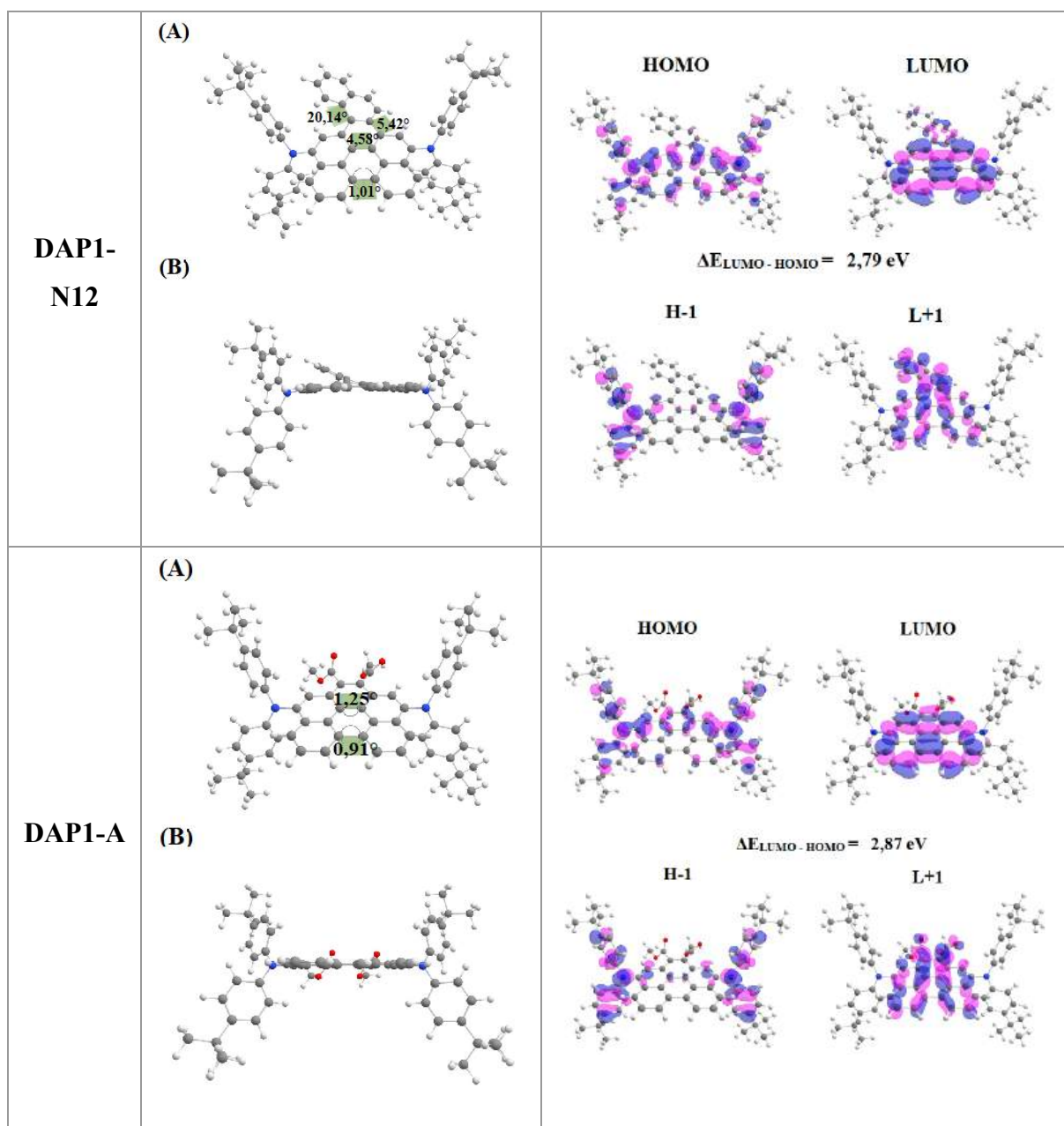
3.5.3.4. Obliczenia DFT

Podobnie jak dla poprzednio uzyskanych pochodnych, dla serii związków, stanowiących π -rozbudowane w pozycji *bay* pochodne **DAPI** również wykonałam obliczenia DFT (B3LYP/6-31G(d,p), aby lepiej zrozumieć relację między ich strukturą a właściwościami.

W tabeli 35 zestawiałam grafiki przedstawiające zoptymalizowane geometrie struktur **DAPI-B**, **DAPI-N23**, **DAPI-N12**, **DAPI-A** oraz **DAPI-T**, a także kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 omawianej serii związków. W tabeli 36 zamieściłam wartości energii tych orbitali oraz przerwy energetyczne E_g .

Tabela 35. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych π -rozszerzonych pochodnych związku **DPAI** wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa przyjmuje wartości dodatnie, a niebieski – ujemne.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali
DAP1-B	(A) 	HOMO  LUMO  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,79 \text{ eV}$
	(B) 	H-1  L+1 
DAP1-N23	(A) 	HOMO  LUMO  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,58 \text{ eV}$
	(B) 	H-1  L+1 



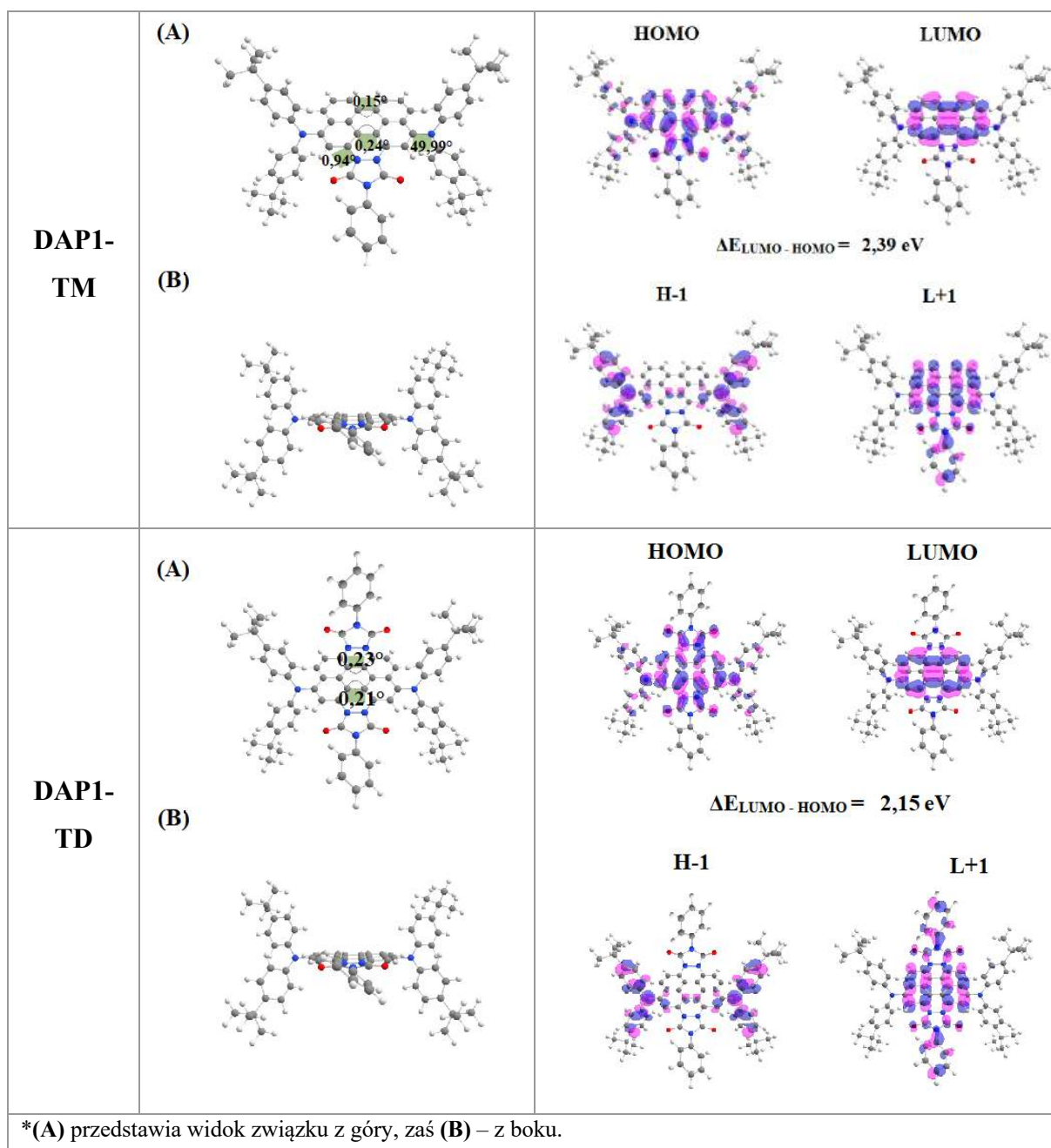


Tabela 36. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) dla π -rozbudowanych pochodnych DAPI.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
DAPI	-4,70	-2,10	-5,16	-0,69	2,60
DAPI-B	-4,79	-2,02	-5,17	-1,10	2,79
DAPI-N23	-4,75	-2,17	-5,17	-1,41	2,58
DAPI-N12	-4,80	-2,01	-5,17	-1,48	2,79
DAPI-A	-4,92	-2,06	-5,21	-1,78	2,86
DAPI-TM	-4,65	-2,26	-5,25	-0,91	2,39
DAPI-TD	-4,65	-2,50	-5,22	-1,42	2,15

W przypadku związków otrzymanych na drodze cykloaddycji arynów do DAPI obserwuje się analogię do układów perylenowych Per1–Per3. Warto zauważyć, że przerwa energetyczna dla związków DAPI-B i DAPI-N12 jest taka sama i wynosi 2,79 eV. Pochodna DAPI-N23, zawierająca motyw 2,3-naftynu charakteryzuje się najmniejszą różnicą energii pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO, równą 2,58 eV (najniżej położone orbitale LUMO). Dla omawianych pochodnych rozkład orbitali granicznych w obrębie struktury wygląda podobnie. Mianowicie, orbitale HOMO zlokalizowane są głównie na perylenie oraz na podstawnikach fenylowych motywów aminowych, podobnie jak w substracie. Wyłącznie w przypadku DAPI-N23 HOMO obejmuje również niewielką powierzchnię przyłączonego w pozycji bay fragmentu. Z kolei, gdy chodzi o LUMO każdorazowo pokrywa on wyłącznie obszar rdzenia aromatycznego, czyli odpowiednio: nafto- antraceno- i fenantro[ghi]perylenu. Π -rozszerzenie powoduje nieznaczne skrócenie płaszczyzny rdzenia aromatycznego powstałych produktów w obrębie wolnej wnęki, porównując do substratu tj. DAPI. Różnicę w wartościach kątów dwuściennych obejmujących niepodstawioną wnękę obserwuje się w szczególności dla DAPI-B ($\theta = 5,79^\circ$) oraz DAPI-N23 ($\theta = 6,17^\circ$) – dla DAPI wynosi on $\theta = 1,03^\circ$.

Związek DAPI-A, będący π -rozbudowaną za pomocą acetylenodikarboksyłanu dimetylu pochodną DAPI, charakteryzuje się najniższą energią HOMO spośród wszystkich omawianych pochodnych ($E_{\text{HOMO}} = -4,92$ eV). Największą różnicę w energiach orbitali granicznych obserwuje się dla pochodnych po cykloaddycji N-fenylotriazolinodionu. W przypadku DAPI-TM przerwa energetyczna wynosi 2,39 eV, zaś dla DAPI-TD jest ona równa 2,15 eV.

Aby określić jaki udział procentowy mają poszczególne fragmenty cząsteczek w tworzeniu orbitali HOMO i LUMO, wykonałam obliczenia TD-DFT gęstości stanów elektronowych.

W tym celu podzieliłam każdą z badanych pochodnych na trzy fragmenty: **A** (perylen), **B** (podstawnik aminowy) oraz **C** (*bay region* – fragment przyłączony we wnęce perylenu). Wyniki obliczeń zestawiałam w tabeli 37.

Tabela 37. Udział poszczególnych fragmentów cząsteczek w tworzeniu orbitali granicznych **DAPI** oraz jego π -rozszerzonych pochodnych.

Związek	Orbitale	Fragment cząsteczki [%]		
		A	B	C
DAPI	HOMO	52	48	n.d.
	LUMO	95	5	n.d.
DAPI-B	HOMO	42	54	4
	LUMO	87	5	8
DAPI-N23	HOMO	46	46	9
	LUMO	72	4	24
DAPI-N12	HOMO	37	58	4
	LUMO	83	7	10
DAPI-A	HOMO	29	68	3
	LUMO	90	5	5
DAPI-TM	HOMO	55	32	13
	LUMO	91	6	3
DAPI-TD	HOMO	57	22	21
	LUMO	82	6	12

Analiza PDOS wykazała, że przyłączone w pozycja *peri* motywy aminowe wykazują właściwości elektrono-donorowe (obserwuje się większą gęstość elektronową na tych motywach w przypadku tworzenia orbitali HOMO aniżeli LUMO, szczególnie w przypadku pochodnej **DAPI-A**, gdzie udział aminy w tworzeniu orbitali HOMO wynosi aż 68%, podczas, gdy LUMO zlokalizowane jest na tym motywie jedynie w 5%). Gdy zaś chodzi o przyłączony w pozycji *bay* fragment po cykloaddycji, pochodne **DAPI-TM** oraz **DAPI-TD** zdecydowanie różnią się od pozostałych związków z badanej serii –motyw *N*-fenylotriazolinodionu uczestniczy w tworzeniu HOMO w 13%, natomiast wartość ta redukuje się do 3% w przypadku orbitalu LUMO (w **DAPI-TM**). Z kolei w przypadku **DAPI-TD** orbitale HOMO są zlokalizowane na motywie *N*-fenylotriazolinodionu w 21%, a LUMO w 12%. W innych

związkach badanej serii *bay region* ma większy procentowy udział w tworzeniu orbitali LUMO aniżeli HOMO.

Cykloaddycja Dielsa-Aldera do pochodnej **DAPI**, w której powstają monocykloaddukty zachodzi regioselektywnie – od strony podstawników diaryloaminowych. Podstawniki te są ułożone ortogonalnie w stosunku do rdzenia aromatycznego. Jak widać, ta regioselektywność jest raczej zasługą dienu a nie dienofila, gdyż trzy bardzo różne dienofile ulegały cykloaddycji w ten sam sposób: regioselektywnie, od strony bardziej sterycznie zatłoczonej. Zatem to czynniki elektronowe są tu decydujące, niejako na przekór zawadzie sterycznej. Jeśli bowiem przyjrzeć się lokalizacji orbitalu HOMO dienu to widać, iż jest on zlokalizowany na grupach NAr_2 . Analiza PDOS dostarczyła informacji na temat procentowego udziału motywu aminowego w tworzeniu orbitalu HOMO – wynosi on aż 48%. Zatem, aby oddziaływanie HOMO dienu z LUMO dienofila było maksymalne, reakcja zachodzi od strony podstawników. I to, moim zdaniem, wyjaśnia obserwowaną regioselektywność.

3.5.3.5. Właściwości termiczne

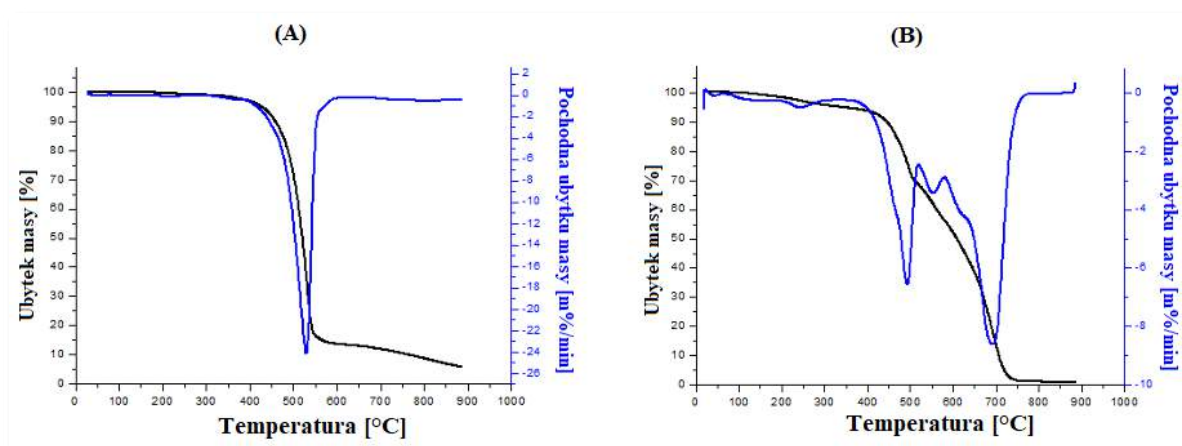
Podstawowe właściwości termiczne związku **DAPI** oraz produktów cykloaddycji do jego wnętrza zbadalam, przeprowadzając analizę termogravimetryczną (w atmosferze azotu). Wyniki zestawilaam w tabeli 38.

Tabela 38. Właściwości termiczne otrzymanych produktów cykloaddycji do **DAPI**.

Związek	TGA			
	T _{5%} ^[a] [°C]	T _{10%} ^[a] [°C]	T _{max} ^[b] [°C]	CR ^[c] [%]
DAPI	427	458	530	14
DAP1-B	341	446	485, 690	57
DAP1-N23	336	402	443, 568	52
DAP1-N12	317	399	445, 574	48
DAP1-TM	443	464	492, 733	70
DAP1-TD	460	482	499, 654	79

^[a] T_{5%}, T_{10%} – temperatura 5 i 10% ubytku masy;
^[b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu;
^[c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 600 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*).

Jak można zauważyć, badane związki cechują się bardzo dobrą stabilnością termiczną. 5% ubytek masy mieści się w przedziale od 317 °C (dla **DAP1-B**) do 460 °C (dla **DAP1-TD**). Najwyższą stabilnością termiczną odznaczają się produkty cykloaddycji *N*-fenylotriazolinodionu. Ponadto, pochodne te posiadają również najwyższe wartości parametru maksymalnej szybkości rozkładu spośród wszystkich badanych produktów cykloaddycji ($T_{\max} = 492$ i 733 °C dla **DAP1-TM** oraz $T_{\max} = 499$ i 654 °C dla **DAP1-TD**). Pozostałość stałej masy w 600 °C jest najwyższa dla pochodnej **DAP1-TD** i wynosi 79%, zaś najniższą wartość $CR_{600\text{ °C}}$ odnotowuje się dla substratu tj. **DAP1** (14%). Na rysunku 30 zamieszczonym poniżej przedstawiłam krzywe termograwimetryczne oraz różniczkowe dla **DAP1** oraz **DAP1-B**.



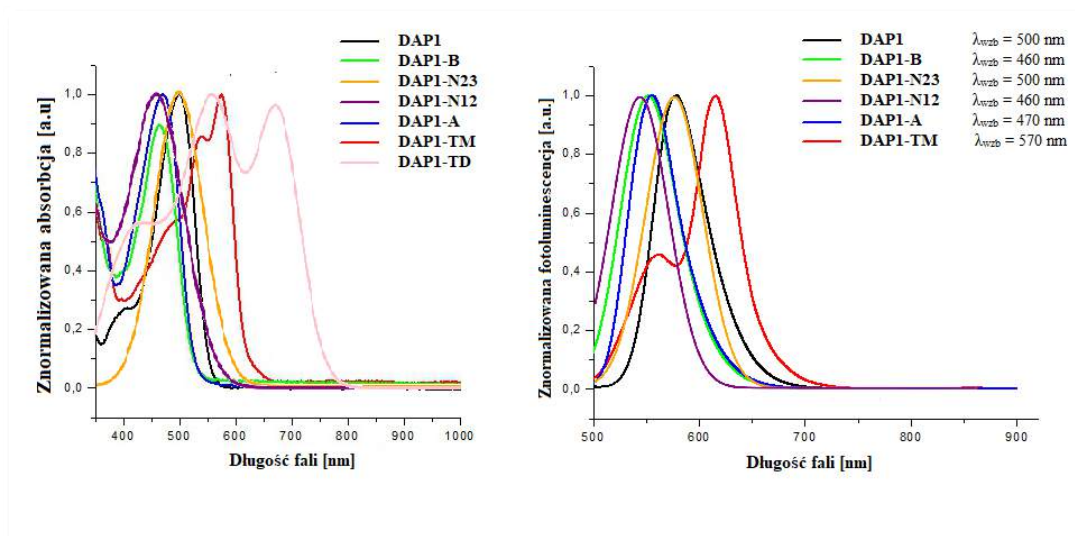
Rysunek 29. Krzywe termograwimetryczne (TGA) i różniczkowe (DTG) dla związków: (A) **DAP1**; (B) **DAP1-B**

3.5.3.6. Właściwości optyczne

W celu określenia podstawowych właściwości fotofizycznych badanej serii związków, wykonałam pomiary absorpcji i emisji w roztworach chlorku metylenu ($C = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$). Uzyskane dane zebrałam w tabeli 39 oraz przedstawiłam na rysunku 31.

Tabela 39. Wybrane właściwości optyczne π -rozszerzonych pochodnych **DAPI**.

Związek	Absorpcja λ_{max} [nm]	λ_{wzb} [nm]	Emisja λ_{em} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
DAPI	500	500	580	80
DAPI-B	462	460	552	90
DAPI-N23	504	500	576	72
DAPI-N12	460	460	547	87
DAPI-A	471	470	556	85
DAPI-TM	482, 538, 574	570	620	46
DAPI-TD	522, 569, 664	660	-	-

Rysunek 30. Widma absorpcyjne i emisyjne dla serii **DAPI** zarejestrowane w chlorku metylenu ($C = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

Analizując widma absorpcyjne otrzymanych pochodnych zauważyć można, że absorbują one światło w szerokim zakresie od co najmniej 340 nm do ok. 530 nm (pochodne **DAPI-B**, **DAPI-N12** oraz **DAPI-A**). Pasma dla wspomnianych związków są przesunięte w kierunku fal

krótszych (hipsochromowo) w porównaniu do substratu. Z kolei wstawienie w pozycję *bay* motywu 2,3-naftynu (**DAPI-N23**) nie wywiera znaczącego wpływu na przesunięcie maksimum absorpcji (obserwuje się niewielkie – o 4 nm – przesunięcie w kierunku niższych energii). Gdy zaś chodzi o produkt cykloaddycji triazolinodionu (**DAPI-TM**, **DAPI-TD**), najniższe energetyczne pasma absorpcji są przesunięte batochromowo (w znacznym stopniu) w porównaniu do **DAPI**. Ponadto, widmo absorpcji pochodnych zawierających jeden motyw triazolinodionu (**DAPI-TM**) ma słabo wykształconą strukturę subtelną składającą się z trzech maksimum, podobnie zresztą jak w przypadku pochodnej **DAPI-TD** (zawierającej dwa motywy *N*-fenylotriazolinodionu w swojej strukturze). Maksima absorpcji w zakresie niskich energii pojawiają się przy odpowiednio 500 nm (**DAPI**), 462 nm (**DAPI-B**), 504 nm (**DAPI-N23**), 460 nm (**DAPI-N12**), 471 nm (**DAPI-A**), 574 nm (**DAPI-TM**) i 664 nm (**DAPI-TD**) i dla każdej z badanych cząsteczek odpowiadają przejściu elektronowemu z HOMO na LUMO. Ponownie, wyniki obliczeń TD-DFT są zgodne z uzyskanymi danymi eksperymentalnymi, gdy mowa o ogólnym trendzie związanym z przesunięciami pasm absorpcji względem **DAPI** dla każdej z pochodnych.

W przypadku widm emisyjnych zaobserwować można szerokie pojedyncze pasma (za wyjątkiem pochodnej **DAPI-TM**, gdzie pasmo składa się z dwóch maksimum o różnej intensywności), zatem omawiane związki emitują światło barwy złożonej, przy czym maksima emisji przypadają na długości fal odpowiadających odpowiednio barwie: pomarańczowej (**DAPI**), żółtej (**DAPI-B**, **DAPI-N23**, **DAPI-N12**, **DAPI-A**) oraz czerwonej (**DAPI-TM**). Modyfikacje struktury w pozycji *bay* wpływają zatem znacząco na właściwości optoelektronowe zsyntezowanych pochodnych. Najmniejsza różnica względem **DAPI**, jeśli chodzi o maksimum emisji, uwidacznia się w przypadku związku **DAPI-N23** (przesunięcie o zaledwie 4 nm w kierunku wyższych energii). Największe przesunięcie w kierunku krótszych długości fali wykazuje związek **DAPI-N12**, zaś w przeciwnym kierunku (przesunięcie batochromowe) – związek **DAPI-TM**. Dla związku **DAPI-TD** nie zaobserwowano pasma emisyjnego w zakresie UV-Vis.

Dodatkowo, eksperymentalne dane dla absorpcji skonfrontowałam z danymi pochodzącymi z obliczeń TD-DFT. W obliczeniach uwzględniłam oddziaływania badanych związków z rozpuszczalnikiem – stosując model PCM. Dla wszystkich pochodnych obliczyłam 50 przejść elektronowych. W tabeli 40 zestawiałam przejścia elektronowe przypisanej pasmom absorpcji o najniższej energii.

Tabela 40. Obliczone przejścia elektronowe (TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) przypisane najniżej energetycznym pasmom absorpcji dla badanej serii związków.

Związek	Eksperymentalne λ_{\max} [nm]	Obliczone λ_{\max} [nm]	Charakter przejścia	Siła oscylatora (f)
DAPI	500	554,55	HOMO→LUMO (97%)	0,6878
DAPI-B	462	519,45	HOMO→LUMO (97%)	0,5305
DAPI-N23	504	561,94	HOMO→LUMO (98%)	0,4673
DAPI-N12	460	518,32	HOMO→LUMO (97%)	0,4925
DAPI-A	471	507,96	HOMO→LUMO (98%)	0,4625
DAPI-TM	574	617,74	HOMO→LUMO (99%)	0,5599
DAPI-TD	664	713,23	HOMO→LUMO (99%)	0,5287

Obliczenia przeprowadziłam z wykorzystaniem funkcjonału korelacyjno-wymennego B3LYP oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d,p), uwzględniając wpływ rozpuszczalnika – CH₂Cl₂.

Pasma absorpcyjne najniżej energetyczne odpowiadają każdorazowo przejściu elektronowemu z orbitalu HOMO na LUMO o charakterze $\pi \rightarrow \pi^*$ (uzyskane wyniki obliczeń pokazują, że za pasma te odpowiedzialne jest przejście ze stanu S₀ do S₁). Porównując dane uzyskane eksperymentalnie z wynikami uzyskanymi za pomocą obliczeń TD-DFT zaobserwować można pewną prawidłowość – mianowicie obliczone maksima absorpcji przypisane najniżej energetycznym pasmom są przesunięte batochromowo o ok. 50 nm w przypadku każdej z cząsteczek, porównując do wartości zarejestrowanych eksperymentalnie widm.

3.6. Cykloaddycja Dielsa-Aldera do perylenotetraestrów

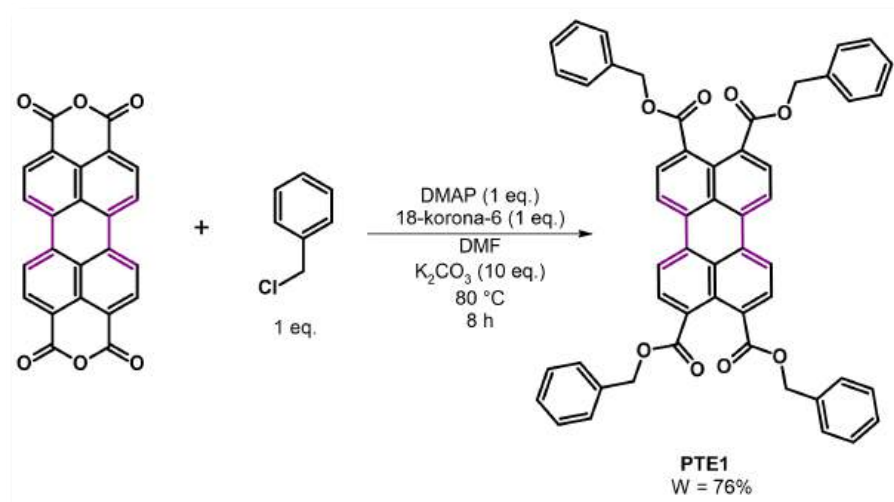
Pochodne perylenotetraestrów (PTE) to klasa związków chemicznych, które pomimo interesujących właściwości, nie wzbudzają tak dużego zainteresowania wśród badaczy, jak strukturalnie podobne, szeroko omawiane w literaturze perylenodiimidy (PDI). Zastosowanie PTE w badaniach stanowi tym samym ciekawe pole do dalszej eksploracji. Szczególnie obiecującym, a jednocześnie mało poznanym obszarem badań są reakcje anulacyjnej π -ekspansji rdzenia aromatycznego PTE z wykorzystaniem cykloaddycji Dielsa-Aldera. Rozszerzenie rdzenia PTE za pomocą różnych dienofili prowadzi do powstania związków znacznie różniących się właściwościami elektronowymi. Dodatkowo, wprowadzenie grup estrowych we wszystkie dostępne pozycje *peri* perylenu powoduje skrócenie rdzenia, co

redukuje π -stacking oraz minimalizuje związane z nim niedogodności, takie jak np. wygaszenie fluorescencji. Ma to istotne znaczenie, zwłaszcza gdy planuje się wykorzystanie otrzymanych związków jako warstw aktywnych w urządzeniach dla organicznej elektroniki.

Wykorzystanie PTE jako dienów do reakcji cykloaddycji stanowi przewagę nad omawianymi w poprzednim rozdziale pochodnymi 3,10-dipodstawionych perylenów, ponieważ nie istnieje ryzyko powstania dwóch izomerów monocykloadduktu i/lub trudności z określeniem struktury tychże. Inne istotne zalety tej grupy związków opisałam szerzej w podrozdziale 2.3.2. części literaturowej niniejszej dysertacji. Należą do nich m.in. wysoka stabilność termiczna oraz fotochemiczna, a także bardzo dobra rozpuszczalność PTE w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych.

3.6.1. Cykloaddycja arynów do perylenotetraestru tetrabenzyłowego (PTE1)

W ramach omawianego w niniejszym rozdziale zagadnienia badawczego, w pierwszej kolejności podjęłam się syntezy dienu w postaci perylenotetraestru tetrabenzyłowego. Związek ten jest znany w literaturze, a jego otrzymywanie opisywano już kilkakrotnie. Główny substrat do syntezy PTE stanowi PTCDA, który w obecności odpowiednich chlorków (rzadziej bromków) alkilowych przekształcany jest z powodzeniem w perylenotetrakarboksylan tetraalkilowy. Znane są także metody, w których PTCDA zastępowany jest kwasem peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksyłowym bądź jego solą potasową [189,190,191]. Spośród dostępnych metodologii wybrałam taką, w której produkt otrzymano z wysoką wydajnością, używając przy tym możliwie najmniej kosztownych odczynników (co miało istotne znaczenie, ponieważ PTE chciałam otrzymać w skali kilkugramowej) [189]. Na schemacie 44 przedstawiłam syntezę **PTE1**.



Schemat 44. Synteza pochodnej **PTE1**.

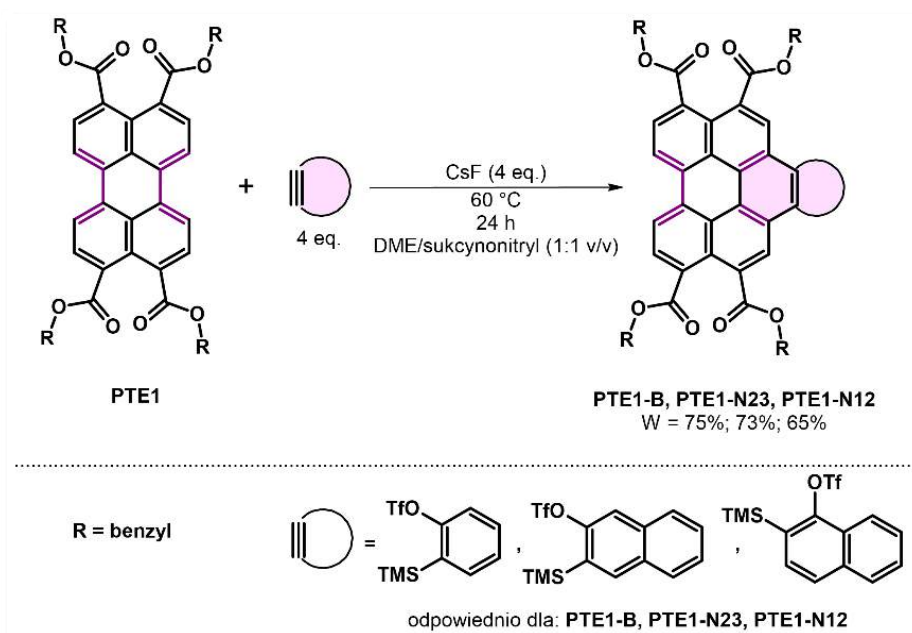
Wybór podstawnika benzyłowego podyktowany był faktem, że wprowadzenie dużych grup funkcyjnych we wszystkie dostępne pozycje *peri* rdzenia perylenowego (tj. pozycje 3, 4, 9 i 10) zapobiega tworzeniu agregatów molekularnych, tym samym ułatwiając rozpuszczalność otrzymanych związków (co jest kluczowe już na etapie ich wydzielenia i charakteryzowania).

Do benzyłowania PTCDA zastosowałam 5 ekwiwaleńtów chlorku benzyłu (w stosunku do PTCDA), a także 1 ekwiwaleńt 4-dimetyloaminopirydyny (DMAP), taką samą ilość molową 18-korona-6 oraz DMF. Po uzyskaniu homogenicznej mieszaniny do reakcji dodałam 10 ekwiwaleńtów węglanu potasu (K₂CO₃) i ogrzałam całość do 80 °C. Po 3 godzinach dodałam drugą porcję chlorku benzyłu (5 ekwiwaleńtów w przeliczeniu na PTCDA) i kontynuowałam grzanie przez kolejne 4 godziny. Nerozpuszczoną pozostałość węglanu potasu odsączyłam na lejku ze spiekim szklanym. Dodając do zebranego przesączu mieszaninę wody destylowanej z etanolem (1:1 v/v) produkt strącił się w postaci ciemnożółtego ciała stałego. Po przesączeniu pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyciu etanolem, uzyskałam **PTE1** z wydajnością 76%.

Postać otrzymanego estru przedstawiłam na fotografii 15. Produkt scharakteryzowałam za pomocą analiz ¹H oraz ¹³C NMR (dane zgodne z literaturowymi).

Fotografia 15. Postać otrzymanego **PTE1**.

W kolejnym kroku otrzymany **PTE1** wykorzystywałam do reakcji cykloaddycji z arynami – Schemat 45.

Schemat 45. Cykloaddycja arynów do **PTE1**.

Uzyskane dla wcześniej omawianych klas związków rezultaty pozwoliły na wyselekcjonowanie najbardziej efektywnego układu reakcyjnego, składającego się z: **PTE1**, 4 ekwiwalentów prekursora benzynu w postaci triflatu 2-trimetylosililofenyłu (wkraplanego do reakcji po osiągnięciu zadanej temperatury) oraz jednakowej ilości molowej CsF. Do reakcji wybrałam innowacyjną kombinację rozpuszczalników składającą się z sukcyonitrylu zmieszanego z DME (1:1 v/v). Reakcję prowadziłam w temperaturze 60 °C przez 24 godziny (w atmosferze gazu obojętnego – argonu), produkt strącił się w kolbie reakcyjnej. Po odsączeniu go na lejku ze spiekem, osad przemyłam wodą destylowaną (usunięcie CsF), metanolem (w celu wymycia pozostałości polarnych substancji zastosowanych do reakcji)

i niewielką ilością eteru dietylowego. Surowy produkt poddałam procesowi krystalizacji z toluenu, otrzymując czysty nafto[ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylan tetrabenzylowy (**PTE1-B**) w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 75%. Jego strukturę potwierdziłam za pomocą analiz ^1H i ^{13}C NMR oraz HRMS.

Skrócenie czasu prowadzenia reakcji o połowę (do 12 godzin) znacznie wpływa na wydajność ($W = 50\%$). Natomiast nieznaczne podniesienie temperatury do $70\text{ }^\circ\text{C}$ przy utrzymaniu czasu reakcji na poziomie 12 godzin pozwoliło uzyskać wydajność równą 73%.

