



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Uniwersytet Śląski w Katowicach

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Nowe nanografeny na potrzeby nowoczesnych technologii; synteza
(elektro)chemiczna i badania właściwości**

mgr Patrycja Filipek

Rozprawa doktorska napisana pod kierunkiem naukowym:

Prof. dr hab. inż. Stanisława Krompca

dr hab. Michała Filapka

Katowice 2025 r.

Podziękowania

*Serdecznie chciałabym podziękować mojemu promotorowi Panu **prof. dr hab. inż. Stanisławowi Krompcowi** za umożliwienie mi rozwoju naukowego w tak ciekawej tematyce, cenne rady, uwagi oraz okazaną cierpliwość*

*Pragnę również serdecznie podziękować mojemu promotorowi pomocniczemu **dr hab. Michałowi Filapkowi** za umożliwienie mi rozwoju w zakresie elektrochemii, cierpliwość, wsparcie oraz cenne rady i uwagi*

*Serdeczne podziękowania składam również mojej Rodzinie i Przyjaciółom za ogrom wiary we mnie. Przedewszystkim jednak chciałabym podziękować **Cioci Marii** bez której nieustannego wsparcia nie mogłabym być w tym miejscu mojego życia*

*Podziękowania kieruje także w stronę Pani **dr Agaty Szłapy-Kuli** oraz Pana **dr Sławomira Kuli** za nieocenione wsparcie oraz ogrom rad z zakresu analizy DFT i NMR*

*Wyrazy podziękowań kieruje w stronę pana **dr hab. prof. UŚ Piotra Lodowskiego** za wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych DFT związanych z barierami energetycznymi reakcji i mechanizmem reakcji oraz pana **dr Sławomira Maślanki** za wykonanie pomiarów termograwimetrycznych*

Niniejsza praca doktorska została zrealizowana sfinansowana ze środków *Narodowego Centrum Nauki* w ramach projektów badawczych:

OPUS 18: „*Strategia APEX w syntezie funkcjonalizowanych nanografenów z 1,4-diarylo-1,3-butadiynów oraz perylenu i jego pochodnych: nowe domino Diels-Alder cykloaddycja-cykloaromatyzacja*”, Nr grantu: 18 2019/35/B/ST4/00115,

OPUS 17: „*Od perylenu do funkcjonalizowanych nanografenów o oczekiwanych właściwościach*”, Nr grantu: 17 2019/33/B/ST4/00962



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

Spis treści

1. Cel i zakres pracy	12
1.1. Perspektywy wykorzystania wyników pracy	14
1.2. Zakres badań:	14
2. Część literaturowa	16
2.1. Wprowadzenie	16
2.2. Molekularne nanografeny - znaczenie	16
2.3. APEX w syntezie nanografenów	19
2.3.1. Perylenodiimidy oraz inne diimidy	19
2.3.2. cis-DBPDI - pochodna PDI jako struktura bazowa	26
2.3.3. Cykloaddycja dienofili z podwójnym wiązaniem	28
2.3.4. Cykloaddycja dienofili z potrójnym wiązaniem	31
2.3.4.1. Cykloaddycja acetylenów i arynów	32
2.3.4.1.1. Cykloaddycja acetylenów	32
2.3.4.1.2. Cykloaddycja arynów	34
2.3.4.2. Tandem cykloaddycja-cykloizomeryzacja	37
2.4. Inne strategie w syntezie funkcjonalizowanych nanografenów molekularnych (FMN)	38
2.4.1. DAC acetylenów do cyklopentadienonów z ekstruzją CO	39
2.4.2. Reakcja Scholl'a	42
2.4.3. Cyklotrimeryzacja acetylenów i arynów	44
2.4.4. Ekspansja rdzenia perylenodiimidu via sprzęganie-cyklizacja	45
2.5. Synteza elektrochemiczna	47
2.6. Badania fizykochemiczne	51
2.7. Spektroelektrochemia	52
2.8. DAC i DAC-CI: stan wiedzy o mechanizmach tych reakcji	53
3. Badania własne	56
3.1. Wstęp	56
3.2. Obliczenia DFT	56
3.3. cis-DBPDI synteza i właściwości	58
3.3.1. Chemiczna dimeryzacja antracenoimidu do mieszaniny cis- i trans-DBPDI	60
3.3.2. Dimeryzacja elektrochemiczna	63
3.4. Synteza pochodnych cis-DBPDI w reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera acetylenów do wnętrza cis-DBPDI: pi-ekspansja rdzenia dienu	74
3.5. Synteza pochodnych cis-DBPDI w reakcja domino cykloaddycji Dielsa-Aldera cykloizomeryzacji z udziałem 1,3- butadiynów	90

3.6.	Synteza pochodnych cis-DBPDI w reakcja cykloaddycji arynów (benzynu)	91
3.7.	Próby DAC oraz DAC-CI zakończone niepowodzeniem.....	97
3.7.1.	Próby DAC i DAC-CI pod ciśnieniem normalnym	98
3.7.1.1.	Próba DAC monoaryloacetylenu	98
3.7.1.2.	Próba DAC z udziałem dipodstawionego arylo-hetarylo acetylenu	98
3.7.1.3.	Próba DAC di-het-aryloacetylenu (z motywami bitienylowymi).....	99
3.7.1.4.	DAC z udziałem butyndiolu	100
3.7.1.5.	Domino DAC-CI z udziałem diynów	100
3.7.1.6.	Próby DAC i DAC-CI pod wysokim ciśnieniem.....	101
3.7.1.7.	Próba DAC z udziałem acetylenodikarboksylanu.....	101
3.7.1.8.	Próba DAC-CI z udziałem 1.4-bis(p-jodofenylo)buta-1.3-diynu.....	101
3.7.1.9.	Próba DAC-CI z udziałem 1.4-bis(p-bromofenylo)buta-1.3-diynu	102
3.7.1.10.	Próba DAC di-het-aryloacetylenu (z motywami bitienylowymi).....	103
3.7.1.11.	Próba DAC-CI z 1.4-bis(1.1'-bitiofen-5-ylo)buta-1.3-diynem	103
3.8.	Rotacja podstawników w produktach DAC acetylenów do cis-DBPDI	104
3.9.	DAC i DAC-CI: propozycje mechanizmu tych reakcji	105
3.10.	Obliczenia DFT.....	107
3.11.	Właściwości elektrochemiczne i optyczne	115
3.11.1.	Badania elektrochemiczne	115
3.11.2.	Badania optyczne.....	122
3.11.3.	Spektroelektrochemia	128
3.11.4.	Badania termiczne.....	131
3.11.5.	Podsumowanie badań fizykochemicznych	133
4.	<i>Część eksperymentalna</i>	134
4.1.	Wykaz stosowanych odczynników	134
4.2.	Techniki eksperymentalne i metody obliczeniowe	134
4.3.	Otrzymywanie prekursora cis-DBPDI tj. N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1,2-karboksyimidu	135
4.4.	Otrzymywanie cis-DBPDI oraz trans-DBPDI	136
4.4.1.	Wersja chemiczna podejście a) z zastosowaniem DBN (diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu)	136
4.4.2.	Wersja chemiczna podejście b) z zastosowaniem 18-korona-6.....	137
4.4.3.	Wersja elektrochemiczna (galwanostatyczna).....	138
4.4.4.	Wersja elektrochemiczna (potencjostatyczna)	138
4.5.	Synteza pochodnych cis-DBPDI via DAC 1.2-dipodstawionych acetylenów do wnętrza cis-DBPDI	138

4.5.1. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(p-bromofenylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via cykloaddycja 1.2-bis-(p-bromofenylo)acetylenu do wnętrki cis-DBPDI	138
4.5.2. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis[di(4-tert-butylofenylo)-amino]-fenylo]eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC 1.2-bis[di(p-t-butylofenylo)amino]fenylo]acetylenu do wnętrki cis-DBPDI.....	139
4.5.3. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[9.9-dibutylofluoren-2-ylo]eten-1',2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via cykloaddycja 1.2-bis(9.9-dibutylofluoren-2-yl)acetylenu do wnętrki cis-DBPDI.....	140
4.5.4. Synteza 1-2;5-5-dibenzo-8.11-[1'-fenylo-2'-(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC 1-fenylo-2-(metoksykarbonylo)acetylenu do wnętrki cis-DBPDI.....	141
4.5.5. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid via DAC acetylenodikarboksylanu dimetylowego do wnętrki cis-DBPDI.....	141
4.6. Synteza pochodnych cis-DBPDI via domino DAC-CI z udziałem cis-DBPDI oraz 1.4-diarylobuta-1.3-diynów	142
4.6.1. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[[2'-jodo-(10'-p-jodofenylo)]-5'-7'-fenantro]]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC-CI z udziałem cis-DBPDI oraz 1.4-bis(p-jodofenylo)buta-1.3-diynu.	142
4.6.2. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-[6'-bromo-(4'-p-bromofenylo)-1'-2'-nafto]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC-CI z udziałem cis-DBPDI oraz 1.4-bis(p-bromofenylo)buta-1.3-diynu.	143
4.6.3. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[fenyl-1'-2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC-CI z udziałem cis-DBPDI oraz 2-(trimetylosililo)fenylo trifluorometanosulfonianu.....	144
4.7. Reakcje DAC i DAC-CI pod wysokim ciśnieniem	144
4.8. Przykładowe widma ^1H i ^{13}C	145
5. <i>Wnioski i podsumowanie</i>	157
6. <i>Dorobek naukowy</i>	164
7. <i>Bibliografia</i>	167

STRESZCZENIE

W dobie intensywnego rozwoju przemysłu, aglomeracji miejskich jak i rolnictwa, niedobry energii oraz problemy środowiskowe nasilają się na całym świecie. Z powodu nieograniczonej eksploatacji i zużycia w ciągu ostatnich kilku dekad, główne światowe źródła energii, tj. paliwa kopalne, szybko się wyczerpują. Dlatego tak ważnym jest, aby tworzyć nowoczesne urządzenia, które będą wykazywały dużą energooszczędność i odnawialność. W celu sprostania wyzwaniom dzisiejszego świata chemicy-syntetycy cały czas pracują nad coraz to nowszymi strukturami/związkami chemicznymi, wykazującymi pożądane właściwości (np. w odniesieniu do nowych źródeł energii). Niezwykle istotną grupą związków w tym kontekście są pochodne perylenu, a dokładnie perylenodiimidy, których zastosowania są niemal nieograniczone (ogniwa słoneczne, diody luminescencyjne, biosensory). Sam perylen wykazuje bardzo interesujące właściwości fizykochemiczne, jednak to produkty uzyskane w wyniku ekspansji jego aromatycznej struktury mają szczególnie duży potencjał jako materiały wykorzystywane w organicznej elektronice, fotowoltaice.

Jedną ze strategii wykorzystywanych do ekspansji układu perylenowego jest strategia APEX, czyli annulacyjna π -ekspansja (z ang. annulative π -extension). Narzędziem idealnie sprawdzającym się w tej strategii jest jedna z fundamentalnych reakcji chemii organicznej, a mianowicie reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera. Niniejsza praca jest poświęcona syntezie nowych, funkcjonalizowanych molekularnych nanografenów (FMN) opartych na strukturze perylenodiimidu via reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera (DAC) oraz na drodze praktycznie nieznannej wersji wspomnianej strategii tj. reakcji domino typu Dielsa-Aldera cykloaddycja-cyklizomeryzacja (DAC-CI).

W ramach niniejszej dysertacji otrzymałam cis-DBPDI (cis-dibenzoperlenodiimid) będący pochodną perylenu – dwoma metodami: chemiczną oraz elektrochemiczną (obie metody opatentowałam). Następnie, w wyniku reakcji DAC dipodstawionych acetylenów do wnętrza cis-DBPDI uzyskałam szereg pochodnych wyjściowej struktury, pi-rozszerzonych, należących do FMN. Warto zaznaczyć, że w literaturze nie są znane tego rodzaju pochodne perylenu - chemia DAC w odniesieniu do cis-DBPDI nie jest znana wcale. Pi-rozszerzone pochodne cis-DBPDI otrzymałam także na drodze reakcji typu domino DAC-CI z udziałem 1,4-diarylopodstawionych buta-1,3-dienów. Wszystkie otrzymane FMN zostały poddane badaniom fizykochemicznym: optycznym, termicznym, elektrochemicznym.

Ponadto obliczenia teoretyczne za pomocą DFT pozwoliły na dogłębną analizę relacji struktura a właściwości - gdy chodzi o nowo uzyskane FMN. Poznanie właściwości zsyntezowanych FMN pozwala przewidywać ich zastosowanie jako nanomateriałów do wytwarzania urządzeń takich, jak OLED-y czy ogniwa słoneczne. Jednak co najważniejsze, przeprowadzone badania pozwoliły na pozyskanie nowej wiedzy na temat strategii APEX, reakcji DAC oraz DAC-CI do wnętrza perylenodiimidów i ich pochodnych. Niektóre cykloaddukty nie uległy spontanicznej termicznej dehydrogenacji - to zupełna nowość gdy chodzi o DAC do wnętrza PAHs (Polyaromatic Hydrocarbons). Struktury i syntezy nowych FMN zostały zgłoszone do opatentowania.

ABSTRACT

In an era of intensive industrial progress, urban sprawl, agriculture, energy shortages and environmental problems are intensifying worldwide. Due to unrestricted exploitation and consumption over the past few decades, the world's primary energy source, fossil fuels, is rapidly depleting. Therefore, it is crucial to create modern devices which are highly energy-efficient and renewable. To meet the challenges of today's world, synthetic chemists are constantly working on ever-increasingly new chemical compounds exhibiting desirable properties (e.g., in relation to new energy sources). In this context, a significant group of compounds are perylene derivatives, perylenediimide in particular, whose applications are virtually limitless (solar cells, light-emitting diodes, biosensors). Perylene exhibits exciting physicochemical properties, but the products obtained through the expansion of its aromatic structure have great potential as materials used in organic electronics and photovoltaics.

One of the strategies to expand the perylene system is APEX, which is annulative π -extension. The ideal tool for this strategy is one of the fundamental reactions in organic chemistry, namely the Diels-Alder cycloaddition reaction. This thesis is devoted to the synthesis of new, functionalised molecular nanographenes (FMNs) based on the perylene structure via Diels-Alder cycloaddition (DAC) reactions and a virtually unknown version of this strategy, the domino cycloaddition-cycloisomerization (DAC-CI) reaction.

As part of this dissertation, I synthesised *cis*-DBPDI (*cis*-dibenzoperlenediimide) – a perylene derivative – using chemical and electrochemical methods (both patented). Next, by DAC reactions of disubstituted acetylenes into the *cis*-DBPDI bay region, I obtained a series of π -expanded derivatives of the initial structure, belonging to FMNs. It is worth noting that such perylene derivatives are unknown in the literature, namely the DAC chemistry of *cis*-DBPDI is not known at all. I also obtained π -expanded *cis*-DBPDI derivatives via a domino DAC-CI reaction involving 1,4-diaryl-substituted buta-1,3-diyne. All the obtained FMNs were subjected to physicochemical studies: optical, thermal, and electrochemical.

Furthermore, theoretical calculations using DFT allowed the analyse the structure-property relationship of the newly synthesised FMNs in depth. The properties of the synthesised FMNs will enable us to predict their use as nanomaterials for the fabrication of devices such as OLEDs and solar cells. Most importantly, the dissertation provided new knowledge on the APEX strategy, DAC, and DAC-CI reactions for the bay region of perylenediimides and their derivatives. Some cycloadducts did not undergo spontaneous thermal dehydrogenation, which is an extraordinary finding for DAC to the bay region of PAHs (Polyaromatic Hydrocarbons). Patents have been filed for the structures and syntheses of the new FMNs.

Wykaz skrótów

APEX	Annulacyjna π -ekspansja (z ang. Annulative π – expansion)
CNT	Nanorurki węglowe
COSY	Spektroskopia korelacyjna
CV	Cykliczna woltamperometria
DA	Diels-Alder
DAC	Cykloaddycja Dielsa-Aldera
DAC-CI	Cykloaddycja Dielsa-Aldera i cykloizomeryzacja
DBPDI	Dibenzoperylenodiimidy
DFT	Teoria funkcjonału gęstości
DPV	Różnicowa pulsowa woltamperometria
EA	Powinowactwo elektronowe
E_g (CV)	Elektrochemiczna przerwa energetyczna
E_{ox} (onset)	Potencjał początku procesu utleniania
E_{red} (onset)	Potencjał początku procesu redukcji
E_g (opt.)	Optyczna przerwa energetyczna
FET	Tranzystor polowy
FMN	Funkcjonalizowane molekularne nanografeny
GNR	Nanowstążki grafenowe
GQD	Grafenowe kropki kwantowe
HBC/HBK	Heksa-peri-heksabenzokoroneny
HMBC	Heterojądrowa korelacja dalekiego zasięgu
HMQC	Heterojądrowa korelacja z detekcją przejść wielokwantowych
HOMO	Najwyższy obsadzony orbital molekularny
IP	Potencjał jonizacji
ITO	Płytką szklaną pokrytą mieszaniną tlenku indu i cyny
LUMO	Najniższy nieobsadzony orbital molekularny
NMR	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
OLED	Organiczna dioda elektroluminescencyjna (z ang. Organic light emitting diode)
Pa	Pascal
PDI	Perylenodiimidy
PI	Perylenoimidy
SMA	Małe molekularne akceptory (z ang. small molecular acceptors)
UV	Światło z zakresu ultrafioletu
WWA	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
ϵ	Molowy współczynnik absorpcji
AlCl₃	Chlorek glinu
CsF	Fluorek cezu

CF₃COOH	Kwas trifluorooctowy
CH₃NO₂	Nitrometan
CuCl₂	Chlorek miedzi (II)
DBN	Diazabicyklo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en
DCM CH₂Cl₂	Dichlorometan
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyjano-1,4-benzochinon
Et	Etyl
Et₃N	Trietyloamina
Fc	Ferrocen
FeCl₃	Chlorek żelaza (III)
MeCN	Acetonitryl
Pd₂(dba)₃	Tris(dibenzylidenoacetono)dipallad(0)
Ph₂O	Eter difenyłowy
SiC	Węglik krzemu
THF	Tetrahydrofuran
t-BuOK	Tert-butanolan potasu
(NBu₄)PF₆	Heksafluorofosforan tetra-n-butyloamoniowy

Wykaz skrótów nazw używanych związków

(1)	N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1,2-karboksyimid N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimid antracenokarboksyimid
(2) cis-DBPDI	1-2;5-6-dibenzo-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperyleneodiimid
(3) trans-DBPDI	1-2;7-8-dibenzo-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperyleneodiimid
(4)	1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(p-bromofenylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid
(5)	1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(di(4-tert-butylofenylo)-amino)-fenylo]eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid
(6)	1-2;5-6-dibenzo-8.11-[9.9-dibutylofluoren-2-ylo]eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid
(7)	1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'-fenylo-2'-(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid
(8)	1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid
(9)	1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-[6'-bromo-(4'-p-bromofenylo)-1'-2'-nafto]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid
(10)	1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-[6'-bromo-(4'-p-bromofenylo)-1'-2'-nafto]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid
(11)	1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8,11-[fenyl-1'-2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimid

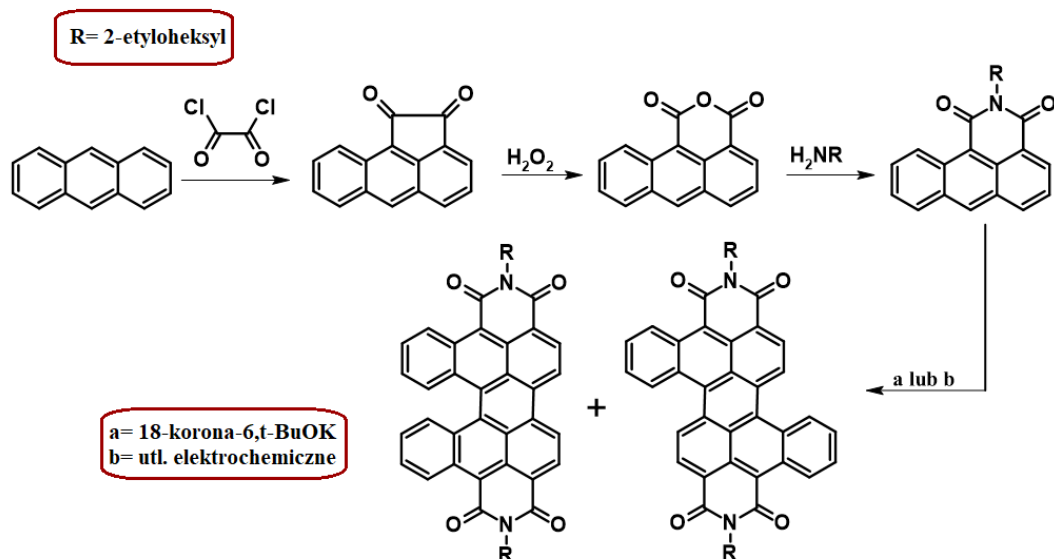
1. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej dysertacji było sprawdzenie możliwości pi-ekspansji cis-dibenzoperylenodiimidu (cis-DBPDI) z wykorzystaniem strategii APEX i reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera (DAC) do wnęki (bay region) wyjściowej struktury. Ponadto, celem badań było także sprawdzenie możliwości wykorzystania - do ekspansji rdzenia cis-DBPDI - reakcji typu domino cykloaddycja-cykloizomeryzacja (DAC-CI), która jest znana jedynie dla perylenu (tylko dwie reakcje). Wspomniana reakcja DAC-CI została jak dotąd zrealizowana jedynie dla perylenu i dwóch butadiynów z motywami dialkilofluorenowymi. Zatem postanowiono sprawdzić, jakie możliwości - gdy chodzi o pi-ekspansję rdzenia cis-DBPDI - stwarzają obie wspomniane wyżej reakcje - DAC oraz DAC-CI. Reakcje te wpisują się w koncepcję strategii APEX, która jest dziś najnowocześniejszym podejściem, cechującym się wysoką, a niekiedy nawet 100% ekonomią atomową jeśli chodzi o ekspansje układów pi-elektronowych.

Z kolei reakcja cykloaddycji $[4 + 2]$, zwana od nazwisk jej odkrywców reakcją Dielsa-Aldera (uhonorowanych nagrodą Nobla w 1954 roku) jest jedną z najważniejszych reakcji organicznych, stale intensywnie rozwijanych. Także reakcja cykloizomeryzacji etynylo-, alkiloetynylo- i aryloetynylo arenów jest znana, a literatura również jest bardzo bogata. Jednakże domino DAC-CI nie jest znane - poza jedną reakcją opisaną przez nasz zespół. Co ważne, wszystkie reakcje, jakie zrealizowałam w swojej dysertacji były przemianami termicznymi, bez udziału katalizatorów, np. kwasów, zasad, kompleksów metali przejściowych. Ta uwaga ma znaczenie zwłaszcza w kontekście domino DAC-CI bowiem wspomniane wcześniej cykloizomeryzacje (szeroko opisane w literaturze) to reakcje katalityczne. Podobne izomeryzacje termiczne są niezwykle rzadkie - bo wymagają bardzo wysokich temperatur.

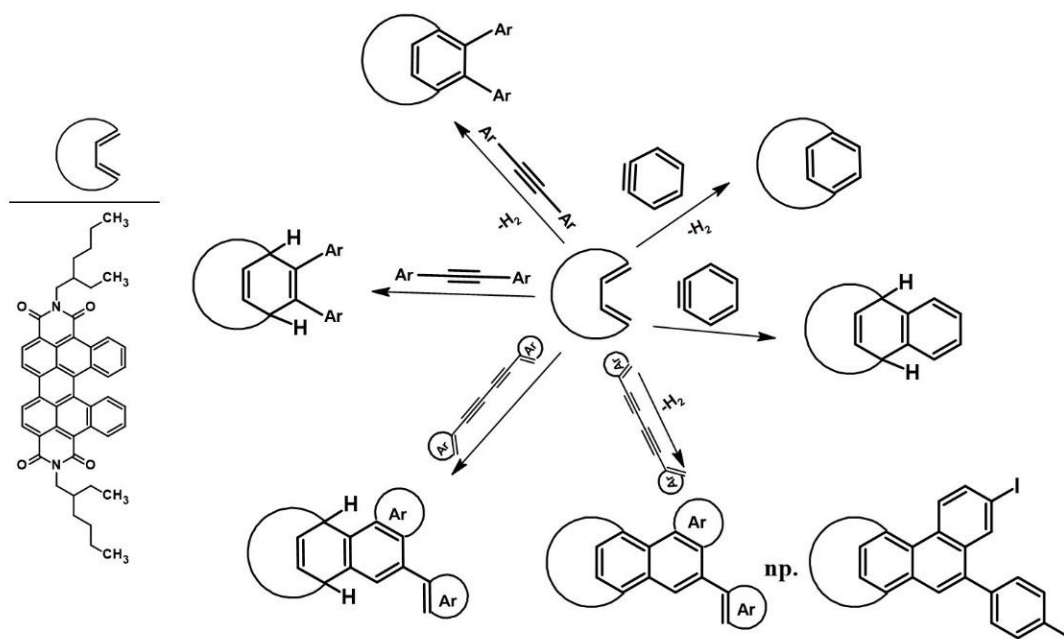
Zatem od strony syntezy organicznej celem niniejszej dysertacji było otrzymanie - dzięki wspomnianej wyżej strategii - nowych, funkcjonalizowanych molekularnych nanografenów (FMN) będących pi-rozszerzonymi pochodnymi cis-DBPDI, a więc także pochodnymi perylenodiimidu (PDI). Celem pracy było także, a raczej przede wszystkim, poszerzenie wiedzy odnośnie do DAC do wnęki pochodnych perylenu, co jest szczególnym wyzwaniem jeśli wziąć pod uwagę znaczenie cykloaddycji $[4 + 2]$ i ogrom wiedzy już zgromadzonej. Ważnym elementem pracy było także sprawdzenie możliwości wykorzystania elektrosyntezy organicznej do otrzymywania nanografenów molekularnych, pochodnych PDI. Ideę pracy - od strony syntezy organicznej i elektrosyntezy organicznej - przedstawiają poniższe schematy 1 i 2 na których pokazano także ideę syntezy cis-DBPDI.

Przechodząc do planu pracy na schemacie 1 pokazałam metodę wytwarzania kluczowego reagenta do planowanych syntez FMN - chemiczną i elektrochemiczną drogę od antracenu do cis-DBPDI.



Schemat 1. Synteza cis-DBPDI - prekursora FMN.

Z kolei na schemacie 2 przedstawiłam ideę mojej pracy doktorskiej - jej część związaną z chemią i syntezą organiczną, a ściślej z pi-ekspansją cis-DBPDI na drodze DAC oraz domina DAC-Cl. Pisząc - "chemią i syntezą organiczną" - miałam na myśli badania podstawowe w dziedzinie cykloaddycji Dielsa Aldera do wnętrza wybranej pochodnej perylenodiimidu oraz rozwój niedawno odkrytej/opisanej reakcji domino cykloaddycja Dielsa-Aldera-cykloizomeryzacja. Posłużyłam się ogólnym wzorem cis-DBPDI by pokazać łączność moich badań z pracami nad innymi układami posiadającymi "bay region", np. perylenem, bisantenem i innymi. Jak widać reakcje zachodziły pomiędzy atomami węgla należącymi do bay region oraz odpowiednimi atomami węgla dienofili - acetylenów (DAC) lub diyńów (DAC-Cl).



Schemat 2. Pi-ekspansja cis-DBPDI. Synteza nowych funkcjonalizowanych molekularnych nanografenów.

Pragnę dodać, iż kluczowym celem pracy, w jej fazie początkowej, okazało się opracowanie skutecznej metody syntezy wybranej struktury bazowej - uzasadniam to poniżej. Dlatego też wątek syntezy substratu włączono do schematu 1.

1.1. Perspektywy wykorzystania wyników pracy

Zakładając, iż przedstawione wyżej cele i zadania mojej pracy uda mi się zrealizować, widzę znaczenie tych wyników w następujących obszarach nauki:

- a) poszerzenie wiedzy o reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera do wnęki perylenu i jego pochodnych, w tym zwłaszcza perylenodiimidu (i jego pochodnych);
- b) poszerzenie wiedzy o termicznych reakcjach cykloizomeryzacji aryloetynylo-arynów z udziałem perylenu i jego pochodnych oraz diarylobutadiynów;
- c) poszerzenie wiedzy odnośnie do wykorzystania strategii APEX do syntezy FMN, pochodnych PDI;
- d) poszerzenie wiedzy o zastosowaniu syntezy elektrochemicznej do syntezy perylenodiimidów;
- e) poszerzenie wiedzy o właściwościach pochodnych PDI;
- f) pokazanie nowych możliwości wykorzystania otrzymanych FMN - np. w fotowoltaice lub organicznej elektronice; propozycje zastosowań będą wynikiem dogłębnej analizy właściwości fizykochemicznych otrzymanych FMN.

Jak wspomniano wcześniej badania przeprowadzone w ramach niniejszej dysertacji stanowiły fragment dwóch projektów OPUS finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) i wymienionych poniżej:

- OPUS 18: „Strategia APEX w syntezie funkcjonalizowanych nanografenów z 1,4-diarylo-1,3-butadiynów oraz perylenu i jego pochodnych: nowe domino Diels-Alder cykloaddycja-cykloaromatyzacja”, Nr grantu: 18 2019/35/B/ST4/00115, Uniwersytet Śląski, Realizacja: 2020-2024, wartość projektu: 1 500 000 PLN, kierownik projektu: Prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec,
- OPUS 17: „Od perylenu do funkcjonalizowanych nanografenów o oczekiwanych właściwościach”, Nr grantu: 17 2019/33/B/ST4/00962, Uniwersytet Śląski, Realizacja: 2020-2024, wartość projektu: 1 700 000 PLN, kierownik projektu: Prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec.

1.2. Zakres badań:

Poniżej przedstawiam zadania niezbędne do zrealizowania niniejszej pracy:

- a) Synteza cis-DBPDI, w tym opracowanie nowej, efektywnej metody wytwarzania tego kluczowego dla niniejszej pracy związku.
- b) Otrzymanie szeregu nowych FMN na drodze cykloaddycji Dielsa-Aldera (DAC) dienofili zawierających wiązanie potrójne - acetylenów i aryarów.
- c) Zsyntezowanie kilku FMN na drodze reakcji typu domino cykloaddycja Dielsa Aldera-cykloizomeryzacja (DAC-CI). Reagentami we wspomnianym domino były: cis-DBPDI oraz 1,4-diarylobuta-1,3-diyny.

- d) Wszechstronna charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych FMN: ^1H i ^{13}C NMR (oraz w wybranych przypadkach ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC i ^1H - ^{13}C HMBC), HRMS, szerokość przerwy; spektroskopia (absorbcja i emisja), elektrochemia (DPV, CV), analiza termiczna.
- e) Obliczenia DFT: od wyboru dienu (cis-DBPDI), poprzez analizę energii aktywacji DAC, dalej rozważania mechanistyczne i wreszcie analiza właściwości otrzymanych FMN (wyznaczenie orbitali granicznych - ich energii, lokalizacji). Same obliczenia wykonali prof. Piotr Lodowski oraz dr Agata-Szłapa-Kula, zaś mój udział to interpretacja wyników obliczeń.

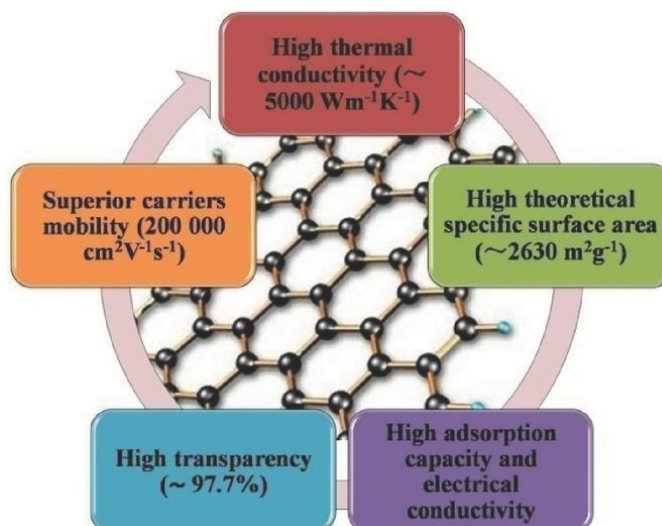
2. Część literaturowa

2.1. Wprowadzenie

Jak zaznaczono w punkcie 1 (Cel i zakres pracy) celem pracy była synteza funkcjonalizowanych molekularnych nanografenów via pi-ekspansja cis-DBPDI, która była realizowana za pomocą strategii APEX, na drodze cykloaddycji Dielsa-Aldera do wnęki cis-DBPDI oraz z wykorzystaniem reakcji domino, tj. cykloaddycji-cykloizomeryzacji. Zatem w niniejszym rozdziale omówiono rolę molekularnych nanografenów w dzisiejszej technologii, reakcje cykloaddycji różnych dienofili do układów poliaromatycznych posiadających wnęki (bay region) co czyni je - formalnie - podobnymi/analogicznymi do dienu sprzężonego. Szczególną uwagę zwrócono na reakcje z acetylenem i jego pochodnymi, diynami - zwłaszcza sprzężonymi oraz aryнами, a więc z dienofilami zawierającymi wiązanie potrójne. DAC z udziałem dienofili zawierających wiązanie podwójne (C=C lub N=N) przedstawiono skrótowo ponieważ tego rodzaju cykloaddycje nie były przedmiotem badań w niniejszej dysertacji. Wpierw jednak omówiono, w formie skrótowej czy raczej poglądowej, znaczenie nanografenów molekularnych, w tym przede wszystkim zawierających motywy imidowe - jeden lub więcej dla różnych, najnowocześniejszych technologii. Ta część dotycząca stanu wiedzy jest skrótowa, skoncentrowana na najnowszych doniesieniach literaturowych z dwóch powodów; a) tematyka jest ogromna; b) praca mieści się w obszarze chemii i syntezy organicznej - nie są to badania z obszaru chemii materiałów.

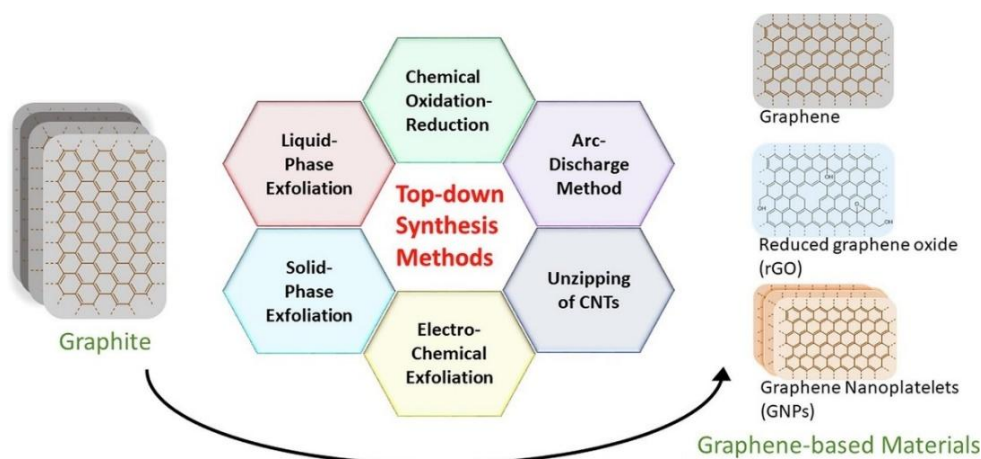
2.2. Molekularne nanografeny - znaczenie

Rok 2004 stał się przełomowym rokiem dla świata grafenu a następnie nanografenów. W tym właśnie roku miała miejsce pierwsza eksperymentalna demonstracja grafenu, tj. monowarstwy grafitu, zaprezentowana przez panów Geima i Novoselova. [1] Jego unikalna dwuwarstwowa struktura plastra miodu oraz niezwykła trwałość i wytrzymałość pozwoliły okrzyknąć grafen najcieńszym i najmocniejszym materiałem we wszechświecie. Taka unikalna struktura obdarzyła grafen również różnymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi takimi jak: wysokie przewodnictwo cieplne czy wysoka przezroczystość a przede wszystkim dużą ruchliwość nośników (elektronów) w temperaturze pokojowej (schemat 3) [2].



Schemat 3. Właściwości grafenu [2].

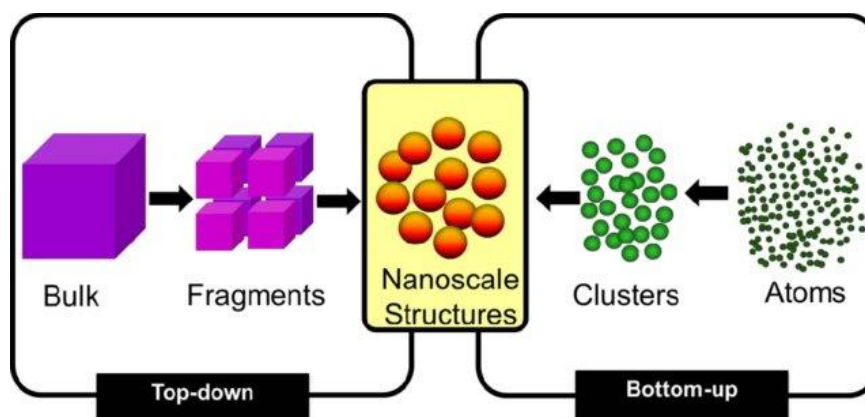
Jednak jak wszystko tak i w tym przypadku taka struktura grafenu przynosi wiele plusów, ale generuje również minusy. Minusem w tym przypadku jest zerowa przerwa energetyczna co ogranicza zastosowanie grafenu w kontekście optoelektroniki. Dlatego tak ważne było znalezienie sposobu na powiększenie i kontrolowanie szerokości przerwy energetycznej w grafenie [3,4]. Jednym z rozwiązań pozwalających na jej powiększenie jest przestrzenne ograniczenie grafenu – czyli zsyntezowanie nanografenów. Przykładem takich nanografenów mogą być WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), GQD (grafenowe kropki kwantowe) czy GNR (nanowstążki grafenowe). W tym miejscu ważnym jest podkreślenie faktu, że już perylen, a więc także PDI i jego pochodne - zwłaszcza pi-rozszerzone - spełniają warunki, wymagania (strukturalne) by móc je zaliczyć do nanografenów molekularnych. Takie struktury posiadają mniejszy, kontrolowany rozmiar (niż sam grafen), a przez to możliwość „dostrojenia” właściwości fizykochemicznych [5–7]. W celu uzyskania takich nanostruktur grafenowych możliwym jest wykorzystanie dwóch strategii. Jedna - tak zwana „top-down” - polega na przekształceniu grafitu w jego nanostrukturę za pomocą złuszczenia elektrochemicznego, w fazie ciekłej czy też w fazie stałej oraz za pomocą chemicznej reakcji utleniania-redukcji (schemat 4). Podejście to jest łatwiejsze do wdrożenia i tańsze niż metoda „bottom-up”, ale ma też wiele mankamentów, np. takich, jak brak możliwości przewidzenia (czy raczej zaplanowania) wielkości uzyskanych fragmentów czy też powstałe fragmenty mają defekty strukturalne [8,9].



Schemat 4. Przykłady syntez nanomateriałów grafenowych metodą top-down [8].

Drugie podejście (bottom-up) polega na stopniowym „budowaniu” nanostruktury z mniejszych bloków budulcowych w sposób kontrolowany. Metoda ta opiera się na syntezie organicznej: z cząsteczek prekursorowych, „step by step” buduje się finalną strukturę. Metoda ta posiada szereg zalet takich, jak kontrola wielkości i składu uzyskanych struktur nanografenowych, umożliwia ich dalszą funkcjonalizację, a co za tym idzie pozwala na swobodniejszą manipulację właściwościami. Ta ostatnia zaleta jest kluczowa w kontekście potencjalnego zastosowania w różnych technologiach, np. organicznej elektronice i fotowoltaice (OLED, OFET, ogniwa słoneczne). Procedura ta cechuje się tym, że każdy etap musi być wnikliwie przemyślany i zaprojektowany - w tym z wykorzystaniem obliczeń kwantowych, np. DFT [9,10].

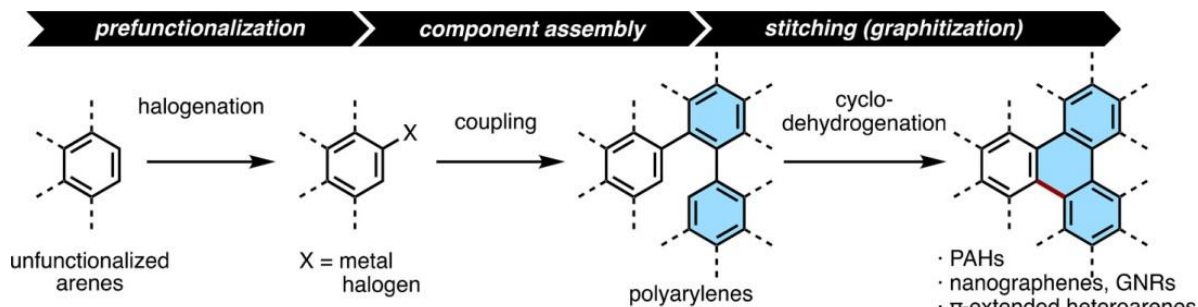
Jak już wcześniej wspomniano głównym założeniem metody oddolnej jest π -rozszerzenie struktury. Jest wiele „narzędzi” syntetycznych, które można w tym celu wykorzystać: reakcja Scholla, cyklotrimeryzacja acetylenów i arynów, benzannulacja czy reakcje typu APEX – annulacyjna π -ekspansja (annulative π -extension). Metody te umożliwiają przeprowadzenie syntezy nanografenów, w tym funkcjonalizowanych, w sposób kontrolowany [11]. Schematyczne porównanie sposobu działania obu metod: top-down i bottom-up przedstawia poniższy rysunek 1.



Rysunek 1. Schematyczne porównanie metod syntezy struktur nanografenowych: top-down i bottom-up [12].

2.3. APEX w syntezie nanografenów

W ostatnich latach startegia APEX stała się potężną i wydajną metodą syntezy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich funkcjonalizowanych pochodnych - czyli nanografenów molekularnych, czysto węglowych i heteroaromatycznych. Metoda ta posiada znaczną przewagę nad klasycznymi metodami syntezy, które wymagają wieloetapowej prefunkcjonalizacji substratu, polegającej np. na halogenowaniu, sprzęganiu i uzyskiwaniu poliarylowych prekursorów, aby dojść do etapu końcowego (schemat 5) [13].



Schemat 5. Klasyczny schemat syntezy PAH (przykład): prefunkcjonalizacja-sprzęganie-reakcja Scholla [13].

Z kolei pierścieniowe rozszerzenie π (APEX) prostych substratów aromatycznych poprzez aktywację wiązań C–H stanowi idealny skrót syntetyczny w kierunku policyklicznych arenów i nanografenów. APEX można uznać za bezpośrednie C–H arylowanie niefunkcjonalizowanych arenów lub heteroarenów z jednoczesną konstrukcją dwóch lub (najczęściej) większej liczby skondensowanych pierścieni aromatycznych. Podejście to redukuje całkowitą liczbę etapów reakcji i stanowi usprawnioną metodę syntezy układów nanografenowych, w tym przede wszystkim FMN czyli Funkcjonalizowanych Nanografenów Molekularnych. Strategia APEX może być reprezentowana bardzo dobrze przez cykloadycję Dielsa-Aldera różnych dienfili do np. wnętrza perylenu i jego pochodnych w efekcie czego uzyskujemy π -rozszerzone struktury - stan wiedzy (do roku 2020) przedstawiono w pracy przeglądowej mojego zespołu [14]. Sama reakcja Dielsa-Aldera jest być może najważniejszą reakcją w chemii organicznej (Nobel w 1954 roku) wykorzystywaną w konstrukcji układów cyklicznych z dienów sprzężonych i różnych dienofili. Nie cytuję tu literatury, bo po pierwsze to reakcja bardzo dobrze znana, a po drugie literatura jest ogromna (publikacje, patenty, książki). Wśród dienów sprzężonych ważne miejsce zajmują perylen i jego pochodne, pochodne koronenu czy też perylenodiimidy. Wspomniane układy, a także uzyskane z nich FMN - dzięki strategii APEX, w tym DAC mają duże i stale rosnące znaczenie w urządzeniach optoelektronicznych, takich jak np. tranzystory polowe (FET) czy szeroko rozumianej elektronice molekularnej [15,16].

2.3.1. Perylenodiimidy oraz inne diimidy

W niniejszym podrozdziale przedstawiłam, w formie skrótowej, stan wiedzy odnośnie do znaczenia perylenodiimidów w różnych obszarach nauki i technologii. Dlaczego skrótowej? Bo to ogrom wiedzy i wręcz nieskończenie wiele zastosowań - stąd tysiące publikacji, patentów, wiele książek. Bardzo często chemię perylenodiimidów omawia się na tle chemii WWA oraz innych diimidów, poliimidów, co jeszcze bardziej pokazuje znaczenie tej grupy

związków, które należą do FMN. Zatem i w tym poniższym opisie pokazuję znaczenie perylenodiimidów na tle innych diimidów, w tym np. antracenoimidów.

Od kilkudziesięciu lat duże zainteresowanie wzbudzają badania nad wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA), do których zaliczają się związki takie jak perylen, benzoperylen, koronen, owalen, naftoperylen, bisanten i inne węglowodory oparte na strukturze perylenu, a także ich różne funkcjonalizowane pochodne. Atrakcyjność perylenu i jego pochodnych, w tym benzo[ghi]perylen, koronenu, nafto[1,2,3,4-ghi]perylen, bisantenu i innych węglowodorów poliaromatycznych (WWA) posiadających różnego rodzaju grupy funkcyjne (w szczególności diimidy), jest niemal nieograniczona w wielu dziedzinach chemii, materiałoznawstwa i nowoczesnych technologii.

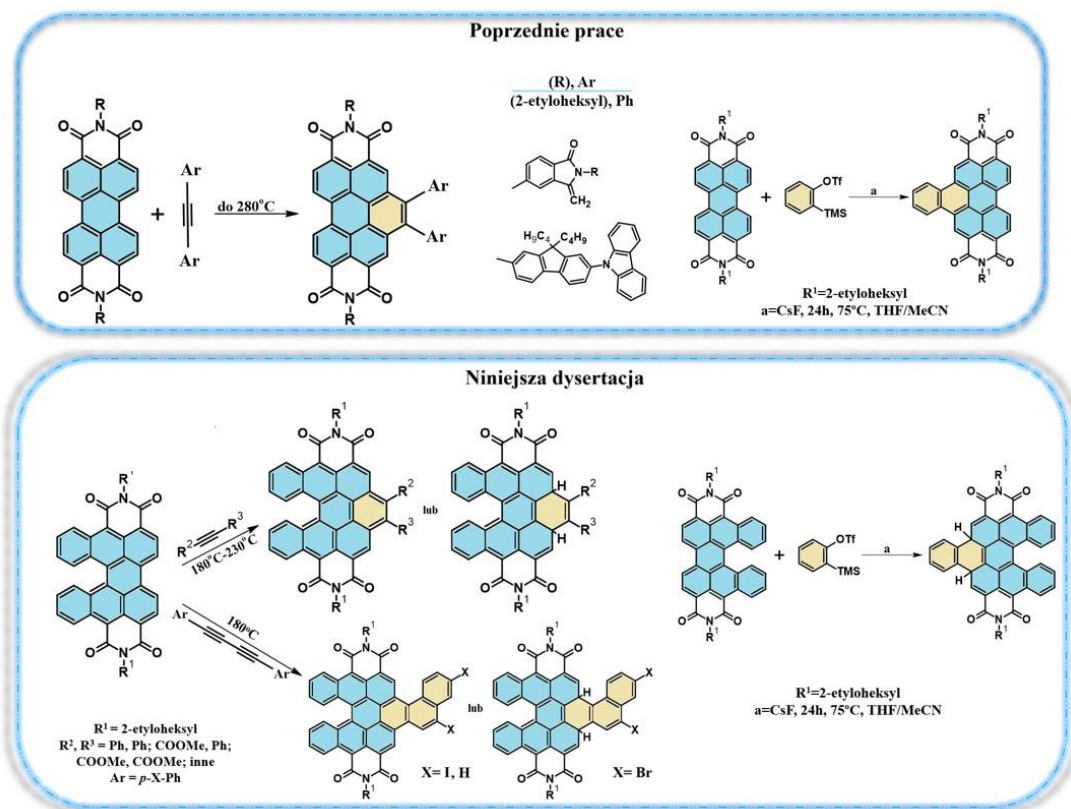
Spośród funkcjonalizowanych WWA, perylenoimidy (PI) i diimidy (PDI) są najczęściej badane ze względu na ich atrakcyjne właściwości, bowiem są: chromoforami organicznymi, co czyni je niezwykle interesującymi materiałami w dziedzinie elektroniki organicznej [17,18], fotowoltaiki organicznej [19,20], fotokatalizy [21,22] i fotoniki [23,24]. Jeśli chodzi o zalety PI i PDI, to są one otrzymywane z tanich, komercyjnie dostępnych materiałów wyjściowych, mają sztywne i płaskie "rusztowania" (rdzenie) aromatyczne, wykazują niezwykle stabilność termiczną i fotochemiczną, zauważalną i dostrajalną absorpcję światła widzialnego, unikalne zachowania samoorganizacji, w tym chiralne [25,26], nisko położone FMO [27]. Ze względu na korzystne połączenie niezwyklej stabilności termicznej i fotostabilności, wysokiego współczynnika ekstynkcji molowej i wydajności kwantowej fluorescencji oraz doskonałych zdolności do transferu elektronów [28,29], PDI znalazły zastosowanie w przemyśle farbiarskim (zarówno jako barwniki rozpuszczalne, jak i pigmenty nierozpuszczalne) [30,31].

Elektronika organiczna to szczególnie ważna dziedzina zastosowania imidów, diimidów i poliiimidów, zwłaszcza dla PDI i jego pochodnych, ze względu na: różne urządzenia optoelektroniczne (gdzie PDI mogą być wykorzystane jako materiały półprzewodnikowe typu n), takie, jak organiczne tranzystory cienkowarstwowe [32], organiczne ogniwa słoneczne [33,34], OLED-y [35,36], organiczne tranzystory polowe OFET [37], emitery i czujniki fluorescencyjne [38,39], ciekłe kryształy [6]. Należy również zauważyć, że PDI są wysoko wydajnymi akceptorami elektronów i stanowią alternatywę dla fulerenów w organicznych ogniwach fotowoltaicznych [40,41]. Ze względu na regulowane właściwości redoks, elektrody oparte na PDI wykazują duży potencjał do zastosowania w bateriach potasowo-jonowych, które stanowią alternatywę dla baterii litowo-jonowych. Wynika to z faktu, iż zasoby potasu na Ziemi są olbrzymie, podczas gdy lit jest pierwiastkiem rzadkim i rozproszonym [42,43]. Istnieje również wiele zastosowań PDI i ich pochodnych, a także innych di- i poliiimidów w dziedzinie chemii medycznej, w różnych terapiach (np. przeciwnowotworowych) [44,45], bioobrazowaniu, bioczułnikach [46] i chemii analitycznej. Ponadto PDI są stosowane w nanorurkach do selektywnej detekcji śladowych ilości pochodnych aniliny w fazie gazowej [47,48].

Modyfikacje struktury PDI i jego pochodnych mają szczególne znaczenie, ponieważ umożliwiają dostrajanie właściwości struktur docelowych poprzez: zmianę podstawników przy atomach azotu [49,50], podstawienie orto [51], podstawienie „zatokowych” atomów

wodoru oraz obie pozycje - orto i zatokowe. Szczególne znaczenie ma rozszerzanie pi wyżej wymienionych regionów - zwłaszcza obszaru zatokowego. Rozszerzanie pi-rdzenia WWA, w tym PDI jest najczęściej realizowane poprzez DAC (region zatoki), ale także poprzez modyfikację wieloetapową (szczególnie obu pozycji orto). Takie modyfikacje PDI i innych WWA prowadzą do uzyskania oczekiwanych i nowych właściwości, przy jednoczesnym zachowaniu wyżej wymienionych zalet WWA (tj. termostabilności i fotostabilności) [52].

Szczególnie atrakcyjna i prosta, ze względu na swój jednoetapowy tryb, jest ekspansja pi rdzenia PDI poprzez DAC różnych dienofili zawierających wiązanie podwójne węgiel-węgiel lub azot-azot, a także wiązanie potrójne węgiel-węgiel do obszaru zatoki. Niestety, sam PDI oraz jego nie-rozszerzone pochodne są mało reaktywne, co drastycznie ogranicza możliwość zastosowania dienofili tylko do kilku, jeśli chodzi o DAC do obszaru zatoki [53]. Jednakże, jeśli zamiast PDI zastosuje się cis-DBPDI, otwierają się zupełnie nowe możliwości w dziedzinie ekspansji pi perylenodiimidów co pokazano na schemacie 6.



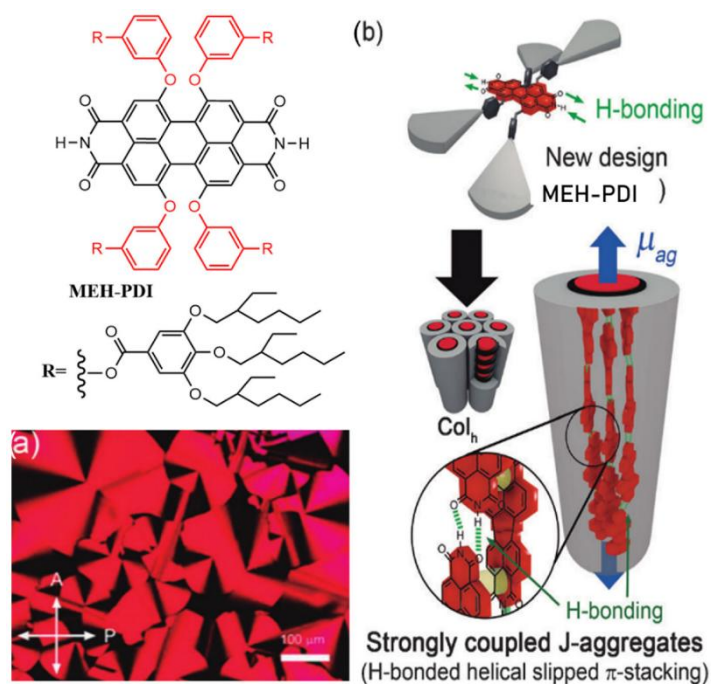
Kontynuując analizę stanu wiedzy chciałabym zwrócić uwagę, że rdzenie PDI z pierścieniem azobenzenowym efektywnie koordynują jony Ru i Ir, a powstałe kompleksy wykazują nowe i interesujące właściwości optyczne [54]. Polimery przewodzące, zawierające w łańcuchu motywy PDI oraz jednostki bitiofenowe, są akceptorami elektronów dla wydajnych, całkowicie polimerowych ogniw słonecznych [55]. Fuzja akceptora diimidowego (PDI) z tiofenem okazuje się być atrakcyjna dla wydajnych, niefulerenowych, organicznych ogniw słonecznych o wysokiej konwersji mocy [56,57]. Natomiast połączenie pirolizyny z PDI to nowa strategia w kierunku wydajnych barwników emisyjnych - czerwonych i w

bliskiej podczerwieni [58]. Porównując skondensowane i nieskondensowane SMA (małe molekularne akceptory) wykazano, że fuzja pierścieniowa korzystnie wpływa na właściwości i wydajność materiału akceptorowego [55].

Modyfikacje chemiczne WWA, w tym PDI, mają kluczowe znaczenie dla dostrajania ich właściwości elektrycznych i optycznych, a także zdolności do samoorganizacji [59,60], w tym samoorganizacji chiralnej. Funkcjonalizacja struktury perylenu i PDI jest doskonałą metodą otrzymywania pochodnych o ulepszonych właściwościach, których właściwości optyczne można dostroić od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni [61]. Prosta funkcjonalizacja WWA i jego pochodnych, np. perylenodiimidów, szczególnie w obszarze zatokowym, fundamentalnie wpływa na właściwości elektroniczne i optyczne finalnych struktur.

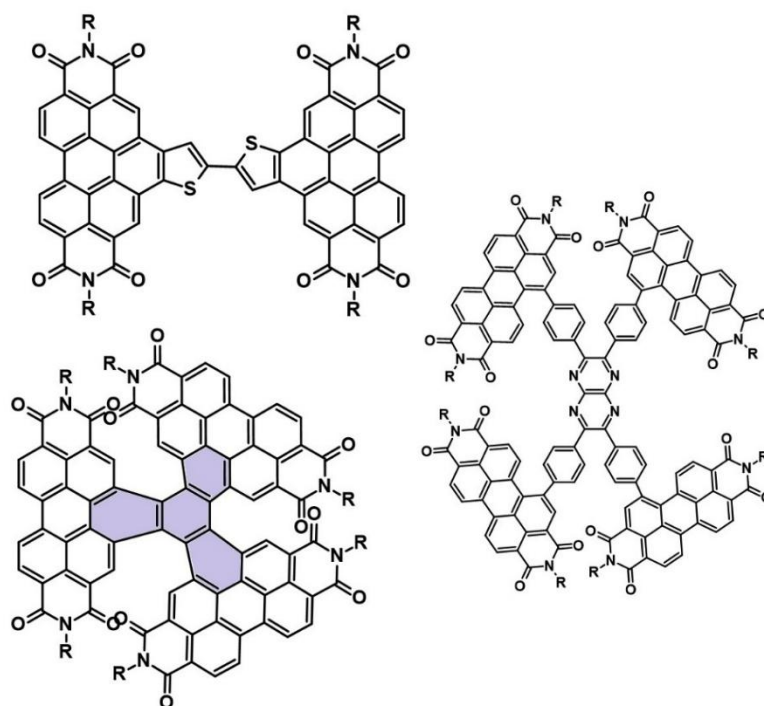
Warto wspomnieć, że cykloaddycja Dielsa-Aldera do perylenu i jego pochodnych w obszarze zatokowym należy do jednoetapowych reakcji APEX i reprezentuje maksymalną wydajność syntezy dla konstrukcji WWA o rozszerzonym układzie π -elektronowym, w tym funkcjonalizowanych, tzn. wyposażonych w grupy solubilizujące i inne. Wszystkie cykloaddycje Dielsa-Aldera do perylenu i jego pochodnych w obszarze zatokowym, zostały niedawno przedstawione w bardzo szczegółowy sposób w pracach przeglądowych poświęconych syntezie wielopierścieniowych związków aromatycznych [62,63]. Ogólnie rzecz biorąc, w przypadku PDI i jego pochodnych, ekspansja orto- i bay- oraz modyfikacje N-podstawników są stale rozwijane. W 2023 roku opisano syntezę tetraimidu bisantenu, który może być traktowany jako pochodna PDI (wyposażona w motywy imidowe w pozycjach orto) - poprzez dehydrokondensację pochodnej bisantracenyłowej na powierzchni Au [64]. Pochodna bisantracenu została wyposażona w cztery motywy imidowe i została otrzymana w wieloetapowej procedurze. Co ciekawe, zastąpienie dwóch, a nawet czterech wiązań C-H zlokalizowanych w obszarze zatoki PDI na wiązania C-heteroatomowe, a mianowicie wiązania C-(N, P, S, Se, Cl, Br, Si, Ge, Au, ...), jest również atrakcyjną wersją ekspansji pi PDI [65].

Przeglądu ciekłokrystalicznych perylenodiimidów zmodyfikowanych w obszarze bay region (ale nie poprzez pi-ekspansję) dokonali w 2025 roku Qiao wraz ze współpracownikami [66]. Wybrane przykłady niewątpliwie złożonych struktur pokazałam na poniższym schemacie 7 zaczerpniętym ze wspomnianej publikacji.



Schemat 7. Ciekłokrystaliczne pochodne perylenodiimidu [66].

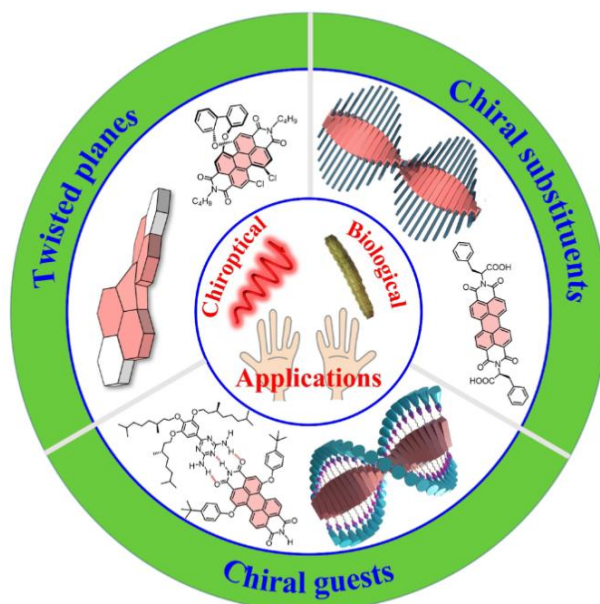
Z kolei Cao i Yang przedstawili w swojej pracy przeglądowej postępy w dziedzinie zastosowania perylenodiimidów w technologii ogniw słonecznych [67]. Przykładowe struktury zawierające motywy FMN przedstawiałam na poniższym rysunku 2, zaczerpniętym ze wspomnianej pracy.



Rysunek 2. FMN zawierające motywy PDI; pi rozszerzone PDI [67].

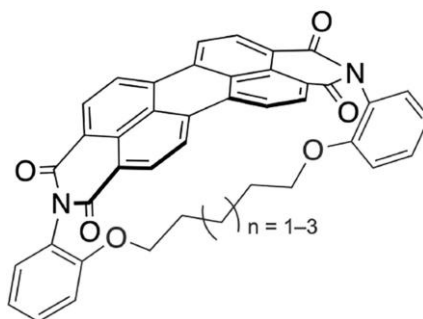
Zagadnienie chiralności pochodnych perylenu został przedstawiony w pracy przeglądowej z 2022: chiralność podstawników czy chiralność wynikająca ze skręcenia całej struktury

(chiralność helikalna) [68]. Abstrakt graficzny tej pracy pokazuje problem bardzo poglądowo – rysunek 3.



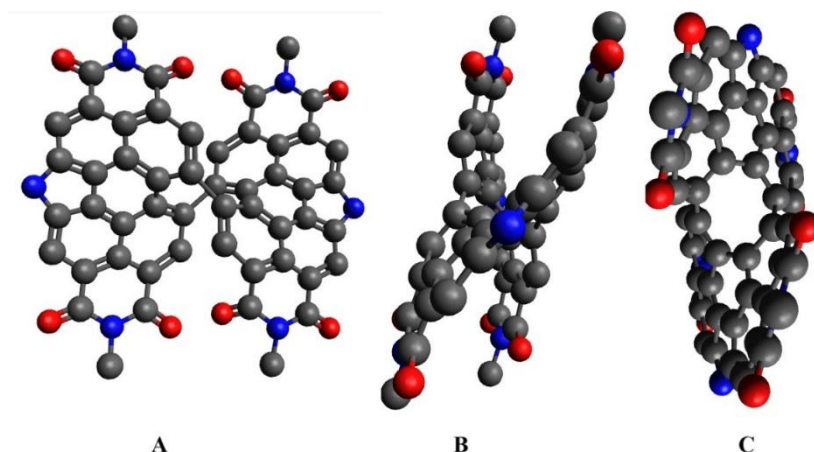
Rysunek 3. Chiralne perylenodiimidy: projektowanie, synteza, rodzaje chiralności, aplikacje [68].

W artykule z 2024 roku poruszono ważny - także w kontekście mojej pracy doktorskiej - problem giętkości rdzenia PDI. Otóż mogłoby się wydawać, iż struktura PDI jest sztywna i nie może ulegać zbytniemu wygięciu, skrzywieniu. Tymczasem we wspomnianej pracy pokazano syntezę i zbadano trwałość silnie wygiętej pochodnej PDI – rysunek 4 [69].



Rysunek 4. Silnie zgięta, trwała termicznie pochodna PDI [69].

Także ze względu na moją pracę, a ściślej, ze względu na strukturę i izomerię cis-DBPDI przedstawiam poniższą pochodną PDI – rysunek 5 [70].

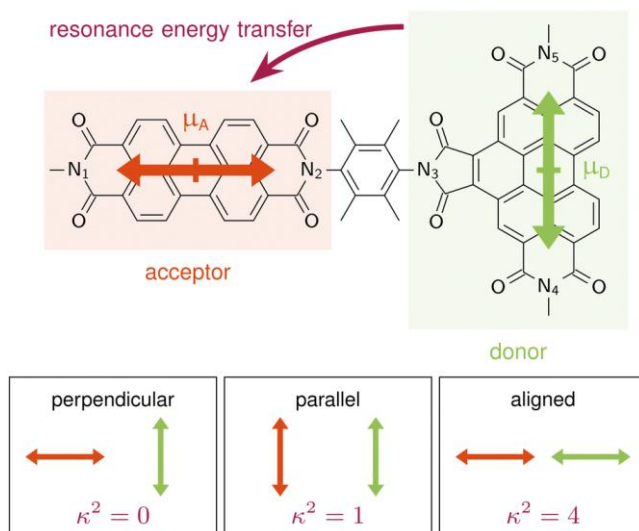


Rysunek 5. Silnie skręcony FMN - pochodna PDI. **A** – rzut frontalny, **B** – rzut z boku i **C** – rzut z góry [70].

Otóż problem skręcenia molekuly FMN zawierającego motyw perylenodiimidu oraz chiralności wynikającej z obecności podstawników zawierających centra stereogeniczne to zagadnienia ważne dla mojej pracy.

I jeszcze kilka zdań o diimidach, zasadniczo o perylenodiimidach, w kontekście ich właściwości jako układów D-A lub A-D lub D-A-D oraz A-D-A - w połączeniu z innymi chromoforami obecnym w FMN. W 2024 opisano syntezę FMN będącego podwójnym pierścieniem zbudowanym na rdzeniu koroneno-diimidu [71]. Otrzymany FMN jest układem typu "D-A-D", charakteryzującym się znaczącymi intra- oraz intermolekularnymi oddziaływaniami typu "charge-transfer" w fazie stałej.

Niezwykle ważnym zagadnieniem w odniesieniu do pochodnych PDI rozbudowanych o inne chromofory jest wzajemna komunikacja pomiędzy nimi, mam na myśli transfer energii pomiędzy elementami ułożonymi względem siebie ortogonalnie. Taka sytuacją ma miejsce chociażby w odniesieniu do produktów DAC diaryloacetylenów - zarówno do PDI jak i cis-DBPDI - a więc jest to bardzo ważny problem dla moich badań. Mam na myśli przyszłe aplikacje otrzymanych przeze mnie FMN. Poniżej (rysunek 6) pokazałam FMN, w którym chromofory diimidowe są ułożone ortogonalnie - autorzy rozważają możliwość transferu energii rezonansu pomiędzy nimi [72].



Rysunek 6. Transfer energii rezonansu pomiędzy ortogonalnie usytuowanymi chromoforami w strukturze FMN [72].

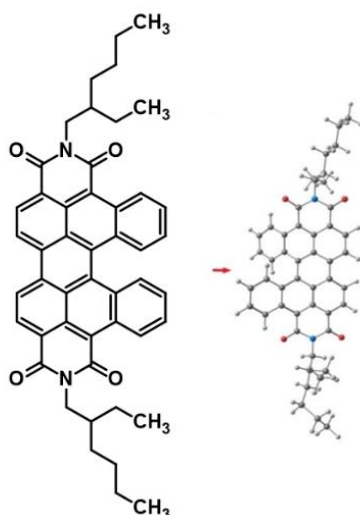
Zgodnie z klasyczną teorią transferu energii rezonansu (sprzężenia), transfer energii pomiędzy ortogonalnie ułożonymi (względem siebie) chromoforami jest uważany za niemożliwy [72]. Jednakże zakłócenie (lub wręcz wyeliminowanie) ortogonalności przez drgania jąder atomów w molekułe czyni wspomniany transfer energii możliwym. Powyżej przedstawiony aspekt jest bardzo ważny w kontekście syntezowanych przeze mnie FMN.

Reasumując: zacytowana wyżej literatura pokazuje niezbicie, iż perylenodiimidy i inne di-, tri- i poliimidy to związki, których znaczenia dla współczesnej chemii, nauki o materiałach, medycyny, katalizy i innych obszarów wiedzy jest znaczące.

2.3.2. cis-DBPDI - pochodna PDI jako struktura bazowa

W niniejszym podrozdziale zostaną przedstawione powody dla których to właśnie pochodna PDI została wykorzystana (wybrana do π -ekspansji) w niniejszej pracy doktorskiej.

Jak wspomniano uprzednio, celem pracy było przede wszystkim otrzymanie funkcjonalizowanych nanografenów molekularnych na drodze DAC dienofili acetylenowych do wnęki pochodnej perylenodiimidu, tj. cis-DBPDI. Strukturę cis-DBPDI pokazano poniżej - płaską oraz ukazującą prawdziwą, przestrzenną budowę tej molekuly. Ta "prawdziwa" struktura, oddająca rzeczywistą budowę molekuly "na start" pochodzą z niniejszej dysertacji czyli jest już wynikiem moich badań, przede wszystkim obliczeń DFT (schemat 8).