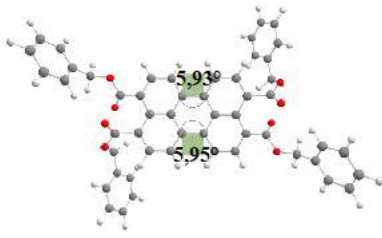

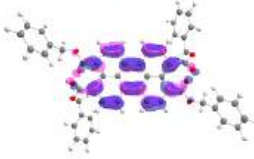
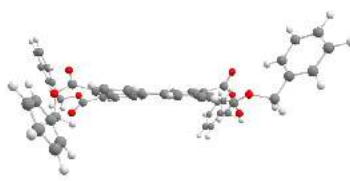

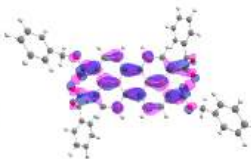
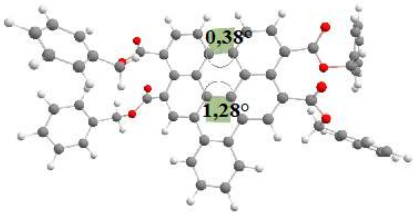
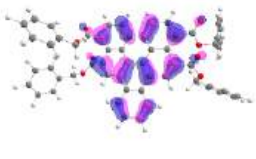
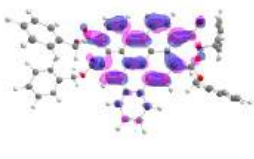
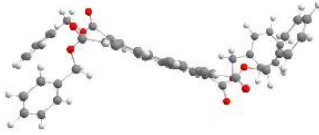
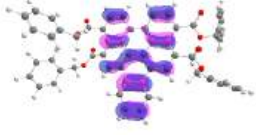
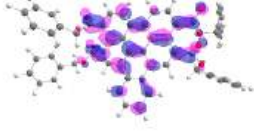
Metoda cykloaddycji oraz struktura (nieznana z literatury) zostały opatentowane: Patent nr PL238678B1 pt. „Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzylowego” (A. Kurpanik (45%), S. Krompiec, B. Gołek, B. Marcol-Szumilas).

W podobny sposób uzyskałam antraceno- oraz fenantro[ghi]peryleneotetrakarboksylany tetrabenzylu (**PTE1-N23** i **PTE1-N12**), stosując prekursory odpowiednio 2,3-naftynu oraz 1,2-naftynu (rozpuszczone uprzednio w niewielkiej ilości DME, a następnie wkraplane stopniowo do mieszaniny reakcyjnej, po osiągnięciu temperatury $60\text{ }^\circ\text{C}$). Produkty oczyszczałam analogicznie jak w przypadku związku po cykloaddycji benzynu. **PTE1-N23** otrzymałam w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 73%, natomiast **PTE1-N12** w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 65%. Związki te wraz ze sposobem ich otrzymywania są przedmiotem dwóch patentów: (i) Patent nr PL238679B1 pt. „Sposób otrzymywania antraceno[1,2,3,4-ghi]peryleno-7,8,13,14-tetrakarboksylanu tetrabenzylowego” (A. Kurpanik (45%), B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, B. Gołek); (ii) Patent nr PL 238680B1 pt. „Sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzylowego” (A. Kurpanik (45%), B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, B. Gołek).

3.6.1.1. Obliczenia DFT

Dla **PTE1** oraz jego rozbudowanych w pozycji zatoki pochodnych, wykonałam obliczenia DFT oraz TD-DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) w celu zoptymalizowania geometrii struktur i określenia energii oraz położenia orbitali granicznych. Wyniki zestawiałam w tabelach 41 i 42.

Tabela 41. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych struktury **PTE1** oraz jego π -rozbudowanych pochodnych wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa przyjmuje wartości dodatnie, a niebieski – ujemne.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali
PTE1	(A) 	HOMO  LUMO  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,83 \text{ eV}$
	(B) 	H-1  L+1 
PTE1-B	(A) 	HOMO  LUMO  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,96 \text{ eV}$
	(B) 	H-1  L+1 

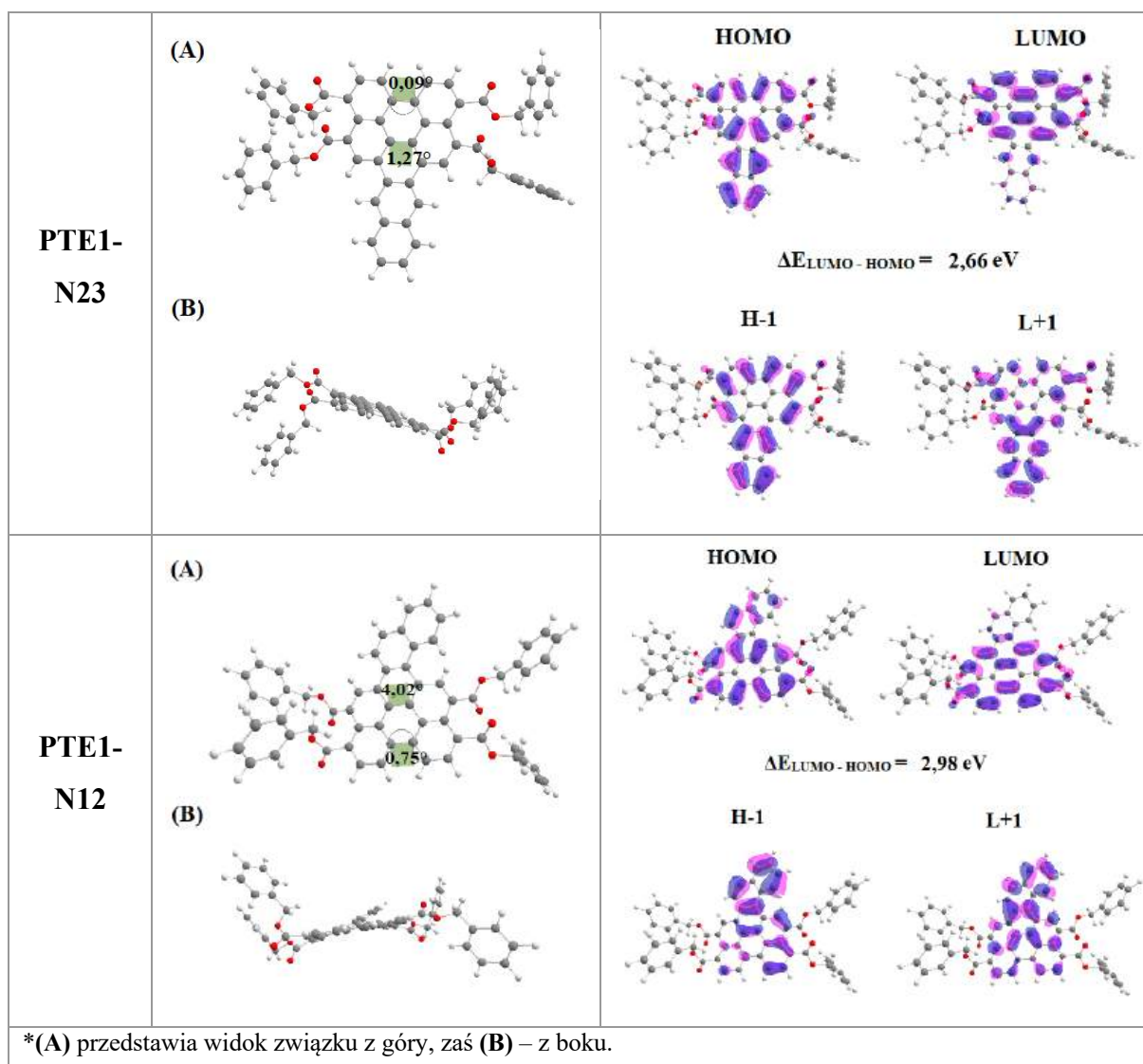


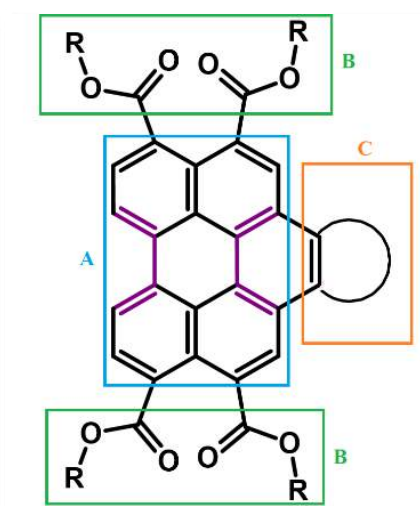
Tabela 42. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) dla PTE1 oraz jego pochodnych.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
PTE1	-5,67	-2,84	-6,74	-1,53	2,83
PTE1-B	-5,77	-2,81	-6,52	-1,58	2,96
PTE1-N23	-5,54	-2,88	-6,27	-1,87	2,66
PTE1-N12	-5,74	-2,76	-6,02	-1,79	2,98

Łatwo zauważyć, że podobnie jak w poprzednio omawianych grupach związków opartych na strukturze perylenu, w przypadku PTE1 i jego π -rozbudowanych pochodnych PTE1-B, PTE1-N23 oraz PTE1-N12, zachowana została tendencja co do wartości przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami granicznymi. Mianowicie, E_g dla związków zawierających w pozycji *bay*

motyw benzynu i 1,2-naftynu jest niemal taka sama i wynosi odpowiednio 2,96 eV (**PTE1-B**) oraz 2,98 eV (**PTE1-N12**). Liniowe rozszerzenie rdzenia o dwa kolejne pierścienie aromatyczne ponownie skutkuje zmniejszeniem przerwy energetycznej w porównaniu do substratu ($E_g = 2,66$ eV dla **PTE1-N23** oraz $E_g = 2,83$ eV dla **PTE1**) – rośnie efektywna długość sprzężenia w cząsteczce. Związek **PTE1-N23** wyróżnia się najwyższą energią orbitalu HOMO równą -5,54 eV. Podstawienie **PTE1** za pomocą arynu powoduje zmniejszenie stopnia skrzywienia płaszczyzny cząsteczek (kąt dwuścienny w pozycji *bay* dla **PTE1** $\theta = 5,95^\circ$, zaś dla **PTE1-B**, **PTE1-N23** i **PTE1-N12** wynosi odpowiednio $\theta = 1,28^\circ$, $\theta = 1,27^\circ$ i $\theta = 4,02^\circ$ – po stronie podstawienia), co przekłada się bezpośrednio na ich gorszą rozpuszczalność.

Gdy chodzi o procentowy rozkład orbitali granicznych HOMO i LUMO na poszczególnych fragmentach cząsteczek, przeprowadziłam analizę gęstości stanów elektronowych, dzieląc każdą z pochodnych na trzy części: **A** (rdzeń perylenowy), **B** (podstawniki COOR, gdzie R = benzyl) i **C** (*bay region*) – jak przedstawiłam na rysunki 32. Uzyskane wyniki zebrałam w tabeli 43.



Rysunek 31. Podział PTE na fragmenty - analiza PDOS,

Tabela 43. Udział poszczególnych fragmentów cząsteczek w tworzeniu orbitali granicznych pochodnych **PTE1**.

Związek	Orbitale	Fragment cząsteczki [%]		
		perylen	karboksylan	bay region
PTE1	HOMO	92	8	n.d.
	LUMO	90	10	n.d.
PTE1-B	HOMO	80	8	12
	LUMO	83	11	6
PTE1-N23	HOMO	55	5	40
	LUMO	80	10	10
PTE1-N12	HOMO	74	7	19
	LUMO	81	11	7

Zarówno orbitale HOMO jak i LUMO zlokalizowane są w przeważającej większości na rdzeniu perylenowym. Ze względu mały kąt dwuścienny pomiędzy rdzeniem a podstawionym w pozycji zatoki motywem 2,3-naftynu, zwiększa się efektywna długość sprzężenia cząsteczki **PTE1-N23**, porównując do substratu. Tym samym aż 40% orbitalu HOMO zajmuje fragment C tego związku. Gdy zaś chodzi o grupy estrowe, uczestniczą one w większym stopniu w tworzeniu orbitali LUMO aniżeli HOMO. Dla przykładu, w związku **PTE1-N23** orbitale HOMO pokrywają fragment COOR w 5%, zaś LUMO w 10%, co świadczy o ich słabym charakterze elektrono-akceptorowym.

Generalnie, perylenotetraestry wykazują odmienne właściwości elektronowe niż badana wcześniej seria pochodnych **DAPI**. Obliczenia pokazują wyraźnie, że w przypadku pochodnych **DAPI**, rdzeń aromatyczny stanowił akceptor, a podstawniki aminowe donor, tworząc układy typu D-A-D, natomiast w serii związków **PTE1**, to rdzeń aromatyczny jest donorem elektronów.

Jako, że otrzymane π -rozbudowane pochodne **PTE1** wykazują słabą rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, co znacząco ogranicza możliwość ich praktycznego wykorzystania, postanowiłam zsyntezować analogiczną serię produktów, stosując perylenotetrakarboxylan tetra(*p*-fluorobenzylowy), co opisałam bardziej szczegółowo w podrozdziale 3.6.2.

3.6.2. Cykloaddycja arynów do perylenotetrakarboksylationa tetra(*p*-fluorobenzylowego) (**PTE2**)

Jak wcześniej wspomniałam, ze względu na słabą rozpuszczalność pochodnych **PTE1**, w kolejnym etapie swoich badań zdecydowałam się na syntezę innego tetraestru, którego struktura mogłaby wpłynąć na polepszenie rozpuszczalności *bay*-rozszerzonych za pomocą arynów pochodnych, jednak nie wpływać istotnie na ich parametry elektronowe (w porównaniu do **PTE1**). Z tego powodu jako substrat do cykloaddycji wybrałam perylenotetraester zawierający podstawniki *p*-fluorobenzylowe. Fluoropochodne zazwyczaj charakteryzują się lepszą rozpuszczalnością niż ich odpowiedniki, które nie zawierają atomów fluoru w swojej strukturze.

Perylenotetrakarboksylation tetra(*p*-fluorobenzylowy) **PTE2** otrzymałam, wykorzystując metodę taką samą jak dla **PTE1**. Przebieg reakcji monitorowałam za pomocą TLC aż do momentu całkowitego zaniku substratu (PTCDA). Po 12 godzinach zakończyłam reakcję, a strącony produkt oczyszczałam tak samo jak w przypadku **PTE1**. Tym sposobem otrzymałam **PTE2** w postaci żółto-pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 72% (fotografia 16).



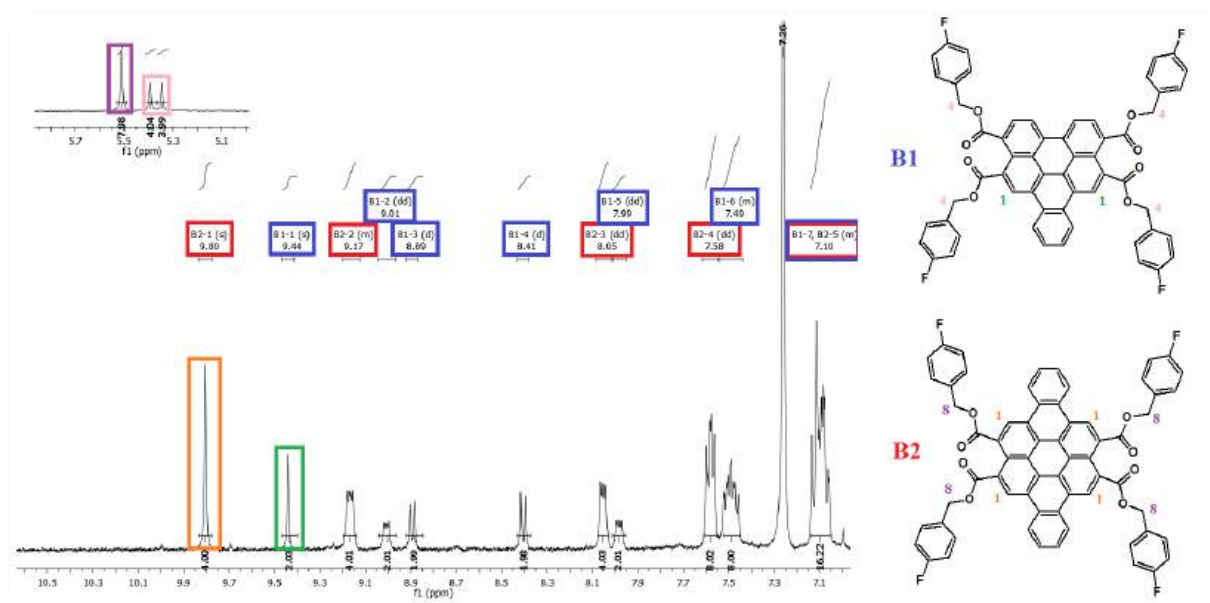
Fotografia 16. Postać otrzymanego **PTE2**.

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów (benzynu, 2,3-naftynu oraz 1,2-naftynu) do otrzymanego **PTE2**.

Bazując na wcześniejszym doświadczeniu, ponownie skorzystałam z układu reakcyjnego składającego się z dienu (**PTE2**), 4 ekwiwalentów fluorku cezu oraz 4 ekwiwalentów odpowiedniego prekursora arynu. Jako rozpuszczalnik posłużyła mi mieszanina równych objętości sukcyronitrylu z 1,2-dimetoksyetanem. Reakcje prowadziłam w atmosferze argonu

w temperaturze 60 °C przez 24 h. Po wystygnięciu we fiolkach reakcyjnych strąciły się osady, które następnie odsączyłam pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekim szklanym. Kolejno, przemyłam je wodą destylowaną w celu usunięcia fluorku cezu oraz sukcyronitrylu, następnie pentanem i końcowo niewielką ilością eteru dietylowego. Surowe produkty poddałam krystalizacji z toluenu, otrzymując związki **PTE2-B1** (żółte ciało stałe, wydajność równa 64%), **PTE2-N23** (pomarańczowe ciało stałe, W = 61%) oraz **PTE2-N12** (żółte ciało stałe, W = 58%). Żadna z otrzymanych pochodnych nie jest znana w literaturze.

Dla pochodnej **PTE2** wykonałam także próbę wysokociśnieniową CDA z benzynem (1,8 GPa) – warunki i układ reakcyjny takie same jak w przypadku opisanego powyżej termicznego wariantu cykloaddycji arynów. Ku zaskoczeniu, na widmie ^1H NMR mieszaniny wstępnie odsączonej pod zmniejszonym ciśnieniem i przemytej jak wyżej, obserwowałam sygnały pochodzące od mono- i dicykloadduktu (związkom tym nadałam oznaczenia **PTE2-B1** i **PTE2-B2**). Na rysunku 33 prezentuję widmo ^1H NMR mieszaniny.



Rysunek 32. Widmo ^1H NMR mieszaniny związków **PTE2-B1** i **PTE2-B2**.

Jak można zauważyć na powyższym widmie, cykloaddukty powstały w stosunku molowym 1:1. O zajściu cykloaddycji świadczą charakterystyczne singlety pojawiające się w obszarze niskiego natężenia pola. Pochodzą one odpowiednio od protonu oznaczonego na rysunku jako B2-1 (dla związku **PTE2-B2**) – przy przesunięciu chemicznym równym 9,80 ppm, a także od protonu B1-1 (dla związku **PTE2-B1**) – przy przesunięciu równym 9,44 ppm. Dodatkowo, przy przesunięciu chemicznym równym 5,51 ppm zaobserwować można singlet od protonów

czterech grup $-\text{CH}_2-$ (z podstawnika benzyłowego) oznaczonych jako B2-8, a tuż obok niego dwa singlety, które przypisać można grupom $-\text{CH}_2-$ związku **PTE2-B1** (dwie nierównocenne grupy, ze względu na brak symetrii cząsteczki).

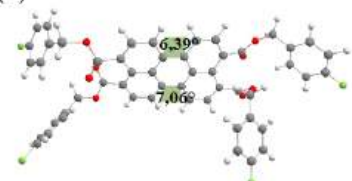
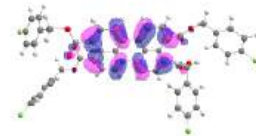



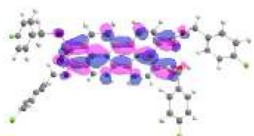
Ze względu na niewielką ilość otrzymanej mieszaniny, nie udało się wyizolować poszczególnych produktów. Kolejny raz udało się jednak potwierdzić wpływ wysokiego ciśnienia na prowadzone reakcje cykloadycji Dielsa-Aldera do *bay region* pochodnych perylenowych.

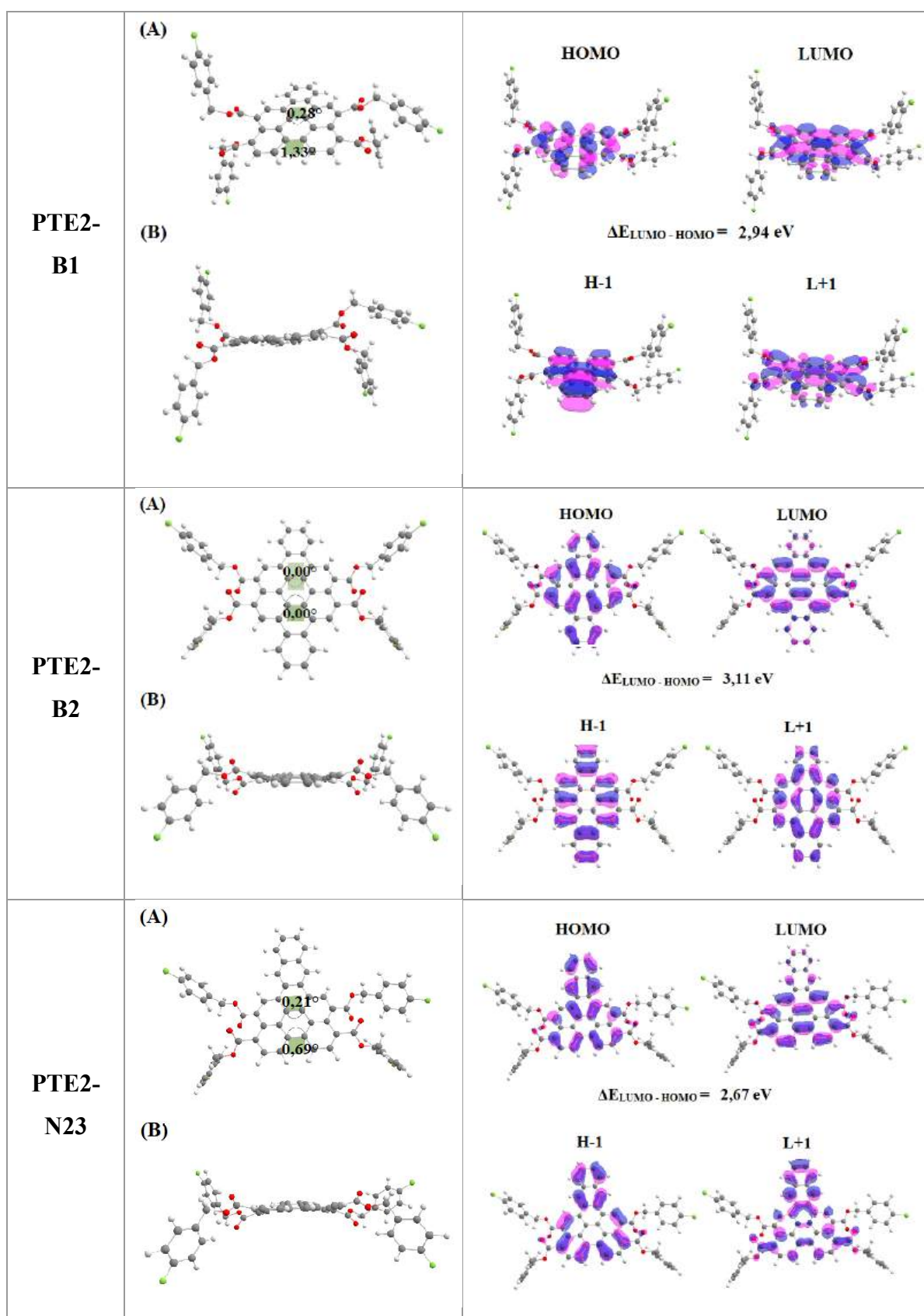
Warto podkreślić, że widma zarejestrowane zostały w temperaturze $60\text{ }^\circ\text{C}$, ze względu na słabą rozpuszczalność produktów. Nie uzyskano zatem oczekiwanego efektu poprawy rozpuszczalności w porównaniu do serii **PTE1**.

3.6.2.1. Obliczenia DFT

Aby porównać właściwości elektronowe **PTE2** i związków opartych na jego strukturze z przedstawioną powyżej serią **PTE1**, wykonałam obliczenia kwantowo-chemiczne metodą DFT. W tabeli 44 przedstawiłam graficznie zoptymalizowane geometrie, jak również kontury wybranych orbitali. Natomiast w tabeli 45 zamieściłam wartości energii tych orbitali, jak również wartość przerwy energetycznej E_g .

Tabela 44. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych struktur PTE2 i jego pochodnych wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali
PTE2	(A) 	HOMO  LUMO  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 2,80\text{ eV}$
	(B) 	H-1  L+1 



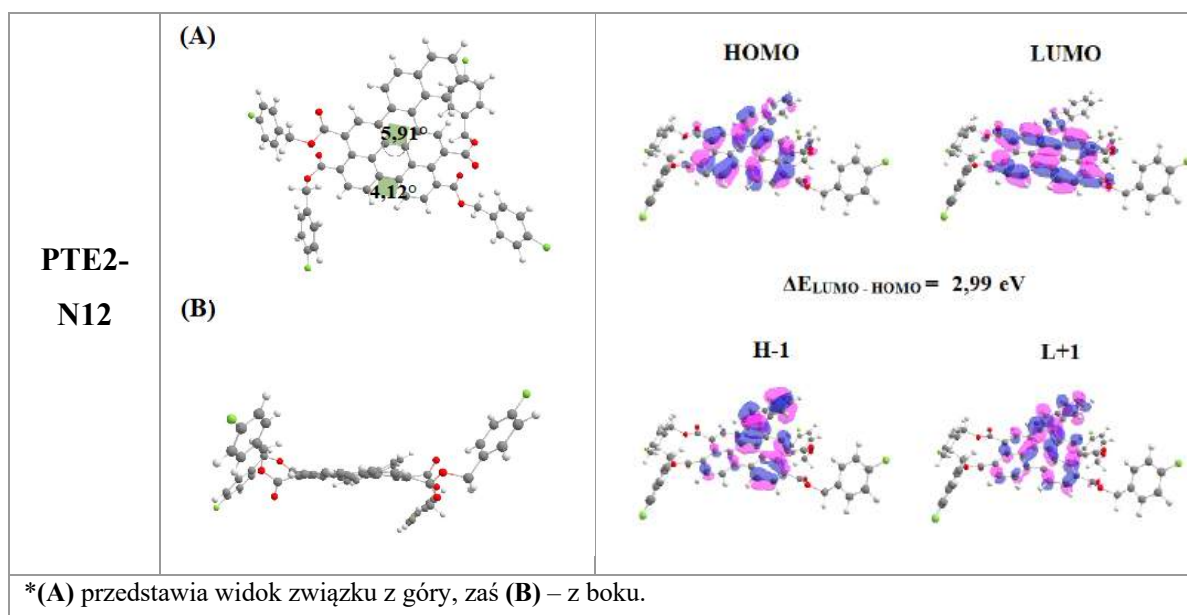


Tabela 45. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) dla PTE2 i jego bay-rozszerzonych pochodnych.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
PTE2	-5,71	-2,91	-6,59	-1,59	2,80
PTE2-B1	-5,70	-2,76	-6,44	-1,59	2,94
PTE2-B2	-5,74	-2,63	-6,10	-1,77	3,11
PTE2-N23	-5,48	-2,81	-6,21	-1,79	2,67
PTE2-N12	-5,73	-2,74	-6,00	-1,79	2,99

Zasadniczo, zarówno rozmieszczenie orbitali HOMO i LUMO, jak również ich energie są zbliżone do tych, które obliczyłam dla serii związków PTE1. Najmniejszą przerwę energetyczną obserwuje się ponownie w przypadku pochodnej perylenu rozszerzonej w pozycji zatoki motywem 2,3-naftynu ($E_g = 2,67 \text{ eV}$). Jeśli zaś chodzi o największą przerwę energetyczną, wynoszącą $E_g = 3,11 \text{ eV}$, posiada ją pochodna PTE2-B2 (dicykloaddukt). Tak jak zakładano, wstawienie atomu fluoru w pozycje *para* pierścieni fenyłowych motywu benzyłowego nie wpływa znacząco na właściwości elektronowe pochodnych. Jednakże, wbrew założeniom, nie poprawiła się rozpuszczalność.

Pochodna PTE2-B2 charakteryzuje się zerowym kątem dwuściennym w obu wnękach, co świadczy o całkowitej planarności rdzenia aromatycznego – co znacząco wpływa na pogorszenie rozpuszczalności.

Gdy chodzi o dystrybucję orbitali granicznych w obrębie badanych molekuł, przeprowadziłam analizę PDOS, dzieląc PTE i jego rozbudowane we wnęce pochodne na trzy fragmenty (**A** – perylen, **B** – grupa COOR, gdzie R = *p*-fluorobenzyl oraz **C** = *bay region*), podobnie jak w przypadku poprzednio omawianej serii związków **PTE1**. Wyniki obliczeń zestawiałam w tabeli 46.

Tabela 46. Udział poszczególnych fragmentów cząsteczek w tworzeniu orbitali granicznych pochodnych **PTE2**.

Związek	Orbitale	Fragment cząsteczki [%]		
		A	B	C
PTE2	HOMO	88	12	n.d.
	LUMO	83	16	n.d.
PTE2-B1	HOMO	81	8	12
	LUMO	82	12	6
PTE2-B2	HOMO	72	5	22
	LUMO	77	11	12
PTE2-N23	HOMO	56	4	40
	LUMO	79	9	11
PTE2-N12	HOMO	75	7	18
	LUMO	82	11	7

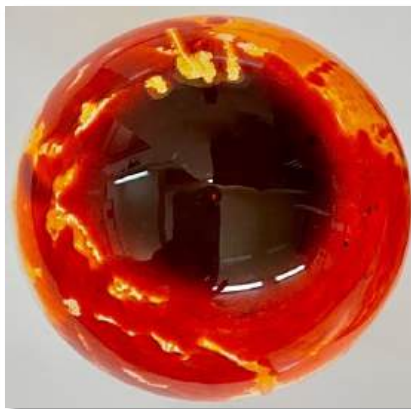
Analiza wykazała, że zamiana podstawnika benzyłowego w grupach karboksylanowych na podstawnik *p*-fluorobenzylowy jedynie w nieznacznym stopniu wpływa na procentowe rozmieszczenie orbitali HOMO i LUMO (zmiany na poziomie 1-2%) – co pokazuje, że atom fluoru nie wywiera wpływu na zachowanie elektronowe badanej serii związków. W przypadku pochodnej, będącej wynikiem syntezy przeprowadzonej pod zwiększonym ciśnieniem tj. **PTE2-B2** (dicykloaddukt), na fragmentach przyłączonych w pozycjach *bay* orbital HOMO jest zlokalizowany w 22%, zaś w przypadku LUMO gęstość elektronowa w tym miejscu redukuje się do 12%. Największy udział procentowy fragmentu podstawionego we wnęce (fragment **C**) w tworzeniu orbitalu HOMO obserwuje się ponownie dla pochodnej rozszerzonej o motyw 2,3-naftynu tj. **PTE2-N23** (40%), co świadczy o dobrym przenoszeniu ładunku w obrębie rdzenia aromatycznego.

3.6.3. Cykloaddycje do perylenotetrakarboksylanu tetra(2-etyloheksyloвого) (**PTE3**)

Ostatnim spośród testowanych w reakcjach cykloaddycji dienem był perylenotetrakarboksylan tetra(2-etyloheksyloвого) – **PTE3**. Ze względu na słabą rozpuszczalność produktów cykloaddycji dwóch poprzednio omawianych perylenotetraestrów (**PTE1** i **PTE2**), zdecydowałam się na syntezę PTE z podstawnikami 2-etyloheksyłowymi. Związki z motywami 2-etyloheksyłowymi są powszechnie stosowane w syntezie organicznej, a także w nanomateriałach dedykowanych organicznej elektronice. Dodanie tego rodzaju łańcuchów alkilowych do struktury związku docelowego polepsza jego właściwości solubilizujące. Co więcej, substraty używane do syntezy **PTE3** są stosunkowo tanie, a sam ester można otrzymać na dużą skalę. Takie korzyści wynikające ze stosowania grup 2-etyloheksyloowych skłoniły mnie do wykorzystania **PTE3** w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera szeregu różnych dienofili.

3.6.3.1. *Synteza dienu – perylenotetrakarboksylanu tetra(2-etyloheksyloвого) (**PTE3**)*

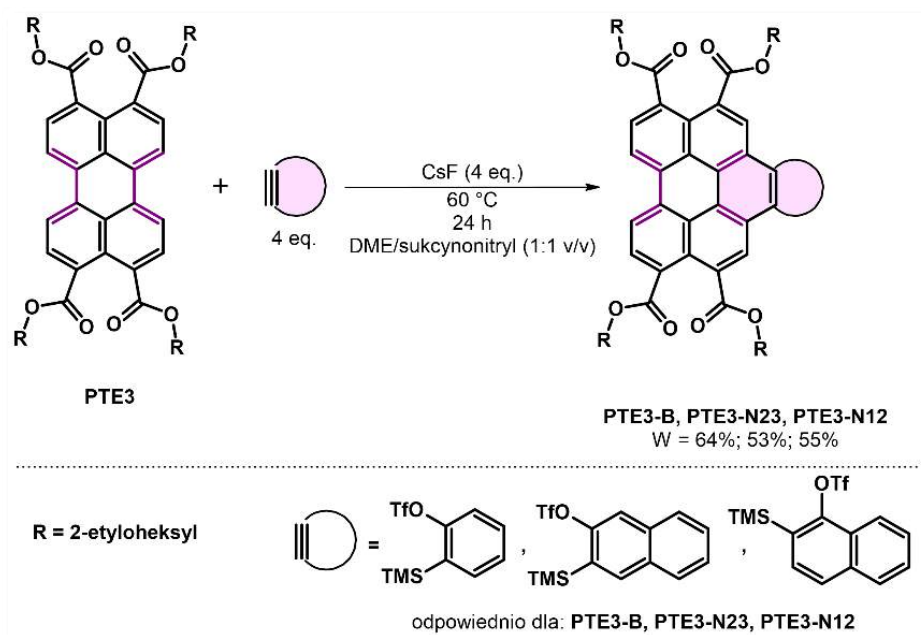
Syntezę związku **PTE3** wykonałam, stosując procedurę opisaną w literaturze [192]. PTCDa wraz z wodorotlenkiem potasu (5,4 eq. w stosunku do użytego bezwodnika) zalałam wodą destylowaną i ogrzewałam przez 0,5 h w temperaturze 70 °C. Następnie całość przefiltrowałam i sprawdziłam pH roztworu za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego (w przypadku, gdyby wartość pH przekraczała 9, należy dodać niewielką ilość 1M HCl). Kolejno do roztworu dodałam 2,8 eq. katalizatora przeniesienia międzyfazowego – Aliquatu 336 oraz 1,8 eq. jodku potasu. Po dokładnym wymieszaniu mieszaniny dodałam do niej 5 ekwiwalentów bromku 2-etyloheksyloвого i doprowadziłam całość do wrzenia. Po 20 h dodałam kolejną porcję bromku 2-etyloheksyloвого (tym razem 3 eq.) i grzałam w temperaturze wrzenia przez kolejne 8 godzin. Wydzielanie i oczyszczanie polegało na ekstrakcji mieszaniny poreakcyjnej z chloroformu i przemyciu solanką. Rozpuszczalnik organiczny odparowałam na wyparce rotacyjnej, a produkt strąciłam za pomocą metanolu i suszyłam pod próżnią w temperaturze 60 °C. Produkt uzyskałam w postaci pomarańczowo-czerwonego lepkiego ciała stałego z wydajnością 38%. Postać otrzymanego **PTE3** zaprezentowałam na fotografii 17.



Fotografia 17. Postać otrzymanego **PTE3** w ciele stałym.

3.6.3.2. Cykloaddycja Dielsa-Aldera arynów do **PTE3**

Π-rozszerzenie rdzenia aromatycznego wybranego tetraestru perylenowego tj. **PTE3** rozpoczęłam od cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów. Reakcje prowadziłam według opracowanej wcześniej procedury – ogólny schemat syntezy zaprezentowałam na schemacie 46.



Schemat 46. Ogólny schemat cykloaddycji [4 + 2] arynów do wnętrza pochodnej **PTE3**.

Mianowicie, we fiolce zamykanej kapslem z gumową septą umieściłam **PTE3**, a także 4 ekwiwalenty CsF oraz mieszaninę sukcyonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem, po czym całość zaargonowałam i ogrzałam do temperatury 60 °C. Następnie za pomocą strzykawki

wkropliłam do mieszaniny reakcyjnej odpowiedni prekursor arynu (w przypadku prekursorów naftynu, wpięrow rozpuściłam potrzebną ilość w niewielkiej objętości DME) w ilości 4 równoważników molowych, w przeliczeniu na dien. II-rozbudowane pochodne **PTE3** mają podobną postać fizyczną do substratu – tj. są lepkiemi ciałami stałymi. Po zakończeniu reakcji nie strącają się w typowy sposób. W związku z powyższym ich wydzielenie i oczyszczanie polega na wykonaniu wpięrow ekstrakcji w układzie chlorek metylenu – woda destylowana, następnie zaś chromatografii kolumnowej, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy. Faza ruchoma uzależniona jest natomiast od otrzymanej pochodnej. Gdy chodzi o **PTE3-B** eluent stanowiła mieszanina rozpuszczalników: chlorek metylenu : heksan (10:1 v/v), dla **PTE3-N23** był to chlorek metylenu, a dla **PTE3-N12** – mieszanina chlorku metylenu z heksanem (7:1 v/v). Produkty **PTE3-B** i **PTE3-N12** otrzymałam w postaci lepkię żółtych ciał stałych z wydajnościami odpowiednio 64% i 53%. Produkt **PTE3-N23** ma postać lepkię pomarańczowego ciała stałego, a wydajność reakcji jego syntezy to 55%. Wszystkie uzyskane pochodne scharakteryzowałam za pomocą analiz ^1H i ^{13}C NMR oraz HRMS. Związki te nie są znane w literaturze. Na fotografii 18 przedstawiłam postać związku **PTE3-B** w ciele stałym (po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm).

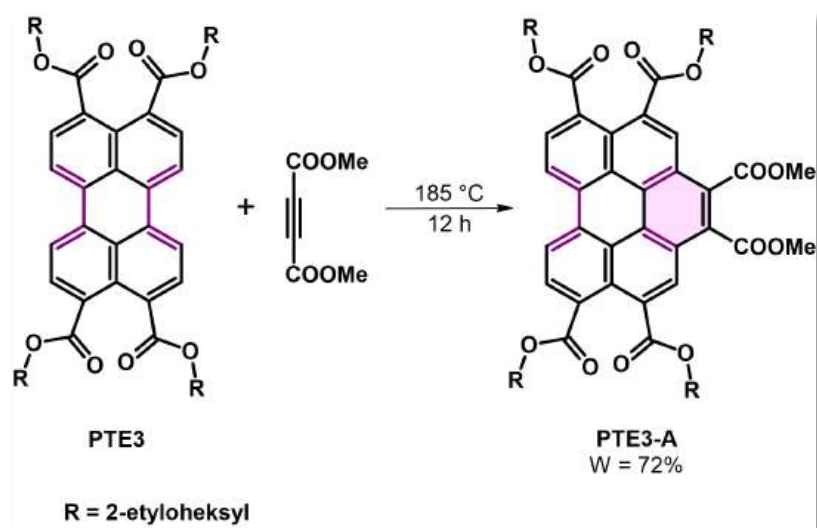


Fotografia 18. Postać związku **PTE3-B** w ciele stałym po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 366 nm.

Konkludując, można więc stwierdzić, iż CDA arynów do perylenotetraestrów jest efektywną metodą π -ekspansji rdzeni tych funkcjonalizowanych poliaromatów. Co istotne, prowadząc reakcję zgodnie z opracowanymi wcześniej warunkami, nie obserwowałam zajęcia cykloaddycji w drugiej wnęce.

3.6.3.3. Cykloaddycja Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylu do PTE3

Cykloaddycję Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylu do wybranego perylenotetraestru (PTE3) przeprowadziłam w kilku układach, aby dobrać możliwie najbardziej korzystne warunki. Opracowane i opatentowane dla niepodstawionego perylenu warunki (100% konwersja perylenu i 96% wydajność końcowa reakcji) zastosowałam w pierwszej z prób [119]. Reakcję prowadziłam w niewielkiej ilości *p*-cymenu w temperaturze 185 °C przez 12 h, a produkt wyizolowałam z mieszaniny poreakcyjnej, stosując gradientową chromatografię kolumnową (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: chlorek metylenu : heksan (5:2 v/v, następnie 5:1 v/v). Po osuszeniu pod próżnią uzyskałam PTE3-A w postaci lepkiego żółtego ciała stałego z wydajnością 53%. Druga próba polegała na pominięciu rozpuszczalnika (ze względu na oleistą postać zastosowanego dienu). W stalowym reaktorze ciśnieniowym umieściłam dien (PTE3) oraz 5 ekwiwaleatów acetylenodikarboksylanu dimetylu, pełniącego rolę dienofila. Reakcję prowadziłam w takiej samej temperaturze tj. 185 °C przez 12 godzin – schemat 47. Wydzielanie i oczyszczanie było analogiczne do opisywanego powyżej tj. chromatografia kolumnowa na żelu krzemionowym (eluent stanowiła mieszanina chlorku metylenu z heksanem (w stosunku objętościowym 5:1)). Produkt, nieopisany w literaturze, scharakteryzowałam za pomocą analiz ¹H i ¹³C NMR, jak również HRMS.

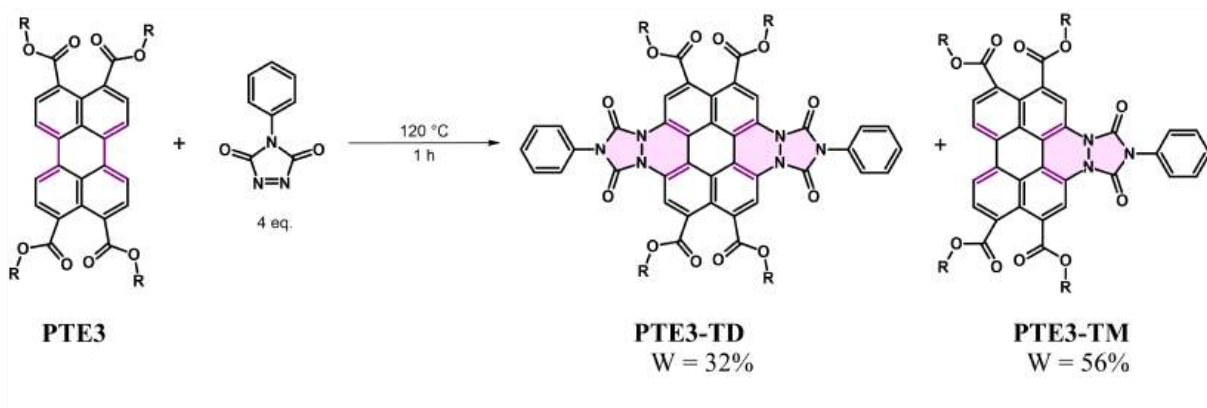


Schemat 47. Cykloaddycja Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylu do pochodnej PTE3 - wariant 2 syntezy. R = 2-etyloheksyl

Reasumując, ponownie otrzymano produkt mono-CDA acetylenodikarboksylanu do wybranego tetraestru perylenowego, przy czym nie obserwowano CDA do drugiej wnęki.

3.6.3.4. Cykloaddycja Dielsa-Aldera *N*-fenylotriazolinodionu do **PTE3**

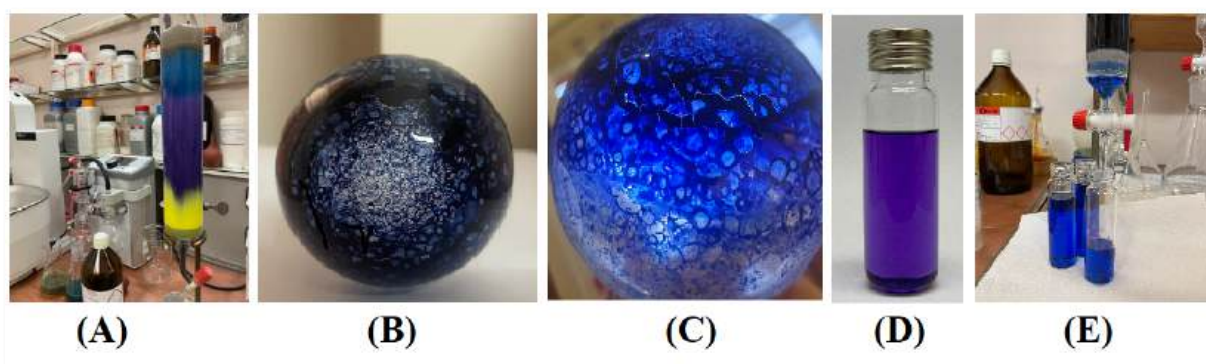
Po udanych próbach cykloaddycji arynów oraz acetylenodikarboksylanu dimetylu do **PTE3**, zdecydowałam się na wykonanie reakcji hetero-Dielsa-Aldera, stosując jako dienofil *N*-fenylotriazolinodion – schemat 48. Wybór dienofili użytych do π -rozszerzenia rdzenia aromatycznego **PTE3** był podyktowany faktem, że wcześniej przeprowadziłam udane próby z ich użyciem dla pochodnej perylenu, zawierającej w pozycjach 3 i 10 motywy di(*p*-*tert*-butylofenylo)aminowe (**DAPI**). Uzyskanie serii analogicznych pochodnych dla dwóch różnych klas dienów – z jednej strony pochodnych z podstawnikami diaryloaminowymi (wykazującymi właściwości elektrono-donorowe – jak wynika z analizy obliczeń DFT) tj. **DAPI**, z drugiej zaś grupami estrowymi czyli motywami elektrono-akceptorowymi – pochodne PTE, pozwoliło na określenie wpływu, jaki wywiera podstawnik w pozycji *peri* perylenu na przebieg reakcji CDA i właściwości otrzymanych w ten sposób pochodnych.



Schemat 48. Cykloaddycja *N*-fenylotriazolinodionu do pochodnej **PTE3** – najbardziej korzystne warunki. *R* = 2-etyloheksyl

W pierwszej próbie cykloaddycji PTAD do pochodnej **PTE3** zastosowałam takie same warunki, co w przypadku cykloaddycji tego dienofila do aminopochodnej perylenu tj. **DAPI**. Reakcję prowadziłam w ksylenie (mieszanie izomerów) w temperaturze wrzenia przez 8 godzin, stosując 4 eq. dienofila. Ważne, by *N*-fenylotriazolinodion dodawany był do reakcji stopniowo (po osiągnięciu zadanej temperatury), gdyż dodanie go w jednej porcji skutkuje

gwałtownym wzburzeniem mieszaniny reakcyjnej. Syntezę monitorowałam za pomocą TLC w 30-minutowych odstępach czasu (stopniowy zanik substratów i tworzenie się najpierw jednego, a z czasem drugiego produktu reakcji). Ponownie więc, w wyniku cykloaddycji Dielsa-Aldera z użyciem *N*-fenylotriazolinodionu powstają dwa cykloaddukty. Gdy na płytce TLC nie zauważyłam już śladu PTAD, reakcję przerwałam, a mieszaninę poreakcyjną poddałam rozdzielaniu/oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej. Bazując na doświadczeniu zdobytym podczas oczyszczania produktu cykloaddycji triazolinodionu do **PAD1**, przy niniejszej próbie od razu postanowiłam zastosować jako fazę stacjonarną obojętny tlenek glinu. Niewielkie ilości nieprzereagowanego **PTE3** wymyłam na kolumnie za pomocą chlorku metylenu. Pozostałą mieszaninę dwóch cykloadduktów zebrałam i po dobraniu odpowiedniego układu rozdzielającego (heksan : chlorek metylenu 4:1 v/v) poddałam dalszemu rozdzielaniu. Początkowe frakcje zawierały monocykloaddukt tj. **PTE3-TM**, jednak dalsze stanowiły już mieszaninę obu produktów. Konieczne było zatem powtórzenie procesu rozdzielania mieszaniny (stosując jako eluent mieszaninę heksanu z octanem etylu 10:1 v/v), by ostatecznie uzyskać czyste produkty **PTE3-TM** i **PTE3-TD** w postaci odpowiednio: fioletowego i niebieskiego lepkiego ciała stałego z wydajnościami 60% i 20%. Na fotografii 19 przedstawiłam postać otrzymanych produktów, a także proces ich wstępnego oczyszczania na kolumnie chromatograficznej.



Fotografia 19. (A) Wstępny rozdział chromatograficzny mieszaniny poreakcyjnej; (B) postać **PTE3-TM** w ciele stałym; (C) postać **PTE3-TD** w ciele stałym; (D) postać **PTE3-TM** w roztworze chlorku metylenu; (E) postać **PTE3-TD** w roztworze eluentu (heksanu z octanem etylu 10:1 v/v).

Gdy chodzi o niniejszą cykloaddycję, wraz z mgr Bogumiłą Gołek (w ramach jej pracy magisterskiej) testowałyśmy także inne układy reakcyjne, zmieniając przy tym proporcje molowe substratów (wydajności określając na podstawie widm ^1H NMR mieszanin poreakcyjnych). Jedną z możliwości jest przeprowadzenie cykloaddycji w acetonie w temperaturze pokojowej [193]. Uzyskuje się wówczas monocykloaddukt (dicykloaddukt obserwuje się na widmie w śladowych ilościach).

Jak wspomniałam w poprzednim podrozdziale – cykloaddycja acetylenodikarboksylanu dimetylu do **PTE3** zaszła z powodzeniem bez użycia rozpuszczalnika. Zatem i taką możliwość postanowiliśmy przetestować. Prowadząc syntezę **PTE3** z 4 eq. PTAD w szczelnie zamkniętej fiolce w 100 °C (w atmosferze argonu), wydajność **PTE3-TM** wyniosła 51%, zaś **PTE3-TD** 24%. Zmniejszając ilość użytego dienofila, obserwowano spadek całkowitej wydajności reakcji, zaś stosunek molowy otrzymanego monocykloadduktu do dicykloadduktu był coraz większy. Najlepsze wyniki uzyskano, gdy **PTE3** wraz z PTAD utarto przed umieszczeniem we fiolce w moździerzku agatowym w celu dokładnego połączenia substratów. Taka metoda pozwoliła na znaczące ograniczenie czasu prowadzenia reakcji – już po 30 minutach konwersja PTAD była ilościowa. Wydajności wynosiły odpowiednio 54% dla **PTE3-TM** i 30% dla **PTE3-TD**. Podwyższenie temperatury reakcji do 110 °C lub 120 °C skutkuje stopniowym zwiększeniem się ilości powstałego dicykloadduktu (przy jednoczesnym spadku wydajności monocykloadduktu – co jest oczywiste, zważając na fakt, że cykloaddycje do wnęki perylenu przebiegają dwuetapowo – najpierw tworzony jest monocykloaddukt, później dopiero zachodzi cykloaddycja w drugiej wnęcie). Wyniki przeprowadzonych eksperymentów zestawiałam w tabeli 47.

Tabela 47. Dobór warunków prowadzenia cykloaddycji PTAD do wnęki **PTE3**.

Stosunek molowy*	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas [h]	W [%] (PTE3-TM)	W [%] (PTE3-TD)
1:4	ksylen	140	10	60 ^a	20 ^a
1:4	aceton	temp. pokojowa	10	40	<1
1:4	-	100	10	51	24
1:3	-	100	10	48	10
1:2	-	100	10	42	7
1:4	^b	100	0,5	71	22
1:4	^b	110	0,5	64	30
1:4	^b	120	0,5	58	38

Wydajności określone na podstawie analizy widm 1H NMR mieszaniny poreakcyjnej.

* dien : dienofil

^a wydajność po wyizolowaniu w formie czystej

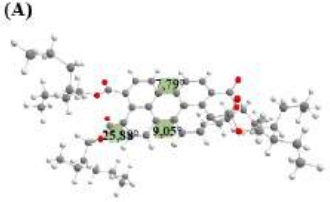



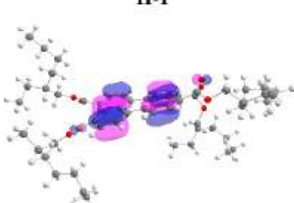
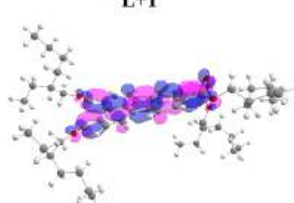
^b substraty utarte w moździerzku agatowym

Podsumowując ten fragment pracy, udało się otrzymać i wydzielić w postaci czystej zarówno produkt mono-CDA *N*-fenylotriazolinodionu, jak i produkt cykloaddycji tego dienofila do obu wnek tetraestru perylenowego (podobnie jak w przypadku cykloaddycji PTAD do pochodnej DAP1).

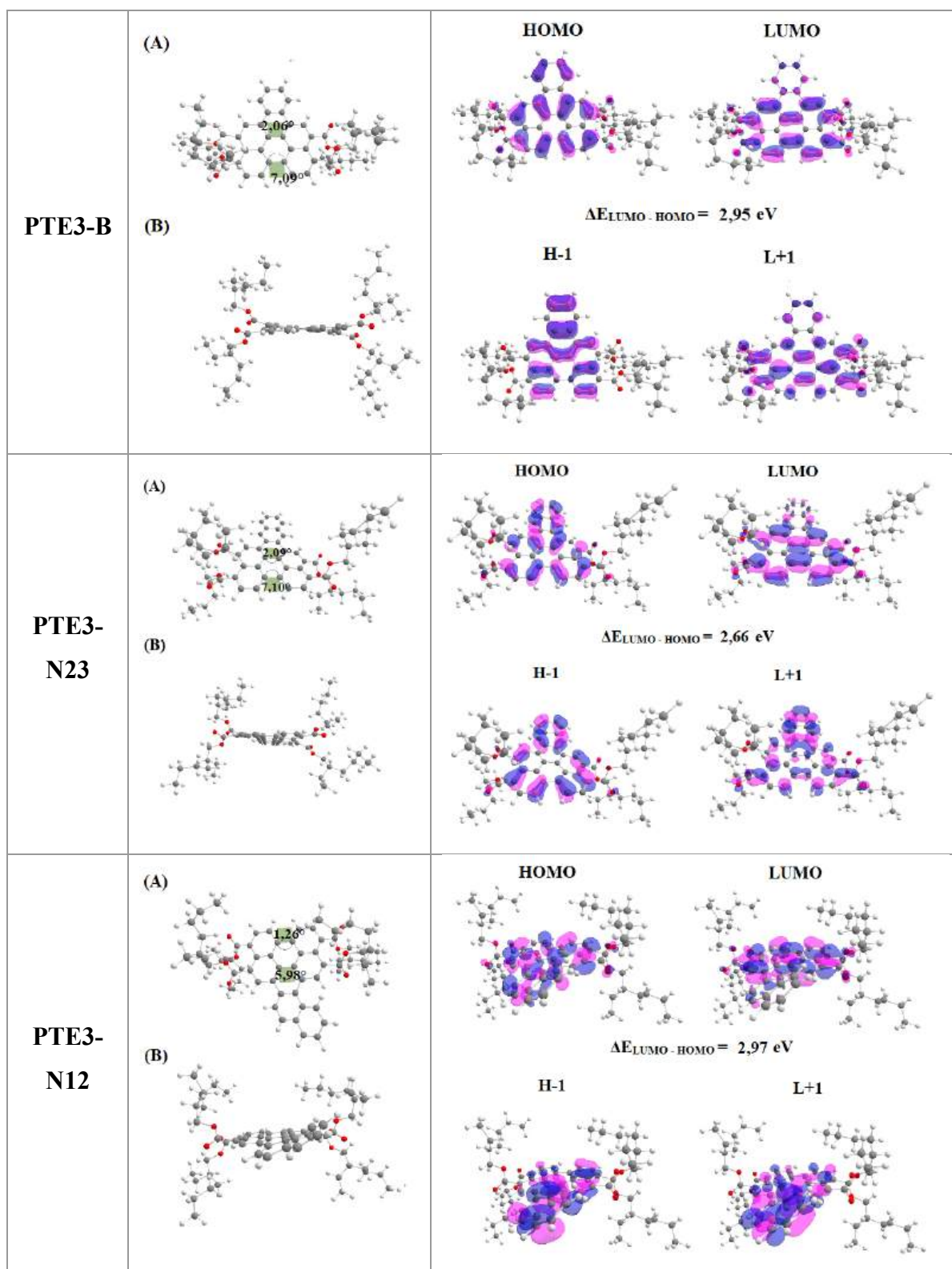
3.6.3.5. Obliczenia DFT

W celu zoptymalizowania geometrii badanych π -rozszerzonych tetraestrów i wyznaczenia kątów dwuściennych, a także określenia położenia orbitali granicznych i ich energii, wykonałam obliczenia DFT. Uzyskane wyniki zestawiałam w tabelach 48 i 49.

Tabela 48. Graficzne przedstawienie zoptymalizowanych struktur *PTE3* i jego π -rozbudowanych pochodnych wraz z zaznaczonymi wartościami wybranych kątów dwuściennych (Φ) oraz kontury orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1. Kolor różowy odpowiada obszarom, w których funkcja falowa przyjmuje wartości dodatnie, a niebieski – ujemne.

Związek	Zoptymalizowana geometria*	Kontury wybranych orbitali	
PTE3	(A) 	HOMO 	LUMO 
	(B) 	H-1 	L+1 

$\Delta E_{LUMO-HOMO} = 2,78 \text{ eV}$



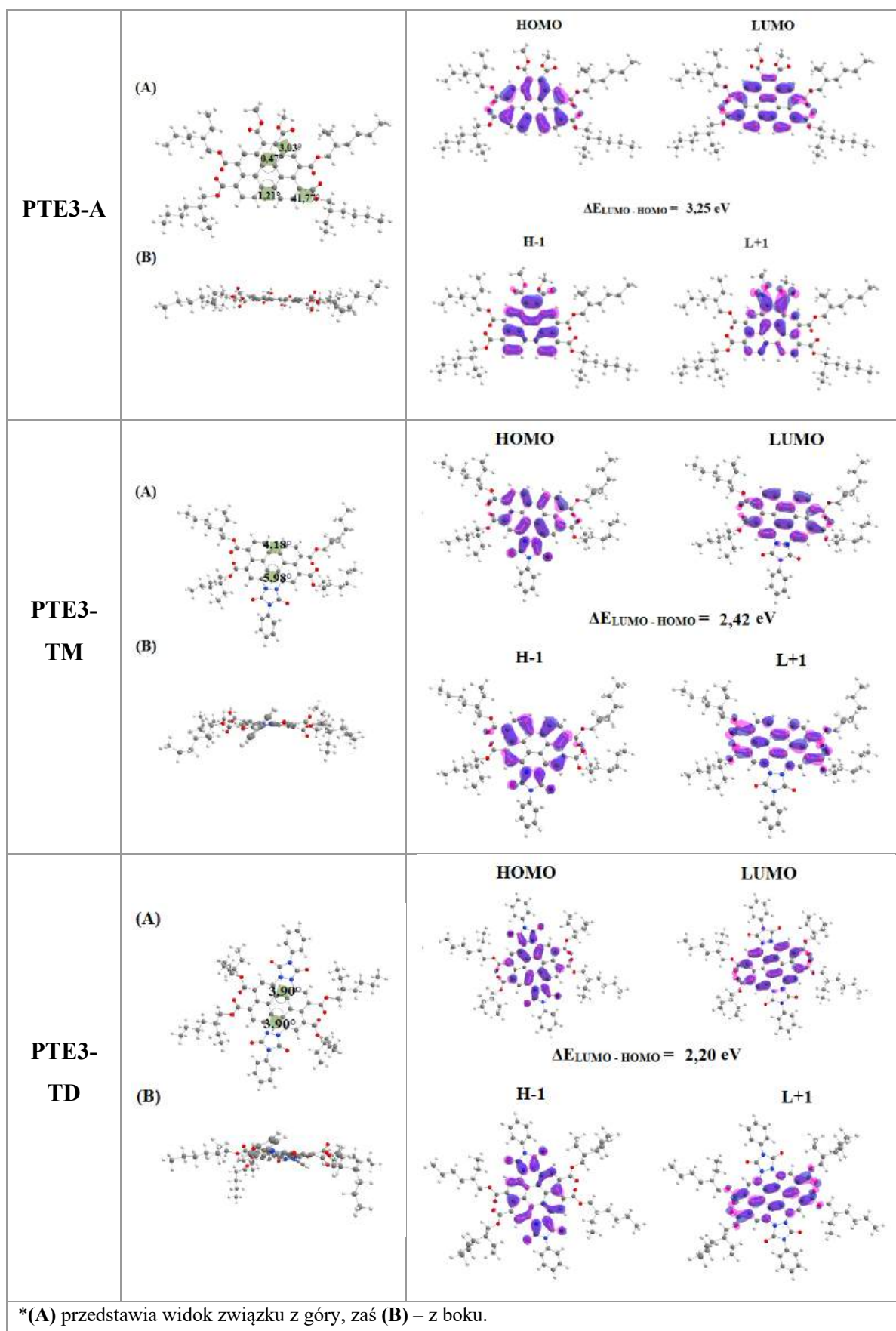


Tabela 49. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO, HOMO-1 i LUMO+1 oraz przerw energetycznych (E_g) dla PTE3 oraz jego bay-rozbudowanych pochodnych.

Związek	Energia HOMO [eV]	Energia LUMO [eV]	Energia H-1 [eV]	Energia L+1 [eV]	E_g [eV]
PTE3	-5,67	-2,89	-7,14	-1,57	2,78
PTE3-B	-5,66	-2,71	-6,41	-1,54	2,95
PTE3-N23	-5,44	-2,78	-6,17	-1,78	2,66
PTE3-N12	-5,66	-2,69	-6,61	-1,74	2,97
PTE3-A	-5,95	-2,70	-6,62	-2,13	3,25
PTE3-TM	-5,35	-2,93	-6,70	-1,60	2,42
PTE3-TD	-5,25	-3,05	-6,03	-1,74	2,20

Podstawienie perylenu w pozycjach *peri* czterema grupami 2-(etyloheksyloksy)karbonyłowymi powoduje znaczne (porównując z wcześniej uzyskanymi pochodnymi) skrócenie płaszczyzny cząsteczek. Kąty dwuścienne w pozycjach dwóch zatok rdzenia perylenowego wynoszą odpowiednio $\theta = 7,79^\circ$ i $\theta = 9,05^\circ$. Rozszerzenie rdzenia za pomocą stosowanych dienofili każdorazowo zmniejsza wartości tych kątów, przy czym wartość najmniejszą zaobserwować można dla pochodnej PTE3-A (kąt dwuścienny po stronie podstawienia wynosi $\theta = 0,47^\circ$, po drugiej zaś $\theta = 1,21^\circ$).

Gdy mowa o przerwach energetycznych zsyntezowanych pochodnych, największą wartością charakteryzuje się związek PTE3-A ($E_g = 3,25$ eV), z kolei najmniejsza wartość przerwy energetycznej została obliczona dla pochodnej PTE3-TD ($E_g = 2,20$ eV). Obserwuje się zatem analogię do układów opartych na strukturze DAPI. Spośród pochodnych po cykloaddycji arynów, ponownie najbardziej wyróżnia się cykloaddukt podstawiony we wnęce liniowo skondensowanym naftynem (pochodna PTE3-N23) – E_g niższe o ok. 0,20 eV, porównując do pochodnych PTE3-B i PTE3-N12. Różnica ta wynika z wyższych energii HOMO i LUMO w PTE3-N23.

W tabeli 50 (na kolejnej stronie) zestawiałam procentowe udziały poszczególnych fragmentów budujących pochodne PTE3. W celu ich wyznaczenia, przeprowadziłam obliczenia TD-DFT częściowej gęstości stanów (PDOS), dzieląc struktury omawianych związków na 3 części: **A** (rdzeń perylenowy), **B** (podstawnik COOR, gdzie R = 2-etyloheksyl) oraz **C** (*bay region*).

Tabela 50. Procentowy udział poszczególnych fragmentów pochodnych **PTE3** w tworzeniu orbitali granicznych.

Związek	Orbitale	Fragment cząsteczki [%]		
		A	B	C
PTE3	HOMO	92	8	n.d.
	LUMO	89	11	n.d.
PTE3-B	HOMO	81	7	12
	LUMO	83	11	6
PTE3-N23	HOMO	57	5	38
	LUMO	79	10	11
PTE3-N12	HOMO	78	7	15
	LUMO	82	11	7
PTE3-A	HOMO	88	7	5
	LUMO	85	10	5
PTE3-TM	HOMO	68	4	28
	LUMO	88	10	3
PTE3-TD	HOMO	61	4	35
	LUMO	86	9	5

Podobnie jak w przypadku omawianych w poprzednich podrozdziałach pochodnych **PTE1** i **PTE2**, zauważyć można, że grupy estrowe przyłączone w pozycja *peri* perylenu mają słabe właściwości elektrono-akceptorowe (w przypadku **PTE3** na grupach tych orbital HOMO zlokalizowany jest w 8%, zaś LUMO w 11% - obserwuje się zatem nieznaczny wzrost gęstości elektronowej podczas przejścia HOMO→LUMO). Fragment **C** (*bay region*) ma największy udział w tworzeniu orbitali granicznych w przypadku związku **PTE3-N23** – wiąże się to z dodaniem do struktury perylenu liniowo-rozbudowanego arynu (2,3-naftynu), co skutkuje wzrostem sprzężenia w obrębie układu aromatycznego pochodnej **PTE3-N23**.

3.6.3.6. Właściwości termiczne

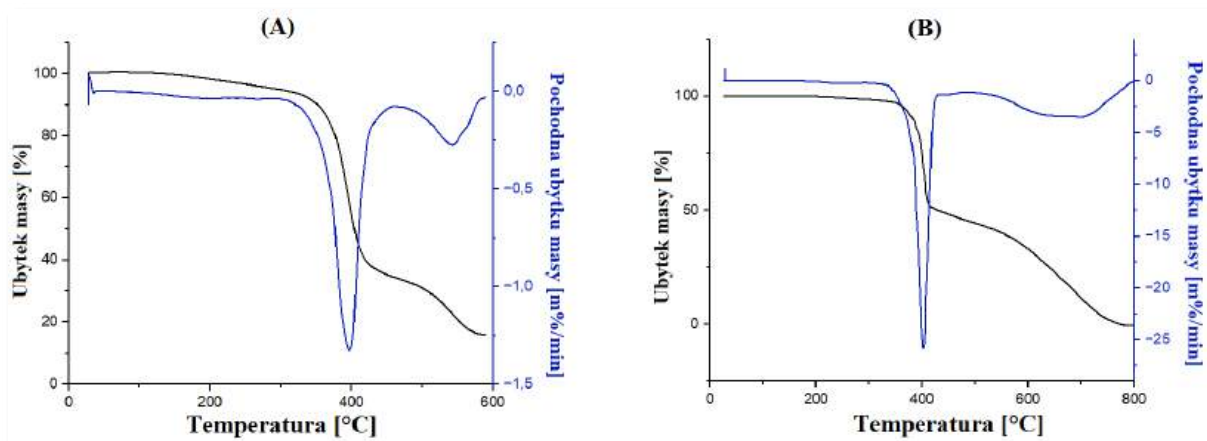
Aby określić stabilność termiczną otrzymanych w wyniku przeprowadzonych reakcji cykloaddycji produktów, wykonałam pomiary termogravimetryczne (TGA) w atmosferze azotu. W tabeli 51 poniżej zestawiałam uzyskane wyniki.

Tabela 51. Właściwości termiczne otrzymanych produktów cykloaddycji do PTE3.

Związek	TGA			
	T _{5%} ^[a] [°C]	T _{10%} ^[a] [°C]	T _{max} ^[b] [°C]	CR ^[c] [%]
PTE3	372	388	414	16
PTE3-B	294	351	395, 540	18
PTE3-N23	270	302	400, 476	28
PTE3-N12	264	326	401, 483	23
PTE3-TM	366	382	405, 701	32
PTE3-TD	375	390	399, 511	46

^[a] T_{5%}, T_{10%} – temperatura 5 i 10% ubytku masy;
^[b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu;
^[c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 600 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*).

Wszystkie otrzymane po cykloaddycji arynów pochodne **PTE3** charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, wykazując 5-procentowy ubytek masy w temperaturze powyżej 260 °C (najniższą wartość odnotować można dla **PTE3-N12** – T_{5%} = 264 °C). Układy otrzymane po cykloaddycji *N*-fenylotriazolinodionu odznaczają się najwyższą stabilnością termiczną – 5% ubytek masy wynosi w ich przypadku odpowiednio T_{5%} = 366 °C (dla **PTE3-TM**) oraz T_{5%} = 375 °C (dla **PTE3-TD**). W temperaturze 600 °C badane pochodne perylenu wykazują stosunkowo wysokie wartości procentowej pozostałości masy – w przypadku układów zawierających atomy azotu (tj. **PTE3-TM** oraz **PTE3-TD**) są one najwyższe i wynoszą odpowiednio 32 i 46%. Krzywe różniczkowe wszystkich omawianych związków uwidaczniają dwa maksima parametru maksymalnej szybkości rozkładu, przy czym wartość pierwszego z maksimów jest każdorazowo zbliżona i wynosi ok. 400 °C. Na rysunku 34 (kolejna strona) przedstawiłam krzywe termogravimetryczne (TGA) wraz z pochodną (DTG) dla związku **PTE3-B** i **PTE3-TM**. Wysoka stabilność termiczna to jeden z kluczowych parametrów, gdy chodzi o możliwość potencjalnego zastosowania niniejszej grupy związków w organicznej elektronice.



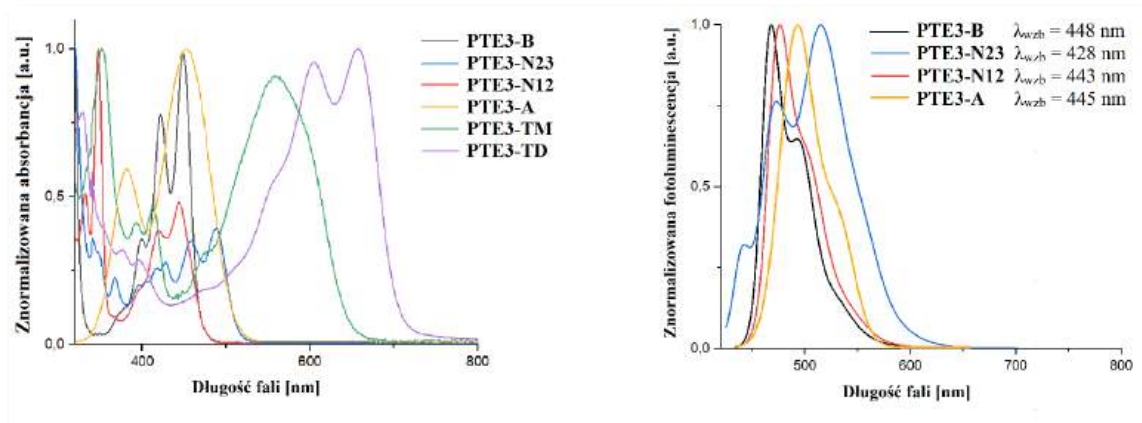
Rysunek 33. Krzywe termograwimetryczne (TGA) i różniczkowe (DTG) dla: (A) PTE3-B; (B) PTE3-TM.

3.6.3.7. Właściwości optyczne

Dla π -rozbudowanych w pozycji zatoki pochodnych perylenotetrakarboksylanu tetra(2-etyloheksylowego) PTE3 zarejestrowałam widma absorpcyjne i luminescencyjne w roztworze chlorku metylenu ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w celu określenia podstawowych właściwości optycznych zsyntezowanych materiałów organicznych. Wyniki zestawiałam w tabeli 52 i przedstawiłam na rysunku 35 poniżej.

Tabela 52. Wybrane właściwości optyczne π -rozszerzonych pochodnych PTE3.

Związek	Absorpcja λ_{max} [nm]	λ_{wzb} [nm]	Emisja λ_{em} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
PTE3-B	400, 418, 448, 340, 370, 394,	448	468, 498	20
PTE3-N23	402, 418, 428, 448	428	474, 515	26
PTE3-N12	348, 396, 419, 443	443	476, 502	33
PTE3-A	378, 445	445	506, 548	61
PTE3-TM	352, 394, 412, 475, 560	412	-	-
PTE3-TD	330, 374, 395, 605, 657	395	-	-



Rysunek 34. Widma absorpcji i emisji pochodnych **PTE3** zarejestrowane w roztworze chlorku metylenu ($\epsilon = 8,93$) o stężeniu molowym $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Struktura chemiczna pochodnych **PTE3** tj. bogaty w elektrony rdzeń perylenu oraz cztery grupy estrowe wpływa na postać widm absorpcyjnych omawianych pochodnych. Porównując najwyższej energetyczne pasma absorpcji produktów cykloaddycji benzynu, ponownie zauważyć można, że dla produktu zawierającego motyw 2,3-naftynu (**PTE3-N23**) jest ono najbardziej przesunięte w kierunku fal dłuższych. Na szczególną uwagę zasługują natomiast pochodne **PTE3-TM** oraz **PTE3-TD**, które posiadają bardzo szerokie pasma absorpcyjne o maksimach równych odpowiednio $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ oraz $\lambda_{\text{max}} = 657 \text{ nm}$. Spośród stosowanych dienofili *N*-fenylotriazolinodion wpływa zatem w największym stopniu na zmianę właściwości optoelektronowych.

Jeśli natomiast mowa o właściwościach emisyjnych pochodnych **PTE3**, związki te w roztworze chlorku metylenu emitują światło barwy niebiesko-zielonej (**PTE3-B**, **PTE3-N23**, **PTE3-N12**) lub zielonej (**PTE3-A**). Dla **PTE3-TM** oraz **PTE3-TD** na widmie emisyjnym nie zarejestrowano żadnego pasma. Może świadczyć to o tym, że pochodne zawierające jednostkę triazolinodionu nie emitują światła w zakresie UV-Vis. Dodając do tego fakt, że związki te absorbują promieniowanie w bardzo szerokim zakresie światła widzialnego i wykazują wysoką stabilność termiczną (temperatura 5-procentowego ubytku masy wynosi odpowiednio $T_{5\%} = 366 \text{ }^\circ\text{C}$ (**PTE3-TM**) oraz $T_{5\%} = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ (**PTE3-TD**), można rozpatrywać je pod kątem potencjalnych kandydatów do wykorzystania w ogniwach słonecznych.

W tabeli 53 zestawiałam porównanie danych eksperymentalnych dotyczących absorpcji badanej serii związków **PTE3** z danymi obliczonymi za pomocą TD-DFT (z uwzględnieniem rozpuszczalnika – chlorku metylenu ($\epsilon = 8,93$)).