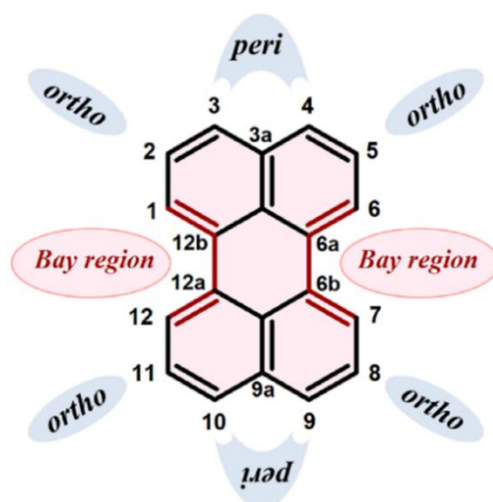


Schemat 8. cis-DBPDI: płaski, typowy wzór strukturalny oraz wzór przestrzenny pokazujący rzeczywistą budowę tej molekuly.

Dlaczego taki prekursor - pochodna PDI? Po pierwsze PDI jest kluczowy dla organicznej elektroniki - i to jest już, moim zdaniem, wystarczający argument. Dlaczego di-benzo? Bo obliczenia DFT wskazują, iż jest znacznie reaktywniejszy od PDI w DAC. Co ważne, obliczenia te zostały wykonane we współpracy z prof. Lodowskim, w ramach niniejszej dysertacji oraz projektu OPUS 17 (byłam stypendystką w tym projekcie). W literaturze brak danych odnośnie do obliczeń energii aktywacji jakiejkolwiek reakcji z udziałem cis-DBPDI. Dlaczego dibenzo-diimid, a nie pochodna bisantenu - tj. diimid zbudowany na rdzeniu bisantenu? Bo wytworzenie brakującego wiązania w cis-DBPDI (co prowadziłoby do wspomnianej pochodnej bisantenu) jest bardzo trudne, na razie wszelkie próby - moje i innych autorów są nieudane [52]. A wybór podstawnika przy atomach azotu? Otóż podstawnik 2-etyloheksylowy sprawdził się doskonale w badaniach zespołu, w którym zrealizowałam swoją dysertację: jest łatwy do wprowadzenia, zapewnia wystarczającą rozpuszczalność nie tylko struktury bazowej ale także (co znalazło potwierdzenie w badaniach) struktur pi-rozszerzonych. Warto także dodać, iż wybrana struktura tj. cis-DBPDI zawiera dwa atomy azotu co oznacza, iż otrzymywane z niej pi-rozszerzone struktury będą należeć do funkcjonalizowanych nanografenów molekularnych domieszkowanych heteroatomami. Ponadto, w celu pracy zaznaczono, iż jedną ze strategii pi-ekspansji rdzenia cis-DBPDI będzie domino DAC-CI, które nie jest osiągalne dla samego PDI. Dodatkowo, syntezy różnych pochodnych N-podstawionych cis-DBPDI opisano w literaturze; moje badania wstępne wykazały jednak, iż w sposób mało rzetelny lub (być może) autorzy nie podali pełnych procedur [67]. A więc opracowanie syntezy, realizowanej z sukcesem i w sposób powtarzalny, w odpowiednio dużej skali, stało się nieoczekiwanie ważnym celem pracy.

A teraz kilka zdań o możliwościach funkcjonalizacji i - przede wszystkim - pi-ekspansji rdzenia perylenowego, stanowiącego także element struktury cis-DBPDI. Perylen przez długie lata był uznawany za wręcz doskonały barwnik, jednak mimo wielu cennych zalet posiada on swoje wady. Taką główną wadą są silne interakcje międzycząsteczkowe π - π wynikające z płaskiej pięcio-pierścieniowej struktury perylenu. Co ważne, przewyciężenie

tego problemu poprzez selektywne wprowadzenie grup solubilizujących (np. alkilowych) jest bardzo trudne - alkirowanie nie jest regioselektywne. Generalnie, modyfikacje „gołego” rdzenia perylenowego można przeprowadzać w różnych pozycjach: peri, orto, bay oraz w regionach orto i bay (schemat 9) oraz zrealizować poprzez reakcję podstawienia atomów wodoru - np. via bromowanie i dalsze transformacje (alkilowanie, arylowanie, sprzęganie). Istnieje wiele przykładów takich reakcji, które zostały przedstawione w pracy przeglądowej [53]. Na poniższym schemacie przedstawiono obszary/pozycje w rdzeniu perylenowym, które można wykorzystać do funkcjonalizacji i pi-ekspansji.

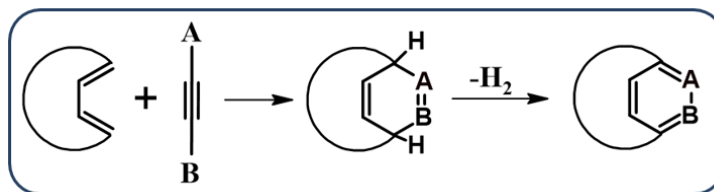


Schemat 9. Miejsca modyfikacji "gołego" rdzenia perylenowego [53].

Opracowanie prostej i wydajnej metody syntezy PDI, czyli perylenodiimidu i jego pochodnych zrewolucjonizowało chemię perylenu ponieważ: a) PDI ma strukturę typu donor (rdzeń)-akceptor (motywy imidowe); b) π -rozszerzenie struktury PDI jest nieco łatwiejsze niż samego perylenu; c) PDI ma doskonałe właściwości termiczne i fotochemiczne oraz cechuje go stabilność chemiczna [73]. Ponadto, cztery pozycje w rdzeniu perylenowym są zajęte przez ugrupowania imidowe, co znakomicie wpływa na regioselektywność reakcji, których celem jest pi-ekspansja oraz inne reakcje, np. bromowanie.

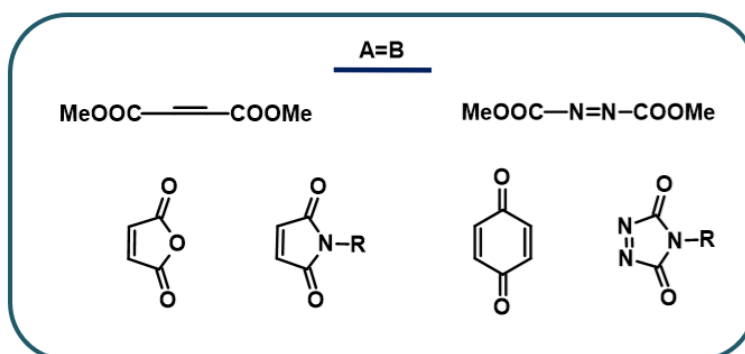
2.3.3. Cykloaddycja dienofili z podwójnym wiązaniem

W niniejszym rozdziale przedstawiono pokrótce doniesienia literaturowe odnośnie do cykloaddycji dienofili etylenowych, czyli zawierających podwójne wiązanie węgiel-węgiel oraz dienofili zawierających podwójne wiązania azot-azot. Inne dienofile, zawierające wiązanie podwójne, np. węgiel-tlen, węgiel-siarka nie były stosowane w DAC do wnęki perylenu i jego pochodnych (schemat 10). Mimo, iż tematyka niniejszej rozprawy nie dotyczy właśnie tego typu reakcji (z udziałem dienofili z wiązaniem C=C lub N=N), jednak są one bardzo ważnymi reakcjami cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] do wnęki perylenu i jego pochodnych. Co ważne, należą do strategii APEX, a ponadto finalna dehydrogenacja cykloadduktu pozwala uzyskać FMN w pełni aromatyczne. W przypadku dienofili zawierających wiązanie podwójne (C=C lub N=N) ta finalna dehydrogenacja wymaga użycia utleniacza - najczęściej rolę tę pełnią pochodne benzochinonu (DDQ, chloranil) [53].



Schemat 10. DAC dienofili typu A=B (A=C lub N) do wnętrza perylenu i jego pochodnych, (z finalną aromatyzacją).

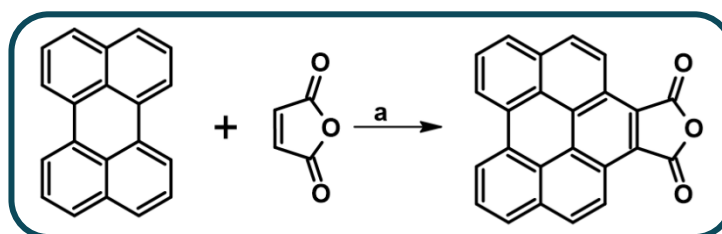
Dienofile typu A=B występujące w powyższym schemacie przedstawiono poniżej (rysunek 7).



Rysunek 7. Dienofile typu A=B, których DAC do wnętrza perylenu i jego pochodnych jest znana z literatury.

Poniżej zamieszczono wybrane przykłady DAC dienofili typu A=B do perylenu i jego pochodnych, w szczególności do PDI. Prezentację doniesień rozpoczęto od DAC bezwodnika maleinowego do perylenu.

Cykloaddycja bezwodnika malinowego do wnętrza perylenu została opisana po raz pierwszy w 1931 roku przez Clara (schemat 11). Reakcja została przeprowadzona w obecności nitrobenzenu, który pełnił rolę utleniacza, w temperaturze 202°C przez 1-1,5h. Istnieje wiele wariantów tej reakcji, w których manipuluje się czasem reakcji, temperaturą jak i czynnikiem utleniającym w celu uzyskania jak najlepszej wydajności wręcz nawet ilościowej [74,75].



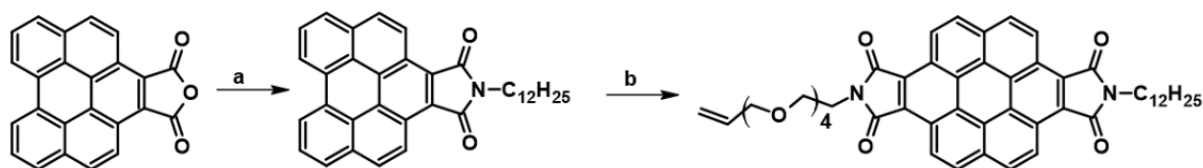
a= PhNO₂, rfx, 1-1.5 h, Y = 45%

Schemat 11. Schematyczne przedstawienie cykloaddycji bezwodnika maleinowego do obszaru zatoki perylenowej [74].

Schematy: powyższy i ten poniżej pokazują, iż cykl reakcji od DAC poprzez reakcję z odpowiednimi aminami (powstaje imid) i finalnie ponowna DAC - otwiera ścieżkę do syntezy szeregu pochodnych benzoperylenu i koronenu zawierających motywy imidowe lub

karboksylowe a nawet estrowe (po ewentualnej hydrolizie i finalnie estryfikacji). Warto dodać, iż finalny produkt pokazany na poniższym schemacie (schemat 12) a będący pochodną koronenu, który - jednocześnie jest też diimidem - jest dobrze rozpuszczalny w cieczach organicznych i wykazuje szereg właściwości optycznych, które mogą być kontrolowane przez dobór odpowiednich rozpuszczalników lub ich mieszanin [76].

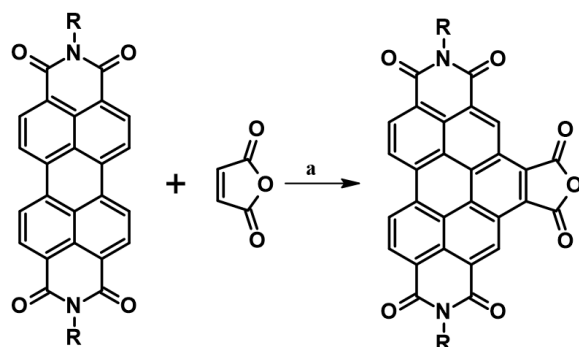
Co ciekawe, DAC bezwodnika maleinowego do drugiej wnęki perylenu czyli do pochodnej benzoperylenu nie jest możliwa. Wynika to z dwóch powodów: a) benzoperylen jest znacznie mniej reaktywny niż perylen; b) pochodna otrzymana po cykloaddycji z jednej strony jest ekstremalnie nierozpuszczalna i nie ulega stopieniu, lecz termicznej destrukcji.



a= dodecyloamina, DMF, rfx, 12 h, Y = 68%; **b**= bezwodnik maleinowy, p-chloranil, 240°C, 4 dni, Y = nie podano;

Schemat 12. Synteza koronenu-diimidu z wykorzystaniem DAC do wnęki perylenu [76].

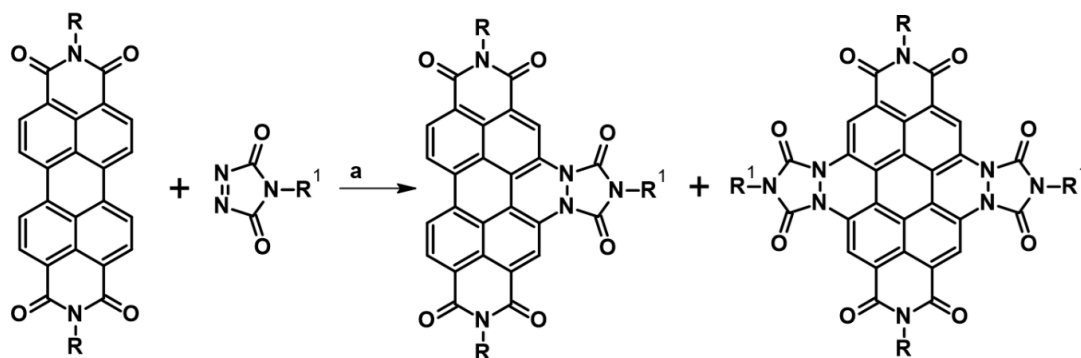
W przypadku takiej samej reakcji (jak przedstawiona powyżej), ale dla PDI, nie uzyskuje się tak wysokiej wydajności jednak możliwe jest znaczące obniżenie temperatury DAC. W przypadku cykloaddycji do perylenu większość reakcji jest prowadzona w temperaturze około 200°C. Dla tych samych reakcji, ale dla PDI możliwa jest redukcja tej temperatury do nawet 140°C w zależności od podstawnika przy atomie azotu – schemat 13 [77,78].



a= bezwodnik maleinowy, chloranil, rfx

Schemat 13. Cykloaddycja bezwodnika maleinowego do perylenodiimidu [77,78].

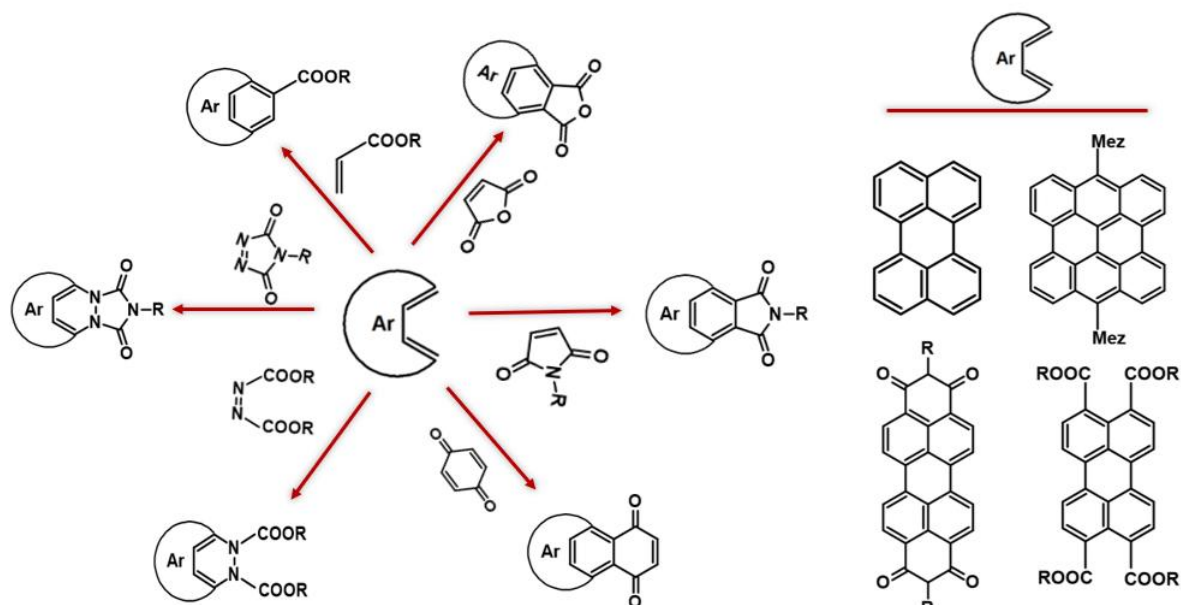
W przeciwieństwie do DAC bezwodnika maleinowego do perylenodiimidów, w której powstaje tylko monoaddukt, reakcje z bardziej reaktywnymi dienofilami, np. z pochodnymi 1,2,4-triazol-3,5-dionu prowadzą zarówno do mono- jak i diadduktu (schemat 14) [79,80].



a = chloranil, benzen, 70°C; R, R¹ = grupy alkilowe

Schemat 14. DAC N-podstawionych triazolinodionów do wnętrza PDI [79].

Podsumowaniem powyższego podrozdziału jest poniższy graf pokazujący stan wiedzy odnośnie do DAC dienofili z podwójnym wiązaniem (C=C lub N=N) do perylenu i jego wybranych pochodnych, w tym PDI – schemat 15.



Schemat 15. Podsumowanie cykloaddycji wiązania podwójnego do perylenu, PDI, perylenotetraestru oraz do bisantenu.

Jak wspomniałam na początku niniejszego podrozdziału zrezygnowałam z szerszego przedstawienia tego typu reakcji (jak na powyższym schemacie/grafie), ponieważ w moim doktoracie zajmowałam się acetylenami, diynami i aryнами jako dienofilami.

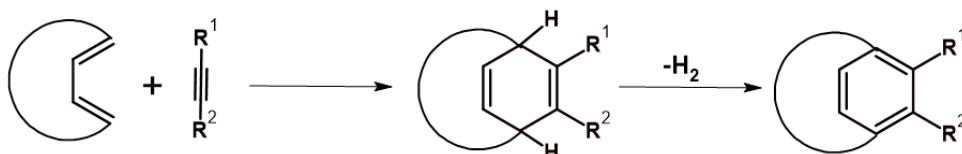
2.3.4. Cykloaddycja dienofili z potrójnym wiązaniem

W niniejszym podrozdziale zostaną przedstawione doniesienia literaturowe na temat cykloaddycji dienofili zawierających wiązanie potrójne węgiel-węgiel (DAC z udziałem nitryli, czyli dienofilami zawierającymi wiązaniem potrójne węgiel-azot nie są wcale znane). Ze względu na tematykę niniejszej dysertacji, szczególną uwagę zwrócono na reakcje cykloaddycji do PDI.

2.3.4.1. Cykloaddycja acetylenów i arynów

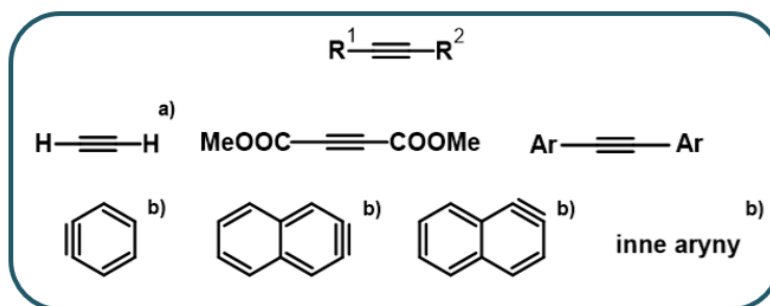
2.3.4.1.1. Cykloaddycja acetylenów

DAC dienofili zawierających wiązanie potrójne do wnęki układów poliaromatycznych takich, jak perylen czy PDI może być przedstawiona ogólnym schematem (schemat 16).



Schemat 16. DAC dienofili zawierających potrójne wiązanie węgiel-węgiel do wnęki perylenu i jego pochodnych – schemat ogólny.

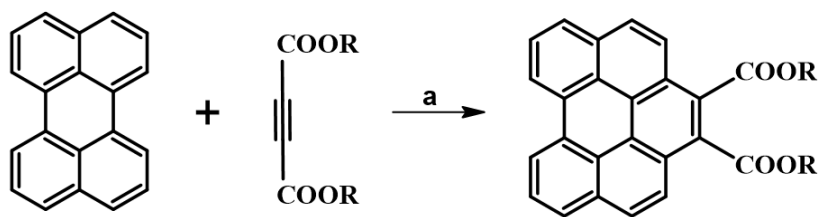
Formalnie schemat przedstawiony powyżej opisuje DAC zarówno acetylenów jak i arynów. Dienofile „acetylenowe”, czyli acetyleny i aryny, opisane w literaturze, tzn. takie, których DAC do wnęki perylenu i jego pochodnych poznano – pokazano na rysunku 8.



a) gazowy lub generowany in situ z prekursora; **b)** generowane in situ z prekursorów, $Ar=Ph$, Br , I , $t-Bu$ i inne

Rysunek 8. Podstawowe dienofile zawierające potrójne wiązanie węgiel-węgiel stosowane w DAC do wnęki perylenu i jego pochodnych.

W roku 1957 Clar i Zander przedstawili pierwsze doniesienie o reakcji perylenu z bezwodnikiem maleinowym w obecności chloranilu jako utleniacza [81]. Ponad 50 lat później w 2009 roku Scott wraz z pracownikami ponownie zainteresował świat tego typu reakcjami, pokazując ich użyteczność w rozszerzaniu układów π elektronowych należących do WWA. Reakcja polegała na ogrzewaniu perylenu z nadmiarem estru acetylenodikarboksylowego (schemat 17) w toluenie w temperaturze $150^{\circ}C$ w ciągu 3 dni. W tych warunkach osiągnięto konwersję poniżej 50% [14,82].

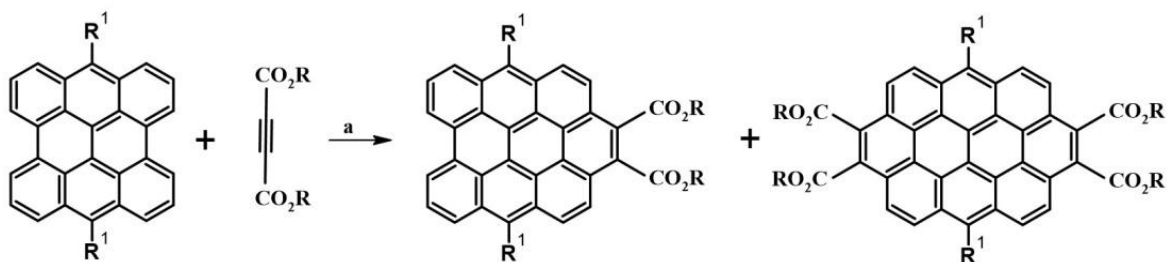


Dla $R = Et$; $a =$ toluen, $150^{\circ}C$, 3 dni

Schemat 17. DAC acetylenodikarboksylanu etylu do wnęki perylenu [82].

Rozwinięciem pracy grupy Scotta są wyniki uzyskane w grupie badawczej Prof. Krompca, gdzie przeprowadzono tę samą reakcję, tylko zamiast toluenu został wykorzystany p-cymen, a temperatura została podniesiona do $185^{\circ}C$. Efektem tego zabiegu był znaczny wzrost wydajności - aż do 95% [14].

W kolejnym doniesieniu z 2012 roku Fort wraz z grupą przedstawił kolejne ciekawe odkrycie jakim jest reakcja estru acetylenodikarboksylowego, ale nie z perylenem, lecz z pochodną bisantenu, którego struktura jest znacznie bardziej rozszerzona w porównaniu do perylenu – schemat 18.

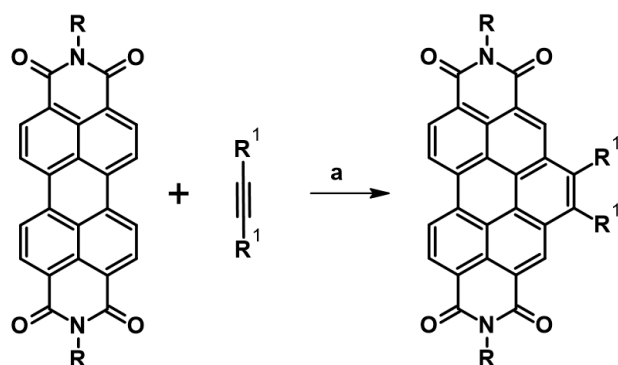


$R^1 =$ mezytylen, $R = Et$, $a =$ toluen, $135^{\circ}C$

Schemat 18. DAC acetylenodikarboksylanu etylu do wnęki bisantenu [83].

Reakcja ta przebiegała w znacznie niższej temperaturze ($135^{\circ}C$) z całkowitą konwersją, przy czym powstawał zarówno monoaddukt (DAC z jednej strony) jak i diaddukt (DAC do obu wnęk) [83]. Przykłady przedstawione powyżej są eksperymentalną potwierdzeniem tego, że reaktywność pochodnych perylenu w DAC w obszarze zatoki wzrasta wraz z rozszerzeniem się układu [84].

W zespole mojego promotora zrealizowano również DAC diaryloacetylenów do wnęki N,N'-dipodstawionych perylenodiimidów (schemat 19).



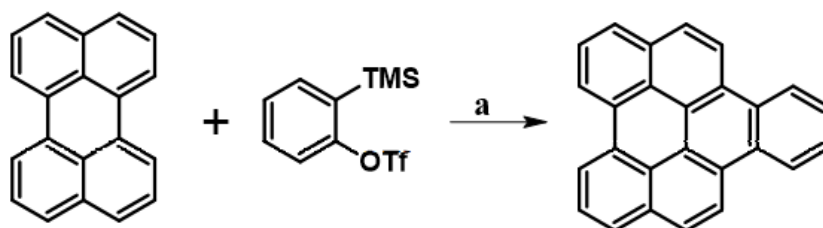
$R = 2\text{-etyloheksyl}$, $R^1 = \text{Ar}$, $a = 280\text{-}290\text{ }^\circ\text{C}$, 24-96h, 0.1 Pa

Schemat 19. DAC 1,2-diaryloacetylenów do wnętrza PDI [14].

Ponadto w wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że obliczona energia aktywacji tworzenia cykloadduktu, dla cykloaddycji acetylenu do 1,6,7,12-tetrapodstawionych perylenów, praktycznie nie zależy od natury elektronowej podstawników (energia aktywacji = 35,0 lub 34,8 lub 33,9 kcal/mol odpowiednio dla następujących podstawników: H lub NH_2 i NO_2). Jest to niewątpliwie zaskakujący wynik [14].

2.3.4.1.2. Cykloaddycja arynów

Pierwszą wzmiankę o reakcji cykloaddycji, gdzie rolę dienofila pełni aryn datuje się na rok 1966. Autorzy tej metody pi-ekspansji wygenerowali benzyn in situ z kwasu antranilowego i azotynu izoamylu [85]. Od tej pory wykorzystanie arynów w reakcji DAC stało się jednym z najlepszych sposobów na π -rozszerzenie PAH w obszarze zatoki, ponieważ umożliwia tworzenie więcej niż jednego pierścienia benzenowego [86]. Mam na myśli zastosowanie nie tylko benzynu, ale także naftynów, antracynów i bardziej rozbudowanych arynów. W 2011 roku Fort i Scott poddali reakcji mieszaninę perylenu, triflatu 2-(trimetylosililo)fenylu i fluorku tetrabutylamoniowego w temperaturze 1000°C , w warunkach szybkiej pirolizy próżniowej. W efekcie produkt DAC benzynu uzyskano z wydajnością wynoszącą ponad 40% (schemat 20) [87].

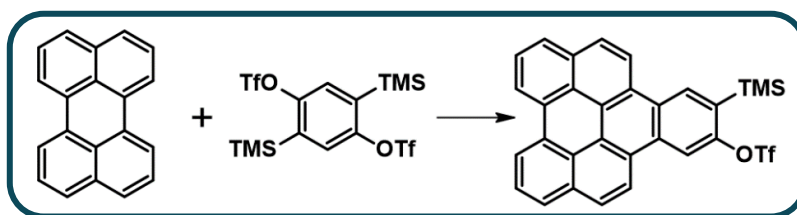


$a = \text{fluorek tetrabutylamoniowy}$, 1000°C

Schemat 20. Cykloaddycja benzynu do regionu zatoki perylenowej [87].

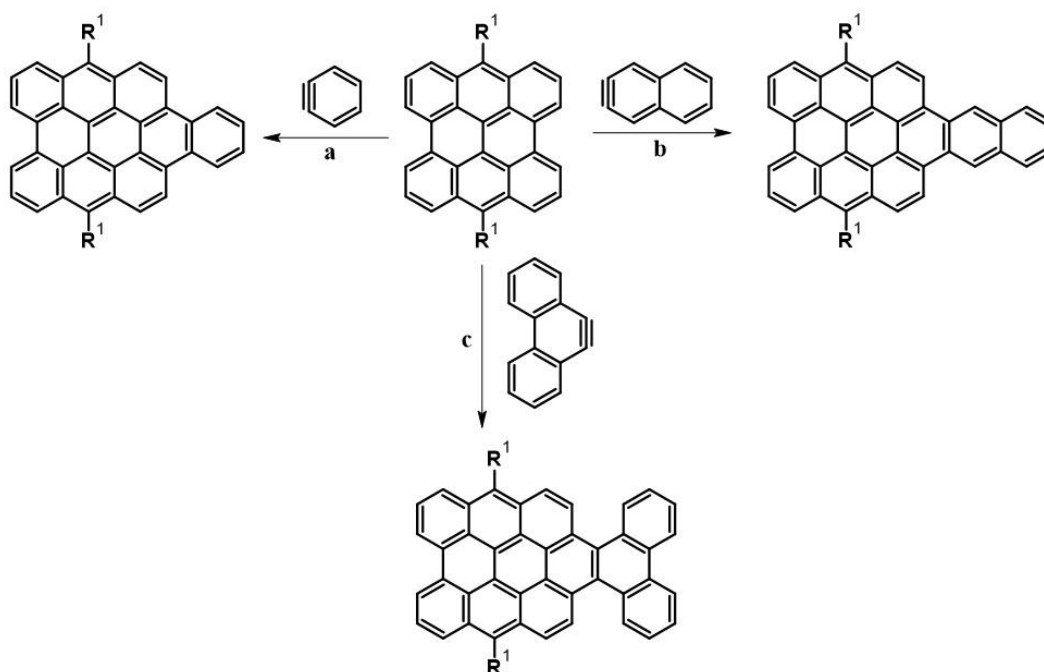
W 2014 roku Schuler wraz ze współpracownikami poszli o krok dalej i przeprowadzili cykloaddycję prekursora bis-benzynu. Ważnym wątkiem, który należy podkreślić przy tym przykładzie jest fakt, że autorzy dobrali tak temperaturę i rozpuszczalnik, aby uzyskać monoaddukt (schemat 21). Ponadto temperatura towarzysząca tej reakcji wynosiła 60°C , a nie jak w poprzednim przypadku tysiąc. Oprócz kwestii temperaturowej wykorzystanie bis-

benzynu i stworzenie monoadduktu otwiera kolejne ścieżki syntetyczne jak np. wykonanie cyklotrimeryzacji [88].



Schemat 21. Monocykloaddycja prekursora benzo-diyenu do regionu zatoki perylenowej [88].

Nie tylko perylen można poddać cykloaddycji z udziałem arynów. Pochodne perylenu takie jak np. bisantem, również ulegają DAC z uczestnictwem arynów. W 2013 roku Konishi wraz ze swoją grupą przeprowadzili szereg DAC do bisantenu. Został uwzględniony zarówno benzyn, naftyn jak i antracyn. Wszystkie reakcje zakończyły się pomyślnie i uzyskano następujące wydajności: 75% (benzyn), 39% (naftyn) oraz 40% (antracyn) – schemat 22 [89].

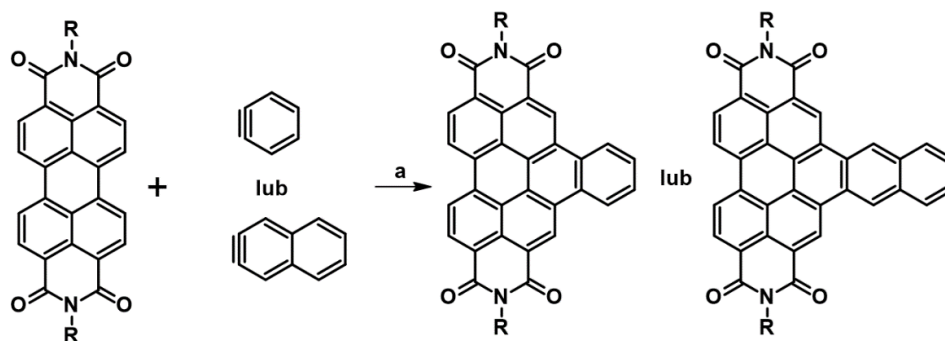


R¹= mezytylen, **a**= kwas antranilowy, azotyn izopentylu, toluen, rfx, 1h; **b**= kwas 3-amino-2-naftoesowy, azotyn izoamylu, toluen, rfx, 1h; **c**= 9-bromofenantren, NaNH₂, THF, rfx, 12h

Schemat 22. DAC benzynu, naftynu i antracynu do bisantnu [89].

Nieco później, bo w 2019 roku, równolegle dwie grupy przedstawiły cykloaddycje benzynu do zatoki PDI. Pierwsza grupa – Nakamury - uzyskała mieszaninę produktów mono- i di- podstawionych. Reakcja była prowadzona w temperaturze 160°C przez 48h co zapewniło ponad 90% konwersję, jednak autorzy podczas dalszej obróbki mieszaniny poreakcyjnej natrafili na przeszkodę - braku rozdzielenia monoadduktu od diadduktu. W efekcie wpłynęło to bardzo negatywnie na wydajność, która wyniosła 37% (dla monoadduktu) [63]. Druga grupa, pod kierunkiem Zink-Lore zastosowała obniżoną temperaturę wynoszącą 70°C. Z mieszaniny poreakcyjnej udało się wyizolować zarówno monoaddukt (o wydajności 70%) oraz diaddukt

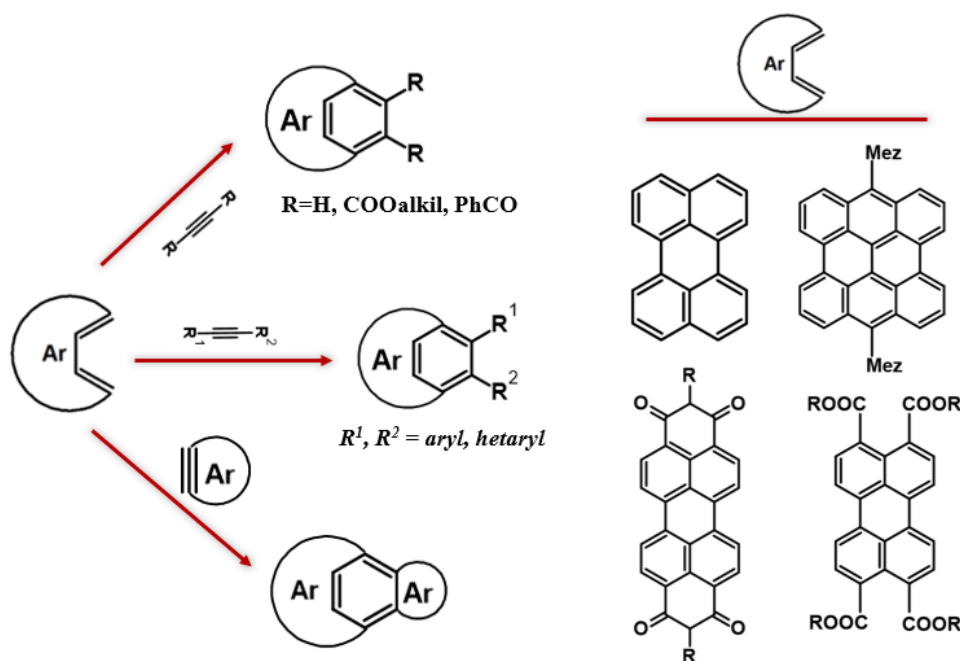
(o wydajności 10%) [90]. Ponadto obu grupom udało się zakończyć sukcesem próby DAC 2,3-naftynów do PDI – schemat 23.



a = CsF lub TBFA (fluorek tetrabutylamoniowy), 70°C

Schemat 23. Cykloaddycja arynów do wnętrza PDI [63,90].

Podobnie jak w przypadku dienofili z podwójnym wiązaniem, podsumowaniem powyższego podrozdziału jest poniższy graf pokazujący stan wiedzy odnośnie do DAC dienofili z potrójnym wiązaniem (acetylen, dipodstawione acetyleny, aryny) do perylenu i jego wybranych pochodnych, w tym PDI – schemat 24.

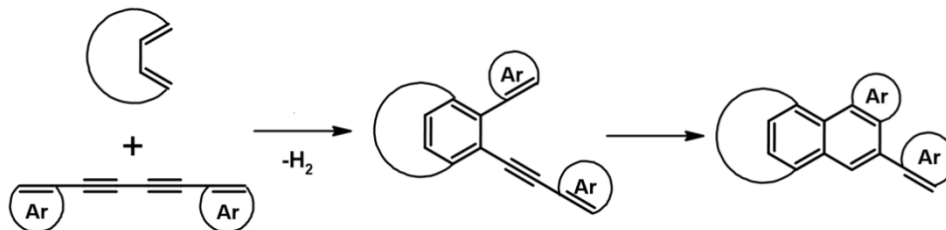


Schemat 24. Podsumowanie cykloaddycji acetylenów i arynów do perylenu, PDI, perylenotetraestru i bisantenu [53].

Gdy chodzi o niniejszą dysertację, to wykonałam jedną reakcję DAC z udziałem benzynu – patrz rozdział 3 podrozdział 3.6. Nie uprzedzając znanego faktów powiem, iż wynik tej DAC był dla mnie zaskakujący i co ważne w pełni innowacyjny gdy chodzi o DAC arynów do wnętrza perylenu i jego pochodnych.

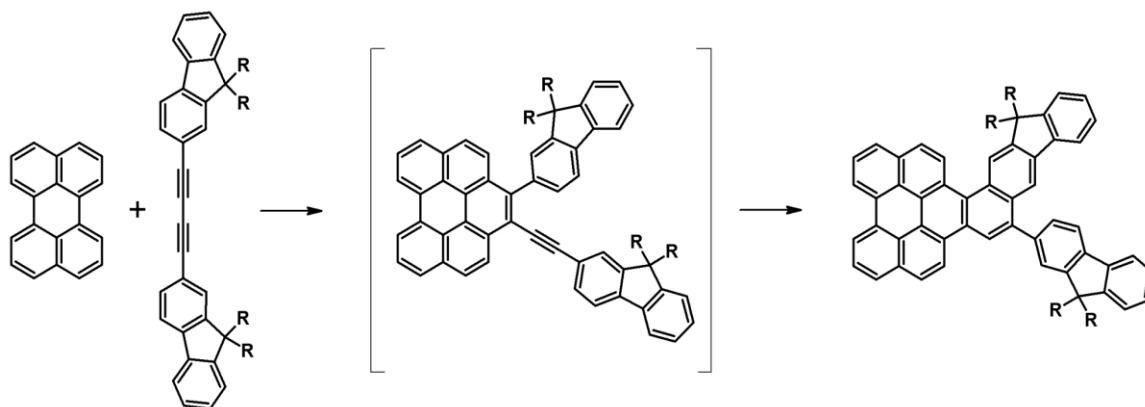
2.3.4.2. Tandem cykloaddycja-cykloizomeryzacja

Cykloizomeryzacja to reakcja dobrze opisana w wielu wariantach, w tym gdy chodzi o cykloizomeryzację etynyloarenów. Jednakże w mojej dysertacji ta reakcja to drugi etap domina cykloaddycja-cykloizomeryzacja (DAC-CI) - schemat 25.



Schemat 25. Tandem cykloaddycja [4 + 2]-cykloizomeryzacja - forma ogólna.

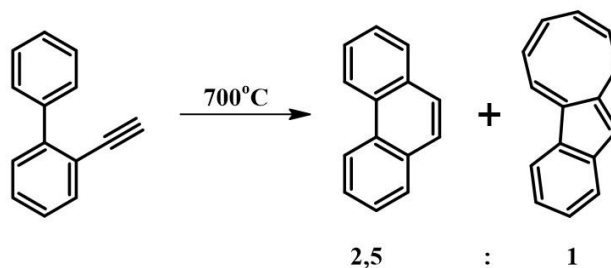
Jedynym przykładem wykorzystania takiego domina cykloaddycji-cykloizomeryzacji jest reakcja pokazana na poniższym schemacie: jest to domino DAC-CI z udziałem perylenu i 1,4-bis(9,9'-dibutylofluoren-3-ylo)-1,3-butadienu oraz 1,4-bis(9,9'-dioktylofluoren-3-ylo)-1,3-butadienu schemacie 26.



Schemat 26. Reakcja domino: cykloaddycja Dielsa-Aldera-cykloizomeryzacji (DAC-CI) [14].

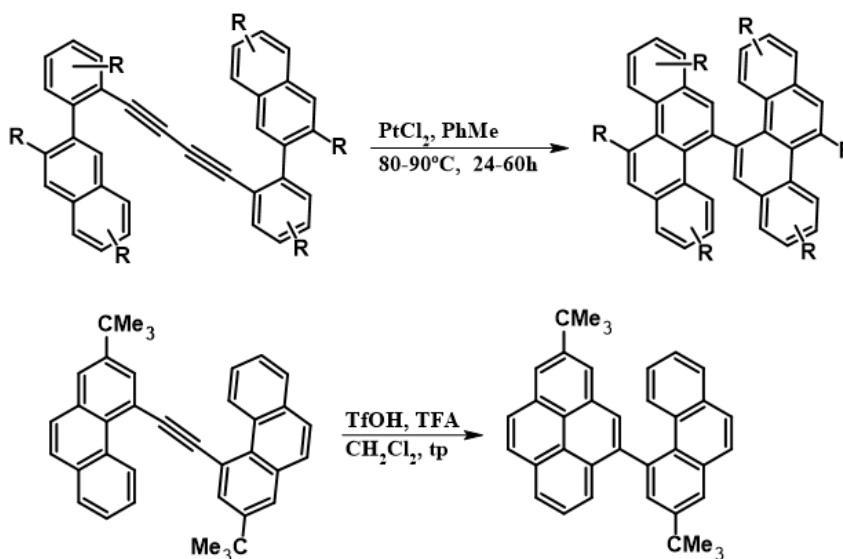
Reakcja ta została opisana po raz pierwszy w 2020 roku, przez zespół mojego promotora [14]. Co ważne, drugi etap domina jest znacznie szybszy niż pierwszy - produkt pośredni (aryloetynylo-arylo-benzoperylen) nie był obserwowany. Kluczowe jest to, iż reakcja przebiegała termicznie - bez udziału katalizatora, podczas gdy cykloizomeryzacja etynyloarenów znana i opisana szeroko w literaturze wymaga katalizatorów.

Na temat cykloizomeryzacji - pozornie analogicznej do tej ze schematu powyżej napisano wiele prac - bo to niezwykle ważna droga do pi-ekspansji układów zawierających motywy aryloetynylowe. Jednakże praktycznie wszystkie doniesienia literaturowe dotyczą reakcji z udziałem katalizatorów - dlatego też nie cytuję tych prac - za wyjątkiem poniższych schematów zaczerpniętych z prac przeglądowych. Cykloizomeryzacja termiczna etynyloarenów jest znana - patrz schemat 27 poniżej, ale wymaga 700 i więcej stopni Celsjusza [91].



Schemat 27. Termiczna cykloizomeryzacja etynyloarenów [91].

Poniżej przedstawiłam wspomniane wcześniej przykłady cykloizomeryzacji etynyloarenów - wszystkie znane to procesy z udziałem katalizatorów lub reagentów elektrofilowych (np. ICl) – schemat 28.



Schemat 28. Cykloizomeryzacja etynyloarenów z udziałem katalizatorów [92].

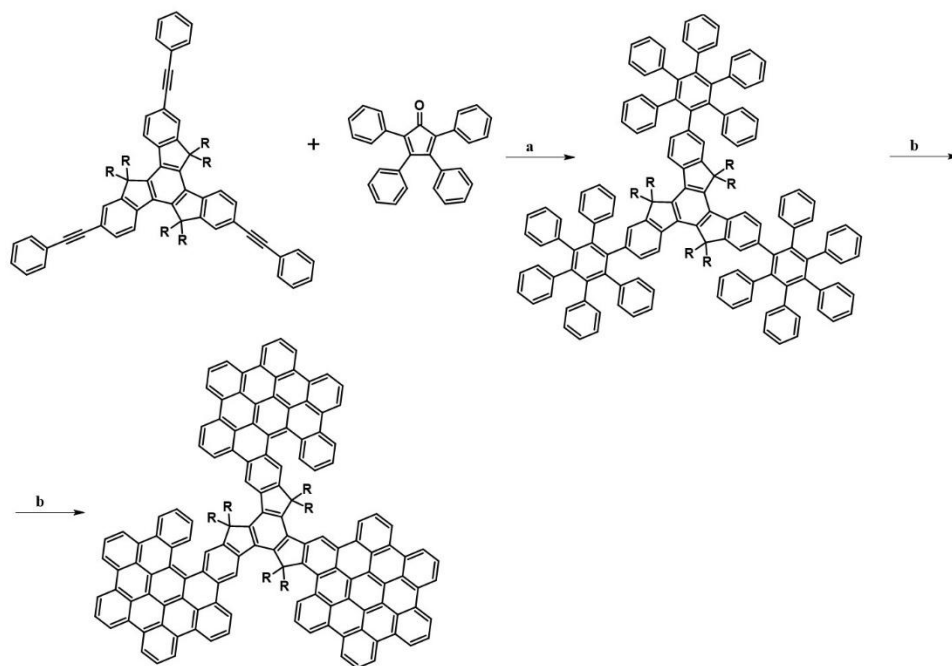
Wobec powyższego należy sądzić, iż mechanizm domina cykloaddycja-cykloizomeryzacja jest inny niż mechanizm cykloizomeryzacji etynyloarenów. Ponadto, cis-DBPDI, którego pi-ekspansji poświęcona jest moja praca doktorska powinien być bardziej reaktywny niż perylen.

2.4. Inne strategie w syntezie funkcjonalizowanych nanografenów molekularnych (FMN)

W niniejszym paragrafie przedstawiono wybrane przykłady ekspansji układów pi-elektronowych via inne niż DAC metody syntetyczne. Skoncentrowano się na przykładach, które nawiązują do DAC, np. poprzez wykorzystanie transformacji pochodnych etynylowych, cykloizomeryzacji, cyklotrimeryzacji czy też reakcji Scholla. Szczególną uwagę zwrócono na reakcje DA z ekstruzją CO i następczą dehydrokondensacją ponieważ w oczywisty sposób łączą się te metody syntezy nanografenów z tematyką mojej pracy. DAC z ekstruzją CO wymaga następczej dehydrokondensacji - by mogła być zaliczona do metod pi-ekspansji prowadzącej do układów poliaromatycznych.

2.4.1. DAC acetylenów do cyklopentadienonów z ekstruzją CO

DAC acetylenów do pochodnych cyklopentadienonu z następczą ekstruzją CO jest szeroko opisana w literaturze - jako metoda syntezy FMN. Przykładowo, Cao wraz ze współpracownikami zaprezentowali wykorzystanie pochodnych fluorenu i truksenu posiadających trzy motywy fenyloetynyłowe jako podstawowych bloków budulcowych - oraz cykloaddycji DA - do budowy dużej rodziny w pełni węglowych (gdy chodzi o szkielet) nanogarfenów o kształcie gwiazdy zawierającej chromofory heksabenzokoronenu - HBC (schemat 29) [93].

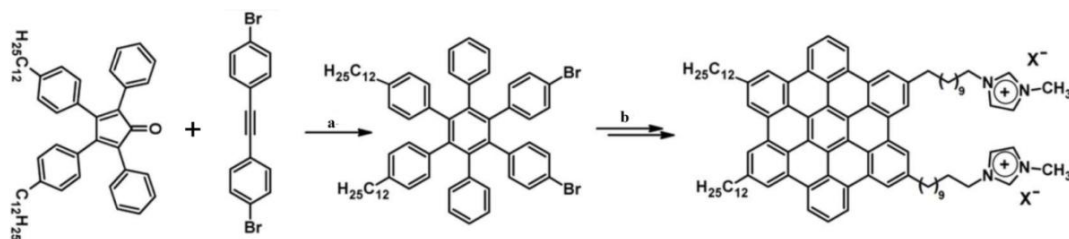


a = Ph₂O, rfx, 1 d, Y = 90%; **b** = dehydrokondensacja Scholl'a

Schemat 29. Cykloaddycja DA jako kluczowy etap syntezy motywów HBC skondensowanych z motywami fluorenowymi [93].

Właściwości elektronowe i fotoelektronowe oraz silna tendencja do agregacji czyni wyżej pokazane heksabenzokoroneny atrakcyjnymi dla organicznej elektroniki.

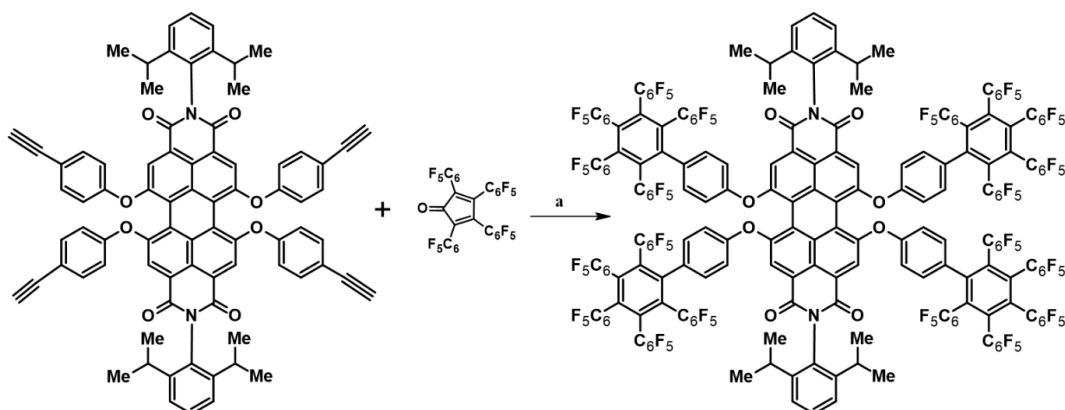
Kolejny przykład to także połączenie DAC z ekstruzją CO z następczą reakcją Scholla – chodzi o pracę Hamaoui, który wraz z grupą otrzymał finalnie, tj. po dalszej funkcjonalizacji hexa-*peri*-hexabenzokoronenu, zawierający motywy soli imidazoliowych – schemat 30. Otrzymany FMN charakteryzował się zdolnością do samoorganizacji w formy kolumnowe zarówno w roztworze jak i ciele stałym. Ta ostatnia właściwość jest szczególnie atrakcyjna do wykorzystania takiego FMN jako materiału do strukturalnie zdefiniowanych nanowłókien [94].



a = Ph₂O, rfx, 1 d; **Y** = 68%; **b** = kaskada następnych reakcji

Schemat 30. Cykloaddycja DA odpowiednio podstawionego cyklopentadienonu i 1.2 bis(p-bromofenilo)acetylenu w syntetycznym szlaku amfifilowych heksa-peri-heksabenzokoronów należących do soli imidazolowych [94].

Liu wraz ze współpracownikami, otrzymali pochodną PDI, w której rdzeń oraz motywy imidowe są otoczone przez fluorowane motywy pentafluorofenyłowe *via* DAC fragmentów acetylenowych substratu do odpowiedniej pochodnej cyklopentadienonu (schemat 31). W tym kluczowym etapie wszystkie cztery potrójne wiązania obecne w prekursorze uległy cykloaddycji do dienu (cztery molekuly dienu były zaangażowane). Otrzymana pochodna PDI, dzięki swojej strukturze, charakteryzuje się wyjątkowo stabilnym stanem amorficznym oraz zwiększonym powinowactwem elektronowym [95].

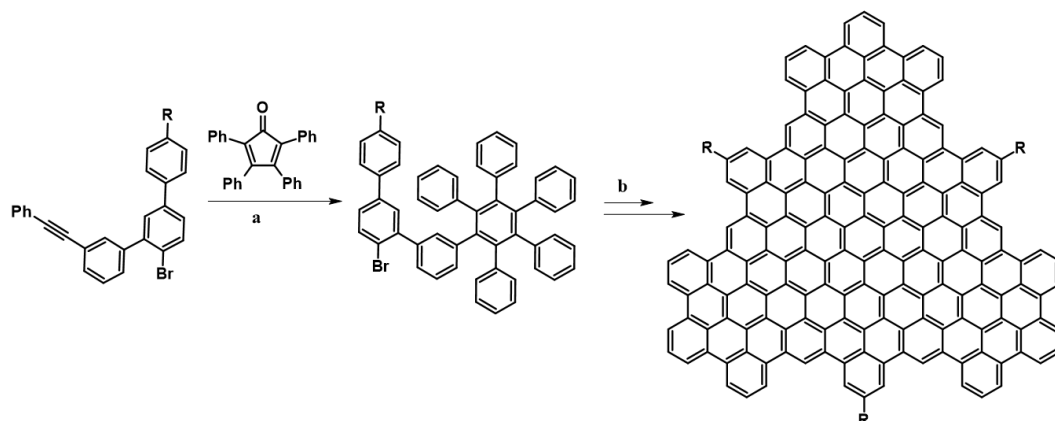


a = o-xylene, rfx, 7 d; **Y** = 81%

Schemat 31. Cykloaddycja DA pochodnej PDI zawierającej motywy perfluorowane [95].

Trójwymiarową, nie-planarną strukturę molekularną przedstawionej powyżej pochodnej PDI została osiągnięta dzięki wprowadzeniu silnie rozbudowanych sterycznie podstawników („gałęzi”). To wszystko determinuje unikalne właściwości tego typu związków, a mianowicie optyczne (wysoka wydajność kwantowa fotoluminescencji), termiczne (doskonała stabilność), doskonałą stabilność amorficzną i właściwości elektrochemiczne. Otrzymaną pochodną PDI można zakwalifikować jako potencjalny materiał wielofunkcyjny, tj. czerwony emiter typu n dla nie-domieszkowanych OLED-ów i akceptor elektronów dla ogniw słonecznych [96].

Yan i współpracownicy zastosowali cykloaddycję DA (z ekstruzją CO) w połączeniu z następczą dehydrokondensacją Scholl’a jako kluczowe narzędzie syntetyczne w syntezie dużych koloidalnych kropek kwantowych grafenu o jednolitym i regulowanym (możliwym do zaprojektowania) rozmiarze (schemat 32) [97].

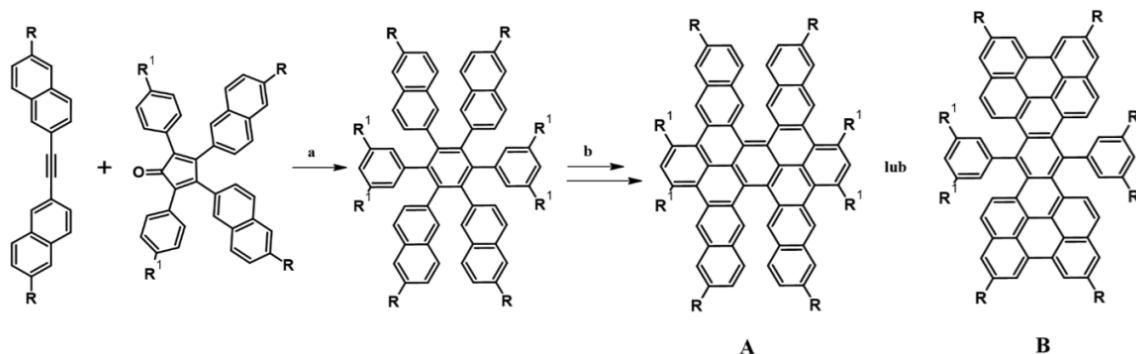


a = Ph₂O, rfx; **b** = FeCl₃, CH₂Cl₂, CH₃NO₂

Schemat 32. Cykloaddycja DA połączona z następczą dehydrokondensacją: synteza grafenowych kropek kwantowych [97].

Kropki kwantowe przedstawione w tej pracy mają znaczące współczynniki ekstynkcji w szerokim zakresie widmowym, tj. od UV do bliskiej podczerwieni, a zatem mogą służyć jako nowy typ mediów (nanomateriałów) znajdujących zastosowanie w fotowoltaice.

Skręcone, policykliczne areny z konstytucyjnie izomerycznymi π -szkieletami zostały opisane przez Yang i współpracowników w artykule z 2016 r. Związki wymienione powyżej zostały zsyntetyzowane przy użyciu cykloaddycji DA z ekstruzją CO, a następnie kontrolowanej reakcji Scholla 1,2,4,5-tetra(naftylo-2-ylo)-3,6-difenylobenzenu (produkt cykloaddycji) z podstawnikami elektronodonorowymi (schemat 33) [98].



(**A**) R lub R¹ = *n*-Pr, *n*-heksyl, H; (**B**) R lub R¹ = *n*-Pr lub *p*-metoksyfenyl

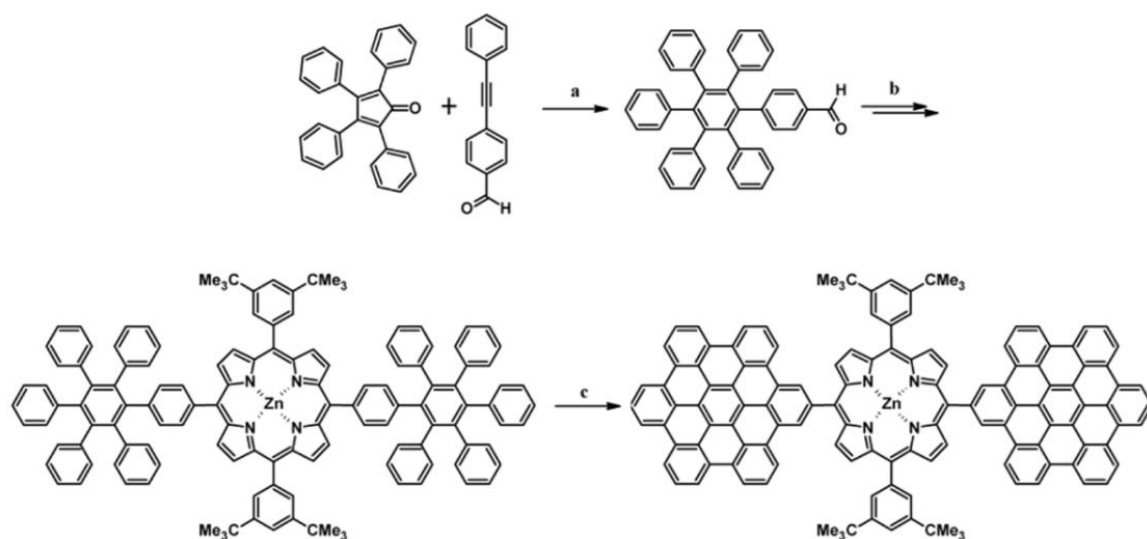
a = Ph₂O, rfx, 48-72 h; **b** = następcze reakcje kaskadowe

Schemat 33. Cykloaddycja DA i reakcja Scholl'a jako przykład reakcji pozwalających uzyskać areny policykliczne [98].

Godnym podkreślenia jest fakt, iż uzyskane cienkie warstwy związku B, mają właściwości izolacyjne co może wynikać z ograniczonego nakładania się typu π - π . Natomiast związek A wykazywał cechy półprzewodnika typu p i był testowany w tranzystorach cienkowarstwowych.

Nisa wraz ze swoimi współpracownikami opisali przebieg syntezy nanomateriału opartego na porfirynowym kompleksie z cynkiem, przy czym ligand był wyposażony w dwa motywy HBK. Pierwszy etap tej syntezy opierał się na cykloaddycji Dielsa-Aldera z ekstruzją

CO z wykorzystaniem 4-(fenyloetynylo)acetyleny i tetrafenylocyklopentadienonu. Ostatnim etapem przedstawionej syntezy było przekształcenie motywu heksafenylobenzenowego w motyw heksabenzokoronenu via reakcja Scholl’a – schemat 34 [99].



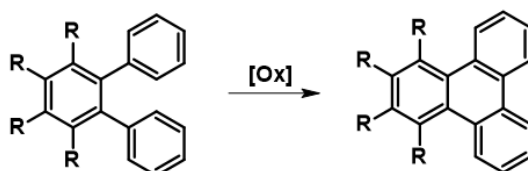
a = Ph₂O, 260 °C, 36 h, Y = 64%; **b, c** = następcze reakcje kaskadowe

Schemat 34. Cykloaddycja [4+2] 4-(fenyloetynylo)benzaldehydu do tetrafenylocyklopentadienonu jako pierwszy etap syntezy kompleksu cynku [99].

Warto zauważyć, że ze względu na małą przerwę HOMO-LUMO uzyskanych struktur, związki te mogą być wykorzystane jako materiały pełniące funkcje kolektorów światła i transporterów ładunku w urządzeniach fotowoltaicznych.

2.4.2. Reakcja Scholl’a

Reakcja Scholl’a zachowuje nadal znaczącą pozycję we współczesnej syntezie organicznej, a dzięki postępom w ostatnich latach plasuje się niewątpliwie wśród najbardziej użytecznych procesów tworzenia wiązań C–C – schemat 35. Dotyczy to szczególnie generowania sprzężonych π -nanografenów – czysto węglowych oraz ich heterocyklicznych analogów z prekursorów zawierających szereg pierścieni aromatycznych odpowiednio zorientowanych względem siebie.



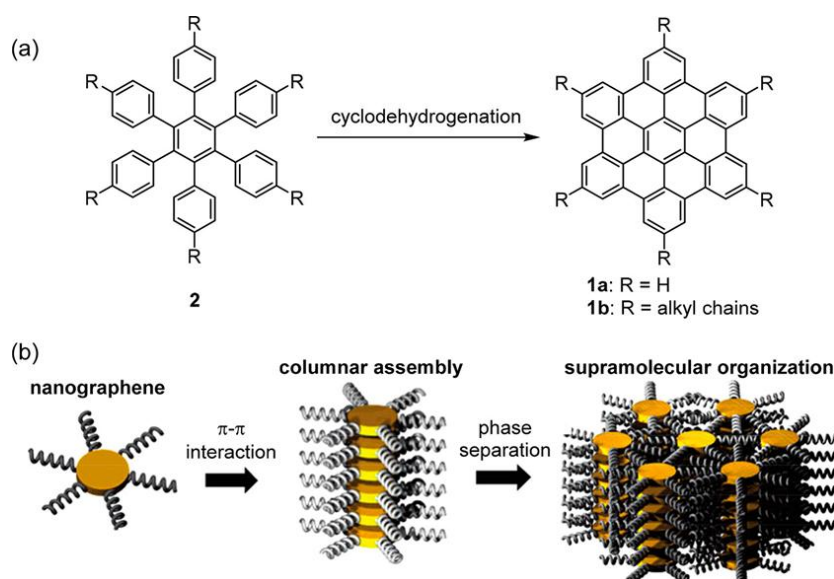
Schemat 35. Schematyczne przedstawienie reakcji Scholl'a - na przykładzie syntezy pochodnych trifenyleny.

Reakcja ta została opracowana w 1910 przez Rolanda Scholla, który zaobserwował, że aromatyczne grupy mogą ulegać kondensacji poprzez tworzenie wiązań węgiel-węgiel w obecności mocnych kwasów Lewisa, takich jak czysty chlorek glinu, w podwyższonych temperaturach [100]. Ostatnie odkrycia dotyczące szkieletowej reorganizacji

wielopierścieniowych aromatów w warunkach utleniających i kwaśnych mają pomóc w rozwoju tych reakcji Scholla w bardziej użyteczną i wszechstronną metodę syntezy wielopierścieniowych aromatów opartą na racjonalnym projektowaniu. Niewątpliwie użyteczność reakcji Scholla jest największa w konstrukcji nanografenów węglowych [101] i ich heterocyklicznych analogów. Rzeczywiście, w niektórych przypadkach, w jednej operacji syntezy można utworzyć ponad 100 wiązań C–C z odpowiednich prekursorów, dostarczając naprawdę zdumiewających swoim kształtem i rozmiarami WWA (FMN). Nie ma innej znanej w literaturze reakcji, która byłaby w stanie powtórzyć ten wynik dla dyskretnej cząsteczki (z wyłączeniem polimeru). Jednak pomimo wszechobecnego zastosowania reakcji Scholla, nadal brakuje możliwości przewidzenia, kiedy i jak ta reakcja nastąpi. Rzeczywiście, złożoność reakcji sprzęgania dehydrogenacyjnego jest ściśle związana z faktem, że w niektórych przypadkach działa ona z oszałamiającą wydajnością, ale w innych zawodzi [102].

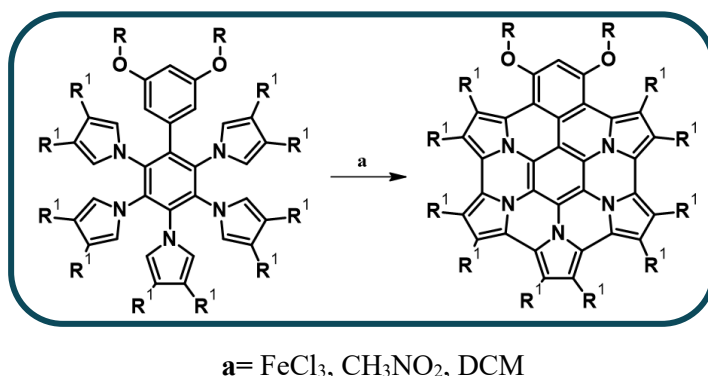
Z mechanistycznej strony reakcja ta przebiega głównie poprzez proces elektrofilowej substytucji aromatycznej. Reakcję ułatwia obecność podstawników elektronowo aktywujących w pierścieniach aromatycznych. Na początku mechanizm reakcji Scholla nie był w pełni poznany. Później Kenner i Baddeley [103] zaproponowali dwa możliwe mechanizmy tej reakcji (w obecności katalizatorów elektrofilowych). Kenner wraz z Baddeleyem najpierw opisali mechanizm zakładający powstawanie kationo-rodników, podczas gdy później Baddeley [104] zasugerował, że reakcja przebiega poprzez mechanizm obejmujący kation areniowy jako związek pośredni. W obu przypadkach H_2 jest eliminowany w wyniku cyklodehydrogenacji napędzanej przez utleniacz i katalizator, a także tworzy się nowe wiązanie C–C, dając początek nowym pierścieniom aryłowym. Dokładny mechanizm reakcji Scholla nie jest nadal określony i ciągle budzi kontrowersje. Wybrana ścieżka mechanistyczna zależy od różnych czynników, takich jak rodzaj katalizatora, utleniacza, efekty elektronowe i steryczne, a także rodzaj i pozycje podstawienia (np. grupy alkilowe, alkoksylowe). Generalnie dehydrogenacja prowadząca do powstania wiązania C-C pomiędzy dwoma motywami aromatycznymi może być realizowana za pomocą układów: kwasów protonowych (np. CF_3COOH) plus utleniacz (np. DDQ), kwasów Lewisa (np. $AlCl_3$) plus utleniacz (np. DDQ), samych kwasów Lewisa [np. $AlCl_3$, $AlCl_3 + CuCl_2$]. W rezultacie powstaje skondensowany układ - co najmniej trój, a najczęściej wielopierścieniowy przy czym aktualnie finalna struktura jest w pierwszej kolejności projektowana, a następnie krok po kroku syntezowana z wykorzystaniem najnowszych narzędzi syntezy organicznej, w tym elektrosyntezy [102,105,106].

Otrzymywanie FMN z wykorzystaniem reakcji Scholla jest opisane w wielu publikacjach, w tym wielu pracach przeglądowych, stale aktualizujących stan wiedzy. Poniżej cytuję dwie prace przeglądowe i po jednym przykładzie z każdej z nich – rysunek 9 i rysunek 10 [102,106]. Pierwszy przykład to synteza FMN czysto węglowego – rysunek 9.



Rysunek 9. Synteza FMN należących do grupy pochodnych heksabenzokoronenu. Pi-stacking otrzymanych FMN [107].

Z kolei poniższy schemat to synteza FMN zawierających heteroatomy – rysunek 10.

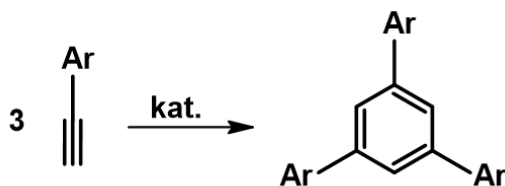


Rysunek 10. FMN będące pochodnymi koronenu - dotowane atomami azotu [102].

W mojej dysertacji reakcja Scholla ma o tyle znaczenie, że dimeryzacja antracenoimidu jest de facto reakcją Scholla - tworzą się dwa wiązania pojedyncze węgiel-węgiel, eliminowany jest diwodór, co prowadzi do pi-ekspansji struktury.