Tabela 53. Obliczone przejścia elektronowe (TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) przypisane najniżej energetycznym pasmom absorpcji dla badanej serii związków.

Związek	Eksperymentalne λ_{\max} [nm]	Obliczone λ_{\max} [nm]	Charakter przejścia	Siła oscylatora (f)
PTE3-B	448	473,29	HOMO→LUMO (98%)	0,6065
PTE3-N23	474	538,31	HOMO→LUMO (94%)	0,3438
PTE3-N12	443	471,96	HOMO→LUMO (94%)	0,5125
PTE3-A	445	464,47	HOMO→LUMO (97%)	0,5851
PTE3-TM	560	603,24	HOMO→LUMO (99%)	0,5499
PTE3-TD	657	698,54	HOMO→LUMO (99%)	0,5243

Obliczenia przeprowadziłam z wykorzystaniem funkcjonału korelacyjno-wymiennego B3LYP oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d,p), uwzględniając wpływ rozpuszczalnika – CH₂Cl₂.

Generalnie, wartości maksimum absorpcji odpowiadających pasmom absorpcyjnym o najniższej energii obliczone metodą TD-DFT wykazują dużą zgodność z danymi pochodzącymi z przeprowadzonych pomiarów. Ponownie, obliczone długości λ_{\max} są przesunięte o ok. 20-40 nm w porównaniu do zarejestrowanych eksperymetalnie widm, jednak dobrze ze sobą korelują, gdy chodzi o pokazanie ogólnych zmian w przesunięciach pasm absorpcyjnych dla poszczególnych π -rozbudowanych pochodnych PTE (prawdopodobnie zastosowanie innej – większej – bazy funkcyjnej umożliwiłoby uzyskanie większej zgodności obliczeń z eksperymentem, jednak na potrzeby niniejszej dysertacji baza 6-31G(d,p), powszechnie stosowana dla pochodnych perylenowych, jest wystarczająca).

4. Część eksperymentalna

4.1. Odczynniki i rozpuszczalniki

W pracy laboratoryjnej korzystano z następujących handlowo dostępnych rozpuszczalników i odczynników: 1,2-dimetoksyetan (Acros Organics); 3,9-dibromoperylen 95% (abcr); 4-dimetyloaminopirydyna (TCI); 4-fenyl-1,2,4-triazolino-3,5-dion (TCI); 18-korona-6 (Acros Organics); acetonitryl cz.d.a. (Avantor); acetylenodikarboksylan dietylu (Acros Organics); acetylenodikarboksylan dimetylu (Acros Organics); Aliquat 336 (Sigma Aldrich); argon (5.0 – Linde gas); bis(2-etyloheksylo)amina (Merck); bis[4-(2-fenyl-2-propyl)fenyl]amina (abcr); bromek 2-etyloheksyłu (Acros Organics); chlorek 4-fluorobenzylu (Sigma-Aldrich); chlorek benzylu (TCI); chlorek sodu (Chempur); chlorek metylenu cz. (Avantor); chloroform cz.d.a (Avantor); chloroform-d₆ (Sigma-Aldrich); dibezwodnik kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego 98% (Acros Organics); difenylacetylen (Sigma-Aldrich); etanol cz.d.a. (Chempur); eter dietylowy cz. (Avantor); fluorek cezu (Sigma-Aldrich); fluorek potasu cz. (Chempur); fluorek tetrabutylamoniowy (1M roztwór w THF) (Sigma Aldrich); heksan cz. (Avantor); kwas siarkowy(VI) cz.d.a. (Chempur); metanol cz. (Chempur); *N*-bromosukcynoimid (Acros Organics); *N*-metylo-*o*-toluidyna (Sigma-Aldrich); *N,N*-di(*p*-*tert*-butylofenyl)amina 90% (TCI Chemicals); octan etylu cz. (Chempur); octan palladu(II) 99% (Acros Organics); *p*-cymen (Sigma-Aldrich); pentan cz.d.a. (Avantor); perylen 98% (Fluorochem); siarczan magnezu bezwodny cz.d.a (Chempur); sukcyonitryl (TCI); *tert*-butanolan sodu 98% (Acros Organics); tetrahydrofuran cz.d.a. (Chempur); toluen cz.d.a. (Chempur); tri(*tert*-butylo)fosfina 98% (Sigma-Aldrich); triflat 2-(trimetylosililo)fenylu (Fluorochem); triflat 1-(trimetylosililo)-2-naftyłu (TCI); triflat 3-(trimetylosililo)-2-naftyłu (TCI); węglan potasu cz. (Chempur); wodorowęglan sodu (Chempur).

4.2. Aparatura pomiarowa i techniki eksperymentalne

Obliczenia kwantowo-chemiczne

W dysertacji wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne metodą TDF i TD-DFT z użyciem programu Gaussian-16 [194], korzystając z serwerów Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>) w ramach grantu obliczeniowego nr 18. Geometrię stanu podstawowego zoptymalizowano w fazie gazowej, stosując funkcjonal korelacyjno-wymienny B3LYP z bazą funkcyjną 6-31G(d,p) dla wszystkich atomów. Aby upewnić się, że zoptymalizowana struktura odpowiada wartości minimum energetycznego,

wykonano obliczenia częstości. W obliczeniach TD-DFT korzystano z zoptymalizowanej geometrii struktur. Wpływ rozpuszczalnika tj. chlorku metylenu ($\epsilon = 8,93$) uwzględniono, wprowadzając model spolaryzowanego kontinuum (ang. *polarizable continuum model*, PCM). Graficzne przedstawienie zoptymalizowanej geometrii, wybranych orbitali molekularnych oraz kątów dwuściennych wykonano, korzystając z oprogramowania Chemcraft [195]. Widma elektronowe wygenerowano za pomocą programu GaussSum [186].

Metody chromatograficzne

Większość otrzymanych w niniejszej pracy związków oczyszczano za pomocą cieczerwowej chromatografii kolumnowej. Rozdział chromatograficzny prowadzono w kolumnie szklanej ze spiekem G1 lub G0. Jako fazy stacjonarnej używano żelu krzemionkowego do chromatografii 60 – 120 mesh (Merck) lub obojętnego tlenku glinu Brockmann I, 50-200 μm , 90A. Do TLC stosowano płytki aluminiowe pokryte żelem krzemionkowym lub tlenkiem glinu 60F₂₅₄ (Merck). Do chromatografii preparatywnej PLC używano płytek z podkładem szklanym pokrytych żelem krzemionkowym 2 mm, 60F₂₅₄ (Merck).

Spektroskopia ¹H i ¹³C NMR

Widma ¹H NMR i ¹³C NMR wszystkich zsyntezowanych związków zarejestrowano, korzystając z aparatu Bruker Avance 400 (400 MHz dla ¹H, 101 MHz dla ¹³C NMR) bądź Bruker Avance 500 (500 MHz dla ¹H, 126 MHz dla ¹³C NMR). Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej (chyba, że wskazano inaczej), w deuterowanym CDCl₃ (δ 7.26 ppm).

Spektrometria mas

Analizy wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRMS) zsyntezowanych pochodnych perylenu wykonane zostały na Politechnice Śląskiej w Gliwicach (w zespole badawczym Prof. Anny Chrobok), wykorzystując spektrometr Waters Xevo G2 Q-TOF.

Pomiary termiczne

Temperatury topnienia wyznaczono na aparacie Stuart automatic melting point SMP40. Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono za pomocą analizatora termogravimetrycznego Pyris 1 TGA Perkin-Elmer z szybkością ogrzewania 10 °C/min w atmosferze azotu.

Pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonano na aparacie TA-DSC 2010, w strumieniu azotu z szybkością grzania/chłodzenia 10 °C/min.

Spektroskopia absorpcyjna UV-Vis i emisyjna

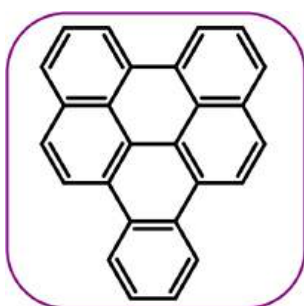
Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis rejestrowano w roztworach chlorku metylenu o określonym stężeniu, w kuwetach kwarcowych 10x10 mm, stosując aparat ThermoScientific Evolution 220. Widma emisyjne rejestrowano w takich samych warunkach na spektrofluorymetrze Hitachi F-700.

Reakcje wysokociśnieniowe

Do reakcji prowadzonych w warunkach wysokiego ciśnienia (1,8 GPa) używano komory ciśnieniowej LC20T (UNIPRESS). Próbkę w postaci roztworu umieszczano w teflonowej ampule, którą zamykano zatyczką ze stali nierdzewnej i całość montowano w komorze wysokociśnieniowej. Przed sprężeniem komorę ogrzewano jej zawartość do pożądanej temperatury i utrzymywano w tych warunkach przez godzinę. Następnie komorę umieszczano w prasie hydraulicznej - w celu uzyskania wysokiego ciśnienia (do 1,8 GPa). Przed dekompresją komorę schładzano do temperatury pokojowej.

4.3. Cykloaddycja arynów do perylenu

4.3.1. Synteza nafto[ghi]peryleny (Per1)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9,13 – 9,06 (m, 2H), 8,98 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 8,88 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 8,18 (dd, J = 22,4, 8,4 Hz, 4H), 7,94 (t, J = 7,4 Hz, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 132,76, 131,05, 128,72, 127,99, 127,17, 126,82, 126,80, 126,77, 126,60, 126,52, 123,77, 122,30, 120,87.

HRMS (ESI): m/z obliczono C₂₆H₁₄: 326,1096; znaleziono: 326,1097.

Metoda 1 – zastosowanie układu perylen : prekursor arynu : CsF w mieszaninie THF + MeCN

We fiolce szklanej o pojemności 30 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono 0,252 g perylenu (1,00 mmol), 0,608 g fluorku cezu (4,00 mmol) oraz 10 ml mieszaniny bezwodnego THF i bezwodnego acetonitrylu (1:1 v/v). Fiolkę zamknięto kapslem z septą

gumową, po czym zawartość intensywnie argonowano przez 15 minut. Po doprowadzeniu do odpowiedniej temperatury (zgodnie z tabelą 54), za pomocą strzykawki wkroplono powoli 0,97 ml prekursora benzyny ($d = 1,229 \text{ g/cm}^3$ dla $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) – triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu (4,00 mmol). Całość mieszano w zadanej temperaturze przez czas określony w tabeli 54. Po tym czasie zawartość fiołki schłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono na lejek ze spiekim szklanym G4, przemyto pentanem (3 x 5 ml) oraz wodą destylowaną (3 x 5 ml). Po wysuszeniu mieszaninę poreakcyjną poddano procesowi sublimacji próżniowej pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg, oddzielając produkt reakcji od nieprzereagowanego perylenu. Pozostałość przemyto 5 ml eteru dietylowego, otrzymując nafto[ghi]perylene (**Per1**) w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością podaną w poniższej tabeli. Odzyskany po sublimacji perylen poddano recyklingowi.

Tabela 54. Synteza nafto[ghi]perylenu – metoda 1.

Temperatura [°C]	Czas [h]	Wydajność reakcji
		[%]
60	24	87
60	72	84
50	48	78
50	72	73
80	24	82
40	24	16
40	48	43
40	72	60

Metoda 2 – zastosowanie układu perylen : prekursor arynu : TBAF/KF

We fiołce szklanej o pojemności 30 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono 0,252 g perylenu (1,00 mmol), odpowiednią ilość fluorku tetrabutylamoniumowego (TBAF) lub fluorku potasu lub ich mieszaniny (zgodnie z tabelą 55) oraz 10 ml suszonego THF. Fiołkę zamknięto kapslem z gumową septą po czym zawartość intensywnie argonowano przez 15 minut. Po doprowadzeniu do temperatury 60 °C, za pomocą strzykawki wkroplono powoli 0,97 ml prekursora benzyny – triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu (4 mmole). Całość mieszano

w zadanej temperaturze przez czas określony w tabeli 55. Po tym czasie zawartość fiolki schłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono na lejek ze spiekim szklanym G4, przemyto pentanem (3 x 5 ml) oraz wodą destylowaną (3 x 5 ml). Po wysuszeniu mieszaninę poreakcyjną poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg, oddzielając tym samym powstały produkt od nieprzereagowanego perylenu. Pozostałość przemyto 5 ml eteru dietylowego, otrzymując nafto[ghi]perylen (**Per1**) w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością podaną w poniższej tabeli. Odzyskany po sublimacji perylen poddano recyklingowi.

Tabela 55. Synteza nafto[ghi]peryleny – metoda 2.

Stosunek molowy substratów*	Czas [h]	Wydajność reakcji [%]
1:5:10 ^a	120	8
1:10:10 ^a	120	12
1:10:10:50 ^b	120	86
1:10:10:50 ^b	96	73
1:5:10:50 ^b	120	34
1:10:50 ^c	120	4

Substraty wymienione zostały w kolejności:
^a perylen : prekursor benzynu : TBAF
^b perylen : precursor benzynu : TBAF : KF
^c perylene : precursor benzynu : KF

Metoda 3 – zastosowanie układu perylen : prekursor arylny : KF : 18-korona-6

We fiolce szklanej o pojemności 30 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono 0,252 g perylenu (1,00 mmol), 0,232 g fluorku potasu (4,00 mmol), 2,11 g 18-korona-6 (8,00 mmol) oraz 10 ml bezwodnego THF. Fiolkę zamknięto kapslem z gumową septą, po czym zawartość intensywnie argonowano przez 15 minut. Po doprowadzeniu do temperatury 60 °C, za pomocą strzykawki wkroplono powoli 0,97 ml prekursora benzynu – triflattu 2-(trimetylosililo)fenylu (4,00 mmol). Całość mieszano w zadanej temperaturze przez czas określony w tabeli 56. Po tym czasie zawartość fiolki schłodzono do temperatury

pokojoyej, odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej, zaś pozostałość przemyto heksanem (3 x 5 ml) i wodą destylowaną (3 x 5 ml) na lejku ze spiekim szklanym. Następnie osad rozpuszczono w chloroformie i wykonano trzykrotną ekstrakcję na gorąco za pomocą 1M kwasu siarkowego(VI) w celu usunięcia eteru koronowego. Roztwór zneutralizowano za pomocą 5% roztworu wodorowęglanu sodu, suszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu, a następnie odparowano rozpuszczalnik organiczny (chloroform) na próżniowej wyparce rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg, oddzielając produkt od nieprzereagowanego perylenu. Pozostałość przemyto eterem dietylowym (2 x 5 ml), otrzymując nafto[ghi]perylene (**Per1**) w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością podaną w poniższej tabeli. Odzyskany po sublimacji perylen poddano recyklingowi.

Tabela 56. Synteza nafto[ghi]perylenu – metoda 3.

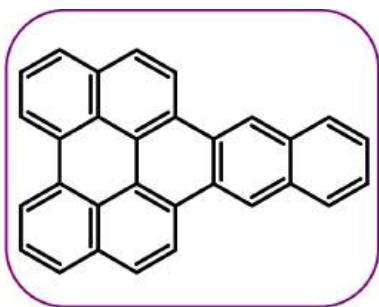
Temperatura [°C]	Czas [h]	Wydajność reakcji [%]
60	24	73
60	48	81
60	72	85

Metoda 4 – zastosowanie układu perylen : prekursor arynu : CsF w mieszaninie DME + sukcyonitryl

We fiolce szklanej o pojemności 30 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono 0,252 g perylenu (1,00 mmol), 0,608 g fluorku cezu (4,00 mmol), 10 ml mieszaniny 1,2-dimetoksyetanu ze stopionym sukcyonitrylem (1:1 v/v). Fiolkę zamknięto kapslem z gumową septą. Zawartość fiolki argonowano przez ok. 15 minut. Po doprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 60 °C, za pomocą strzykawki wkroplono 0,97 ml prekursora benzynu – triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu (4,00 mmol). Całość mieszano w zadanej temperaturze, monitorując przebieg reakcji za pomocą techniki TLC. Po upływie 8 godzin reakcję zakończono. Zawartość fiolki schłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono na lejek ze spiekim szklanym, przemyto pentanem (3 x 5 ml) oraz wodą destylowaną (3 x 5 ml). Po wysuszeniu mieszaninę poreakcyjną poddano sublimacji próżniowej pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg, oddzielając tym samym produkt od resztek nieprzereagowanego

perylenu. Pozostałość przemyto za pomocą eteru dietylowego (5 ml), otrzymując nafto[ghi]perylen w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 95% (0,310 g). Reakcja prowadzona w temperaturze 50 °C skutkuje otrzymaniem produktu z wydajnością 92% (0,300 g).

4.3.2. Synteza antraceno[ghi]perylenu (**Per2**)



$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9,30 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H), 9,20 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 9,06 – 8,97 (m, 4H), 8,30 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 8,28 – 8,17 (m, 5H), 8,04 (td, $J = 7,7, 5,3$ Hz, 2H), 7,77 (dq, $J = 7,0, 5,5$ Hz, 2H).

Ze względu na słabą rozpuszczalność produktu, nie udało się zarejestrować widma $^{13}\text{C NMR}$.

Temperatura topnienia: 357-360 °C

Metoda 1 – zastosowanie układu perylen : prekursor 2,3-naftylnu : KF : 18-korona-6 w THF

We fiolce szklanej o pojemności 30 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono 0,252 g perylenu (1,00 mmol), 0,186 g fluorku potasu (4,00 mmol), 1,68 g (8,00 mmol) 18-korona-6 oraz 15 ml suszonego tetrahydrofuranu. Fiolkę zamknięto szczelnie kapslem z septą gumową i jej zawartość intensywnie argonowano przez 15 minut. Po doprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 60 °C, za pomocą strzykawki wkroplono mieszaninę 1,39 g triflattu 3-(trimetylosililo)-2-naftylnu (4,00 mmoli) i 10 ml THF. Reakcje prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 60 °C przez 24 h, monitorując jej przebieg za pomocą TLC. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury pokojowej w kolbie strącił się osad, który przeniesiono na lejek ze spiekim szklanym G4 i przemyto wodą destylowaną (3 x 5 ml) i heksanem (3 x 5 ml). Otrzymany osad rozpuszczono w chloroformie (20 ml) i wykonano ekstrakcję za pomocą 1-molowego roztworu H_2SO_4 (2 x 20 ml). Fazę organiczną przemyto 20 ml 5% roztworu wodorowęglanu sodu oraz suszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Po odparowaniu chloroformu na wyparce rotacyjnej pozostałość poddano próżniowej sublimacji pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg w celu odzyskania nieprzereagowanego perylenu. Otrzymano

0,248 g antraceno[ghi]peryleny (**Per2**) w pomarańczowo-żółtego ciała stałego z wydajnością 66%.

Metoda 2 – Zastosowanie układu perylen : prekursor 2,3-naftynu : fluorek cezu w mieszaninie THF + MeCN

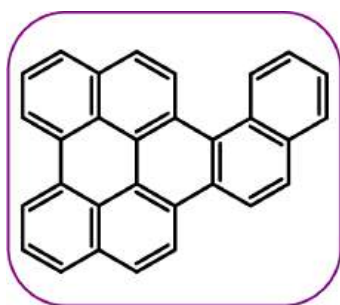
We fiolce szklanej o pojemności 30 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono 0,252 g peryleny (1,00 mmol), 0,608 g fluorku cezu (4,00 mmol) oraz 10 ml mieszaniny acetonitrylu i tetrahydrofuranu (1:1 v/v). Fiolkę zamknięto kapslem z gumową septą, po czym zawartość intensywnie argonowano przez 15 minut. Po doprowadzeniu do temperatury 60 °C, za pomocą strzykawki wkroplono powoli mieszaninę 1,39 g triflatu 3-(trimetylosililo)-2-naftylu (4,00 mmoli) i 5 ml THF. Reakcje prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 60 °C przez 24 h, monitorując przebieg za pomocą TLC. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury pokojowej w kolbie wydziela się osad, który przenosi się na lejek ze spiekem szklanym G4. Przemycza się wodą 2x5ml i heksanem 2x5ml. Po wysuszeniu osad poddaje się próżniowej sublimacji pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg w celu odzyskania nieprzereagowanego peryleny. Otrzymano 0,216 g antraceno[ghi]peryleny (**Per2**) w postaci pomarańczowo-żółtego ciała stałego wydajnością 57%.

Metoda 3 – Zastosowanie układu perylen : prekursor naftynu : fluorek cezu w mieszaninie sukcynonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem

We fiolce szklanej o pojemności 30 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono 0,252 g peryleny (1,00 mmol), 0,608 g fluorku cezu (4,00 mmoli) oraz 10 ml stopionej mieszaniny stopionego sukcynonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem (1:1). Fiolkę zamknięto szczelnie za pomocą kapsla z septą gumową, po czym zawartość intensywnie argonowano przez ok. 15 minut. Po doprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 60 °C, za pomocą strzykawki wkroplono powoli mieszaninę 1,39 g triflatu 3-(trimetylosililo)-2-naftylu (4,00 mmoli) w 5 ml dimetoksyetanu. Reakcję prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 60 °C przez 24 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury pokojowej, lotne frakcje odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość z kolby przeniesiono na lejek ze spiekem szklanym G4 i przemyczano wodą destylowaną (3 x 5 ml) i heksanem (3 x 5 ml). Po wysuszeniu osad poddano próżniowej sublimacji pod ciśnieniem ok. 0,5 mmHg w celu

odzyskania nieprzereagowanego perylenu. Pozostałość po sublimacji przemyto eterem dietylowym (5 ml). Otrzymano 0,263 g antraceno[1,2,3,4-*ghi*]peryleny (**Per2**) w postaci pomarańczowo-żółtego ciała stałego z wydajnością 70%.

4.3.3. Synteza fenantro[*ghi*]peryleny (**Per3**)



$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 9,61 (d, $J = 0,8$ Hz, 2H), 9,15 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,83 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 8,36 – 8,32 (m, 2H), 8,26 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H), 8,15 (d, $J = 7,0$ Hz, 4H), 7,92 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 7,73 – 7,68 (m, 4H).

Ze względu na słabą rozpuszczalność produktu, nie udało się zarejestrować widma $^{13}\text{C NMR}$.

Temperatura topnienia: 339-343 °C

Metoda 1 – zastosowanie układu perylen : prekursor 1,2-naftynu : fluorek potasu : 18-korona-6 w THF

Otrzymywanie i wydzielanie/oczyszczanie fenantro[*ghi*]peryleny (**Per3**) przebiegało analogicznie jak w **metodzie 1** dla antraceno[*ghi*]peryleny (**Per2**). Jako prekursor naftynu zastosowano triflat 1-(trimetylosililo)-2-naftylu w ilości 4 mmoli tj. 1,39 g (w przeliczeniu na 1 mmol perylenu).

W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymano 0,230 g fenantro[*ghi*]peryleny (**Per3**) w postaci żółtego ciała stałego (wydajność = 61%).

Metoda 2 – zastosowanie układu perylen : prekursor naftynu : fluorek cezu w mieszaninie tetrahydrofuranu z acetonitrylem

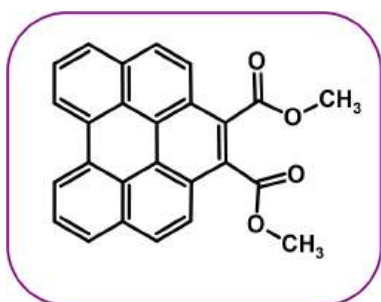
Otrzymywanie i wydzielanie/oczyszczanie fenantro[*ghi*]peryleny (**Per3**) wykonano w sposób analogiczny jak w **metodzie 2** dla antraceno[*ghi*]peryleny (**Per2**). Jako prekursor użyto triflat 1-(trimetylosililo)-2-naftylu w ilości 4 mmoli – 1,39 g (na 1 mmol perylenu). W wyniku przeprowadzonej cykloaddycji otrzymano 0,241 g fenantro[*ghi*]peryleny (**Per3**) w postaci żółtego ciała stałego (wydajność = 64%).

Metoda 3 – Zastosowanie układu perylen : prekursor naftynu : fluorek cezu w mieszaninie sukcynonitrylu z 1,2-dimetoksyetanem

Otrzymywanie i wydzielanie/oczyszczanie fenantro[ghi]perylenu (**Per3**) przebiegała analogicznie jak w **metodzie 3** dla antraceno[ghi]perylenu (**Per2**). Prekursor naftynu stanowił triflat 1-(trimetylosililo)-2-naftylu – w ilości 4 mmoli tj. 1,39 g (na 1 mmol peryleny). W wyniku reakcji otrzymano 0,297 g fenantro[ghi]peryleny (**Per3**) w postaci żółtego ciała stałego (z wydajnością 79%).

4.4. Cykloaddycja acetylenodikarboksylanów dialkylowych do peryleny

1,2-bis(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen (BP1)



Reakcje cykloaddycji prowadzono w stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do 10 barów. Do stalowego reaktora ciśnieniowego wprowadzono 0,252 g peryleny (1,00 mmol), 0,710 g acetylenodikarboksylanu dimetylu (5,00 mmoli) oraz 1,5 ml *p*-cymenu jako rozpuszczalnika*. Mieszaninę reakcyjną nasycono argonem, reaktor szczelnie zamknięto, a następnie ogrzewano w zadanej temperaturze (zgodnie z tabelą 57) przez 24 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej produkt (**BP1**) wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej w postaci pomarańczowego ciała stałego. Jako fazę stacjonarną zastosowano żel krzemionkowy, zaś jako eluent mieszaninę heksanu i octanu etylu (4:1 v/v). Następnie w celu dokładniejszego oczyszczenia, otrzymany surowy produkt poddano procesowi typowej krystalizacji z heksanu, otrzymując finalnie 1,2-bis(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen (**BP1**) w postaci żółtego ciała stałego.

* W jednej z prób użyto nadmiaru (50 mmoli) acetylenodikarboksylanu dimetylu, nie użyto wówczas dodatkowego rozpuszczalnika tj. *p*-cymenu.

Dobór parametrów prowadzenia reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylowego do wnęki peryleny przedstawia tabela 57.

Warunki najbardziej korzystne to: temperatura $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, czas $t = 24\text{ h}$. Wydajność reakcji: 95% (0,373 g).

Tabela 57. Dobór parametrów prowadzenia reakcji cykloaddycji Dielsa–Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylu do wnętrza perylenu - wybrane wyniki.

Stosunek molowy substratów*	Rozpuszczalnik (V [ml])	Temperatura [°C]	Czas [h]	Konwersja perylenu [%]**	Wydajność reakcji [%]***
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	190	24	100	95
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	210	24	100	92
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	230	24	100	86
1:50	brak	190	24	100	78
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	290	24	100	59
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	140	24	86	82
1:5	<i>p</i> -cymen (1,5 ml)	140	72	100	93

* Substraty wymienione zostały w następującej kolejności:

Perylen : acetylenodikarboksylan dimetylu

** Konwersja określona na podstawie analizy widma ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej.

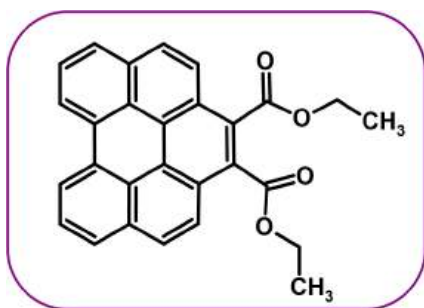
*** Wydajność określona po standardowym oczyszczaniu za pomocą cieczonej chromatografii kolumnowej.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,98 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 8,38 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 8,18 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 8,12 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 8,05 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 4,16 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 170,2, 130,9, 129,2, 128,0 127,6, 127,1, 126,5, 124,8, 124,6, 124,3, 124,1, 122,2, 62,6.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₂₄H₁₄O₄ [M⁺]: 390,0892, znaleziono: 390,0890.

1',2'-bis(etoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen (BP2)



W celu otrzymania i oczyszczenia produktu **BP2** przeprowadzono procedurę analogiczną do opisanej powyżej (z zastosowaniem najbardziej korzystnych warunków tj. 1 mmol perylenu, 1 mmol acetylenodikarboksylanu dietylu (0,851 g), T = 190 °C, t = 24 h). W wyniku reakcji otrzymano 1,2-bis(etoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen (**BP2**) w postaci jasnożółtego ciała stałego z wydajnością 96% (0,404 g).

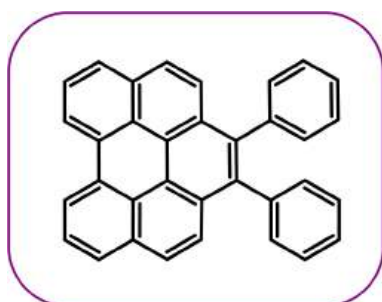
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,86 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 8,35 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H), 8,112(d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 8,07 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 7,98 (t, $J = 7,84$ Hz, 2H), 4,67 (m, 4H), 1,58 (t, $J = 5,6$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168,2, 131,9, 130,2, 129,0, 127,9, 127,4, 127,1, 125,2, 125,0, 124,7, 124,2, 121,4, 62,3, 14,3.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4$ [M^+]: 420,1362, znaleziono: 420,0924.

4.5. Cykloaddycja 1,2-difenyloacetyleny do perylenu

1,2-difenylobenzo[ghi]perylen (BP3)



0,890 g (5 mmoli) 1,2-difenyloacetyleny oraz 12,6 g (50 mmoli) perylenu umieszczono w szklanej ampule odpornej na ciśnienie (do 2 atm.). Po osiągnięciu próżni (0,05 Pa) ampulę hermetycznie zamknięto poprzez stopienie jej góry w otwartym płomieniu. Reakcję prowadzono w temperaturze 285 °C przez 72 h w piecu wysokotemperaturowym. Po zakończeniu reakcji

i schłodzeniu zawartości ampuly do temperatury pokojowej, mieszaninę poreakcyjną poddano dwuetapowemu oczyszczaniu: najpierw nadmiar perylenu usunięto poprzez sublimację próżniową, po czym surowy produkt poddano oczyszczaniu z zastosowaniem chromatografii kolumnowej (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu (4:1 v/v).

Otrzymano 0,900 g 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleny (**BP3**) w postaci bladożółtego ciała stałego z wydajnością 42%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9,11 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 8,22 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 8,08 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 8,02 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 7,87 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 7,37 – 7,30 (m, 10H).

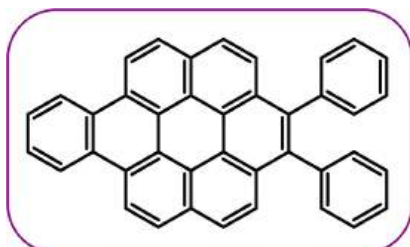
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 139,93, 137,28, 131,96, 131,44, 130,59, 128,15, 127,57, 127,42, 126,59, 126,55, 126,36, 126,29, 125,68, 123,68, 120,81.

HRMS (EI): obliczono dla $\text{C}_{34}\text{H}_{20}$ [M^+]: 428,1565, znaleziono dla: 428,1551.

4.6. Cykloaddycja benzynu do pochodnych benzo[ghi]peryleniu

Procedura ogólna cykloaddycji – dobór warunków

1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen (BK1)



We fiołce szklanej o pojemności 30 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny i zamykanej kapslem z gumową septą umieszczono 0,107 g (0,25 mmol) 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleniu, 0,152 g (1 mmol) CsF oraz 15 ml mieszaniny sukcynonitrylu z DME (1:1 v/v).

Zawartość fiołki zaargonowano i całość ogrzano do zadanej temperatury (zgodnie z tabelą 58). Następnie do mieszaniny wkroplono 0,24 ml (1,00 mmol) prekursora benzynu – triflatu 2-(trimetylosililo)fenyłu. Całość mieszano w zadanej temperaturze przez określony w tabeli 58 czas. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, lotne frakcje odparowano na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt przemyto (3 x 5 ml) heksanem, wodą (2 x 5 ml) oraz eterem dietylowym (2 x 2 ml). Na tym etapie wykonywano każdorazowo analizę ^1H NMR w celu określenia konwersji reakcji. Otrzymany z najwyższą konwersją produkt poddano dalszemu oczyszczaniu – za pomocą kolumnowej chromatografii cieczowej w układzie faz normalnych. Jako fazę stacjonarną zastosowano żel krzemionkowy, a jako ruchomą – mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu (2:1 v/v). Warunki prowadzenia reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera benzynu do wnęki 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleniu wraz z uzyskaną konwersją przedstawia tabela 58.

Tabela 58. Testowane warunki prowadzenia reakcji CDA benzynu do bay region 1,2-difenylobenzo[ghi]peryleniu

Temperatura [°C]	Czas [h]	Konwersja [%]
70	8	14
70	16	22
70	24	28
70	48	45
80	8	26
80	16	37
80	24	51
80	48	54

Najbardziej korzystne warunki prowadzenia reakcji: temperatura: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, czas: $t = 24$ godziny. Konwersja = 51%. Otrzymano 0,056 g **BK1** w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 45%.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9,63 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 9,41 (dd, $J = 6,0, 3,1$ Hz, 2H), 8,87 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,63 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 8,43 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,06 (dd, $J = 6,2, 3,3$ Hz, 2H), 7,46 – 7,31 (m, 10H).

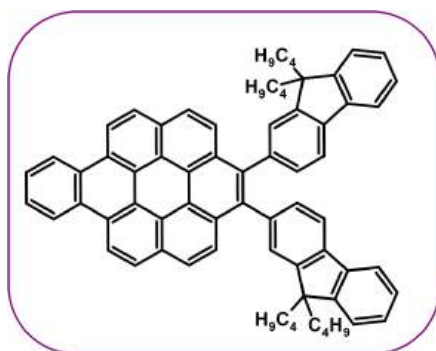
$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 140,36, 137,58, 131,80, 129,27, 129,25, 128,23, 127,89, 127,84, 127,04, 126,85, 126,63, 126,52, 126,48, 125,90, 124,03, 123,49, 122,85, 122,61, 121,30.

HRMS (EI): m/z obliczono dla $\text{C}_{40}\text{H}_{22}$ [M^+]: 502,1722, znaleziono: 502,1732.

Temperatura topnienia: 365-367 $^{\circ}\text{C}$

Związek **BK1** nieopisany wcześniej w literaturze.

1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-*j*]koronen (**BK2**)



1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-*j*]koronen (**BK2**) otrzymano w wyniku cykloadycji benzynu do 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[*ghi*]peryleny. Procedura otrzymywania jest zgodna z procedurą otrzymywania 1,2-difenylobenzo[1,2-*j*]koronenu (**BK1**). Do reakcji zastosowano 0,207 g (0,25 mmol) 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[*ghi*]peryleny.

Związek (**BK2**) oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując jako eluent mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu (1:1 v/v). Otrzymano 0,124 g **BK2** w postaci żółtego ciała stałego (wydajność = 55%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9,47 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 9,28 (dd, $J = 6,3, 3,1$ Hz, 2H), 8,74 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,53 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,41 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,00 (dd, $J = 6,0, 3,0$ Hz, 4H), 7,70 – 7,63 (m, 2H), 7,52 (d, $J = 4,3$ Hz, 2H), 7,42 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,38 – 7,27 (m, 6H), 2,09 – 1,98 (m, 4H), 1,97 – 1,79 (m, 4H), 1,23 – 1,09 (m, 4H), 1,07 – 0,95 (m, 4H), 0,90 – 0,73 (m, 10H), 0,61 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H), 0,48 – 0,29 (m, 4H).

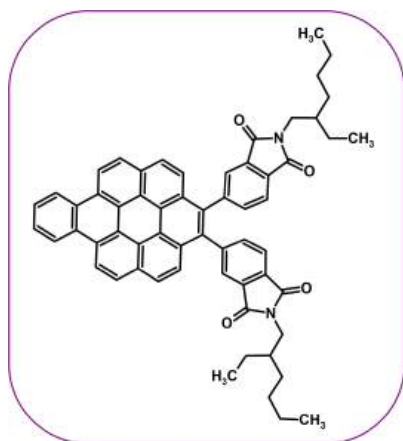
$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 150,98, 150,42, 141,18, 139,88, 139,31, 138,26, 130,11, 129,34, 129,30, 128,63, 127,14, 127,09, 127,06, 126,81, 126,64, 126,59, 126,56, 126,51,

126,49, 125,92, 124,08, 123,62, 122,88, 122,72, 121,37, 121,34, 119,89, 119,02, 55,13, 40,51, 40,30, 26,38, 25,94, 23,31, 23,26, 14,18, 14,05.

HRMS (EI): m/z obliczono dla $C_{70}H_{62}[M^+]$: 902,4852, znaleziono: 902,4927.

Związek **BK2** nieopisany wcześniej w literaturze.

1,2-bis(*N*-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-*j*]koronen (**BK3**)



Związek **BK3** otrzymano w wyniku cykloaddycji benzynu do 1,2-bis(*N*-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[*ghi*]peryleny. Procedura otrzymywania jest analogiczna do procedury otrzymywania 1,2-difenylobenzo[1,2-*j*]koronenu (**BK1**).

Do reakcji zastosowano 0,198 g (0,25 mmol) 1,2-bis(*N*-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[*ghi*]peryleny.

Związek (**BK3**) oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując jako eluent mieszaninę heksanu z chloroformem (1:1 v/v).

Otrzymano 0,169 g **BK3** w postaci żółtego ciała stałego (wydajność = 78%).