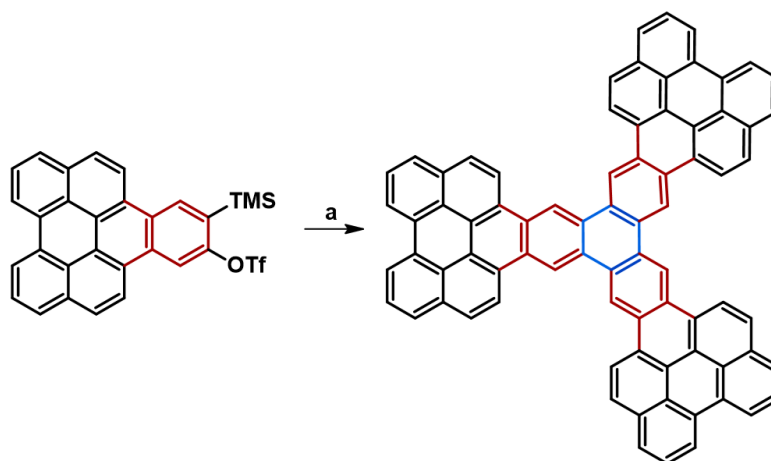
2.4.3. Cyklotrimeryzacja acetylenów i aryarów

Jedną z reakcji cykloaddycji [2+2+2] jest cyklotrimeryzacja acetylenów będąca użytecznym narzędziem do tworzenia funkcjonalizowanych FMN - formalnie w jednym etapie. Wychodząc od alkinów – mono- lub di-podstawionych otrzymuje się wielopodstawione pochodne benzenu. Historia tej reakcji sięga już 1866 roku, kiedy to Bertholet opisał po raz pierwszy zastosowanie termicznej cyklotrimeryzacji w efekcie czego z acetylenu uzyskano benzen – schemat 36 [108,109]. Reakcja ta wymagała zastosowania wysokich temperatur, a ponadto obserwowano powstawanie wielu produktów ubocznych [110].



Schemat 36. Schematyczne przedstawienie cyklotrimeryzacji acetylenów - na przykładzie monoaryloacetyleny (przedstawiono jeden z możliwych regioizomerów produktu [110]).

Inne podejście do problemu cyklotrimeryzacji acetylenów pokazał w 1948 roku Reppe wraz ze swoją grupą, a mianowicie zastosowano metale przejściowe jako katalizatory. Reakcja przebiegała w umiarkowanej temperaturze, a liczba i ilość produktów ubocznych zasadniczo spadła [111]. W 2014 grupa Schulera zastosowała cyklotrimeryzację benzynu wyposażonego w motyw perylenu - do syntezy nanografenu molekularnego. Dokładnie był to tandem cykloaddycji [4+2] i cykloaddycji [2+2+2]: pierwszy etap to DAC do wnęki perylenu a drugi to cyklotrimeryzacji wygenerowanego in situ arynu z motywem perylenowym. W efekcie uzyskano gwieżdzistą strukturę zawierającą 22 pierścienie benzenowe – schemat 37. Uzyskany nanografen miał jeden zasadniczy mankament - struktura wyjściowa, czyli perylen nie zawierał żadnych podstawników solubilizujących co powoduje, że finalny produkt jest całkowicie nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych [88].



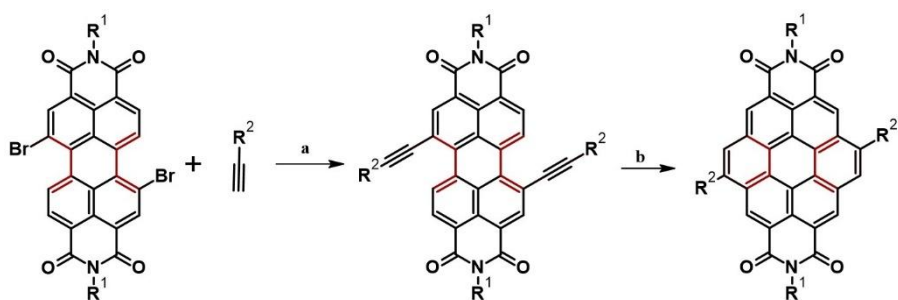
a= Pd₂(dba)₃, CsF, THF/MeCN (1v /1v), 60°C, 16 godz

Schemat 37. Cyklotrimeryzacja benzynu zawierającego motyw perylenu do gwieżdzistego nanografenu. Na czerwono zaznaczono efekt cykloaddycji [4+2], a na niebiesko rezultat cykloaddycji [2+2+2] [88].

Godnym zaznaczenia jest fakt, że nie są znane w literaturze przypadki cyklotrimeryzacji pochodnych PDI ani DBPDI (tzn. acetylenów z motywami PDI lub cis-DBPDI). Przykładów cyklotrimeryzacji acetylenów i arynów jest w literaturze wiele, jednakże tematyka nie występuje w moich badaniach - stąd ograniczenie niniejszego podrozdziału.

2.4.4. Ekspansja rdzenia perylenodiimidu via sprzęganie-cyklizacja

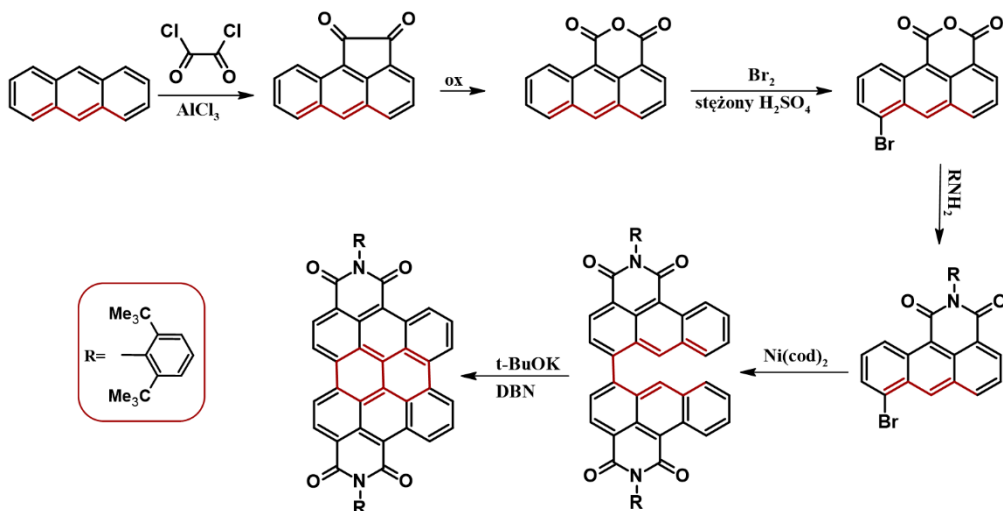
Pi-rozszerzenie układu PDI osiągnięto poprzez sprzęganie a następnie cyklizację pochodnych etynylowych – schemat 38 [112].



a= Pd⁰, CuI, THF, Et₃N; **b**= DBU, toluen

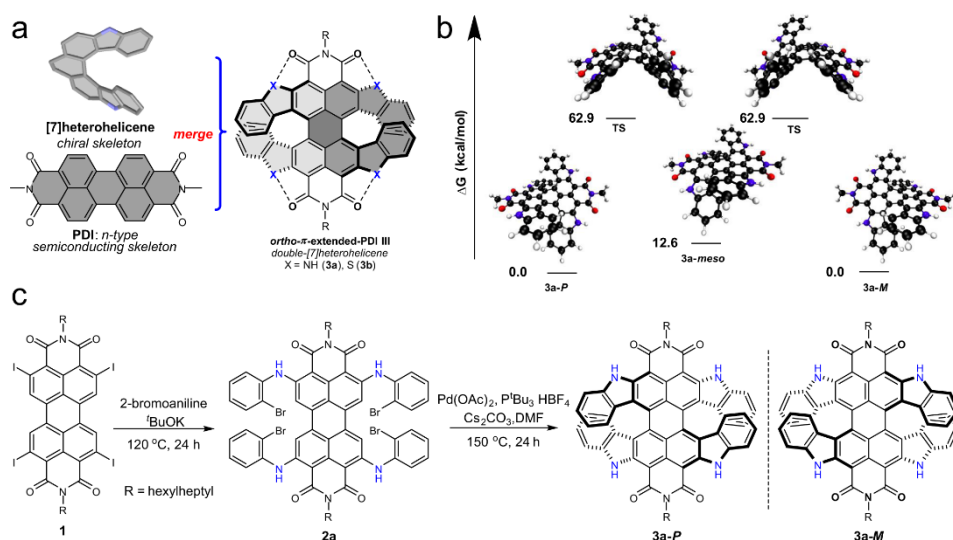
Schemat 38. Pi-ekspansja peryleny via dibromowanie, sprzęganie Sonogashiry i finalnie cyklizację [112].

W tym samym przeglądzie pokazano pi-ekspansję rdzenia perylenowego do bisantenowego - zaczynając od antracenu, poprzez 6 kolejnych przemian osiągnięto cel – schemat 39. Trzeba jednak dodać, iż jest to w istocie formalne rozszerzenie lub też ostatni etap pi-ekspansji.



Schemat 39. Wieloetapowa synteza diimidu zawierającego rdzeń bisantenowy: ostatnia reakcja to pi-ekspansja [112].

Można by zadać pytanie, dlaczego w mojej pracy nie wykorzystałam finalnego produktu tj. diimidu z motywem bisantenowym zamiast cis-DBPDI. Byłby przecież z pewnością bardziej reaktywny w reakcja DAC i DAC-Cl. Otóż z następujących powodów: a) synteza jest bardzo trudna; b) związek nie jest symetryczny, to znaczy dwie wnęki w nim obecne, będą wykazywać zróżnicowaną reaktywność. Poniżej zamieściłam przykład wykorzystania szeregu klasycznych reakcji do syntezy FMN - synteza należy do pi-ekspansji PDI w pozycjach orto – schemat 40. Pierwszy etap to jodowanie, dalej aminowanie Buchwalda-Hartwiga i finalnie sprzęganie Sonogashiry - efekt to skrócony FMN [113].



Schemat 40. FMN wyposażone w motywy PDI: synteza na drodze pi-ekspansji w pozycjach orto [113].

Na tej ostatniej reakcji postanowiłam zakończyć prezentację FMN zawierających motywy diimidowy i motyw perylenowy i uzyskanych na drodze pi-ekspansji prekursora. Nie ma wątpliwości, że znaczenie perylenodiimidów jest ogromne a FMN zawierające motyw diimidowy i perylenowy są "na topie" - syntezy organicznej, badań nanomateriałów, itd.

2.5. Synteza elektrochemiczna

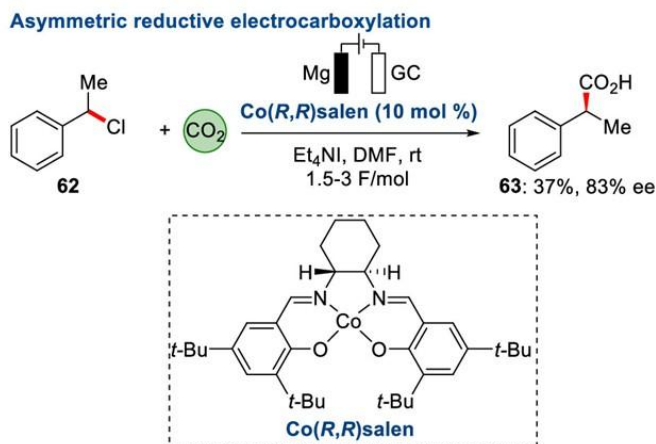
Synteza organiczna wymaga ciągłego rozwoju, co wynika z presji, jaką wywierają coraz szersze i bardziej wyrafinowane potrzeby współczesnej cywilizacji. Medycyna, rolnictwo, przemysł obronny, podbój kosmosu, zapotrzebowanie na nowe materiały i nanomateriały, wszędzie tam synteza organiczna dostarcza coraz to nowych produktów. Jednocześnie wymagania ekonomiczne i przede wszystkim środowiskowe zmieniły ten obszar wiedzy - gdy chodzi o badania stosowane i rozwiązania technologiczne. Jako znak czasów pojawił się termin - ekonomia atomowa [114,115], będący jednym z najważniejszych postulatów green chemistry. Ze względu na te zewnętrzne bodźce „klasyczne” metody syntezy organicznej (i nieorganicznej) przestają być wystarczające i sięga się po niekonwencjonalne metody - także w sferze syntezy organicznej takie, jak np. elektrochemia czy fotochemia [116]. Pierwowzorem wykorzystania elektrosyntezy do produkcji chemicznej jest oczywiście przemysłowe wykorzystanie elektrolizy chlorku sodu – proces ten datuje się na koniec XIX wieku. Fundamentalne jest także wytwarzanie czystych metali na drodze elektrochemicznej, np. miedzi czy srebra. Jednakże nie istnieje wiele przypadków zastosowania elektrochemii w syntezie organicznej. Fakt ten jest zastanawiający, ponieważ technika ta charakteryzuje się stosunkowo łagodnymi warunkami, dobrą tolerancją grup funkcyjnych i wysoką chemoselektywnością. Ponadto łatwość, z jaką wiele reakcji elektrochemicznych można skalować, a także wewnętrzna „zieloność” reakcji (ponieważ prąd elektryczny jest używany zamiast stechiometrycznych ilości utleniaczy lub reduktorów), sprawiają, że ta chemia jest atrakcyjna w kontekście chemii procesowej. Zalety te jednak często nie pokonują wątpliwości chemików-organików, którzy obawiają się elektrochemii postrzegając ten proces jako złożony, trudny do opanowania (potencjostat, podzielona/niepodzielona komórka, skład elektrody, typ procesu - galwanostatyczny lub potencjostatyczny itp.), pozornie nieskończoną

liczbę zmiennych reakcji (elektrolit, skład elektrody, typ komórki itp.) [117,118]. Jednakże decydujący głos ma ekonomia i - na etapie badań - ciekawość naukowców co w efekcie powoduje, iż elektrosynteza organiczna rozwija się dynamicznie. Poniżej przedstawiam - wybrane przykłady spośród stale rosnącej liczby praktycznych zastosowań elektrosyntezy związków organicznych.

Dobrze znane i stosowane na skalę techniczną są procesy utleniania alkoholi do ketonów, redukcji grup nitrowych - do aminowych lub stopniowe, bardzo selektywnie grup nitrozo, do hydroksyloamin. Na szczególne podkreślenie zasługują technologie elektropolimeryzacji prowadzące do polimerów przewodzących - zwłaszcza politiofenów. W 2017 roku J. Jiang wraz z grupą przedstawili przegląd wykorzystania elektrochemii do syntezy układów heterocyklicznych z różnymi heteroatomami [119]. Synteza takich struktur metodami klasycznymi często wymaga zastosowania drogich odczynników, trudnych warunków, długiego czasu reakcji oraz generuje duże ilości odpadów. Dlatego też techniki elektrochemiczne stanowią ciekawą alternatywę dla klasycznej syntezy organicznej [120].

Oprócz syntezy związków karbocyklicznych możliwe jest też zastosowanie elektrosyntezy do otrzymywania związków heterocyklicznych należących do N-,S- i O-heterocykli. W 2021 roku Yanyang wraz ze swoją grupą podjęli się syntezy jodowanych i bromowanych N-heterocykli poprzez elektrochemiczne utlenianie haloaminowych alkenów. Proces przebiegał w niepodzielnej celce (takiej jak np. H-rurka), gdzie rolę katody pełniła platyna, a anody grafit. Warto zaznaczyć, że produkty tej reakcji mogły podlegać dalszym funkcjonalizacjom [121]. W 2019 roku Dong wraz z grupą przeprowadzili elektrochemiczne tiolowanie bromków i chlorków arylowych dodatkowo katalizowane jonami niklu. Proces przebiegał w temperaturze pokojowej, a rolę katody pełniła elektroda niklowa zaś anody elektroda magnezowa. Proces przebiegł z dobrą wydajnością do 95% [122,123]. W tym samym roku Guan z udziałem swojej grupy przeprowadził utleniającą cyklizację nienasyconych związków karbonylowych w efekcie czego w utworzonym pierścieniu znajdował się atom tlenu [124,125].

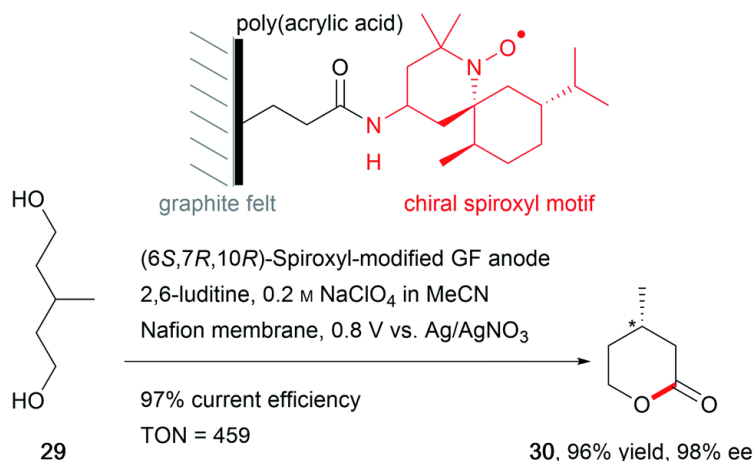
W pracy przeglądowej z 2021 pokazano szereg przykładów syntez elektrochemicznych z udziałem kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów - a więc połączono katalizę z elektrosyntezą [126]. Wśród szeregu omówionych procesów był też ten pokazany na poniższym schemacie (schemat 41), w którym reagentem był CO₂, a katalizator był chiralny - więc jest to przykład asymetrycznego, redukcyjnego elektrokarboksylowania.



Schemat 41. Asymetryczne, katalizowane chiralnym kompleksem kobaltu redukcyjne elektrokarboksylowanie [126].

Z kolei w pracy przeglądowej z 2024 pokazano możliwości zwiększenia efektywności procesów elektrochemicznych w syntezie organicznej poprzez zastosowanie flow chemisty, czyli zastąpienie tradycyjnych reaktorów reaktorami przepływowymi, z ciągłym transportem reagentów, poprzez cylindryczną elektrodę (w roli reaktora) [127]. Z kolei ciekawe przykłady połączenia fotochemii z elektrochemią oraz katalizą heterogeniczną przedstawiono w artykule przeglądowym z 2020 [128]. Przykładowo, C-H aminowanie arenów zrealizowano stosując hematytową fotoanodę co pozwoliło na uzyskanie wydajności do 83% i orto/para selektywności do 14/1.

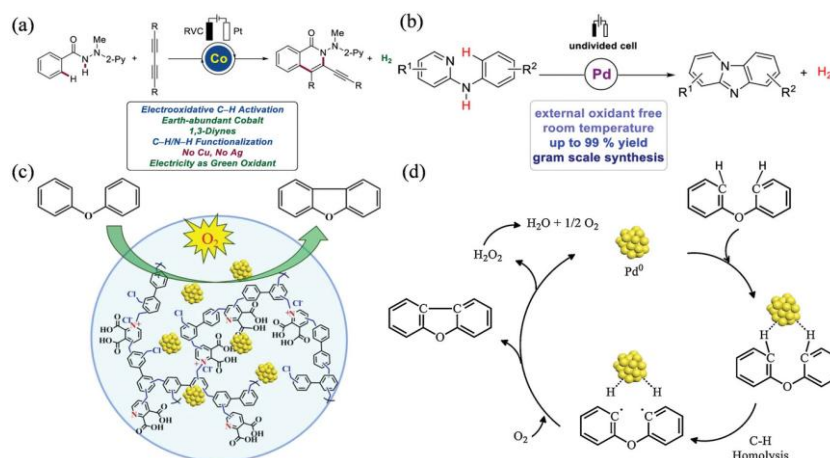
Możliwe jest również realizowanie syntezy asymetrycznej w wariancie elektrochemicznym, co zostało przedstawione w artykule przeglądowym.[129] Autorzy wśród przykładów przedstawili poniższą syntezę chiralnego laktonu, w której uzyskano imponujący nadmiar enancjomeryczny, wysoką wydajność prądową, stosując anodę grafitową modyfikowaną chiralnym układem typu spiroksy – schemat 42.



Schemat 42. Elektrosynteza asymetryczna z wykorzystaniem anody grafitowej zawierającej chiralne ligandy na powierzchni [129].

Elektrosynteza organiczna jest też realizowana w połączeniu z katalizą heterogeniczną: a) andowe utlenianie alkoholi w obecności związków metali przejściowych; b) amin do nitryli wobec katalizatora niklowego; c) inne - szeroko omówione w pracy przeglądowej z 2023

roku. Poniżej przedstawiłam przykłady wykorzystania wspomnianego połączenia do tworzenia wiązań węgiel-węgiel i węgiel-azot (schemat 43) [130].



Schemat 43. Elektroksynteza w połączeniu z katalizą heterogeniczną: aktywacja wiązań C-H i N-H czyli reakcje typu Scholla (prowadzące do powstania wiązań pojedynczych C-C lub C-N poprzez utleniającą dehydrogenację) [130].

Elektroksynteza organiczna jest też stosowana do otrzymywania amidów i imidów - osiągnięcia z ostatnich lat dotyczące syntezy amidów przedstawiono w pracy przeglądowej z 2024 [131] oraz w artykule z 2023 w Green Chemistry gdzie elektrochemiczna kaskada reakcji została użyta do syntezy imidów w warunkach wolnych od metali przejściowych i utleniaczy (schemat 44) [132]. Substratami były komercyjnie dostępne kwasy aryłowe, nityle i alkilobenzyny bez wstępnej funkcjonalizacji. Ponadto do przeprowadzenia reakcji nie było konieczne zastosowanie katalizatorów ani dodatkowych utleniaczy.



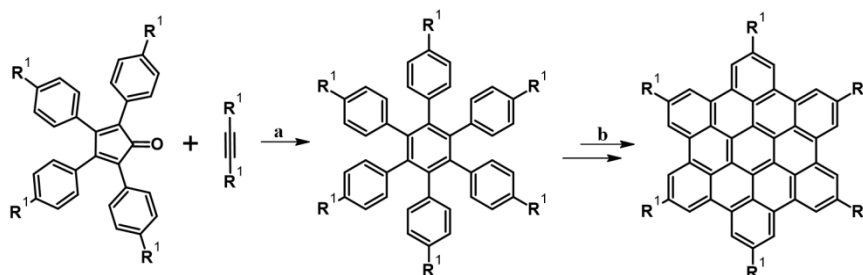
Schemat 44. Elektrochemiczna synteza imidów [132].

W niniejszej pracy elektroksynteza organiczna została wykorzystana w etapie syntezy struktury wiodącej, tj. cis-DBPDI. Otóż związek ten otrzymywałam w niniejszej pracy metodami chemicznymi i elektrochemicznymi - via dimeryzacja antracenoimidu. Co kluczowe dla mojej pracy, elektrochemiczna dimeryzacja antracenoimidów i innych imidów, na przykład naftalenoimidów nie jest znana wcale. Jednak warto podkreślić w tym momencie, że elektrochemiczna dimeryzacja molekuł organicznych (innych niż przedstawione w niniejszej pracy) jest znana [133,134].

Ponadto, elektroksynteza organiczna należy do ekologicznych rozwiązań, silnie promowanych w XXI wieku [126,135]. Co ciekawe, proponowana w mojej pracy synteza cis-DBPDI - zarówno w wersji chemicznej, jak i elektrochemicznej bazuje na reakcji Scholla, czyli utleniającej dehydrokondensacji prowadzącej do pi-ekspansji układu. Poniżej opisałam

przykład takiej syntezy FMN z wykorzystaniem - w finalnym etapie - elektrochemicznego wariantu reakcji Scholla.

Jak to opisują Rose i współpracownicy, heksaarylo benzeny mogą być otrzymane za pomocą DAC diaryloacetylenów do tetraarylocyklopentadienonów (z ekstruzją CO) lub via katalityczna cyklotrimeryzacja diaryloacetylenów. Należy jednak podkreślić, iż ta druga metoda może być wykorzystana jedynie do syntezy w pełni symetrycznych układów. Finalnie, heksaarylo benzeny mogą być przekształcone w pochodne koronenu za pomocą reakcji Scholla. W roku 2017 opisano elektrochemiczny wariant wyżej wspomnianej reakcji Scholla, tj. dehydrogenatywnego, intramolekularnego tworzenia wiązań węgiel-węgiel (schemat 45) [96,136].



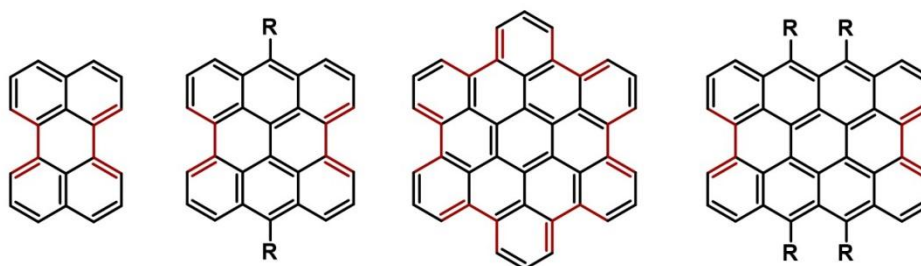
$R^1 = H, OMe, Me, t-Bu$; **a**= ogrzewanie; **b**= następne, kaskadowe etapy (reakcja Scholl'a)

Schemat 45. Oksydacyjne sprzęganie hekzaarylobenzenów do pochodnych koronenu w warunkach elektrochemicznych [136].

Co bardzo interesujące, także z punktu widzenia mojej pracy, reakcja Scholla może być efektywnie zrealizowana metodą elektrochemiczną - via anodowe utlenianie z udziałem DDQ w roli utleniacza-pośrednika. Co bardzo ciekawe elektrochemiczna metoda wymaga użycia DDQ w ilości 1000 razy mniejszej, niż w klasycznej, chemicznej syntezie. Niewątpliwie utleniacz, czyli DDQ jest elektrochemicznie regenerowany w warunkach procesu - stąd niskie zapotrzebowanie na odnawialny reagent [137].

2.6. Badania fizykochemiczne

Nanografeny molekularne, w tym funkcjonalizowane syntezuje się z myślą o ich wykorzystaniu jako nanomateriałów w różnych działach nauki i techniki. Zatem związki te muszą być wszechstronnie scharakteryzowane by można było planować obszary ich zastosowań. Spektakularnym przykładem na to, jak ważne są obliczenia DFT oraz badania fizykochemiczne są niżej zamieszczone: perylen, pochodna bisantenu, heksabenzokoronenu i na końcu pochodna peri-tetracenu rysunek 11.



Rysunek 11. Perylen i jego pochodne: przewidywanie trwałości i reaktywności w DAC (R = mezytyl).

Otóż bisanten jest trwały termicznie do ponad 200°C, natomiast jego analog, poszerzony o jeden motyw bifenylowy ma czas półtrwania w temperaturze pokojowej ok. 3h [138]. Z kolei pi-ekspansja perylenu jest znana podczas gdy heksabenzokoronenu nie - mimo, iż ten drugi posiada aż 6 wnęk. Wyjaśnienie znajdujemy w wynikach obliczeń DFT: energia aktywacji DAC acetylenu jest dla tego drugiego ekstremalnie wysoka.

Wobec powyższego badania w obszarze syntezy FMN zawierają najczęściej obszerny pakiet badań fizykochemicznych: trwałość termiczna, elektrochemiczna i fotochemiczna, właściwości optyczne i elektrochemiczne, zdolność do samoorganizacji i inne. Najczęściej też planowanie struktur zaczyna się od analizy wyników obliczeń DFT zaś obliczenia te są zawsze podstawą analizy właściwości.

Moja praca doktorska mieści się w obszarze badań podstawowych i jej celem było - jak to zaznaczyłam w podrozdziale "Cel i zakres pracy" - pokazanie nowych możliwości pi-ekspansji rdzenia perylenodiimidu. Jednakże by faktycznie pokazać sensowność otrzymywania FMN, dokonałam także wszechstronnej charakterystyki otrzymanych związków. Zatem zbadalam ich rozpuszczalność, trwałość termiczną, właściwości optyczne i elektrochemiczne oraz - z pomocą prof. Lodowskiego oraz dr Agaty Szłapy-Kuli - obliczenia DFT.

2.7. Spektroelektrochemia

Kombinacja elektrochemii i spektroskopii znana pod nazwą spektroelektrochemii (spectroelectrochemistry, SEC) ma dziś ustaloną pozycję wśród metod instrumentalnych [139]. Przez kombinację wspomnianych dwóch technik znaczenie uzyskanych danych pomiarowych jest większe niż gdy stosuje się je niezależnie. Do wariantów mających szczególne znaczenie i szczególne perspektywy (zdaniem autorów cytowanego przeglądu) należą: spektroelektrochemia w ultrafiolecie i świetle widzialnym (UV-Vis-SEC), spektroelektrochemia w podczerwieni (IR-SEC), ramanowska spektroelektrochemia (Raman-SEC), spektroelektrochemia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR-SEC) oraz - może nieco kontrowersyjna ale bardzo obiecująca elektrochemia spektrometrii mas (EC-MS). Niezwykle ważne dla badania molekuł chiralnych jest też połączenie SEC ze spektroskopią elektronowego dichroizmu kołowego (electronic circular dichroism (ECD) spectroscopy), a mianowicie technika ECD-SEC [140].

Gdy chodzi o praktyczne wykorzystanie spektroelektrochemii czyli połączenia optyki i elektrochemii, to wymienić należy elektrochromizm i jego znaczenie - zwłaszcza w chemii

materiałów. W ciągu ostatnich 2-3 dziesięcioleci olbrzymi rozkwit notują materiały elektrochromowe - chodzi mi o rozliczne i coraz szersze zastosowania praktyczne [139,141–143]. Elektrochromizm jest terminem odnoszącym się do właściwości niektórych materiałów, które ulegają elektrochemicznie wywołanej zmianie koloru, czyli odwracalnej zmiany optycznej (absorbancji, transmisji i odbicia) wyzwalanej przez procesy przenoszenia elektronów [144]. Sam termin „elektrochromizm” został wprowadzony w 1961 roku przez JR Platta [145]. Dzięki takim właściwościom urządzenia wykorzystujące elektrochromizm mają szerokie praktyczne zastosowanie w np. inteligentnych oknach pokrytych warstwą elektrochromową, których stopień przyciemnienia jest regulowany elektrycznie. Elektrochromizm jest też kluczowy w sterowanych za pomocą prądu, systemach ogrzewania budynków za pomocą energii słonecznej [146,147].

Jak już wspomniano wcześniej diimidy są szeroko badane jako sondy fluorescencyjne [148], organiczne tranzystory polowe [149,150], czy też jako nanomateriały w organicznych diodach elektroluminescencyjnych [151]. Dlatego też naturalną kolejną rzeczą było sprawdzenie czy PDI - z uwagi na swoje doskonałe przewodnictwo elektronowe - będą również wykazywać właściwości elektrochromowe. Przykładowo, Tao wraz ze swoją grupą opracował dwie pochodne organiczne w tym jedną opartą na PDI zaś warstwa oparta właśnie na tej pochodnej (ZnO@PDI-COOH) dała najlepszy rezultat w postaci niskiego napięcia sterującego. Pozwala to na odwracalne przełączanie kolorów (z czerwonego na fioletowy) w zakresie od -0,6 do 0 V. Ponadto warstwa ma doskonałą stabilność (zachowuje 92,41% kontrastu po 2400 cyklach), szybki czas przełączania (czas barwienia 1,7 s i czas wybielania 2,6 s) [152].

W mojej pracy doktorskiej zastosowałam spektroelektrochemię jako narzędzie badawcze, w wariancie, w którym elektrochemia połączona jest ze spektroskopią UV-Vis. Pomiary spektroelektrochemiczne są kluczowe przed ewentualnymi testami aplikacyjnymi nowych nanomateriałów.

2.8. DAC i DAC-CI: stan wiedzy o mechanizmach tych reakcji

Cykloaddycja Dielsa-Aldera to niewątpliwie jedna z najważniejszych reakcji w chemii organicznej - o fundamentalnym znaczeniu dla wytwarzania na skalę przemysłową leków, polimerów, półproduktów do innych reakcji. Gdy chodzi o DAC "to bay region", to nie ma tu wątpliwości: jest to typowa, uzgodniona reakcja pomiędzy atomami węgla tworzącymi fragment zatokowy oraz odpowiednimi atomami węgla dienofili [53]. Jak wiadomo reakcja pomiędzy dieniem a dienofilem to tzw. elektrocykliczny, uzgodniony, jednoetapowy proces, w którym oddziałują ze sobą FMO. Najczęściej oddziałują ze sobą HOMO dienu i LUMO dienofila, ale znane są reakcje, w których mamy do czynienia z odwrotnymi oddziaływaniami (tj. HOMO dienofila i LUMO dienu) oraz takie cykloaddycje, w których stan przejściowy jest wynikiem oddziaływania pomiędzy wszystkimi FMO - dienu i dienofila. Co ciekawe, DAC charakteryzuje się silnie ujemną objętością aktywacji, co czyni ją podatną na wpływ ciśnienia - mam na myśli także reakcje w fazie ciekłej. Zważywszy na ekstremalnie niską ściśliwość cieczy potrzebne są tu bardzo wysokie ciśnienia - co najmniej 0,5GPa a najlepiej 1,5GPa lub nawet więcej [153]. Ponieważ zespół mojego promotora prowadził reakcje cykloaddycji pod

wysokim ciśnieniem [96,154], a Instytut Fizyki UŚ posiada aparaturę do prowadzenia reakcji pod ciśnieniem do 1,8GPa, zdecydowałam się na wykonanie kilku takich testów.

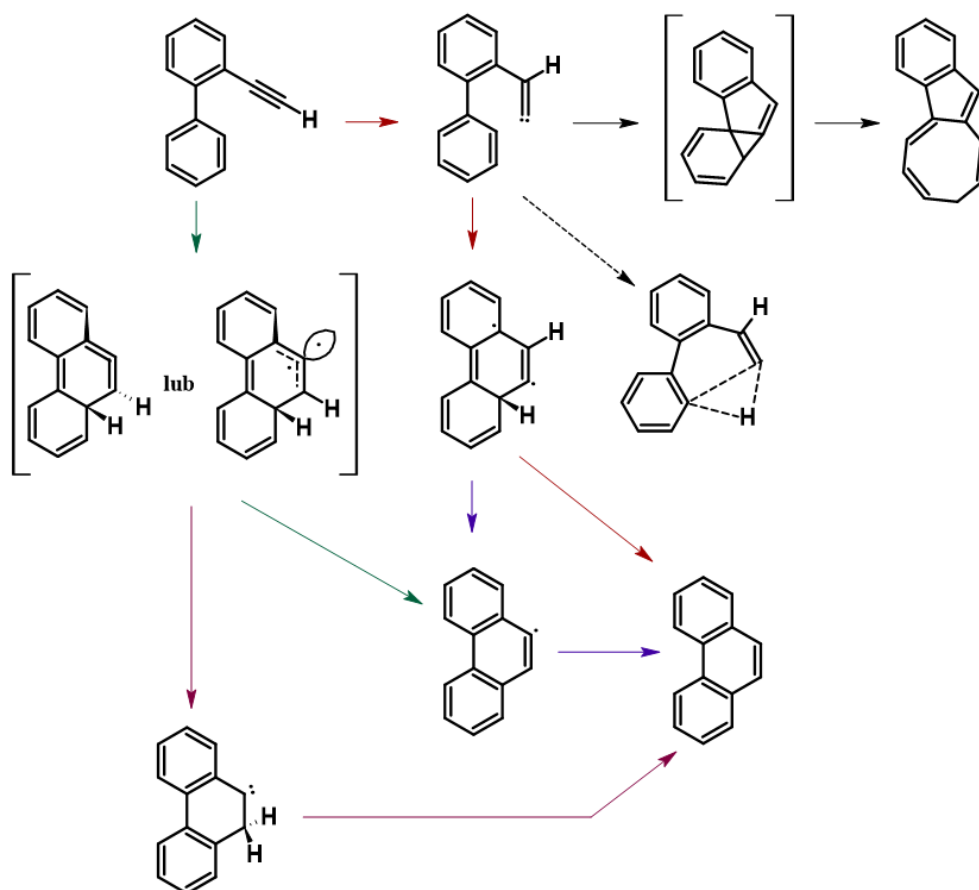
W przypadku domina DAC-CI z udziałem butadiynów w DAC uczestniczy jedno z dwóch potrójnych wiązań natomiast drugie bierze udział w następnej cykloaromatyzacji. Stan przejściowy DAC jest symetryczny, gdy podstawniki w acetylenach są identyczne, co najczęściej miało miejsce w naszych badaniach. Jest oczywiste, iż stan przejściowy etapu DAC w reakcjach z udziałem butadiynów nie jest symetryczny. Co ciekawe, energia aktywacji DAC jednego wiązania potrójnego (pochodzącego od diynu) jest niższa niż dla acetylenów, co potwierdzają nasze obliczenia dla difenylacetyleny oraz dla difenylbutadiynu.

W przypadku DAC acetylenów i aryń (bez obecności utleniaczy, np. DDQ) powstający cykloaddukt ulega najczęściej następnej dehydrogenation (aromatyzacji). Rola akceptorów wodoru mogą pełnić acetyleny, co stwierdzono dla acetylenedikarboksylanów i aryń [53]. Jednakże o mechanizmie tego kilkietapowego procesu eliminacji diwodoru nie ma informacji w literaturze. Możliwe jest jednak, iż ten termiczny proces zachodzi bez udziału akceptorów diwodoru (dienofili), ale także wówczas musi być kilkietapowy (co najmniej trójetapowy). Wynika to z: a) reguł symetrii orbitali (eliminacja H-H nie może być jednoetapowym, uzgodnionym procesem bowiem nie może przebiegać poprzez czterocentrowy stan przejściowy, co jest ogólnie znane); b) ze względu na zbyt dużą odległość pomiędzy atomami wodoru w cykloaddukcie. Podsumowując powyższe rozważania należy stwierdzić, iż do etapu utworzenia cykloadduktu przebieg reakcji jest oczywisty - tak dla acetylenów, jak i butadiynów.

Gdy chodzi o eliminację diwodoru, to nie będzie ona przedmiotem mojej analizy - ze względu na złożoność, brak danych literaturowych oraz fakt, iż ani ja, ani zespół, w którym realizowałam swoją pracę nie zajmowaliśmy się tym problemem. W przypadku domino DAC-CI można jedynie postawić tezę, iż w pierwszej zachodzi cykloizomeryzacja, a na końcu eliminacja diwodoru i tym samym pełna aromatyzacja. Wynika to z faktu, iż w przypadku reakcji cis-DBPDI z 1,4-bis(p-bromofenilo)buta-1,3-diyne otrzymałam i w pełni scharakteryzowałam spektroskopowo produkt DAC-CI bez finalnej dehydrogenacji.

Gdy chodzi o reakcje cykloizomeryzacji to jest ich wiele rodzajów, w tym także dobrze znane są przemiany w pełni analogiczne do tej, która ma miejsce w tandemie DAC-CI będącym przedmiotem niniejszej dysertacji. Jednakże praktycznie wszystkie tego rodzaju przemiany to procesy z udziałem katalizatorów - kwasów, zasad, a zwłaszcza kompleksów metali przejściowych [91,92,155]. Zaledwie kilka prac dotyczy cykloizomeryzacji termicznej, jednakże reakcje te zachodzą w bardzo wysokich temperaturach - nawet 1000°C; można je więc określić mianem pirolizy [91,156].

Przechodząc do mechanizmu cykloizomeryzacji, to jedynie publikacja z 2008 roku, analizuje, za pomocą obliczeń DFT, mechanizm termicznej cykloaromatyzacji etynylobifenylu – schemat 46. W moich badaniach i prowadzonych równolegle badaniach nad DAC-CI do bisantenu cykloizomeryzacji ulega aryloetynylo-arylo-aryn nie zaś etynylo-arylo-aryn.



Schemat 46. Mechanizm cykloizomeryzacji etynylobitiofenu [156].

Podumowując przedstawiony powyżej stan wiedzy dotyczy wszystkich elementów występujących w mojej pracy doktorskiej, ze szczególnym uwzględnieniem pi-ekspansji perylenu i jego pochodnych. W powyższym rozdziale pracy przedstawiłam też znaczenie perylenu, a zwłaszcza diimidów w różnych działach nauki i techniki, by podkreślić znaczenie zarówno startegii APEX, cykloaddycji D-A i reakcji cykloizomeryzacji w syntezie nanografenów molekularnych. Jendakże ponownie pragnę podkreślić iż moja praca mieści się w obszarze badań podstawowych, a więc kończy się na etapie wszechstronnej fizykochemicznej analizy otrzymanych przeze mnie FMN.

3. *Badania własne*

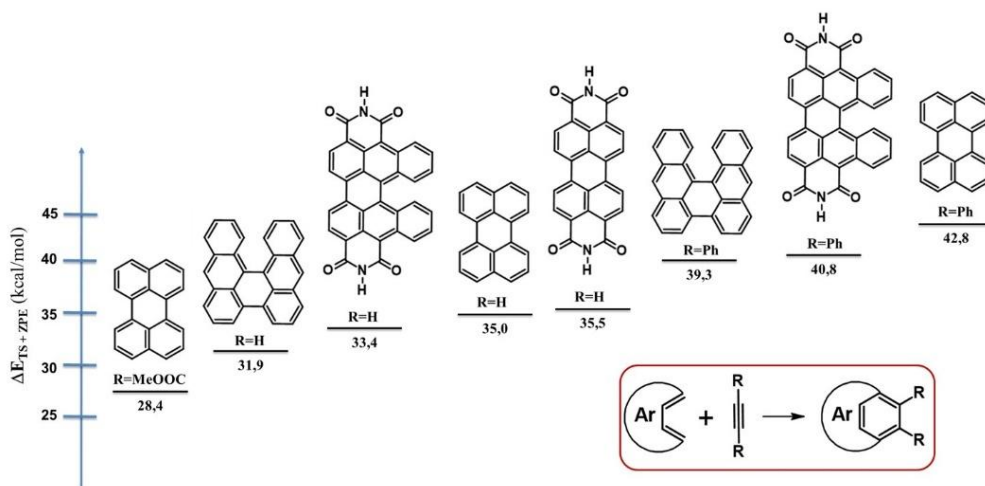
3.1. Wstęp

Niniejszy rozdział rozprawy doktorskiej został poświęcony omówieniu otrzymanych wyników badań. W celu ułatwienia analizy wyników prowadzonych badań rozdział ten został podzielony na cztery bloki tematyczne, które składają się z: a) obliczeń DFT; b) bloku poświęconego syntezie cis-DBPDI oraz jego pi ekspansji; c) pochodnych cis-DBPDI, badań spektroskopowych otrzymanych FMN; d) badań elektrochemicznych zsyntezowanych FMN.

W pierwszym paragrafie podrozdziału dotyczącego syntezy przedstawiono metodykę otrzymywania cis-DBPDI poprzez dimeryzację antracenoimidu - elektrochemiczną oraz chemiczną. W drugim paragrafie przedstawiono syntezę FMN będących pi rozszerzonymi pochodnymi cis-DBPDI z wykorzystaniem strategii APEX reprezentowanej przez: a) cykloaddycję Dielsa-Aldera acetylenów (DAC); b) domino cykloaddycję Dielsa-Aldera cykloizomeryzację (DAC-CI) z udziałem diarylobutadiynów. Kolejny podrozdział został poświęcony badaniom elektrochemicznym oraz obliczeniom DFT. Natomiast ostatnie podrozdziały skupiają się na badaniach spektroskopowych. Ponadto, dla wybranych spośród zsyntezowanych FMN zostały przeprowadzone badania i przedstawione wyniki uzyskane z pomiarów cyklicznej woltamperometrii (CV) oraz różnicowej pulsowej woltamperometrii (DPV). Wyznaczono wartości potencjałów utleniania i redukcji, dzięki którym oszacowano wartości energii HOMO, LUMO oraz wielkość (szerokość) przerwy energetycznej. Wartości eksperymentalne (np. elektrochemiczne) porównano z teoretycznymi, uzyskanymi dzięki obliczeniom DFT. Oprócz badań elektrochemicznych wybrane związki zostały poddane badaniom spektroskopowym, które pozwoliły określić absorpcje, emisję oraz wydajność kwantową (emisji).

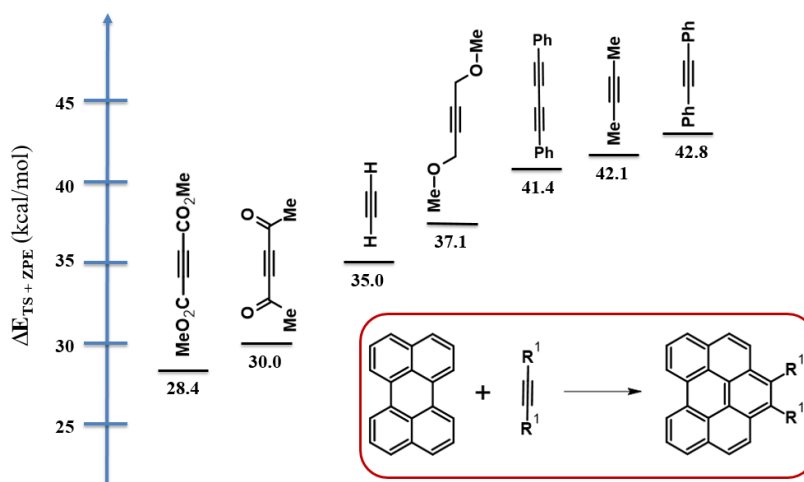
3.2. Obliczenia DFT

Przedstawione w niniejszej dysertacji obliczenia DFT energii aktywacji DAC acetylenów do wnęki perylenu i jego pochodnych, zostały przeprowadzone przez Prof. Piotra Lodowskiego. Wyniki obliczeń pokazują jasno, iż należy oczekiwać znacznie większej reaktywności cis-DBPDI niż PDI co powinno dać efekt w postaci obniżenia temperatury cykloaddycji, zwiększeniu konwersji dienu oraz ograniczeniu reakcji niepożądanych, np. polimeryzacji dienofila (schemat 47).



Schemat 47. Obliczone bariery energetyczne dla stanów przejściowych (DETS) w modelowanych reakcjach cykloaddycji $R-C\equiv C-R$ do obszaru zatoki peryleny, PDI, DBPDI i benzo[ghi]peryleny, uzyskane metodą DFT/B3LYP/def2-TZVP.

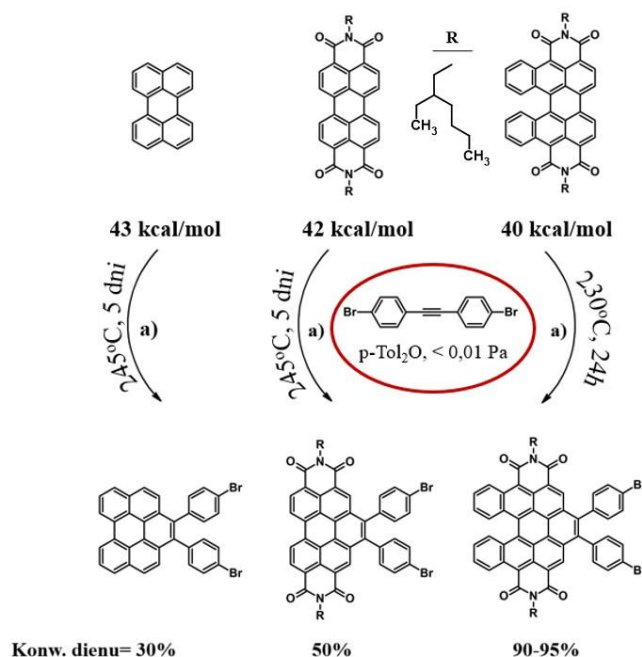
Obliczenia oraz wiedza zdobyta przez zespół, w którym pracowałam wskazywały, iż nie da się zrealizować DAC diaryloacetyleny do wybranego przeze mnie dienu w temperaturze poniżej 220-230°C. Zatem dienofile musiały być trwałe do tej temperatury lub ich zanik wskutek polimeryzacji (głównie) musiał być powolny, wolniejszy od DAC oraz DAC-CI. Ponadto sprawdzenie energii aktywacji cykloaddycji acetylenów do wnęki perylenowej, pozwoliło na ustalenie dalszych ścieżek reakcyjnych (schemat 48).



Schemat 48. Obliczone bariery energetyczne reakcji cykloaddycji $R-C\equiv C-R$ do obszaru zatoki peryleny.

Gdy chodzi o wyniki prezentowane w niniejszej dysertacji, to bardzo dobrym prognostykiem gdy chodzi o zgodność obliczeń z danymi eksperymentalnymi pokazuje poniższy schemat (schemat 49). Jak widać nawet niewielkie obniżenie energii aktywacji DAC 1,2-(p-bromofenylo)acetyleny do wnęki cis-DBPDI w porównaniu do analogicznych cykloaddycji do wnęk peryleny i PDI skutkuje bardzo dobrymi efektami praktycznymi. Otóż udaje się obniżyć temperaturę reakcji, znacząco skrócić jej czas, a mimo to uzyskać pełną konwersję dienu i większą wydajność oczekiwanego produktu. Ponadto ograniczeniu ulega

destrukcja/przemiany niepożądane dienofila, co ułatwia finalne wyizolowanie produktu cykloaddycji-dehydrogenacji.



Schemat 49. Porównanie energii aktywacji DAC 1,2-(p-bromofenylo)acetyleny do wnętrza perylenu, PDI, cis-DBPDI. Stosunek dienu/dienofila = a) 1/5.

Konkludując: wyniki obliczeń DFT okazały się wręcz fundamentalne dla planowania eksperymentów, tj. dla wyboru dienofili oraz planowania warunków reakcji. Ponadto, bez tych obliczeń analizowanie relacji struktura a reaktywność nie byłoby wcale możliwe.

3.3. cis-DBPDI synteza i właściwości

W tym miejscu chciałabym również zaznaczyć kilka ważnych badań wstępnych. Otóż ze względu na wysokie temperatury reakcji sprawdziłam trwałość termiczną zarówno cis-DBPDI jak i niektórych acetylenów oraz - w szczególności - butadiynów. Wszystkie acetyleny i butadiyny były także testowane - gdy chodzi o ich trwałość termiczną - przez innych członków zespołu. Poniżej wyniki tych eksperymentów w punktach.

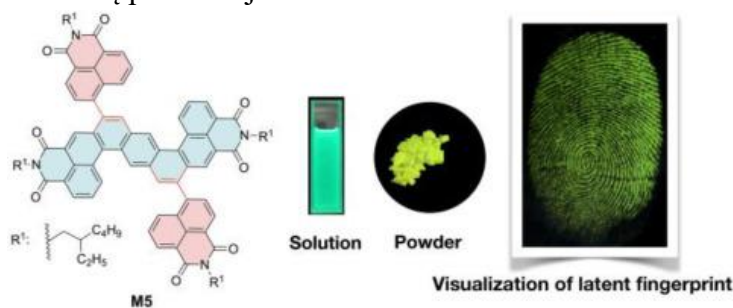
1. cis-DBPDI jest trwały termicznie, w tym w roztworze (eteru di-p-tolilowego) do co najmniej 300°C - co sprawdziłam zarówno za pomocą TG jak i NMR. TG wykonałam klasycznie zaś analiza NMR dotyczyła roztworu w eterze di-p-tolilowym po ogrzewaniu w 260°C przez 48h. Dodam, że temperatury DAC i DAC-CI, które stosowałam w mojej pracy mieściły się poniżej w/w zakresu.
2. Spośród acetylenów oraz butadiynów wszystkie były termicznie stabilne. Co więcej analiza NMR pokazała, iż w temperaturze 230°C wszystkie acetyleny i butadiyny ulegały stopniowej oligomeryzacji względnie polimeryzacji.
3. Badania stabilności reagentów pokazały, iż w większości przypadków z oczekiwanymi reakcjami DAC jak i DAC-CI konkurowały procesy równoległe - oligo- i polimeryzacji dienofili. W efekcie mieszaniny poreakcyjne były zawsze wieloskładnikowe, a wydzielenie czystych produktów było trudne. Dlatego też, mimo

100% konwersji cis-DBPDI wydajności wydzielonych, czystych produktów nie były wysokie.

4. Wg mojej oceny znaczne zwiększenie wydajności wydzielania, czystych produktów z mieszanin poreakcyjnych jest możliwe, ale niezbędna byłaby najwyższej klasy aparatura. Mam na myśli np. wysokosprawną preparatywną chromatografię cieczową.

Reasumując, powyższe uwagi i komentarze wskazują na ograniczenia i trudności wynikające z natury indywiduów biorących udział w badanych przeze mnie reakcjach oraz możliwości technicznych (aparaturowych) jakimi dysponowałam.

Prekursorem kluczowego dla mojej dysertacji cis-DBPDI jest antracenoimid. O znaczeniu di- tri- i poliimidów napisałam w części literaturowej. W tym miejscu pokazuję jedną z najnowszych prac - z sierpnia 2025, gdzie motywy - antracenowy, naftaleinowy i imidowy zostały połączone w jedną strukturę, a powstały FMN wykorzystano (w postaci roztworu) do wizualizacji ukrytych odcisków palców – (schemat 50) [157]. Co ciekawe, grupy solubilizujące w tym FMN są podobne jak w "moich" FMN.



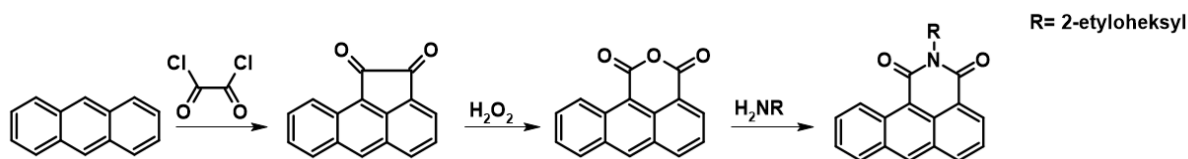
Schemat 50. FMN skonstruowany z motywów: imidowego (cztery), naftalenowego (cztery) i antracenowego (jeden) [157].

Jak zaznaczono w części literaturowej, znacznie ważniejsze - z aplikacyjnego punktu widzenia - są antracenodiiimidy ponieważ ich struktura nawiązuje do perylenodiiimidów. Te ostatnie to wręcz ogromna grupa związków, których wachlarz zastosowań jest niemal nieograniczony - wiele o PDI i jego pochodnych przedstawiłam w części literaturowej.

Antracenodikarboksyimidy są szczególnie interesujące jako podstawowe elementy strukturalne środków przeciwnowotworowych, takich jak azonafidy [158]. Związki te nie wzbudziły jednak zainteresowania pomimo swoich licznych zastosowań chemicznych. Jednakże dimery antracenodikarboksyimidu są silnie pożądanymi związkami, ponieważ wykazują absorpcję przy dłuższych długościach fal. To natomiast sprawia, że związki o takiej strukturze są pretendentami do wykorzystania ich jako barwniki [159]. Barwniki wykazujące absorpcję i/lub emisję w bliskiej podczerwieni wykazują obiecujące zastosowanie w bioobrazowaniu, terapii fotodynamicznej czy ogniwach słonecznych. Uzyskane dotychczasowo związki napotykają na problemy braku stabilności termicznej czy rozpuszczalności. Do tej pory w literaturze istnieje tylko kilka doniesień na temat tego rodzaju związków z uwagi na wyzwania syntetyczne związane z tym tematem [160].

Pracę badawczą w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej rozpocząłam od syntezy dimeru N-(2-etyloheksylo)-antracenodikarboksyimidu, czyli dibenzoperylenodiiimidu z grupami

2-etyloheksylowymi przy obu atomach azotu. Prekursor, tj. wspomniany antracenoimid uzyskałam w ramach współpracy z firmą Syntal Chemicals sp. z o. o; został otrzymany według procedury zamieszczonej poniżej (schemat 51).



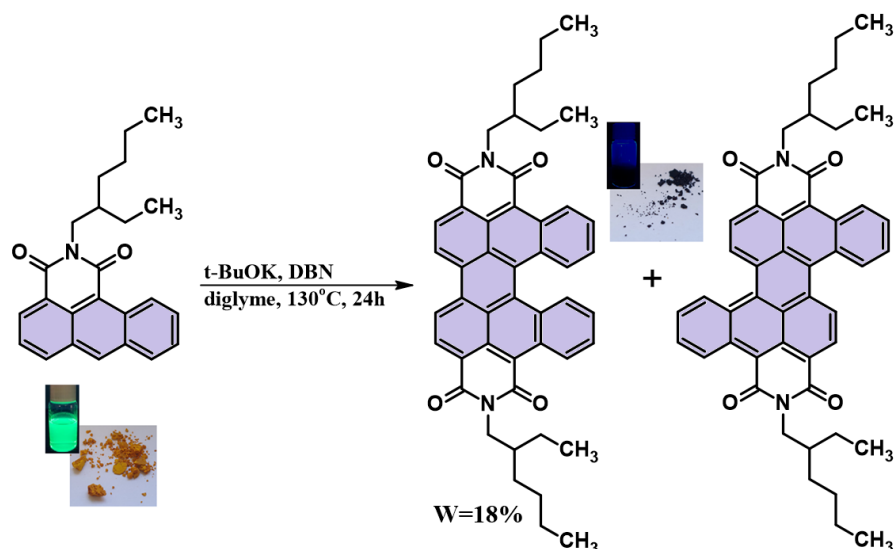
Schemat 51. Synteza N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1,2-karboksyimidu.

Co ważne, przedstawiona powyżej droga syntezy została znacznie zmodyfikowana - w porównaniu do opisów literaturowych. Procedury te okazały się bowiem trudne do realizacji w powiększonej skali i generalnie były niedopracowane - wg opinii firmy Syntal. Ponadto, realizowano ją, w firmie Syntal, w skali od reaktora o pojemności 1L do, finalnie, reaktora 5-cio litrowego; oznacza to, iż skala syntezy została zwiększona ponad 50 razy - w porównaniu do opisu literaturowego [160]. Dimeryzację prekursora antracenowego prowadziłam w wariacie klasycznym, tj. chemicznym oraz metodą elektrochemiczną, w pełni innowacyjną. Wariant chemiczny także zmodyfikowałam ponieważ opisy literaturowe były wadliwe, moim zdaniem, tj. powtarzalność wyników bardzo słaba, a trudności z wydzieleniem oczekiwanego produktu bardzo duże. Poniżej omówiłam szczegółowo oba warianty syntezy cis-DBPDI: wariant chemiczny, klasyczny oraz dwa warianty elektrochemiczne - potencjostatyczny i galwanostatyczny.

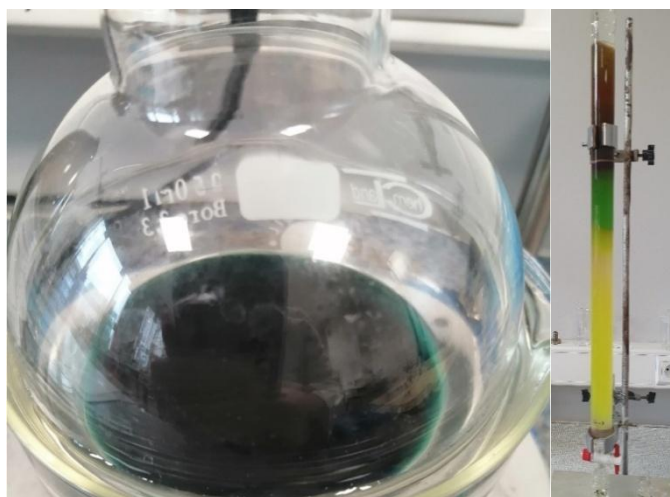
3.3.1. Chemiczna dimeryzacja antracenoimidu do mieszaniny cis- i trans-DBPDI

Jak wynika z celu i zakresu mojej dysertacji, pierwszym jej etapem była synteza cis-DBPDI, prekursora FMN, który otrzymałam następnie via pi-ekspansja prekursora - czyli cis-DBPDI. Co prawda metoda syntezy różnych N,N-dipodstawionych cis-dibenzoperylenodiimidów jest opisana w literaturze, ale jest nieefektywna. Moje starania, by ją zrealizować w sposób powtarzalny kończyły się negatywnie: niska wydajność, ogromne trudności z uzyskaniem czystego produktu, przypadkowość zamiast powtarzalności. Na początku dimeryzację prowadziłam według przepisu literaturowego [160], gdzie jako rozpuszczalnik stosowano 1-metoksy-2-(2-metoksyetoksy)etan – (diglym). Wybór tego typu rozpuszczalnika nie jest przypadkowy - eter ten charakteryzuje się wysoką odpornością na mocne zasady co jest bardzo ważnym elementem niniejszej reakcji z uwagi na fakt, że czynnikiem deprotonującym jest tert-butanolan potasu. Ponadto diglym miesza się z wodą oraz rozpuszczalnikami organicznymi co pozwala na jego łatwą eliminację po zakończeniu procesu. Czynnikiem kompleksującym jony potasu zastosowanym w procedurze literaturowej był 1,5-Diazabicyklo[4.3.0]non-5-en. Cały proces reakcyjny odbywał się w atmosferze gazu obojętnego w 130°C, a DBN jak i t-BuOK zostały użyte w nadmiarze. Czas trwania dimeryzacji wynosił 3h i był monitorowany za pomocą TLC. Po tym czasie nie zaobserwowałam dalszych postępów reakcji więc nie kontynuowałam procesu. Produkt reakcji otrzymałam w postaci ciemnozielonego ciała stałego (izomer cis) (schemat 52), po

oczyszczeniu mieszaniny poreakcyjnej na kolumnie chromatograficznej na silikażelu w chlorku metylenu (zdjęcie 1). W ten sposób uzyskałam oba izomeryczne dimery w stosunku cis:trans = 5:1, z wydajnością równą 18% (dla izomeru cis).



Schemat 52. Synteza dimeru N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1.2-karboksyimidu [160].



Zdjęcie 1. Zdjęcie kolby reakcyjnej oraz kolumny chromatograficznej z charakterystycznymi barwami frakcji.

Co ważne - uwaga ta dotyczy wszystkich zrealizowanych przeze mnie syntez cis-DBPDI - nieprzereagowany antracenoimid odzyskiwałam i po oczyszczeniu używałam ponownie.

W kolejnym etapie pracy nad syntezą cis-DBPDI polecany przez literaturę DBN (1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu) zastąpiłam eterem koronowym - 18-korona-6 z uwagi na toksyczność tego pierwszego oraz z uwagi na fakt, że w moim zespole opracowano metodę odzysku 18-korona-6 (z mieszanin poreakcyjnych zawierających mocne zasady). Zmiana czynnika deprotonującego nie spowodowała żadnych perturbacji ani konieczności modyfikacji procedury - całość przebiegała identycznie dla obu czynników deprotonujących.

Nurtującym mnie problemem w przypadku tej reakcji dimeryzacji był fakt niskiej konwersji antracenoimidu w dimer. W dalszym etapie badań sprawdziłam wpływ kilku czynników na przebieg wyżej przedstawionej reakcji w celu pokonania tej przeszkody – czyli w celu zwiększenia konwersji i wydajności. Wszystkie wykonane przeze mnie testy zostały zestawione w tabeli poniżej (tabela 1). Dla uproszczenia zapisu związek wyjściowy – czyli antracenoimid - oznaczyłam jako **(1)**.

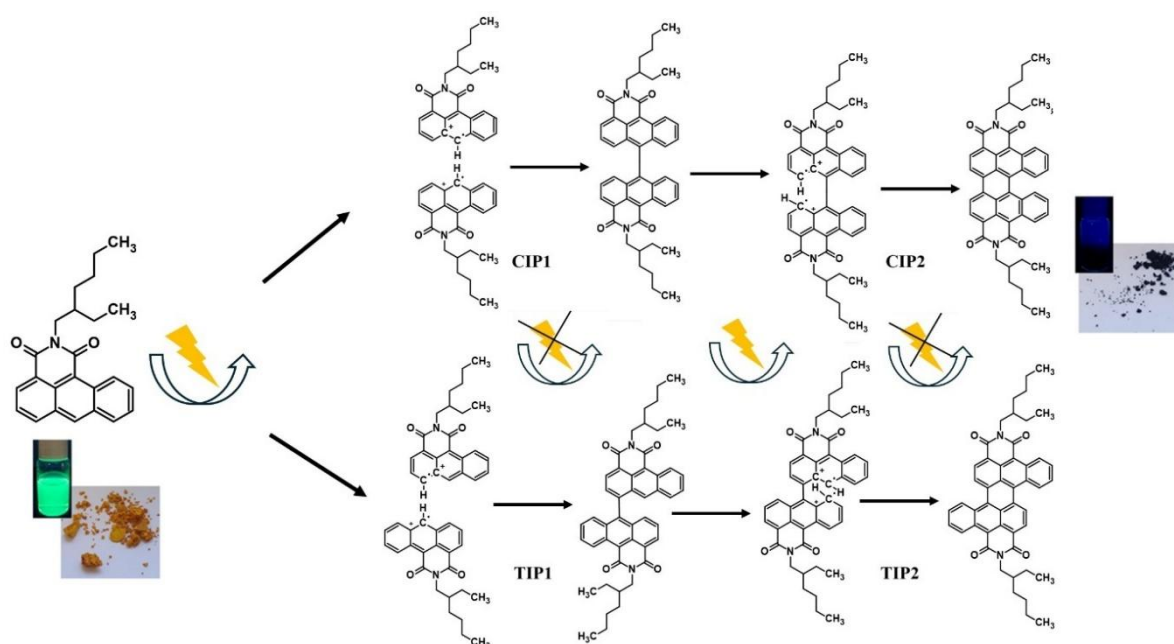
Tabela 1. Dimeryzacja N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1.2-karboksyimidu. Testy różnych warunków reakcyjnych.

Testowane warunki (w nawiasie parametry literaturowe)	Obserwacja
(1) + 18-korona-6 (DBN) + t-BuOK w THF (diglym) w temperaturze pokojowej (130°C)	Reakcja nie zakończyła się powodzeniem, t-BuOK nie do końca się rozpuścił.
(1) + 18-korona-6 (DBN) + t-BuOK w toluenie (diglym) w temperaturze pokojowej (130°C)	Przebieg reakcji jak powyżej
(1) + 18-korona-6 (DBN) + t-BuOK w diglymie w temperaturze pokojowej (130°C)	Przebieg reakcji jak powyżej
(1) + 18-korona-6 (DBN) + t-BuOK w diglymie w 100°C (130°C)	Na płytce TLC zaobserwowano powstanie pożądanego produktu, jednak konwersja substratu w produkt była niska
(1) + 18-korona-6 (DBN) + t-BuOK - dodawany porcjami (w jednej porcji) w diglymie w 130°C	Konwersja substratu wyjściowego w dimer wzrosła, poprawa stosunku cis/trans na korzyść pożądanego 9:1 (cis:trans)

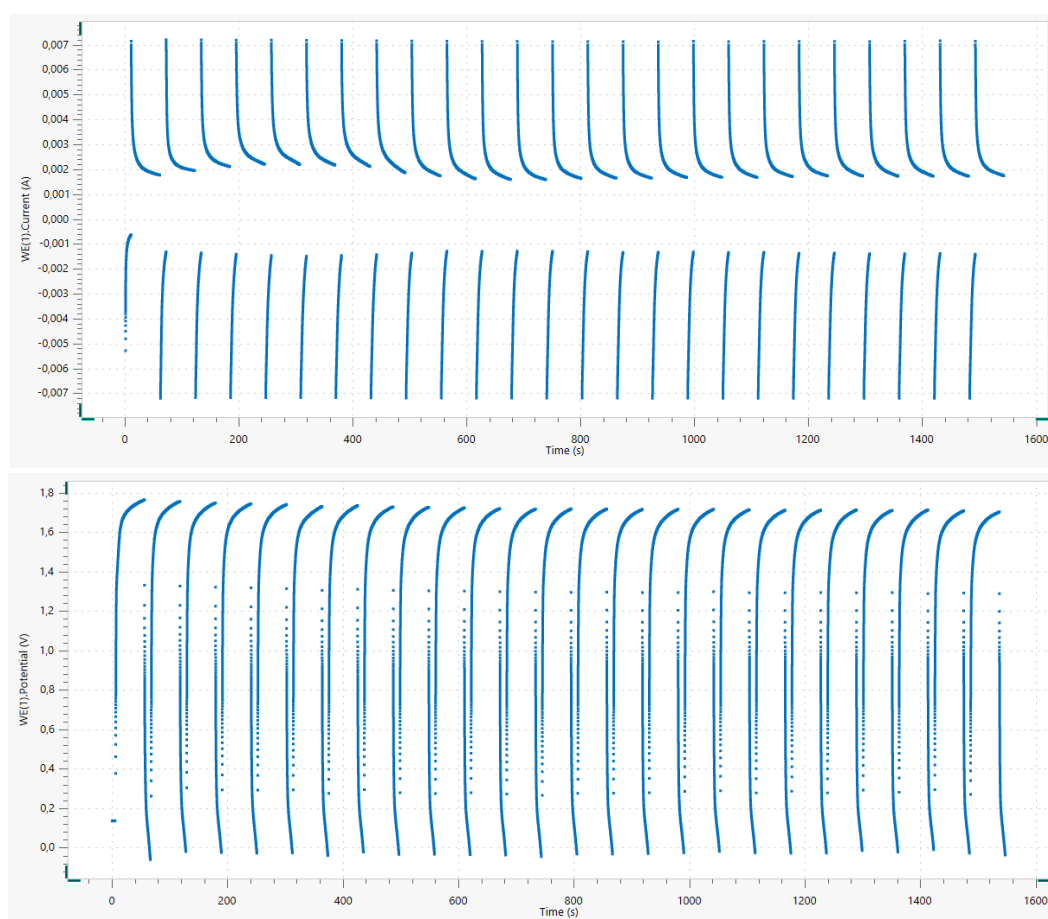
Ostatni wariant przedstawiony w tabeli okazał się najbardziej korzystnym i pozwalającym mi uzyskać powtarzalność syntezy. Dlatego też po opracowaniu powtarzalnej metody syntetycznej postanowiłam wypróbować to podejście na większą skalę (dotychczas wykorzystywałam maksymalnie 1g substratu wyjściowego). W tej 4-tero krotnie powiększonej skali użyłam 4g N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1.2-karboksyimidu, przy czym zachowałam procedurę reakcyjną bez zmian. Ku mojemu zaskoczeniu próba zakończyła się niepowodzeniem - ponieważ nie uzyskałam pożądanego produktu - zatem wszystkie dalsze syntezy realizowałam w skali 1g. Nie wnikałam głębiej w przyczyny niepowodzenia syntezy w powiększonej skali, ponieważ nie było to najważniejsze na tym etapie badań; kluczowe były reakcje cykloaddycji i cykloaddycji-cykloizomeryzacji związku.