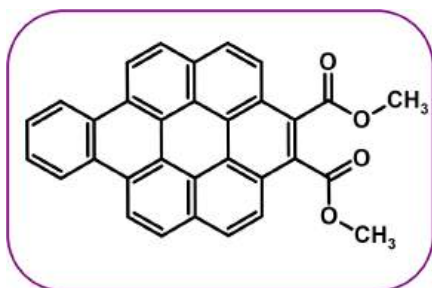
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9,55 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 9,34 (dd, $J = 6,2, 3,3$ Hz, 2H), 8,79 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,58 (dd, $J = 8,8, 3,2$ Hz, 2H), 8,15 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 8,07 (dd, $J = 6,2, 3,0$ Hz, 2H), 7,97 (d, $J = 26,0$ Hz, 2H), 7,90 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,87 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,73 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,69 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 3,66 (t, 4H), 1,93 (m, 2H), 1,49 – 1,30 (m, 16H), 1,04 – 0,86 (m, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 168,66, 168,46, 168,42, 168,39, 146,13, 146,03, 137,03, 136,91, 134,67, 134,53, 132,17, 131,97, 130,94, 130,87, 128,81, 128,67, 126,99, 126,98, 126,61, 126,18, 126,10, 126,09, 126,02, 124,18, 124,17, 124,17, 123,68, 123,10, 122,71, 122,70, 122,63, 122,62, 122,47, 122,46, 121,55, 121,33, 42,19, 42,18, 38,44, 38,41, 30,60, 28,58, 28,56, 23,93, 23,07, 23,04, 14,11, 10,44, 10,42.

HRMS (EI): obliczono dla $C_{60}H_{52}N_2O_4 [M^+]$: 864,3927 znaleziono dla: 864,3968.

Temperatura topnienia: 243-245 °C

Związek **BK3** nieopisany wcześniej w literaturze.

1,2-bis(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronen (BK4)

Związek **BK4** otrzymano w wyniku cykloaddycji benzynu do 1,2-bis(metoksykarbonylo)benzo[*ghi*]peryleny. Procedura otrzymywania jest zgodna z procedurą otrzymywania 1,2-difenylobenzo[1,2-*j*]koronenu (**BK1**). Do reakcji zastosowano 0,098 g (0,25 mmol) 1,2-bis(metoksykarbonylo)benzo[*ghi*]peryleny.

Związek (**BK4**) oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując jako eluentem mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu (3:1 v/v).

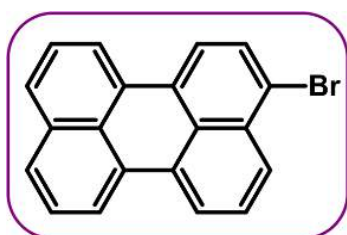
BK4 otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 65% (0,076 g).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9,00 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 8,96 – 8,91 (m, 2H), 8,71 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 8,39 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 8,35 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,93 (dd, J = 6,3, 3,1 Hz, 2H), 4,33 (s, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169,39, 129,31, 128,69, 128,32, 127,77, 127,09, 126,23, 126,20, 124,58, 123,94, 123,82, 123,62, 122,06, 121,77, 121,37, 53,18.

HRMS (EI): obliczono dla: C₃₂H₁₈O₄[M⁺]: 466,1205, znaleziono: 466,1213.

Związek **BK4** nieopisany wcześniej w literaturze.

4.7. Synteza 3-bromoperyleny

Do dwuszyjnej kolby kulistej o pojemności 3 l, osłoniętej od dostępu światła i zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne oraz bubbler do przepuszczania argonu wprowadzono 900 ml suchego DMF oraz 4,2 g (16,8 mmol) peryleny. Rozpoczęto mieszanie składników w temperaturze pokojowej, nasycano zawartość kolby argonem przez 30 minut. Kolejno, do mieszaniny dodano 3 g (16,8 mmol) *N*-bromosukcynoimidu. Zawartość kolby mieszano przez 48 godzin, po czym dodano do niej 1,5 l wody destylowanej. Wytrącony w ten sposób produkt w postaci jasnożółtego ciała stałego odsączono na lejku ze spiekem, pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie przemyto wodą destylowaną (3 x 200 ml) i metanolem (3 x 100 ml). Tak otrzymany, surowy produkt suszono próżniowo w temperaturze 85 °C pod ciśnieniem 10-15 mmHg przez 2 godziny, otrzymując 4,75 g surowego 3-bromoperyleny o czystości 93%, (wydajność 85%). Produkt oczyszczono

dalej poprzez trzykrotną krystalizację z toluenu. W tym celu do kolby kulistej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną dodano otrzymany 3-bromoperylen, 100 ml toluenu oraz 0,5 g węgla aktywnego. Całość ogrzewano do łagodnego wrzenia, ciągle mieszając, przez 20 minut. Następnie zawartość kolby przesączono na gorąco, zaś przesącz pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po 24 h wykrystalizowany produkt odsączono na lejkę ze spiekem pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym przemyto toluenem (2 x 5 ml) i końcowo dichlorometanem (1 x 5 ml). Przed kolejną krystalizacją produkt suszono próżniowo, w temperaturze 85 °C, pod ciśnieniem 10-15 mmHg, przez 2 godziny. Krystalizację powtórzono jeszcze dwukrotnie w opisany powyżej sposób, zmniejszając objętość toluenu – do 90 ml w drugiej krystalizacji i 80 ml w trzeciej. Finalnie, po trzeciej krystalizacji, po przemyciu dichlorometanem, produkt przemyto 10 ml pentanu. Tak oczyszczony produkt suszono próżniowo na wyparce rotacyjnej (10-15 mmHg), w temperaturze 85 °C przez 2 godziny, a następnie w wysokiej próżni (0,2 mmHg) w temperaturze 110 °C przez 4 h. Otrzymano 3,02 g 3-bromoperylenu w postaci żółtego ciała stałego, o czystości co najmniej 98%, z sumaryczną wydajnością 54%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,25 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 8,23 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 8,15 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 8,07 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 8,01 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 7,79 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,73 – 7,68 (m, 2H), 7,61 – 7,57 (m, 1H), 7,54 (t, J = 8,0 Hz, 1 H), 7,47 (t, J = 8,0 Hz, 2H). Powyższe dane zgodne z literaturowymi [27].

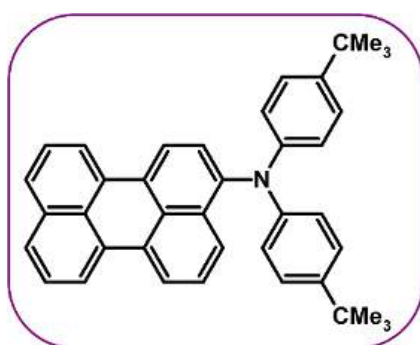
4.8. Synteza perylenów z podstawnikami aminowymi w pozycji 3 (AP1–AP4)

Procedura ogólna syntezy [27]

W kolbie okrągłodennej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną z bubblerem, umieszczono 5,00 g (15,10 mmol) 3-bromoperylenu (**Per-Br**), 15,10 mmol odpowiedniej aminy drugorzędowej oraz 300 ml osuszonego toluenu. Otrzymany roztwór nasycano argonem przez 20 minut, a następnie dodano układ katalityczny składający się z 0,068 g (0,30 mmol) octanu palladu(II) i 0,122 g (0,60 mmol) tri-*tert*-butylofosfiny, a także 2,177 g (22,65 mmol) *tert*-butanolanu sodu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej, ogrzano do 120 °C i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 24 godziny, monitorując przebieg reakcji za pomocą TLC. Po upływie tego czasu mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano do niej 75 ml wody destylowanej. Całość przeniesiono do

rozdzielacza i przeprowadzono ekstrakcję octanem etylu (3 x 75 ml). Połączone frakcje organiczne przemyto dwukrotnie solanką i suszono bezwodnym $MgSO_4$, po czym lotne frakcje odparowano za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano na kolumnie chromatograficznej, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, zaś jak eluent mieszaninę rozpuszczalników – dokładny skład określono poniżej dla każdej z pochodnych. Otrzymany produkt przemyto dodatkowo na lejku ze spiekim szklanym za pomocą eteru dietylowego (3 x 5 ml).

3-di(*p*-*tert*-butylofenylo)aminoperylen (API)



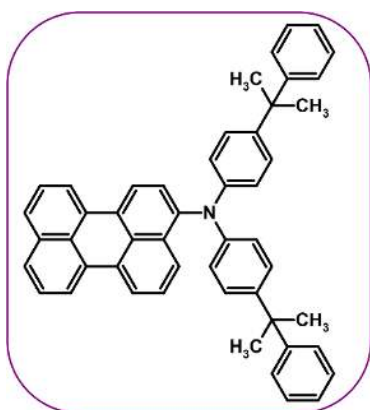
Do syntezy użyto 4,25 g bis(*p*-*tert*-butylofenylo)aminy. Dwukrotne oczyszczanie za pomocą gradientowej cieczowej chromatografii kolumnowej eluent: heksan : dichlorometan (9:1 v/v, następnie 3:1 v/v). Otrzymano 6,10 g produktu w postaci żółtego ciała stałego (wydajność = 76 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8,16 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,84 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,67 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,47 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,39 – 7,28 (m, 2H), 7,22 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H), 7,01 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H), 1,30 (s, 18H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 145,89, 144,49, 143,81, 134,85, 132,55, 131,84, 131,42, 131,40, 131,28, 130,52, 129,25, 128,65, 127,97, 127,82, 127,68, 126,92, 126,75, 126,74, 126,67, 126,02, 124,56, 121,47, 121,06, 120,67, 120,39, 120,34, 120,18, 34,31, 31,59.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla $C_{40}H_{37}N$ $[M+H]^+$: 531,2926; znaleziono: 531,2921.

Związek **API** nieopisany w literaturze.

3-bis(4-(2-fenyl-2-propyl)fenyl)aminoperylen (AP2)

Do syntezy użyto 6,12 g bis[4-(2-fenyl-2-propyl)fenyl]aminy.

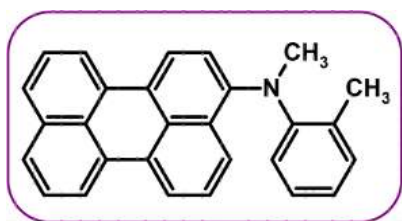
Dwukrotne oczyszczenie za pomocą gradientowej cieczowej chromatografii kolumnowej; eluent: pentan : chlorek metylenu (4:1 v/v, następnie 2:1 v/v). Otrzymano 6,44 g produktu w postaci żółtego ciała stałego (wydajność = 65%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,14 (dd, $J = 18,6, 8,9$ Hz, 4H), 7,87 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,72 – 7,64 (m, 2H), 7,46 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,39 – 7,29 (m, 10H), 7,25 – 7,18 (m, 2H), 7,11 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 7,02 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 1,71 (s, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 150,88, 145,88, 143,97, 143,51, 134,78, 132,46, 131,83, 131,31, 131,15, 130,48, 129,33, 128,58, 128,07, 127,97, 127,83, 127,69, 127,52, 126,85, 126,70, 125,64, 124,44, 121,37, 121,01, 120,65, 120,39, 120,19, 42,48, 30,87.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 655,3239; znaleziono: 655,3242.

Związek **AP2** nieopisany w literaturze.

***N*-(metylo-*N*-(*o*-tolilo)-*N*-perylene-3-yl)amina (AP3)**

Do syntezy użyto 1,83 g *N*-metylo-*o*-toluidyny. Dwukrotne oczyszczenie za pomocą gradientowej cieczowej chromatografii kolumnowej; eluent: pentan : dichlorometan (4:1 v/v, następnie 2:1 v/v).

Otrzymano 2,92 g produktu w postaci żółtego ciała stałego (wydajność = 52%).

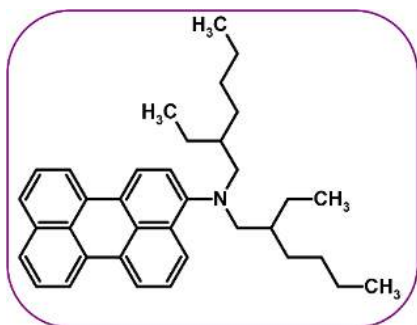
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,17 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,06 (t, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,96 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,68 – 7,60 (m, 2H), 7,48 – 7,41 (m, 3H), 7,19 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H), 7,12 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,04 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 6,99 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 3,31 (s, 3H), 2,09 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 150,16, 148,13, 134,75, 132,30, 131,71, 131,57, 131,47, 130,70, 130,18, 130,02, 128,45, 127,86, 127,72, 127,00, 126,74, 126,63, 126,54, 126,19, 123,95, 123,18, 121,21, 120,58, 120,51, 120,08, 119,81, 119,44, 42,18, 18,94.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla $C_{28}H_{21}N$ $[M+H]^+$: 371,1674; znaleziono: 371,1680.

Związek **AP3** nieopisany w literaturze.

***N,N*-bis(2-etyloheksylo)aminoperylen (AP4)**



Do syntezy użyto 3,65 g bis(2-etyloheksylo)aminy.

Dwukrotne oczyszczanie za pomocą cieczerwowej chromatografii kolumnowej; eluent: heksan : chlorek metylenu (5:1 v/v), następnie pentan : chlorek metylenu (2:1 v/v).

Otrzymano 3,49 g produktu w postaci pomarańczowego lepkiego ciała stałego (wydajność = 47%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8,20 (t, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,14 (t, $J = 8,2$ Hz, 2H), 8,10 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,64 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,61 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,50 – 7,41 (m, 3H), 7,24 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 3,06 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H), 1,68 – 1,61 (m, 2H), 1,38 – 1,32 (m, 4H), 1,29 – 1,21 (m, 12H), 0,87 (t, $J = 6,3$ Hz, 6H), 0,82 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H).

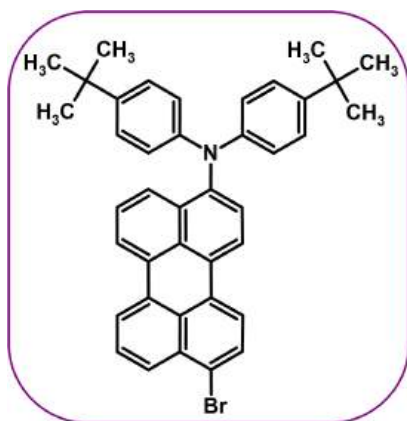
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 150,20, 134,96, 131,95, 131,93, 131,73, 131,58, 130,23, 128,73, 127,55, 126,71, 126,61, 126,09, 126,08, 125,56, 124,62, 120,61, 120,57, 119,91, 119,17, 119,11, 58,53, 37,37, 31,33, 31,29, 28,83, 24,58, 24,56, 23,,2, 14,24, 10,78, 10,75,

HRMS (ESI): m/z obliczono dla $C_{36}H_{45}N$ $[M+H]^+$: 491,3552; znaleziono: 491,3553.

Związek **AP4** nieopisany w literaturze.

4.9. Synteza perylenu z podstawnikami di(arylo)aminowymi w pozycjach 3 i 10 (DAP1).

3-(*p*-*tert*-butylofenylo)amino-10-bromoperylen (AP1-Br)



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz bubbler do przepuszczania argonu, umieszczono 3 g (5,54 mmol) związku (**AP1**) oraz 150 ml bezwodnego tetrahydrofuranu, całość nasycano argonem przez 10 minut. Następnie, w celu uniknięcia naświetlania, kolbę osłonięto folią aluminiową i dodano 0,98 g (5,54 mmol) *N*-bromosukcynoimidu. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej, w atmosferze

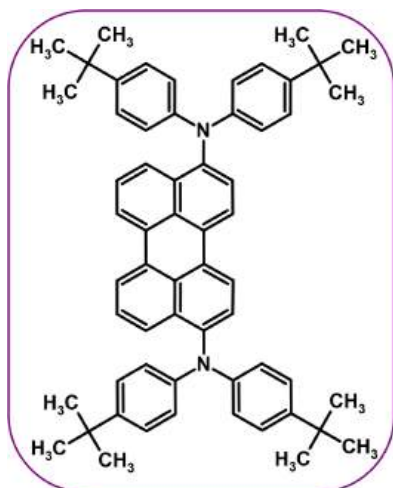
argonu, przez 24 godziny, monitorując przebieg reakcji za pomocą TLC. Po upływie tego czasu, dodano do kolby 50 ml wody destylowanej i mieszano przez kolejne 2 godziny. Mieszaninę poreakcyjną umieszczono w rozdzielaczu i przeprowadzono ekstrakcję, stosując układ rozpuszczalników: woda : dichlorometan (2 x 75 ml). Fazę wodną odrzucono, zaś fazę organiczną suszono za pomocą bezwodnego MgSO₄, po czym odparowano z niej lotne frakcje przy użyciu próżniowej wyparki rotacyjnej. Otrzymaną pozostałość oczyszczano za pomocą cieczowej chromatografii kolumnowej, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, a jako eluent – mieszaninę rozpuszczalników pentan : chlorek metylenu (1:7 v/v). Otrzymano 2,24 g produktu w postaci pomarańczowego ciała stałego (wydajność = 66%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.25-8.12 (m, 3H), 8.09 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.41-7.29 (m, 2H), 7.26-7.18 (m, 4H), 7.04-6.97 (m, 4H), 1.30 (s, 18H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 155.41, 145.79, 143.72, 134.75, 132.49, 131.74, 131.31, 131.18, 130.41, 129.16, 128.53, 127.87, 127.73, 127.58, 126.82, 126.68, 126.56, 125.89, 124.46, 121.27, 120.97, 120.57, 120.29, 120.09, 34.20, 31.45.

HRMS (ESI) obliczono dla C₄₀H₃₆BrN [M+H]⁺: 609,2031; znaleziono 609,2026.

Związek **AP1-Br** nieopisany w literaturze.

3,10-bis[di(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]perylen (DAP1)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną z bubblerem, umieszczono 2,00 g (3,24 mmol) związku **AP1-Br**, 0,90 g (3,24 mmol) *N,N*-di(*p*-*tert*-butylofenylo)aminy oraz 100 ml bezwodnego toluenu. Otrzymany roztwór nasycano argonem przez 20 minut, a następnie dodano układ katalityczny składający się z 0,014 g (0,06 mmol) octanu palladu(II) i 0,027 g (0,12 mmol) tri-*tert*-butylofosfiny, a także 0,47 g (4,86 mmol) *tert*-butanolanu sodu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej, ogrzano do 120 °C i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 48 godziny, monitorując przebieg reakcji za pomocą TLC. Po upływie tego czasu mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano do niej 30 ml wody. Całość przeniesiono do rozdzielacza i przeprowadzono ekstrakcję octanem etylu (3 x 30 ml). Połączone frakcje organiczne przemyto dwukrotnie solanką i suszono bezwodnym MgSO₄, po czym lotne frakcje odparowano za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano na kolumnie chromatograficznej, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, zaś jak eluent mieszaninę rozpuszczalników –chloroku metylenu z heksanem (5:1 v/v, kolejno 2:1 v/v). Otrzymany produkt przemyto dodatkowo na lejku ze spiekim szklanym za pomocą eteru dietylowego. Otrzymano 1,42 g produktu w postaci pomarańczowego ciała stałego (z wydajnością 54%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,14 (dd, J = 14,0, 7,8 Hz, 4H), 7,84 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 7,42 – 7,28 (m, 4H), 7,21 (d, J = 8,7 Hz, 8H), 7,00 (d, J = 8,6 Hz, 8H), 1,29 (s, 36H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 145,91, 144,48, 143,55, 132,47, 131,89, 130,21, 129,11, 127,89, 126,97, 126,02, 124,59, 121,49, 120,92, 120,73, 34,32, 31,60.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₀H₆₂N₂ [M+H]⁺: 810,4913; znaleziono: 810,5211.

Produkt **DAP1** nieopisany w literaturze.

***Próba syntezy 3,9-bis[di(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]perylen**

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną z bubblerem, umieszczono 2,00 g (4,87 mmol) handlowo dostępnego 3,9-dibromoperyleny, 3,01 g (9,76 mmol) *N,N*-di(*p*-*tert*-butylofenylo)aminy oraz 100 ml

bezwodnego toluenu. Otrzymany roztwór nasycano argonem przez 20 minut, a następnie dodano układ katalityczny składający się z 0,044 g (0,19 mmol) octanu palladu(II) i 0,086 g (0,38 mmol) tri-*tert*-butylofosfiny, a także 0,71 g (7,31 mmol) *tert*-butanolanu sodu. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej, ogrzano do 120 °C i mieszano w tej temperaturze przez kolejne 48 godziny, monitorując przebieg reakcji za pomocą TLC. Po upływie tego czasu mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano do niej 30 ml wody. Całość przeniesiono do rozdzielacza i przeprowadzono ekstrakcję octanem etylu (3 x 30 ml). Połączone frakcje organiczne przemyto dwukrotnie solanką i suszono bezwodnym MgSO₄, po czym lotne frakcje odparowano za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. W wyniku reakcji otrzymano mieszaninę produktów, które próbowano rozdzielić za pomocą cieczerwowej chromatografii kolumnowej, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, a jako eluent mieszaninę chlorku metylenu z heksanem zmieszanych w stosunku objętościowym 5:1, następnie 3:1. Nie uzyskano oczekiwanego produktu – handlowy 3,9-dibromoperylen stanowił mieszaninę izomerów 3,9- i 3,10-dibromoperylenu.

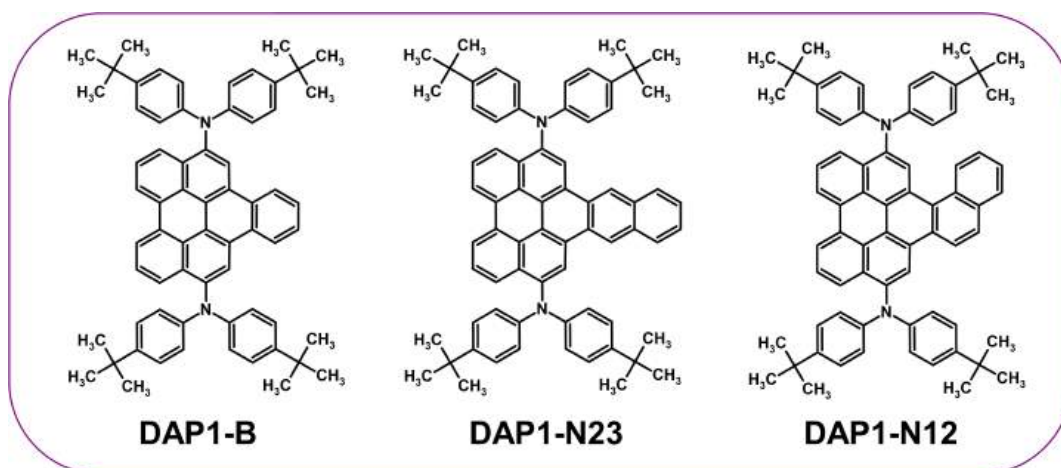
4.10. Cykloaddycja Dielsa-Aldera arynów do pochodnej DAP1

Ogólna procedura cykloaddycji

Syntezę wykonano analogicznie jak w przypadku niepodstawionych pochodnych perylenu. Jako prekursor benzynu zastosowano triflat 2-(trimetylosililo)fenylu, 2,3-naftyn generowano z triflatu 3-(trimetylosililo)-2-naftyłu, a 1,2-naftyn wygenerowano *in situ* z triflatu 1-(trimetylosililo)-2-naftyłu. W kolbie szklanej o pojemności 25 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono każdorazowo 0,406 g **DAP1** (0,5 mmol), 0,304 g fluorku cezu (2,00 mmol) oraz 10 ml mieszaniny stopionego 1,2-dimetoksyetanu z butanodinitrylem lub 10 ml mieszaniny tetrahydrofuranu i acetonitrylu (1:1 v/v). Kolbę zamknięto gumową septą, po czym zawartość intensywnie argonowano przez 15 minut. Po doprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 60 °C wkroplono powoli (za pomocą strzykawki) 2,00 mmol prekursora arynu tj. odpowiednio: 0,49 ml prekursora benzynu lub 0,70 g prekursora 2,3-naftynu lub 0,70 g prekursora 1,2-naftynu. W przypadku zastosowania prekursorów 1,2-naftynu oraz 2,3-naftynu związki rozpuszcza się odpowiednio w 2 ml tetrahydrofuranu lub 2 ml dimetoksyetanu (w zależności od stosowanej do reakcji mieszaniny rozpuszczalników). Całość mieszano w temperaturze 60 °C przez 24 h. Po tym czasie zawartość kolby schłodzono do temperatury pokojowej. Wydzielony w kolbie osad odsączono na lejku ze spiekim

szklanym G4, a następnie przemyto pentanem (3 x 10 ml) oraz wodą destylowaną (3 x 10 ml) oraz finalnie 5 ml eteru dietylowego. Następnie, w celu oczyszczenia surowych produktów zastosowano chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym. Szczegóły dotyczące stosowanych eluentów przedstawiono poniżej.

W wyniku reakcji otrzymano następujące związki:



3,10-bis[di(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]nafto[*ghi*]perylen (DAP1-B)

Eluent: heksan : chlorek metylenu (5:1 v/v)

Związek **DAP1-B** otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9,39 (s, 2H), 9,23 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 9,11 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 8,98 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,96 – 7,91 (m, 4H), 7,29 (d, J = 8,5 Hz, 8H), 7,24 (d, J = 8,7 Hz, 8H), 1,33 (s, 36H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 146,89, 142,07, 140,15, 131,11, 130,92, 128,66, 128,61, 127,84, 127,03, 126,87, 125,15, 125,02, 124,86, 123,30, 120,21, 113,40, 34,30, 31,55.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₆H₆₄N₂ [M+H]⁺: 884,5069; znaleziono: 884,5101.

Produkt **DAP1-B** nieopisany w literaturze.

3,10-bis[di(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]antraceno[*ghi*]perylen (DAP1-N23)

Eluent: heksan : chlorek metylenu (5:1 v/v)

Związek **DAP1-N23** otrzymano w postaci pomarańczowego ciała stałego.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9,33 (s, 2H), 9,01 (s, 2H), 8,77 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 8,30 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,19 (dd, J = 6,3, 3,2 Hz, 2H), 7,77 (t, J = 7,9 Hz, 2H), 7,60 (dd, J = 6,5, 3,1 Hz, 2H), 7,28 (d, J = 8,8 Hz, 8 H), 7,21 (d, J = 8,8 Hz, 8H), 1,32 (s, 36H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 145,87, 144,46, 143,36, 139,43, 131,69, 131,64, 128,82, 128,28, 127,60, 127,20, 127,10, 126,17, 124,26, 124,20, 122,69, 121,33, 121,22, 114,23, 34,35, 31,60.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₇₀H₆₆N₂ [M+H]⁺: 934,5226; znaleziono: 934,5228.

Produkt **DAP1-N23** nieopisany w literaturze.

3,10-bis[di(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]fenantro[*ghi*]perylen (DAP1-N12)

Eluent: heksan : chlorek metylenu (3:1 v/v)

Związek **DAP1-12** otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9,33 (s, 2H), 9,01 (s, 2H), 8,77 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 8,30 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,19 (dd, J = 6,3, 3,2 Hz, 2H), 7,77 (t, J = 7,9 Hz, 2H), 7,60 (dd, J = 6,5, 3,1 Hz, 2H), 7,28 (d, J = 8,8 Hz, 8 H), 7,21 (d, J = 8,8 Hz, 8H), 1,32 (s, 36H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 147,62, 141,98, 141,86, 140,75, 133,72, 131,98, 131,10, 130,57, 129,41, 128,63, 128,57, 127,83, 127,54, 127,50, 127,38, 127,30, 127,26, 127, 08, 126,52, 126,06, 125,11, 124,96, 124,90, 121,42, 120,60, 119,88, 117,12, 114,84, 34,30, 31,28.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₇₀H₆₆N₂ [M+H]⁺: 934,5226; znaleziono: 934,5228.

Produkt **DAP1-N12** nieopisany w literaturze.

Wydajności różnią się, w zależności od zastosowanej metody. Szczegóły podano w tabeli 57.

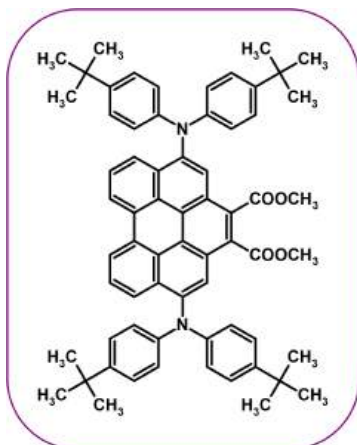
Tabela 59. Zestawienie wyników przeprowadzonych cykloaddycji arynów do wnęki **DAP1**.

Związek	Wydajność [%] ^a	Wydajność [%] ^b
DAP1-B	42	68
DAP1-N23	38	51
DAP1-N12	48	56

^a zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników THF + acetonitryl
^b zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników DME + sukcyronitryl

4.11. Cykloaddycja acetylenodikarboksylanu dimetylu do pochodnej DAP1

3,10-bis[di(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]-1',2'-bis(metoksykarbonylo)benzo[*ghi*]perylen



Syntezę wykonano analogicznie jak w przypadku niepodstawionego perylenu (podrozdział 4.4.). W stalowym reaktorze odpornym na nadciśnienie do 10 barów umieszczono 0,406 g pochodnej **DAP1** (0,5 mmol), 0,31 ml acetylenodikarboksylanu dimetylu (2,5 mmol) oraz 2,5 ml *p*-cymenu. Mieszaninę nasycono argonem, reaktor zamknięto szczelnie i ogrzano do temperatury 190 °C. Reakcję prowadzono w zadanej temperaturze przez 24 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury otoczenia, przeprowadzono proces wydzielania/oczyszczania produktu poprzez zastosowanie gradientowej cieczonej chromatografii kolumnowej (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: mieszanina heksan : chlorek metylenu (4:1 v/v, następnie 2:1 v/v). Kolejno, po zebraniu interesujących frakcji (zawierających produkt reakcji – potwierdzono za pomocą analizy ¹H NMR) przeprowadzono dalsze oczyszczanie za pomocą techniki preparatywnej TLC. Układ rozwijający stanowiła mieszanina pentanu z chlorkiem metylenu (3:1 v/v). Po efektywnym rozdziale, „wydrapano” z płytki preparatywnej produkt wraz z żel krzemionkowy i przeniesiono do zlewki. Całość zalano chlorkiem metylenu w celu wypłukania produktu. Rozpuszczalnik odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej, otrzymując finalny produkt **DAP1-A** w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 41% (0,195 g).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9,06 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 8,43 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,13 (s, 2H), 7,98 (t, J = 7,9 Hz, 2H), 7,25 (d, J = 6,9 Hz, 8H), 7,10 (d, J = 7,9 Hz, 8 H), 3,87 (s, 6H), 1,31 (s, 36H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 164,12, 143,99, 140,72, 138,60, 134,62, 131,09, 130,71, 129,14, 128,32, 128,01, 126,18, 125,32, 125,24, 122,18, 120,14, 117,43, 34,30, 31,22.

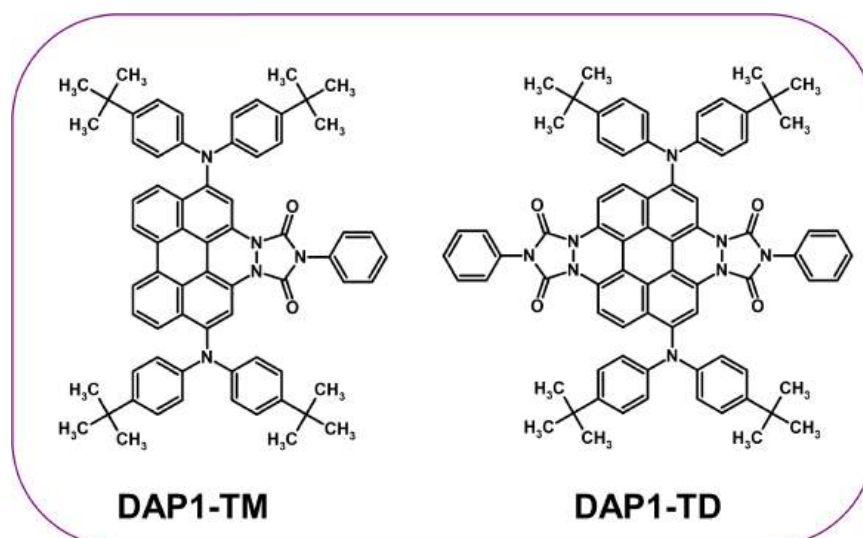
HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₆H₆₆N₂O₄ [M+H]⁺: 950,5023; znaleziono: 950,5024.

Produkt nieopisany w literaturze.

4.12. Cykloaddycja *N*-fenylotriazolinodionu do pochodnej DAP1.

Zmodyfikowany przepis literaturowy [117]

W kolbie kulistej dwuszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną i bubbler (do przepuszczania strumienia argonu), umieszczono 0,406 g pochodnej **DAP1** (0,5 mmol) oraz 50 ml ksyłenu (w postaci mieszaniny izomerów). Całość doprowadzono do wrzenia, a następnie stopniowo dodawano do reakcji 0,350 g *N*-fenylo-1,2,4-triazolino-3,5-dionu (PTAD) (2,00 mmole). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia ksyłenu (ok. 140 °C), monitorując jej przebieg za pomocą TLC (układ rozwijający: heksan : octan etylu 4:1 v/v) co 30 minut. Po 8 godzinach, gdy na płytce TLC nie obserwowano już pozostałości PTAD, reakcję przerwano. Gorący roztwór przelano do 100 ml metanolu, strącając w ten sposób osad. Po odsączeniu na lejku ze spiekim szklanym G3 osad zebrano, rozpuszczono w eluencie i mieszaninę rozdzielano za pomocą gradientowej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę heksanu z octanem etylu (4:1 v/v, następnie 2:1 v/v) – pojawił się problem z zatrzymaniem dicykloadduktu na kolumnie. Reakcję powtórzono, stosując opisaną powyżej procedurę. Tym razem produkty rozdzielano za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując jako fazę stacjonarną obojętny tlenek glinu, a jako fazę ruchomą mieszaninę heksanu z octanem etylu (4:1 v/v, następnie 2:1 v/v). Uzyskano dwa produkty: **DAP1-TM** oraz **DAP1-TD**.



1,6-bis[(di-*p*-*tert*-butylofenylo)amino]-3,4-diaza-3,4-[1,3-dioekso-2-(azafenylo)propan-1,3-diyl]benzo[ghi]perylen (DAP1-TM**)**

Otrzymano 0,113 g produktu w postaci brunatno-czerwonego ciała stałego z wydajnością 23%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9,10 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 8,47 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 8,43 (s, 2H), 8,10 (t, J = 7,9 Hz, 2H), 7,42 – 7,35 (m, 4H), 7,30 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,24 (d, J = 8,6 Hz, 8H), 7,11 (d, J = 8,6 Hz, 8H), 1,32 (s, 36H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 152,23, 147,64, 143,42, 140,04, 132,98, 132,06, 130,61, 128,78, 128,40, 128,29, 126,40, 126,22, 125,34, 124,72, 124,25, 119,98, 114,37, 104,72, 34,31, 31,40.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₈H₆₅N₅O₂ [M+H]⁺: 983,5138; znaleziono: 983,5170.

1,6-bis[(di-*p-tert*-butylofenylo)amino]-3,4,9,10-tetraaza-3,4,9,10-[1,3-diokso-2-(azafenylo)propan-1,3-diylo]koronen (DAP1-TD)

Otrzymano 0,324 g produktu w postaci granatowego ciała stałego (wydajność = 56%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,39 (s, 2H), 8,03 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 7,71 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,47 (t, J = 7,7 Hz, 4H), 7,32 (t, 7,3 Hz, 4H), 7,27 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 7,22 (d, J = 8,6 Hz, 8H), 6,97 (d, J = 8,9 Hz, 8H), 1,28 (s, 36H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 153,11, 148,82, 142,33, 140,75, 132,89, 130,21, 129,01, 128,44, 126,87, 126,32, 126,14, 124,51, 123,85, 122,72, 121,54, 111,88, 110,24, 110,06, 106,08, 34,28, 31,42.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₇₆H₆₈N₈O₄ [M+H]⁺: 1156,5363; znaleziono: 1156,5369.