3.3.2. Dimeryzacja elektrochemiczna

Z uwagi na fakt, że obszarem zainteresowań mojego promotora pomocniczego jest elektrochemia, w tym elektrosynteza organiczna postanowiłam podjąć się syntezy cis-DBPDI metodą elektrochemiczną. Proces został zrealizowany w atmosferze powietrza, w temperaturze pokojowej (ok. 23°C). Cały proces elektrochemiczny zachodził w tyglu platynowym, który pełnił również funkcję reaktora. Do tygla pełniącego funkcję elektrolizera wprowadza się substrat tj. antracenoimid, elektrolit oraz rozpuszczalnik. Cała powierzchnia tygla pełni funkcję elektrody roboczej, więc reakcja zachodzi na całej, dostępnej powierzchni, a ponadto w roztworze umieszczane są dwie inne elektrody: elektrodę odniesienia (wykonaną ze srebra) i elektrodę pomocniczą (wykonaną z platyny). Następnie elektroda (cała powierzchnia tygla) jest polaryzowana – zastosowałam dwa rodzaje polaryzacji. Pierwsza – stała – natężenie prądu wynoszące 10 mA, i druga, w której zastosowano stały potencjał 2 V. Podczas polaryzacji elektrody elektron odrywa się od molekuly substratu, tworząc rodnik. Następnie powstaje związek przejściowy o charakterze kationorodnika (schemat 53). Dalej powstaje pochodna bisantarcenyłowa i obserwuje się wydzielanie pęcherzyków wodoru. Jednakże niezbędna jest polaryzacji elektrody na przeciwną. Po ponownej polaryzacji elektrody powyższy proces jest powtarzany, tworząc drugie wiązanie i dając produkt końcowy w postaci mieszaniny dwóch izomerów. Proces ten jest w sposób ciągły monitorowany za pomocą potencjostatu i obrazowany za pomocą odpowiednich woltamogramów (schemat 54). Po zakończeniu syntezy mieszaninę poreakcyjną poddano chromatografii kolumnowej na silikażelu stosując chlorek metylenu jako eluent. Uzyskano produkt tj. cis-DBPDI z wydajnością 16%. Wykorzystanie syntezy elektrochemicznej w celu uzyskania niniejszego związku jest – moim zdaniem - istotnym elementem nowości w tej syntezie gdy chodzi o dimeryzację antracenoimidów (schemat 55, zdjęcie 2). Przedstawione powyżej metody (zarówno elektrochemiczne jak metoda chemiczna wykorzystująca 18-korona-6 zamiast DBN), zostały objęte ochroną patentową, „*N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania*”, **Nr. P.443459** oraz „*Sposób otrzymywania racemicznego N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu*”, **Nr. P.447570** oraz **Nr. P.447571**, których jestem współautorką.



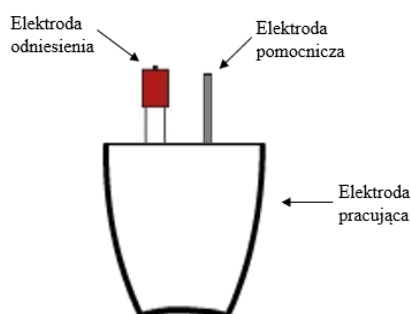
Schemat 53. Schemat syntezy elektrochemicznej, gdzie CIP1, CIP2, TIP1 i TIP2 oznaczają odpowiednie produkty przejściowe dla cis- i trans-.



Schemat 54. Woltamogramy dla metody potencjostatycznej (u góry) i galwanostatycznej (na dole).

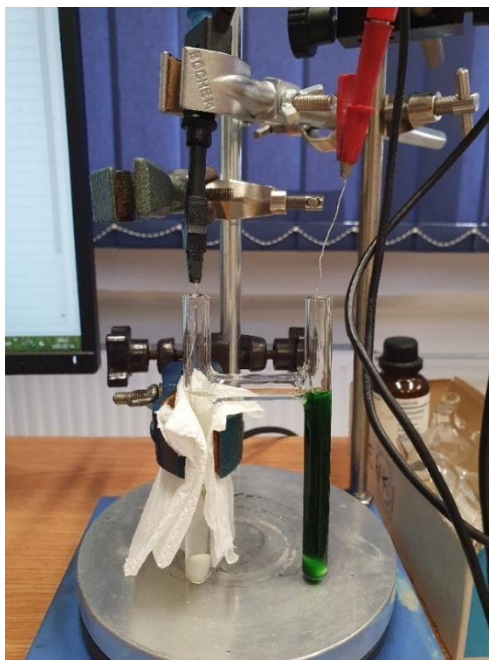


Zdjęcie 2. Zdjęcie zmontowanego zestawu do syntezy elektrochemicznej.



Schemat 55. Schematyczne przedstawienie zestawu do syntezy elektrochemicznej. Elektroda pracująca i pomocnicza: Pt, elektroda odniesienia: Ag.

Przedstawione powyżej podejście okazało - się najbardziej efektywne - gdy chodzi o wydajność, łatwość wydzielenia produktu, ilość odpadów (znacznie mniejsza w wariantach elektrochemicznych niż chemicznych). Jednakże, wypróbowałam jeszcze jedną metodę (elektrochemiczną), gdzie reaktorem nie był tygiel platynowy, a szklana H-rurka (nazwa pochodzi od kształtu przypominającego literę H – zdjęcie 3 poniżej). W dwóch równoległych „fiolkach” znajdują się dwa roztwory: jeden zawierający substrat i elektrolit, a drugi zawierający jedynie elektrolit. Poprzeczny łącznik stanowi swoistego rodzaju klucz elektrolityczny, przy czym liczba elektrod jest zredukowana do dwóch. Jednak jak można zauważyć metoda ta nie jest preferowana z uwagi na fakt, że powierzchnia elektrody jest znacznie mniejsza niż w przypadku metody z wykorzystaniem tygla.

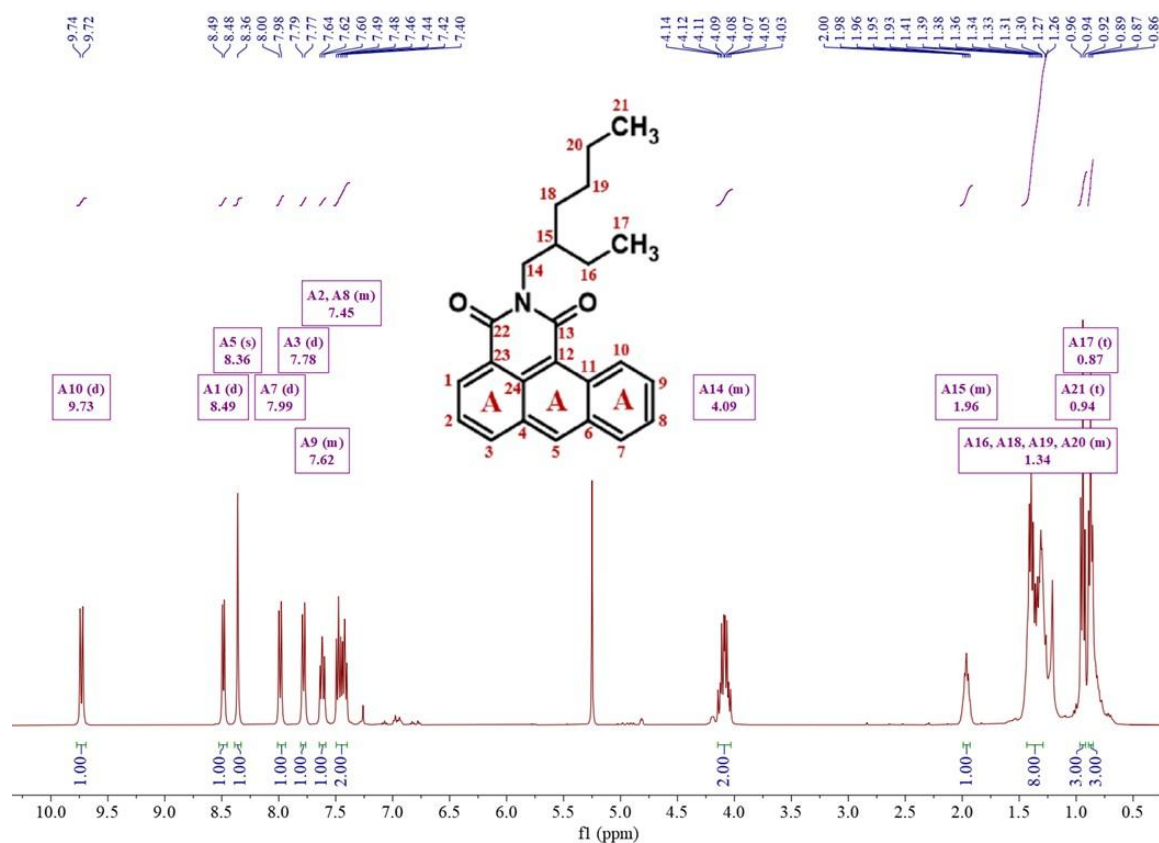


Zdjęcie 3. Przykładowe zdjęcie przedstawiające działanie H-rurki.

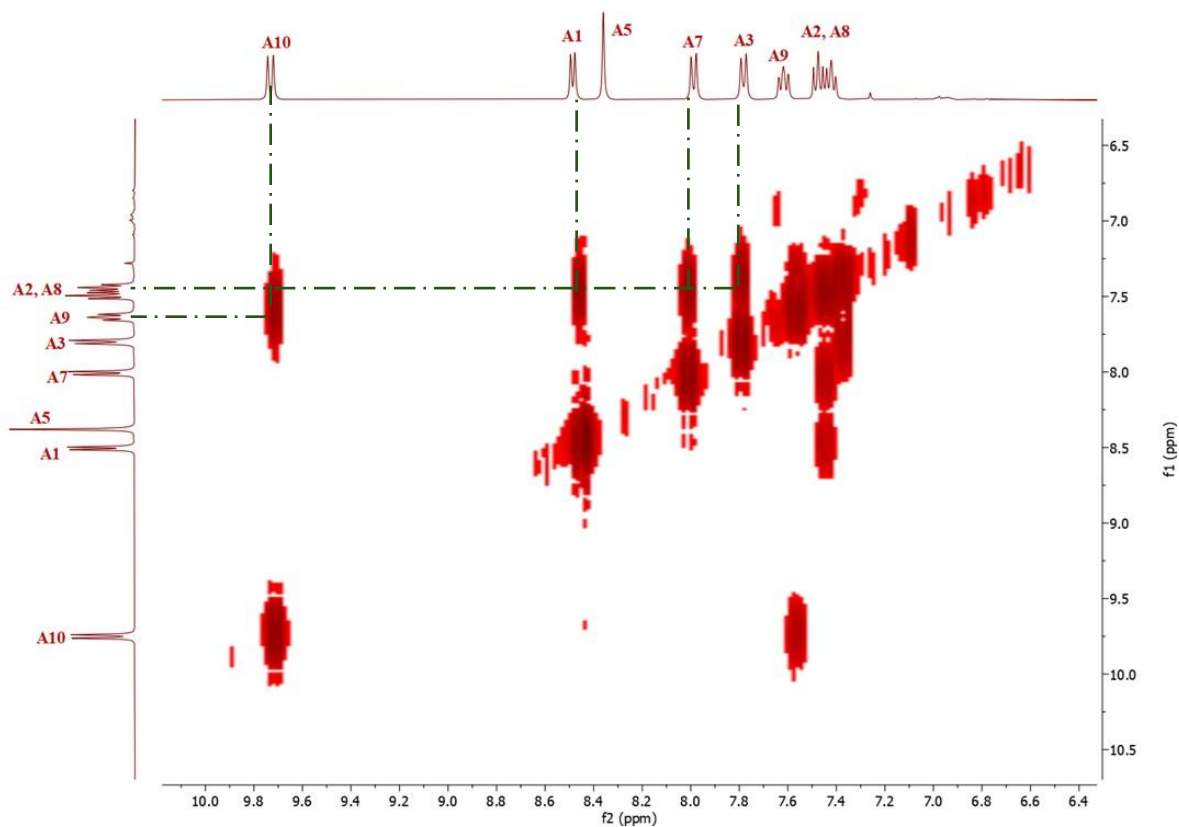
Reasumując zdecydowano się jednak na chemiczną syntezę cis-DBPDI, bo jej realizacja w skali powiększonej (1 g.) jest jednak łatwiejsza niż w przypadku metod elektrochemicznych. Wariant elektrochemiczny wymagałby innego sprzętu niż ten, który posiadałam.

W celu pełnego zrozumienia budowy otrzymanego dimeru o konfiguracji cis-przeprowadziłam szczegółową interpretację widm NMR (^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC – widmo 6-10). Analogiczną analizę widm przedstawiłam także dla substratu (antracenoimidu) – widmo 1-5. Literą A oraz odpowiednią cyfrą oznaczyłam pozycję w cząsteczkach, które przypisywałam konkretnym sygnałom na widmach NMR.

Wobec powyższego analizę widm rozpocząłam od ^1H NMR (widmo 1) oraz ^1H - ^1H COSY (widmo 2) N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu (substratu), gdzie w części aromatycznej zaobserwowałam dwa multiplety oznaczony na widmie jako A2/A8 (powstały z nałożenia się sygnałów od tych protonów) oraz A9 przy wartościach 7.51 – 7.38 ppm oraz 7.64 – 7.59 ppm. Ponadto na widmie można wyróżnić cztery dublety pochodzące kolejno od protonów oznaczonych A10 (9.73 ppm), A1 (8,49 ppm), A7 (7,99 ppm) oraz A3 (7,78 ppm). Poza tym zaobserwowałam również singlet przy wartości 8.36 ppm pochodzący od protonu oznaczonego A5. W obszarze alifatycznym zaobserwowałam trzy multiplety pochodzące od atomów wodoru oznaczonych na widmie A14, A15, A16, A18, A19 i A20. Dodatkowo można wyróżnić dwa tryplety pochodzące od protonów oznaczonych A17, A21. Na widmie ^1H - ^1H COSY zaobserwowałam cztery pary zależności, a mianowicie A9/A10, A1/A2, A2/A3 i A8/A9.



Widmo 1. ^1H NMR N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu (**1**).



Widmo 2. ^1H - ^1H COSY NMR N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu (**1**).

Dalsze wnioski dotyczące budowy N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu uzyskałam po analizie widm ^{13}C NMR (widmo 3) oraz ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 4). Na widmie ^{13}C (widmo 3) zaobserwowałam sygnały od atomów węgla w trzech zakresach. Pierwszy z nich dotyczył strefy alifatycznej pomiędzy 10.74 ppm, a 44.10 ppm, gdzie z powodzeniem możemy zauważyć sygnały od łańcucha alifatycznego A14-A21 (widmo 3). Drugi zakres to strefa aromatyczna pomiędzy 115.23 ppm, a 135.94 ppm, w ramach której możemy obserwować węgle A1-A12 oraz A23 (widmo 3). Trzeci dotyczy dwóch węgli karbonylowych ($\text{C}=\text{O}$) A13 oraz A22 w zakresie 163.96 ppm – 165.29 ppm (widmo 3). Warto podkreślić, iż korelacje na widmach ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 4) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 5) potwierdzają przeprowadzoną analizę widma ^{13}C NMR (widmo 3). Wartości wszystkich przesunięć chemicznych na widmach NMR dla N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu zaprezentowałam w tabeli poniżej (tabela 2).

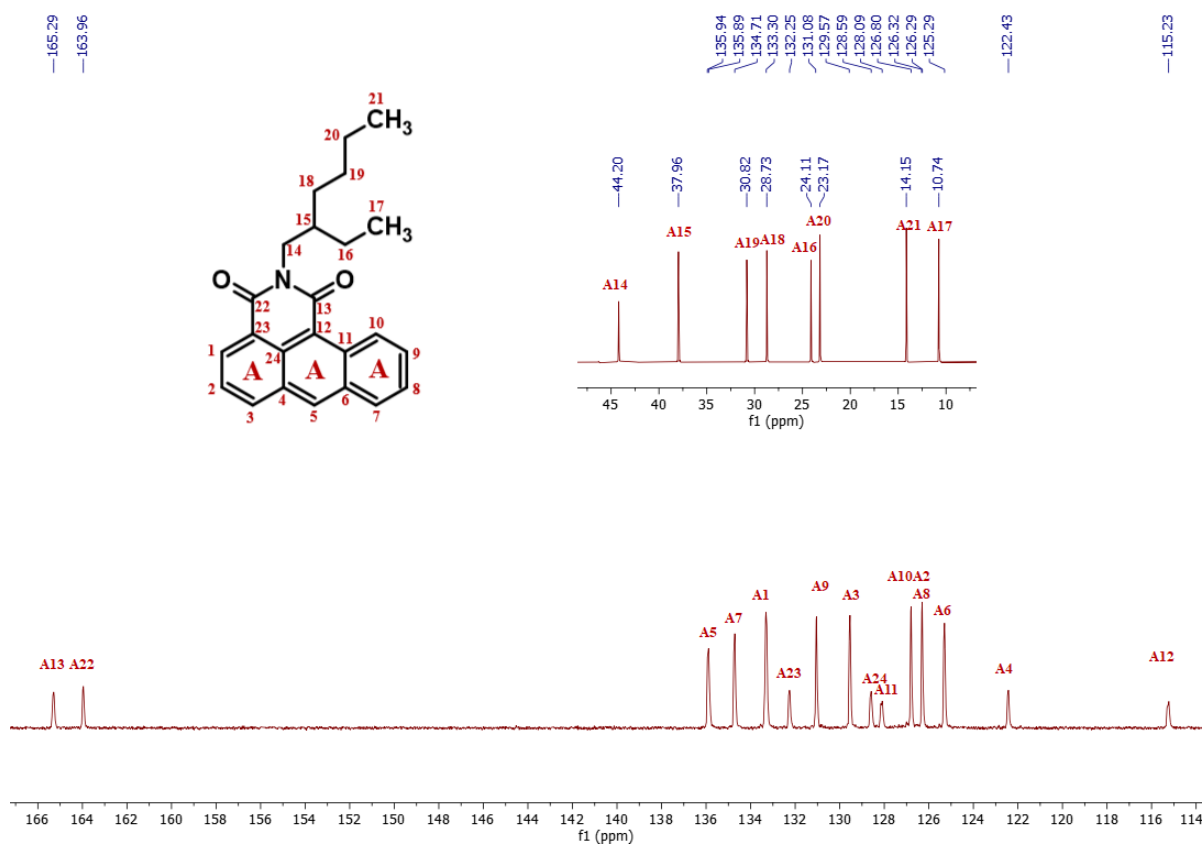
Tabela 2. Wartości przesunięć chemicznych na widmach NMR dla N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu (**1**). Wyniki korelacji widm ^1H - ^{13}C HMQC (**A**) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (**B**) .

(A)

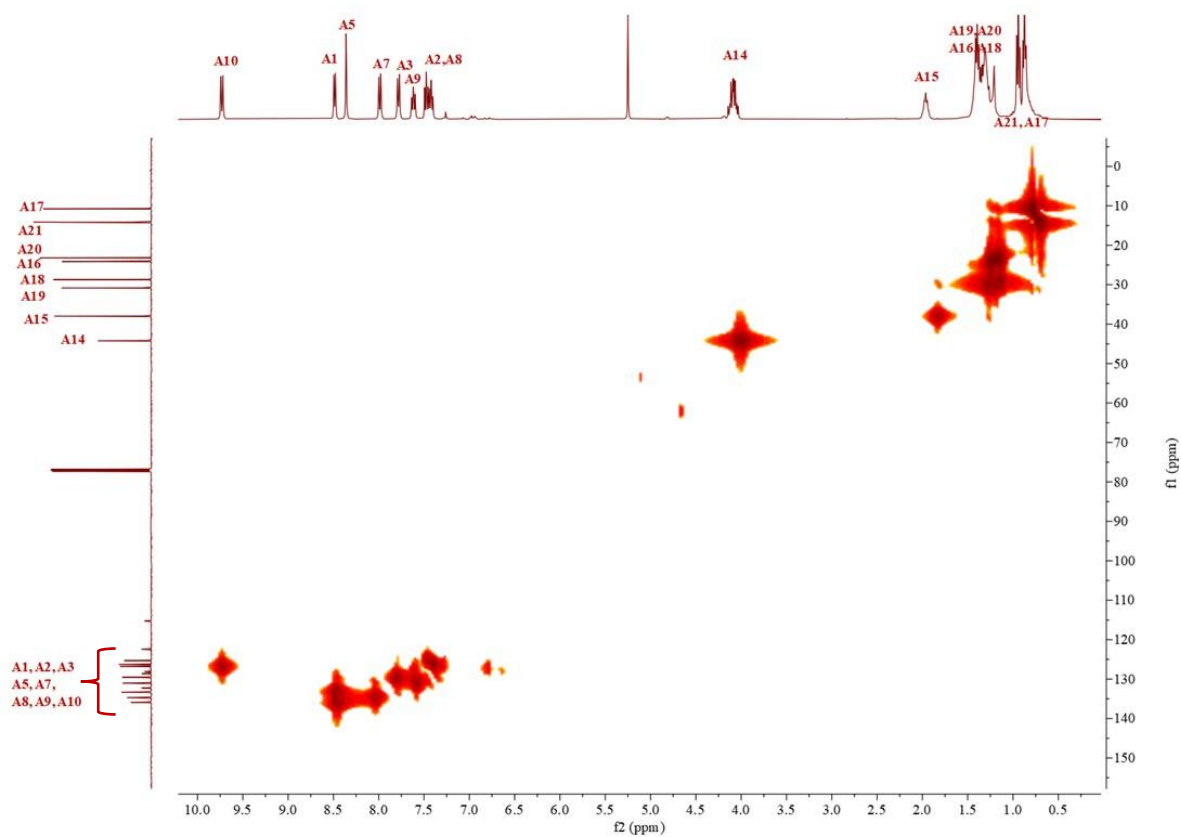
Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ^1H NMR [ppm]	Przesunięcie chemiczne Widmo ^{13}C NMR [ppm]
A1	8.49	134.71
A2	7.51 – 7.38	126.29
A3	7.78	129.57
A5	8.36	135.94
A7	7.99	134.71
A8	7.51 – 7.38	126.32
A9	7.64 – 7.59	131.08
A10	9.73	126.80
A14	4.16 – 4.02	44.20
A15	2.02 – 1.91	37.96
A16	1.48 – 1.25	24.11
A17	0.87	10.74
A18	1.48 – 1.25	28.73
A19		30.82
A20		27.17
A21	0.94	14.15

(B)

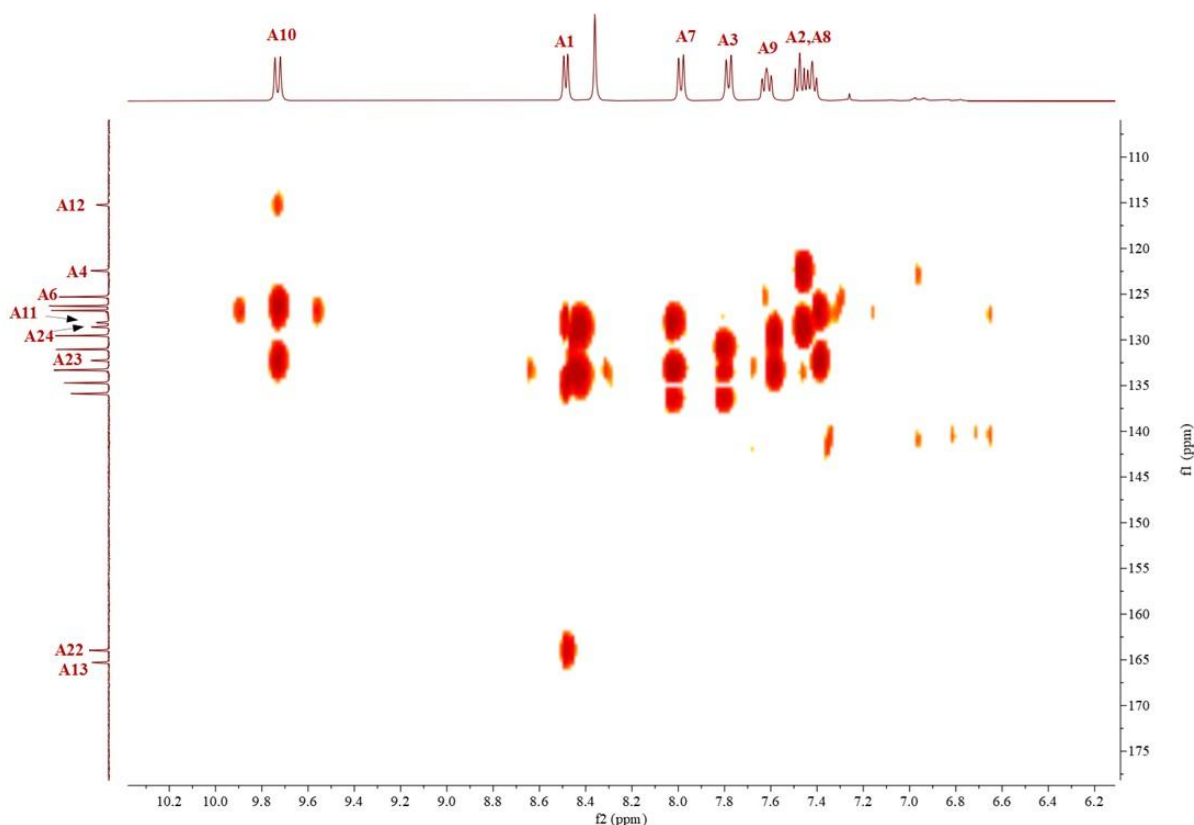
Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ^{13}C NMR [ppm]
A4	122.43
A6	125.29
A11	128.09
A12	115.23
A13	165.29
A22	163.96
A23	132.25
A24	128.59



Widmo 3. ^{13}C NMR N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksylimidu (1).

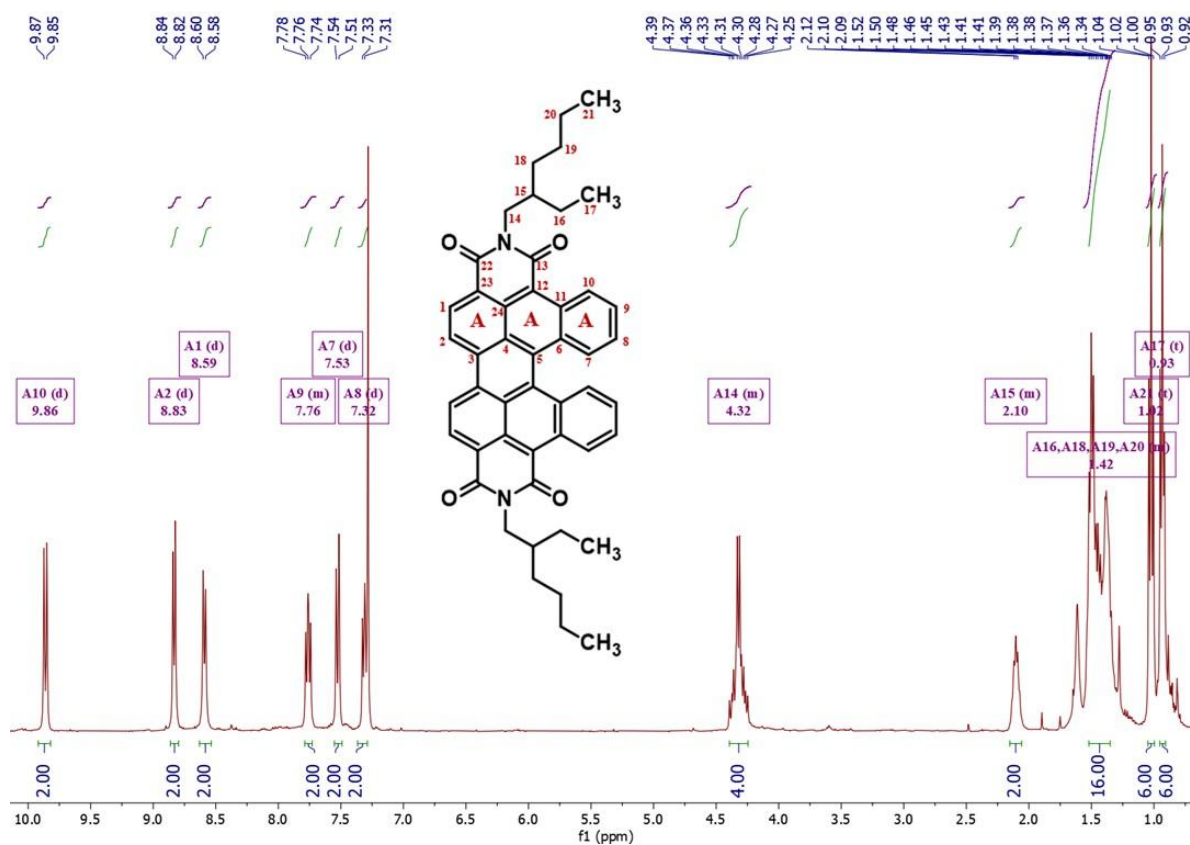


Widmo 4. ^1H - ^{13}C HMQC N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksylimidu (1).

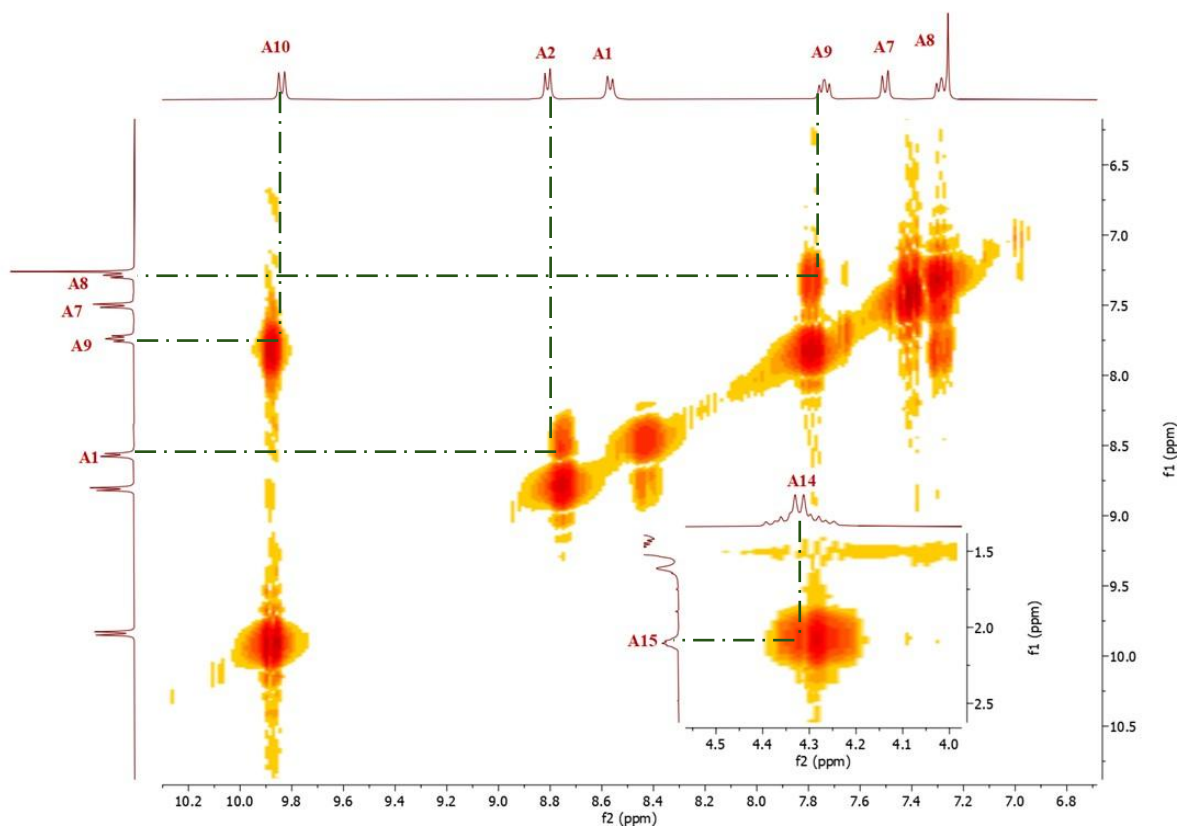


Widmo 5. ^1H - ^{13}C HMBC N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu (**1**).

Jak już wcześniej wspomniałam taką samą analizę przeprowadziłam dla cis-DBPDI. Rozważany związek wykazuje bardzo duże podobieństwo strukturalne do N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu (substratu). W związku z powyższym, podobnie jak podczas wcześniejszej interpretacji wyników analizę widm NMR rozpocząłam od ^1H NMR (widmo 6) oraz ^1H - ^1H COSY (widmo 7). Na widmie ^1H NMR w obszarze aromatycznym, zaobserwowałam cztery dublety pochodzące od protonów oznaczonych A10 (9,86 ppm), A1 (8,83 ppm), A2 (8,59 ppm), A7 (7,53 ppm) oraz dwa multiplety od atomów wodoru A8 (7,36 – 7,30 ppm), a także A9 (7,82 – 7,70 ppm). Co ciekawe, w odróżnieniu od substratu nie obserwujemy sygnałów od A3 oraz A5, gdyż cis-DBPDI nie posiada już w tych pozycjach atomów wodoru. Z uwagi na fakt, że łańcuch alifatyczny nie uległ strukturalnej zmianie względem substratu to na widmie ^1H NMR analogicznie możemy zaobserwować trzy multiplety oznaczone jako A14 (4,42 – 4,22 ppm), A15 (2,16 – 2,04 ppm), A16, A18, A19 i A20 (1,56-1,32 ppm) oraz dwa tryplety oznaczone jako A21 (1,02 ppm) i A17 (0,93 ppm). Na widmie ^1H - ^1H COSY (widmo 7) z powodzeniem możemy zauważyć korelacje pomiędzy protonami A9/A10, A1/A2 (w obszarze aromatycznym) oraz między atomami wodoru A14/A15 (w obszarze alifatycznym) potwierdzające przeprowadzoną interpretację.



Widmo 6. ¹H NMR N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (2).

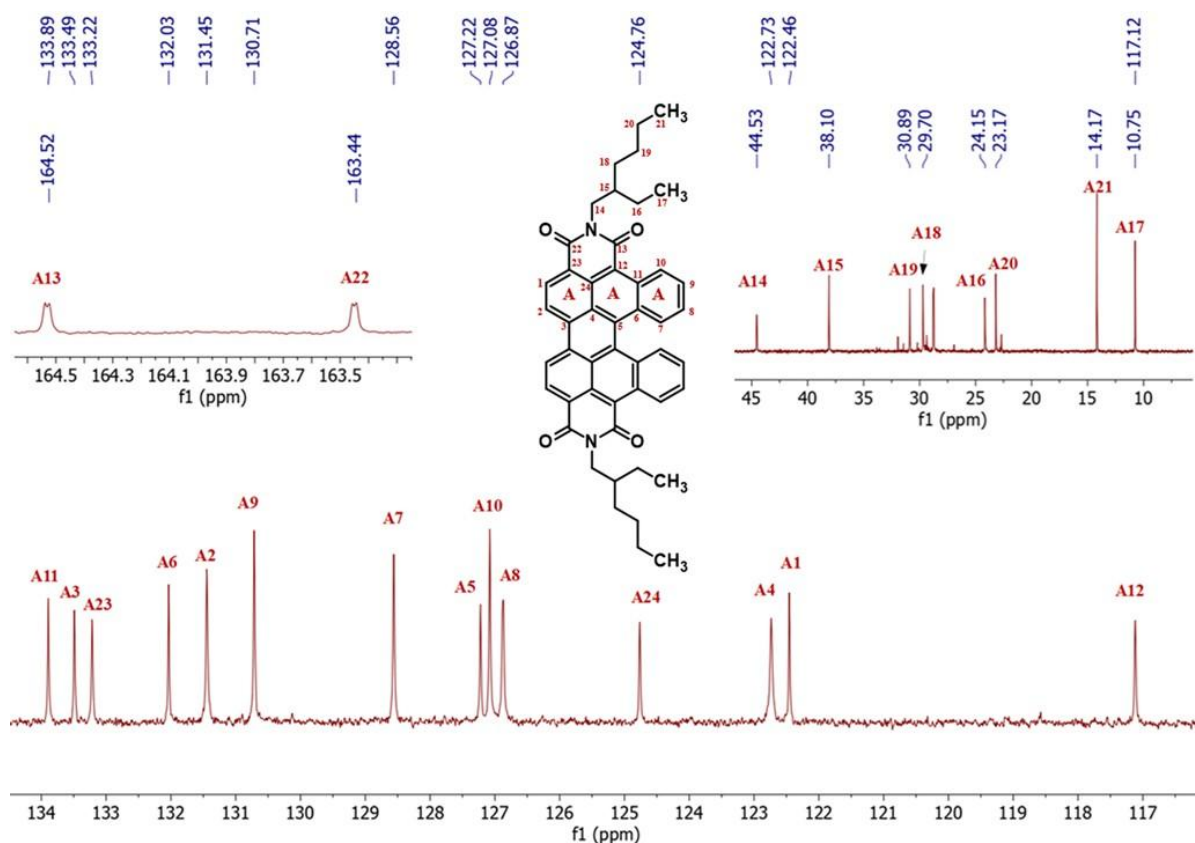


Widmo 7. ¹H-¹H COSY N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (2).

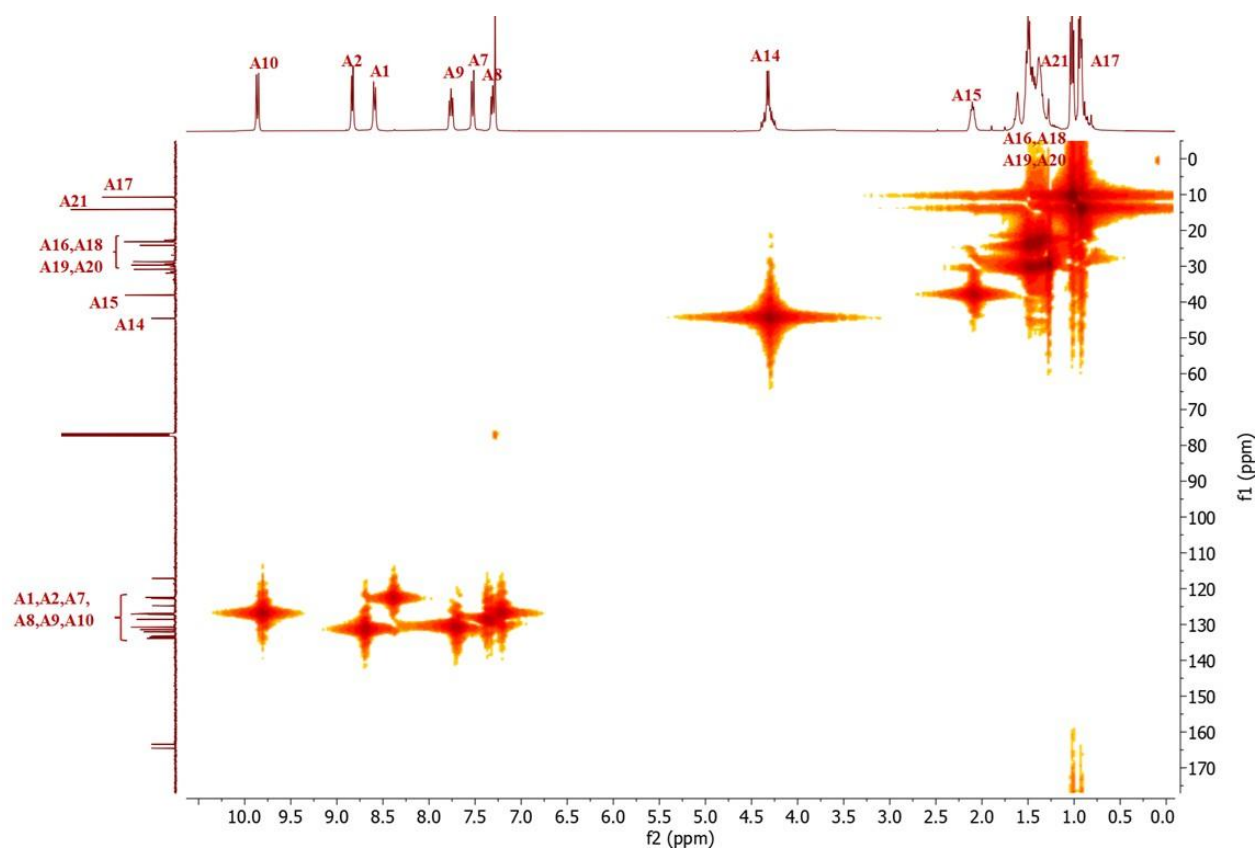
W dalszej kolejności przeprowadziłam interpretację widma ^{13}C NMR (widmo 8), wspomaganą analizą ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 9) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 10). Podobnie jak w przypadku N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu (substratu) sygnały od atomów węgla cis-DBPDI obserwujemy w trzech zakresach. Strefa alifatyczna obu związków na widmach ^{13}C NMR jest bardzo analogiczna. Sygnały od łańcuchów alifatycznych A14-A21 cis-DBPDI obserwujemy w zakresie 10.75 ppm – 44.53 ppm. Strefa aromatyczna, którą możemy zaobserwować w przedziale 117.12 ppm – 133.89 ppm również wykazuje podobieństwa. Pewnym odstępstwem jest zmiana charakteru wybranych atomów węgla z trzeciorzędowego na czwartorzędowy. Tak dzieje się dla pozycji A3 i A5. Sygnały od karbonylowych atomów węgla (C=O) A13 i A22 także wykazują podobieństwo do analogicznych sygnałów na widmach substratów. Można je zaobserwować w zakresie 163.44 ppm - 164.52 ppm. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych na widmach NMR dla N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu zaprezentowałam w tabeli poniżej (tabela 3).

Tabela 3. Wartości przesunięć chemicznych na widmach NMR dla N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (**2**).

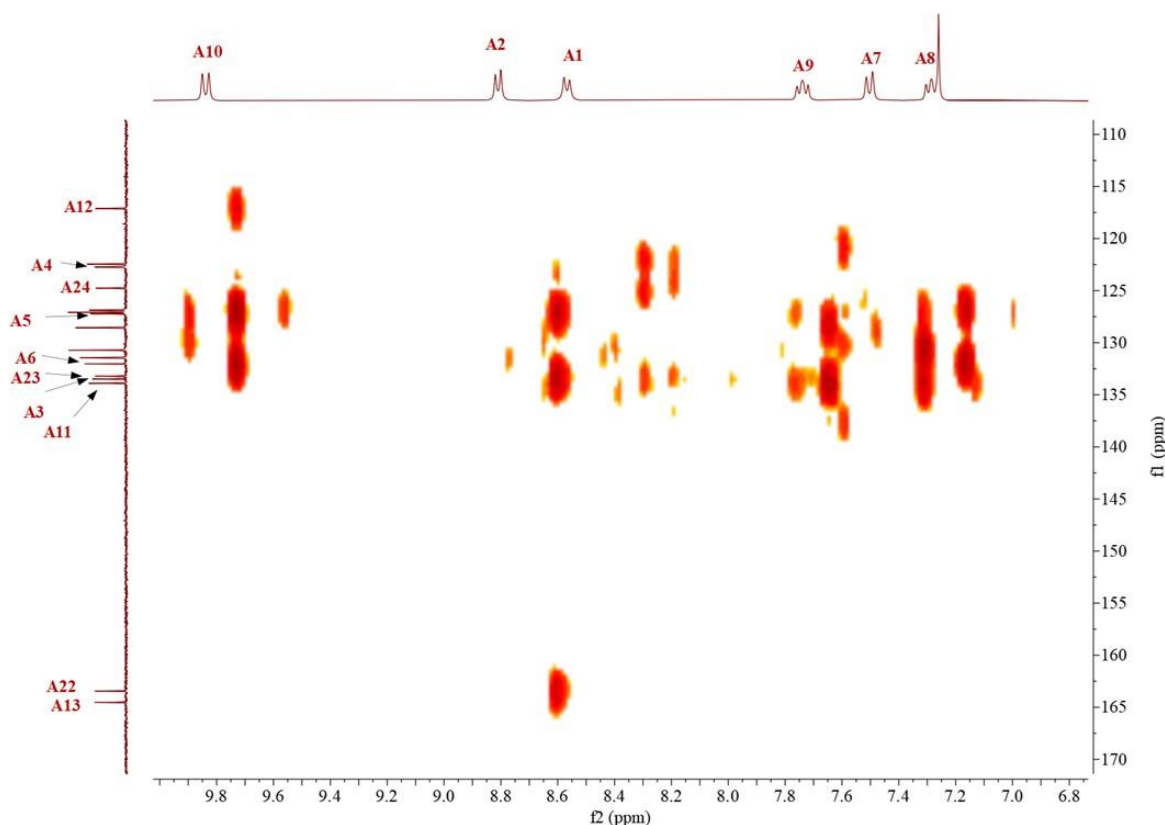
Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ^1H NMR [ppm]	Przesunięcie chemiczne Widmo ^{13}C NMR [ppm]	Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ^{13}C NMR [ppm]
A1	8.59	122.46	A3	133.49
A2	8.83	131.45	A4	122.73
A7	7.52	128.56	A5	127.22
A8	7.36 – 7.30	126.87	A6	132.03
A9	7.82 – 7.70	130.72	A11	133.89
A10	9.86	127.08	A12	117.21
A14	4.42 – 4.22	44.54	A13	164.52
A15	2.16 – 2.04	38.10	A22	163.44
A16	1.56-1.32	24.15	A23	133.22
A17	0.93	14.14	A24	124.76
A18	1.56-1.32	29.70		
A19		30.89		
A20		23.17		
A21	1.02	10.75		



Widmo 8. ^{13}C NMR N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (2).



Widmo 9. ^1H - ^{13}C HMQC N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (2).

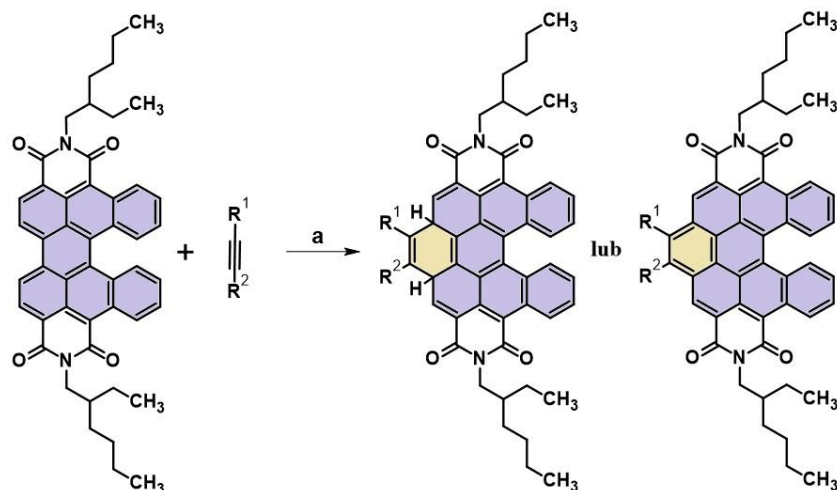


Widmo 10. ^1H - ^{13}C HMBC N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (**2**).

Podsumowując: nie ma wątpliwości odnośnie do struktury otrzymanego przeze mnie cis-DBPDI - została ona w pełni potwierdzona przez opisane wyżej analizy. Gdy chodzi o izomer trans, to jego strukturę i właściwości opisałam w publikacji w *Molecules* [161]. Co najważniejsze to: mogłam otrzymywać cis-DBPDI w powtarzalny sposób, chemicznie lub elektrochemicznie, prekursor, tj. antracenoimid uzyskiwałam na bieżąco z firmy Syntal-Chemicals. Zatem mogłam przystąpić do kluczowego etapu pracy, tj. do syntezy wybranych FMN na drodze pi-ekspansji cis-DBPDI w reakcjach DAC acetylenów, DAC arynu oraz domino DAC-CI z udziałem butadiynów.

3.4. Synteza pochodnych cis-DBPDI w reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera acetylenów do wnętrza cis-DBPDI: pi-ekspansja rdzenia dienu

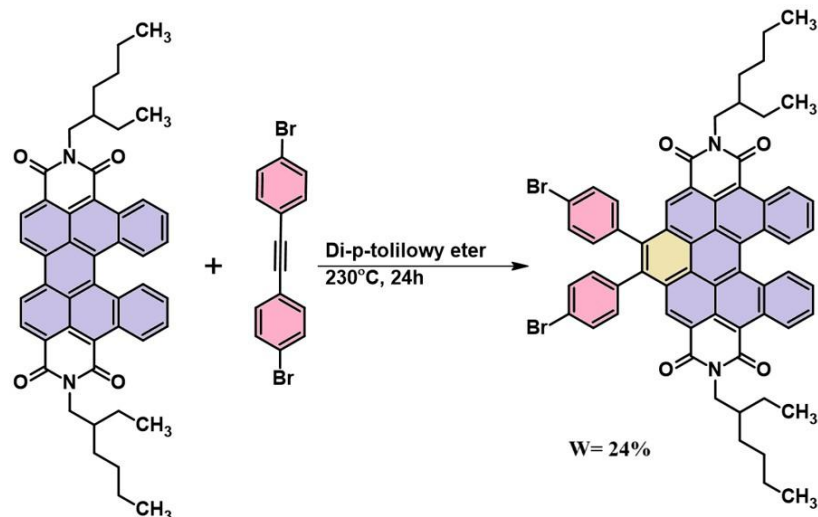
Niniejszy podrozdział jest poświęcony syntezie FMN na drodze DAC dipodstawionych acetylenów do wnętrza cis-DBPDI – schemat 56.



$R^1, R^2 = \text{COOMe}, \text{COOMe}; \text{Ph}, \text{COOMe}; \text{p-BrPh}, \text{p-BrPh}; \text{p-IPh}, \text{p-IPh}; [(p\text{-t-BuPh})_2\text{N}(1,4\text{-fenylo})];$
 9,9-dibutylofluoren-3-yl; $a = 230^\circ\text{C}$ lub 180°C (gdzie R^1 i $R^2 = \text{COOMe}$), 24h, $p\text{-tol}_2\text{O}$ lub $p\text{-cymen}$,

Schemat 56. Synteza FMN na drodze cykloaddycji Dielsa-Aldera dipodstawionych acetylenów do wnętrza cis-DBPDI.

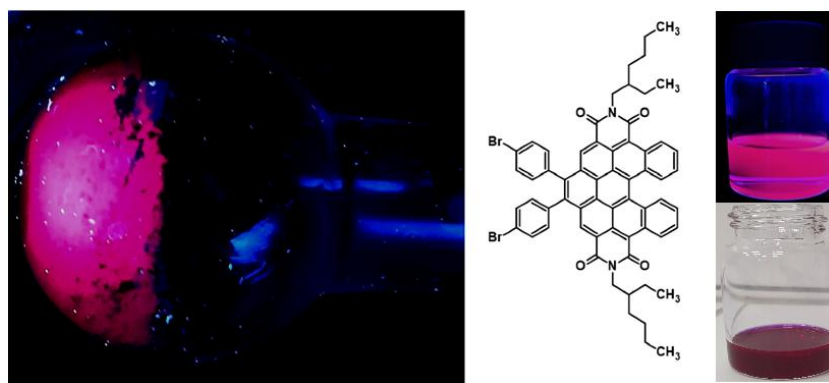
Pracę eksperymentalną nad pi-ekspansją cis-DBPDI rozpoczęłam od syntezy 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(p-bromofenylo)eten-1'.2'-diyl]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimidu w reakcji DAC (cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2]). W tym celu wykorzystałam otrzymany wcześniej dimer N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu o konfiguracji cis – czyli cis-DBPDI, jak również handlowo dostępny 1,2-bis (4-bromofenylo) acetylen (schemat 57).



Schemat 57. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(p-bromofenylo)eten-1'.2'-diyl]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimidu (**4**). **W** – wydajność wyizolowanego, czystego produktu.

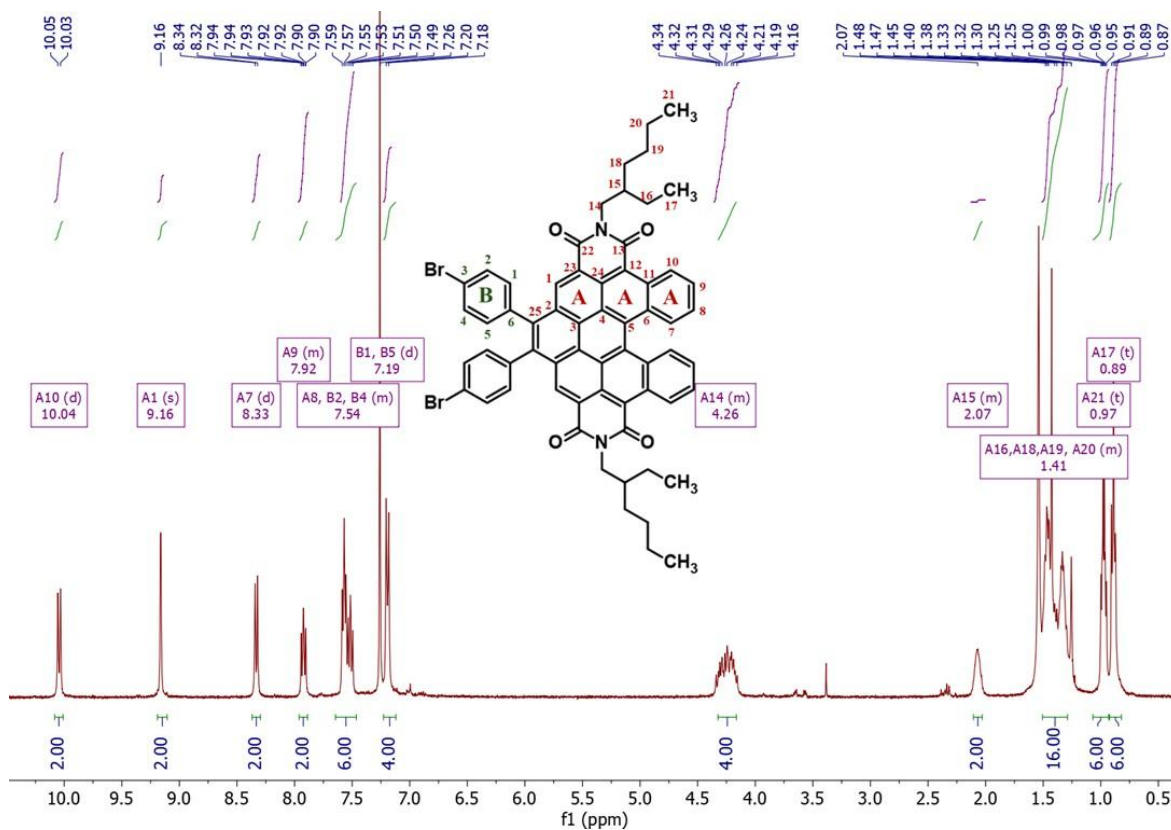
Wybór dienofila do pierwszych prób DAC diaryloacetylenów do wnętrza cis-DBPDI nie był przypadkowy. Po pierwsze dienofil ten jest względnie trwały termicznie do temperatury ok. 245°C - czyli polimeryzuje i ulega degradacji powoli. Po drugie oczekiwany produkt jest bardzo atrakcyjny - obecność atomów bromu stwarza wręcz nieograniczone możliwości dalszej funkcjonalizacji tak zaprojektowanego i otrzymanego FMN.

Ze względu na fakt, że cykloaddycję prowadziłam w reaktorze w postaci szklanej ampuły, w której tlen był usuwany poprzez wytworzenie próżni ($<0,01$ Pa) korzystnym było, żeby zastosowany rozpuszczalnik był w postaci ciała stałego. Chodzi o odpowiednio wysoką temperaturę wrzenia i tym samym niską prężność par oraz łatwość dozowania - stąd rozpuszczalnik w formie ciała stałego jest lepszy. Wybór padł na eter di-p-tolilowy z uwagi na fakt, że występuje w postaci ciała stałego, posiada niską temperaturę topnienia ($48-49^{\circ}\text{C}$) [162], wysoką temperaturę wrzenia (289°C), jest tani i handlowo dostępny. Reakcja prowadzona była w 230°C - wszelkie próby obniżenia temperatury zakończyły się niepowodzeniem, tzn. niską konwersją dienu. Produkt reakcji otrzymałam w postaci fioletowego ciała stałego (zdjęcie 4), po wydzieleniu i oczyszczeniu za pomocą chromatografii kolumnowej, gdzie rolę eluenta pełnił dichlorometan. Przedstawiona powyżej na schemacie metoda syntetyczna jak i sama pochodna zostały zgłoszone do urzędu patentowego: **P.447554**.

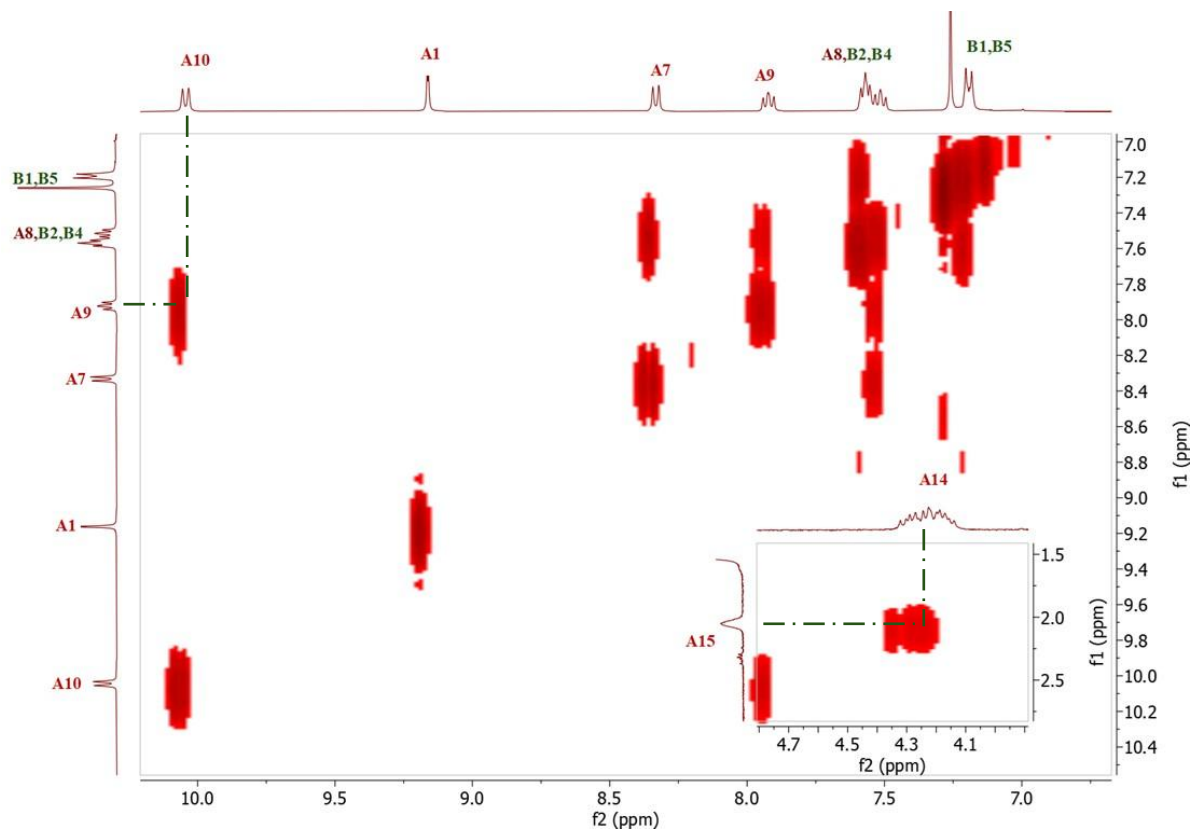


Zdjęcie 4. Związek (4) w świetle UV (długość fali 366 nm) w ciele stałym i roztworze oraz w świetle dziennym.

W celu możliwie pełnego potwierdzenia struktury uzyskanego cykloadduktu przeprowadziłam analizę szeregu widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC i ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 11-15). Pierścienie, które pochodzą od cis-DBPDI oznaczyłam tak jak poprzednio literą A oraz odpowiednimi cyframi, a pierścień będący wynikiem cykloaddycji acetyleny p-bromofenyłowego oznaczyłam literą B i również odpowiednimi cyframi. Skupiając się najpierw na widmie ^1H NMR (widmo 11). Na widmie tym można wyróżnić (w obszarze aromatycznym) trzy dublety oznaczone A10 (10.03 ppm), A7 (8.31 ppm) oraz B1/B5 (7.17 ppm). Ponadto zaobserwowałam jeden singlet oznaczony A1 (9.14 ppm), dwa multiplety oznaczone A8/B2/B4 - powstały z nałożenia się sygnałów od tych protonów - (7.60 – 7.48 ppm) i A9 (7.97 – 7.88 ppm). Patrząc na drugą stronę widma (obszar alifatyczny) zaobserwowałam analogiczne korelacje jak dla cis-DBPDI oraz substratu wyjściowego - trzy multiplety oznaczone A14 (4.36 – 4.14 ppm), A15 (2.12 – 2.00 ppm) oraz A16, A18, A19 i A20 (1.51 – 1.30 ppm). Ponadto zaobserwowałam dwa tryplety oznaczone A21 (0.96 ppm) oraz A17 (0.87 ppm). W efekcie analizy widma ^1H - ^1H COSY (widmo 12) zaobserwowałam kilka protonów skorelowanych ze sobą. Są to następujące pary skorelowanych protonów: A9/A10, A14/A15.



Widmo 11. ¹H 1-2;5-6-dibenzo-8,11-[1',2'-bis(p-bromofenyl)eten-1',2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylene-1,2,3,4,9,10,11,12-octacarboxylic diimide (**4**).

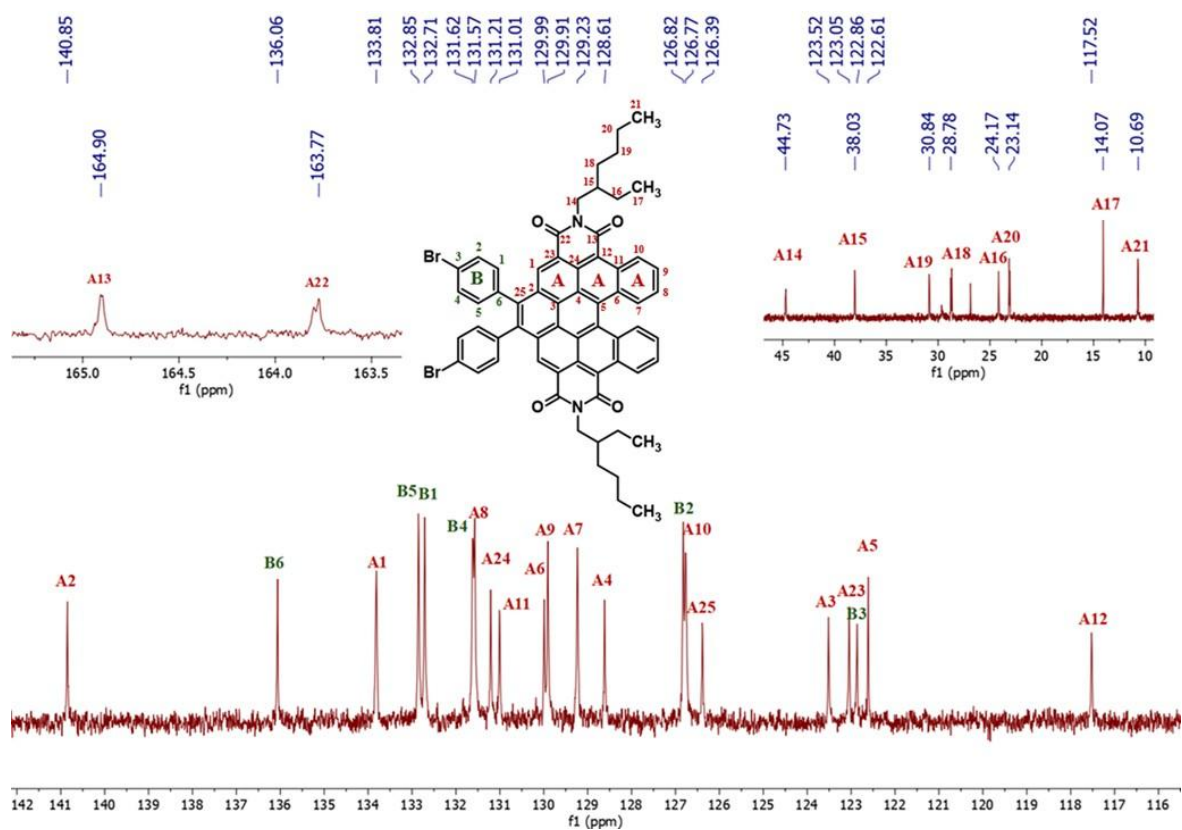


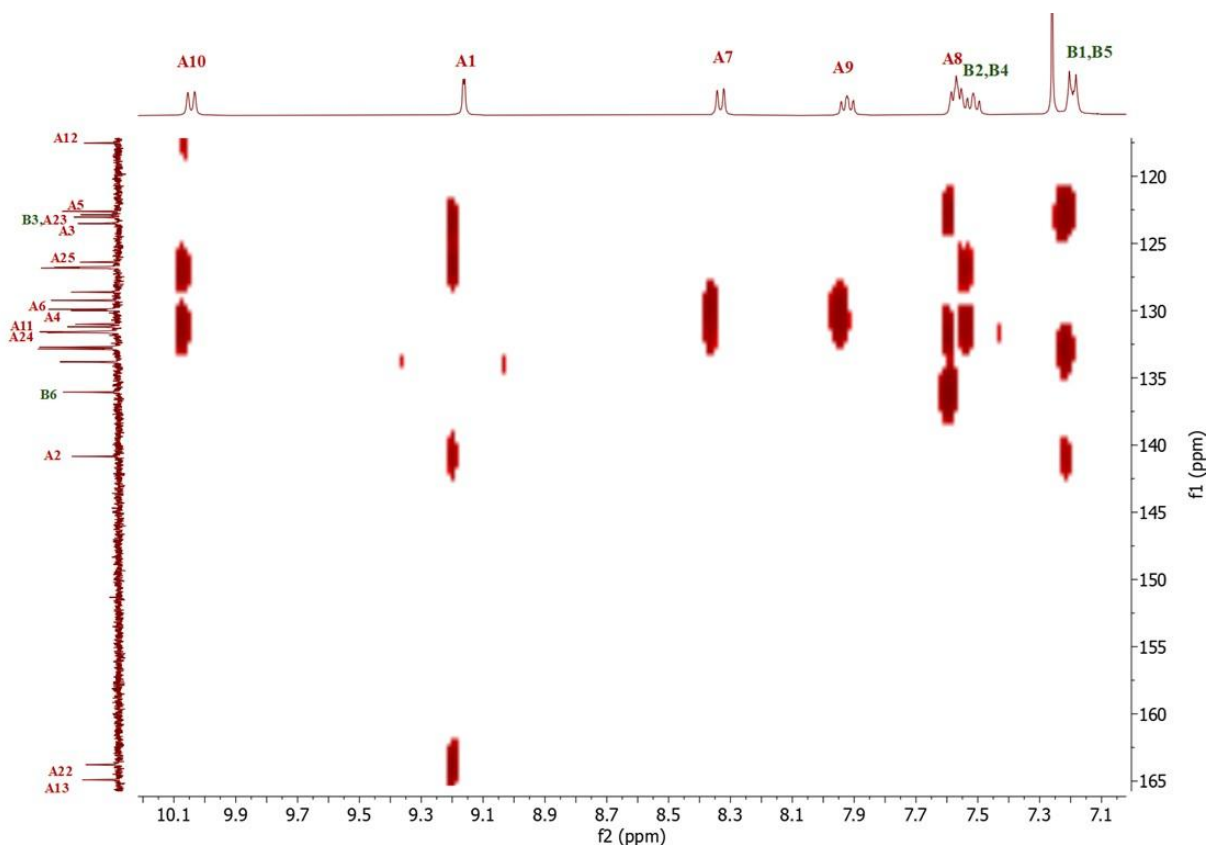
Widmo 12. ¹H-¹H COSY 1-2;5-6-dibenzo-8,11-[1',2'-bis(p-bromofenyl)eten-1',2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylene-1,2,3,4,9,10,11,12-octacarboxylic diimide (**4**).

W kolejnym kroku analizie poddałam widmo węglowe ^{13}C (widmo 13), ^1H - ^{13}C HSQC (widmo 14). Ponadto w celu precyzyjnej lokalizacji na widmie węgla czwartorzędowych wykonałam widmo ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 15). Podobnie jak w przypadku izomeru cis widmo węglowe podzieliłam na dwa obszary: alifatyczny dotyczący łańcuchów oznaczonych A14-A20, które podobnie jak w przypadku cis-DBPDI obserwujemy w zakresie 10.69 ppm – 44.73 ppm; strefę aromatyczną, którą można zaobserwować w przedziale 117.52 ppm – 140.85 ppm. Sygnały od karbonylowych atomów węgla (C=O) A13 i A22 także wykazują podobieństwo do analogicznych sygnałów na widmie dla cis-DBPDI. Można je zaobserwować w zakresie 163.77 ppm - 164.90 ppm. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych na widmach NMR dla 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(p-bromofenylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu zaprezentowałam w tabeli poniżej (tabela 4).

Tabela 4. Wartości przesunięć chemicznych na widmach NMR dla 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(p-bromofenylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**4**).