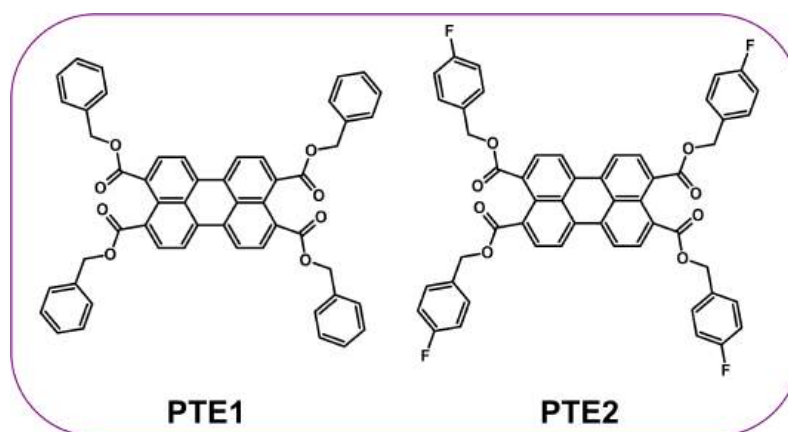
4.13. Synteza perylenotetraestrów

4.13.1. Synteza związków PTE1 i PTE2

Ogólna procedura syntezy [189]

W kolbie kulistej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną i bubbler, przepuszczający argon, umieszczono 3,95 g dibezwodnika kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (10,00 mmol), 1,23 g 4-dimetyloaminopirydyny (10,00 mmol), 2,65 g 18-korona-6 (10,00 mmol), oraz 50,00 mmol odpowiedniego chlorku (dla **PTE1** – chlorku benzylu, dla **PTE2** – chlorku *p*-fluorobenzylu) oraz niewielką ilość wody destylowanej (ok. 5 ml) i 75 ml DMF. Włączono mieszanie, aby uzyskać homogeniczną mieszaninę. Następnie do kolby dodano 13,85 g węgla potasu (100,00 mmol). Całość nasycono argonem

i ogrzano do temperatury 80 °C. Po 3 godzinach dodano drugą porcję chlorku (50,00 mmol) benzylu/*p*-fluorobenzylu (w zależności od syntezowanej pochodnej) i kontynuowano mieszanie z grzaniem przez kolejne 5 godzin. Po tym czasie zakończono reakcję i schłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury otoczenia. Całość przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto 40 ml DMF, zaś do przesączu dodano mieszaninę wody destylowanej z etanolem (300 ml, 1:1 v/v). Produkt zaczął strącać się w postaci ciemnożółtego ciała stałego. Po 30 minutach produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyto etanolem (2 x 50 ml). Powstały produkt suszono pod próżnią, uzyskując odpowiednio **PTE1** lub **PTE2**.



3,4,9,10-perylenotetrakarboksylan tetrabenzylowy (PTE1)

W każdym etapie użyto 5,78 ml chlorku benzylu.

Otrzymano 6,01 g produktu w postaci ciemnożółtego ciała stałego (wydajność = 76%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,05 (d, $J = 7,7$, 4H), 7,95 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H), 7,47 (d, $J = 7,7$ Hz, 8H), 7,38 – 7,30 (m, 12H), 5,34 (s, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 191,63, 167,07, 134,80, 131,45, 129,38, 128,69, 127,72, 127,65, 127,55, 127,28, 120,24, 66,08.

Dane zgodne z literaturowymi.

3,4,9,10-perylenotetrakarboksylan tetra(*p*-fluorobenzylowy) (PTE2)

W każdym etapie użyto 6,00 ml chlorku *p*-fluorobenzylu.

Otrzymano 6,23 g produktu w postaci żółto-pomarańczowego ciała stałego (wydajność = 72%).

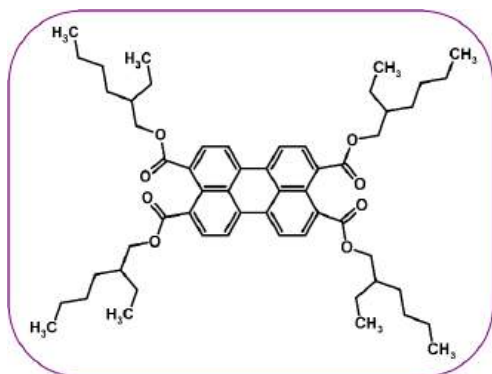
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,16 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,98 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H), 7,48 – 7,39 (m, 8H), 7,06 (t, $J = 8,1$ Hz, 8H), 5,27 (s, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 168,22, 164,13, 161,68, 133,16, 131,60, 131,57, 130,75, 130,58, 130,50, 129,98, 129,08, 128,81, 121,60, 115,81, 115,60, 66,51.

Produkt **PTE2** nieopisany w literaturze.

4.13.2. Synteza związku **PTE3**

Przepis literaturowy [192]



W kolbie kulistej okrągłodennej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną, jak również bubbler do przepuszczania argonu, umieszczono 10,00 g PTCDA (25,49 mmol), 7,60 g wodorotlenku potasu (135,46 mmol) oraz 150 ml wody destylowanej. Całość ogrzano do temperatury 70 °C i mieszano przez 30 minut. Otrzymany roztwór przefiltrowano, sprawdzając jego pH za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego (pH powinno mieścić się w przedziale 8–9, w przypadku zbyt wysokiej wartości pH należy dodać do filtratu niewielką ilość 1-molowego roztworu kwasu solnego). Filtrat przeniesiono do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml (zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną oraz bubbler umożliwiający stały przepływ argonu), następnie dodano do niego 4 g Aliquotu 336 (9,90 mmol) oraz 2,28 g jodku potasu (13,73 mmol). Całość mieszano przez 10 minut w temperaturze pokojowej, kolejno dodano 25 g bromku 2-etyloheksylu (129,45 mmol). Mieszaninę doprowadzono do wrzenia. Reakcję prowadzono przez 20 godzin, następnie dodano do niej drugą porcję bromku 2-etyloheksylu (25,00 g, 129,45 mmol) i mieszano w temperaturze wrzenia przez kolejne 8 godzin. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną schłodzono do temperatury pokojowej i wykonano trzykrotną ekstrakcję z użyciem chloroformu (3 x 100 ml) oraz nasyconego wodnego roztworu chlorku sodu (3 x 100 ml). Frakcję wodną odrzucono, zaś frakcje organiczne połączono, suszono za pomocą bezwodnego MgSO₄, a lotne rozpuszczalniki odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Finalnie produkt strącono za pomocą metanolu (150 ml), a następnie przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono pod próżnią przez 4 godziny. **PTE3** otrzymano w postaci pomarańczowo-czerwonego lepkiego ciała stałego z wydajnością 38% (8,50 g).

Racemiczny 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylan tetra(2-etyloheksylu) (PTE3)

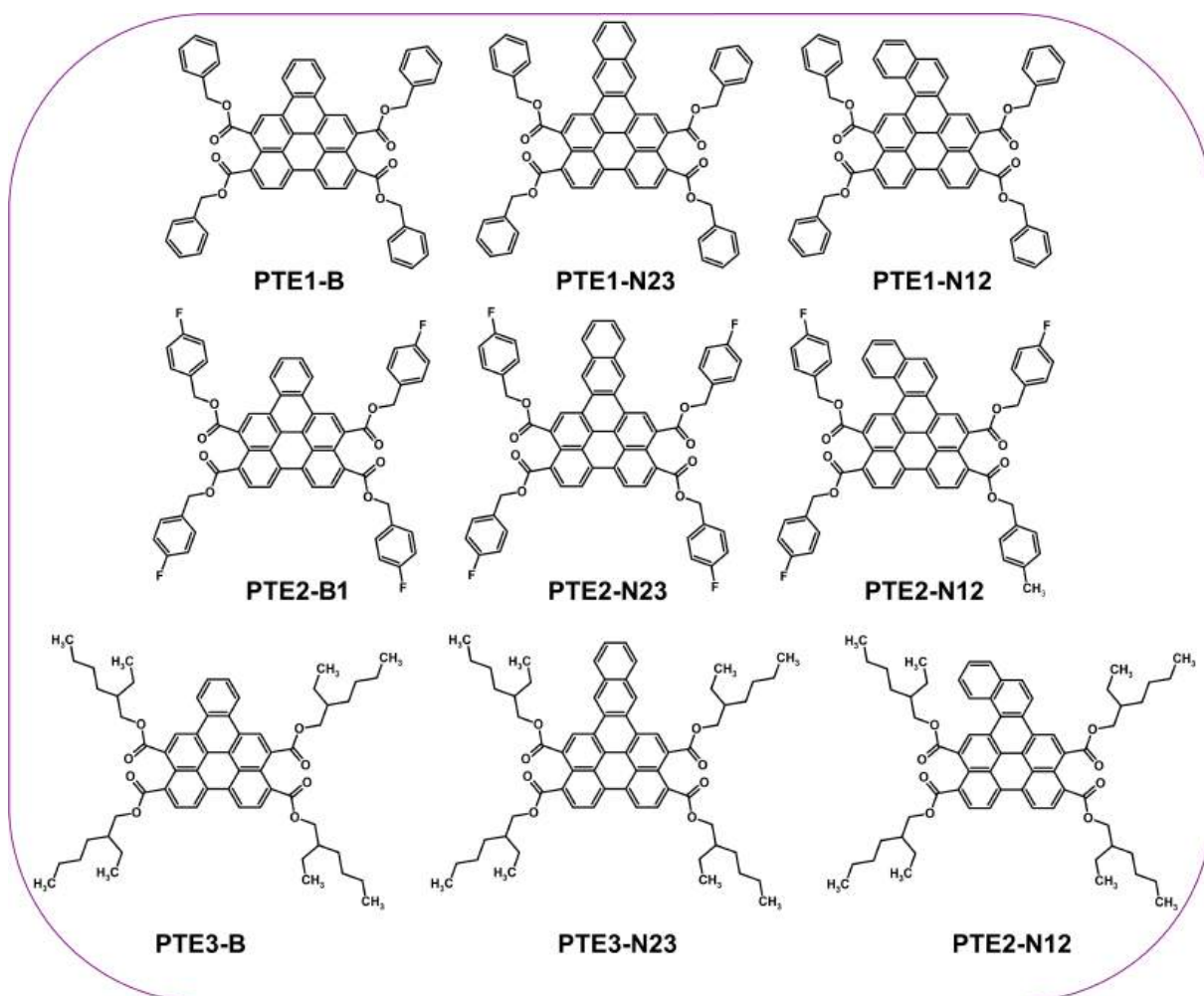
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,01 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 7,88 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H), 4,34 – 4,24 (m, 8H), 1,85 – 1,77 (m, 4H), 1,56 – 1,35 (m, 32H), 1,00 (t, $J = 7,4$ Hz, 12H), 0,94 (t, $J = 6,8$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 168,41, 132,28, 130,13, 129,69, 128,45, 128,30, 120,94, 67,62, 38,69, 30,32, 28,83, 23,73, 22,86, 13,90, 10,81.

HRMS (EI): obliczono dla $\text{C}_{56}\text{H}_{76}\text{O}_8\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 899,5438, znaleziono: 899,5435.

4.14. Cykloaddycja arynów do perylenotetrakarboksylanów PTE1, PTE2 i PTE3**Ogólna procedura cykloaddycji**

Syntezę wykonano analogicznie jak w przypadku niepodstawionych pochodnych perylenu. Prekursor benzynu stanowił triflat 2-(trimetylosililo)fenylu, 2,3-naftynu – triflat 3-(trimetylosililo)-2-naftylu, zaś 1,2-naftynu – triflat 1-(trimetylosililo)-2-naftylu. W kolbie szklanej o pojemności 30 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, umieszczono każdorazowo 0,5 mmol **PTE**, 0,304 g fluorku cezu (2,00 mmol) oraz 10 ml mieszaniny 1,2-dimetoksyetanu ze stopionym sukcyronitrylem. Kolbę zamknięto gumowym septum i intensywnie argonowano (za pomocą igły przepuszczającej argon) jej zawartość przez 15 minut. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60 °C, a następnie wkroplono za pomocą strzykawki 2,00 mmol prekursora arynu (odpowiednio: 0,49 ml prekursora benzynu lub 0,70 g prekursora 2,3-naftynu lub 0,70 g prekursora 1,2-naftynu). W przypadku zastosowania prekursorów 1,2-naftynu oraz 2,3-naftynu związki rozpuszczono uprzednio w 2 ml DME. Całość mieszało w zadanej temperaturze przez 24 h. Wydzielanie produktów w formie czystej było zależne od zastosowanego dienu. Poniżej podano szczegóły związane z oczyszczaniem i wydzielaniem π -rozbudowanych pochodnych **PTE1**, **PTE2** i **PTE3**. Uzyskano produkty przedstawione poniżej.



Pochodne PTE1 i PTE2 – wydzielanie

Produkty strąciły się w kolbach reakcyjnych. Oczyszczanie polegało na odsączeniu strąconych osadów na lejku ze spiekim szklanym G4 i przemyciu ich wodą destylowaną (3 x 10 ml), metanolem (2 x 10 ml) i finalnie 5 ml eteru dietylowego. Surowe produkty krystalizowano w typowy sposób z toluenu.

Nafto[ghi]perylene-4,5,10,11-tetrakarboksylan tetrabenzylowy (PTE1-B)

Do reakcji zastosowano 0,394 g pochodnej PTE1.

Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 75% (0,324 g).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,90 (s, 2H), 8,67 – 8,59 (m, 2H), 8,54 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 8,23 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,77 (dd, $J = 6,0, 2,7$ Hz, 2H), 7,56 (t, $J = 8,2$ Hz, 8H), 7,47 – 7,41 (m, 8H), 7,41 – 7,32 (m, 4H), 5,43 (s, 4H), 5,41 (s, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 168,60, 168,57, 136,10, 132,51, 129,55, 129,53, 128,81, 128,72, 128,70, 128,51, 128,50, 128,21, 127,28, 127,19, 126,85, 126,57, 123,94, 123,83, 122,13, 67,42.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₅₈H₃₉O₈ [M+H]⁺: 863,2639; znaleziono: 863.2641.

Produkt **PTE1-B** nieopisany w literaturze.

Antraceno[ghi]peryleno-7,8,13,14-tetrakarboksylan tetrabenzylowy (PTE1-N23)

Do reakcji zastosowano 0,394 g pochodnej **PTE1**.

Otrzymano produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 75% (0,333 g).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9,34 (s, 2H), 9,26 (s, 2H), 8,66 (d, J = 7,7 Hz, 2H), 8,32 (d, J = 7,3 Hz, 2H), 8,19 (s, 2H), 7,71 (s, 2H), 7,57 – 7,48 (m, 8H), 7,46 – 7,32 (m, 10H), 7,18 (s, 2H), 5,46 (s, 4H), 5,40 (s, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168,69, 168,55, 135,99, 135,92, 132,75, 132,20, 129,82, 129,62, 129,49, 128,78, 128,73, 128,64, 128,53, 128,46, 127,56, 127,21, 126,93, 126,64, 124,42, 123,07, 121,98, 67,39, 67,33.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₂H₄₁O₈ [M+H]⁺: 913,2796; znaleziono: 913,2788.

Produkt **PTE1-N23** nieopisany w literaturze.

Fenantro[ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylan tetrabenzylowy (PTE1-N12)

Do reakcji zastosowano 0,394 g pochodnej **PTE1**.

Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 65% (0,297 g).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9,75 (s, 1H), 9,58 (s, 1H), 9,15 – 9,08 (m, 1H), 9,05 (dd, J = 8,2, 5,0 Hz, 2H), 8,93 (d, J = 9,2 Hz, 1H), 8,57 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 8,52 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 8,25 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 8,18 (d, J = 5,1 Hz, 1H), 7,80 (d, J = 9,2 Hz, 2H), 7,57 – 7,46 (m, 8H), 7,46 – 7,33 (m, 12H), 5,45 (s, 4H), 5,42 (s, 2H), 5,37 (s, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168,60, 168,05, 136,07, 136,04, 135,95, 135,93, 133,37, 132,60, 132,20, 132,18, 129,48, 129,47, 129,33, 129,29, 129,22, 129,09, 128,79, 128,76, 128,69, 128,53, 128,50, 128,47, 128,25, 128,19, 128,06, 127,67, 127,52, 127,22, 126,93, 126,77, 126,61, 126,55, 125,95, 125,53, 124,02, 123,29, 122,20, 122,02, 121,10, 67,41, 67,39, 67,35, 67,13.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₂H₄₁O₈ [M+H]⁺: 913,2796; znaleziono: 913,2791.

Produkt **PTE1-N12** nieopisany w literaturze.

Nafto[ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylan tetra(*p*-fluorobenzylowy) (PTE2-B1)

Do reakcji zastosowano 0,430 g pochodnej **PTE2**.

Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 65% (0,297 g).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 333K) δ 9,87 (s, 4H), 9,24 – 9,16 (m, 4H), 8,06 (dd, J = 6,3, 3,3 Hz, 4H), 7,54 (dd, J = 8,6, 5,5 Hz, 8H), 7,17 – 7,03 (m, 8H), 5,54 (s, 8H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 333K) δ 168,44, 167,78, 162,63, 136,42, 131,93, 131,91, 131,72, 130,97, 130,70, 129,96, 129,54, 129,33, 128,56, 127,35, 126,16, 124,84, 122,38, 120,39, 114,88, 66,89, 66,70.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₅₈H₃₄F₄O₈ [M+H]⁺: 934,2190; znaleziono: 934,2186.

Produkt **PTE2-B1** nieopisany w literaturze.

Antraceno[ghi]peryleno-7,8,13,14-tetrakarboksylan tetra(*p*-fluorobenzylowy) (PTE2-N23)

Do reakcji zastosowano 0,430 g pochodnej **PTE2**.

Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 61% (0,300 g).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 333K) δ 9,62 (s, 2H), 9,52 (s, 2H), 8,86 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 8,42 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,31 (dd, J = 6,3, 3,4 Hz, 2H), 7,76 (dd, J = 6,5, 3,5 Hz, 2H), 7,58 – 7,48 (m, 8H), 7,15 – 7,07 (m, 8H), 5,44 (s, 4H), 5,39 (s, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 333K) δ 168,42, 167,66, 162,39, 134,20, 132,06, 131,92, 131,88, 131,72, 130,82, 129,65, 129,54, 129,43, 129,31, 128,95, 126,60, 126,16, 122,32, 119,73, 114,87, 66,58.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₆₂H₃₆F₄O₈ [M+H]⁺: 984,2346; znaleziono: 984,2345.

Produkt **PTE2-N23** nieopisany w literaturze.

Fenantro[ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylan tetra(*p*-fluorobenzylowy) (PTE2-N12)

Do reakcji zastosowano 0,430 g pochodnej **PTE2**.

Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 58% (0,285 g).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 333K) δ 9,42 (s, 1H), 9,29 (s, 1H), 8,86 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 8,81 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 8,69 (d, J = 8,9 Hz, 1H), 8,44 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 8,32 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 8,13 (d, J = 8,9 Hz, 1H), 8,09 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,75 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 7,75 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 7,66 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 7,60 – 7,51 (m, 4H), 7,51 – 7,39 (m, 4H), 7,19 – 7,02 (m, 8H), 5,42 (s, 4H), 5,36 (s, 2H), 5,31 (s, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 333K) δ 168,42, 167,94, 164,30, 161,84, 133,56, 132,66, 132,31, 130,95, 130,65, 130,63, 130,57, 130,55, 130,22, 130,14, 129,47, 129,41, 129,22, 129,01, 128,62, 128,04, 127,78, 127,60, 127,35, 126,98, 126,76, 126,62, 126,06, 125,68, 124,11,

123,36, 122,12, 122,03, 121,53, 121,00, 115,87, 115,83, 115,76, 115,66, 115,61, 115,54, 66,70, 66,53.

HRMS (ESI): m/z obliczono dla $C_{62}H_{36}F_4O_8$ $[M+H]^+$: 984,2346; znaleziono: 984,2345.

Produkt **PTE2-N12** nieopisany w literaturze.

Pochodne PTE3 – wydzielanie

Ekstrakcja w układzie chlorek metylenu – woda destylowana (po 50 ml), następnie chromatografia kolumnowa (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma zależna od otrzymanej pochodnej – szczegóły podano poniżej).

Nafto[ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylan tetra(2-etyloheksylu) (PTE3-B)

Eluent: chlorek metylenu : heksan (10:1 v/v).

Do reakcji zastosowano 0,439 g tetraestru **PTE3**.

Otrzymano produkt w postaci żółtego lepkiego ciała stałego z wydajnością 64% (0,304 g).

Produkt w postaci lepkiego żółtego ciała stałego otrzymano z wydajnością 64%.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9,46 (s, 2H), 9,05 (dd, $J = 6,4, 3,3$ Hz, 2H), 8,99 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 8,44 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 8,02 (dd, $J = 6,3, 3,2$ Hz, 2H), 4,38 (dd, $J = 9,3, 6,1$ Hz, 8H), 1,87 (m, 4H), 1,55 – 1,34 (m, 32H), 1,02 (m, 12H), 0,93 (dd, $J = 1,0, 7,0$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 169,32, 169,15, 132,53, 130,15, 130,05, 129,29, 128,82, 128,36, 127,36, 126,98, 126,83, 126,54, 124,05, 123,90, 122,34, 77,16, 68,61, 39,37, 31,01, 29,55, 24,41, 23,54, 14,68, 11,51.

HRMS (EI): obliczono dla: $C_{62}H_{78}O_8$ $[M^+]$: 950,5697, znaleziono: 950,5728.

Antraceno[ghi]peryleno-7,8,13,14-tetrakarboksylan tetra(2-etyloheksylu) (PTE3-N23)

Eluent: chlorek metylenu

Do reakcji zastosowano 0,439 g tetraestru **PTE3**.

Produkt w postaci pomarańczowego lepkiego ciała stałego otrzymano z wydajnością 55% (0,275 g).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9,52 (s, 2H), 9,47 (s, 2H), 8,86 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 8,38 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 8,31 (dd, $J = 6,3, 3,2$ Hz, 2H), 7,75 (dd, $J = 6,4, 3,1$ Hz, 2H), 4,42 – 4,34 (m, 8H), 1,92 – 1,83 (m, 4H), 1,53 – 1,36 (m, 32H), 1,02 (dd, $J = 14,7, 7,4$ Hz, 12H), 0,94 (m, 12H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 168,78, 168,74, 132,46, 132,09, 129,90, 129,88, 129,20, 128,44, 127,50, 127,04, 126,91, 126,81, 126,71, 126,69, 124,27, 122,83, 121,76, 68,28, 68,03,

38,92, 38,84, 30,65, 30,54, 29,72, 29,05, 24,04, 23,94, 23,17, 23,09, 14,17, 14,14, 11,15, 11,06.

HRMS (EI): obliczono dla: $C_{66}H_{80}O_8$ [M^+]: 1000,5853, znaleziono: 1000,5920.

Fenantro[ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylan tetra(2-etyloheksylu) (PTE3-N12)

Eluent: chlorek metylenu : heksan (7:1 v/v),

Do reakcji zastosowano 0,439 g tetraestru **PTE3**.

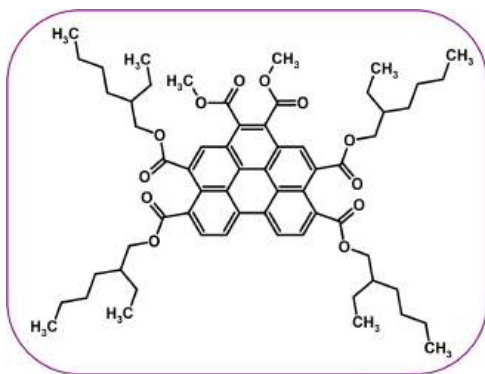
Otrzymano produkt w postaci lepkiego żółtego ciała stałego z wydajnością 53% (0,265 g).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9,66 (s, 1H), 9,54 (s, 1H), 9,10 (t, $J = 8,9$ Hz, 3H), 8,94 (d, $J = 9,3$ Hz, 1H), 8,56 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,49 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,29 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H), 8,24 – 8,19 (m, 1H), 7,85 – 7,78 (m, 2H), 4,46 – 4,34 (m, 8H), 1,92 – 1,80 (m, 4H), 1,59 – 1,38 (m, 32H), 1,07 – 0,92 (m, 24H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 168,86, 168,82, 168,35, 133,28, 132,07, 132,06, 131,94, 129,83, 129,78, 129,59, 129,40, 129,35, 129,15, 128,89, 128,76, 128,37, 128,03, 127,58, 127,41, 127,02, 126,85, 126,74, 126,66, 126,60, 126,59, 126,52, 125,82, 125,50, 124,01, 123,29, 121,96, 121,86, 120,90, 68,28, 68,08, 68,05, 67,60, 39,07, 39,01, 38,94, 38,91, 30,71, 30,67, 30,65, 30,57, 29,16, 29,13, 29,11, 29,07, 24,05, 24,02, 23,97, 23,17, 23,14, 23,11, 23,06, 14,19, 14,17, 14,16, 14,13, 11,23, 11,15, 11,12, 11,08.

HRMS (EI): obliczono dla: $C_{66}H_{80}O_8$ [M^+]: 1000,5853; znaleziono: 1000,5920.

4.15. Cykloaddycja acetylenodikarboksylanu dimetylu do PTE3



W reaktorze stalowym odpornym na nadciśnienie umieszczono 0,439 g (0,5 mmol) tetraestru **PTE3** oraz 0,31 ml acetylenodikarboksylanu dimetylu (2,5 mmol) oraz 2,5 ml *p*-cymenu. Mieszaninę nasycono argonem, reaktor zamknięto i ogrzano do temperatury 185 °C. Po osiągnięciu zadanej temperatury reakcję prowadzono przez 12 h. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do

temperatury otoczenia, przeprowadzono proces wydzielenia/oczyszczania produktu, stosując gradientową chromatografię kolumnową (faza stacjonarna: żel krzemionkowy, faza ruchoma: chlorek metylenu : heksan (5:2 v/v, następnie 5:1 v/v). Produkt suszono pod próżnią przez 12 godzin, uzyskując ostatecznie **PTE3-A** w postaci żółtego lepkiego ciała stałego. Wydajność reakcji wynosi 53% (0,270 g).

4,9,10-tetra[(2-etyloheksyloksy)karbonylo]-1',2'-(metoksykarbonylo)benzo[ghi]perylen (PTE3-A)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9,23 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 9,08 (s, 2H), 8,61 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 4,68 (s, 6H), 4,47 – 4,32 (m, 8H), 1,87 (m, 4H), 1,63 – 1,33 (m, 34H), 1,03 (dd, J = 16,9, 7,5 Hz, 12H), 0,94 (t, J = 6,2 Hz, 12H).

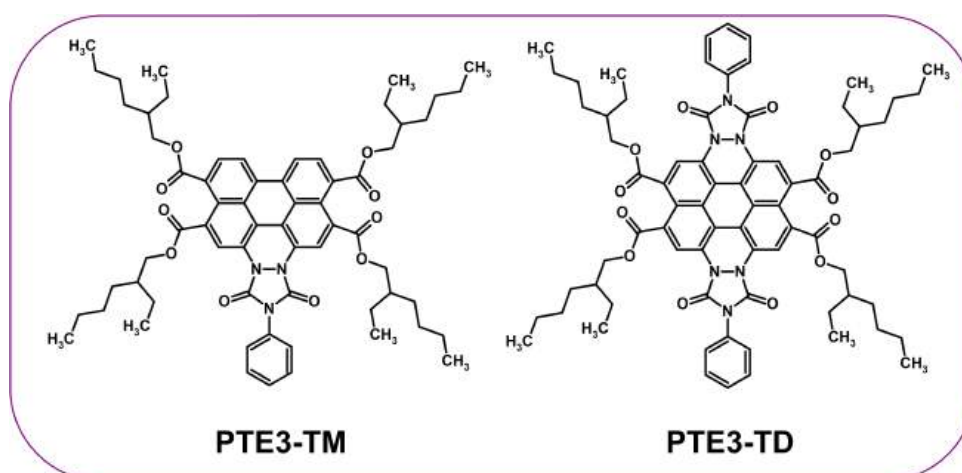
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 168,16, 166,57, 166,43, 136,18, 133,88, 132,10, 131,91, 131,76, 128,44, 128,53, 126,06, 123,62, 122,40, 117,99, 69,01, 52,00, 39,65, 31,08, 29,77, 24,22, 23,41, 13,91, 11,56.

HRMS (EI): obliczono dla: C₆₂H₈₀O₁₂ [M⁺]: 1016,5650; znaleziono: 1016,5662.

Produkt **PTE3-A** nieopisany w literaturze.

4.16. Cykloaddycja *N*-fenylotriazolinodionu do PTE3**Zmodyfikowany przepis literaturowy [117]**

Do kolby kulistej dwuszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną, wprowadzono 0,438 g **PTE1** (0,5 mmol) i 50 ml ksylenu (mieszaniny izomerów). Całość doprowadzono do wrzenia i stopniowo dodano 0,350 g *N*-fenylo-1,2,4-triazolino-3,5-dionu (PTAD) (2,00 mmole). Reakcję monitorowano za pomocą techniki TLC, sprawdzając co 30 minut stopień przereagowania PTAD i powstawania dwóch produktów reakcji. Gdy trzy kolejne analizy TLC nie różniły się wynikiem, reakcję zakończono. Mieszaninę schłodzono do temperatury otoczenia i poddano rozdzielaniu za pomocą cieczonej chromatografii kolumnowej. Najpierw oddzielono produkty od reszty nieprzereagowanego tetraestru (faza stacjonarna: obojętny tlenek glinu, faza ruchoma: chlorek metylenu). Po zebraniu z kolumny mieszaniny mono- i dicykloadduktu rozpuszczalnik odparowano i powtórzono rozdzielanie produktów, zmieniając fazę ruchomą na mieszaninę heksanu z octanem etylu (10:1 v/v, następnie stopniowe zwiększanie ilości octanu etylu tj. 10:3, 2:1, aż ostatecznie resztę dicykloadduktu wymyło z kolumny za pomocą samego octanu etylu). Zebrane frakcje monocykloadduktu i dicykloadduktu połączono w oddzielnych kolbach, a rozpuszczalniki odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Produkty suszono pod próżnią przez 2 godziny. Poniżej przedstawiono struktury otrzymanych produktów i opisy spektroskopowe.



1,6,7,12-tetra[(2-etyloheksyloksy)karbonylo]-3,4-diaza-3,4-(1,3-dioksa-2-azafenylopropano-1,3-dylo)benzo[ghi]perylen (PTE3-TM)

Produkt w postaci lepkiego ciemnofioletowego ciała stałego otrzymano z wydajnością 20% (0,105 g).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8,79 (s, 2H), 7,72 (dd, $J = 8,4, 1,0$ Hz, 2H), 7,59 (dd, $J = 8,20, 7,9$ Hz, 4H), 7,54 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,48 – 7,44 (m, 1H), 4,25 – 4,15 (m, 8H), 1,83 – 1,74 (m, 4H), 1,54 – 1,33 (m, 32H), 0,96 (d, $J = 7,5$ Hz, 12H), 0,93 (s, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 167,95, 167,57, 143,54, 132,16, 131,82, 130,75, 130,71, 130,42, 129,51, 128,91, 128,58, 127,26, 126,42, 125,53, 121,69, 117,93, 114,64, 77,16, 68,31, 67,92, 38,50, 30,22, 29,58, 29,50, 28,78, 23,63, 23,57, 22,93, 22,49, 13,99, 10,72.

HRMS (EI): obliczono dla $\text{C}_{64}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{O}_{10}$ [M^+]: 1049,5765, znaleziono: 1049,5970.

Związek **PTE3-TM** nieopisany w literaturze.

1,6,7,12-tetra[(2-etyloheksyloksy)karbonylo]-3,4,9,10-tetraaza-3,4,9,10-bis(1,3-dioksa-2-azafenylopropano-1,3-dylo)koronen (PTE3-TD)

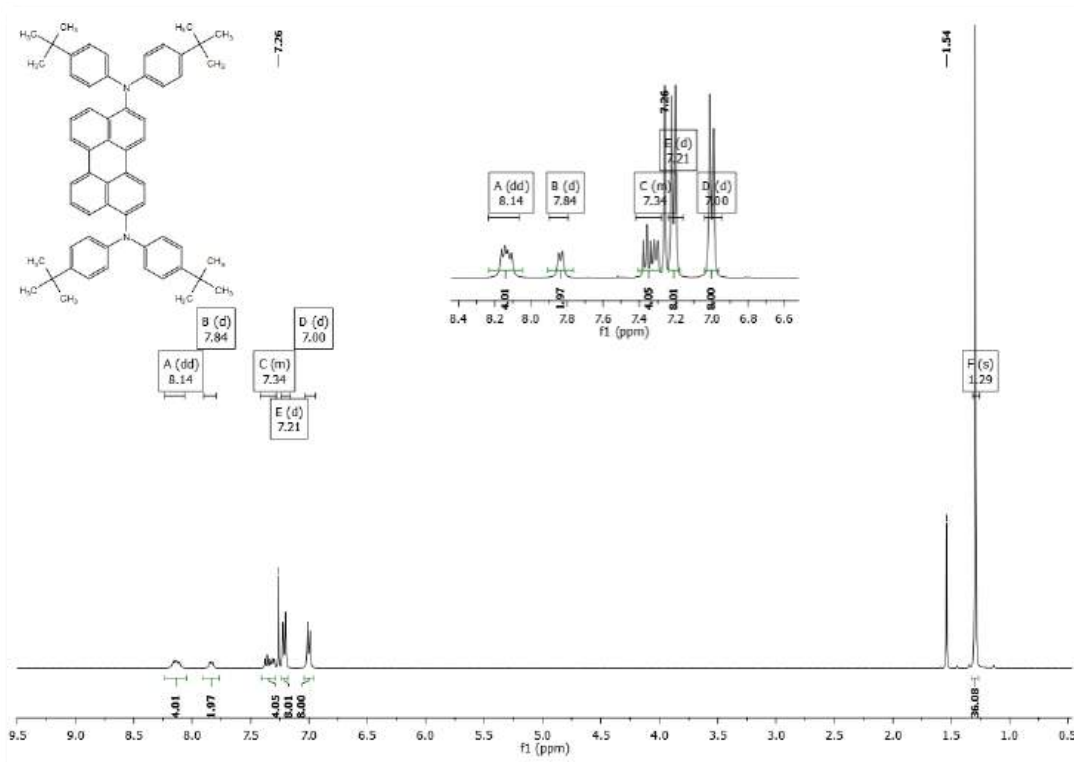
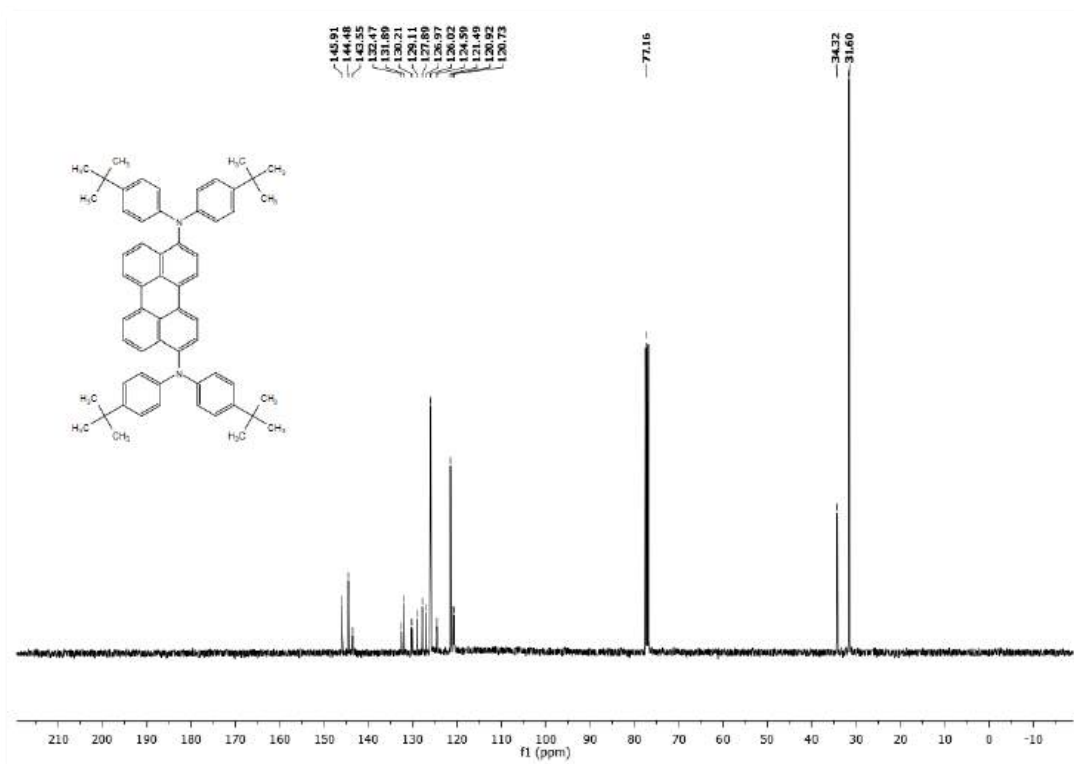
Produkt w postaci lepkiego niebieskiego ciała stałego otrzymano z wydajnością 60% (0,367 g).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,69 (s, 4H), 7,67 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,55 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 7,48 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 4,31 – 4,06 (m, 8H), 1,74 (dd, $J = 12,0, 5,9$ Hz, 4H), 1,52 – 1,41 (m, 8H), 1,42 – 1,25 (m, 24H), 0,98 – 0,87 (m, 24H).