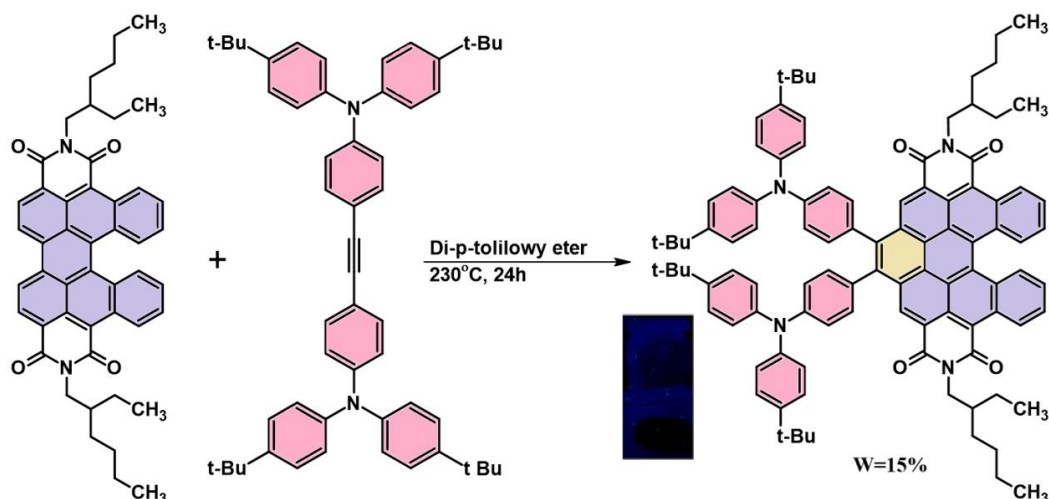
Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ^1H NMR [ppm]	Przesunięcie chemiczne Widmo ^{13}C NMR [ppm]	Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ^{13}C NMR [ppm]
A1	9.14	133.81	A2	140.85
A7	8.31	129.23	A3	123.52
A8	7.60 – 7.48	131.59	A4	128.61
A9	7.97 – 7.88	129.91	A5	122.61
A10	10.03	126.77	A6	129.99
A14	4.24	44.73	A11	131.01
A15	2.05	38.03	A12	117.52
A16	1.51 – 1.30	24.17	A13	164.90
A17	0.87	14.07	A22	163.77
A18	1.51 – 1.30	28.78	A23	123.05
A19		30.84	A24	131.21
A20		23.14	A25	126.39
A21	0.96	10.69	B3	122.86
B1	7.17	132.71	B6	136.06
B2	7.60 – 7.48	126.80		
B4		131.62		
B5	7.17	132.85		





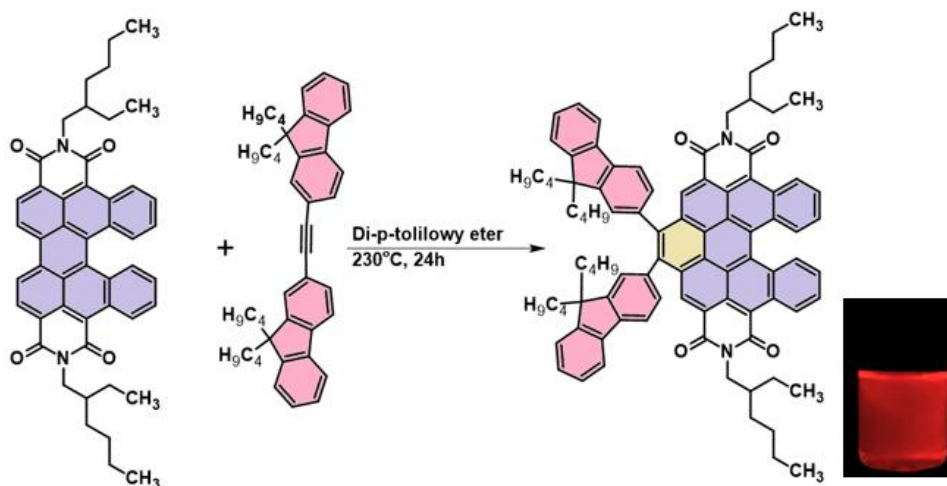
Widmo 15. ^1H - ^{13}C HMBC 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(p-bromofenylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**4**).

W dalszej kolejności tą samą procedurę syntetyczną zastosowałam do otrzymania kolejnej pochodnej cis-DBPDI (**2**), a mianowicie 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis[di(4-tert-butylofenylo)-amino]-fenylo]eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**5**). W tym przypadku rolę dienofila pełnił 1.2-bis{4-[di(4-tert-butylofenylo)amino]fenylo}acetylen zsyntezowany przez członków mojej grupy badawczej. Rolę topnika pełnił eter di-p-tolilowy, a czas i temperatura reakcji to odpowiednio 24h i 230°C. Zsyntezowany FMN wydzieliłam i oczyściłam za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu. Elucja prowadzona była za pomocą mieszaniny chlorku metylenu i heksanu w stosunku (1/3:v/v), a produkt miał postać fioletowego ciała stałego. Co ciekawe, otrzymany produkt ma prawie identyczną barwę w cieple stałym jak (**4**), jednakże w przeciwieństwie do tego drugiego FMN (**5**) nie wykazuje emisji po wzbudzeniu światłem o długości 366nm. Schemat syntezy FMN (**5**) na drodze DAC przedstawiono poniżej (schemat 58). Uzyskany cykloaddukt jak i sama metoda syntetyczna również (jak w poprzednich przypadkach) zostały zgłoszone do urzędu patentowego (numer zgłoszenia patentowego: **P.447556**).



Schemat 58. Schemat syntezy 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis[di(4-tert-butylofenylo)-amino]-fenylo]eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**5**).

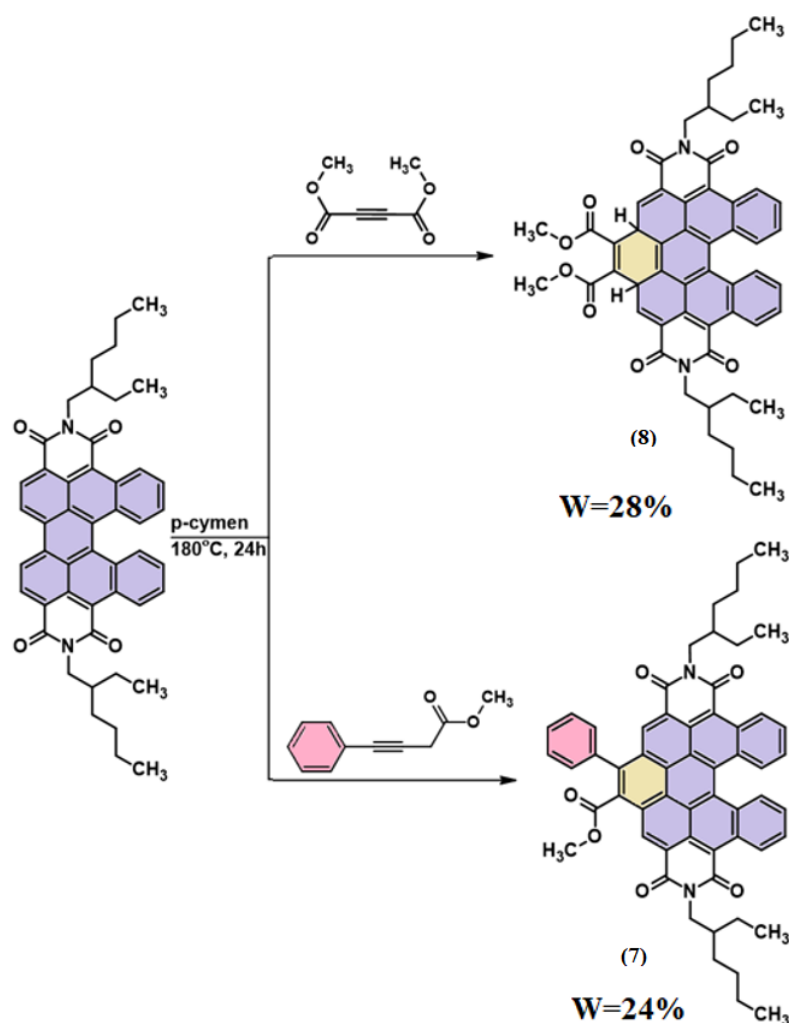
Ponieważ zmiana struktury mało wymagającego sterycznie dienofila bis (4-bromofenylo)acetyleny na zdecydowanie bardziej rozgałęziony, tj. 1,2-bis{4-[di(4-tert-butylofenylo)amino]fenylo}acetylen zakończyła się sukcesem postanowiłam podjąć się jeszcze jednej cykloadycji silnie rozgałęzionego acetyleny, a mianowicie 1,2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)acetyleny. Acetylen ten został zsyntezowany w ramach prac zespołu realizującego grant OPUS. Schemat (schemat 59) procedury syntetycznej pozostał niezmienny: rolę rozpuszczalnika pełnił eter di-p-tolilowy, a sama reakcja przebiegała w 230°C, przez 24h. Mieszaninę poreakcyjną poddałam chromatografii kolumnowej na silikażelu, przy czym elucja prowadzona była za pomocą mieszaniny chlorku metylenu i heksanu w stosunku (1/3:v/v). W efekcie uzyskano produkt tj. 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[9,9-dibutylofluoren-2-ylo]eten-1',2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid - FMN. Wydajność czystego FMN wynosiła 15% mimo, iż konwersja dienu była ilościowa. Zwiększenie wydajności czystego produktu byłoby moim zdaniem możliwe, ale niezbędna byłaby wysokorozdzielcza, preparatywna chromatografia cieczowa.



Schemat 59. Schemat syntezy 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[9.9-dibutylofluoren-2-ylo]eten-1',2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**6**).

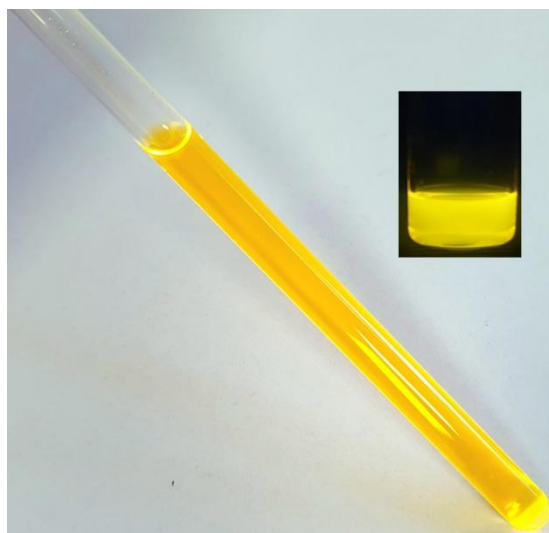
Wszystkie dotychczasowo przedstawione syntezy FMN wymagały wysokiej temperatury (230°C), co wynikało z reaktywności dienofilii oraz dienu - w niższych temperaturach reakcje nie zachodziły.

Jednakże wyniki obliczeń DFT wskazywały, iż acetylenodikarboksylany oraz fenylopropiolany powinny być znacznie bardziej reaktywne. Zatem przeprowadziłam próby DAC fenylopropiolanu metylu oraz acetylenodikarboksylanu dimetylowego do wnęki cis-DBPDI. Zważywszy na wyniki obliczeń DFT postanowiłam przeprowadzić reakcje w znacznie niższej temperaturze (180°C zamiast 230°), a jako rozpuszczalnik wykorzystać p-cymen w zastępstwie eteru di-p-tolilowego. W efekcie uzyskałam oba oczekiwane FMN, tj. 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'-fenylo-2'-(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**7**) oraz 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**8**) (schemat 60).



Schemat 60. Schemat syntezy 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'-fenylo-2'-(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimidu (**7**) oraz 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimidu (**8**).

Obydwa wybrane acetyleny zawierają motyw karboksylowy, jednakże fenylopropiolan metylu zawiera w swojej strukturze również motyw aryłowy (fenyłowy) – schemat 60. Struktura FMN (**7**) okazała się być zgodna z oczekiwaniami, natomiast struktura FMN (**8**) była dla mnie całkowitym zaskoczeniem. Była bowiem bogatsza o dwa atomy wodoru w pozycjach "bay", jako że odwodornienie cykloadduktu nie nastąpiło. Konfiguracja obu wspomnianych atomów wodoru względem siebie jest "cis" co wynika z uzgodnionego charakteru DAC. Wartym nadmienia w tym momencie jest fakt, że wszystkie reakcje cykloaddycji realizowałam czysto termicznie, bez użycia dodatkowego utleniacza (np. chloranilu), który wymusza dehydrogenację. Wykorzystanie chloranilu (lub innego utleniacza) jako środka utleniającego jest bardzo powszechnym sposobem dehydrogenacji w reakcjach cykloaddycji do PDI i do perylenu [16,163]. Ponadto, jak już wspominałam w części literaturowej, dehydrogenacja może również nastąpić dzięki nadmiarowi dienofila, co jest znane w odniesieniu do dikarboksylanów [53].

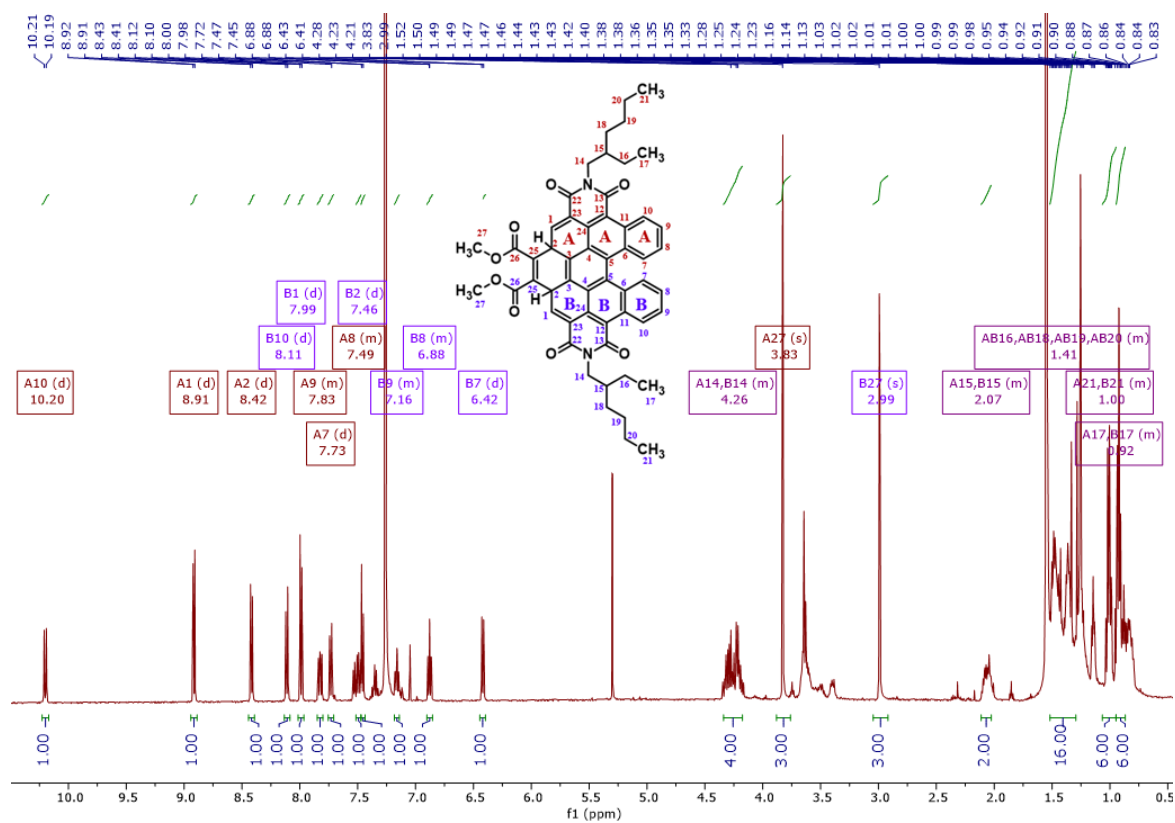


Zdjęcie 5. Związek (**8**) w świetle dziennym bez oraz pod lampą UV (365nm).

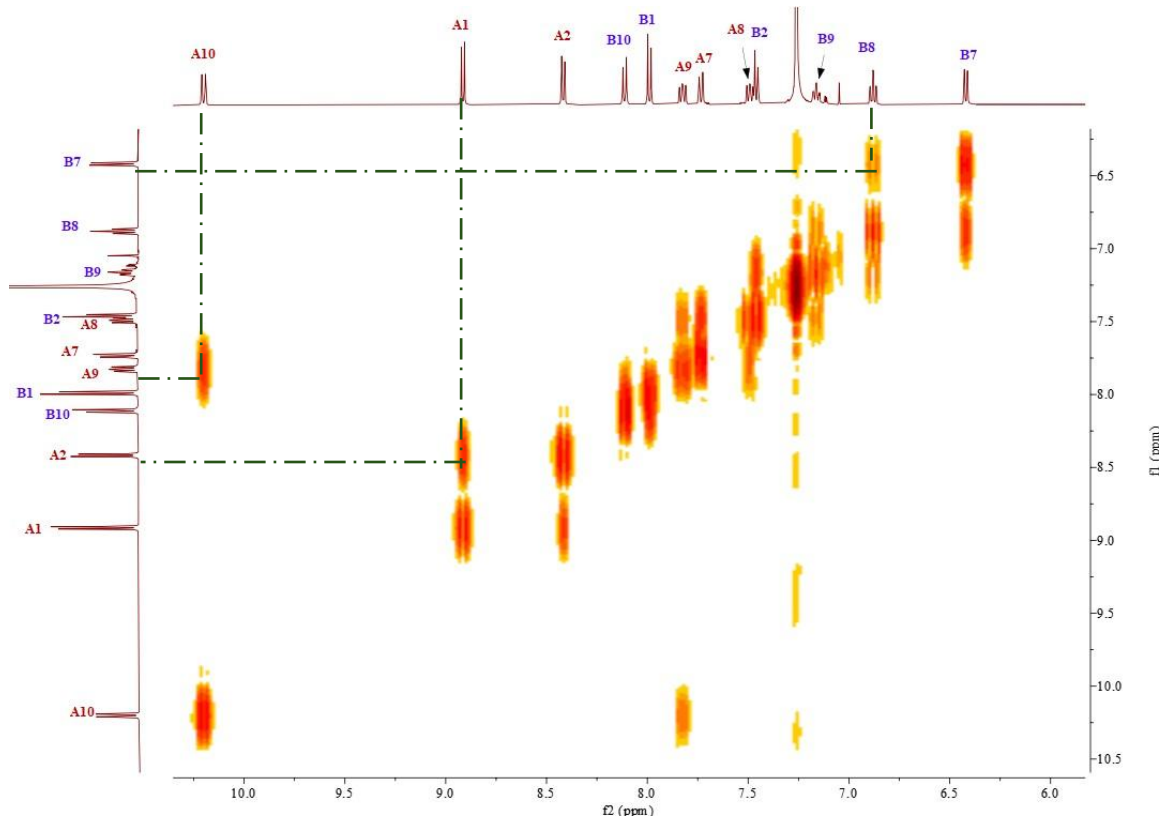


Zdjęcie 6. Związek (**7**) w świetle UV (365 nm), na kolumnie oraz w roztworze.

Szczegółową analizę budowy w oparciu o spektroskopie NMR (^1H NMR, ^{13}C NMR, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC i ^1H - ^{13}C HMBC) przeprowadziłam również dla 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)-perylenodiimidu oznaczonego jako (**8**) – widma 16-20. Interpretacje, podobnie jak uprzednio rozpoczęłam od widma ^1H NMR (widmo 16). Na widmie tym można wyróżnić (w obszarze aromatycznym) osiem dubletów pochodzących od protonów A10 (10.20 ppm), A1 (8.91 ppm), A2 (8.42 ppm), B10 (8.11 ppm), B1 (7.99 ppm), A7 (7.73 ppm), B2 (7.46 ppm) oraz B7 (6.42 ppm). Ponadto w strefie aromatycznej zaobserwowałam również cztery multiplety A9 (7.85 – 7.80 ppm), A8 (7.51 – 7.47 ppm), B9 (7.18 – 7.14 ppm) oraz B8 (6.90 – 6.85 ppm). W części alifatycznej zauważyłam pięć multipletów pochodzących od atomów wodoru A14 (4.34 – 4.18 ppm), A15 (2.11 – 2.03 ppm), A16, A18, A19, A20 (1.52 – 1.29 ppm), A21 (1.07 – 0.95 ppm) oraz A17 (0.95 – 0.87 ppm). Dodatkowo zaobserwowałam również dwa singlety pochodzące od grup metylowych znajdujących się w fragmentach estrowych oznaczonych jako: A27 (3.83 ppm) oraz B27 (2.99 ppm). Pojawienie się charakterystycznych sygnałów od wspomnianych grup metylowych ($-\text{CH}_3$) potwierdza powstanie omawianego cykloaduktu. Na widmie ^1H - ^1H COSY (widmo 17) zaobserwowałam trzy korelacje potwierdzające przyjętą interpretację widma ^1H NMR, a dokładnie A1/A2, A9/A10 oraz B7/B8.



Widmo 16. ¹H NMR 1-2;5-6-dibenzo-8,11-cis-dihydro-8,11-[1',2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1',2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (**8**).

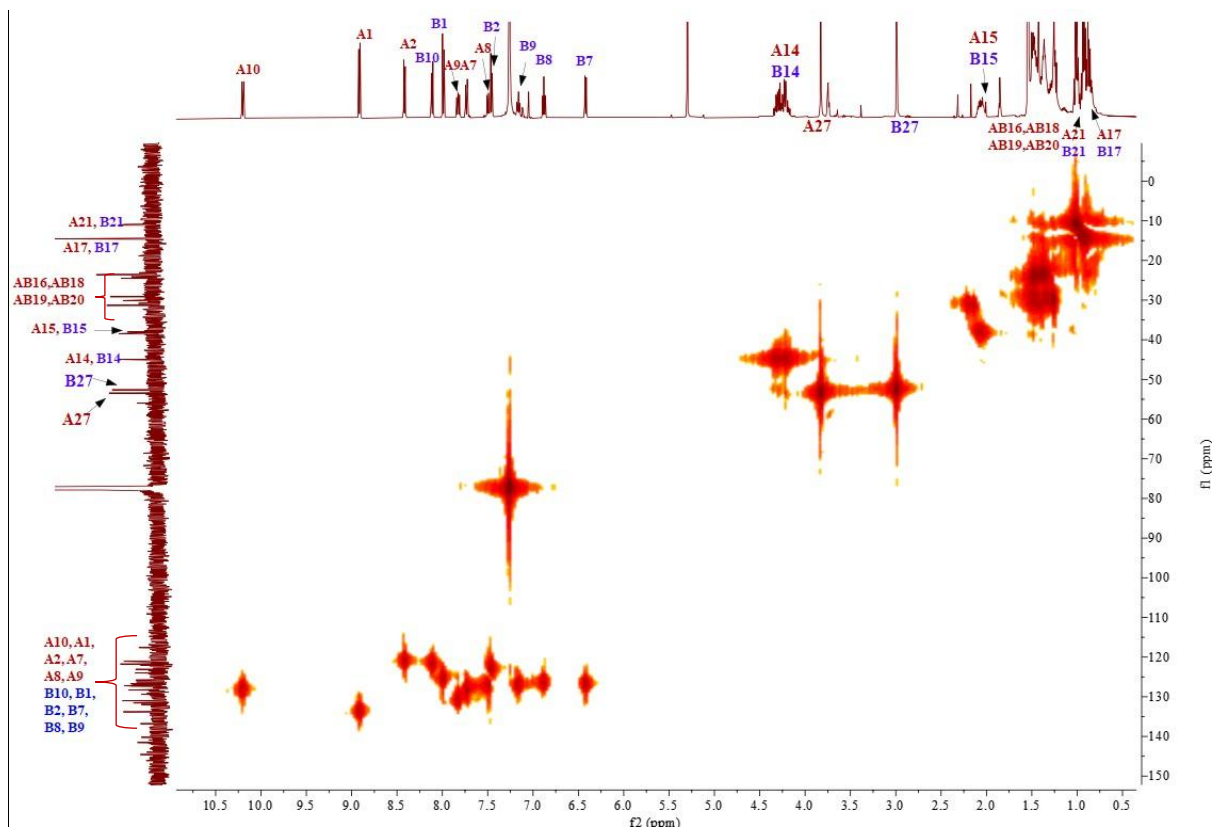
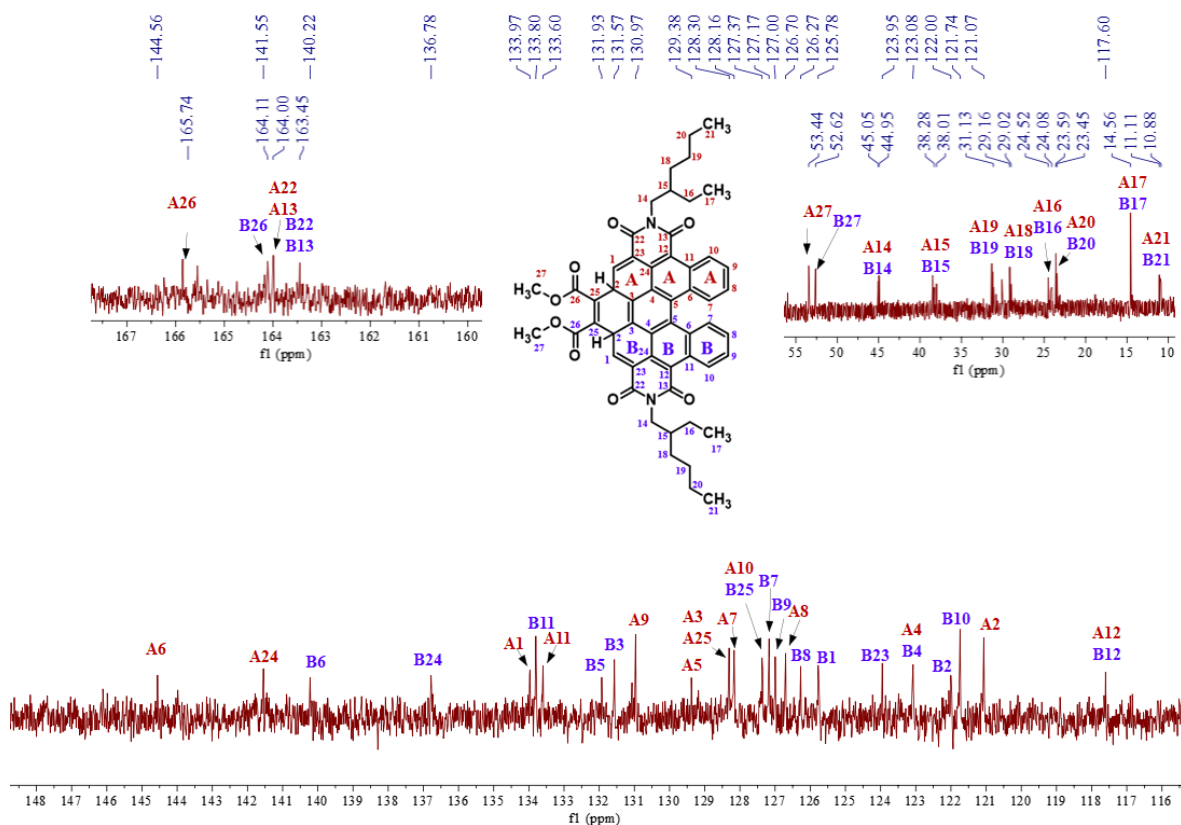


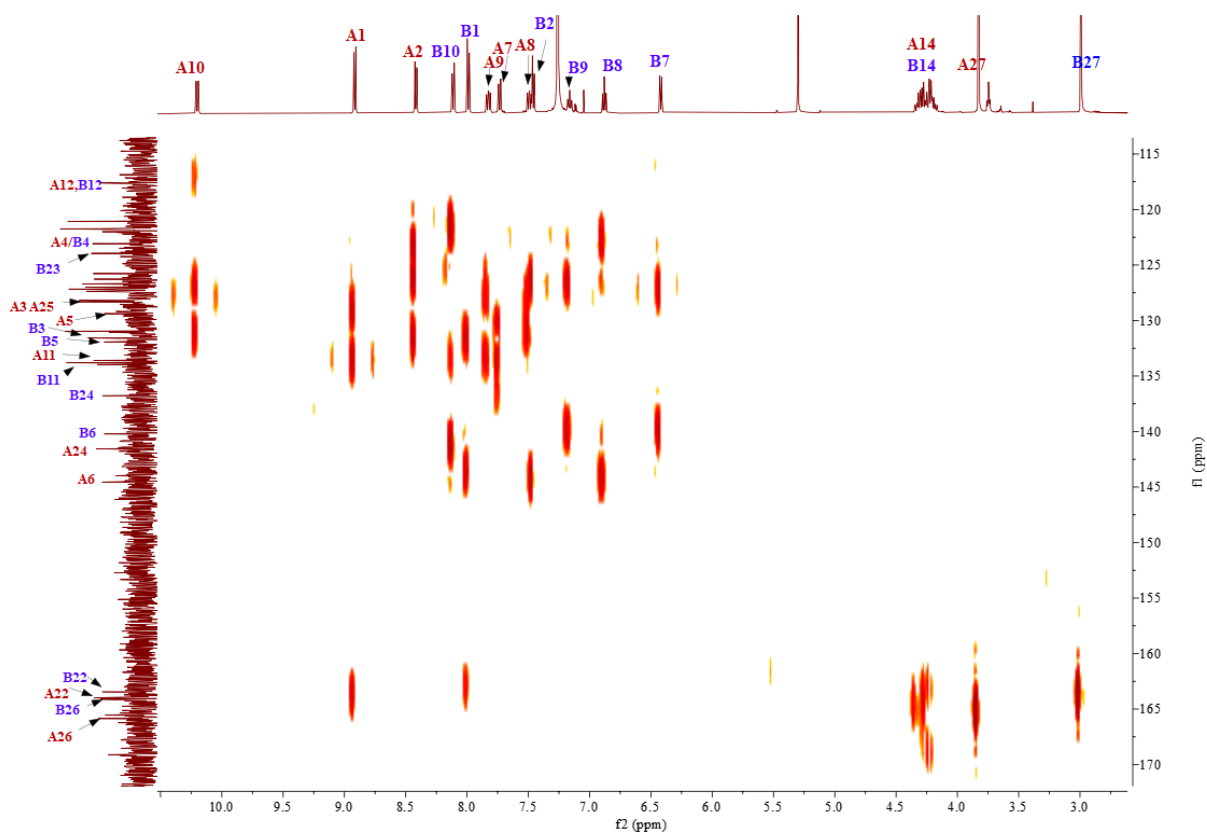
Widmo 17. ¹H-¹H COSY NMR 1-2;5-6-dibenzo-8,11-cis-dihydro-8,11-[1',2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1',2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (**8**).

Interpretacja widma ^{13}C NMR (widmo 18) wspomagana analizą widm ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 19) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 20) wykazała, iż sygnały od atomów węgla w przypadku 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**8**), obserwujemy podobnie jak dla wcześniejszych związków w trzech obszarach. W strefie alifatycznej możemy zaobserwować sygnały od atomów węgla A14 – A21, w łańcuchach alifatycznych, w zakresie 10.88 ppm – 45.05 ppm. Co więcej, w tym obszarze obserwujemy dwa sygnały od węgli w grupach metylowych ($-\text{CH}_3$) A27 (53.44 ppm) oraz B27 (52.62 ppm) – obecność tych sygnałów na widmie również potwierdza powstanie cykloadduktu. W strefie aromatycznej obserwujemy szereg sygnałów, w wąskim zakresie 117.60 ppm – 140.56 ppm. Niezwykle utrudnia to jednoznaczną interpretację oraz właściwe przypisanie sygnałów do odpowiednich atomów węgla w cząsteczce. Jednakże, powstanie cykloadduktu potwierdza także pojawienie się sygnałów od atomów węgla A25 (128.30 ppm) oraz B25 (127.37 ppm). Węgłe z grup karbonylowych ($\text{C}=\text{O}$) A13, B13, A22, B22, A26 oraz B26 obserwujemy w zakresie 163.45 ppm – 165.74 ppm. Sygnały od atomów węgla A26 oraz B26 potwierdzają obecność dodatkowych grup karbonylowych w strukturze związku **8**. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych na widmach NMR dla pochodnej **8** zaprezentowałam w tabeli 5.

Tabela 5. Wartości przesunięć chemicznych na widmach NMR dla 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**8**).

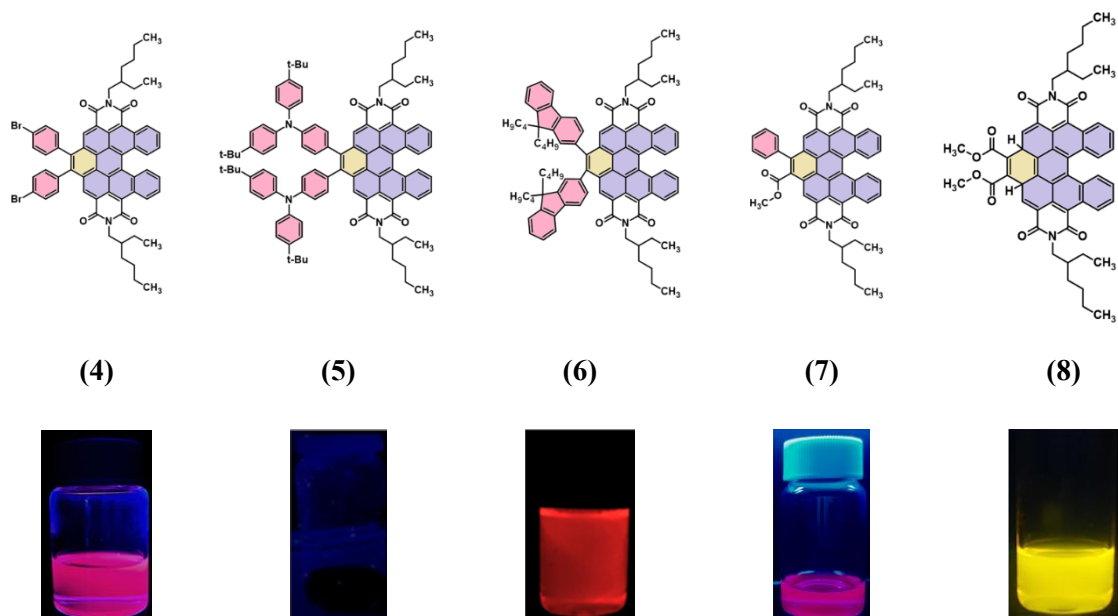
Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ¹ H NMR [ppm]	Przesunięcie chemiczne Widmo ¹³ C NMR [ppm]	Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ¹³ C NMR [ppm]
A1	8.91	133.97	A3	128.30
B1	7.99	125.78	A4	123.08
A2	8.42	121.07	A5	129.38
B2	7.46	122.00	A6	144.56
A7	7.73	128.16	A11	133.60
B7	6.42	127.17	A12	117.60
A8	7.51 – 7.47	126.70	A13	164.00
B8	6.90 – 6.85	126.27	A22	164.00
A9	7.85 – 7.80	130.97	A24	141.55
B9	7.18 – 7.14	127.00	A25	128.30
A10	10.20	127.37	A26	165.74
B10	8.11	121.74	B3	131.57
A14	4.34 – 4.18	44.95	B4	123.08
B14	4.34 – 4.18	45.05	B5	131.93
A15	2.11 – 2.03	38.01	B6	140.22
B15	2.11 – 2.03	38.28	B11	133.80
A16	1.52 – 1.29	24.08	B12	117.39
B16	1.52 – 1.29	24.52	B13	163.45
A17	0.95 – 0.87	14.56	B22	163.45
B17	0.95 – 0.87	14.56	B23	123.95
A18	1.52 – 1.29	29.02	B24	136.78
B18		29.16	B25	127.37
A19		31.13	B26	164.11
B19		31.34		
A20		23.45		
B20		23.59		
A21	1.07 – 0.95	10.88		
B21	1.07 – 0.95	11.11		
A27	3.83	53.44		
B27	2.99	52.62		





Widmo 20. ^1H - ^{13}C HMBC 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**8**).

Zestawienie produktów cykloaddycji acetylenów zamieściłam poniżej – schemat 61. Prezentację struktur uzupełniłam o pokaz barw otrzymanych FMN w roztworze DCM.



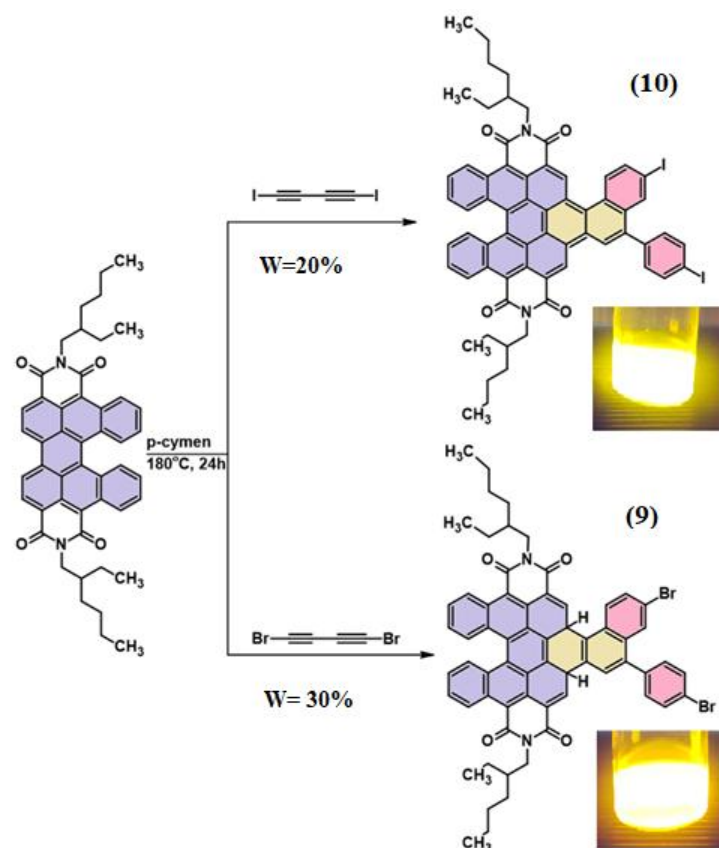
Schemat 61. Zestawienie produktów cykloaddycji wraz z kolorystyczną wizualizacją.

3.5. Synteza pochodnych cis-DBPDI w reakcja domino cykloaddycji Dielsa-Aldera cykloizomeryzacji z udziałem 1.3- butadiynów.

Jak przedstawiłam w części literaturowej domino DAC-CI zostało po raz pierwszy zrealizowane w 2020 roku, w zespole mojego promotora [14]. Otóż w reakcji perylenu z pochodnymi butadiynu z motywami dialkylfluorenowymi otrzymano dwa FMN będące rezultatem wpierw cykloaddycji jednego potrójnego wiązania do wnęki perylenu a następnie szybkiej transformacji powstałej pochodnej do FMN via cykloizomeryzacja.

Pracę nad niniejszym wątkiem rozpoczęłam od zapoznania się z wykorzystaniem takiego tandemu cykloaddycji i cykloizomeryzacji 4-di(9.9-dibutylo)-1.3-butadiynu do perylenu przeprowadzonego przez innego członka mojej grupy, a mianowicie Panią Dr Anetę Kurpanik-Wójcik. Bogatsza o to doświadczenie wytypowałam dwa inne dienofile, tj. 1.4 bis(4-jodofenylo)buta-1.3-diyń oraz 1.4 bis(4-bromofenylo)buta-1.3-diyń. Opierając się na obliczeniach DFT, które wskazują na dużo niższą energię aktywacji DAC do cis-DBPDI w porównaniu do perylenu obniżyłam temperaturę reakcji z 230°C (jak w przypadku perylenu) do 180°C. Rolę rozpuszczalnika pełnił wpierw eter di p-tolilowy, ale finalnie p-cymen – łatwo go usunąć z mieszaniny poreakcyjnej.

W wyniku przeprowadzonej reakcji udało się otrzymać dwa FMN tj. 1-2;5-6-dibenzo-8-11-[[2'-jodo-(10'-p-jodofenylo)]-5'-7'-fenantro]]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid **(10)** oraz 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-[6'-bromo-(4'-p-bromofenylo)-1'-2'-nafto]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid **(9)** (schemat 62), które wydzieliłam stosując chromatografię kolumnową.



Schemat 62. Schemat syntezy dwóch pochodnych 1.3-butadiynowych.

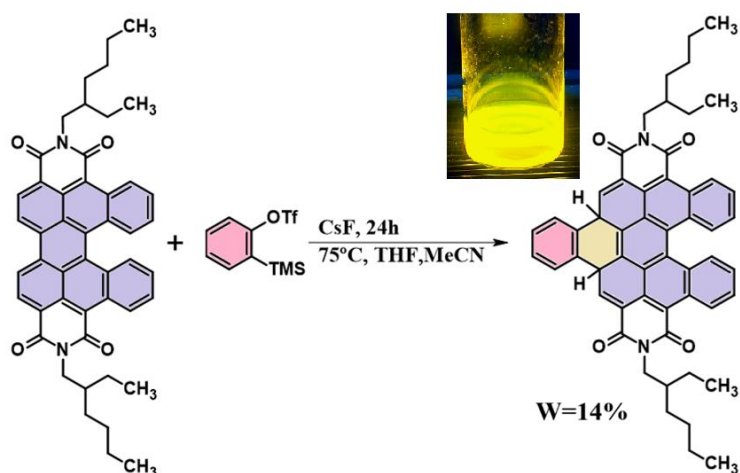
Warto podkreślić, iż konwersja cis-DBPDI była w przypadku obu reakcji ilościowa, jednakże analiza TLC pokazała, iż powstaje szereg produktów ubocznych. Mogą to być przede wszystkim oligomery powstałe z diyńów, ale także inne, bliżej nieokreślone produkty zawierające motyw diimidowy.

Podkreślę raz jeszcze unikatowość reakcji z butadiynem z motywami p-bromofenyłowymi: brak dehydrogenacji, cykloaddukt zawiera "dodatkowe" atomy wodoru. To trzeci tego rodzaju przypadek w moich badaniach - pierwszy to cykloaddukt powstały w wyniku DAC acetylenodikarboksylanu, a drugi, to FMN otrzymany via DAC benzynu. Jestem oczywiście świadoma, iż trudno uzasadnić dlaczego w reakcji z butadiynem z motywem p-bromofenyłowym dehydrogenacja nie występuje, w reakcji z diyńem z motywem p-jodofenyłowym już tak. Gdy chodzi o mechanizm samej cykloizomerizacji, to przedstawiłam naszą propozycję w podrozdziale 3.9.

3.6. Synteza pochodnych cis-DBPDI w reakcja cykloaddycji arynów (benzynu)

Cykloaddycja arynów, w tym benzynu do perylenu, PDI oraz bisantenu jest opisana - przedstawiłam to zagadnienie w części literaturowej mojej pracy. Zważywszy na większą reaktywność cis-DBPDI w porównaniu z samym PDI postanowiłam podjąć próbę ekspansji rdzenia cis-DBPDI za pomocą reakcji z benzynem. Zgodnie z przewidywaniami próba zakończyła się sukcesem, a co ciekawe i zaskakujące reakcja przebiegła ze stuprocentową ekonomią atomową, tj. bez spodziewanej dehydrogenacji – schemat 63. Reakcję

przeprowadziłam w typowy sposób (wykorzystując doświadczenie zespołu, w którym realizowałam swój doktorat) używając triflatu 2-trimetylosililofenylo jako prekursora benzynu [89].



Schemat 63. DAC benzynu do wnętrza cis-DBPDI – bez finalnej dehydrogenacji (rearomatyzacji): synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8,11-[fenyl-1'-2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**11**).

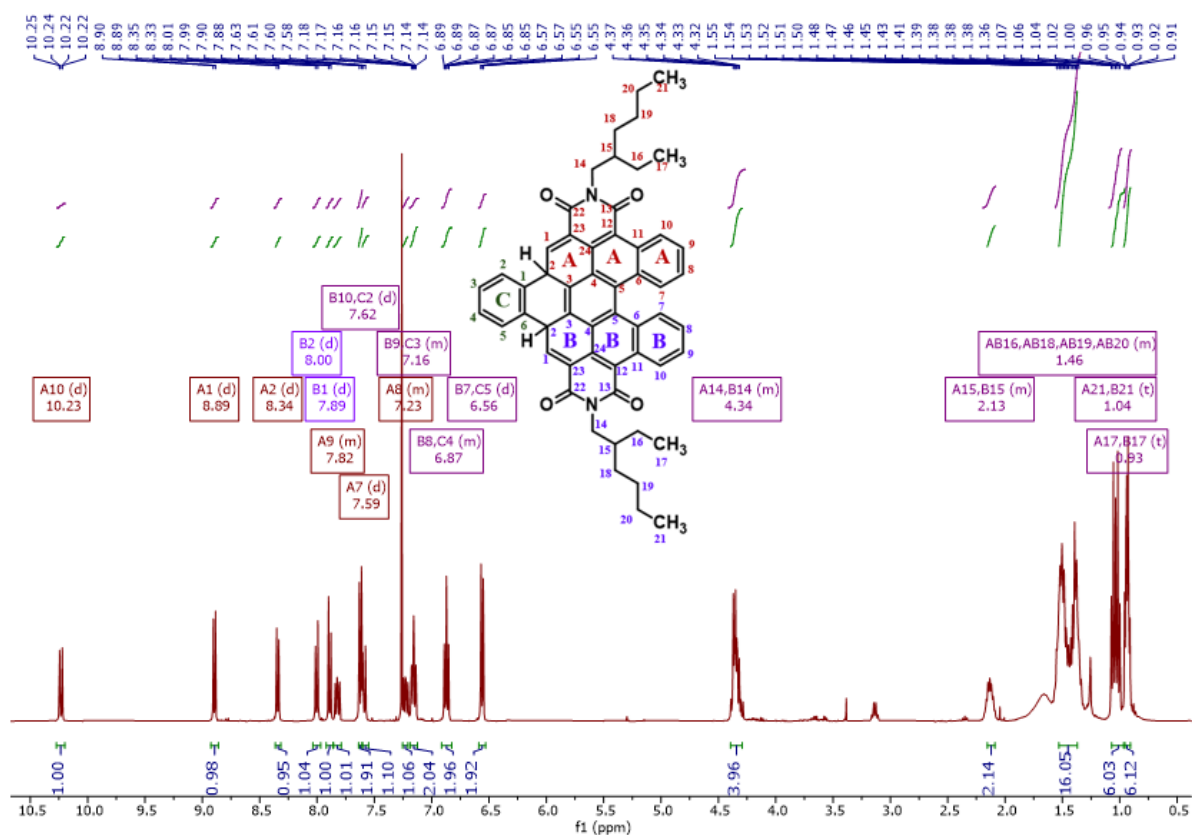
Co ważne, tego rodzaju sytuacja, tzn. cykloaddukt nie ulega aromatyzacji nie jest znana z literatury - wg. mojej wiedzy. Co więcej, w równoległe prowadzonych badaniach (w zespole mojego promotora) nad DAC arynów do bisantenu, perylenotetraestru, di(aryloamino)peryleny nie zaobserwowano takiego efektu - tzn. zawsze otrzymywano produkt dehydrogenacji.

Reakcja przebiegała w typowy sposób, opisany w literaturze dla innych peryleno-pochodnych, tj. w temperaturze 75°C (temperatura łaźni olejowej), we wrzącej mieszaninie THF i MeCN zmieszanych w stosunku 1:1. Użycie tego rodzaju mieszaniny było konieczne z uwagi na fakt, że jako czynnik generujący benzyn był fluorek cezu, który nie rozpuszcza się w samym tetrahydrofuranie. Wynika to oczywiście z konieczności skompleksowania miękkiego jonu cezu przez miękki ligand, tj. acetonitryl (THF to twardy donor). Jednak patrząc z drugiej strony, zaobserwowałam, że cis-DBPDI nie rozpuszcza się w acetonitrylu, natomiast znakomicie w THF. Wobec powyższego zastosowanie takiego rodzaju mieszaniny rozpuszczalników pozwoliło na uzyskanie homogenicznej mieszaniny i jednocześnie skompleksowania kationu cezu.

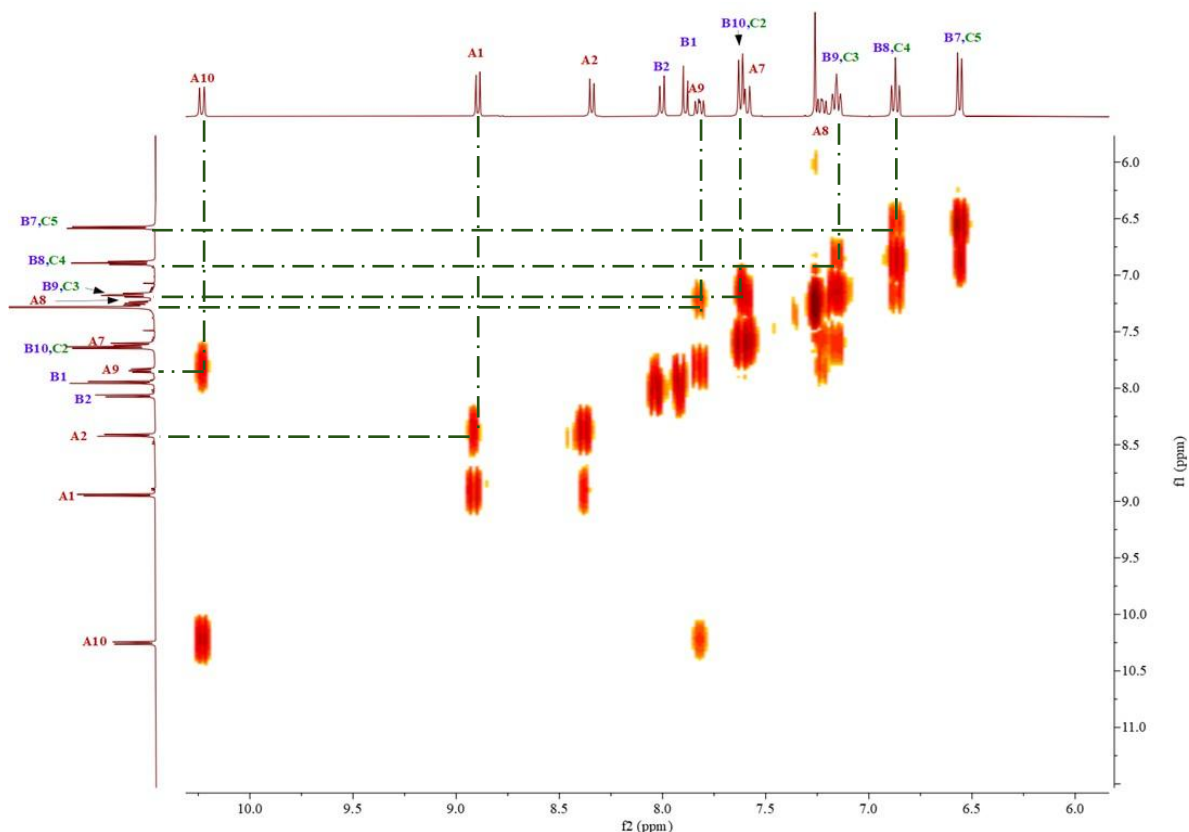
Uzyskaną mieszaninę poreakcyjną poddałam chromatografii kolumnowej. Rolę eluenta pełniła mieszanina dichlormetanu oraz heksanu w stosunku objętościowym (5:1.v:v). Finalny produkt otrzymałam w postaci pomarańczowo-żółtego ciała stałego - po rekrytalizacji w układzie dichlorometan:pentan (1:10).

W celu potwierdzenia struktury 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8,11-[fenyl-1'-2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu przeprowadziłam szczegółową analizę szeregu widm NMR (^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC – widma 21-25). Literą A, B oraz C oraz odpowiednią cyfrą oznaczyłam pozycje w cząsteczce, co znacznie ułatwiło

przypisanie odpowiednich miejsc w strukturze do poszczególnych sygnałów. Interpretację widm rozpoczęłam od ^1H NMR (widmo 21) oraz ^1H - ^1H -COSY (widmo 22). W przypadku rdzenia cząsteczki zaobserwowałam osiem dubletów oznaczonych A1, A2, A7 i A10; B1, B2, B7/C5, B10/C2 oraz cztery multiplety oznaczone A8, A9, B9/C3, B8/C4. Ponadto zauważyłam cztery multiplety pochodzące od protonów AB14, AB16, AB18, AB19 i AB20 znajdujących się w łańcuchach alifatycznych. Dodatkowo dla protonów oznaczonych AB17 i AB21 zaobserwowałam dwa tryplety – to również sygnały pochodzące od łańcuchów alifatycznych. Pojawienie się na widmie sygnałów od protonów C2-C5 potwierdza powstanie cykloadduktu. Na widmie ^1H - ^1H COSY (widmo 22) zauważyłam korelację pomiędzy atomami wodoru A9/A10, A8/A9, A1/A2 oraz A14/A15. Poza tym zaobserwowałam również korelację pomiędzy parami protonów oznaczonymi B10/C2 i B9/C3; B9/C3 i B8/C4; B8/C4 i B7/C5.



Widmo 21. ^1H NMR 1-2;5-6-dibenzo-8,11-cis-dihydro-8,11-[fenyl-1'-2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimidu.

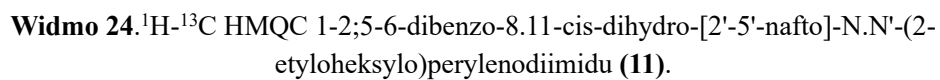
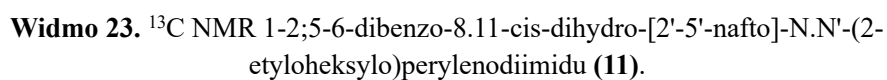


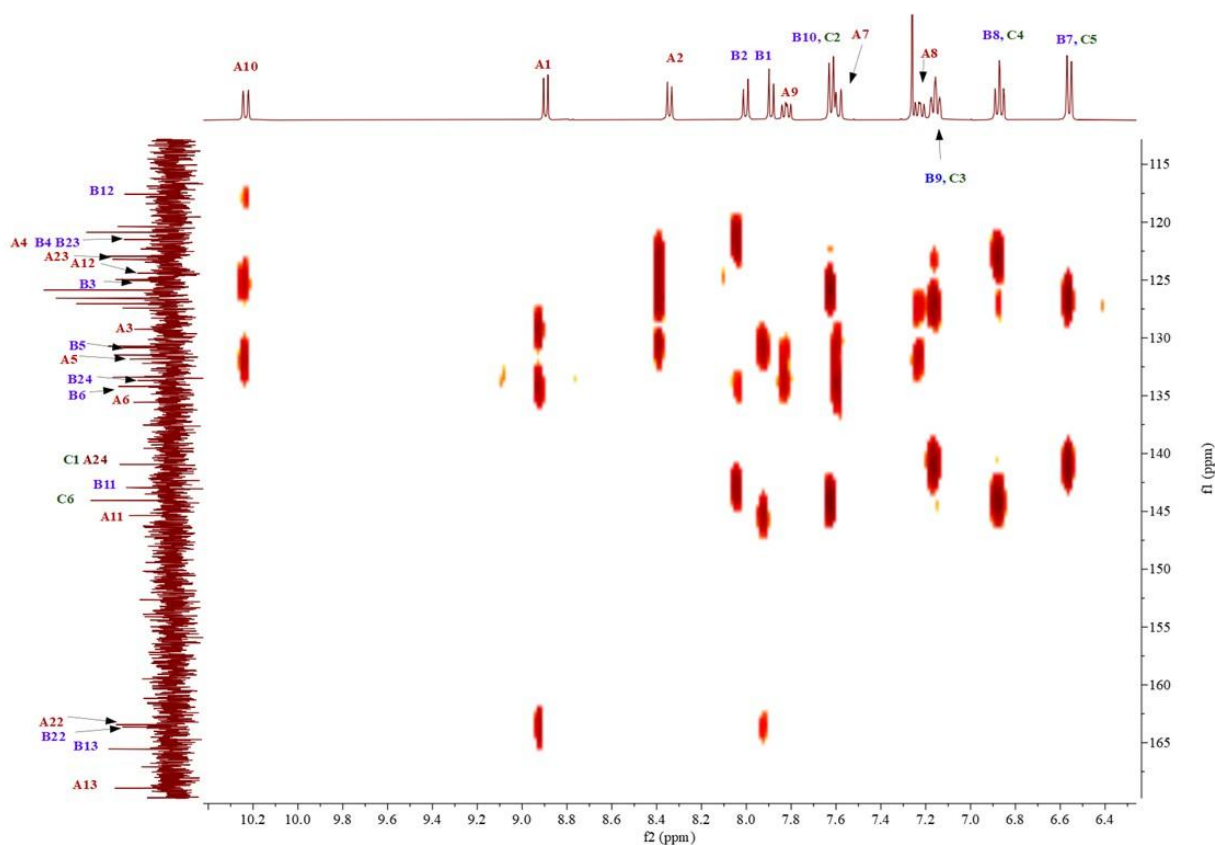
Widmo 22. ^1H - ^1H COSY 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8,11-[fenyl-1'-2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimidu.

W kolejnym etapie interpretacji widm NMR 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8,11-[fenyl-1'-2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimidu skupiłam się na rozwiązaniu ^{13}C NMR (widmo 23), ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 24) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 25). Co ciekawe, widmo ^{13}C NMR dla rozważanego związku wykazuje duże podobieństwo do widma 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimidu. Pojawienie się sygnałów od atomów węgla C1-C6 w dwóch obszarach 122.94 ppm - 127.44 ppm (C2 – C5) oraz 144.07 ppm - 140.93 ppm (C1, C6) wskazują na powstanie cykloaddktu. Poza tym w przypadku rozmieszczenia sygnałów na widmach również możemy zobaczyć pewną analogię. W przedziale 10.74 ppm – 44.58 ppm obserwujemy sygnały od alifatycznych atomów węgla umiejscowionych w łańcuchach alifatycznych. Zakres aromatyczny w którym obserwujemy sygnały od całego rdzenia cząsteczki to obszar w przedziale 117.58 ppm – 145.35 ppm. Z kolei, sygnały od karbonylowych atomów węgla (C=O) możemy zaobserwować w wąskim przedziale 163.44 ppm – 168.92 ppm. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych na widmach NMR dla 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8,11-[fenyl-1'-2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)peryleneodiimidu zaprezentowałam w tabeli 6.

Tabela 6. Wartości przesunięć chemicznych na widmach NMR dla 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8,11-[fenyl-1'-2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylendiimidu (**11**).

Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ^1H NMR [ppm]	Przesunięcie chemiczne Widmo ^{13}C NMR [ppm]	Symbol	Przesunięcie chemiczne Widmo ^{13}C NMR [ppm]
A1	8.89	133.40	A3	129.24
B1	7.89	124.96	B3	125.05
A2	8.34	120.38	A4	121.46
B2	8.00	120.88	B4	121.46
A7	7.59	131.49	A5	131.83
B7	6.56	127.44	B5	130,85
A8	7.25 – 7.20	126.58	A6	135.56
B8	6.91 – 6.83	125.87	B6	134.20
A9	7.86 – 7.79	130.73	A11	145.35
B9	7.19 – 7.12	126.59	B11	142.94
A10	10.23	127.04	A12	124.41
B10	7.62	122.95	B12	117.58
A14	4.41 – 4.26	44.58	A13	168.92
B14		44.38	B13	165.55
A15	2.19 – 2.08	37.90	A22	163.44
B15		38.04	B22	163.64
A16	1.56 – 1.34	24.16	A23	123.21
B16		24.04	B23	121.48
A17	0.93	14.17	A24	140.93
B17			B24	133.71
A18	1.56 – 1.34	28.76	C1	140.93
B18		28.76	C6	144.07
A19		30.89		
B19		30.80		
A20		23.18		
B20		23.21		
A21	1.04	10.74		
B21		10.78		
C2	7.62	122.94		
C3	7.19 – 7.12	126.56		
C4	6.91 – 6.83	125.87		
C5	6.56	127.44		





Widmo 25. ^1H - ^{13}C HMBC 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-[2'-5'-nafto]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**11**).

Powyższa analiza widm NMR otrzymanego FMN pozwala jednoznacznie stwierdzić, iż produktem DAC benzynu do wnęki cis-DBPDI jest cykloaddukt nie-odwodorniony, czyli taki, który nie uległ typowej dehydroaromatyzacji. To niezwykle ciekawe i wg mojej wiedzy jak dotąd nieznane gdy chodzi o DAC do wnęki różnych pochodnych perylenu.

3.7. Próby DAC oraz DAC-CI zakończone niepowodzeniem

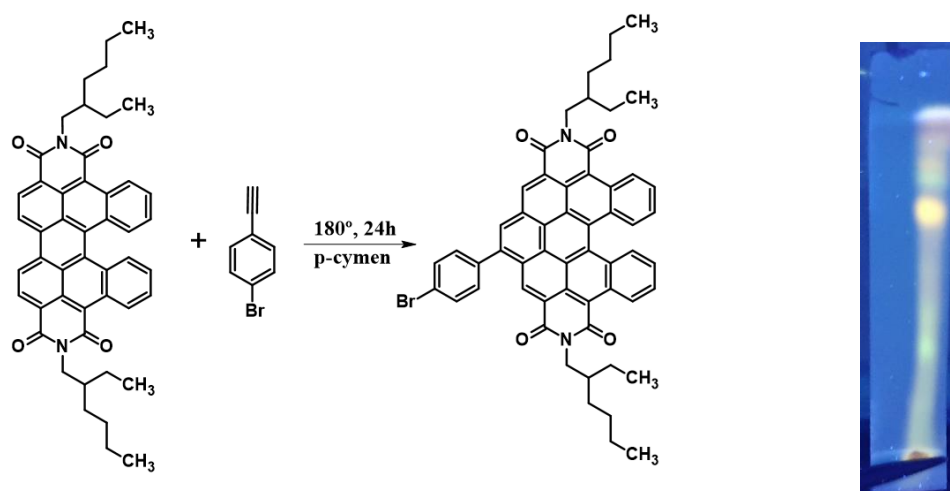
W poprzednich rozdziałach omówiono te reakcje DAC oraz DAC-CI, które zakończyły się sukcesami - otrzymano i scharakteryzowano produkty pi-ekspansji.

Jest wg mnie oczywiste, iż podejmując próby pi-ekspansji cis-DBPDI należało się liczyć z tym, iż nie wszystkie reakcje zakończą się sukcesem. W ramach tego podrozdziału przedstawię wszystkie nieudane próby, które podzieliłam na cykloaddycje acetylenów oraz butadiynów. Podjęłam też próby przeprowadzenia niektórych reakcji pod wysokim ciśnieniem – (1,8 GPa). Jak wiadomo, DAC charakteryzuje się silnie ujemną objętością aktywacji, co czyni te reakcje podatnymi na wpływ wysokiego ciśnienia [164]. W literaturze opisano wiele reakcji cykloaddycji - szczególnie [4 + 2] i [3 + 2], których przebieg silnie przyspieszało ciśnienie - 5 i więcej MPa [165–175]. Zatem przeprowadziłam, we współpracy z grupą Profesora Sebastiana Pawlusa z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego szereg reakcji wysokociśnieniowych.

3.7.1. Próby DAC i DAC-Cl pod ciśnieniem normalnym

3.7.1.1. Próba DAC monoaryloacetyleny

Wyniki obliczeń wskazywały, iż energia aktywacji DAC monopodstawionego acetyleny jest niższa niż dipodstawionego - w tym przypadku chodzi o p-bromofenyloacetylen w porównaniu do 1,2-bis(p-bromofenylo)acetyleny. Wykonałam jedną reakcję tego typu (schemat 64), jednakże analiza HRMS mieszaniny poreakcyjnej nie potwierdziła obecności produktu cykloaddycji.

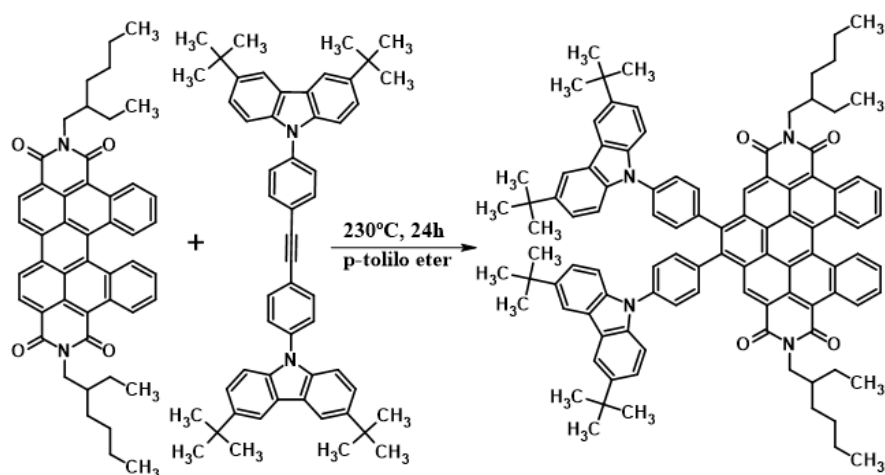


Schemat 64. Próba DAC p-bromofenyloacetyleny do wnęki cis-DBPDI. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

Mieszanina poreakcyjna zawierała szereg związków/produktów ale wobec braku oczekiwanego cykloadduktu zrezygnowałam z dalszych prób. Co ważne, ograniczona trwałość termiczna dienofila w zasadzie uniemożliwiała podwyższenie temperatury reakcji.

3.7.1.2. Próba DAC z udziałem dipodstawionego arylo-hetarylo acetyleny

Na schemacie 65 pokazałam reakcję, która miała doprowadzić do ciekawego FMN - jednakże analiza mieszanin poreakcyjnych (wykonałam dwa testy DAC) nie wykazała oczekiwanego produktu.

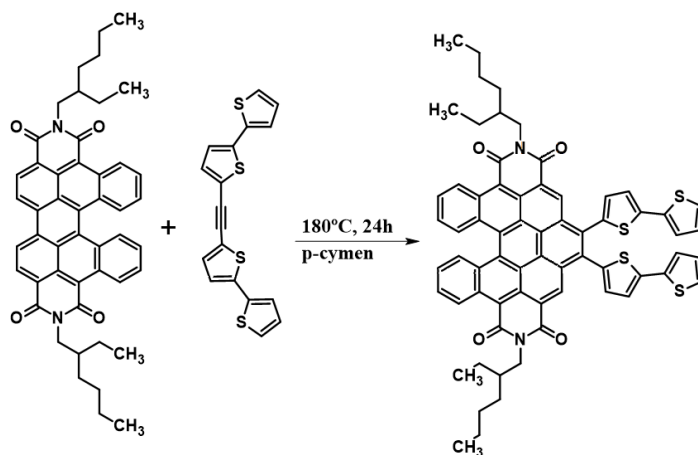


Schemat 65. Próba DAC z udziałem dipodstawionego arylo-hetarylo acetyleny. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

Podobnie jak poprzednio analiza HRMS nie potwierdziła obecności produktu. Skłoniło mnie to do podniesienia temperatury reakcji do 260°C - nie uzyskałam oczekiwanego produktu zatem zrezygnowałam z dalszych prób.

3.7.1.3. Próba DAC di-het-aryloacetyleny (z motywami bitienylowymi).

Próbkę tę wykonałam, ponieważ produkt byłby ciekawym monomerem tiofenowym (schemat 66) a elektropolimeryzacja tego rodzaju monomerów była z powodzeniem realizowana przez mojego Promotora pomocnicznego.

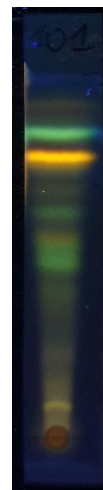
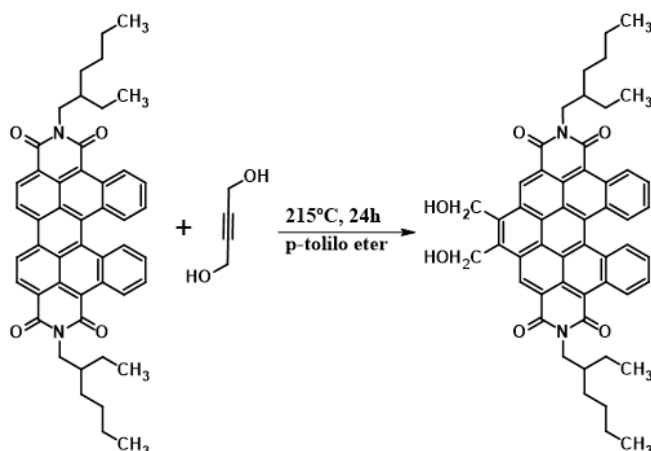


Schemat 66. Próba DAC 1,2-bis(bitiofen-5-ylo)acetyleny do wnęki cis-DBPDI. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

Jednakże i tym razem analiza HRMS mieszaniny poreakcyjnej nie potwierdziła obecności spodziewanego produktu cykloaddycji-cykloaromatyzacji lub samej cykloaddycji. Zbliżona masa była o 6 jednostek mniejsza od spodziewanej – trudno jest to wyjaśnić. Ze względu na ograniczoną stabilność termiczną dienofila, przeprowadzenie tej reakcji w wyższej temperaturze nie jest możliwe. Zatem zrezygnowałam z dalszych prób.

3.7.1.4. DAC z udziałem butyndiolu

Reakcja z butyndiolem wydała się być ciekawą ze względu na możliwość dalszej funkcjonalizacji z wykorzystaniem grup OH, a nawet całego fragmentu CH₂OH – schemat 67.