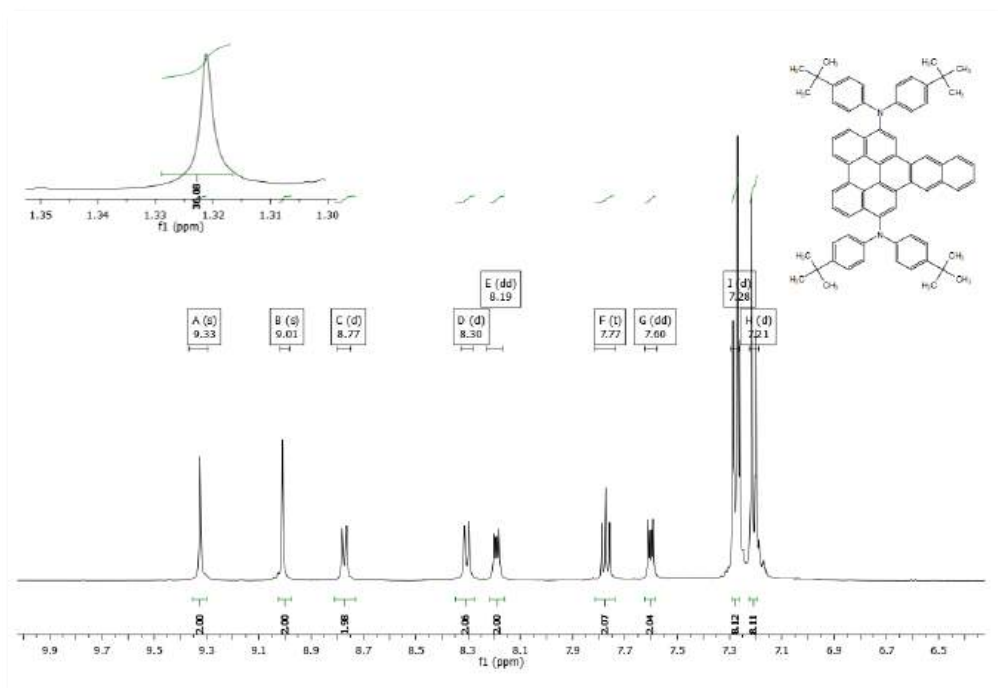
$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 167,17, 143,75, 132,98, 131,46, 130,89, 129,09, 128,81, 126,62, 122,71, 117,96, 114,71, 68,69, 38,53, 30,31, 28,95, 23,64, 23,15, 14,22, 10,81.

HRMS (EI): obliczono dla $C_{72}H_{82}N_6O_{12}$ [M^+]: 1222,5991, znaleziono: 1222,6423.

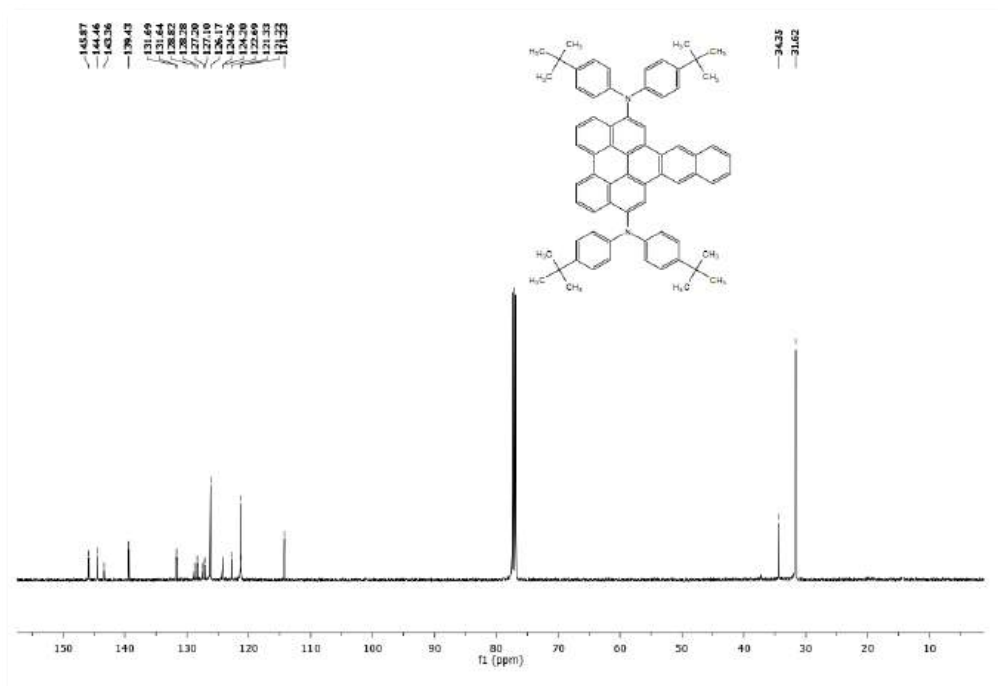
Związek **PTE3-TD** nieopisany w literaturze.

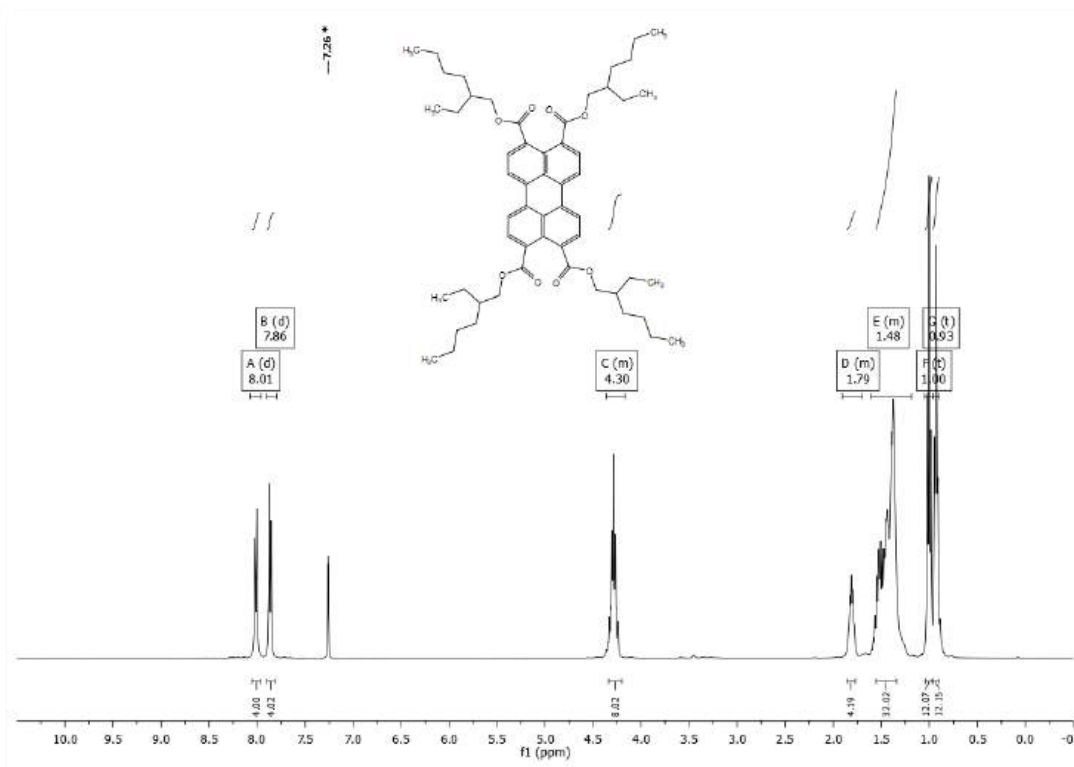
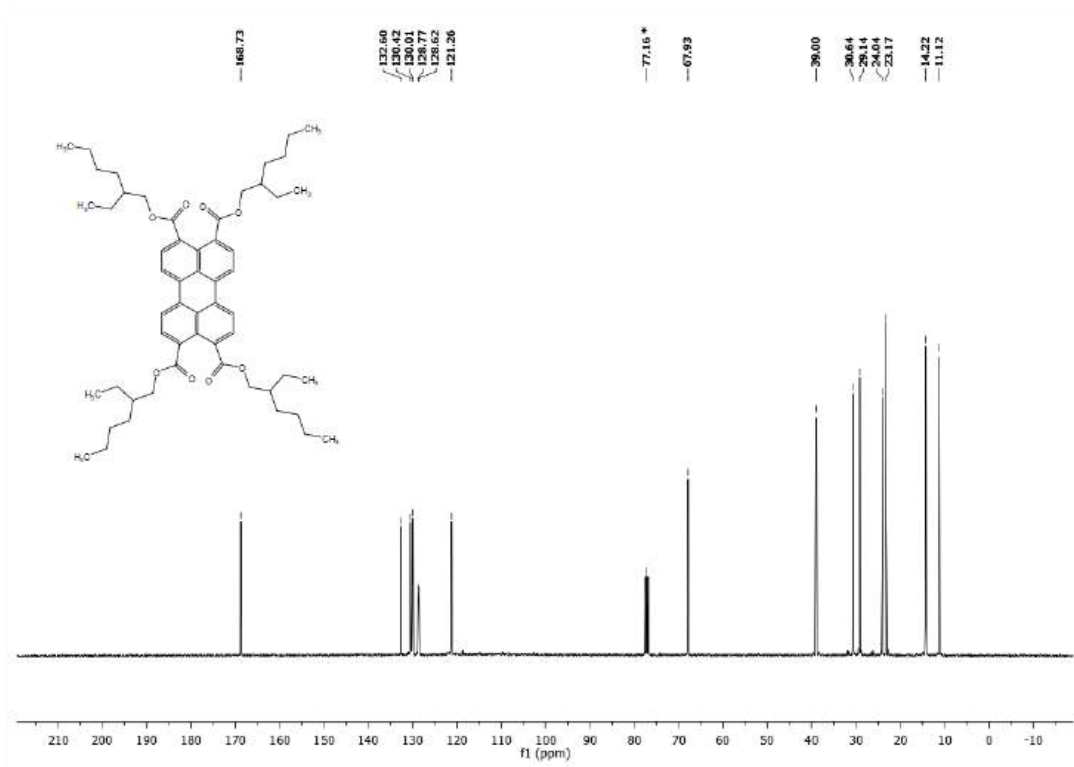
4.17. Przykładowe widma ^1H i ^{13}C NMRWidmo ^1H NMR 3,10-bis[di(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]perylenu (DAP1)Widmo ^{13}C NMR 3,10-bis[di(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]perylenu (DAP1)

Widmo ^1H NMR 3,10-bis[di(*p-tert*-butylofenylo)amino]antraceno[*ghi*]perylenu
(DAP1-N23)

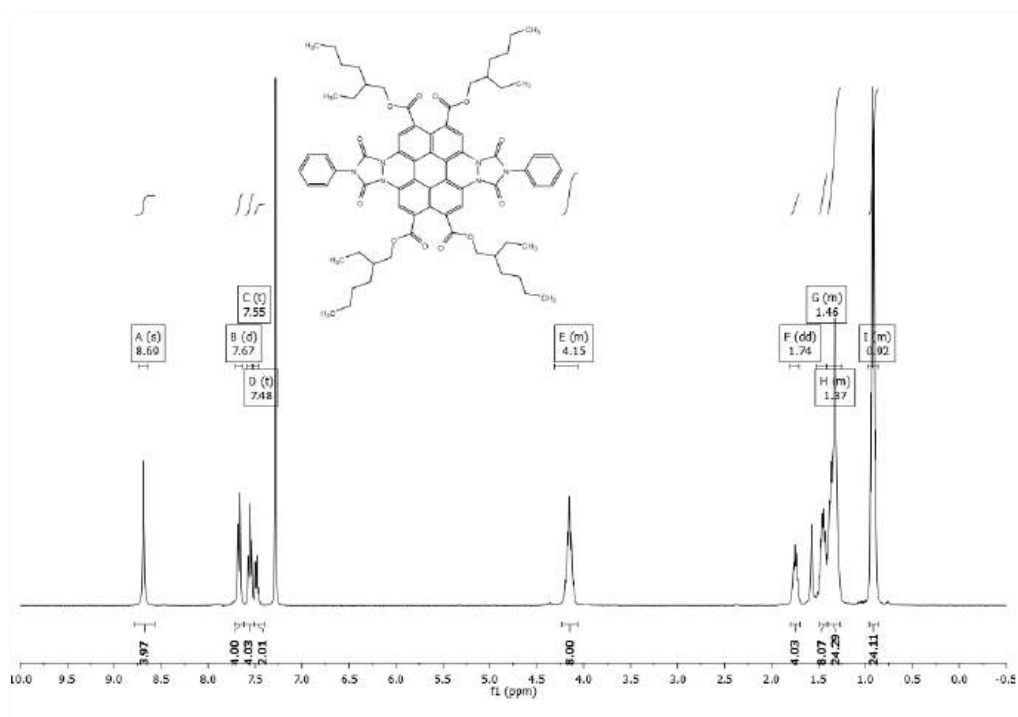


Widmo ^{13}C NMR 3,10-bis[di(*p-tert*-butylofenylo)amino]antraceno[*ghi*]perylenu
(DAP1-N23)

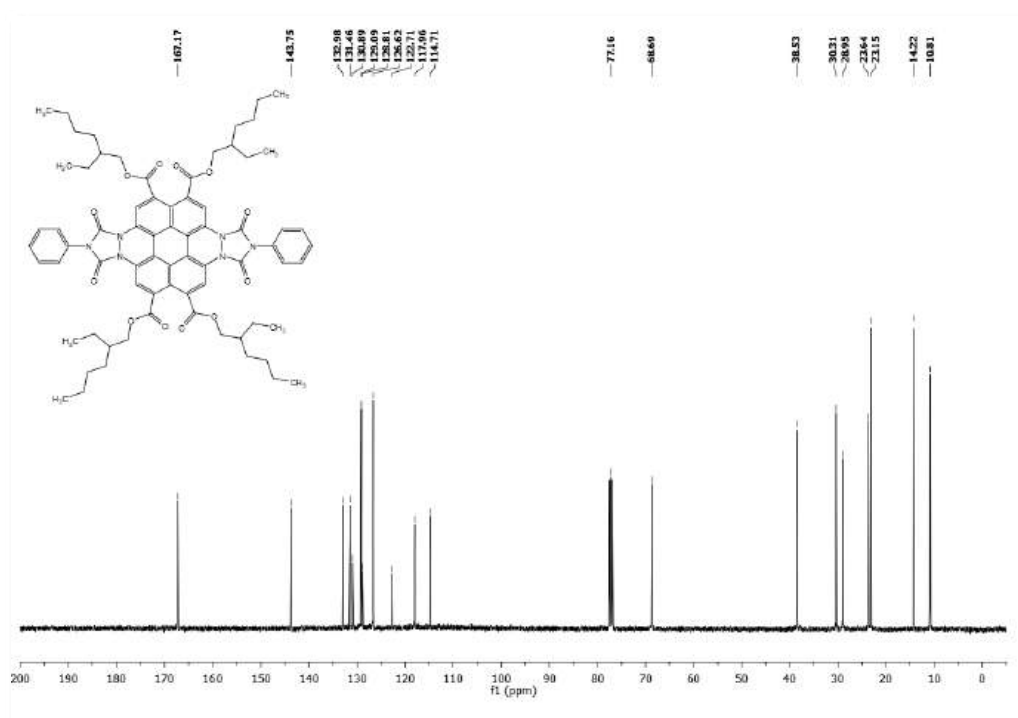


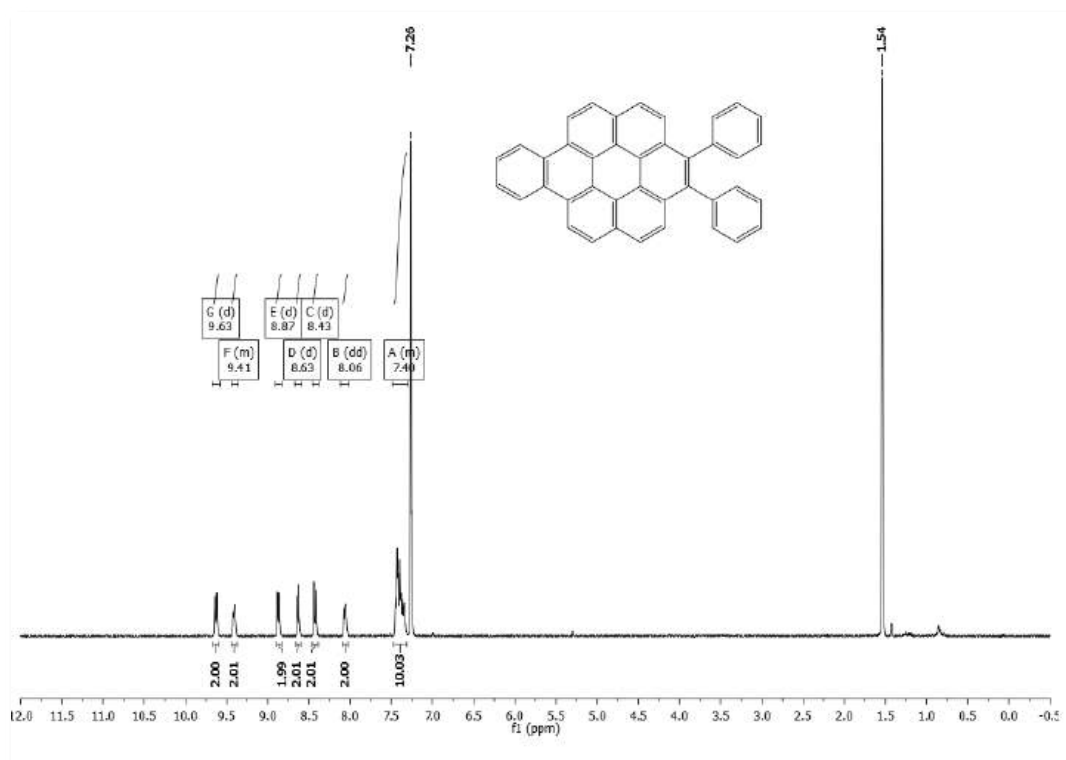
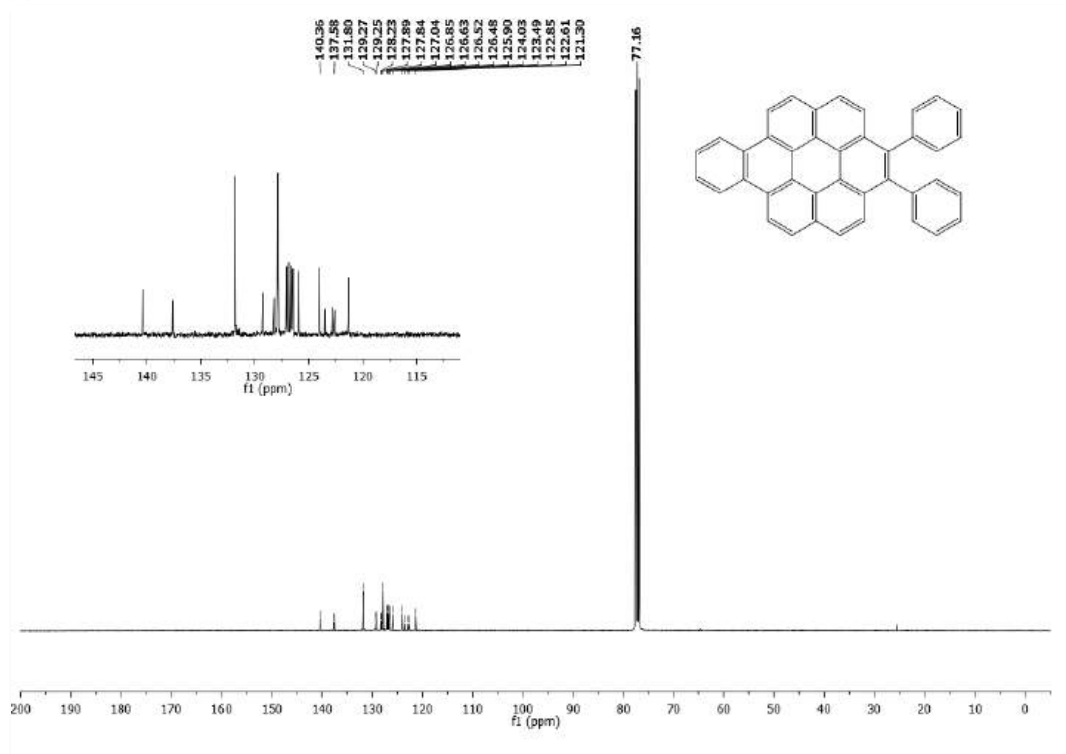
Widmo ^1H NMR 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylation tetra(2-etyloheksylu) (PTE3)Widmo ^{13}C NMR 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylation tetra(2-etyloheksylu) (PTE3)

Widmo ^1H NMR 1,6,7,12-tetra[(2-etyloheksyloksy)karbonylo]-3,4,9,10-tetraaza-3,4,9,10-bis(1,3-dioksa-2-azafenylopropano-1,3-diylo)koronenu (PTE3-TD)



Widmo ^{13}C NMR 1,6,7,12-tetra[(2-etyloheksyloksy)karbonylo]-3,4,9,10-tetraaza-3,4,9,10-bis(1,3-dioksa-2-azafenylopropano-1,3-diylo)koronenu (PTE3-TD)



Widmo ^1H NMR 1,2-difenylobenzo[1,2-*j*]koronenu (BK1)Widmo ^{13}C NMR 1,2-difenylobenzo[1,2-*j*]koronenu (BK1)

Podsumowanie i wnioski

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było ukazanie potencjału zastosowania reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera do perylenu oraz jego pochodnych jako użytecznego „narzędzia syntetycznego” w strategii APEX (ang. *annulative π -extension*).

Wnioski szczegółowe wypływające z mojej dysertacji przedstawiają się następująco:

1. Opracowano innowacyjne rozwiązania, gdy chodzi o generowanie *in situ* aryńców (benzynu, 1,2-naftynu, 2,3-naftynu) z odpowiednich triflatów w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera do wnęki perylenu, uzyskując znacznie lepsze rezultaty od opisanych wcześniej w literaturze. Do tej pory znana była tylko jedna metoda generowania benzynu z triflatu w reakcji cykloaddycji do perylenu – w obecności TBAF (20 eq.). Wydajność reakcji wynosiła 45% [90]. Udało się zwiększyć ten wynik \pm dwukrotnie. Dodatkowo testowano układy, w których źródła jonów fluorkowych stanowiły m.in. CsF, mieszanina TBAF/KF, KF + 18-korona-6. We wszystkich metodach nieprzereagowany perylen odzyskuje się poprzez sublimację próżniową i poddaje recyklingowi. Opracowane rozwiązania opatentowano:
 - a) patent PL238684B1 pt. „*Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny*, A. Kurpanik (50%), S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, J. Łucka);
 - b) patent nr PL238681B1 pt. „*Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny*” (A. Kurpanik (65%), S. Krompiec, J Łucka)).
 - c) patent PL238682B1 pt. „*Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny*” (A. Kurpanik (50%), S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, J. Łucka).
2. Niezwykle efektywne okazało się zastosowanie mieszaniny 1,2-dimetoksyetanu z sukcyronitrylem (zamiast standardowego układu THF z acetonitrylem) jako rozpuszczalników do generowania *in situ* aryńcu w reakcjach CDA do wnęki perylenu i jego pochodnych. W reakcji jako źródło jonów fluorkowych stosowano fluorek cezu. Ta w pełni innowacyjna metoda stała się przedmiotem patentu PL238683B1 pt. „*Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny*” (A. Kurpanik (55%), S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, A. Grabowska).
3. Testowano możliwość poprawienia konwersji i obniżenia temperatury cykloaddycji Dielsa-Aldera benzynu do perylenu za pomocą wysokiego ciśnienia. Jak wiadomo, silnie ujemna objętość aktywacji reakcji CDA czyni te reakcje szczególnie podatnymi

na korzystny wpływ ciśnienia (powyżej 1 GPa). Uzyskano bardzo ciekawe wyniki – mianowicie, w przypadku cykloaddycji benzynu do pochodnej perylenu zawierającej motywy di(arylo)aminowe tj. **DAP1**, jak również do perylenotetrakarboksylanu tetra(*p*-fluorobenzylowego) **PTE2**, uzyskano produkty dipodstawienia. W celu zrealizowania tego wątku korzystano z aparatury udostępnionej przez Prof. Sebastiana Pawlusa z Zespołu Fizyki Kryształów Instytutu Fizyki UŚ. Badania te wymagają jednak kontynuacji, już przez następne osoby. Pozwolę sobie dodać, iż ta kontynuacja ma miejsce: ostatnie prace zespołu mojego promotora nad reakcjami cykloaddycji [4 + 2] do wnęki bisantenu i cis-dibenzoperylenodiimidu zakończyły się spektakularnymi sukcesami.

4. Opracowano innowacyjne rozwiązanie, gdy chodzi o cykloaddycję Dielsa-Aldera acetylenodikarboksylanu dimetylowego i dietylowego do wnęki perylenu. Uzyskane rezultaty, tj. ilościowa konwersja dienu i wydajność na poziomie 95-96% produktu cykloaddycji są znacznie lepsze od dotąd opisanych. Opracowane metody syntezy opatentowano: Patent nr PL234525B1 pt. „*Sposób otrzymywania 1',2'-bis(metoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu lub 1',2'-bis(etoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu*” (M. Pająk, A. Kurpanik (20%), D. Zych, S. Krompiec, M. Matussek, B. Marcol, M. Filapek).
1. Opracowano metodykę syntezy i wydzielania pochodnych koronenu **BK1–BK4** *via* cykloaddycja Dielsa-Aldera diaryloacetylenów, a następnie benzynu do drugiej wnęki. Co ważne, kolejność CDA zaplanowano w oparciu o wyniki obliczeń DFT – ze względu na wartości ΔE_a wpierv należy wykonać cykloaddycję odpowiedniej pochodnej acetyleny, a dopiero później benzynu. Wyniki zostały opublikowane (*Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12150–12157), a ponadto wszystkie wymienione pochodne oraz sposób ich otrzymywania zostały opatentowane:
 - a) patent nr PL238584B1 pt. „*1,2-difenylobenzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*” (A. Kurpanik (35%), B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, A. Grabowska, B. Gołek)
 - b) patent nr PL238585B1 pt. „*1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*” (A. Kurpanik (45%), W. Ignasiak, S. Krompiec, M. Matussek, B. Gołek, A. Grabowska);
 - c) Patent nr PL240724B1 pt. „*1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*” (A. Kurpanik (45%),

G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, M. Matussek, B. Gołek, A. Grabowska) oraz (3) Patent nr PL240179B1 pt. „*1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*” (S. Krompiec, A. Kurpanik (70%)).

5. Innowacje dotyczące cykloaddycji Dielsa-Aldera do wnęki perylenu i jego pochodnych zostały docenione przez ekspertów. Otóż, otrzymałam (wraz z zespołem) srebrny medal IWIS 2020 za *cykl wynalazków dotyczącej dogodnej i wydajnej metody syntezy pochodnych perylenu oraz koronenu na drodze reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów do wnęki perylenu i jego pochodnych* (członek nagrodzonego zespołu, główny autor patentów), jak również wyróżnienie w X edycji Ogólnopolskiego Konkursu „Student-Wynalazca” (2020) za tenże cykl. Współtwórcami poszczególnych patentów wchodzących w skład nagrodzonego cyklu są także: mgr Bogumiła Gołek, mgr Agata Grabowska, mgr Justyna Łucka, mgr inż. Witold Ignasiak, Prof. Stanisław Krompiec, dr Beata Marcol-Szumilas, dr Grażyna Szafraniec-Gorol i dr Marek Matussek.
6. Opracowano metody otrzymywania czystych (>98%): 3-bromoperylenu, czterech pochodnych 3-aminoperylenu **AP1–AP4**, 3-di(arylo)amino-10-bromoperylenu **AP1-Br** oraz 3,10-bis[di(arylo)amino]peryleny **DAPI**. Kluczowe było wyjaśnienie regioselektywności bromowania 3-bromoperylenu oraz przede wszystkim 3-di(arylo)aminoperylenu. Wykazano, iż komercyjnie dostępny dibromoperylen jest w istocie mieszaniną dwóch regioizomerów, a ich rozdział jest bardzo trudny, mimo dostępnych opisów literaturowych. Dzięki obliczeniom DFT (wykonanym przez prof. Piotra Lodowskiego) a następnie dzięki analizie produktów cykloaddycji wyjaśniono, ponad wszelką wątpliwość, iż preferowane jest (na poziomie powyżej 95%) powstawanie 3-di(arylo)amino-10-bromoperylenu.
7. Pochodne **AP1–AP4** zostały przebadane pod kątem ich właściwości optycznych i termicznych, jak również (we współpracy z zespołem Prof. P. Daty) zostały wykonane prototypowe urządzenia OLED z ich udziałem. Najwyższym progiem stabilności termicznej charakteryzują się pochodne zawierające motywy di(arylo)aminowe tj. **AP1** ($T_{5\%} = 313\text{ °C}$) oraz **AP2** ($T_{5\%} = 376\text{ °C}$). Wszystkie aminoperyleny emitują światło w zbliżonym zakresie (maksimum emisji przypada na długości fali $\lambda \approx 550\text{ nm}$) i charakteryzują się podobnymi wartościami wydajności kwantowej luminescencji w roztworze chlorku metylenu oraz toluenu, zatem rodzaj podstawnika aminowego nie wywiera kluczowego wpływu na właściwości emisyjne otrzymanych pochodnych. Związki zostały również przebadane w układach typu gość-gospodarz, stosując PVK

- i PBD (60:40 m/m). W przypadku pochodnych **AP3** i **AP4** obserwuje się zjawisko wygaszenia fluorescencji (prawdopodobnie ze względu na ograniczenie efektu oddziaływań warstwowych). Zastosowanie bardziej rozbudowanych podstawników przy atomie azotu (jak w przypadku **AP1** i **AP2**) ogranicza występowanie tego zjawiska.
8. Powodzeniem zakończyły się reakcje CDA do wnęki **DAPI**, w wyniku których otrzymano sześć nowych π -rozszerzonych pochodnych 3,10-bis(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]peryleny. Mianowicie, rdzeń **DAPI** rozszerzono na drodze reakcji cykloaddycji arynów tj. benzynu, 1,2-naftynu i 2,3-naftynu, jak również acetylenodikarboksylanu dimetylu oraz *N*-fenylotriazolinodionu. Reakcje z arynami prowadzono w dwóch różnych układach reakcyjnych, opracowanych uprzednio dla niepodstawionego peryleny i składających się z dienu (**DAPI**), prekursora arynu w postaci odpowiedniego triflata, źródła jonów fluorkowych (CsF), oraz rozpuszczalnika (mieszaniny: (i) 1,2-dimetoksyetanu z butanodinitrylem (1:1 v/v) lub (ii) tetrahydrofuranu z acetonitrylem (1:1 v/v)). Cykloaddycja *N*-fenylotriazolinodionu do wnęki 3,10-bis(*p*-*tert*-butylofenylo)amino]peryleny doprowadziła do uzyskania dwóch produktów tj. mono- i dicykloaddycji. Co ciekawe cykloaddycja zachodzi regioselektywnie – mianowicie do wnęki bliższej podstawnikom diaryloaminowym.
 9. Przedstawiono hipotezę wyjaśniającą regioselektywność cykloaddycji Dielsa-Aldera dienofili z wiązaniem potrójnym węgiel–węgiel (aryn, acetylenodikarboksylan) oraz wiązaniem podwójnym azot–azot (*N*-fenylotriazolinodion). Można wnioskować, że obserwowana regioselektywność jest raczej zasługą dienu a nie dienofila, gdyż trzy bardzo różnego rodzaju dienofile ulegały cykloaddycji w ten sam sposób: od strony bardziej sterycznie zatłoczonej. Zatem to czynniki elektronowe są tu decydujące, niejako na przekór zawadzie sterycznej. Jeśli bowiem przyjrzeć się położeniu orbitalu HOMO dienu, zauważyć można, iż jest on zlokalizowany w dużym stopniu na grupach NAr_2 . Analiza PDOS dostarczyła informacji na temat procentowego udziału motywu aminowego w tworzeniu orbitalu HOMO – wynosi on aż 48%. Zatem, aby oddziaływanie HOMO dienu z LUMO dienofila było maksymalne, reakcja zachodzi od strony podstawników aminowych, co, moim zdaniem, wyjaśnia obserwowaną regioselektywność.
 10. Zsyntezowano perylenotetraester benzylowy (**PTE1**) i przeprowadzono reakcje cykloaddycji arynów (benzynu, 2,3-naftynu i 1,2-naftynu) do jego wnęki. W tym celu zastosowano opracowany uprzednio układ reakcyjny, składający się z dienu, CsF oraz

odpowiedniego prekursora arynu w postaci triflatu. Jako rozpuszczalnik zastosowano innowacyjną mieszaninę tj. DME z sukcynonitrylem. Otrzymano trzy nowe pochodne **PTE1**, których struktury i sposób otrzymywania opatentowano:

- a) Patent nr PL238680B1 pt. „*Sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego*” (A. Kurpanik (45%), B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, B. Gołek);
 - b) Patent nr PL238678B1 pt. „*Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego*” (A. Kurpanik (45%), S. Krompiec, B. Gołek, B. Marcol-Szumilas);
 - c) Patent nr PL238679B1 pt. „*Sposób otrzymywania antraceno[1,2,3,4-ghi]peryleno-7,8,13,14-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego*” (A. Kurpanik (45%), B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, B. Gołek).
11. W celu uzyskania pochodnych perylenotetraestrów wykazujących lepszą rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych aniżeli **PTE1**, zsyntezowano tetraestry zawierający grupy *p*-fluorobenzylowe (**PTE2**) oraz grupy 2-etyloheksylowe (**PTE3**).
12. Zsyntezowano serię trzech pochodnych **PTE2** rozszerzonych we wnęce benzynem (**PTE2-B**), 2,3-naftynem (**PTE2-N23**), 1,2-naftynem (**PTE2-N12**). Niestety, wbrew wcześniejszym założeniom, otrzymane produkty wykazywały słabą rozpuszczalność w dostępnych komercyjnie rozpuszczalnikach organicznych, co ogranicza ich możliwość potencjalnego zastosowania (niska rozpuszczalność sprawia, że związki nie nadają się m.in. do wytwarzania wysokiej jakości warstw dla urządzeń organicznej elektroniki).
13. Zsyntezowano serię sześciu pochodnych **PTE3** rozszerzonych we wnęce za pomocą odpowiednio benzynu (**PTE3-B**), 2,3-naftynu (**PTE3-N23**), 1,2-naftynu (**PTE3-N12**), acetylenodikarboksylanu dimetylu (**PTE3-A**) oraz *N*-fenylotriazolinodionu (**PTE3-TM**, **PTE3-TD**). Podobnie jak w przypadku pochodnej **DAP1**, w wyniku cykloaddycji *N*-fenylotriazolinodionu powstały dwa produkty – mono- i dicykloaddycji, które z powodzeniem udało się rozdzielić. Wszystkie otrzymane związki przebadano pod kątem ich podstawowych właściwości optycznych (absorpcja i emisja), jak również termicznych. Związki absorbują światło w różnym zakresie widma. Szczególnie interesujące właściwości ponownie wykazują pochodne zawierające motyw triazolinodionu. Mianowicie, absorbują one promieniowanie niemal

w całym zakresie UV-Vis, przy czym nie obserwuje się dla nich pasm emisyjnych w badanym zakresie. Ponadto, pochodne te odznaczają się wysoką stabilnością termiczną ($T_{5\%} = 366\text{ °C}$ dla **PTE3-TM** i $T_{5\%} = 375\text{ °C}$ dla **PTE3-TD**). Stanowią zatem doskonałe materiały molekularne o potencjalnym zastosowaniu w ogniwach słonecznych.

14. Wykonano obliczenia DFT dla wszystkich otrzymanych półproduktów oraz produktów cykloaddycji Dielsa-Aldera, co pozwoliło na gruntowną analizę relacji struktura a właściwości (m.in. optyczne). Co więcej, bez tych obliczeń głęboki komentarz wyników, a także planowanie eksperymentów byłoby niemożliwe. Przykładowo: kolejność cykloaddycji arynu i diaryloacetyleny do perylenu wynikała wprost z obliczonych wartości energii aktywacji. Między innymi, gdy chodzi o otrzymanie serii koronenów **BK1-BK4** wpierw musiała być zrealizowana cykloaddycja acetyleny, a następnie arynu. W przypadku sekwencji odwrotnej, cykloaddycja acetyleny (do pochodnej nafto[ghi]peryleny) jest niemożliwa ze względu na zbyt duże wartości energii aktywacji cykloaddycji benzyny do pochodnych nafto[ghi]peryleny. Obliczenia wykazały również, że rodzaj podstawnika umieszczonego w pozycji *peri* rdzenia perylenowego (na przykładzie NO_2 i NH_2) nie wywiera znaczącego wpływu na przebieg cykloaddycji we wnęce – energie aktywacji cykloaddycji benzyny dla obu dienów są zbliżone.
15. Obliczenia DFT dostarczyły także informacji na temat wartości energii orbitali granicznych, ich położenia w badanych cząsteczkach i przerwy energetycznej – w uzyskanych wynikach obserwuje się pewną prawidłowość. Mianowicie, dla wszystkich badanych pochodnych perylenu rozszerzonych w pozycji *bay* motywem arynu, najmniejszą wartość przerwy energetycznej wykazuje każdorazowo pochodna po cykloaddycji 2,3-naftynu. Co więcej, produkty cykloaddycji tego dienofilu charakteryzują się najbardziej planarną strukturą, a przyłączony w pozycji zatoki motyw 2,3-naftynu uczestniczy w największym stopniu (spośród wszystkich badanych motywów arynowych) w tworzeniu orbitalu HOMO. Z całej grupy badanych układów, najwyższymi wartościami E_g odznaczają się pochodne po cykloaddycji acetylenodikarboksylanu dimetylu, zaś najmniejszymi – związki rozszerzone o motyw *N*-fenylotriazolinodionu. Zaobserwowano także zależność wartości kątów dwuściennych w cząsteczce od rozpuszczalności – im bardziej planarna jest struktura badanego związku, tym gorsza jest jego rozpuszczalność.