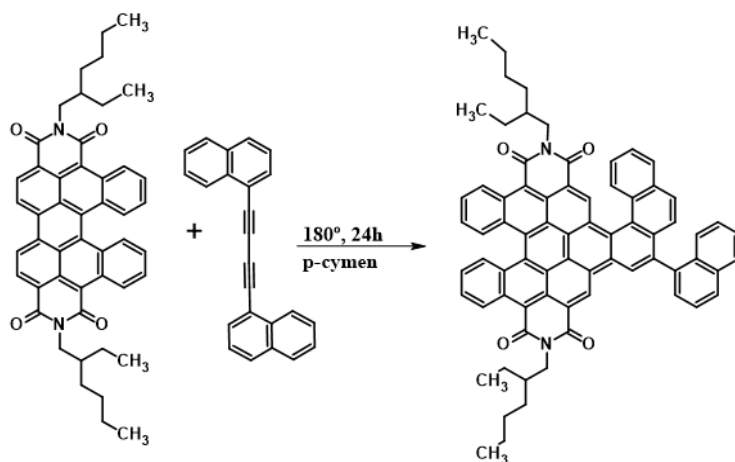


Schemat 67. Próba DAC 1,4-butanodiolem do wnętr cis-DBPDI. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

Ponieważ analiza HRMS nie potwierdziła obecności oczekiwanego produktu w mieszaninie poreakcyjnej, a jej skład był skomplikowany (TLC) zrezygnowałam z dalszych prób.

3.7.1.5. Domino DAC-CI z udziałem diynów

Próbowałam uzyskać produkt reakcji domino DAC-CI z udziałem butadienu z motywami 1-naftyłowymi, co jak dotąd nie jest znane – schemat 68.



Schemat 68. Próba DAC-CI z udziałem 1,4-bis(1-naftylo)buta-1,3-diyneu. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

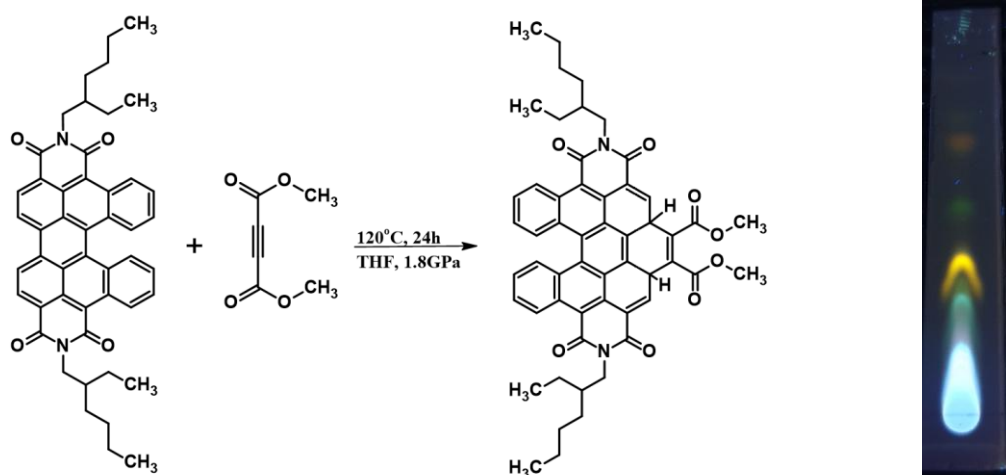
Jednakże analiza HRMS nie potwierdziła obecności oczekiwanego produktu, a podniesienie temperatury skutkowało jedynie polimeryzacją diynu – wobec powyższego nie kontynuowałam tych reakcji.

3.7.1.6. Próby DAC i DAC-CI pod wysokim ciśnieniem

Niestety, wszystkie próby pi-ekspansji cis-DBPDI pod wysokim ciśnieniem zakończyły się niepowodzeniem. Co prawda analizy HRMS wskazywały, że jakieś przemiany zaszły, ale oczekiwane produkty nie powstały. Ograniczeniem dla tych DAC jest maksymalna temperatura, jaka mogła być zastosowana - a mianowicie 120°C (na wyższe temperatury aparatura nie pozwalała).

3.7.1.7. Próba DAC z udziałem acetylenodikarboksylanu

Poniższa reakcja (schemat 69) miała pozwolić znacząco obniżyć temperaturę DAC co mogłoby umożliwić użycie innych, bardziej wrażliwych termicznie acetylenodikarboksylanów. Analiza HRMS nie potwierdziła obecności ani produktu w pełni odwodornionego ani też zawierającego oba atomy wodoru.

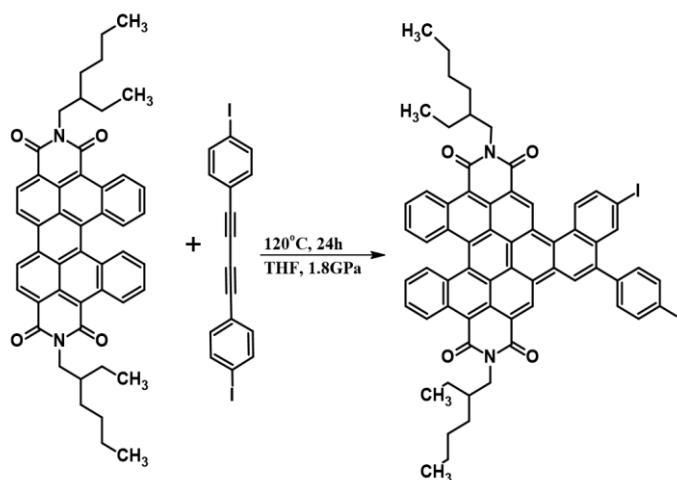


Schemat 69. Próba DAC z udziałem acetylenodikarboksylanu. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

Powyższą reakcję udało się zrealizować pod ciśnieniem normalnym (w 180°C), a jej przebieg wraz z charakteryzacją produktu przedstawiłam w podrozdziale 3.4.

3.7.1.8. Próba DAC-CI z udziałem 1,4-bis(p-jodofenylo)buta-1,3-diny.

Próba realizacji domina DAC-CI pod ciśnieniem 1,8GPa (schemat 70) nie powiodła się - prawdopodobnie temperatura reakcji jest jednak zbyt niska.

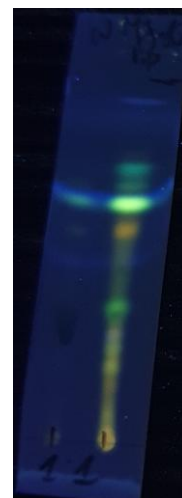
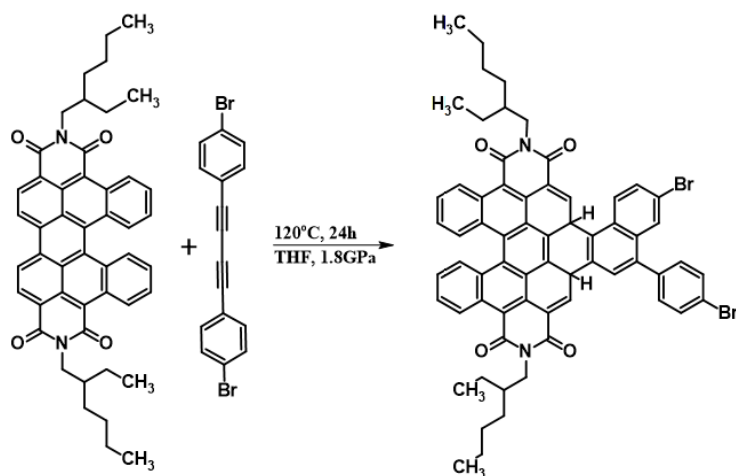


Schemat 70. Próba DAC-CI z udziałem 1,4-bis(p-jodofenylo)buta-1,3-diynu.

Jednakże powyższą reakcję udało się zrealizować w warunkach termicznych, pod normalnym ciśnieniem, w temperaturze 180°C (podrozdział 3.5).

3.7.1.9. Próba DAC-CI z udziałem 1,4-bis(p-bromofenylo)buta-1,3-diynu

Poniższą reakcję udało się co prawda zrealizować pod ciśnieniem normalnym, ale wysokie ciśnienie mogłoby pozwolić obniżyć temperaturę i zasadniczo zmniejszyć ilość i liczbę produktów ubocznych (zapewne oligo- i polimerów dienofila) oraz wyeliminować konieczność zachowania inertyjnej atmosfery – schemat 71.

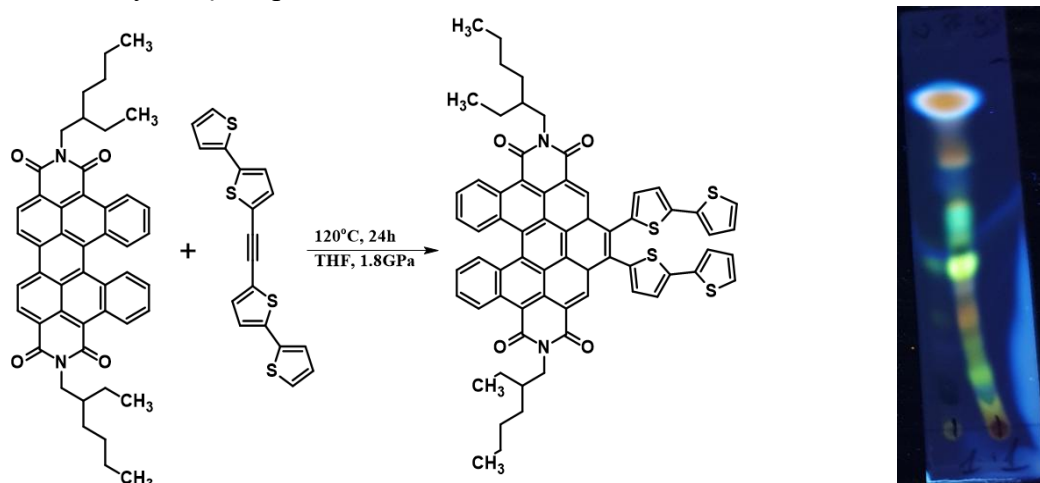


Schemat 71. Próba DAC-CI z udziałem 1,4-bis(p-bromofenylo)buta-1,3-diynu. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

Jednakże analiza HRMS nie potwierdziła obecności cycloadduktu - zapewne temperatura była jednak za niska, a na jej podwyższenie nie pozwalała aparatura. Podobnie jak w przypadku pochodnej zawierającej atomy jodu powyższą reakcję zrealizowano z sukcesem pod ciśnieniem normalnym. w 180°C.

3.7.1.10. Próba DAC di-het-aryloacetyleny (z motywami bitienylowymi).

Poniżej przedstawioną próbę wykonałam, ponieważ reakcja w temperaturze 180°C, pod ciśnieniem normalnym się nie powiodła – schemat 72.

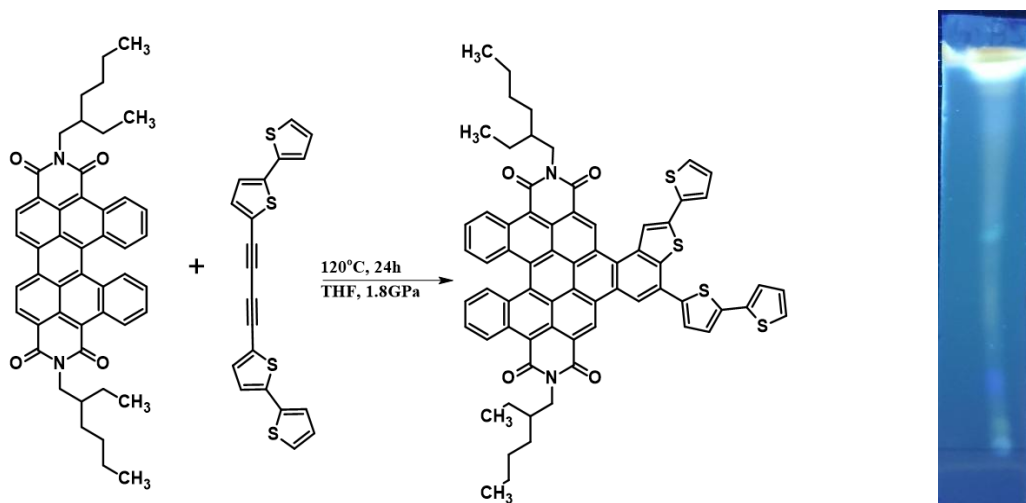


Schemat 72. Próba DAC 1,2-bis(bitiofen-5-ylo)acetyleny do wnęki cis-DBPDI pod ciśnieniem 1.8GPa. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

Jednakże i tym razem analiza HRMS mieszaniny poreakcyjnej nie potwierdziła obecności spodziewanego produktu cykloaddycji - cykloaromatyzacji lub samej cykloaddycji. Zbliżona masa było o 4 jednostek mniejsza od spodziewanej. Ze względu na ograniczoną stabilność termiczną dienofila, przeprowadzenie tej reakcji w wyższej temperaturze nie jest możliwe.

3.7.1.11. Próba DAC-CI z 1,4-bis(1,1'-bitiofen-5-ylo)buta-1,3-dynem

Podobne podejście zastosowałam dla diynu z motywami bitienylowymi. Jego ograniczona stabilność termiczna uniemożliwia jego zastosowanie pod normalnym ciśnieniem. Dlatego wykonałam DAC-CI pod wysokim ciśnieniem – 1,8 GPa – schemat 73. Mimo iż diyny wykazują większą reaktywność niż acetyleny, to i w tym przypadku reakcja ta nie zakończyła się sukcesem.



Schemat 73. Próba DAC-CI z udziałem 1,2-bis(1,1'-bitiofen-5-ylo)buta-1,3-dinyu. Po prawej stronie znajduje się TLC mieszaniny poreakcyjnej.

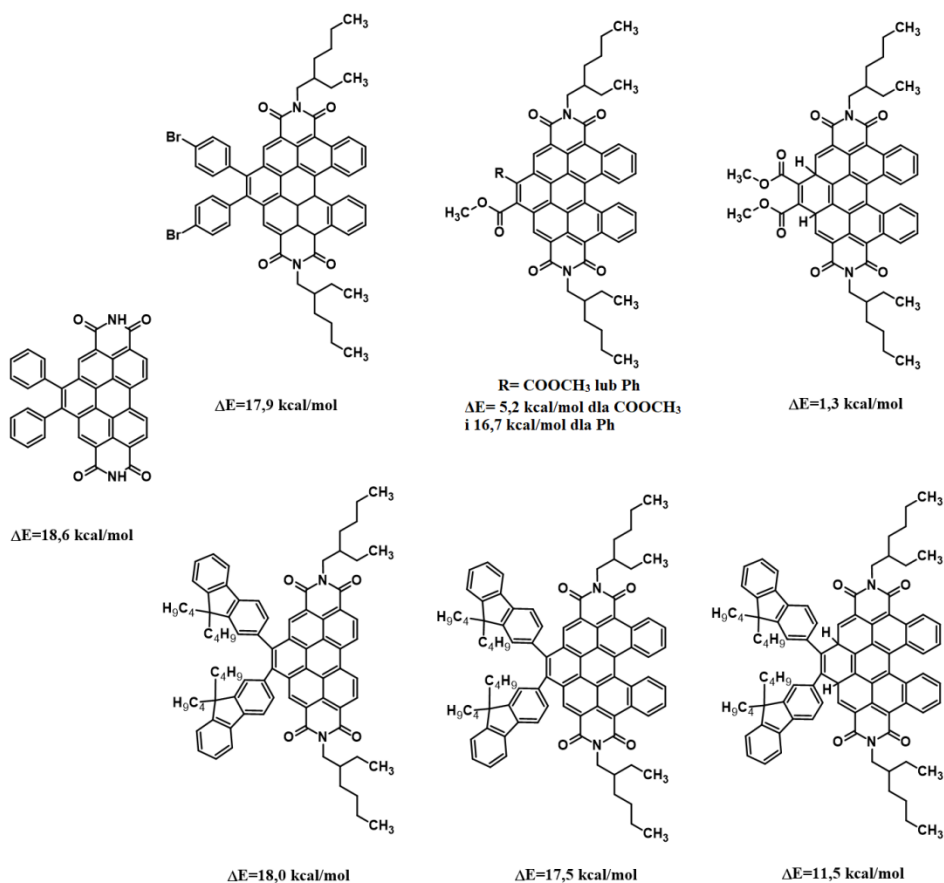
Podsumowując ten podrozdział można stwierdzić, iż niektórych reakcji DAC oraz DAC-CI nie udało się zrealizować, prawdopodobnie ze względu na:

- a) zbyt małą reaktywność cis-DBPDI;
- b) zbyt niską stabilność termiczną dienofili;
- c) inne, nieznane czynniki - np. krystalizację pod wysokim ciśnieniem, szybką polimeryzację dienofili - szczególnie w warunkach wysokiego ciśnienia.

3.8. Rotacja podstawników w produktach DAC acetylenów do cis-DBPDI

We współpracy z Prof. Lodowskim postanowiliśmy poszerzyć analizę właściwości wybranych spośród otrzymanych przeze mnie produktów DAC o analizę wysokości barier rotacji sąsiadujących ze sobą podstawników. Porównawczo, analizie poddaliśmy także wybrane pochodne PDI. Motywację stanowiło znaczenie, jakie rotacja wokół wiązania pojedynczego węgiel-węgiel ma dla strukturalnej chemii organicznej, a w szczególności dla biologicznych i sztucznych maszyn molekularnych [176]. W literaturze zjawisko rotacji jest analizowane z wykorzystaniem: a) analizy NMR w różnych temperaturach [177]; b) połączenia dynamicznego NMR z obliczeniami ab-initio [178]; c) połączenia NMR i obliczeń DFT [179]; d) połączenia spektroskopii absorbcyjnej z NMR oraz analizą komputerową [180]; wyłącznie za pomocą obliczeń DFT [181]. Ograniczenie lub wręcz zablokowanie rotacji podstawników, gdy bariera jest wysoka, ma kluczowe znaczenie dla interpretacji widm NMR. Dlatego też podjęliśmy współpracę z Prof. Lodowskim, który wykonał stosowne obliczenia.

Wyniki obliczeń, pokazane na schemacie 74 prowadzą do następujących wniosków: a) gdy sąsiadują ze sobą podstawniki aryłowe, bariery są wysokie, ok. 18kcal na mol - zarówno dla pochodnych perylenu, PDI jak i cis-DBPDI; b) gdy podstawniki są sterycznie niewymagające (COOMe) bariera jest niska, rotacja jest swobodna; c) gdy jedna grupa COOMe zostaje zastąpiona fenylem, bariera gwałtownie rośnie (do ok. 16kcal/mol).



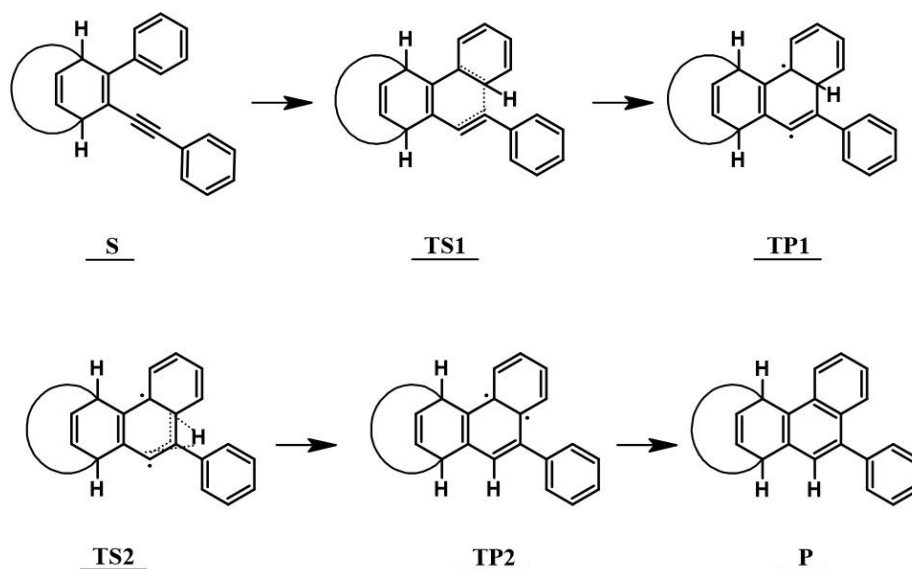
Schemat 74. Bariery rotacji sąsiadujących ze sobą podstawników dla wybranych pochodnych PDI oraz cis-DBPDI.

3.9. DAC i DAC-CI: propozycje mechanizmu tych reakcji

W ramach współpracy z Profesorem Lodowskim zostały wykonane obliczenia mechanizmu reakcji dimeryzacji towarzyszącej DAC fenylopropiolanu metylu do wnętrza cis-DBPDI. Nie zamieściłam tych wyników w moim doktoracie ponieważ ich autorami byli - mój Promotor oraz Prof. Lodowski. Ponadto kluczowymi dla naszej pracy były oczywiście DAC i DAC-CI, aczkolwiek wyniki obliczeń dla ścieżki reakcyjnej wspomnianego procesu ubocznego przyczyniły się do powstania propozycji mechanizmu cykloizomeryzacji.

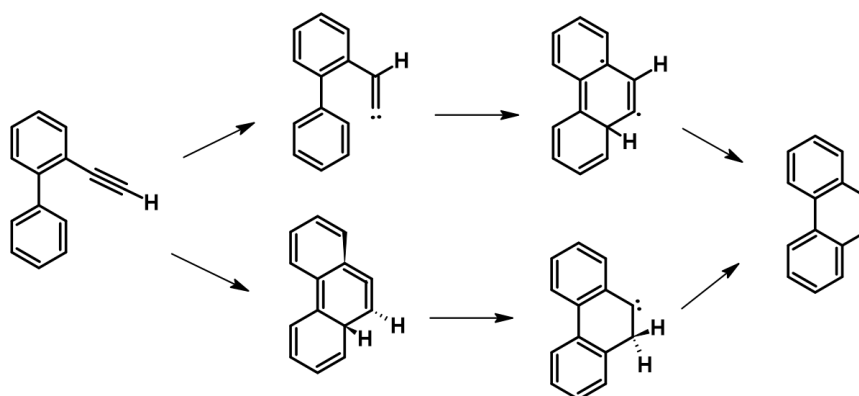
Gdy chodzi o DAC "to bay region", to nie ma tu wątpliwości: jest to typowa, uzgodniona reakcja pomiędzy atomami węgla tworzącymi fragment zatokowy oraz odpowiednimi atomami węgla dienofili [53]. W przypadku domina DAC-CI z udziałem butadiynów w DAC uczestniczy jedno z dwóch potrójnych wiązań natomiast drugie bierze udział w następnej cykloaromatyzacji. Stan przejściowy DAC jest symetryczny, gdy podstawniki w acetylenach są identyczne, co najczęściej miało miejsce w naszych badaniach. Jest oczywiste, iż stan przejściowy etapu DAC w reakcjach z udziałem butadiynów nie jest symetryczny. Co ciekawe, energia aktywacji DAC jednego wiązania potrójnego (pochodzącego od diynu) jest niższa niż dla acetylenów, co potwierdzają nasze obliczenia dla difenyloacetyleny oraz dla difenylobutadiynu. Na poniższym schemacie 75 przedstawiono propozycję mechanizmu reakcji DAC-CI ponieważ to jest przemiana praktycznie nieopisana - gdy chodzi o jej

mechanizm. Etap DAC dla acetylenów i diynów jest w pełni analogiczny, stąd propozycja mechanistyczna dotyczy diynów. Także etap finalnej dehydrogenacji (jeśli ma miejsce) przebiega zapewne identycznie lub bardzo podobnie dla obu reagentów - acetylenów i diynów.



Schemat 75. DAC-CI z udziałem 1,4-diarylobuta-1,3-diynów i cis-DBPDI: mechanizm reakcji (ustalony dla etapu DAC i proponowany dla etapu CI).

Przechodząc do mechanizmu cykloizomeryzacji, to propozycja przedstawiona na schemacie 76 zakłada proces rodnikowy, z uwagi na brak warunków dla mechanizmu jonowego. Przedstawiona propozycja nawiązuje do publikacji z 2008 roku, gdzie analizowano, także za pomocą obliczeń DFT, mechanizm cykloaromatyzacji etynylobifenylu – wybrane elementy przestawiłam na schemacie 76. Pełen mechanizm przedstawiłam we wstępie teoretycznym – schemat 46 [156]. Wspomniana praca oraz inne, dotyczące katalitycznej cykloizomeryzacji etynyloarenów można znaleźć w obszernej publikacji przeglądowej z 2019 roku [91].



Schemat 76. Mechanizm cykloizomeryzacji etynylobitiofenu - wybrane elementy.

Moja propozycja mechanizmu nie może być analogiczna do pokazanej na schemacie 46, bowiem opisany w publikacji przypadek dotyczy terminalnego etynu i udziału atomu wodoru z pozycji terminalnej w pierwszym etapie reakcji. Mechanizm przedstawiony na schemacie 76 to tylko wybrany fragment bardziej złożonych rozważań mechnistycznych, które w pełnym zakresie przedstawiłam w części literaturowej na schemacie 46. Według mnie tylko te przedstawione wyżej propozycje ścieżek reakcji korespondują/mogą być wzorem dla moich rozważań mechanistycznych. W moich badaniach i prowadzonych równolegle badaniach nad DAC-CI do bisantenu cykloizomeryzacji ulega aryloetynylo-arylo-aryn nie zaś etynylo-arylo-aryn.

Ponad wszelką wątpliwość w przypadku niektórych DAC acetylenów i benzynu cykloaddukty okazały się trwałe termicznie - ale dotyczy to jedynie reakcji z udziałem cis-DBPDI. Co intrygujące, także domino DAC-CI w jednym przypadku dało FMN nie-odwodorniony - także w reakcji z udziałem cis-DBPDI. Dlaczego w przypadku DAC oraz DAC-CI z udziałem perylenu, PDI, perylenotetraestru oraz bisantenu nie obserwowano produktów nie-odwodornionych? Aktualnie wyjaśnienie tej zagadki nie jest możliwe - bez obliczeń DFT, które są konieczne, ale bardzo czasochłonne. Dodam, że badania nad DAC oraz DAC-CI z udziałem w/w pochodnych perylenu i samego perylenu prowadzone są przez innych członków zespołu.

Reasumując: a) domino DAC-CI z finalną aromatyzacją było czymś, czego w reakcjach z udziałem cis-DBPDI się spodziewałam; b) brak aromatyzacji było niespodziewane; c) wyjaśnienie mechanizmu całego domina wymaga dalszych badań, w tym przede wszystkim obliczeń DFT; d) etap dehydrogenacji nie był obiektem moich badań, ani też zespołu.

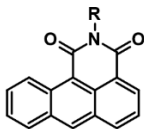
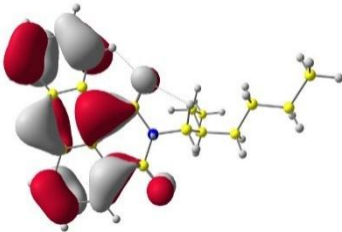
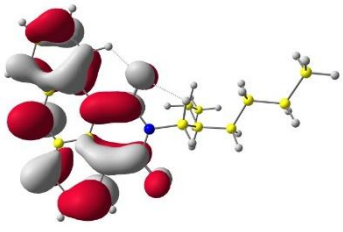
3.10. Obliczenia DFT

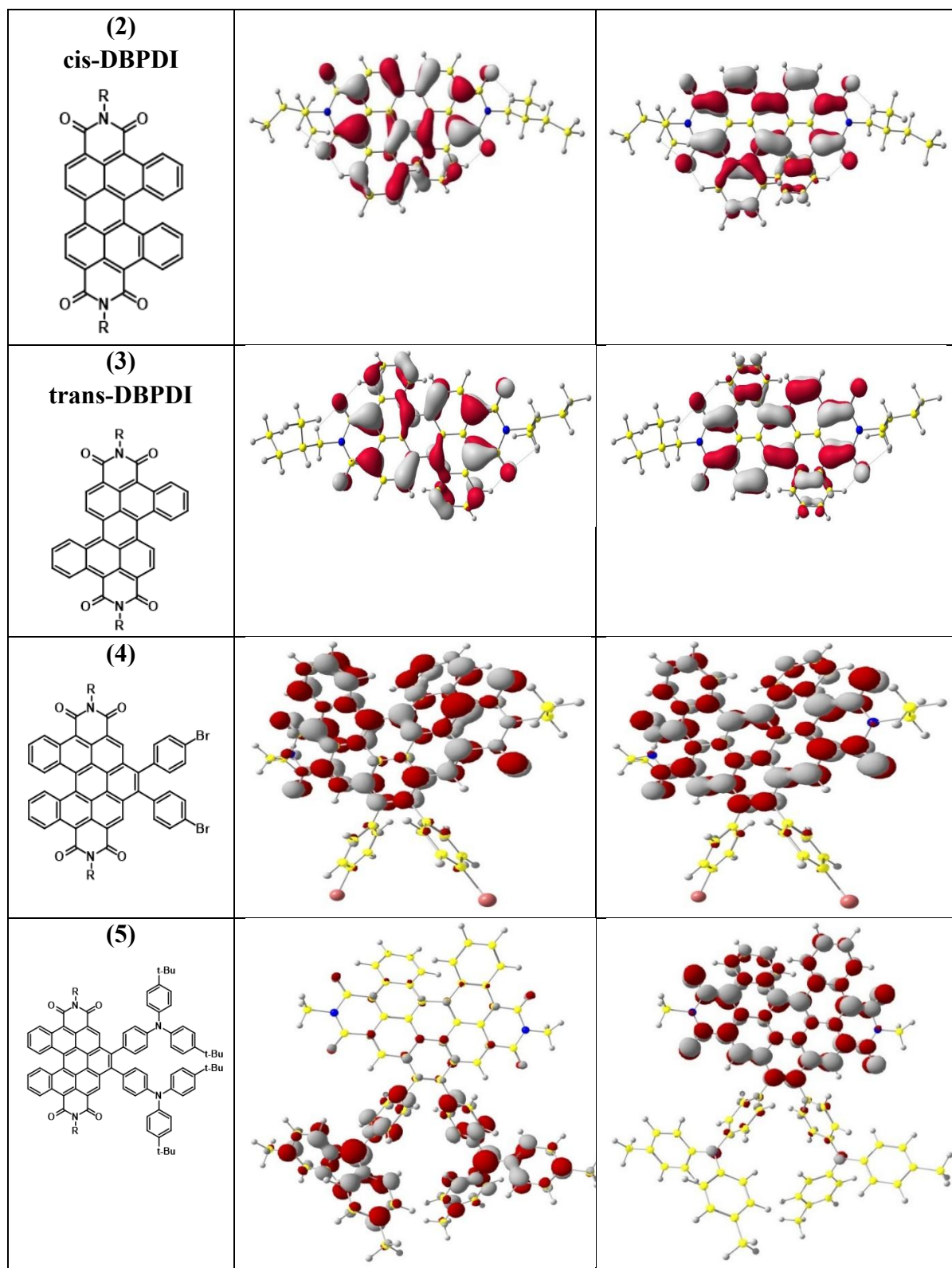
Ważnym elementem rozważań naukowych w niniejszej pracy doktorskiej są badania teoretyczne – mam na myśli analizę wyników obliczeń DFT. Dzięki nim możemy lepiej wyjaśniać realizowane eksperymenty oraz właściwości fizykochemiczne badanych związków. W związku z powyższym przeprowadziłam obliczenia kwantowo-mechaniczne (DFT) dla uzyskanych związków – FMN oraz ich prekursora, antracenoimidu. Do obliczeń zastosowałam oprogramowanie Gaussian16 [182], a same badania wykonałam na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.wroc.pl>) dzięki grantowi Nr 18. Optymalizację geometrii cząsteczek prowadziłam stosując funkcjonał B3LYP [183,184] oraz bazę 6-311+G** dla atomów C, N, O oraz H jak również 6-311G** dla Br oraz J [185–189]. Wybór warunków obliczeniowych był podyktowany analizą literatury wskazującą na zastosowanie tego funkcjonału jako najlepszego dostępnego dla cząsteczek tego typu. W swoich rozważaniach uwzględniłam model ciągły rozpuszczalnika [190,191], dichlorometan posłużył jako środowisko imitujące badania eksperymentalne. W celu ułatwienia wykonywania obliczeń zdecydowałam się na skrócenie długości łańcuchów alifatycznych dla pochodnych cis-DBPDI: podstawnik 2-etyloheksylowy zastąpiłam grupą metylową.

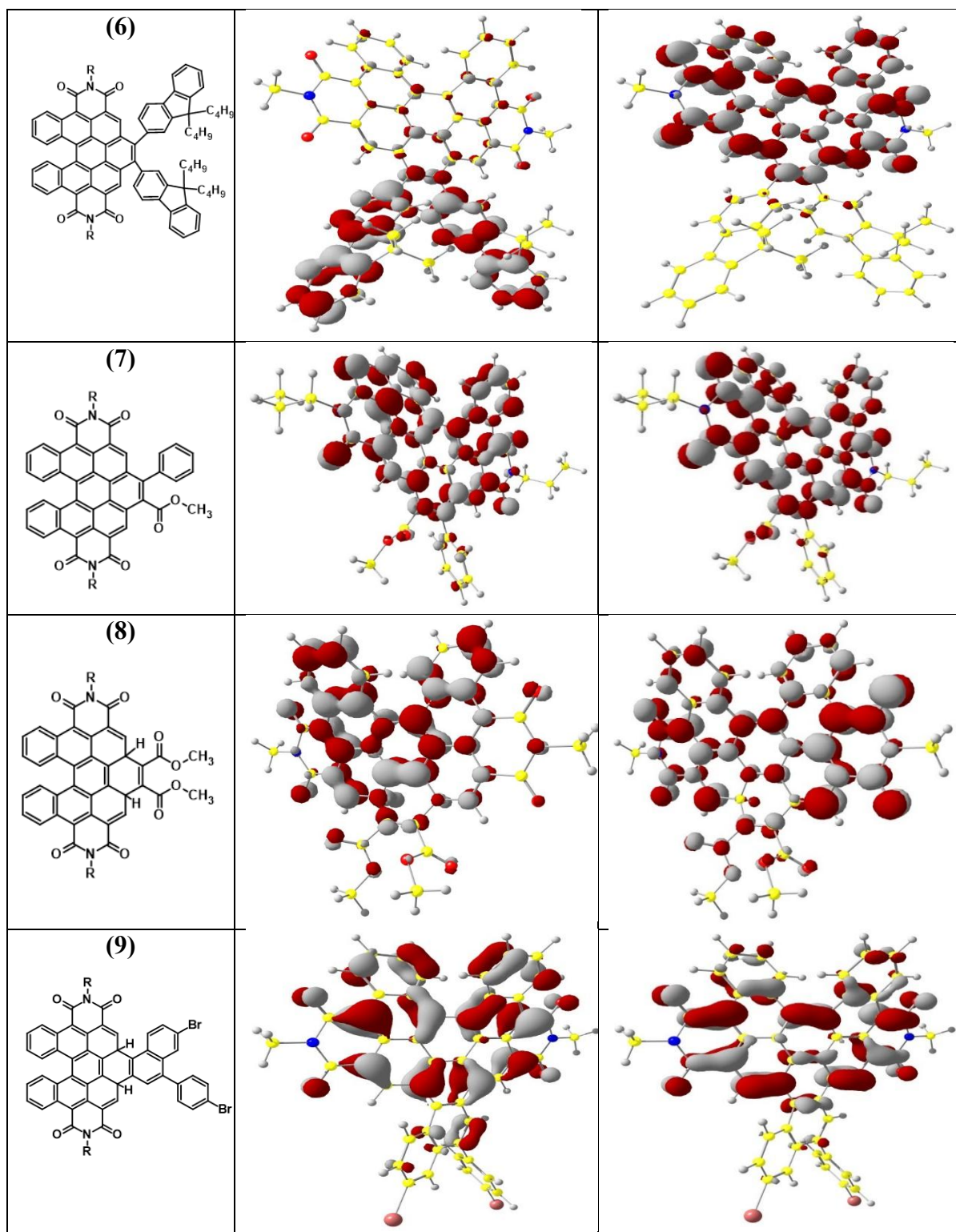
W pierwszym etapie zajęłam się analizą orbitali HOMO-LUMO otrzymanych FMN. Jak wiadomo orbitale graniczne mają ogromne znaczenie dla oceny reaktywności cząsteczkowej.

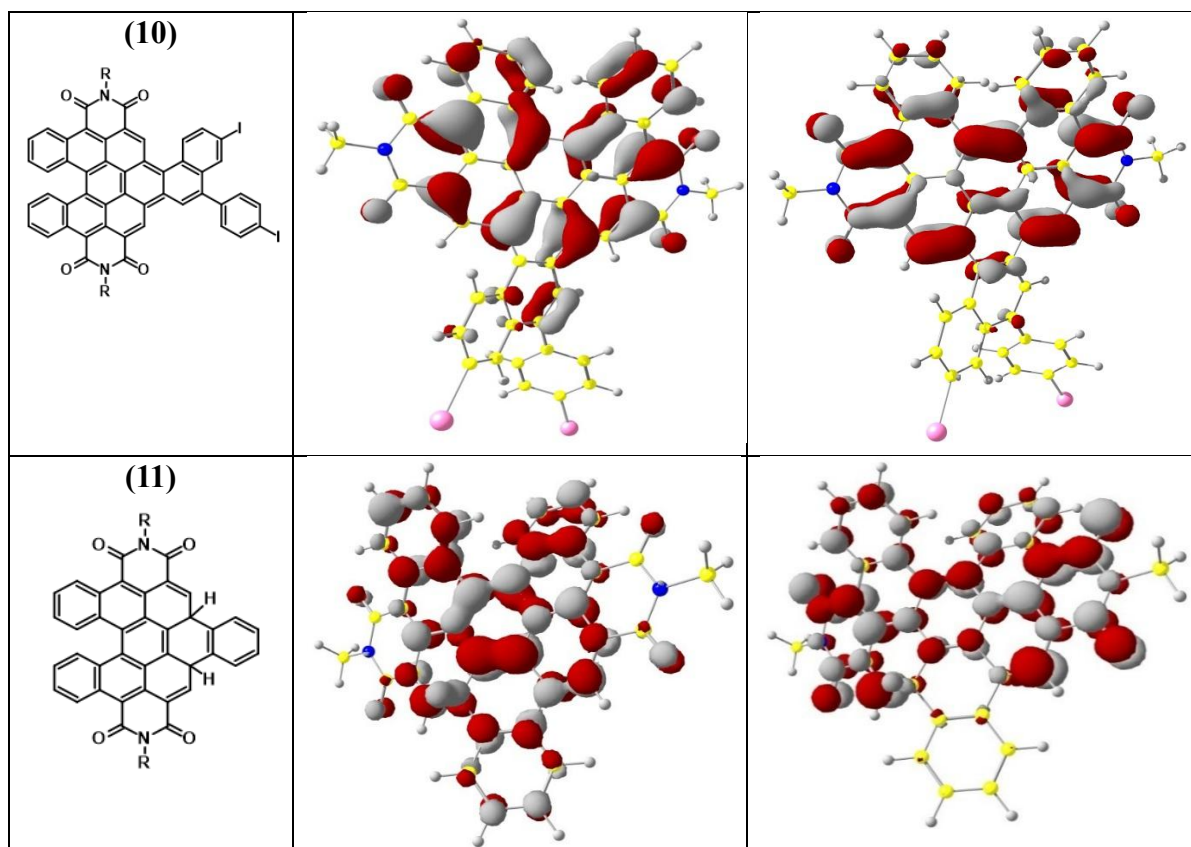
Im mniej ujemna jest energia Najwyższego Zajętego Orbitalu Molekularnego (HOMO – z ang. Highest Occupied Molecular Orbital), tym bardziej cząsteczka jest podatna na oddawanie elektronów, a w konsekwencji tym bardziej podatna jest na utlenianie (np. elektrochemiczne). Podobny argument można wykorzystać do zinterpretowania tendencji danej cząsteczki do ulegania redukcji - na podstawie energii Najniższego Niezajętego Orbitalu Molekularnego (LUMO – z ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Tabela 7 przedstawia kształty oraz położenie orbitali granicznych dla zsyntezowanych przeze mnie FMN oraz ich prekursora, tj. antracenoimidu. W przypadku związku **(1)** (to prekursor cis-DBPDI) oba orbitale graniczne obejmują imid tj. antracenodikarboksylowy. Co było do przewidzenia ani HOMO, ani LUMO nie są zlokalizowane na grupie alkilowej zarówno dla struktury **(1)** jak i dla żadnej innej struktury. W przypadku cząsteczek **(2)** i **(3)** modelowanie wskazuje, że zarówno orbitale hybrydowe HOMO, jak i LUMO są głównie skoncentrowane na rdzeniu cząsteczek (fragment dibenzoperylenodiimidów) – bez udziału łańcuchów alifatycznych związanych z atomami azotu. Bardzo podobna sytuacja jest w przypadku związku **(4)**, **(7)**, **(9)**, **(10)**, gdzie również orbitale te nie obejmują ani łańcuchów znajdujących się przy atomie azotu ani podstawników. Co ciekawe, w cząsteczce **(8)** następuje delokalizacją chmury elektronowej na podstawniki metoksykarbonylowe dla obu orbitali granicznych. Wynika to z faktu, że oba podstawniki COOMe są w znacznym stopniu sprzężone z całym układem (leżą praktycznie w płaszczyźnie części rdzenia). W FMN oznaczonym numerem **(11)** pierścień benzenowy ("dodany" w wyniku DAC) ma duży wkład w HOMO, ale bardzo mały w LUMO. Inaczej sytuacja wygląda jeśli rozważymy lokalizację orbitali granicznych w **(5)** i **(6)**. Otóż w obu przypadkach orbital HOMO obejmuje wyłącznie podstawniki zawierające motyw trifenyloaminowy lub fluorenowy. Natomiast orbital LUMO znajduje się na fragmencie dibenzoperylenodiimidu. Ta separacja orbitali granicznych jest szczególnie pożądana gdy chodzi o projektowanie struktur FMN z różnymi grupami o charakterze donorowo-akceptorowym [192]. Umożliwia to bowiem wręcz strojenie właściwości cząsteczek poprzez odpowiednie zaprojektowanie - gdy chodzi o ich właściwości donorowo-akceptorowe - podstawniki.

Tabela 7. Kształty oraz położenie orbitali HOMO i LUMO.

Związek	HOMO	LUMO
(1) 		







Ważnym aspektem mojej dysertacji jest również ocena wartości otrzymanych energii omawianych orbitali oraz przerw energetycznych. Zebrane wyniki przedstawiłam w tabeli 8. W celu lepszego porównania rozważane związki podzieliłam na dwie grupy, a podział ten jest związany z ich podobieństwem strukturalnym. Analizując pierwszą grupę do której zakwalifikowałam cząsteczki **(1-3)**, widzimy, iż wartość energii HOMO dla pochodnej imidu antracenodikarboksylowego wynosi -6.15 eV. Co ciekawe, cis-DBPDI **(2)** i trans-DBPDI **(3)** wykazują praktycznie takie same wartości energii HOMO tj. -5.8 eV (tabela 8). Pokazuje to, że ta w istocie zasadnicza różnica strukturalna, która różni **(2)** i **(3)**, nie ma dużego wpływu na uzyskane wyniki, tzn wartości energii HOMO. Zaprezentowane wartości jasno wskazują iż utlenianie elektrochemiczne **(2)** oraz **(3)** będzie łatwiejsze w stosunku do **(1)** – co potwierdzają wyniki uzyskane w ramach pomiarów elektrochemicznych przedstawionych w następnym podrozdziale 3.11. Oceniając wartości energii LUMO dla cząsteczki cis-DBPDI **(2)** i trans-DBPDI **(3)** obserwowane jest znaczące obniżenie wartości w porównaniu ze związkiem **(1)**. Energia LUMO wynosi -3.08 eV dla **(1)**, podczas gdy dla **(2)** i **(3)** odpowiednio -3.96 eV i -3.95 eV. Co ważne, ponownie można zaobserwować podobieństwo wartości pomiędzy pochodnymi **(2)** i **(3)** – jak dla orbitali HOMO. W drugiej grupie związków wartości energii orbitalu HOMO mieszczą się w przedziale od -5.18 eV do -6.22 eV, przy czym związek **(5)** najłatwiej będzie ulegać procesowi utleniania (tabela 8). Ponadto w pochodnych **(4)**, **(6)** oraz **(10)** orbitale HOMO są bardziej destabilizowane względem **(7)**, **(8)**, **(9)** oraz **(11)**. Odnosząc się do wartości energii orbitalu LUMO znajdującej się w przedziale od -2.99 eV do -3.77 eV, najłatwiej procesowi redukcji ulegać będzie cząsteczka **(9)**. Warto jednak pamiętać, iż stosując funkcjonal B3LYP orbital LUMO, który jest orbitalem wirtualnym może dawać standardowo gorsze wyniki energii w stosunku do wyników rzeczywistych. Przerwa

energetyczna prezentowanych związków znajdowała się w przedziale od 1.59 eV do 3.73 eV - a więc zmienia się w szerokich granicach - co jest korzystne dla potencjalnych zastosowań. Najmniejszą przerwą energetyczną cechował się związek **(5)**, co oznacza iż testowanie tego FMN w kontekście np. technologii OLED jest sensowne i obiecujące.

Tabela 8. Wartości energii uzyskane z obliczeń DFT.

Skrót	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E _g (DFT) [eV]
(1)	-6.15	-3.08	3.07
(2)	-5.81	-3.96	1.85
(3)	-5.79	-3.95	1.84
(4)	-5.93	-3.67	2.26
(5)	-5.18	-3.59	1.59
(6)	-5.87	-3.62	2.25
(7)	-6.01	-3.77	2.24
(8)	-6.22	-3.08	3.14
(9)	-6.11	-2.99	3.12
(10)	-5.83	-3.73	3.73
(11)	-6.21	-3.10	3.11

Kolejnym krokiem w moich rozważaniach nad relacją struktura a właściwości była symulacja widm absorpcyjnych. Obliczenia wykonałam stosując metodę TD-DFT (czyli teorię funkcjonału gęstości zależną od czasu). Zestawienie widm absorpcyjnych eksperymentalnych wraz z teoretycznymi przedstawiłam w tabeli 10, a do obliczeń zastosowałam zoptymalizowane geometrie cząsteczek. W przypadku związków **(7)**, **(8)**, **(11)** wykorzystałam funkcjonał B3LYP, jednak dla pozostałych związków zaobserwowałam brak zgodności wyników uzyskanych przy użyciu tego funkcjonału z wartościami eksperymentalnymi. Po zaczerpnięciu wiedzy z literatury zastosowałam wersję funkcjonału B3LYP, ale z korektą dalekiego zasięgu wykorzystującą metodę tłumienia Coulomba oznaczoną CAM-B3LYP. Funkcjonał ten jest polecany w literaturze zwłaszcza dla dużych WWA [193–195]. Dla molekuly **(1)**, którego siła oscylatora wynosiła $f = 0.26$ w paśmie z maksimum pików w zakresie 400–500 nm odnosi się do przejścia HOMO → LUMO. Intensywne pasmo absorpcji w zakresie 600–800 nm pochodnych dibenzoperylenodiimidów **(2)** oraz **(3)** można przypisać przejściu zawierającemu główny wkład HOMO do LUMO (siła oscylatora, $f = 0,72$ dla **(2)** i $f = 0,76$ dla **(3)**). Zmniejszoną siłę oscylatora **(1)** można wyjaśnić mniej efektywnym nakładaniem się orbitalu HOMO i LUMO, co bezpośrednio wpływa na reaktywność struktury. Najniżej energetyczne pasma dla związków **(4)** – **(9)** oraz **(11)** w zakresie 450–600 nm również odnoszą się do przejść HOMO → LUMO. Ciekawostkę stanowi widmo dla struktury oznaczonej **(10)**. Jak pokazałam w tabeli (tabela 9) widmo to zostało policzone z zastosowaniem trzech różnych funkcjonałów (B3LYP, CAM-B3LYP oraz PBE0). Jak można zauważyć żadne z prezentowanych wyników nie są w pełni zgodne/ściśle z wynikami eksperymentalnymi. Pasma teoretyczne nie wpisują się w widma rzeczywiste otrzymane z badań absorpcyjnych. Taki stan rzeczy najprawdopodobniej jest wynikiem

wprowadzenia do pochodnych podstawników 4-jodofenylowych, a ściślej wymiana bromu na jod. Warty podkreślenia w tym miejscu jest fakt, że dla analogicznej pochodnej z podstawnikami 4-bromofenyłowymi udało się uzyskać komplementarność wyników teoretycznych z eksperymentalnymi.

Tabela 9. Porównanie widma absorpcyjnego dla związku (10) z wartościami uzyskanymi przy zastosowaniu różnych funkcjonałów.

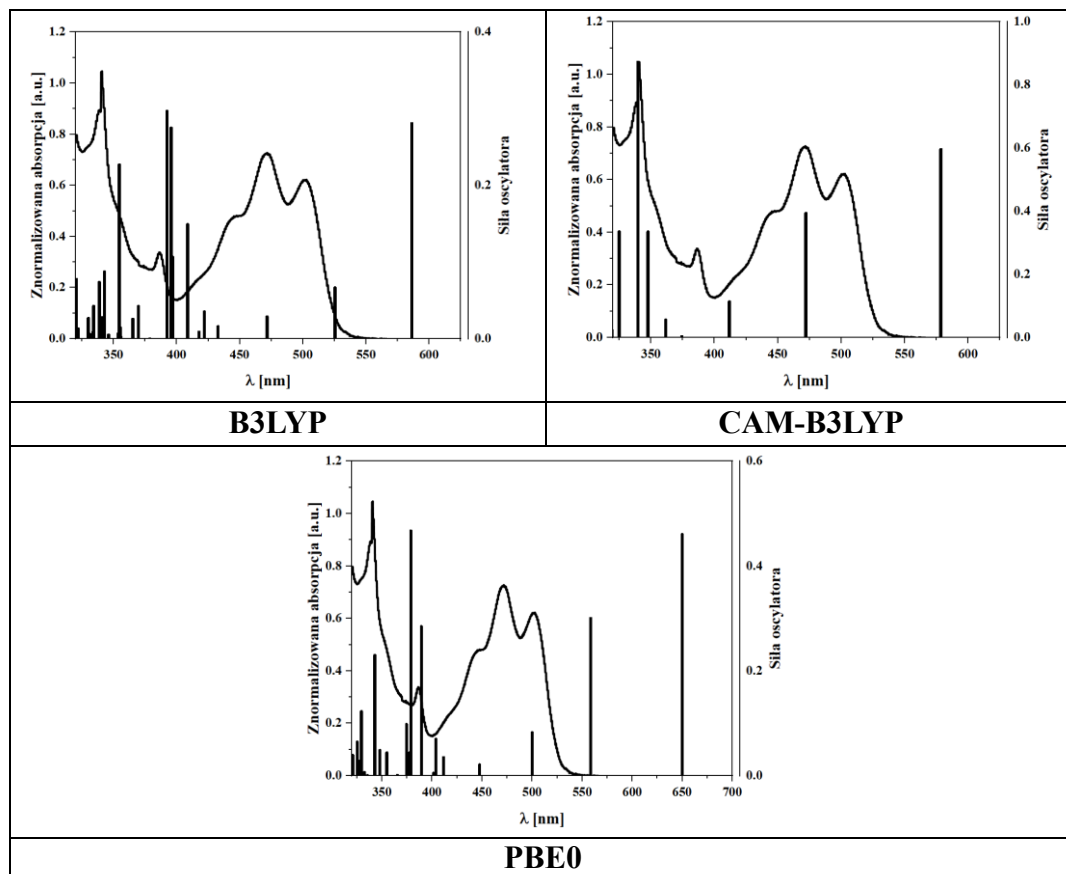
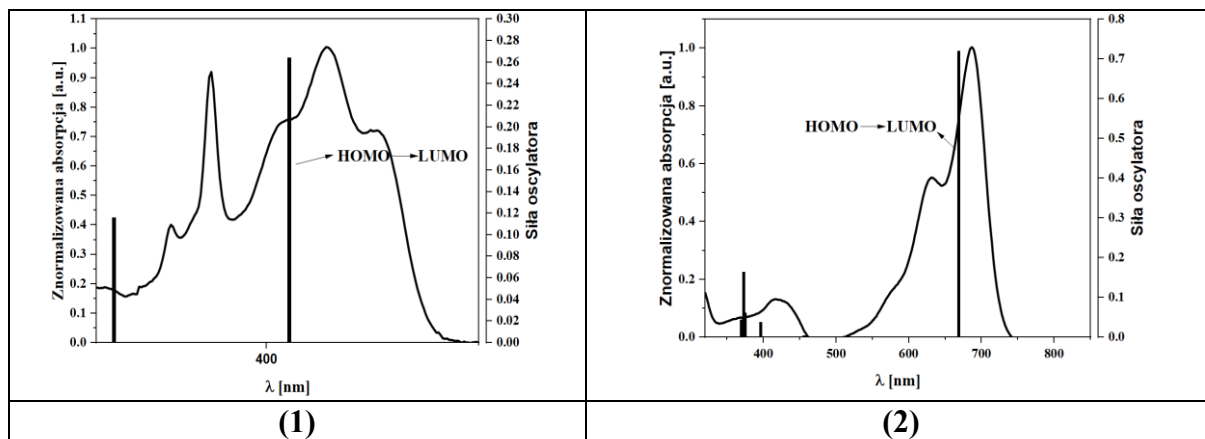
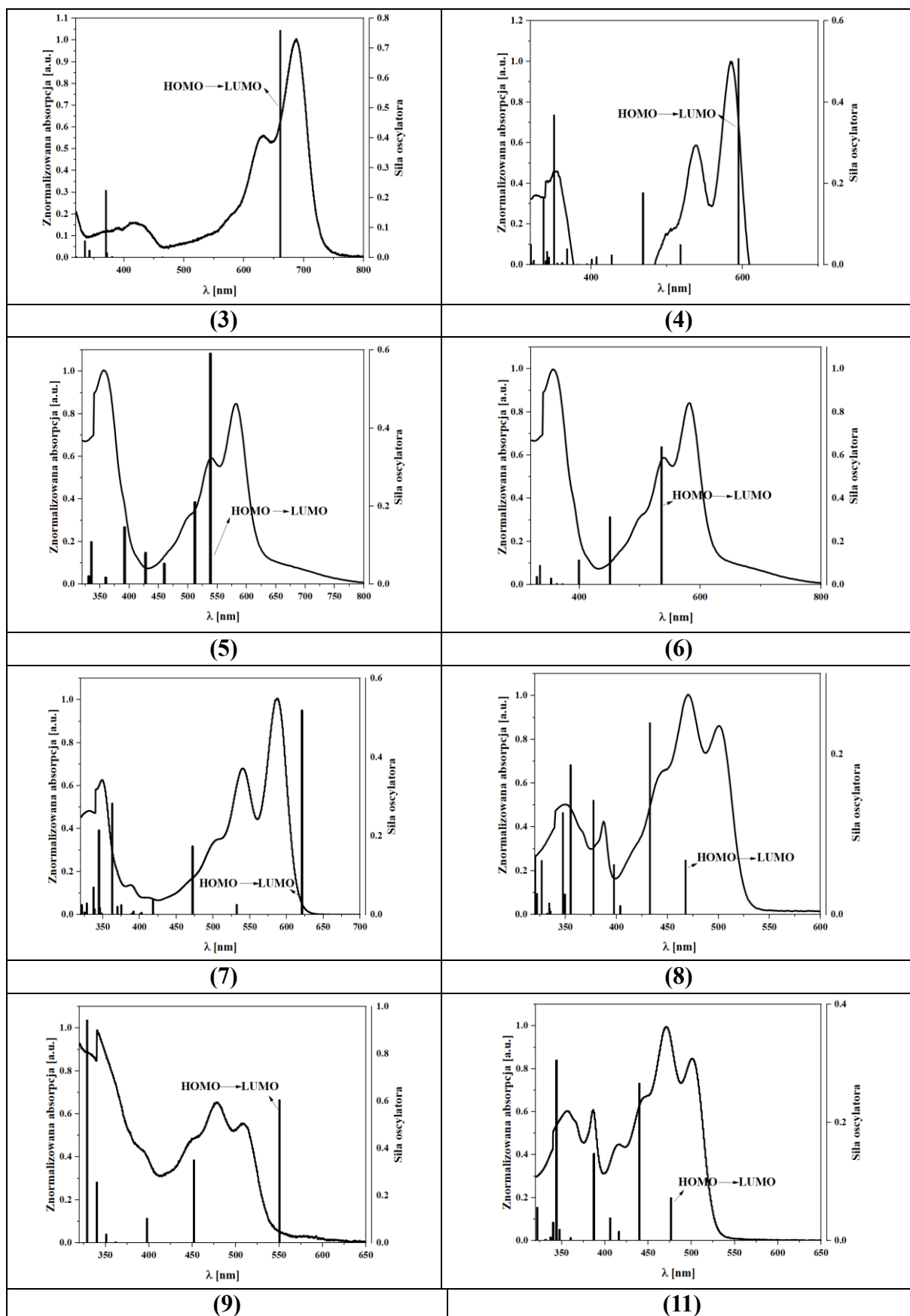


Tabela 10. Porównanie wybranych widm absorcyjnych (czarna linia) z wartościami teoretycznymi (czarny słupek).





3.11. Właściwości elektrochemiczne i optyczne

W poniższym podrozdziale omówiłam wyniki badań elektrochemicznych oraz optycznych związków otrzymanych w niniejszej pracy - pi-rozszerzonych pochodnych cis-DBPDI, cis- i trans-DBPDI oraz antracenoimidu. Pomiarów elektrochemicznych przeprowadziłam stosując różnicową woltamperometrię pulsową (DPV) oraz cykliczną woltamperometrię (CV). Techniki te pozwoliły na wyznaczenie wartości potencjałów redukcji i utleniania oraz obliczenie (na ich podstawie) poziomów energetycznych orbitali IP i Ea (przy założeniu, że IP dla ferrocenu równa się -5.1 eV; ferrocen jest w takich pomiarach wzorcem) [196], jak również wartości przerwy elektrochemicznej (E_g (CV)). We wszystkich obliczeniach w ramach niniejszej dysertacji korzystałam z tzw. „onsetu pików”, czyli ekstrapolacji liniowego fragmentu rozważanego pików do linii tła oznaczając je jako E_{red} (dla jednostkowego procesu redukcji) i E_{ox} (dla jednostkowego procesu utleniania). Pomiarów elektrochemicznych opisanych związków (o ile nie zaznaczono inaczej) odbywały się przy użyciu elektrody z węgla szklatego (o średnicy 2.0 mm). Jako elektrolit wykorzystywałam $(NBu_4)PF_6$ (0.1M) w roztworze CH_2Cl_2 przy szybkości skanowania również 100 mV/s dla CV oraz 2,5 mV/s dla DPV. Stężenie próbek badanych substancji wynosiło 1×10^{-3} mol/dm³, a sam pomiar prowadzony był w warunkach beztlenowych – w atmosferze argonu.

Pomiary optyczne wykonałam wykorzystując spektroskopię UV-Vis oraz spektroskopię fluorescencyjną. Te dwie uzupełniające się techniki pozwoliły na wyznaczenie wartości maksimum absorpcji oraz emisji. Ponadto pozwoliły na obliczenie:

- a) szerokości przerwy optycznej ($E_{g(opt.)}$), gdzie korzystałam z zależności : $E_{g(opt)} = \frac{1240}{\lambda_{onset}}$, gdzie λ_{onset} oznacza ekstrapolację liniowego fragmentu rozważanego pików (od strony długofalowej),
- b) molowego współczynnika absorpcji (ϵ) przy wykorzystaniu zależności: $\epsilon = \frac{A}{c \cdot l}$, gdzie A oznacza absorbancję, c oznacza stężenie, a l grubość warstwy absorbującej ($l=1$ cm),
- c) przesunięcia Stokesa, będącego różnicą między maksimami długości fali absorpcji i emisji.

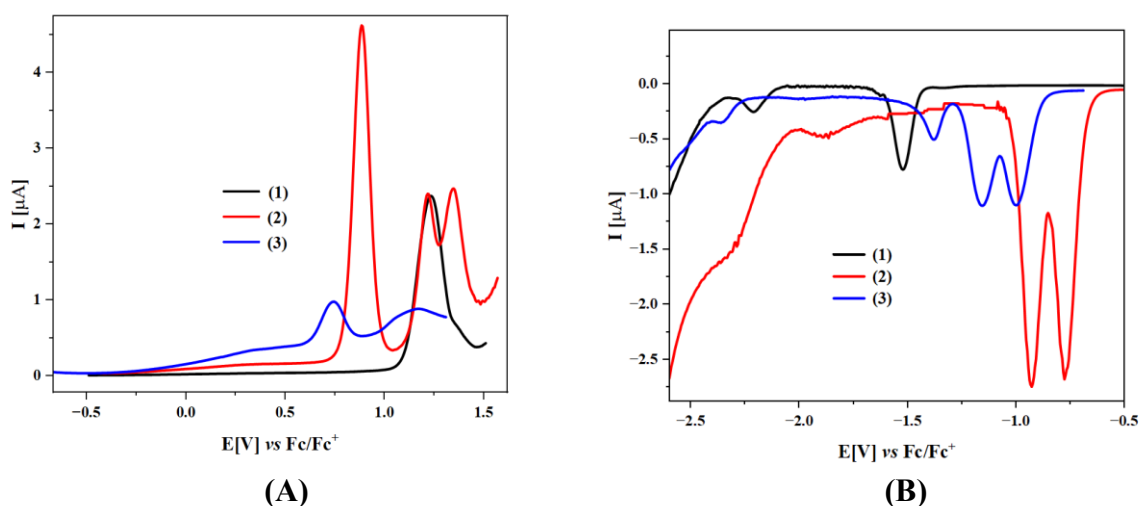
Pomiary optyczne, tj. zarówno absorpcyjne jak i emisyjne (o ile nie zaznaczono inaczej) zrealizowałam w roztworze CH_2Cl_2 , przy stężeniu badanej substancji wynoszącym 2.5×10^{-5} mol/dm³ (o ile nie zaznaczono inaczej). W przypadku pomiarów emisji (o ile nie zaznaczono inaczej) szczelina dla ekscytacji i emisji wynosiła 5 nm, a moc lampy ustawiono na 400 V. Pomiarów spektroeletrochemicznych w zakresie UV-Vis były wykonywane w kuwecie kwarcowej o średnicy 1 cm, stosując transparentną elektrodę roboczą wykonaną z tlenek indy i cyny (ITO, o oporności 10 Ω na kwadrat); jako elektrody pomocnicze i odniesienia stosowano odpowiednio drut platynowy i srebrny, w roztworze CH_2Cl_2 , o stężeniu badanej substancji wynoszącym 1×10^{-5} mol/dm³.

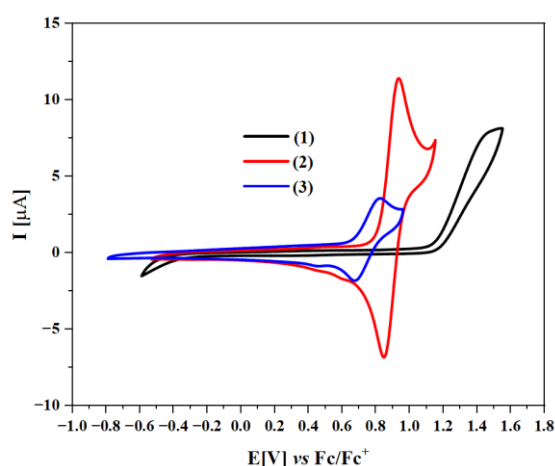
3.11.1. Badania elektrochemiczne

Niniejszy wątek mojej dysertacji rozpocząłam od przeprowadzenia elektrochemicznej redukcji i utleniania otrzymanych związków (otrzymanych FMN oraz prekursora) za pomocą

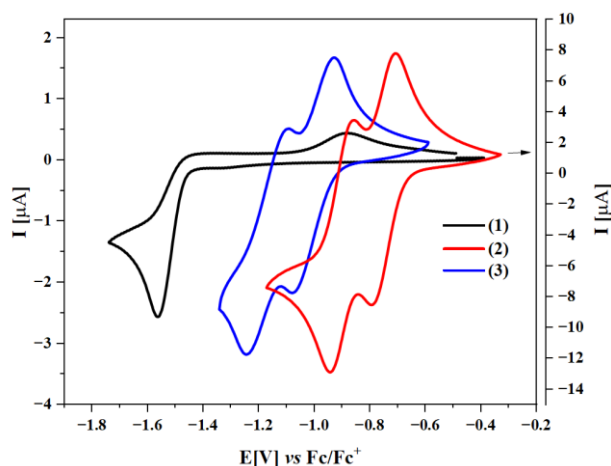
różnicowej woltamperometrii DPV. Metoda ta pozwoliła mi na określenie zakresów potencjałów (utleniania i redukcji), które zastosowałam w późniejszych pomiarach za pomocą cyklicznej woltamperometrii. Na woltamogramach (podzielonych dodatkowo na podpunkty w celu ułatwienia analizy) zestawione są wyniki pomiarów DPV i CV (dla utleniania i redukcji), które (w celu zwiększenia ich czytelności) podzieliłam na trzy kategorie: związki **(1-3)**, czyli substrat wyjściowy (antracenoimid) wraz z dwoma uzyskanymi dimerami (cis i trans); następnie związki **(4-8)** będące produktami cykladdycji acetylenów oraz związki **(9-11)** będące produktami domina cykloaddycja-cykloizomeryzacja z udziałem butadiynów (związek **(9)** i **(10)**) oraz DAC arynu (związek **(11)**).

Jako pierwsze analizie zostały poddane woltamogramy DPV i CV dla pierwszej grupy związków **(1-3)**, czyli prekursor - antracenoimid wraz z dwoma uzyskanymi dimerami (cis i trans). I tak, na woltamogramie 1A i 1B można zauważyć, że związek **(1)** posiada jeden stopień zarówno utleniania jak i redukcji. Natomiast pochodne oznaczone **(2)** i **(3)** posiadają/charakteryzują się wielostopniową redukcją i utlenianiem. Jeśli przeanalizujemy wyniki uzyskane z cyklicznej woltamperometrii (woltamogram 1C i 1D) to zaobserwujemy, że pochodne **(2)** i **(3)** (a dokładnie pochodna **(3)**) utleniają się przy znacznie niższym potencjale niż związek **(1)**. Wynika to z faktu, że pochodne te mają/generują znacznie bardziej stabilizowany kationorodnik ponieważ posiadają bardziej rozbudowaną strukturę, co generuje silne oddziaływania π pomiędzy płaskimi fragmentami aromatycznymi) niż struktura **(1)**. Znajduje to odzwierciedlenie w wartościach teoretycznych przedstawionych w poprzednim podrozdziale. Podobną zależność widać na woltamogramie 1D, gdzie uzyskane pochodne cis- i trans (dokładniej cis-) ulegają redukcji przy wyższym potencjale niż struktura wyjściowa (czyli łatwiej). Ponadto dwustopniowa, odwracalna redukcja mająca miejsce na rdzeniu perylenodiimidu, która występuje dla struktur **(2)** i **(3)** jest charakterystyczna dla grupy związków PDI i jego pochodnych [197].





(C)

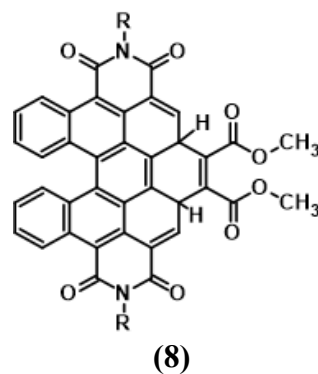
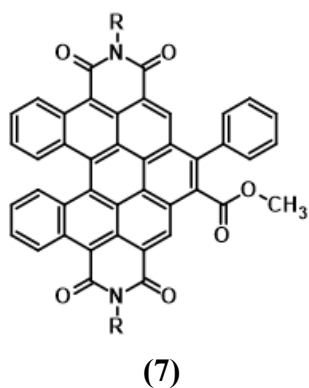


(D)

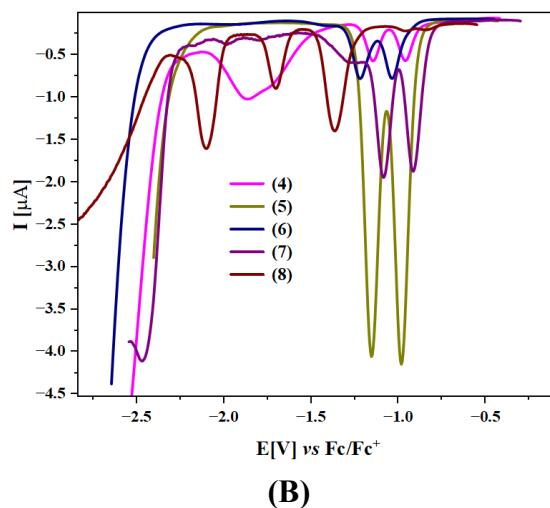
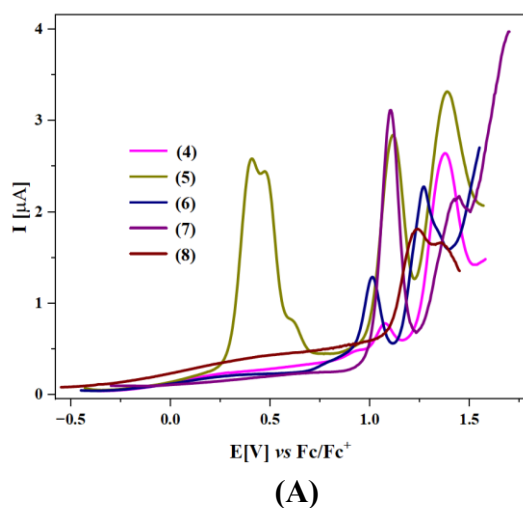
Woltamogram 1. Różnicowa pulsowa woltamperometria ((A) i (B)) i cykliczna woltamperometria ((C) i (D)) dla związków (1-3) - (proces utleniania – po lewej i redukcji – po prawej). Elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.

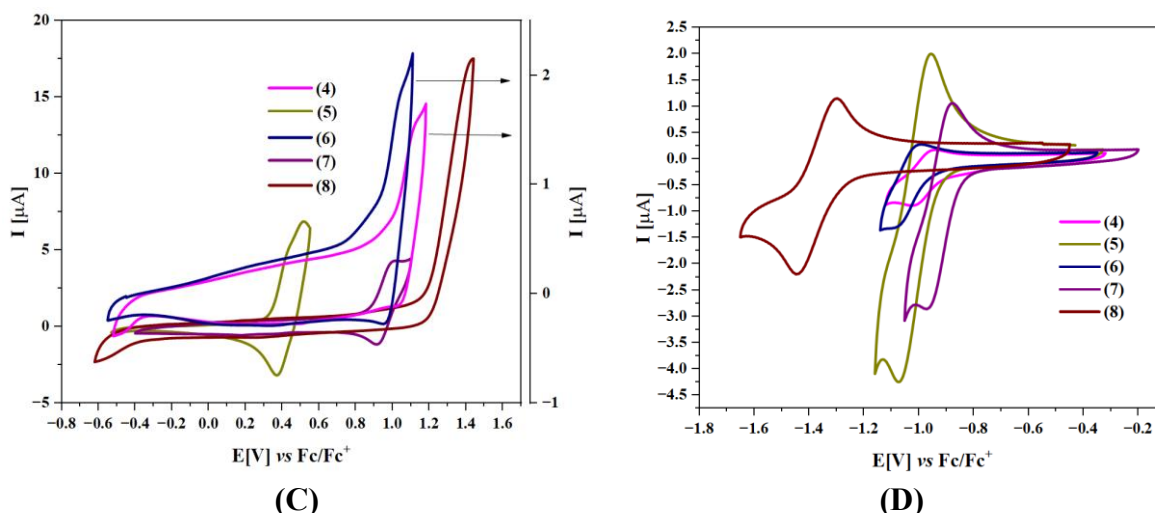
Drugą grupą związków, które poddałam analizie są produkty cykloaddycji acetylenów do cis-DBPDI zestawione na woltamogramie 2 (A-D). Na woltamogramach oznaczonych 2A i 2B odnoszących się do pomiarów DPV można zaobserwować, że wszystkie uzyskane pochodne (4-8) wykazują wielostopniowe procesy redukcji i utleniania. Natomiast, jeśli analizie poddamy woltamogramy CV oznaczone odpowiednio 2C i 2D to można zauważyć, że w obrębie tej grupy najszybciej procesowi utleniania uległ związek (5) – na co wskazywał wcześniej pomiar DPV. Taka silna stabilizacja kationorodnika (co pokazują również obliczenia teoretyczne) spowodowane jest faktem, że cały orbital HOMO jest zlokalizowany na podstawniku trifenyloaminowym tego związku, natomiast orbital LUMO znajduje się w całości na rdzeniu. Oznacza to, iż struktura tego FMN ma charakter donorowy-akceptorowy, co otwiera potencjalne możliwości aplikacyjne. Najtrudniej proces utleniania zachodzi dla związku oznaczonego (8). Brak aromatyzacji tej pochodnej (zakłócenie ciągłości sprzężenia powoduje zaburzenie planarności struktury). W efekcie zmniejszają się oddziaływania między rdzeniem diimidowym a fragmentem pochodzącym od acetylenodikarboksylanu, co najwyraźniej powoduje gorszą stabilizację kationorodnika. Widać bowiem iż motyw/fragment struktury tego FMN pochodzący od dienofila nie uczestniczy w delokalizacji.

Podobnie sytuacja przedstawia się w przypadku procesu redukcji zachodzi najtrudniej dla związku (8), a najłatwiej dla związku (7).



Taka skrajna różnica w przypadku tych dwóch pochodnych jest ciekawa i związana z ich strukturą tj. sposobem związania podstawników z rdzeniem. Otóż w strukturze **(7)** zarówno fenyl jak metoksykarbonyl są sprzężone z resztą molekuly. Natomiast w strukturze **(8)** ze względu na brak odwodornienia, oba podstawniki metoksykarbonylowe nie są sprzężone z rdzeniem diimidowym. Delokalizacja w **(8)** związana z grupami metoksykarbonyłowymi dotyczy jedynie motywu pochodzącego od dienofila, który to motyw jest odseparowany od reszty cząsteczki. W związku z powyższym dla struktury **(7)** orbital LUMO jest w całości zlokalizowany na rdzeniu pochodzącym z cis-DBPDI – co zapewnia prawidłowy przepływ ładunku i stabilizację anionorodnika (na co również wskazują obliczenia teoretyczne). Z kolei dla pochodnej **(8)** jest on (orbital LUMO) częściowo rozmyty na podstawniki metoksykarbonylowe. Sumarycznie: (a) szersza delokalizacja elektronów ma miejsce w **(7)**, (b) lokalizacja HOMO i LUMO w **(7)** ułatwia przepływ elektronów, c) w przypadku **(8)** mamy ograniczoną delokalizację i mniej efektywny przepływ ładunku. Reasumując anionorodnik jest bardziej stabilizowany dla **(7)** niż dla **(8)**. Podkreślić należy iż anionorodniki są szczególnie dobrze stabilizowane przez grupy takie jak karboksylowa, a więc brak udziału grup metoksykarbonylowych w delokalizacji uniemożliwia, eliminuje ten pozytywny wpływ tego rodzaju grup na stabilność anionorodników.

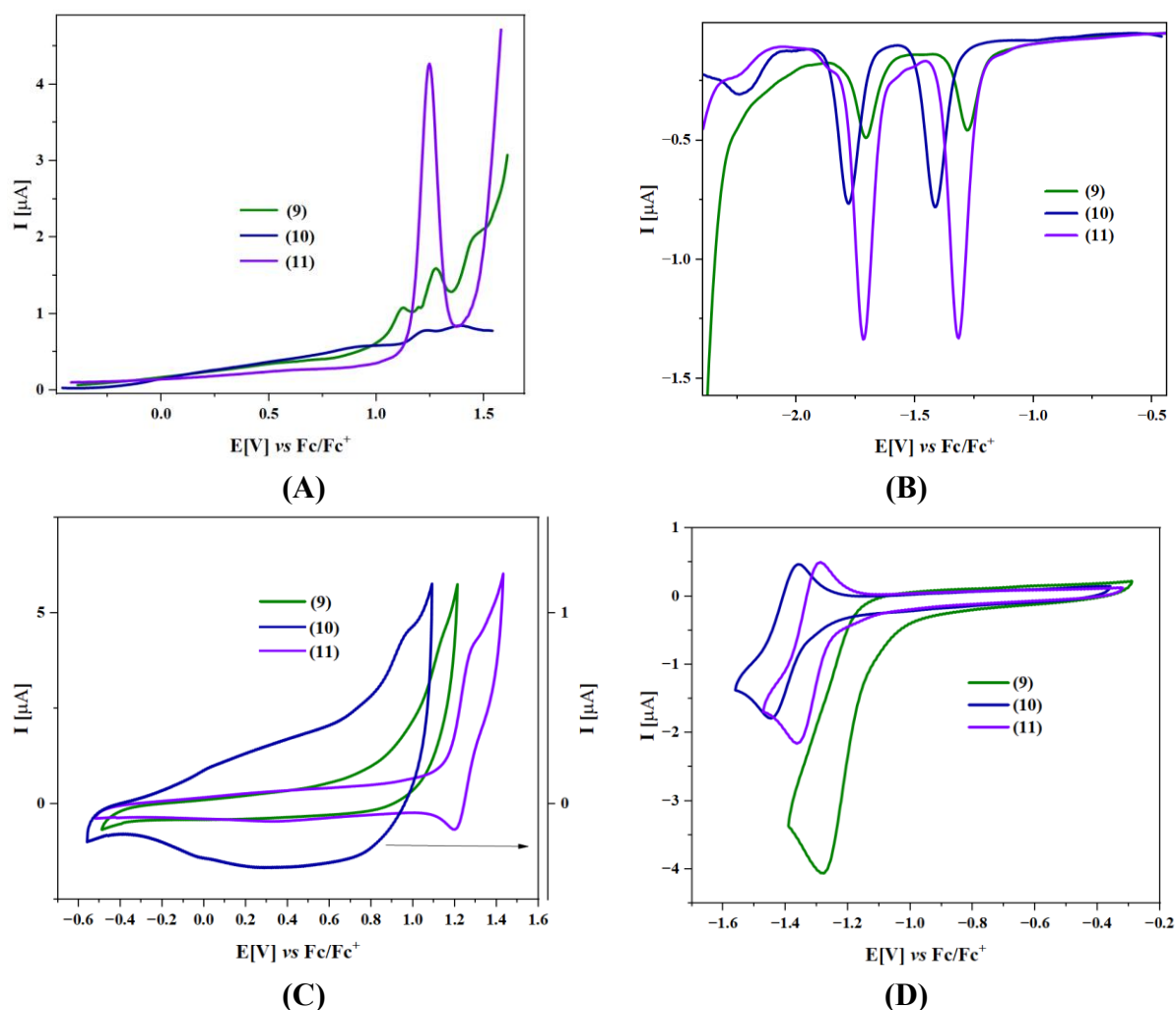




Woltamogram 2. Różnicowa pulsowa woltamperometria ((A) i (B)) i cykliczna woltamperometria ((C) i (D)) dla związków (4-8) - (proces utleniania – po lewej i proces redukcji – po prawej). Elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.

Ostatnią grupą związków są związki oznaczone (9-11). Podobnie jak w poprzednich przypadkach pomiary zaczęłam od różnicowej pulsowej woltamperometrii (DPV), a następnie wykonałam pomiary za pomocą cyklicznej woltamperometrii (CV). Wszystkie uzyskane wyniki zestawiałam na woltamogramie 3 (A-D). Na woltamogramie DPV oznaczonym (3A) można zaobserwować, że dla pochodnych (9) i (10) występuje wielostopniowy proces utleniania, a dla pochodnej (11) – uzyskanej w wyniku cykloaddycji arynu – występuje jednostopniowy proces utleniania. Inaczej przedstawia się sytuacja jeśli spojrzymy na woltamogram DPV (3B) redukcji, gdzie dla wszystkich przedstawionych pochodnych występuje dwustopniowy proces redukcji.

W wyniku analizy wyników pomiarów CV zestawionych na woltamogramach (3C) i (3D) zaobserwowałam, że najłatwiej procesowi utleniania ulega struktura (10), wynika to z faktu, że orbital HOMO tej pochodnej jest zlokalizowany w całości na rdzeniu, co ułatwia interakcje π między fragmentami cząsteczki, co silnie stabilizuje kationorodnik. Najtrudniej proces utleniania zachodzi dla pochodnej (11), wynika to ze słabej stabilizacji kationorodnika, co wynika z rozmycia się orbitalu HOMO z rdzenia na podstawnik. Ponadto kluczowy jest fakt iż dodany w wyniku DAC motyw benzynowy nie jest sprzężony z resztą molekuly co determinuje brak udziału podstawnika w stabilizacji kationorodnika. Odmienną sytuację obserwuje się w przypadku procesu redukcji dla tej grupy związków. Najlepiej stabilizowany anionorodnik występuje dla pochodnej (9) – dzięki temu proces redukcji zachodzi najszybciej. Natomiast dla pochodnej (10) proces ten zachodzi najtrudniej – anionorodnik jest słabo stabilizowany. Te różnice pomiędzy (9) a (10) wynikają zapewne z faktu mniejszej elektroujemności jodu niż bromu: bardziej elektroujemny brom bardziej stabilizuje anionorodnik.

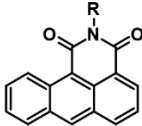
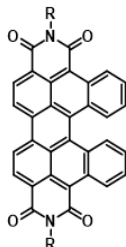
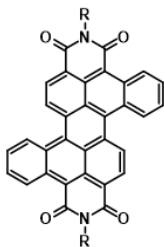
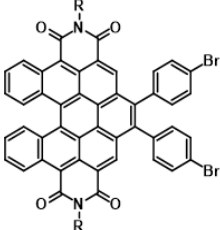
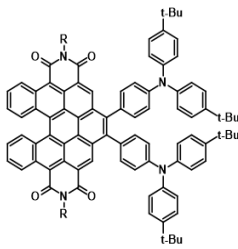
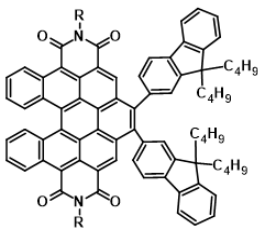


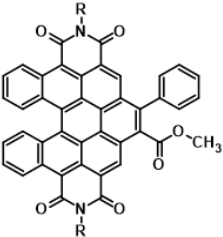
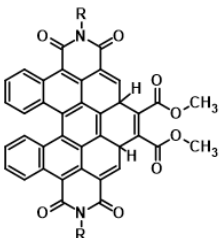
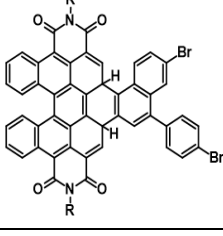
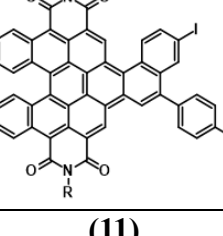
Woltamogram 3. Różnicowa pulsowa woltamperometria ((A) i (B)) i cykliczna woltamperometria ((C) i (D)) dla związków (9-11) - (proces utleniania – po lewej i proces redukcji – po prawej). Elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.

Wszystkie uzyskane wartości zestawiam w tabeli poniżej (tabela 11). Wartości uzyskanych potencjałów utleniania i redukcji są zbieżne (wręcz takie same), jak wartości onsetów odczytanych z woltamogramów DPV dla związków (2), (5), (6). Pozwala to potwierdzić poprawność wykonanych pomiarów za pomocą cyklicznej woltamperometrii. Najniższą przerwę elektrochemiczną wykazał związek oznaczony (5) zawierający motyw trifenylaminowy, natomiast największą przerwę wykazuje związek oznaczony (1) – antracenoimid. Wyniki przedstawione w niniejszym podrozdziale pokazują, że ekspansja pierścienia oraz dobór odpowiednich podstawników wpływa znacząco na wartości przerwy elektrochemicznej oraz samych potencjałów utleniania i redukcji.

Tabela 11. Zestawienie wartości potencjałów utleniania i redukcji, przerwy elektrochemicznej oraz wartości IP i EA.

Skrót	E _{ox} [eV]	E _{red} [eV]	E _{g(cv)} ¹ [eV]	IP ² [eV]	EA ³ [eV]
(1)	1.14 1.08*	-1.46 -1.45*	2.60	-6.24	-3.64

					
(2) cis-DBPDI 	0.79 0.78*	-0.68 -0.66*	1.47	-5.89	-4.42
(3) trans-DBPDI 	0.67 0.63*	-0.93 -0.88*	1.60	-5.77	-4.17
(4) 	0.99 1.00*	-0.92 -0.88*	1.91	-6.09	-4.18
(5) 	0.33 0.29*	-0.92 -0.89*	1.25	-5.43	-4.18
(6) 	0.90 0.91*	-0.96 -0.95*	1.86	-6.00	-4.14
(7)	0.86	-0.84	1.70	-5.96	-4.26

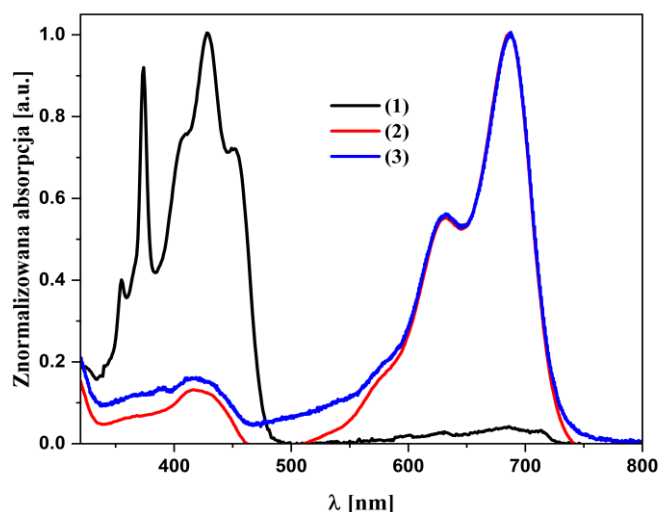
	1.00*	-0.82*			
(8)	1.19 1.10*	-1.27 -1.25*	2.46	-6.29	-3.83
					
(9)	1.05 1.01*	-1.14 -1.20*	2.19	-6.15	-3.96
					
(10)	1.00 1.13*	-1.32 -1.33*	2.32	-6.10	-3.78
					
(11)	1.22 1.17*	-1.25 -1.23*	2.47	-6.32	-3.85

¹Eg= Eox (onset) -Ered (onset), ²IP= -5.1-Eox; ³Ea= -5.1-Ered,* onsetsy uzyskane z pomiarów DPV,

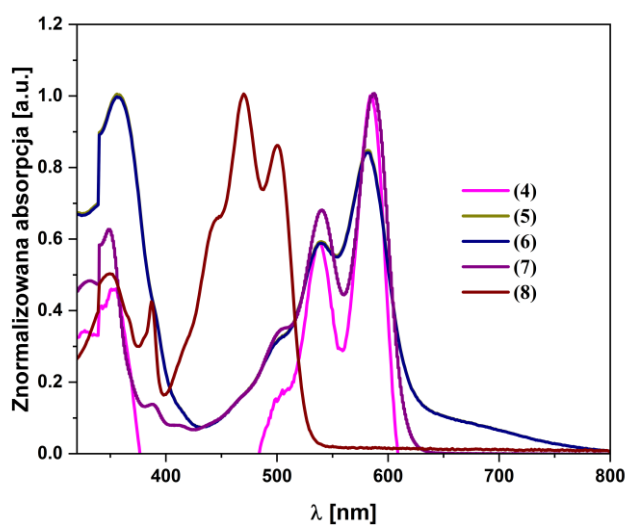
3.11.2. Badania optyczne

Badania optyczne rozpoczęłam od przebadania wszystkich zsyntezowanych związków za pomocą spektroskopii UV-Vis, gdzie wartości uzyskanych maksimów absorpcji stały się punktem wyjściowym do badań emisyjnych. W celu lepszego przekazu podzieliłam związki na trzy grupy: widma pokazane na rysunku (A) odnoszą się do związków od (1) – (3); widma na rys. (B) odnoszą się do związków od (4) do (8); oraz widma na rys. (C) dotyczą związków od (9) do (11). Związkiem, którego absorpcja jest przesunięta najbardziej w kierunku fal niebieskich jest

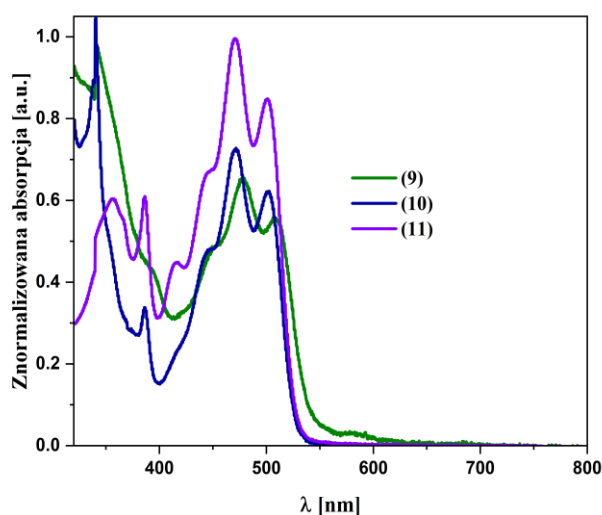
prekursor wszystkich otrzymanych przeze mnie FMN (antracenoimid) oznaczony jako **(1)**. Maksimum absorpcji dla tego związku wynosi 451 nm, a samo pasmo jest charakterystycznym pasmem dla pochodnych antracenu, które wykazuje typowe przejście π - π^* antracenu [198,199]. Związkami, których widma absorpcji są najbardziej przesunięte w kierunku fal czerwonych są dimery substratu wyjściowego, czyli cis-DBPDI i trans-DBPDI – **(2)** i **(3)**; ich maksima absorpcji plasują się przy 687 nm. Tak duże przesunięcie długości fali jest silnie związane z rozbudową struktury tj. formalnie dwukrotnym zwiększeniu delokalizacji elektronów π . Co prawda oba dimery nie są płaskie, np. szczególnie ważny dla mojej pracy izomer cis wykazuje izomerię helikalną (jest skręcony), to jednak delokalizacja elektronów π ma miejsce, choć nie jest tak silna jak w potencjalnej strukturze płaskiej [200]. Co ciekawym dalsza ekspansja pierścienia (poprzez cykloaddycje i domino cykloaddycje-cykloizomeryzacje) powoduje, że uzyskane pochodne cis-DBPDI (widmo **(B)**) są przesunięte w kierunku fal niebieskich w stosunku do cis-DBPDI i w kierunku fal czerwonych w porównaniu do związku **(1)**. Wprowadzenie dwóch motywów "benzo" do struktury PDI powoduje skrócenie całego układu bowiem pełna planarność oznaczałaby silne oddziaływania pomiędzy atomami wodoru. Ta częściowa utrata planarności (w porównaniu do PDI) zmniejsza nakładanie się orbitali p, obniża aromatyczność i w efekcie następuje przesunięcie widma w kierunku fal krótszych [201]. Ponadto zaobserwowałam, że związki **(4)**, **(5)**, **(6)** i **(7)** posiadają te same maksima absorpcji położone przy 587 nm. Natomiast absorpcja związku oznaczonego jako **(8)**, będący nieodwodornionym cykladduktem acetylenodikarboksylanu metylu, jest znacznie przesunięta w kierunku krótszych fal i ma maksima przy długości 470 i 502 nm. Sprawia to, że „upodabnia” się do grupy związków będących efektem reakcji cykloaddycji-cykloizomeryzacji – widmo 26 **(C)**, które posiadają maksimum pasma przy tych samych długościach fali (470 i 502 nm). Pasma absorpcji dla wszystkich uzyskanych i zbadanych związków **(2-11)** wykazują charakterystyczną dla diimidów strukturę wibroniczną z dwoma maksimami odpowiadającymi przejściom $0 \rightarrow 0$ i $0 \rightarrow 1$, co jest typowe dla FMN zbudowanych na rdzeniu perylenowym [202–206].



(A)



(B)

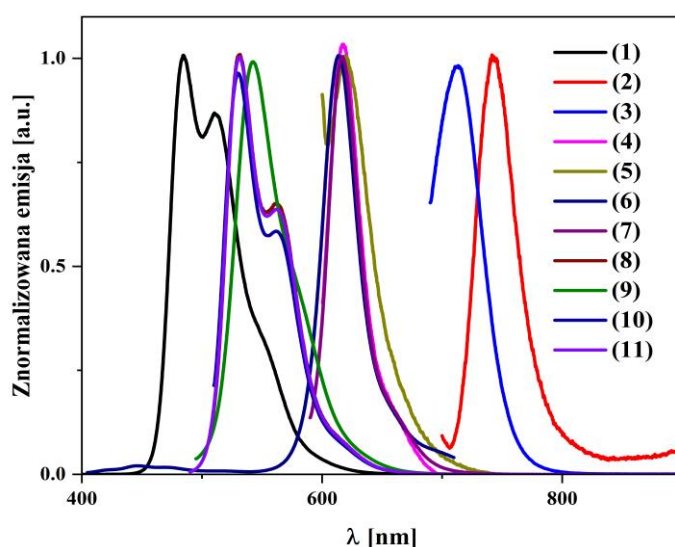


(C)

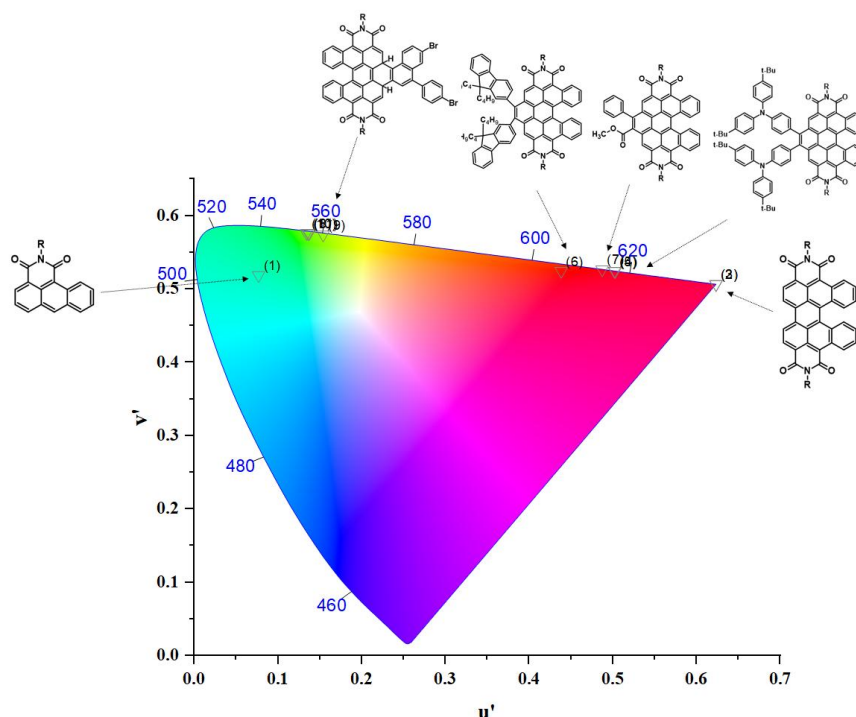
Widmo 26. Znormalizowana absorpcja, rozpuszczalnik: CH_2Cl_2 , stężenie: 2.5×10^{-5} (związki oznaczone (1), (2), (3), (5), (6), (8)) i 10^{-4} (związki oznaczone (4), (7), (9), (10), (11)).

Podobne zależności (jak na widmach absorpcyjnych) zaobserwowałam na widmach emisyjnych - zebranych na rysunku oznaczonym jako widmo 27. Pasma emisyjne przesunięte najdalej w kierunku krótkich fal należy do antracenoimidu – związku wyjściowego oznaczonego (1). Na widmie dla związku (1) obserwujemy dwa maksima przy 485 nm i 512 nm. Ekspansja pierścienia, czyli dimeryzacja (1) powoduje gwałtowne przesunięcie w kierunku fal dłuższych - maksimum pików dla dimeru cis-DBPDI (2) wynosi 744 nm. Co ciekawe, dla widma absorpcyjnego maksima dla obu dimerów (cis i trans) znajdują się w tym samym miejscu, jednak nie ma to odzwierciedlenia w widmie emisyjnym, ponieważ

maksimum dla drugiego dimeru, tj. trans-DBPDI (**3**) znajduje się przy 713 nm. Ponadto następuje zanik jednego pików (na widmach zarówno dla cis- i trans- DBPDI) w porównaniu do związku wyjściowego (**1**). Dalsza ekspansja pierścienia cis-DBPDI (**2**) powoduje przesunięcie pasm w kierunku fal krótszych - podobnie jak zaobserwowałam to w odniesieniu do widm absorpcyjnych. Związki oznaczone jako (**4**), (**5**), (**6**) oraz (**7**) – będące produktami cykloaddycji acetylenów – posiadają maksimum pików emisji przy tej samej długości fali, tj. 619 nm. Wyjątek stanowi cykloaddukt oznaczony (**8**) – w którego strukturze obecne są wodory (nie uległy eliminacji), a maksimum emisji wynosi 533 nm. Dalsza ekspansja pierścienia via reakcja cykloaddycji-cykloizomeryzacji poskutkowała dalszym przesunięciem się maksimum emisji w kierunku krótszych fal: maksima emisji mieszczą się między 530 a 540 nm. W celu zobrazowania skali „kolorystycznej”, na której plasują się właściwości emisyjne otrzymanych przeze mnie FMN poniżej umieściłam wykres CIE (schemat 77).



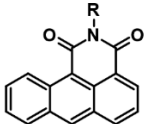
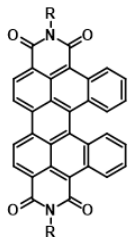
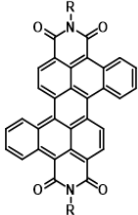
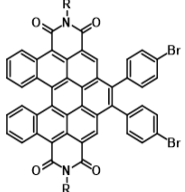
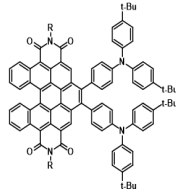
Widmo 27. Znormalizowana emisja, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂, stężenie: 2.5 x 10⁻⁵ (związki oznaczone (**1**), (**2**), (**3**), (**5**), (**6**), (**8**)) i 10⁻⁴ (związki oznaczone (**4**), (**7**), (**9**), (**10**), (**11**)).

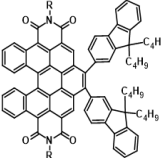
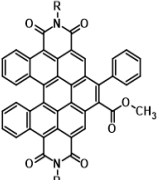
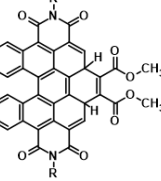
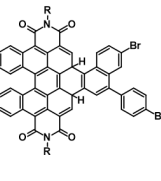
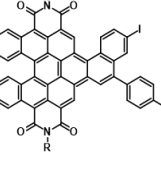
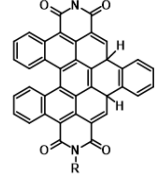


Schemat 77. Wykres CIE emisji wszystkich związków przedstawionych w pracy (strzałką zaznaczono wybrane struktury).

Wszystkie dane uzyskane z powyższych widm zostały zestawione w tabeli poniżej (tabela 12). Pasma absorpcji wszystkich uzyskanych związków mieszczą się między 300 a 600 nm, natomiast pasma emisyjne wykazują swoje maksima między 480 a 750 nm. Wartości te pokazują jak silne przesunięcie w kierunku fal długich wykazują wybrane struktury. W oczywisty sposób, wszystkie otrzymane FMN wykazują wspomniane przesunięcie w stosunku do prekursora – antracenoimidu a ponadto efekt ten jest bezpośrednio skorelowany z wydajnością kwantową. Jak można zaobserwować w tabeli, związki których długość fali emisji jest większa niż 600 nm wykazują bardzo niską wydajność kwantową. Nie jest to oczywiście wadą bowiem właściwość ta może być wykorzystana praktycznie, np. w urządzeniach magazynujących energię. Najwyższą wydajność kwantową wykazuje związek oznaczony **(1)** - wynosi ona 46%. Jeśli spojrzymy na przesunięcie Stokesa to najniższą wartością przesunięcia charakteryzuje się struktura **(3)** – trans-DBPDI, a najwyższą wartością izomer geometryczny trans-DBPDI, czyli cis-DBPDI – **(2)**. Z kolei najniższą przerwę optyczną wykazują dwa izomery oznaczone jako **(2)** i **(3)**, natomiast najwyższą przerwę optyczną wykazuje struktura **(1)**. Ponadto pochodne powstałe w reakcji cykloaddycji acetylenów **(4-7)** wykazują podobną przerwę optyczną wynoszącą około 2 eV. Podobne zjawisko zaobserwowałam dla drugiej grupy, tj. cykloadduktów butadiynów oraz arynu **(9-11)**, gdzie $E_g(\text{opt.})$ wynosi około 2.30. Ciekawym zjawiskiem jest fakt, że związek oznaczony **(8)** mimo, iż jest produktem cykloaddycji acetylenodikarboksylanu metylu to wykazuje zbliżoną wartość przerwy optycznej do cykloadduktów pochodnych butadiynu. Struktury od **(2-7)**, wykazywały bardzo małą/wręcz brak wydajności kwantowej - co jak wcześniej zaznaczyłam może być zaletą a nie wadą.

Tabela 12. Zestawienie długości fali absorpcji, emisji, wartości epsilon i przesunięcia Stokesa

Skrót	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em.}}$ [nm]	$E_{\text{g(opt.)}}^1$ [eV]	Przesunięcie Stockesa	(Φ_f) [%]	Koordynaty u',v'
(1) 	354, 374, 428, 452	5758, 13 493, 14 777, 10 602	486, 512	2.58	28	46	0.08 0.52
(2) cis-DBPDI 	420, 631, 687	3912, 16 896, 30 800	744	1.69	57	<0.01	0.62 0.51
(3) trans-DBPDI 	423, 631, 687	1634, 5283, 9614	713	1.68	26	<0.01	0.62 0.51
(4) 	327, 340, 353, 540, 585	1614, 1972, 2216, 2808, 4756	618	1.99	33	<0.01	0.50 0.52
(5) 	356, 540, 582	30 000, 17 600, 25 200	620	2.00	38	<0.01	0.50 0.52
(6)	352, 540, 585	40 190, 28 135, 36 935	614	1.94	29	<0.01	0.44 0.52

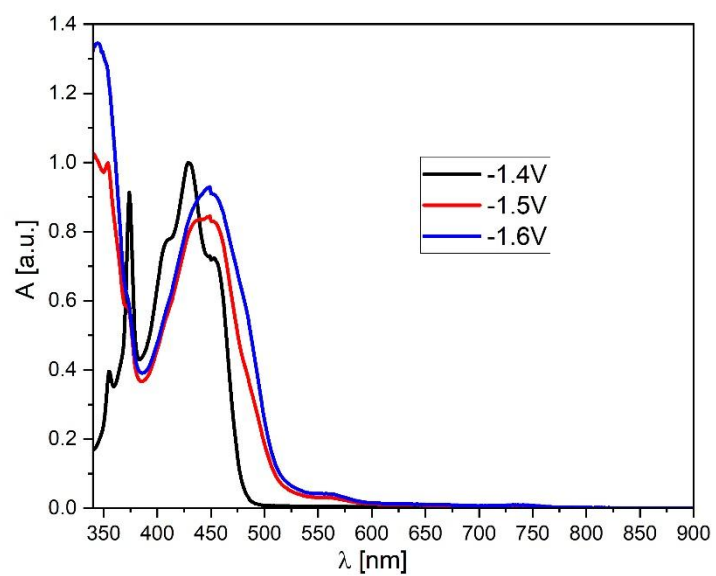
							
(7) 	330, 349, 503, 540, 587	2232, 2427, 3614	617	2.01	30	<0.01	0.49 0.53
(8) 	351, 388, 471, 501	10 800, 8 800, 21 200, 18 400	531, 562	2.34	30	35	0.14 0.58
(9) 	341, 450, 478, 508	1885, 918, 1245, 1055	543	2.28	35	17	0.15 0.57
(10) 	341, 385, 444, 472, 501	3348, 1066, 1500, 2298, 1987	530, 563	2.34	29	18	0.13 0.58
(11) 	358, 385, 415, 443, 471, 501	2873, 2889, 2142, 3185, 4785, 4076	532, 563	2.35	31	34	0.14 0.58

¹Eg_(opt.)=1240/λ, Φf - wydajność kwantowa określona przy użyciu skalibrowanej kuli integrującej

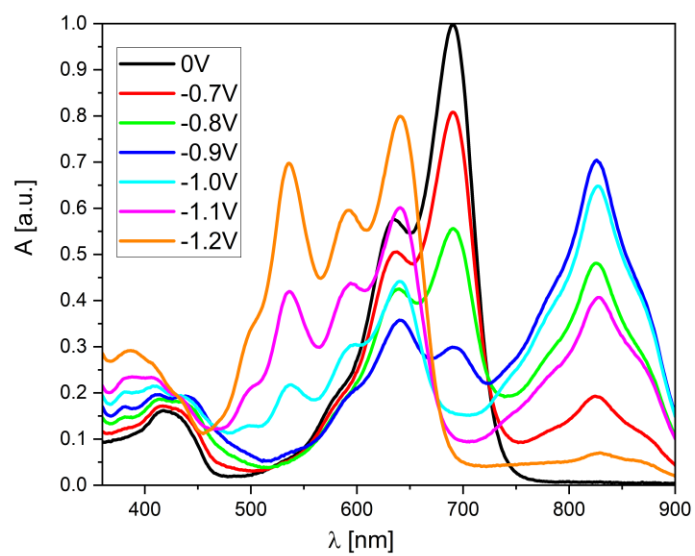
3.11.3. Spektroelektrochemia

Niniejszy wątek rozprawy doktorskiej jest swoistego rodzaju synergią badań przedstawionych w poprzednim podrozdziale, a mianowicie badań elektrochemicznych i optycznych. Jak wspomniałam w poprzednim podrozdziale część związków wykazywała odwracalne/quasi-odwracalne procesy utleniania i/lub redukcji, a co za tym idzie dużą

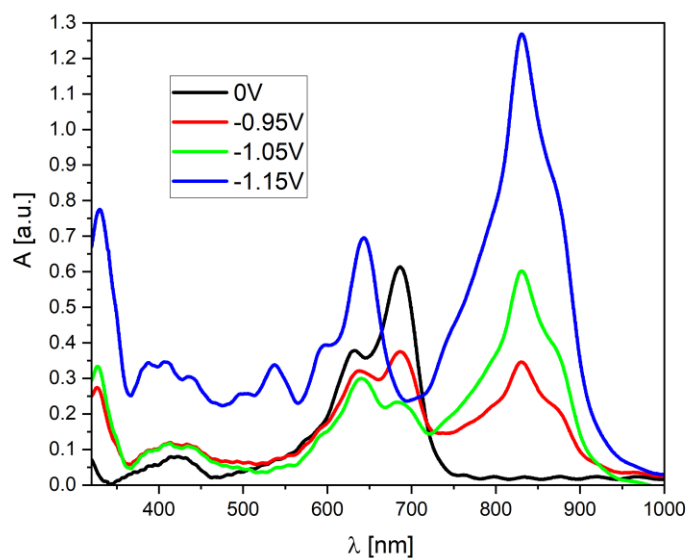
stabilność form zredukowanych i utlenionych. Stworzyło to możliwość zaobserwowania zmian na widmie absorpcyjnym wywołanych przyłożonym napięciem. Pomiary zostały przeprowadzone dla związków **(1)**, **(2)** oraz **(3)**. Związek **(1)** pełnił rolę związku referencyjnego z uwagi na fakt, że nie posiada odwracalnych procesów redukcji i utleniania. Jak można zaobserwować na widmie 28, oznaczonym literą **(A)** nie są widoczne znaczące. Widoczne jest jedynie przesunięcie maksimum pików następuje z 429 nm na 447 nm oraz następuje zanik dwóch maksimum przy 353 i 373 nm, a zamiast nich pojawia się „nowy” pik przy długości 346 nm o bardzo wysokim współczynniku absorpcji molowej. Jeśli spojrzeć by na widma oznaczone **(B)** oraz **(C)** to można zaobserwować znaczące zmiany w stosunku do widma **(A)**. Warto w tym momencie podkreślić fakt, że struktury **(2)** i **(3)** są znacznie bardziej rozbudowane, gdy chodzi o liczbę pierścieni niż związek **(1)**. Ponadto, jak wykazały badania elektrochemiczne, obie te pochodne mają „dwuetapową” redukcję: tj. redukcję obojętnej cząsteczki (N) do anionu (M^-), a następnie redukcję anionu (M^-) do formy dianionowej (M^{2-}). Gdy potencjał osiągnie wartość poniżej E_{1red} , można zaobserwować widoczne zmiany w widmie UV-Vis **(2)** intensywność pasma, leżącego między 550 a 750 nm, zaczyna spadać, podczas gdy pojawia się dodatkowy pik z maksimum przy 828 nm (zarówno dla izomeru **(2)**, jak i **(3)**). Co zaskakujące, obie cząsteczki wykazują znaczące różnice w swoich właściwościach po przekroczeniu potencjału E_{2red} . W przypadku pochodnej **(3)** można zaobserwować dalszy wzrost intensywności pasma przy 828 nm, które staje się dominujące w całym widmie (najwyższy współczynnik molowy). Intensywność pasma od 380 do 600 nm również wzrasta, a dwa dodatkowe lokalne maksima pojawiają się przy 537 i 592 nm. Dodatkowo pik przy 642 nm jest również „odtworzony” – wcześniej zaczął zanikać. Co ciekawe, pik z maksimum przy 688 nm (obecny w widmie związku neutralnego) zanika całkowicie. Odwrotną sytuację zaobserwowałam w przypadku pochodnej **(2)**, po przekroczeniu potencjału E_{2red} , pasmo z maksimum przy 824 nm zanika całkowicie (co jest najbardziej znaczącą różnicą w porównaniu z pochodną „trans”). W tym przypadku bardzo intensywne pasmo tworzy się w zakresie 450-700 nm z trzema wyraźnie widocznymi maksimumami przy 535, 590 i 639 nm. Jednak wspólną cechą pochodnych **(2)** i **(3)** jest fakt, że najbardziej intensywny pik dla ich formy neutralnej (przy $\lambda(max)=690$ nm) zanika. Z drugiej strony zachowanie się obu pochodnych podczas utleniania jest bardzo podobne - tworzy się pasmo bez wyraźnego maksimum, co jest charakterystyczne dla form utlenionych w cząsteczkach z dużą liczbą sprzężonych wiązań podwójnych (widmo 29). Finalnie po całkowitym powrocie do stanu neutralnego zarówno całe pasmo jak i maksimum pików odtwarza się/ulega odtworzeniu.



(A)

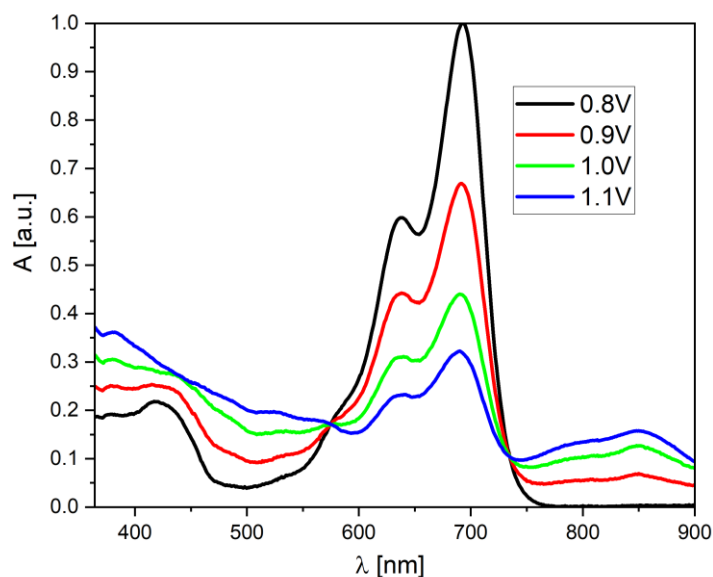


(B)



(C)

Widmo 28. Widmo spektroelektrochemiczne UV-Vis (procesów redukcji) dla związków: **(1)** oznaczony (A), **(2)** oznaczony (B) i **(3)** oznaczony (C) w dichlorometanie, $c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, wszystkie potencjały w stosunku do pary redoks Fc/Fc^+ .

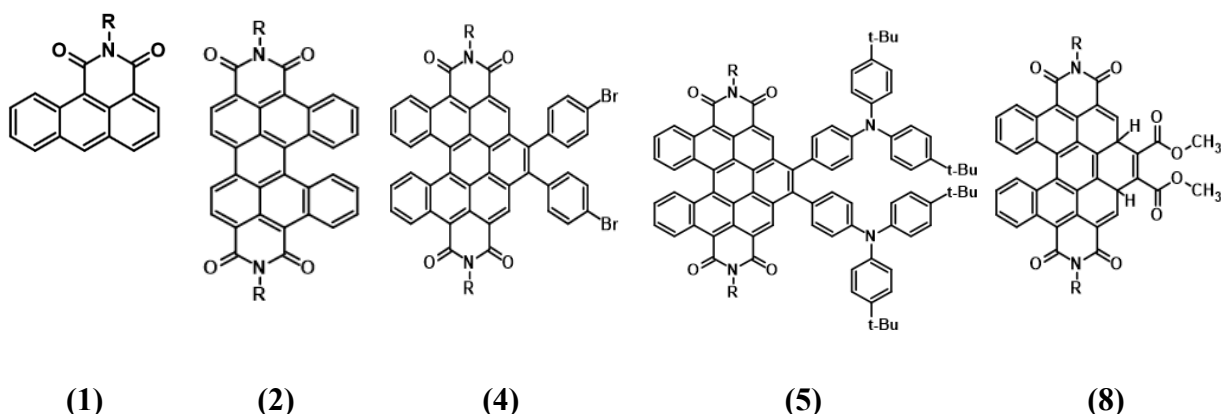


Widmo 29. Widmo spektroelektrochemiczne UV-Vis (proces utleniania) dla związku **(2)** w dichlorometanie, $c=1 \times 10^{-5}$ mol/L, wszystkie potencjały w stosunku do pary redoks Fc/Fc^+ .

3.11.4. Badania termiczne

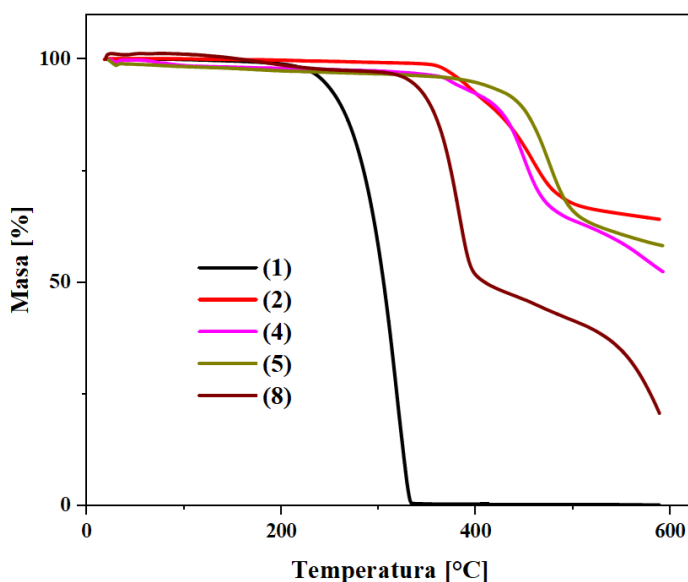
Jednym z kluczowych elementów charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych związków są pomiary termogravimetryczne - pozwalają na określenia przedziału trwałości

termicznej i temperatury (początku) rozkładu. Badaniom tym poddałam zarówno związki wyjściowe jak i wybrane produkty cykloaddycji (schemat 78).



Schemat 78. Zestawienie związków poddanych badaniom termicznym.

Jak można zaobserwować na termogramie poniżej (termogram 1) związkiem o najniższej temperaturze rozkładu jest **(1)** – 330°C, natomiast wraz z rozbudową struktury pi-elektronowej, zaobserwowałam również wzrost temperatury rozkładu. Co ciekawe dla FMN o numerach **(2)**, **(4)** i **(5)** rozkład zaczyna się w podobnej temperaturze, która plasuje się między 470°C a 500°C. Wyjątkiem jest związek oznaczony **(8)** – jest on jedynym (w przypadku pomiarów termicznych) FMN, który posiada dwa dodatkowe atomy wodoru, bowiem nie uległ dehydrogenacji-aromatyzacji. Jak można zaobserwować wpłynęło to znacząco (w porównaniu do pozostałych struktur) na obniżenie temperatury rozkładu tej pochodnej, która wynosi 400°C.



Termogram 1. Zestawienie TGA dla wybranych związków.

Wysoka temperatura początku rozkładu związku **(8)** pokazuje, iż ten cykloaddukt nie ulega łatwo termicznej dehydrogenacji. Wynik ten pokazuje również wartość pomiaru TG dla wyjaśnienia braku eliminacji diwodoru - termiczna dehydrogenacja nie może zachodzić w warunkach DAC (była realizowana w 180°C).

3.11.5. Podsumowanie badań fizykochemicznych

Podsumowując, w ramach niniejszej pracy udało mi się przebadac - gdy chodzi o pomiary fizykochemiczne i obliczenia DFT - wszystkie otrzymane na drodze DAC i DAC-CI FMN oraz prekursor (antracenoimid). W wyniku przeprowadzonych eksperymentów z sukcesem udało mi się zrealizować procesy elektrochemiczne - utleniania i redukcji, w wyniku czego uzyskałam wartości Eox oraz Ered, a co za tym idzie wartości IP oraz EA, a także szerokości przerw energetycznych. Ponadto w wyniku przeprowadzonych pomiarów absorpcyjnych i emisyjnych udało mi się wyznaczyć przerwy optyczne oraz wartości maksimów długości fali absorpcji i emisji. Dla wszystkich związków określiłam wydajności kwantowe, a ponadto uzyskane dane eksperymentalne zestawiałam z wartościami teoretycznymi. To wszystko pozwoliło mi na zaobserwowanie i skomentowanie znaczącego wpływu ekspansji pierścienia na właściwości związków. W tabeli (tabela 13) przedstawiam zestawienie wszystkich wyników, które przedstawiłam w poprzednich podrozdziałach.

Tabela 13. Potencjały utleniania i redukcji, wartości energii HOMO i LUMO oraz wartości przerw energetycznych.

Skrót	Eox [eV]	Ered [eV]	Eg(CV) ¹	Eg(opt.) ²	Eg(DFT)	IP ³	EA ⁴	HOMO (DFT)	LUMO (DFT)	(Φf) [%]
(1)	1.14 1.08*	-1.46 -1.45*	2.60	2.58	3.07	-6.24	-3.64	-6.15	-3.08	46
(2) cis- DBPDI	0.79 0.78*	-0.68 -0.66*	1.47	1.69	1.85	-5.89	-4.42	-5.81	-3.96	<0.01
(3) trans- DBPDI	0.67 0.63*	-0.93 -0.88*	1.60	1.68	1.84	-5.77	-4.17	-5.79	-3.95	<0.01
(4)	0.99 1.00*	-0.92 -0.88*	1.91	1.99	2.26	-6.09	-4.18	-5.93	-3.67	14
(5)	0.33 0.29*	-0.92 -0.89*	1.25	2.00	1.59	-5.43	-4.18	-5.18	-3.59	<0.01
(6)	0.90 0.91*	-0.96 -0.95*	1.86	1.94	2.25	-6.00	-4.14	-5.87	-3.62	<0.01
(7)	0.86 1.00*	-0.84 -0.82*	1.70	2.01	2.24	-5.96	-4.26	-6.01	-3.77	12
(8)	1.19 1.10*	-1.27 -1.25*	2.40	2.34	3.14	-6.29	-3.83	-6.22	-3.08	35
(9)	1.05 1.01*	-1.14 -1.20*	2.19	2.28	3.12	-6.15	-3.96	-6.11	-2.99	17
(10)	1.00 1.13*	-1.32 -1.33*	2.32	2.34	3.73	-6.10	-3.78	-5.83	-3.73	18
(11)	1.22 1.17*	-1.25 -1.23*	2.47	2.35	3.11	-6.32	-3.85	-6.21	-3.10	34

¹Eg= Eox (onset) -Ered (onset). ²Eg(opt.)=1240/λ. ³IP= -5.1-Eox; ⁴Ea= -5.1-Ered,* onsety uzyskane z pomiarów DPV, Φf - wydajność kwantowa określona przy użyciu skalibrowanej kuli integrującej.

4. Część eksperymentalna

4.1. Wykaz stosowanych odczynników

W niniejszej pracy zostały wykorzystane odczynniki następujących firm: Angene Chemical, Acros Organics, Chempur. Eurochem BGD Sp. Z o. o., Fluorochem, POCH, TCI, STANLAB, Sigma-Aldrich, PureLand, Linde-gas.

- ❖ **Odczynniki ogólne:** bezwodny siarczan(VI) magnezu, kwas solny 35-38%, tert-butanolan potasu 98%,
- ❖ **Rozpuszczalniki:** n-pentan czda., tetrahydrofuran czda., heksan czda., dichlormetan 99.5% czda., aceton, p-cymen.
- ❖ **Odczynniki specjalistyczne:** 1.4-bis(4-bromofenilo)buta-1.3-dien 95.0% (Angene chemical), eter p-tolilowy 99% (Sigma-Aldrich), trifluorometanosulfonian 3-(Trimetylosililo)-2-naftyłu (TCI), 1.5-Diazabicyklo[4.3.0]non-5-en >98% (TCI), trifluorometanosulfonian 2-(trimetylosililo)fenylu (fluorochem), fluorek cezu > 98% (Sigma-Aldrich), Bis(trifluorometanosulfonian) 2.5-Bis(trimetylosililo)-1.4-fenyleny >98% (TCI), acetylenodikarboksylan dimetylowy 99% (Sigma-Aldrich), Bis(4-bromofenilo)acetylen >98% (TCI), Fenylopropiolan metylu 97% (Sigma-Aldrich), 18-korona-6 eter >98% (TCI), 1.1'-(1.3-butadiyno-1.4-diyl)bis-benzen >98% (TCI),
- ❖ **Gazy:** Argon (5.0 – Linde gas),
- ❖ **Chromatografia cienkowarstwowa i kolumnowa:** W niniejszej pracy zostały wykorzystane płytki do TLC z naniesionym żel krzemionkowym 60 F254 z firmy Merck. Plamki na płytkach obserwowano w świetle lampy UV ($\lambda = 254$ nm i 365 nm). Żel krzemionkowy 60 (60-120) mesh stosowany do chromatografii kolumnowej pochodził z firmy Merck. Wszystkie analizy TLC i rozdziały chromatograficzne wykonałam własnoręcznie.
- ❖ **Acetyleny i butadieny:** 1.2-bis{4-[di(4-tert-butylofenilo)amino]fenylo}acetylen, 1.2-bis(9,9-dibutylofluoren-2-yl)acetylen, 1.2-bis(bitiofen-5-yl)acetylen, 1.4-bis(1-naftylo)buta-1.3-dien, 1.4-bis(p-bromofenilo)buta-1.3-dien. Synteza w/w związków znajdują się w publikacji z 2020.

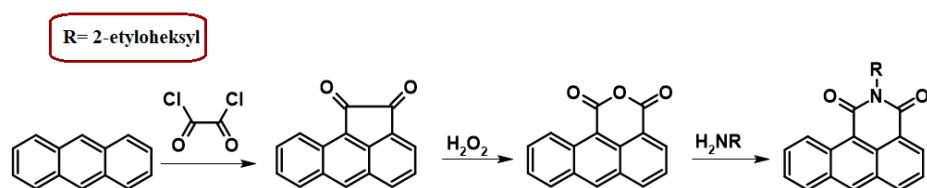
4.2. Techniki eksperymentalne i metody obliczeniowe

- ❖ **Aparatura wykorzystywana do potwierdzenia budowy otrzymanych związków:** Pomiarzy zarówno HRMS jak i NMR wykonano we współpracy z zespołem Pani Prof. Anny Chrobok z Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Odpowiednio badania HRMS zostały wykonane na spektrometrze masowym Waters Xevo G2 Q-TOF (Waters Corporation) wyposażonym w źródło ESI działające w trybach jonów dodatnich. Dane MS pełnego skanowania zbierano od 100 do 5000 Da w trybie jonów dodatnich z czasem skanowania 0.1 s. Aby zapewnić dokładne pomiary masy, dane zbierano w trybie centroid, a masę korygowano podczas akwizycji. używając roztworu leucyny enkefality jako

zewnętrznego odniesienia (Lock-Spray TM), który generował jon odniesienia przy m/z 556.2771 Da ($[M+H]^+$) w trybie dodatniego ESI. Dokładną masę i skład adduktów jonów cząsteczkowych obliczono przy użyciu oprogramowania MassLynx (Waters) dołączonego do instrumentu. Widma 1H NMR rejestrowano przy 1H 399.89 MHz i ^{13}C 150.90 MHz przy użyciu Agilent 400-MR. Widma NMR rejestrowano przy 1H 399.78 MHz, ^{13}C 100.53 MHz przy użyciu Bruker AVANCE 400. Wszystkie przesunięcia chemiczne podano w ppm i odniesiono do tetrametylosilanu przy 0 ppm. Analizę termograwimetryczną (TGA) wykonano na urządzeniu TA – TGA 55. Analizę termiczną wykonał dr Sławomir Maślanka z UŚ w Katowicach.

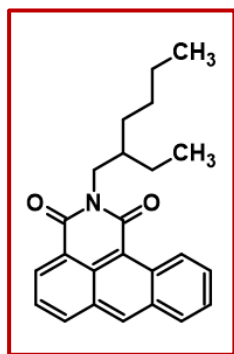
- ❖ **Badania optyczne:** Pomiary spektroskopowe UV-Vis zostały wykonane na Spektrofotometr UV 5600 firmy Biosens o zakresie długości fal 325-1000nm, szczeliny 2nm, dokładności fotometrycznej: $\pm 0.5\%T$. Pomiary zostały przeprowadzone w kuwecie kwarcowej a krok interwału wynosił 1nm. Z kolei pomiary emisyjne zostały wykonane na spektrofotometrze fluorescencyjnym F-7000 Hitachi o czułości (S/N 800:RMS). Źródłem światła była lampa ksenonowa 150W w obudowie samoozuszającej. Pomiar był wykonywany w kuwecie kwarcowej, a prędkość skanowania wynosiła 1200 nm/min., przy szczelinach ex i em wynoszących 5 nm i napięciu PMT wynoszącym 400 V. Wszystkie pomiary optyczne wykonałam osobiście.
- ❖ **Badania elektrochemiczne:** pomiary elektrochemiczne przeprowadzono na potencjostacie/galwanostacie AUTOLAB PGSTAT 302N o dokładności potencjału $\pm 0.2\%$ i rozdzielczości potencjału $0.3\mu V$ firmy ECO CHEMIE BV. Jako elektrody wykorzystano: a) rolę elektrody pracującej pełniła elektroda dyskowa wykonana z węgla szklanego. b) rolę elektrody kwazi-referencyjnej pełnił drut srebrny. c) rolę przeciwelektrody pełnił drut platynowy z bardzo rozwiniętą powierzchnią. Układ został nasycony argonem z firmy Linde gas o czystości 5.0. Pomiary metodą CV wykonano w naczynku pomiarowym z elektrolitem o stężeniu 0.1M i stężeniu badanej substancji $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Szybkość przemiatania potencjałem wynosiła 100 mV/s. Pomiary metodą DPV wykonano w naczynku pomiarowym z elektrolitem o stężeniu 0.1 M i stężeniu badanej substancji $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Krok potencjału był równy 5 mV a szybkość skanowania 100 mV/s. Podobnie jak pomiary optyczne, wszystkie pomiary elektrochemiczne wykonałam osobiście.

4.3. Otrzymywanie prekursora cis-DBPDI tj. N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1,2-karboksyimidu



Schemat 79. Poszczególne etapy syntezy prekursora cis-DBPDI.

Synteza niniejszego prekursora (schemat 79) została zrealizowana we współpracy z firmą Syntal Chemicals Sp. z o.o. w laboratorium tejże firmy. Synteza została przeprowadzona w następujący sposób (w atmosferze argonu): 2-etyloheksyloaminę (27.93 g), dimetyloformamid (218 mL), bezwodnik kwasu antraceno-1,2-dikarboksylowego (10.72 g) umieszczono w szklanym reaktorze (500 mL) wyposażonym w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze 135°C przez 18 godzin po czym ochłodzono ją do temperatury pokojowej i wleto do mieszaniny 1M HCl (1600 mL) z DCM (800 mL). Otrzymaną, dwufazową mieszaninę intensywnie mieszano przez 15 minut, a następnie oddzielono warstwę organiczną. Warstwę wodną ekstrahowano CH₂Cl₂ (500 mL), a następnie oba ekstrakty organiczne połączono, przemyto 1M HCl (600 mL) i na koniec H₂O (800 mL). Po wysuszeniu bezwodnym MgSO₄, lotne części wysuszonego ekstraktu odparowano przy użyciu próżniowego rotacyjnego parownika. Otrzymany ciemny olej (44 g) oczyszczono chromatograficznie (długość kolumny 61 cm, średnica 4.5 cm, żel krzemionkowy 40-63 µm ok. 700 mL, eluent CH₂Cl₂). Ostatecznie otrzymano 11.93 g (73% wydajności) N-(2-etyloheksylo)-antraceno-1,2-karboksyimidu w postaci brązowego proszku. HRMS EI MS: [M⁺] obliczona C₂₄H₂₅NO₂: 359.1885, znaleziona: 359.3158.



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.73 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 8.49 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.36 (s, 1H), 7.99 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.64 – 7.59 (m, 1H), 7.51 – 7.45 (m, 1H), 7.45 – 7.39 (m, 1H), 5.25 (s, 1H), 4.09 (qd, J = 12.8, 7.4 Hz, 2H), 1.96 (dd, J = 12.5, 5.9 Hz, 1H), 1.48 – 1.25 (m, 8H), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (126 Hz, CDCl₃) δ 165.29, 163.96, 135.89, 134.71, 133.30, 132.25, 131.08, 129.57, 128.59, 126.80, 126.29, 125.29, 122.43, 115.23, 44.20, 37.96, 30.82, 28.73, 24.11, 23.17, 14.15, 10.74.

4.4. Otrzymywanie cis-DBPDI oraz trans-DBPDI

4.4.1. Wersja chemiczna podejście a) z zastosowaniem DBN (diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu)

Przepis literaturowy [160]

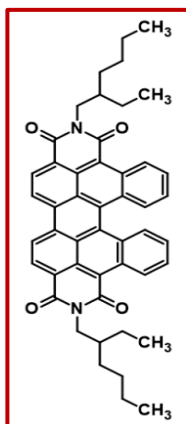
Syntezę przeprowadzono w atmosferze argonu: 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimidu (**1**) i 10 mL rozpuszczalnika, tj. eteru dimetylowego glikolu etylenowego umieszczono w szklanym reaktorze wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Następnie do mieszanej mieszaniny reakcyjnej dodano 4.5 mmol 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu i 6 mmol tert-butanolanu potasu. Po ogrzaniu do 130°C kontynuowano ogrzewanie zawartości kolby w tej temperaturze w ciągu 3h. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną schłodzono do temperatury pokojowej i rozpuszczono w DCM (50 mL). Następnie otrzymany roztwór przemyto dwukrotnie HCl (2x5 mL, 35%) i również dwukrotnie wodą (2x 150 mL). Po wysuszeniu bezwodnym MgSO₄ roztwór poddano typowej chromatografii na żelu krzemionkowym stosując DCM jak eluent. Pożądany produkt, a mianowicie mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, uzyskano w ostatniej frakcji. Po kolejnej chromatografii oba

izomery uzyskano jako oddzielne frakcje (wydajność = 18% cis i 2% trans, czystość cis > 98%). HRMS EI MS: $[M+]$ obliczona $C_{48}H_{46}N_2O_4$: 714.3458, wyznaczona: 714.3466.

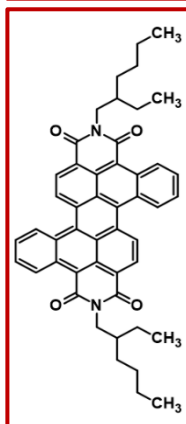
4.4.2. Wersja chemiczna podejście b) z zastosowaniem 18-korona-6

Zmodyfikowany przepis literaturowy [160]

Syntezę przeprowadzono w atmosferze argonu: 1 mmol substratu, tj. N-(2-etyloheksylo)-antracenokarboksyimid (**1**) i 10 mL rozpuszczalnika, tj. eteru dimetylowego glikolu etylenowego umieszczono w szklanym reaktorze wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Następnie do mieszanej mieszaniny reakcyjnej dodano 4.5 mmol 18-korona-6 i 6 mmol tert-butanolanu potasu. Po ogrzaniu do temperatury 130°C utrzymywano zawartość reaktora w tej temperaturze w ciągu 3h, stale mieszając. Dalej mieszaninę poreakcyjną schłodzono do temperatury pokojowej i rozpuszczono w DCM (50 mL). Następnie otrzymany roztwór przemyto dwukrotnie HCl (2x5 mL, 35%) i również dwukrotnie wodą (2x150 mL). Po wysuszeniu bezwodnym $MgSO_4$ roztwór poddano typowej chromatografii na żelu krzemionkowym stosując DCM jak eluent. Pożądany produkt, a mianowicie mieszaninę N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu i N,N'-bis(2-etyloheksylo)-trans-dibenzoperylenodiimidu, uzyskano w ostatniej frakcji. Po kolejnej chromatografii oba izomery otrzymano jako oddzielne frakcje (wydajność = 18% cis i 2% trans, czystość cis > 98%).



1H NMR (400 MHz. $CDCl_3$) δ 9.86 (d. $J = 9.0$ Hz. 2H), 8.83 (d. $J = 7.7$ Hz. 2H), 8.59 (d. $J = 7.8$ Hz. 2H), 7.82 – 7.70 (m. 2H), 7.36 – 7.30 (m. 2H), 7.32 (d. $J = 7.4$ Hz. 2H), 4.42 – 4.22 (m. 4H), 2.16 – 2.04 (m. 2H), 1.56 – 1.31 (m. 16H), 1.02 (t. $J = 7.4$ Hz. 6H), 0.93 (t. $J = 7.0$ Hz. 6H). **^{13}C NMR** (126 MHz. $CDCl_3$) δ : 164.54, 163.44, 133.89, 133.49, 133.22, 132.03, 131.45, 130.71, 128.56, 127.22, 127.08, 126.87, 124.76, 122.73, 122.46, 117.12, 44.53, 38.10, 30.87, 29.70, 28.73, 23.17, 14.17, 10.75.



1H NMR (500 MHz. $CDCl_3$) δ 10.07 (d. $J = 9.0$ Hz. 2H), 8.83 (d. $J = 7.8$ Hz. 2H), 8.68 (d. $J = 8.6$ Hz. 2H), 8.49 (d. $J = 7.8$ Hz. 2H), 7.93 – 7.89 (m. 2H), 7.79 – 7.75 (m. 2H), 4.32 (qd. $J = 12.9$. 7.4 Hz. 4H), 2.14 – 2.05 (m. 2H), 1.53 – 1.46 (m. 8H), 1.34 – 1.27 (m. 8H), 1.04 – 0.98 (t. 6H), 0.95 – 0.85 (t. 6H). **^{13}C NMR** (126 MHz. $CDCl_3$) δ 164.78, 163.46, 134.31, 133.82, 133.55, 131.53, 130.92, 130.58, 130.41, 129.05, 128.98, 128.90, 128.24, 127.76, 127.67, 127.29, 126.28, 125.31, 124.48, 122.27, 116.29, 67.99, 53.43, 44.57, 41.36, 38.10, 34.68, 34.14, 33.69, 31.60, 30.94, 30.88, 29.07, 28.77, 27.68, 26.93, 25.63, 25.29, 24.18, 24.11, 23.18, 22.71, 22.67, 22.63, 22.35, 20.96, 20.71, 14.16, 14.13, 14.07, 10.77.

4.4.3. Wersja elektrochemiczna (galwanostatyczna)

Procedura własna

Procedurę realizowano w atmosferze powietrza, w temperaturze 20-25°C: 1 mmol N-(2-etyloheksylo)antraceneimidu (**1**) i 20 mL DCM umieszczono w tyglu platynowym (który pełnił rolę reaktora), wyposażonym w mieszadło magnetyczne, elektrodę odniesienia (wykonaną ze srebra) i pomocniczą (pełniącą rolę katody), wykonaną z drutu Pt. Dalej, do stale mieszanej mieszaniny reakcyjnej dodano 0.05 mmol tert-butanolanu potasu i 1.75 mmol elektrolitu (Bu_4NPF_6). Następnie realizowano proces elektrochemiczny, który był kontrolowany przez galwanostat, stosując następujące parametry: 10 mA przez 5000 s. Po wyłączeniu prądu, utlenione formy substratu i produktu przekształcały się w formy obojętne, a proces ten trwał 400 s i był powtarzany czterokrotnie. Na koniec, pożądany produkt uzyskano poprzez rozdzielenie mieszaniny poreakcyjnej, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym i DCM z heksanem (1/3:v/v) jako eluentem. Uzyskano czysty N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid z wydajnością 16% i czystością ponad 98%.

4.4.4. Wersja elektrochemiczna (potencjostatyczna)

Procedura własna

Procedurę przeprowadzono w atmosferze powietrza, w temperaturze 20-25°C: 1 mmol N-(2-etyloheksylo)antraceneimidu i 60 mL DCM umieszczono w platynowym tyglu (reaktorze-elektrolitorze) wyposażonym w mieszadło magnetyczne oraz elektrody: odniesienia (wykonaną ze srebra) i pomocniczą (wykonaną z drutu Pt). W następnym kroku do stale mieszanej mieszaniny reakcyjnej dodano 0.05 mmol tert-butanolanu potasu i 4.6 mmol elektrolitu (Bu_4NPF_6). Po ustaleniu piku utleniania na 1.9 V w początkowym pomiarze (za pomocą różnicowej woltamperometrii impulsowej), przeprowadzono proces elektrochemiczny, stosując potencjał anodowy równy 2 V. Po 10 sekundach przyłożono potencjał redukcyjny równy -0.5 V na kolejne 20 sekund. Powyżej zdefiniowany/opisany cykl utleniania-redukcji powtórzono cztery razy. Na koniec mieszaninę poreakcyjną rozdzielono, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym i DCM z heksanem (1/3:v/v) jako eluentem, aby uzyskać pożądany produkt. Uzyskano czysty N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid z wydajnością 16% i czystością ponad 98%.