Podsumowując, w ramach pracy przeprowadzono szereg eksperymentów, mających na celu dobór korzystnych warunków prowadzenia cykloaddycji dienofili takich jak aryny, acetylenodikarboksylany dialkilowe czy *N*-fenylotriazolinodion. Jako dieny zastosowano 3,10-bis[di(*p-tert*-butylofenylo)amino]perylen oraz pochodne perylenotetrakarboksylanów tetraalkilowych. Cykloaddycje wspomnianych dienofili do tego rodzaju dienów nie mają precedensu w literaturze. Zrealizowano zatem główny cel rozprawy, mianowicie udowodniono, że cykloaddycja Dielsa-Aldera stanowi doskonałe narzędzie syntetyczne do tworzenia π -rozbudowanych pochodnych perylenu, zatem wpisuje się w założenia strategii APEX – w stosunkowo łatwy sposób uzyskać można nowe π -rozszerzone WWA.

Dorobek naukowy

Publikacje

1. S. Krompiec, B. Marcol, D. Zych, A. Kurpanik, W. Danikiewicz, M. Matussek, N. Kuźnik, Crown Ether Base: Highly Active, Regioselective and Reusable Catalytic Systems for Double Bond Migration in Allylic Compounds. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 6717–6727.
2. D. Zych, A. Kurpanik, A. Słodek, A. Maroń, M. Pająk, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, NCN-Coordinating Ligands based on Pyrene Structure with Potential Application in Organic Electronics. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15746–15758.
3. A. Kurpanik, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, M. Filapek, P. Lodowski, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, J. G. Małecki, B. Machura, M. Małecka, W. Danikiewicz, S. Pawlus, S. Krompiec, APEX Strategy Represented by Diels–Alder Cycloadditions—New Opportunities for the Syntheses of Functionalised PAHs. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12150–12157.
4. A. Kurpanik, M. Matussek, P. Lodowski, G. Szafraniec-Gorol, M. Krompiec, S. Krompiec, Diels–Alder Cycloaddition to the Bay Region of Perylene and Its Derivatives as an Attractive Strategy for PAH Core Expansion: Theoretical and Practical Aspects. *Molecules* **2020**, *25*, 5373.
5. S. Krompiec, A. Kurpanik-Wójcik, M. Matussek, B. Gołek, A. Mieszczanin, A. Fijołek, Diels–Alder Cycloaddition with CO, CO₂, SO₂, or N₂ Extrusion: A Powerful Tool for Material Chemistry. *Materials* **2022**, *15*, 172.
6. S. Krompiec, P. Lodowski, A. Kurpanik-Wójcik, B. Gołek, A. Mieszczanin, A. Fijołek, M. Matussek, K. Kaszuba, Nitrile Oxide, Alkenes, Dipolar Cycloaddition, Isomerization and Metathesis Involved in the Syntheses of 2-Isoxazolines. *Molecules* **2023**, *28*, 2547.
7. M. Matussek, A. Kurpanik-Wójcik, Sz. Gogoc, A. Fijołek, M. Filapek, B. Naumczuk, P. Data, Electroactive Dyes Based on 1,8-Naphthalimide with Acetylene Linkers as Promising OLED Materials – the Relationship Between Structure and Photophysical Properties, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302115

Patenty

1. M. Pająk, A. Kurpanik, D. Zych, S. Krompiec, M. Matussek, B. Marcol, M. Filapek: Sposób otrzymywania 1',2'-bis(metoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu lub 1',2'-bis(etoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu. Patent nr PL234525B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 07.11.2019 r.
2. A. Kurpanik, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, M. Matussek, B. Gołek, A. Grabowska: 1,2-bis(*N*-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-*j*]koronen oraz sposób jego otrzymywania. Patent nr PL240724B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 11.03.2022 r.
3. D. Zych, S. Krompiec, A. Kurpanik, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz: Nowe pochodne 4-alkoksy-2-bromopirydyny i sposób ich otrzymywania. Patent nr PL235530B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 23.04.2020 r.
4. D. Zych, S. Krompiec, A. Kurpanik, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz: Nowe pochodne 4-alkoksy-2-bromopirydyny i sposób ich otrzymywania. Patent nr PL235529B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 23.04.2020 r.
5. A. Kurpanik, B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, A. Grabowska, B. Gołek: 1,2-difenylobenzo[1,2-*j*]koronen oraz sposób jego otrzymywania. Patent nr PL238584B. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 15.06.2021 r.
6. A. Kurpanik, W. Ignasiak, S. Krompiec, M. Matussek, B. Gołek, A. Grabowska: 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-*j*]koronen oraz sposób jego otrzymywania. Patent nr PL238585B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 15.06.2021 r.
7. S. Krompiec, B. Marcol, D. Zych, A. Kurpanik, K. Leszczyńska-Sejda: Sposób otrzymywania związków 1-propenylowych typu $QCH=CHCH_3$, zwłaszcza wysokowrzących. Patent nr PL231874B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 14.12.2018 r.
8. D. Zych, M. Matussek, S. Krompiec, K. Pożoga, A. Kurpanik: Pochodne antracenu w postaci 9-alkoksy-10-bromoantracenów oraz sposób ich otrzymywania. Patent nr PL237154B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 25.11.2020 r.
9. D. Zych, M. Matussek, S. Krompiec, K. Pożoga, A. Kurpanik: Pochodne antracenu w postaci 9-alkoksy-10-bromoantracenów oraz sposób ich otrzymywania. Patent nr PL234138B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 19.09.2019 r.

10. A. Kurpanik, S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, J. Łucka: Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-*ghi*]peryleno. Patent nr PL238684B1 Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 24.06.2021 r.
11. A. Kurpanik, B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, B. Gołek: Sposób otrzymywania antraceno[1,2,3,4-*ghi*]peryleno-7,8,13,14-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego. Patent nr PL238679B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 24.06.2021 r.
12. A. Kurpanik, S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, J. Łucka: Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-*ghi*]peryleno. Patent nr PL238682B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 24.06.2021 r.
13. A. Kurpanik, S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, A. Grabowska: Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-*ghi*]peryleno. Patent nr PL238683B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 24.06.2021 r.
14. A. Kurpanik, B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, B. Gołek: Sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-*ghi*]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego. Patent nr PL238680B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 24.06.2021 r.
15. A. Kurpanik, S. Krompiec, B. Gołek, B. Marcol-Szumilas: Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-*ghi*]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzyłowego. Patent nr PL238678B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 24.06.2021 r.
16. A. Kurpanik, S. Krompiec, J. Łucka: Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-*ghi*]peryleno. Patent nr PL238681B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 24.06.2021 r.
17. S. Krompiec, A. Kurpanik: 1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-*j*]koronen oraz sposób jego otrzymywania. Patent nr PL240179B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu: 10.12.2021 r.
18. M. Matussek, S. Krompiec, A. Fijołek, K. Kaszuba, A. Kurpanik-Wójcik, N. Stolarczyk, *2,3-bis(4-bromofenylo)-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*. Zgłoszenie patentowe nr PL441532A1, **23.06.2022**.

Konferencje

1. BOSS XVII – 17th Belgian Organic Synthesis Symposium (Namur, Belgia, 3-8.07.2022). „New pi-extended perylenes - synthesis and characterization” – poster
2. International Summer School on Organic Synthesis ISOS 2021 (online, 14-17.06.2021). „New functionalized nanographenes based on perylene structure: practical and theoretical studies” – komunikat ustny
3. 62. Zjazd Naukowy PTChem 2019 (Warszawa, 2-6.09.2019). „Cykloaddycja Dielsa-Aldera arynów do wnęki perylenu i jego pochodnych” – komunikat ustny
4. ESOC2019 – 21st European Symposium on Organic Chemistry (Wiedeń, 14-18.07.2019). „New possibilities of 3,9-diaminosubstituted perylenes core extension via Diels-Alder cycloaddition to bay region” – poster
5. 61. Zjazd Naukowy PTChem 2018 (Kraków, 17-21.09.2018). „Cykloaddycja Dielsa-Aldera do „bay region” perylenu oraz jego pochodnych” – komunikat ustny
6. XII Copernican Young Scientists Conference (Toruń, 28-29.06.2018). „Diels-Alder cycloaddition of arynes to bay region of perylene and its derivatives” – komunikat ustny
7. XI Copernican Young Scientists Conference (Toruń, 28-30.06.2017). „New NCN-coordinating ligands based on pyrene structure with potential application in organic electronics” – komunikat ustny

Wyróżnienia i nagrody

1. Srebrny medal IWIS 2020 za Cykl wynalazków dotyczącej dogodnej i wydajnej metody syntezy pochodnych perylenu oraz koronenu na drodze reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów do wnęki perylenu i jego pochodnych (członek nagrodzonego zespołu, główny autor patentów).
2. Wyróżnienie w X edycji Ogólnopolskiego Konkursu „Student-Wynalazca” (2020) za Cykl wynalazków dotyczącej dogodnej i wydajnej metody syntezy pochodnych perylenu oraz koronenu na drodze reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera arynów do wnęki perylenu i jego pochodnych (członek nagrodzonego zespołu, główny autor patentów).
3. Wyróżnienie JM Rektora UŚ za osiągnięcia naukowe oraz działalność popularnonaukową (2020).

4. Stypendium w ramach projektu PROM (NAWA) – uczestnictwo w szkole letniej International Summer School on Organic Synthesis, 13-17.06.2021, Gargnano.
5. Stypendium JM Rektora UŚ dla najlepszych doktorantów (2017/2018, 2020/2021) oraz dla najlepszych studentów (2014/2015, 2015/2016, 2016/2017).

Udział w projektach badawczych

1. „Rozbudowa 3,9-dipodstawionych perylenów via reakcje cykloaddycji: nowe struktury nanografenowe”, PRELUDIUM17 nr 2019/33/N/ST4/00817 (Narodowe Centrum Nauki) – kierownik.
2. „Strategia APEX w syntezie funkcjonalizowanych nanografenów z 1,4-diarylo-1,3-butadiynów oraz perylenu i jego pochodnych: nowe domino Diels-Alder cykloaddycja-cykloaromatyzacja”, OPUS18 nr 2019/35/B/ST4/00115 (Narodowe Centrum Nauki), kierownik: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec.
3. „Od perylenu do funkcjonalizowanych nanografenów o oczekiwanych właściwościach”, OPUS17 nr 2019/33/B/ST4/00962 (Narodowe Centrum Nauki), kierownik: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec.
4. „Cykloaddycja Dielsa-Aldera pod wysokim ciśnieniem: nowe reakcje, nowe zastosowania”, OPUS11 nr 2016/21/B/ST5/00805 (Narodowe Centrum Nauki), kierownik: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec.
5. „Optymalizacja struktur oraz powiększenie skali syntez nowych materiałów molekularnych dla technologii OLED oraz OPV”, Inkubator Innowacyjności 4.0 (Ministerstwo Edukacji i Nauki), kierownik: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec.

Bibliografia

- [1] R. Sheldon, *Introduction to Green Chemistry, Organic Synthesis and Pharmaceuticals; w: Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 1–20.
- [2] P. S. Cohen, S. M. Cohen, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 883–886.
- [3] G. Panzarasa, *Bull. Hist. Chem.* **2015**, *40*, 1–8.
- [4] C. Wentrup, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *25*, e202101492
- [5] A. J. Rocke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 46–50.
- [6] E. Band, *Die Konstitution der aromatischen Verbindungen*, w: *Geschichte der organischen Chemie*, Springer-Verlag, **1920**, 289–298.
- [7] M. C. Nagel, *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 305–306.
- [8] <https://www.nobelprize.org/prizes/lists/nobel-prizes-in-organic-chemistry/>
Dostęp: 12.05.2023 r.
- [9] <https://goldbook.iupac.org/terms/view/G02683> Dostęp: 23.05.2023 r.
- [10] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, R. J. Young, *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *90*, 75–127.
- [11] Ö. Güler, N. Bağcı, *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 6808–6833.
- [12] Y. Dai, Y. Liu, K. Ding, J. Yang, *Mol. Phys.* **2018**, *116*, 987–1002.
- [13] H. V. Anderson, N. D. Gois, W. A. Chalifoux, *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 4167–4197.
- [14] A. Narita, X. -Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616–6643.
- [15] L. Zhi and K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472–1484.
- [16] D. M. Donaldson, J. M. Robertson, J. White, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1953**, *220*, 311–321.
- [17] Y. Li, Y. Hong, J. Guo, X. Huang, H. Wei, J. Zhou, T. Qiu, J. Wu, Z. Zeng, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5094–5097.
- [18] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 2202–2209.
- [19] V. A. Alferova, I. E. Mikhnovets, A. A. Chistov, V. A. Korshun, A. P. Tyurin, A. V. Ustinov, *Annu. Rep. Med. Chem.* **2022**, *58*, 93–156.
- [20] I. B. Berlman, *Graphs; w: Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules (Second Edition)*, Ed. Academic Press, **1971**, 107–415.
- [21] F. Zhang, Y. Ma, Y. Chi, H. Yu, Y. Li, T. Jiang, X. Wei, J. Shi, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8208.

- [22] A. G. Macedo, L. P. Christopholi, A. E. X. Gavim, J. Ferreira de Deus, M. A. M. Teridi, Abd. R. bin Mohd Yusoff, W. J. da Silva, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2019**, *30*, 15803–15824.
- [23] W. Mao, L. Sun, J. Zhang, *Dyes Pigm.* **2020**, *178*, 108372.
- [24] J. Cao, S. Yang, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 6966–6973.
- [25] Y. Avlasevich, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3814–3826.
- [26] P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann. Recueil* **1997**, *2*, 395–407.
- [27] É. Torres, M. N. Berberan-Santos, M. J. Brites, *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 298–304.
- [28] B. A. Guzeev, D. Y. Mladentsev, M. I. Sharikov, G. P. Goryunov, D. V. Uborsky, A. Z. Voskoboynikov, *Synthesis* **2018**, *50*, A–I.
- [29] T. Matray, Sony Corp. Sony Corp. of America, Patent WO2017197144A1, 16.11.2017
- [30] K. Hayashi, M. Inouye, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *29*, 4334–4337.
- [31] LG Chemical Ltd., H. -Y. Jang, J. -C. Lee, J. -K. Park, K.-K. Kim, J.-E. Kim, T.-Y. Park, S.-K. Hong, S.-Y. Jeon, D.-S. Jeong, *New diamine derivatives, preparation method thereof and organic electronic device using the same*, Patent WO2007108666A1, **27.09.2007**.
- [32] M. Ahn, M. -J. Kim, K. -R. Wee, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12050–12057.
- [33] M. Ahn, M. -J. Kim, D. -W. Cho, K. -R. Wee, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 403–413.
- [34] A. Kometani, Y. Inagaki, K. Mutoh, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7995–8005.
- [35] Alliance Sustainable Energy, *Molecules and oligomers for endothermic singlet fission*, Patent US10988570B2, **08.10.2020**.
- [36] A. Matsumoto, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kazuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. Eur. J.* **2016**, *4*, 14462–14466.
- [37] S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetsky, *Branched oligoarylsilanes and method for producing same*. Patent nr US2016108065A1, **21.04.2016**.
- [38] S. Zheng, S. Rachwal, J. R. Hammaker, H. Luu, E. Aguirre, P. Wang, J. Saska, *Boron-containing cyclic emissive compounds and color conversion film containing the same*. Patent nr WO2020210761A1, **11.04.2020**.
- [39] E. Rostami-Tapeh-Esmail, M. Golshan, M. Salami-Kalajahi, H. Roghani-Mamaqani, *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108488.
- [40] M. Greene, *Perylene Pigments; w: High Performance Pigments*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2002**, s. 249–261.

- [41] M. Kardos, *Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Naphtalinreihe*. Patent DE276357, **14.06.1913**.
- [42] M. Kardos, *Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Naphtalinreihe*. Patent DE276956, **10.10.1913**.
- [43] J. Vollbrecht, H. Bock, C. Wiebeler, S. Schumacher, H. Kitzerow, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1–7.
- [44] R. Wang, J. Li, G. Li, C. Hao, Y. Zhang, S. Wang, J. Zhao, Q. Liu, Z. Shi, *Dyes Pigm.* **2018**, *156*, 225–232.
- [45] N. J. Schuster, D. W. Paley, S. Jockusch, F. Ng, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13519–13523.
- [46] J. Zhang, Y. Li, J. Huang, H. Hu, G. Zhang, T. Ma, P. C. Y. Chow, H. Ade, D. Pan, H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16092–16095.
- [47] C. L. Eversloh, C. Li, K. Müllen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4148–4150.
- [48] S. Sengupta, R. K. Dubey, R. W. M. Hoek, S. P. P. van Eeden, D. D. Gunbaş, F. C. Grozema, E. J. R. Sudhölter, W. F. Jager, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6655–6662.
- [49] M. Takahashi, K. Asaba, T. T. Lua, T. Inuzuka, N. Uemura, M. Sakamoto, T. Sengoku, H. Yoda, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 624–631.
- [50] A. Nowak-Król, F. Würthner, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1272–1318.
- [51] J. Kelber, M. -F. Achard, F. Durola, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5200–5203.
- [52] R. K. Gupta, S. K. Pathak, B. Pradhan, M. Gupta, S. K. Pal, A. A. Sudhakar, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 859–872.
- [53] R. K. Gupta, D. Das, M. Gupta, S. K. Pal, P. K. Iyer, A. S. Achalkumar, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1767–1781.
- [54] Y. -J. Kim, H. -Y. Kwon, H. -J. Kim, C. -H. Lee, Y. -J. Cho, Y. -J. Choi, *Monomer, hardmask composition including monomer, and method for forming pattern by using hardmask composition*. Patent nr US2015274622A1, **04.06.2013**.
- [55] C. Zimmermann, F. Willig, S. Ramakrishna, B. Burfeindt, B. Pettinger, R. Eichberger, W. Storck, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9245–9253.
- [56] K. Börjesson, A. J. Carrod, A. Cravencoc, C. Ye, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4923–4928.
- [57] T. Iida, R. Sato, Y. Yoshigoe, T. Kanbara, J. Kuwabara, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 13340–13347.

- [58] J. Merz, L. Dietrich, J. Nitsch, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Moos, D. Mims, C. Lambert, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12050–12059.
- [59] M.P. Schmidt, W. Neugebauer, *Perylenetetracarboxylic Acids and Derivatives*. Patent US1506545A, 26.08.1924.
- [60] R. Christie, A. Abel, *Perylene and perinone pigments; w: Mixed Metal Oxide Pigments – Zinc Sulfide Pigments*. Vol. 3. De Gruyter, **2022**, s. 967–979.
- [61] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
- [62] N. Liang, Y. K. Zhao, Y. Z. Wu, C. R. Zhang, M. Shao, *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *119*, 053301.
- [63] M. Matussek, M. Filapek, P. Gancarz, S. Krompiec, J. G. Małecki, S. Kotowicz, M. Siwy, S. Maćkowski, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, A. Słodek, *Dyes Pigm.* **2018**, *159*, 590–599.
- [64] F. Brust, O. Nagler, K. Shoyama, M. Stolte, F. Würthner, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2202676.
- [65] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268–284.
- [66] P. K. Behera, F. -R. Chen, P. Gautam, M. Roy, D. S. S. Rao, C. V. Yelamaggad, J. -W. Jou, A. A. Sudhakar, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304333.
- [67] P. Cheng, X. Zhao, X. Zhan, *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3*, 309–318.
- [68] J. Cao, S. Yang, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 6966–6973.
- [69] P. Murugan, E. Ravindran, V. Sengeetha, S. -Y. Liu, J. W. Jung, *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 26393–26425.
- [70] R. K. Gupta, A. Dey, A. Singh, P. K. Iyer, A. A. Sudhakar, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2019**, *1*, 1378–1386.
- [71] H. -S. Seo, D. -K. Kim, J. -D. Oh, E. -S. Shin, J. -H. Choi, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4764–4770.
- [72] R. K. Gupta, A. A. Sudhakar, *Langmuir* **2019**, *35*, 2455–2479.
- [73] R. K. Dubey, G. Knorr, N. Westerveld, W. F. Jager, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *14*, 1564–1568.
- [74] R. K. Gupta, B. Pradhan, S. K. Pathak, M. Gupta, S. K. Pal, A. A. Sudhakar, *Langmuir* **2015**, *31*, 8092–8100.
- [75] F. Zhang, H. Liu, T. Jiang, Y. Zhu, X. Ye, Y. Shao, J. Wu, Y. Ma, *Nano* **2020**, *15*, 2050100.

-
- [76] R. K. Gupta, S. K. Pathak, B. Pradhan, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, A. S. Achalkumar, *Soft Mater.* **2015**, *11*, 3629–3636.
- [77] H. -Y. Jang, K. -K. Kim, J. -C. Lee, J. -E. Kim, S. -S. Kim, J. -K. Park, T. -Y. Park, E. -J. Kim, W. -D. Cho, B. -S. Jeon, J. -S. Bae, *New diamine derivatives and organic electronic device using the same*. Patent nr WO2008133459A1, **06.11.2008**.
- [78] É. Torres, R. Bogel-Lukasik, M. N. Berberan-Santos, S. Höfle, A. Colsmann, M. J. Brites, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 107180–107188.
- [79] O. Krupka, P. Hudhomme, *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 6308.
- [80] K. Liu, Z. Xu, M. Yin, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *46*, 25–54.
- [81] D. Sriramulu, S. Valiyaveetil, *Dyes Pigm.* **2016**, *134*, 306–314.
- [82] P. Straková, P. Bednář, J. Kotouček, J. Holoubek, A. Fořtová, P. Svoboda, M. Štefánik, I. Huvarová, P. Šimečková, J. Mašek, D. A. Gvozdev, I. E. Mikhnovets, A. A. Chistov, T. D. Nikitin, M. S. Krasilnikov, A. V. Ustinov, V. A. Alferova, V. A. Korshun, D. Růžek, L. Eyer, *Virus Res.* **2023**, *334*, 199158.
- [83] A. A. Chistov, S. P. Chumakov, I. E. Mikhnovets, T. D. Nikitin, N. A. Slesarchuk, V. I. Uvarova, A. A. Rubekina, Y. V. Nikolaeva, E. V. Radchenko, E. V. Khvatov, A. A. Orlov, V. S. Frolenko, M. V. Sukhorukov, E. S. Kolpakova, E. Y. Shustova, A. V. Galochkina, P. P. Streshnev, E. M. Osipov, K. A. Sapozhnikova, A. V. Moiseenko, A. V. Ustinov, *Antiviral Res.* **2023**, *209*, 105508.
- [84] K. Ozaki, K. Kawasumi, M. Shibata, H. Ito, K. Itami, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6251.
- [85] H. Ito, K. Ozaki, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11144–11164.
- [86] H. Ito, Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3–10.
- [87] W. Matsuoka, H. Ito, D. Sarlah, K. Itami, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3940–3949.
- [88] X.-Y. Wang, X. Yao, K. Müllen, *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1099–1144.
- [89] S. Takahashi, R. Sekiya, T. Haino, *ChemPhysChem* **2023**, online e202300066.
- [90] E. H. Fort, L. T. Scott, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051–2053.
- [91] J. Zhang, V. Shukla, D. L. Boger, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9397–9445.
- [92] T. Nakamuro, K. Kumazawa, H. Ito, K. Itami, *Synlett.* **2019**, *30*, 423–428.
- [93] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 846–859.
- [94] A. Kurpanik, M. Matussek, P. Lodowski, G. Szafraniec-Gorol, M. Krompiec, S. Krompiec, *Molecules* **2020**, *25*, 5373.
- [95] E. Clar, M. J. Zander, *Chem. Soc.* **1957**, 4616–4619.
-

- [96] K. V. Rao, S. J. George, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2656–2659.
- [97] A. Jain, K. V. Rao, C. Kulkarni, A. George, S. J. George, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1467–1469.
- [98] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J. -F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1746–1753.
- [99] H. Hopff, H. R. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 2315–2333.
- [100] M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 136–147.
- [101] S. T. Manning, W. Bogen, L. A. Kelly, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6007–6013.
- [102] C. Zhou, W. Li, J. Chen, M. Yang, Y. Li, J. Zhu, C. Yu, *Analyst* **2014**, *139*, 1057–1062.
- [103] M. Yang, H. Zhou, Y. Li, Q. Zhang, J. Li, C. Zhang, C. Zhou, C. Yu, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *32*, 6572–6578.
- [104] S. Hirayama, H. Sakai, Y. Araki, M. Tanaka, M. Imakawa, T. Wada, T. Takenobu, T. Hasobe, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9081–9093.
- [105] A. N. Cammidge, H. Gopee, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8609–8613.
- [106] J. Kelber, M. F. Achard, B. Garreau-de Bonneval, H. Bock, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8145–8155.
- [107] M. Choi, J. Y. Do, *React. Funct. Polym.* **2014**, *84*, 37–44.
- [108] H. Langhals, S. Kirner, P. Blanke, M. Speckbacher, *Core-extended perylene bisimides*. Patent nr US6491749B1, **11.10.1999**.
- [109] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365–380.
- [110] L. Li, Y. -J. Hong, D. -Y. Chen, M. J. Lin, *Electrochim. Acta* **2017**, *254*, 255–261.
- [111] M. Zander, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *723*, 27–33.
- [112] E. H. Fort, P. M. Donovan, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16006–16007.
- [113] S. Verma, M. K. Manna, S. K. Pandey, A. K. Das, S. Mukherjee, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 62603–62614.
- [114] M. K. Manna, Aaryashree, S. Verma, S. Mukherjee, A. K. Das, *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 329–337.
- [115] R. Ott, F. Wiedemann, A. Zinke, *Mon. Chem.* **1968**, *99*, 2032–2047.
- [116] C. Göltner, D. Pressner, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1660–1662.
- [117] P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2651–2655.

- [118] A. Kurpanik, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, M. Filapek, P. Lodowski, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, J. G. Małecki, B. Machura, M. Małecka, W. Danikiewicz, S. Pawlus, S. Krompiec, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12150–12157.
- [119] M. Pająk, A. Kurpanik, D. Zych, S. Krompiec, M. Matussek, B. Marcol, M. Filapek, *Sposób otrzymania 1',2'-bis(metoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu lub 1',2'-bis(etoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu*. Patent nr PL234525B1. Data wydania decyzji o udzieleniu patentu, **07.11.2019**.
- [120] A. M. Cammidge, H. Gopee, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8609–8613.
- [121] J. He, D. Qiu, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 508–519.
- [122] H. Xu, J. He, J. Shi, L. Tan, D. Qiu, X. Luo, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3555–3559.
- [123] H. Yoshida, *Aryne-Based Multicomponent Reactions*; w: *Multicomponent Reactions in Organic Synthesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2015**, s. 38–72.
- [124] R. A. Dhokale, S. B. Mhaske, *Synthesis* **2018**, *50*, 1–16.
- [125] T. Roy, A. Guin, A. T. Biju, *Introduction to the Chemistry of Arynes*; w: *Modern Aryne Chemistry*. WILEY-VCH GmbH **2021**, s. 1–25.
- [126] J. Liu, S. Tang, M. Zhao, J. Huai, J. Yu, J. Zhao, P. Li, *ACS Omega* **2021**, *6*, 35852–35865.
- [127] C. Wu, F. Shi, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 116–125.
- [128] R. Stoermer, B. Kahlert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1633–1640.
- [129] W. E. Bachmann, H. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2089–2098.
- [130] G. Wittig, *Naturwiss.* **1942**, *30*, 696–703.
- [131] |G. Wittig, L. Pohmer, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1334–1351.
- [132] A. A. Morton, J. B. Davidson, B. L. Hakan, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2242–2247.
- [133] J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290–3291.
- [134] P. M. Tadross, B. M. Stoltz, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550–3577.
- [135] A. C. Muraca, C. Raminelli, *ACS Omega* **2020**, *5*, 2440–2457.
- [136] H. Hazarika, P. Gogoi, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 8466–8481.
- [137] A. V. Kelleghan, C. A. Busacca, M. Sarvestani, I. Volchkov, J. M. Medina, N. K. Garg, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1665–1669.
- [138] J. Shi, L. Li, Y. Li, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3892–4044.

- [139] S. Liu, Y. Li, Y. Lan, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 42, 6349–6353.
- [140] S. Yoshida, Y. Hazama, Y. Sumida, T. Yano, T. Hosoya, *Molecules* **2015**, 20, 10131–10140.
- [141] G. Stork, K. Matsuda, *Preparation of Benzocoronene and Intermediates*. Patent nr US3364274A, **16.01.1968**.
- [142] D. E. Pavlyuk, S. Gundala, I. S. Kovalev, D. S. Kopchuk, A. P. Krinochkin, A. V. Budeev, G. V. Zyryanov, P. Venkatapuram, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 409–411.
- [143] A. Kurpanik, S. Krompiec, B. J. Łucka, *Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleny*. Patent PL238681B1, **13.07.2019**.
- [144] A. Kurpanik, S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, J. Łucka, *Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny*. Patent PL238684B1, **13.07.2019**.
- [145] A. Kurpanik, S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, J. Łucka, *Sposób otrzymywania nafto-, antraceno- i fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny*. Patent nr PL238682B1, **13.07.2019**.
- [146] A. Kurpanik, S. Krompiec, B. Marcol-Szumilas, A. Grabowska, *Sposób otrzymywania nafto- lub antraceno- lub fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleny*. Patent nr PL238683B1, **13.07.2019**.
- [147] A. Kurpanik, B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, B. Gołek, *Sposób otrzymywania fenantro[1,2,3,4-ghi]peryleno-6,7,12,13-tetrakarboksylanu tetrabenzylowego*. Patent nr PL238680B1, **13.07.2019**.
- [148] A. Kurpanik, B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, B. Gołek, *Sposób otrzymywania antraceno[1,2,3,4-ghi]peryleno-7,8,13,14-tetrakarboksylanu tetrabenzylowego*. Patent nr PL238679B1, **13.07.2019**.
- [149] A. Kurpanik, S. Krompiec, B. Gołek, B. Marcol-Szumilas, *Sposób otrzymywania nafto[1,2,3,4-ghi]peryleno-4,5,10,11-tetrakarboksylanu tetrabenzylowego*. Patent nr PL239678B1, **13.07.2019**.
- [150] B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9004–9006.
- [151] N. Zink-Lorre, A. Doncel-Giménez, E. Font-Sanchis, J. Calbo, Á. Ortí, F. Fernández-Lázaro, *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 2860–2871.
- [152] F. Xu, X. Xiao, T. R. Hoye, *Org. Lett.* **2016**, 18, 5636–5639.
- [153] F. Xu, X. Xiao, T. R. Hoye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8400–8403.

- [154] S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, P. Lodowski, M. Matussek, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, *1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania*. Patent nr PL236908B1, **13.09.2018**.
- [155] G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, S. Krompiec, I. Jendrzewska, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, A. Gudwański, *Sposób otrzymywania 1,2-diarylobenzo[ghi]perylenów*. Patent nr PL238586B1, **30.08.2019**.
- [156] S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, W. Ignasiak, P. Lodowski, *2,3-bis[N-(2-etyloheksylo)ftalimido-4-ilo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*. Patent nr PL241964B1, **31.03.2020**.
- [157] S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, W. Ignasiak, P. Lodowski, *2,3-bis[7-(N-karbazolilo)-9,9'-dibutylofluoren-2-ylo]-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*. Patent nr PL241963B1, **31.03.2020**.
- [158] S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, W. Ignasiak, M. Filapek, *2,3-difenylo-N,N'-bis(2,6-diizopropylofenylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*. Patent nr PL241965B1, **31.03.2020**.
- [159] S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, W. Ignasiak, M. Filapek, *2,3-difenylo-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*. Patent nr PL241962B1, **31.03.2020**.
- [160] M. Matussek, S. Krompiec, A. Fijołek, K. Kaszuba, K. Karwath, N. Stolarczyk, *2,3-bis(4-(N,N-di(4-tert-butylofenylo)amino)fenylo)-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*. Zgłoszenie patentowe nr PL441531A1, **23.06.2022**.
- [161] M. Matussek, S. Krompiec, A. Fijołek, K. Kaszuba, A. Kurpanik-Wójcik, N. Stolarczyk, *2,3-bis(4-bromofenylo)-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*. Zgłoszenie patentowe nr PL441532A1, **23.06.2022**.
- [162] S. Krompiec, N. Stolarczyk, A. Mieszczanin, M. Matussek, P. Lodowski, W. Ignasiak, A. Fijołek, *1,2-bis(4-bromofenylo)benzo[ghi]perylen i sposób jego otrzymywania*. Zgłoszenie patentowe nr PL442237A1, **11.09.2022**.
- [163] M. Matussek, S. Krompiec, A. Fijołek, K. Kaszuba, W. Ignasiak, K. Karwath, N. Stolarczyk, *2,3-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-N,N'-bis(2-etyloheksylo)benzo[ghi]perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*. Zgłoszenie patentowe nr PL441530A1, **23.06.2022**.

- [164] S. Krompiec, A. Mieszczanin, M. Matussek, A. Fijołek, S. Rogalski, C. Pietraszuk, K. Erfurt, *3,4-bis(4-bromofenylo)-7,14-bis(2,4,6-trimetylofenylo)dibenzo[bc,ef]kronen oraz sposób jego otrzymywania*. Zgłoszenie patentowe nr PL442236A1, **11.09.2022**.
- [165] A. V. Kelleghan, C. A. Busacca, M. Sarvestani, I. Volchkov, J. M. Medina, N. K. Garg, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1665–1669.
- [166] A. Khadra, M. G. Organ, *J. Flow. Chem.* **2016**, *6*, 293–296.
- [167] G. Qiu, Y. Shi, B. Huang, *Nano Research* **2022**, *15*, 5153–5160.
- [168] W. Zha, J. Li, W. Li, C. Sun, Z. Wen, *Chem. Eng. J.* **2015**, *406*, 126754.
- [169] Y. Shen, G.-H. Deng, C. Ge, Y. Tian, G. Wu, X. Yang, J. Zheng, K. Yuan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14867–14873.
- [170] K. Matsumoto, H. Hamana, H. Iida, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 2033–2234.
- [171] *Gaussian 16*, Revision C.01, 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, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [172] S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, P. Lodowski, M. Matussek, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, *1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania*. Patent nr PL236908B1, **13.09.2018**.
- [173] A. Kurpanik, B. Marcol-Szumilas, S. Krompiec, A. Grabowska, B. Gołek, *1,2-difenylobenzo[1,2-j]kronen oraz sposób jego otrzymywania*. Patent nr PL238584B1, **13.07.2019**.
- [174] A. Kurpanik, W. Ignasiak, S. Krompiec, M. Matussek, B. Gołek, A. Grabowska, *1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-ylo)benzo[1,2-j]kronen oraz sposób jego otrzymywania*". Patent nr PL238585B1, **13.07.2019**.

- [175] A. Kurpanik, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, M. Matussek, B. Gólek, A. Grabowska, *1,2-bis(N-2-etyloheksyloftaloimido-4-ylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*. Patent nr PL240724B1, **13.07.2019**.
- [176] S. Krompiec, A. Kurpanik, *1,2-di(metoksykarbonylo)benzo[1,2-j]koronen oraz sposób jego otrzymywania*". Patent nr PL240179B1, **18.03.2020**.
- [177] S. Toguchi, Y. Morioka, H. Ishikawa, A. Oda, E. Hasegawa, *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 57–61.
- [178] Y.-J. Pu, M. Higashidate, H.-i. Nakayama, J. Kido, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4183–4188.
- [179] T. Sakuma, *Organic electroluminescence device and diamine compound for organic electroluminescence device*. Patent nr US11968887B2, **16.11.2020**.
- [180] H. -S. Kil, K. -Y. Hwan, P. T. Yoon, J. H. Young, J. Boonjae, *Compound and organic light-emitting device comprising same*, Patent nr US9065060B2, **17.01.2012**.
- [181] N. Wazzan, R. M. El-Shishtawy, A. Irfan, *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137*, 9.
- [182] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüsse, K. Leo, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 8449–8503.
- [183] S. Lee, H. Kim, Y. Kim, *InfoMat.*, **2021**, *3*, 61-81. DOI: 10.1002/inf2.12123.
- [184] S. S. Swayamprabha, D. K. Dubey, Shahnawaz, R. A. K. Yadav, M. R. Nagar, A. Sharma, F.-Ch. Tung, J.-H. Jou, *Adv. Sci.*, **2021**, *8*, 2002254.
- [185] H. -R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7995–8005.
- [186] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner. *J. Comp. Chem.*, **2008**, *29*, 839–845.
- [187] R. G. Uceda, E. Roldan-Molina, J. A. R. Navarro, J. E. Oltra, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *13*, 2003–2005.
- [188] K. De Bruycker, S. Billiet, H. A. Houck, S. Chattopadhyay, J. M. Winne, D. E. Du Prez, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6, 3919–3974.
- [189] M. Takanashi, H. Yoda, T. Sengoku, *Method for producing and purifying monobromine-substitution product of perylenetetracarboxylic acid dianhydride*. Patent nr JP6917612B2, **28.03.2017**.
- [190] M. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Ichihashi, M. Yamashita, H. Kawai, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 357–359.
- [191] J. Y. Mayorova, P. A. Troshin, A. S. Peregudov, S. M. Peregudova, M. G. Kaplunova, R. N. Lyubovskaya, *Mendeleev Commun.* **2007**, *17*, 156–158.

-
- [192] A. Wicklein, M. -A. Muth, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8646–8652.
- [193] S. Hazra, K. Hirano, M. Miura, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1388–1393.
- [194] *Gaussian 16*, Revision C.01, 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, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [195] Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>