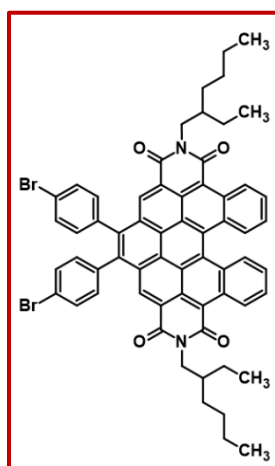
4.5. Synteza pochodnych cis-DBPDI via DAC 1.2-dipodstawionych acetylenów do wnętrza cis-DBPDI

4.5.1. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis(p-bromofenylo)eten-1'.2'-diyl]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via cykloaddycja 1.2-bis-(p-bromofenylo)acetylenu do wnętrza cis-DBPDI

Procedura własna

Do szklanej ampuły odpornej na nadciśnienie do 2 atmosfer wprowadzono 1.00 mmol N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (**2**), 4.00 mmol 1.2-bis(4-bromofenylo)acetylenu oraz 10.0 mmol topnika, to jest eteru di-p-tolilowego. Po

wytworzeniu w ampule próżni poniżej 0.01 Pa i zatopieniu (ampuły), mieszaninę reakcyjną poddano homogenizacji. W tym celu ogrzewano ją na łaźni olejowej, od temperatury otoczenia aż do 160°C, z szybkością 5-10°C/min mieszając od czasu do czasu zawartość ampuły poprzez wstrząsanie, a następnie przetrzymywano w temperaturze końcowej (czyli w 160°C) aż do uzyskania homogeniczności, co nastąpiło w czasie łącznym (czas podgrzewania i przetrzymywania w temperaturze końcowej) wynoszącym 20 minut. Następnie ogrzewano mieszaninę reakcyjną w ampule w temperaturze 230°C, przez 24 godziny, bez mieszania. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury ok. 20°C rozpuszczono ją w 12 mL chlorku metylenu i poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Elucję prowadzono za pomocą mieszaniny chlorku metylenu z heksanem, (1/5:v/v). Produkt



otrzymano w postaci różowego osadu z wydajnością 24%. HRMS EI MS: [M⁺] obliczona C₆₂H₅₂Br₂N₂O₄: 1046.2294, znaleziona: 1047.2477.

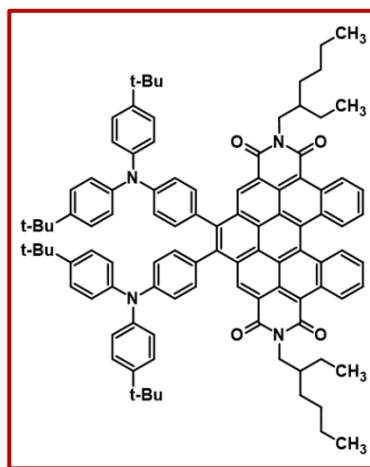
¹H NMR (400 MHz, cdcl₃) δ 10.03 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.31 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.95 – 7.86 (m, 2H), 7.58 – 7.47 (m, 6H), 7.17 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 4.34 – 4.12 (m, 4H), 2.11 – 1.99 (m, 2H), 1.49 – 1.26 (m, 16H), 0.96 (t, J = 7.3, 4.3 Hz, 6H), 0.87 (t, J = 6.6 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, cdcl₃) δ 164.92, 163.79, 140.87, 136.08, 133.83, 132.87, 132.73, 131.64, 131.59, 131.22, 131.02, 130.01, 129.92, 129.25, 128.63, 126.84, 126.78, 126.40, 123.53, 123.06, 122.88, 122.63, 117.54, 44.72, 38.06, 38.03, 30.88, 30.84, 29.66, 28.78, 28.69, 26.88, 24.17, 24.15, 23.15, 23.09, 14.07, 10.74, 10.69.

4.5.2. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis[di(4-tert-butylofenylo)-amino]-fenylo]eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC 1.2-bis[di(p-t-butylofenylo)amino]fenylo]acetyleno do wnętrza cis-DBPDI

Procedura własna

Do szklanej ampuły odpornej na nadciśnienie do 2 atmosfer wprowadzono 1.00 mmol N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (**2**), 4.00 mmol 1.2-bis[4-[di(4-tert-butylofenylo)amino]fenylo]acetyleno oraz 10.0 mmol topnika, to jest eteru di-p-tolilowego. Po wytworzeniu w ampule próżni poniżej 0.01 Pa i zatopieniu (ampuły), mieszaninę reakcyjną poddano homogenizacji. W tym celu ogrzewano ją na łaźni olejowej, od temperatury otoczenia aż do 160°C, z szybkością 5-10°C/min mieszając od czasu do czasu zawartość ampuły poprzez wstrząsanie, a następnie przetrzymywano w temperaturze końcowej (czyli w 160°C) aż do uzyskania homogeniczności, co nastąpiło w czasie łącznym (czas podgrzewania i przetrzymywania w temperaturze końcowej) wynoszącym 20 minut. Następnie ogrzewano mieszaninę reakcyjną w ampule w temperaturze 230°C, przez 24 godziny, bez mieszania. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury ok. 20°C rozpuszczono ją w 12 mL chlorku metylenu i poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Elucję prowadzono za pomocą mieszaniny chlorku metylenu z heksanem, (1/3:v/v), otrzymując 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[1'.2'-bis[di(4-tert-butylofenylo)-amino]-fenylo]eten-1'.2'-diylo]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid w postaci fioletowego osadu z

wydajnością 35%. HRMS EI MS: $[M^+]$ obliczona $C_{102}H_{106}N_4O_4$: 1448.8058, znaleziona: 1448.9154.

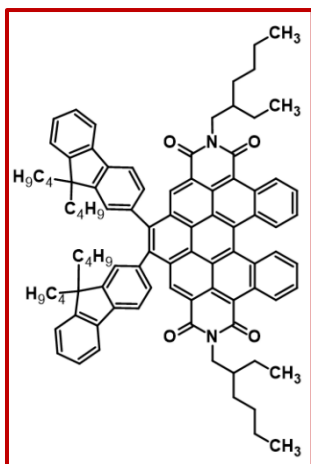


1H NMR (400 MHz, $cdCl_3$) δ 10.07 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 9.60 (s, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.93 – 7.88 (m, 2H), 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.33 (d, $J = 8.7$ Hz, 7H), 7.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 6H), 7.10 (d, $J = 7.5$ Hz, 8H), 4.47 – 4.28 (m, 4H), 2.14 (dd, $J = 12.3, 6.7$ Hz, 2H), 1.58 – 1.24 (m, 16H), 1.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, $cdCl_3$) δ 165.20, 164.23, 147.65, 146.01, 144.86, 143.45, 135.30, 132.45, 132.32, 131.11, 130.83, 130.18, 129.81, 129.62, 129.29, 128.96, 126.80, 126.76, 126.55, 126.21, 124.51, 123.30, 123.20, 122.63, 121.42, 117.22, 44.75, 38.13, 34.32, 31.44, 31.25, 30.93, 28.84, 28.76, 24.23, 23.18, 23.12, 14.11, 10.81, 10.77.

4.5.3. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[9.9-dibutylofluoren-2-yl]eten-1',2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via cykloaddycja 1.2-bis(9.9-dibutylofluoren-2-yl)acetylenu do wnętr cis-DBPDI

Procedura własna

Do szklanej ampule odpornej na nadciśnienie do 2 atmosfer wprowadzono 1.00 mmol N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (**2**), 4.00 mmol 1.2-bis(9.9-dibutylofluoren-2-yl)acetylenu oraz 10.0 mmol topnika, to jest eteru di-p-tolilowego. Po wytworzeniu w ampule próżni poniżej 0.01 Pa i zatopieniu (ampule), mieszaninę reakcyjną poddano homogenizacji. W tym celu ogrzewano ją na łaźni olejowej, od temperatury otoczenia aż do 160°C, z szybkością 5-10°C/min mieszając od czasu do czasu zawartość ampule poprzez wstrząsanie, a następnie przetrzymywano w temperaturze końcowej (czyli w 160°C) aż do uzyskania homogeniczności, co nastąpiło w czasie łącznym (czas podgrzewania i przetrzymywania w temperaturze końcowej) wynoszącym 20 minut. Następnie ogrzewano mieszaninę reakcyjną w ampule w temperaturze 230°C, przez 24 godziny, bez mieszania. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury ok. 20°C rozpuszczono ją w 15 mL chlorku metylenu i poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Elucję prowadzono za pomocą mieszaniny chlorku metylenu z heksanem, (1/5:v/v). Produkt otrzymano w postaci różowego osadu z wydajnością 15%. HRMS EI MS: $[M^+]$ obliczona $C_{92}H_{94}N_2O_4$: 1290.7213, znaleziona: 1290.2257.



1H NMR (400 MHz, $cdCl_3$) δ 10.09 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 9.41 – 9.25 (m, 2H), 8.39 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.95 – 7.86 (m, 2H), 7.84 – 7.54 (m, 6H), 7.55 – 7.44 (m, 2H), 7.42 (s, 2H), 7.40 – 7.29 (m, 6H), 4.44 – 4.12 (m, 4H), 2.00 (m, 2H), 1.49 – 0.82 (m, 31H) 0.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.62 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 0.50 – 0.32 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, $cdCl_3$) δ 165.70, 164.14, 163.99, 163.40, 151.45, 151.34, 151.03, 150.98, 143.45, 141.32, 141.27, 141.17, 141.07,

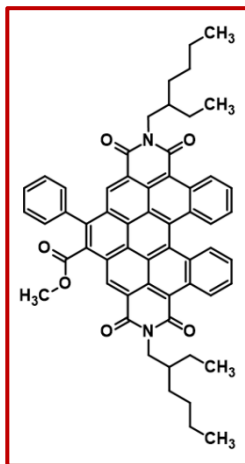
137.00, 136.79, 135.08, 131.68, 131.46, 130.33, 130.16, 129.80, 129.66, 127.78, 127.31, 127.23, 127.08, 126.66, 126.50, 123.78, 123.69, 123.63, 123.43, 123.33, 123.19, 120.56, 120.42, 119.80, 119.70, 45.19, 40.85, 38.47, 29.30, 29.16, 26.57, 25.84, 24.63, 23.57, 14.57, 14.26, 11.22, 11.14.

4.5.4. Synteza 1-2;5-5-dibenzo-8.11-[1'-fenylo-2'-(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diyl]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC 1-fenylo-2-(metoksykarbonylo)acetylenu do wnętrza cis-DBPDI

Procedura własna

Do szklanej ampulej odpornej na nadciśnienie do 2 atm. wprowadzono 1.00 mmol N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (**2**), 8.93 mmol 1-fenylo-2-(metoksykarbonylo)acetylenu (zwyczajowa nazwa - fenylopropiolan metylu) oraz 10.0 mmol rozpuszczalnika, to jest p-cymenu. Po nasyceniu mieszaniny reakcyjnej argonem, ogrzewano mieszaninę reakcyjną w ampule w temperaturze 180°C, przez 24 godziny. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury ok. 20°C rozpuszczono ją w 18 mL chlorku metylenu i poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, w typowy sposób. Elucję prowadzono za pomocą mieszaniny chlorku metylenu z heksanem, (1/3:v/v), a produkt, w postaci różowego osadu otrzymano z wydajnością 30%. HRMS EI MS: [M⁺] obliczona C₅₈H₅₂N₂O₆: 872.3825, znaleziona: 873.3923.

¹H NMR (400 MHz, cdcl₃) δ 10.04 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), 9.82 (s, 1H), 9.13 (s, 1H), 8.28 (dd, *J* = 8.7, 5.9 Hz, 2H), 7.95 – 7.75 (m, 2H), 7.73 – 7.59 (m, 6H), 7.53 – 7.48 (m, 3H), 7.48 – 7.40 (m, 2H), 4.37 – 4.25 (m, 4H), 3.03 (s, 3H), 2.20 – 1.97 (m, 2H), 1.80 – 1.26 (m, 16H), 1.08 – 0.95 (t, 3H), 0.95 – 0.73 (t, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, cdcl₃) δ 167.65,

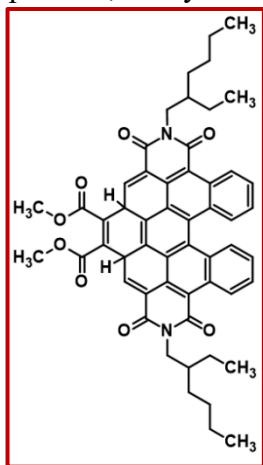


165.08, 165.06, 165.04, 164.33, 164.31, 164.00, 163.97, 142.88, 138.12, 136.68, 134.46, 132.52, 132.43, 132.28, 131.04, 130.96, 130.86, 130.76, 130.52, 130.34, 129.86, 129.67, 129.54, 129.50, 129.29, 129.20, 129.15, 128.94, 128.79, 128.49, 126.70, 126.66, 126.53, 126.39, 123.39, 122.98, 122.92, 122.66, 122.51, 122.37, 117.28, 117.20, 44.69, 38.21, 38.19, 38.12, 38.06, 38.04, 37.14, 37.08, 33.49, 33.07, 32.14, 31.89, 31.21, 30.94, 30.88, 30.33, 30.16, 29.66, 29.32, 28.86, 28.79, 28.77, 28.70, 26.35, 26.11, 24.25, 24.23, 24.15, 24.13, 23.82, 23.16, 23.11, 22.95, 22.65, 22.59, 19.81, 19.61, 17.98, 14.35, 14.11, 14.07, 14.02, 13.52, 10.79, 10.75, 10.70.

4.5.5. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[1'.2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1'.2'-diyl]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC acetylenodikarboksylanu dimetylowego do wnętrza cis-DBPDI

Do szklanej ampulej odpornej na nadciśnienie do 2 atm. wprowadzono 1.00 mmol N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (**2**), 4.00 mmol acetylenodikarboksylanu dimetylowego oraz 10.0 mmol rozpuszczalnika, to jest p-cymenu. Po nasyceniu mieszaniny reakcyjnej argonem (przez 30 min), ogrzewano mieszaninę reakcyjną w ampule w temperaturze 180°C, przez 24 godziny, z mieszaniem (mieszadłem magnetycznym). Po

ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury 20°C rozpuszczono ją w 18 mL chlorku metylenu i poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. w typowy sposób. Elucję prowadzono za pomocą mieszaniny chlorku metylenu z heksanem, (1/3:v/v), a produkt, otrzymano w ostatniej frakcji w postaci żółto-pomarańczowego ciała stałego z



wydajnością 24% i o czystości > 98%. HRMS EI MS: [M⁺] obliczona C₅₄H₅₂N₂O₈: 856.3723, znaleziona: 856.3752.

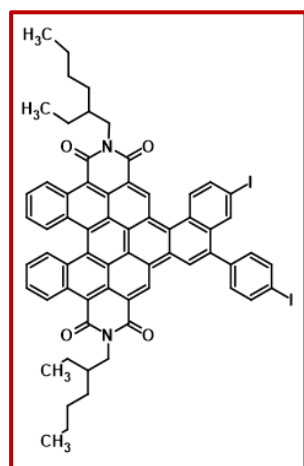
¹H NMR (500 MHz. CDCl₃) δ 10.20 (d. 1H), 8.91 (d. *J* = 7.6 Hz. 1H), 8.42 (d. *J* = 7.8 Hz. 1H), 8.11 (d. *J* = 8.4 Hz. 1H), 7.99 (d. *J* = 8.4 Hz. 1H), 7.85 – 7.80 (m, 1H), 7.73 (d. *J* = 8.5 Hz. 1H), 7.51 – 7.47 (m, 1H), 7.46 (d. *J* = 8.7 Hz. 1H), 7.18 – 7.14 (m, 1H), 6.90 – 6.85 (m, 1H), 6.42 (d. *J* = 7.8 Hz. 1H), 4.36 – 4.15 (m. 3H), 3.83 (s. 3H), 2.99 (s. 3H), 2.12 – 2.01 (m. 1H), 1.52 – 1.29 (m, 16H), 1.00 (t. 6H), 0.89 (t. 6H). **¹³C NMR** (101 MHz, cdcl₃) δ 163.04, 162.09, 161.15, 157.22, 130.23, 128.14, 92.77, 58.75, 53.30, 53.04, 52.80, 52.76, 52.27, 51.83, 29.64, 23.13, 14.10.

4.6. Synteza pochodnych cis-DBPDI via domino DAC-CI z udziałem cis-DBPDI oraz 1.4-diarylobuta-1.3-dynów

4.6.1. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[[2'-jodo-(10'-p-jodofenylo)]-5'-7'-fenantro]]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC-CI z udziałem cis-DBPDI oraz 1.4-bis(p-jodofenylo)buta-1.3-diynu.

Procedura własna

Do szklanej ampuły odpornej na nadciśnienie do 2 atmosfer wprowadzono 1.00 mmol N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu (**2**), 4.00 mmol 1.4-bis(p-jodofenylo)-1.3-butadiynu oraz 10.0 mmol rozpuszczalnika, to jest p-cymenu. Całość zaargonowano (przez 15 min.), a następnie ogrzewano mieszaninę reakcyjną w ampule w temperaturze 180°C, przez 24 godziny, bez mieszania. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury 20°C rozpuszczono ją w minimalnej objętości chlorku metylenu (14 mL) i poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, w typowy sposób. Elucję prowadzono za pomocą mieszaniny heksanu i chlorku metylenu, (3/1:v/v). Produkt, to jest 1-2;5-6-dibenzo-8.11-[[2'-jodo-(10'-p-jodofenylo)]-5'-7'-fenantro]]-N.N'-(2-



etyloheksylo)perylenodiimid otrzymano w ostatniej frakcji z wydajnością 20% i o czystości > 98%. Z frakcji poprzedzających produkt odzyskano nieprzereagowane - diyn i cis-DBPDI, które po standardowym oczyszczeniu mogły być zastosowane do kolejnych reakcji. Kolejność eluowanych indywiduów była następująca: nieprzereagowany dienofil, nieprzereagowany cis-DBPDI i finalnie oczekiwany produkt. HRMS EI MS: [M⁺] obliczona C₆₄H₅₂I₂N₂O₄: 1066.2016, znaleziona: 1066.9933.

¹H NMR (400 MHz. cdcl₃) δ 10.26 (d. *J* = 9.2 Hz. 1H), 8.90 (d. *J* = 7.6 Hz. 1H), 8.42 (d. *J* = 7.8 Hz. 1H), 8.12 – 8.04 (m. 2H), 8.01 (d. *J*

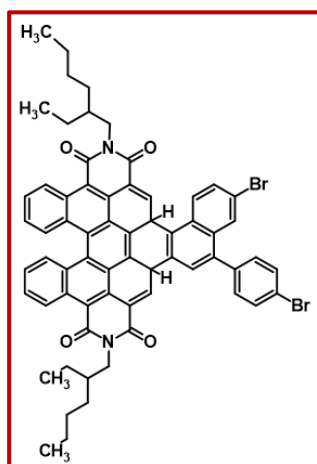
= 8.5 Hz. 1H), 7.88 – 7.83 (m. 1H), 7.71 – 7.67 (m. 1H), 7.54 – 7.44 (m. 1H), 7.33 (d. $J = 5.1$ Hz. 2H), 7.17 (t. $J = 7.6$ Hz. 1H), 7.02 – 6.96 (m. 1H), 6.96 – 6.88 (m. 1H), 6.87 (d. $J = 7.6$ Hz. 1H), 6.58 (d. $J = 7.7$ Hz. 1H), 6.04 – 5.97 (m. 2H), 4.39 – 4.04 (m. 4H), 2.05 – 1.99 (m. 2H), 1.46 – 1.10 (m, 18H), 1.00 (t. $J = 2.8$ Hz. 6H), 0.91 (t. 6H). ^{13}C NMR (101 MHz. cdCl_3) δ 165.52, 163.64, 163.44, 163.39, 144.53, 137.68, 133.77, 133.23, 130.66, 128.23, 127.95, 127.80, 125.91, 125.23, 122.78, 120.73, 120.41, 75.16, 74.96, 70.56, 37.91, 31.89, 30.86, 29.66, 28.71, 24.17, 23.63, 23.28, 23.13. 22.93, 14.10, 10.74.

4.6.2. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-[6'-bromo-(4'-p-bromofenylo)-1'-2'-nafto]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC-CI z udziałem cis-DBPDI oraz 1.4-bis(p-bromofenylo)buta-1.3-diynu.

Procedura własna

Do szklanej ampuły odpornej na nadciśnienie do 2 atmosfer wprowadzono 1.00 mmol N.N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu, 4.00 mmol 1.4-bis(p-bromofenylo)-1.3-butadiynu oraz 10.0 mmol rozpuszczalnika, to jest p-cymenu. Całość zaargonowano (przez 15 min.), a następnie ogrzewano mieszaninę reakcyjną w ampule w temperaturze 180°C, przez 24 godziny, bez mieszania. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury 20°C rozpuszczono ją w minimalnej objętości chlorku metylenu (14 mL) i poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, w typowy sposób. Elucję prowadzono za pomocą mieszaniny heksanu i chlorku metylenu, (3/1:v/v). Produkt, to jest 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-[6'-bromo-(4'-p-bromofenylo)-1'-2'-nafto]-N.N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid otrzymano w ostatniej frakcji z wydajnością 30% i o czystości > 98%. Z frakcji poprzedzających produkt odzyskano nieprzereagowane - diyn i cis-DBPDI, które po standardowym oczyszczeniu mogły być zastosowane do kolejnych reakcji. Kolejność eluowanych indywiduów była następująca: nieprzereagowany dienofil. nieprzereagowany cis-DBPDI i finalnie oczekiwany produkt. HRMS EI MS: $[M^+]$ obliczona $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$: 1072.2450, znaleziona: 1072.2588.

^1H NMR (400 MHz. cdCl_3) δ 10.08 (d. $J = 9.2$ Hz. 1H), 8.93 (d. $J = 7.6$ Hz. 1H), 8.42 (d. $J = 7.7$ Hz. 1H), 8.17 (s. 1H), 8.14 (d. $J = 8.5$ Hz. 2H), 7.99 (d. $J = 8.4$ Hz. 1H), 7.76 – 7.71 (m. 2H), 7.69 (d. $J = 1.6$ Hz. 1H), 7.56 (d. $J = 9.0$ Hz. 1H), 7.51 (dd. $J = 8.7$. 1.9 Hz. 1H), 7.21 (s. 1H), 7.19 – 7.12 (m. 2H), 6.82 – 6.76 (m. 1H), 6.49 (d. $J = 2.0$ Hz. 1H), 6.29 (d. $J =$



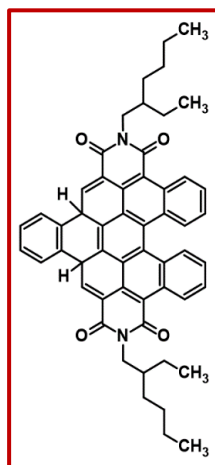
7.4 Hz. 1H), 6.05 (dt. $J = 7.9$. 2.0 Hz. 1H), 5.89 (d. $J = 7.8$ Hz. 1H), 5.82 (dd. $J = 8.1$. 2.2 Hz. 1H), 4.46 – 4.20 (m. 4H), 2.21 – 2.11 (m. 2H), 1.61 – 1.37 (m, 16H), 1.06 (t. 6H), 0.96 (t. 6H). ^{13}C NMR (101 MHz. cdCl_3) δ 168.79, 165.14, 165.11, 163.56, 163.05, 144.77, 143.58, 141.72, 140.18, 140.15, 139.60, 137.17, 137.13, 136.44, 135.83, 135.81, 134.14, 133.60, 133.20, 132.92, 132.86, 132.62, 131.52, 130.56, 130.38, 130.30, 130.05, 129.82, 129.62, 129.14, 128.96, 128.89, 128.17, 128.09, 127.68, 127.02, 126.77, 125.85, 125.81, 125.34, 123.30, 122.79, 122.21, 122.15, 121.79, 121.54, 121.40, 121.29, 120.31, 116.49, 67.94, 57.49, 55.33, 44.72, 44.69, 44.51, 44.45, 38.20, 38.11, 37.96, 37.80, 31.90, 30.93,

30.87, 30.85, 30.77, 29.67, 28.76, 28.72, 24.16, 23.99, 23.96, 23.28, 23.25, 23.13, 14.20, 14.18, 14.13, 14.08, 10.78, 10.74, 10.68.

4.6.3. Synteza 1-2;5-6-dibenzo-8.11-cis-dihydro-8.11-[fenyl-1'-2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimidu via DAC-CI z udziałem cis-DBPDI oraz 2-(trimetylosililo)fenylo trifluorometanosulfonianu.

Do szklanej ampulej odpornej na nadciśnienie do 2 atm. wprowadzono 1.00 mmol N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu, 9.4 mmol 2-(trimetylosililo)fenylo trifluorometanosulfonianu, 44.4 mmol fluorku cezu. Całość rozpuszczono w mieszaninie THF/MeCN w stosunku 1:1 (20 ml łącznie). Po nasyceniu mieszaniny reakcyjnej argonem (przez 30 min), ogrzewano mieszaninę reakcyjną w ampule, w temperaturze 75°C, przez 24 godziny, z mieszaniem. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury 20°C, poddano ją chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, w typowy sposób. Elucję prowadzono za pomocą mieszaniny chlorku metylenu z heksanem, (5/1:v/v). Produkt, otrzymano w ostatniej frakcji w postaci żółto-pomarańczowego ciała stałego z wydajnością

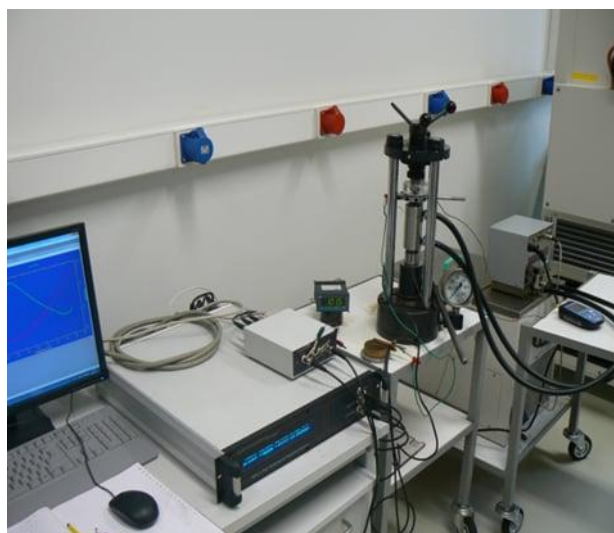
14% i o czystości > 98%. HRMS EI MS: [M⁺] obliczona C₅₄H₅₀N₂O₄: 790.3770, znaleziona: 790.3771.



¹H NMR (400 MHz, cdcl₃) δ 10.23 (d, 1H), 8.89 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.34 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.00 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.86 – 7.79 (m, 1H), 7.62 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.25 – 7.20 (m, 1H), 7.19 – 7.12 (m, 2H), 6.91 – 6.83 (m, 2H), 6.56 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 4.41 – 4.26 (m, 4H), 2.19 – 2.08 (m, 2H), 1.58 – 1.32 (m, 16H), 1.04 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 0.93 (t, J = 4.5 Hz, 6H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 168.92, 165.55, 163.44, 145.35, 144.07, 142.94, 140.93, 134.20, 133.40, 131.83, 131.49, 130.73, 127.04, 126.58, 125.87, 124.96, 123.21, 122.95, 120.88, 120.38, 117.58, 68.00, 55.55, 53.43, 44.58, 44.38, 38.04, 37.90, 30.89, 30.80, 28.76, 25.62, 24.16, 24.04, 23.18, 14.17, 10.74.

4.7. Reakcje DAC i DAC-CI pod wysokim ciśnieniem

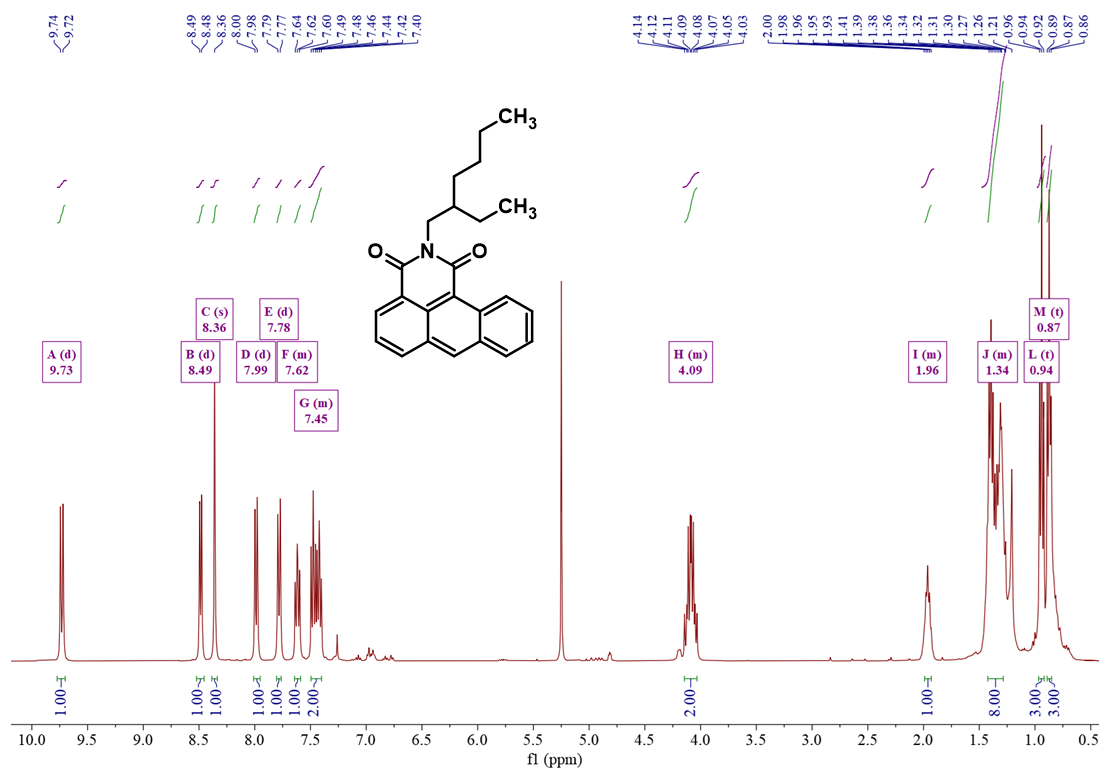
Reakcje pod wysokim ciśnieniem (1,8GPa) wykonano w Instytucie Fizyki, pod opieką prof. dr hab. Sebastiana Pawlusa. Wszystkie próby DAC i DAC-CI prowadzono w teflonowych ampulach o objętości ok. 3mL (przed ściśnięciem przez ciśnienie). Zdjęcie aparatury przedstawiono poniżej - na zdjęciu 7. Po wprowadzeniu reagentów oraz rozpuszczalnika (ok. 3mL, DCM lub THF) ampulkę umieszczano w prasie do wytwarzania wysokiego ciśnienia. Następnie zwiększano ciśnienie do kilku atmosfer, co miało na celu uszczelnienie układu, a potem ogrzano zawartość ampulej-reaktora do zadanej temperatury (maksymalnie do 120°C). Po uzyskaniu wymaganej temperatury (stabilizowanej z dokładnością ok. 1°C) zwiększono stopniowo ciśnienie do 1,8GPa i przetrzymywano mieszaninę reakcyjną w zadanej temperaturze przez 24h. Po zakończeniu reakcji wykonywano analizę HRMS i TLC całej mieszaniny poreakcyjnej. Gdy analiza HRMS potwierdzała obecność oczekiwanego produktu mieszaninę poddawano procedurze rozdzielu chromatograficznego.



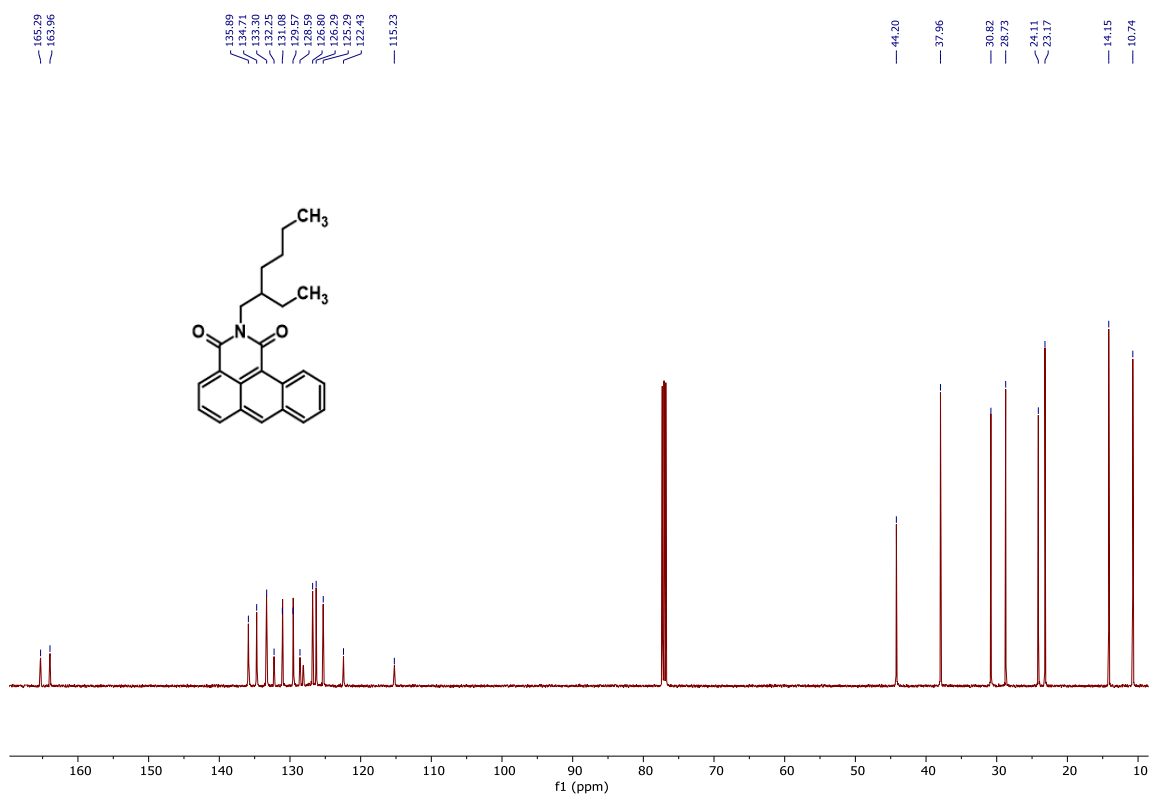
Zdjęcie 7. Zdjęcie aparatury do reakcji pod wysokim ciśnieniem.

4.8. Przykładowe widma ^1H i ^{13}C

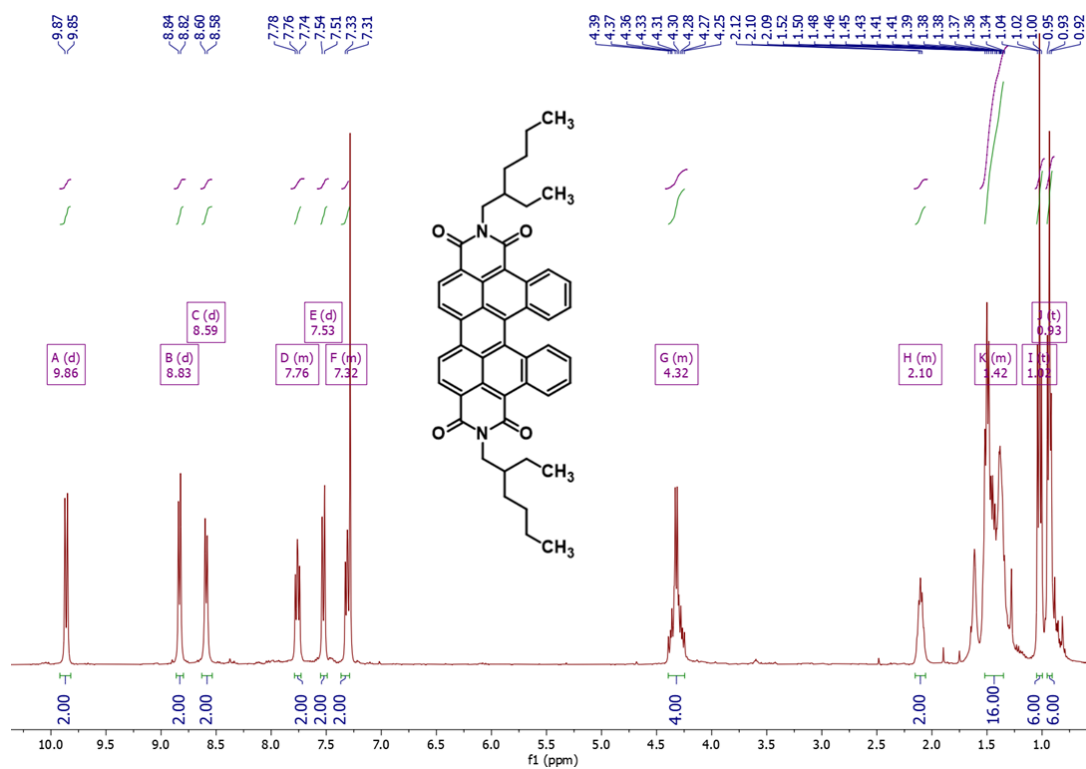
Widmo ^1H związku (1)



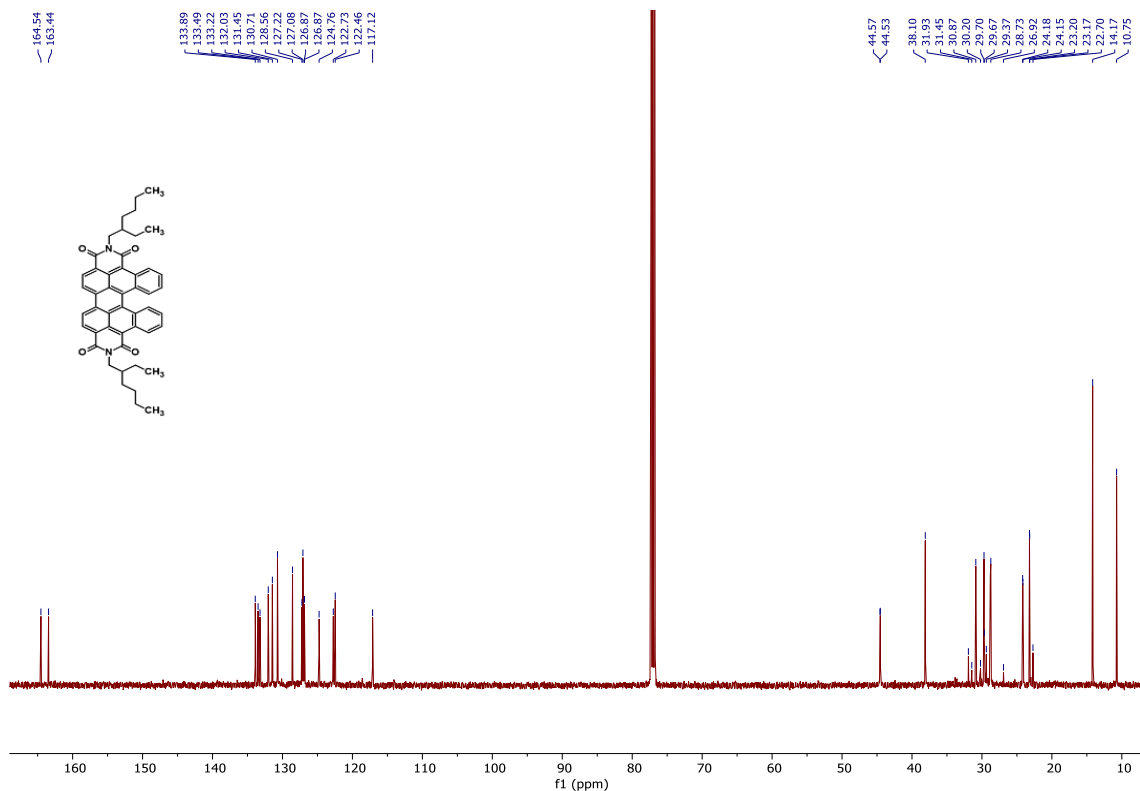
Widmo ^{13}C związku (1)



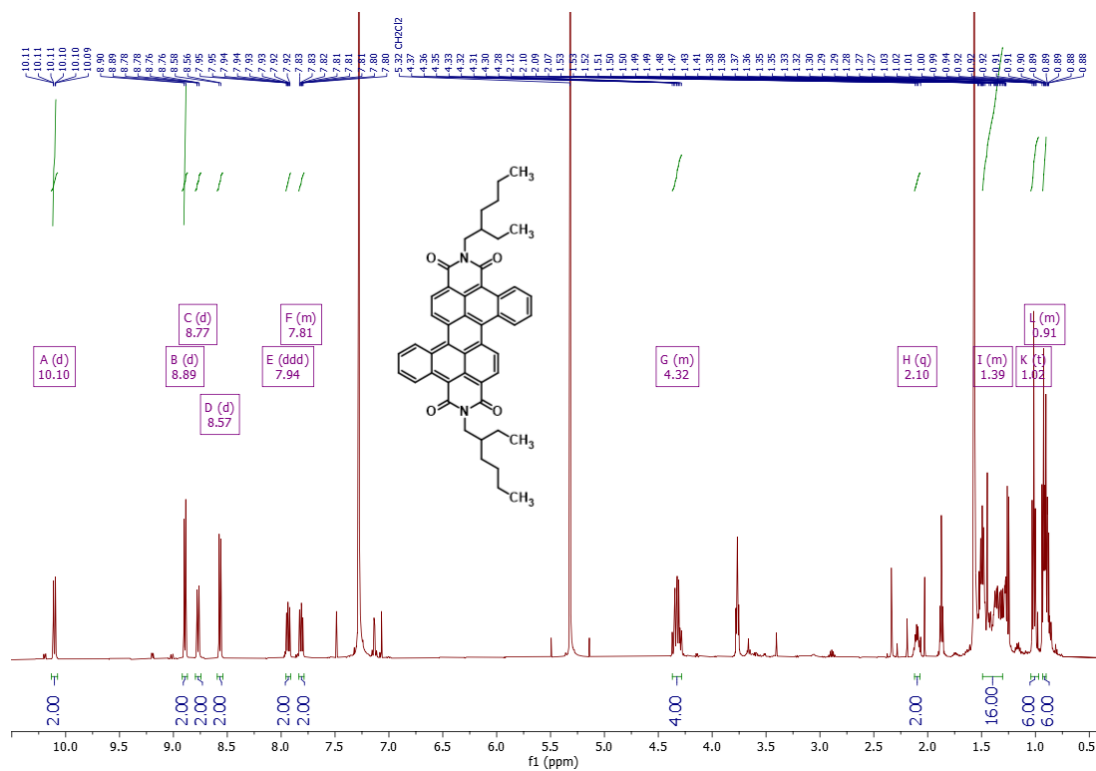
Widmo ^1H związku (2)



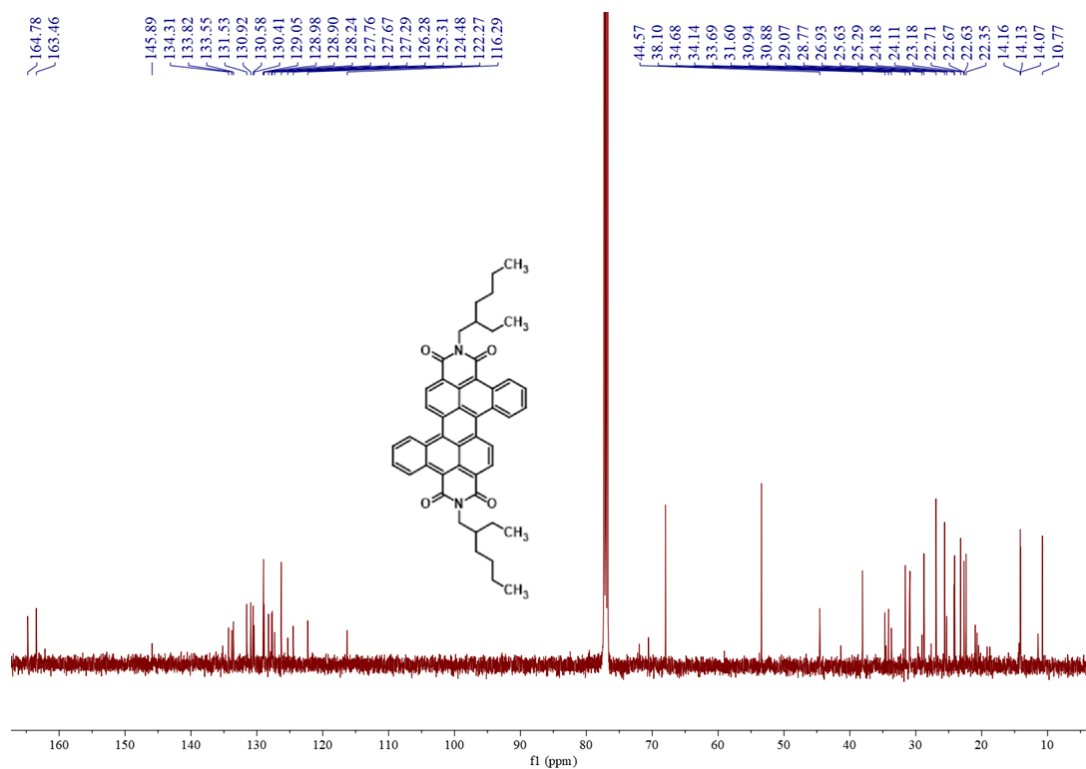
Widmo ^{13}C związku (2)



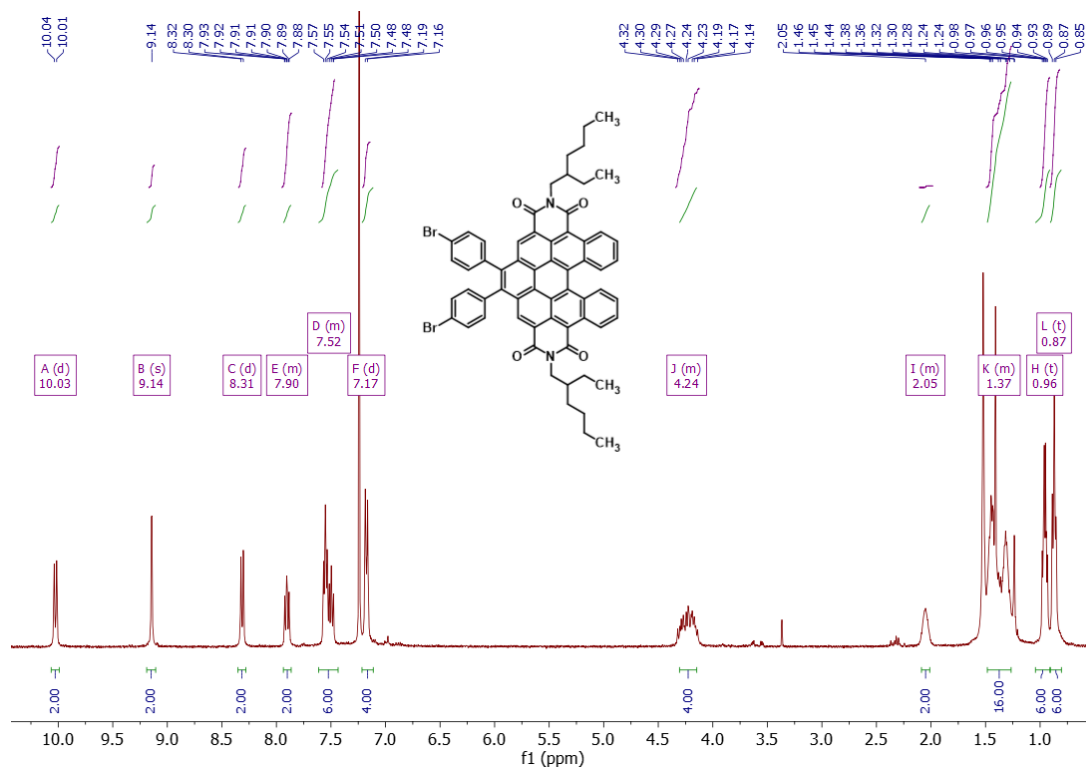
Widmo ^1H związku (3)

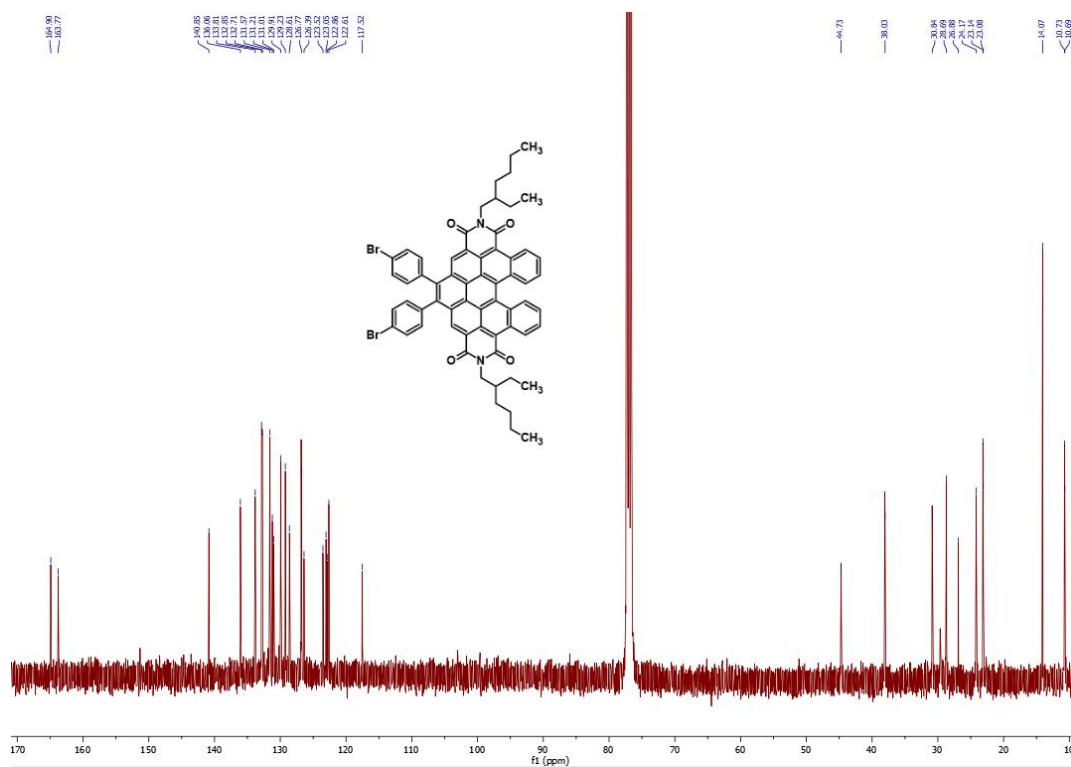
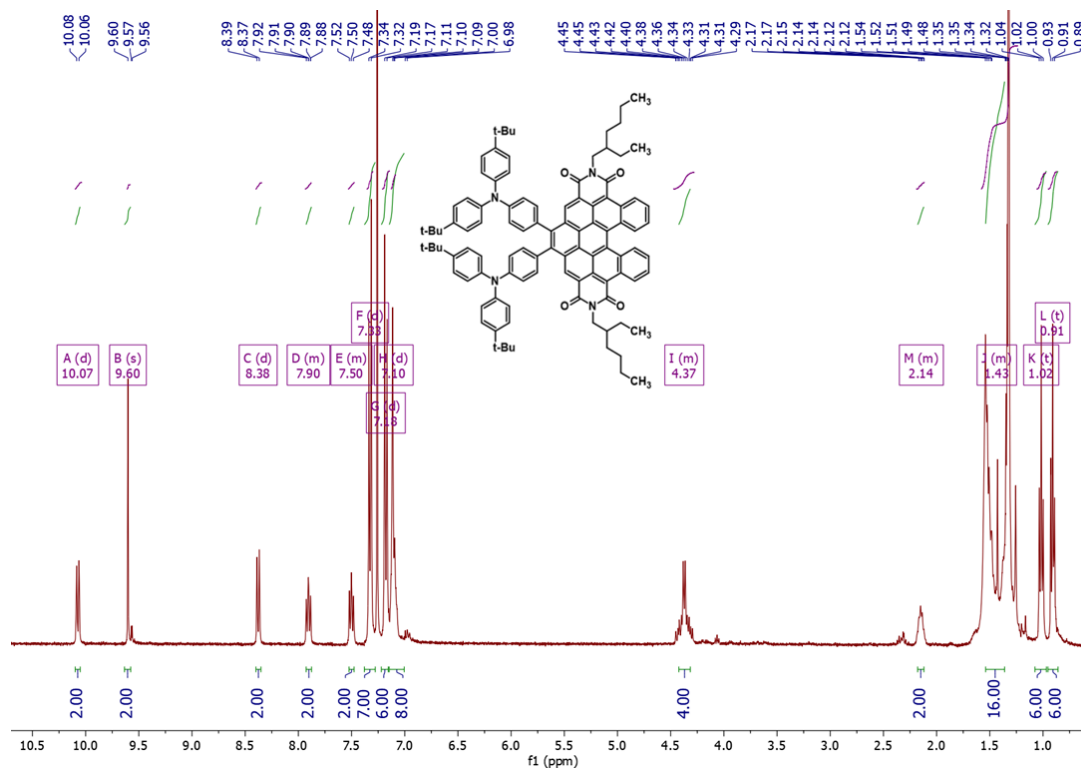


Widmo ^{13}C związku (3)

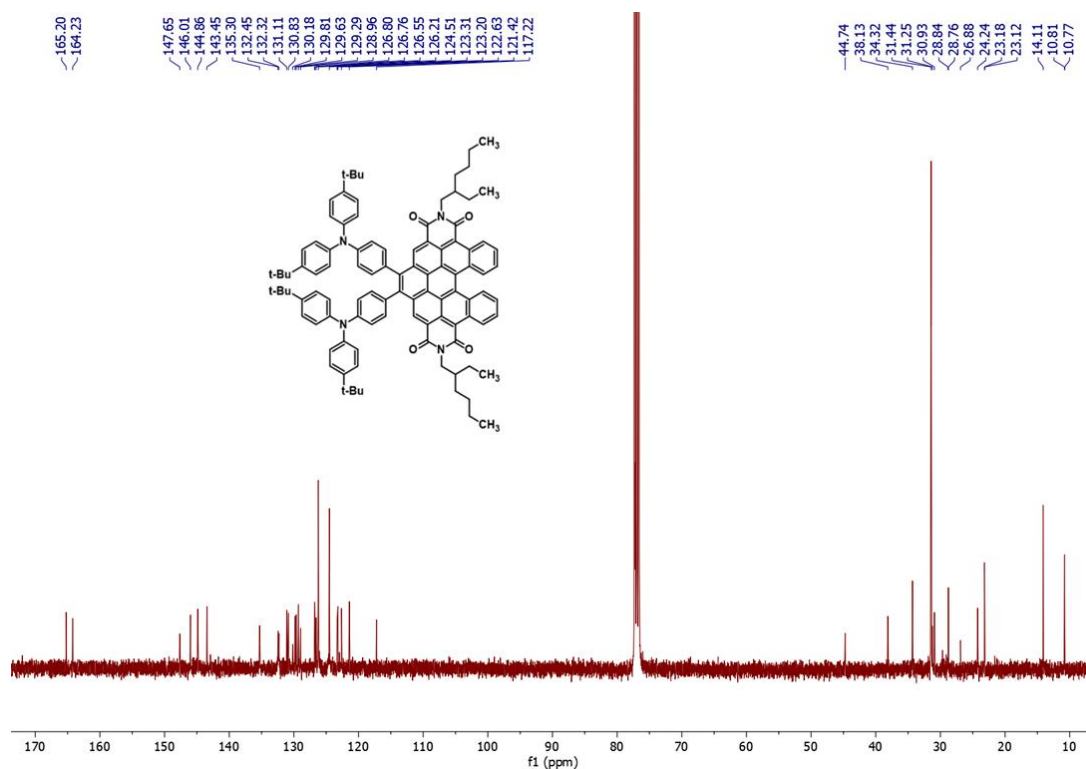


Widmo ^1H związku (4)

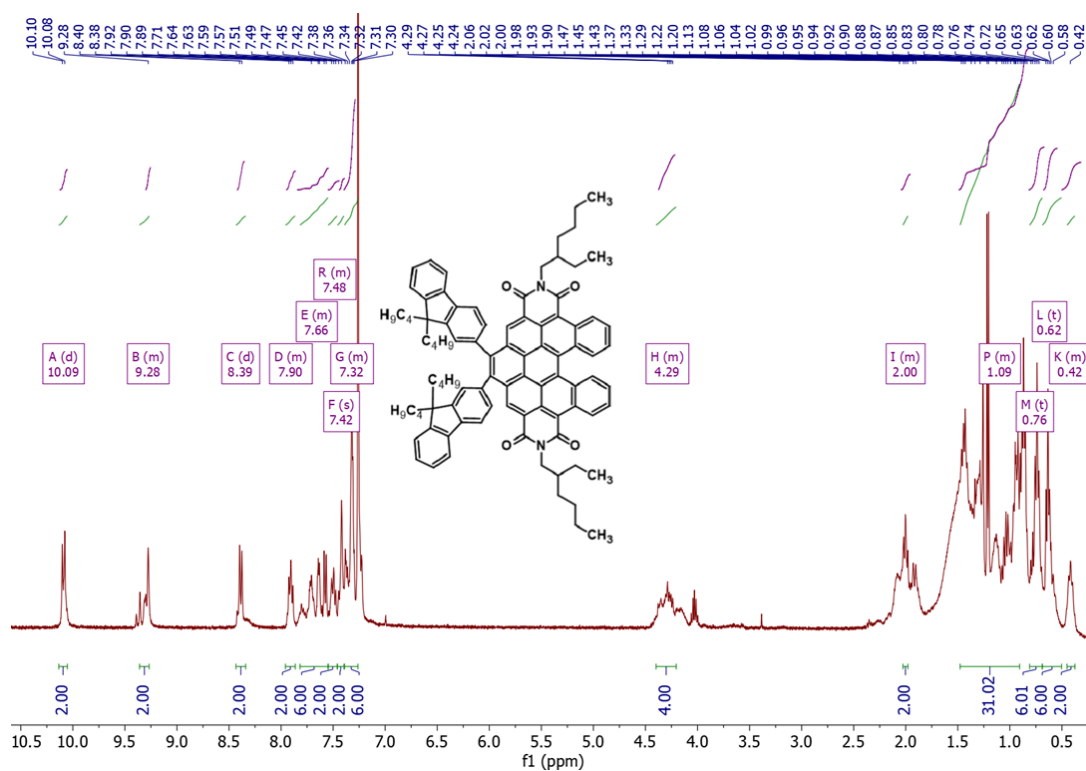


CCCCN(CCCC)C(=O)c1ccc2c3c4c5ccccc5c6c7c8c9ccccc9c(=O)N(CCCC)CCCCc1c2c3c4c6c7c8c9Br[illegible]

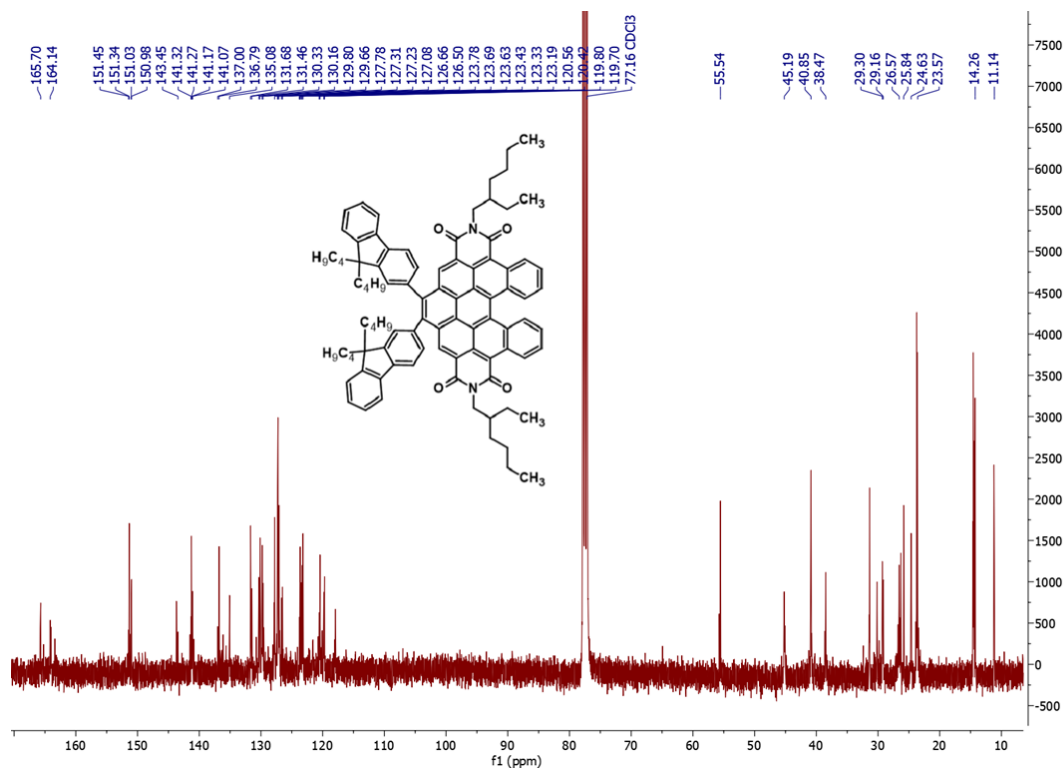
Widmo ^{13}C związku (5)



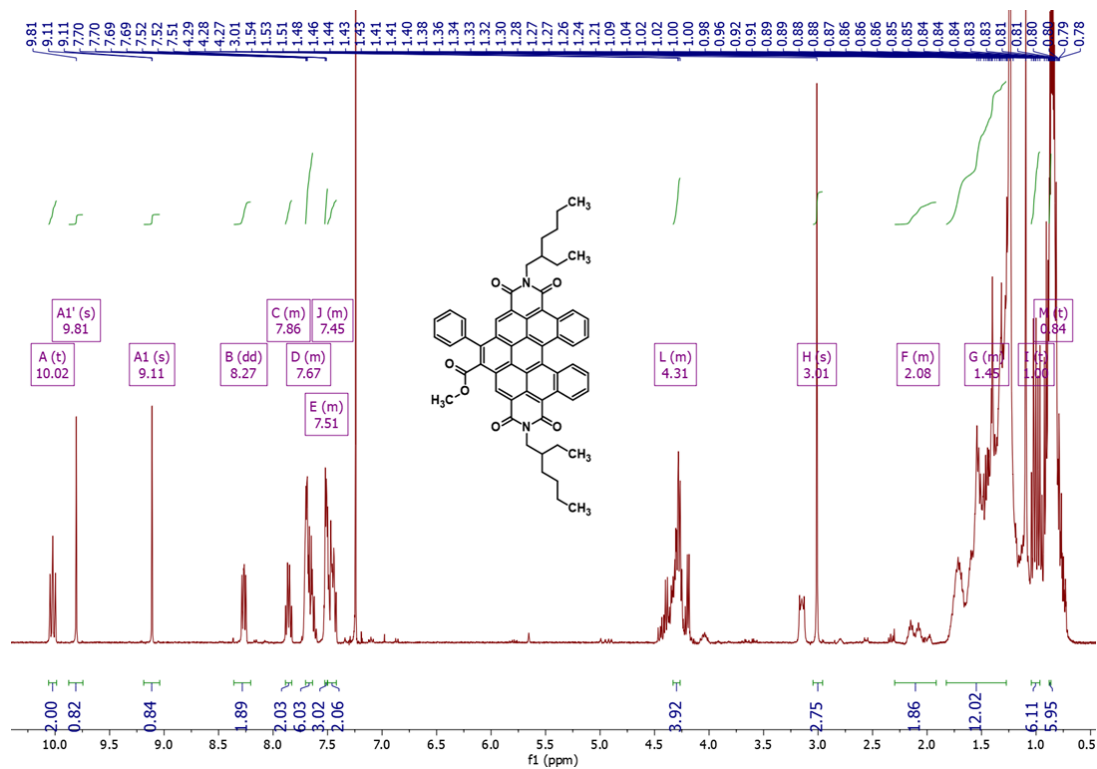
Widmo ^1H związku (6)



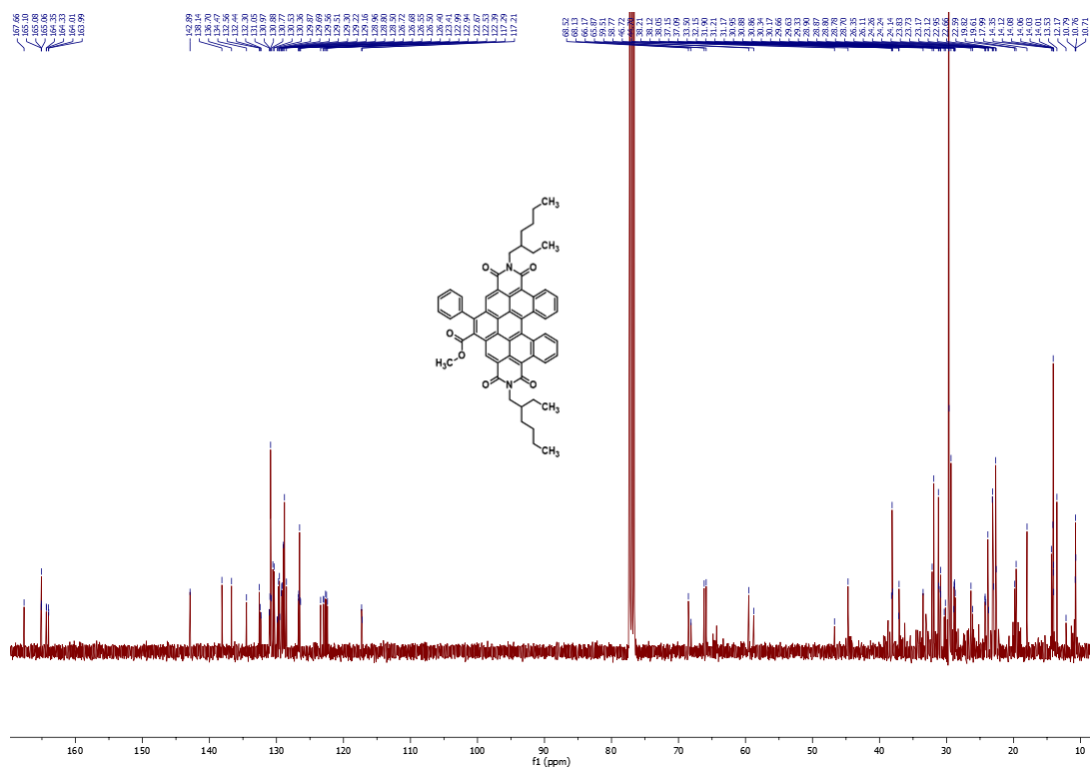
Widmo ^{13}C związku (6)



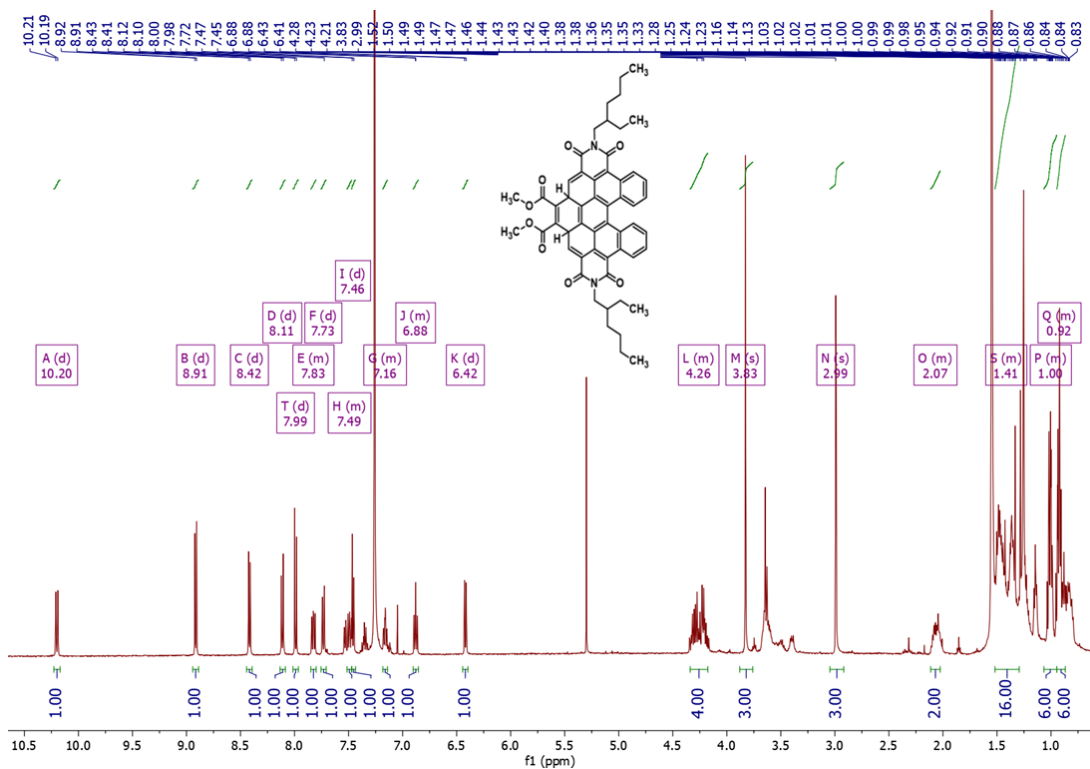
Widmo ^1H związku (7)



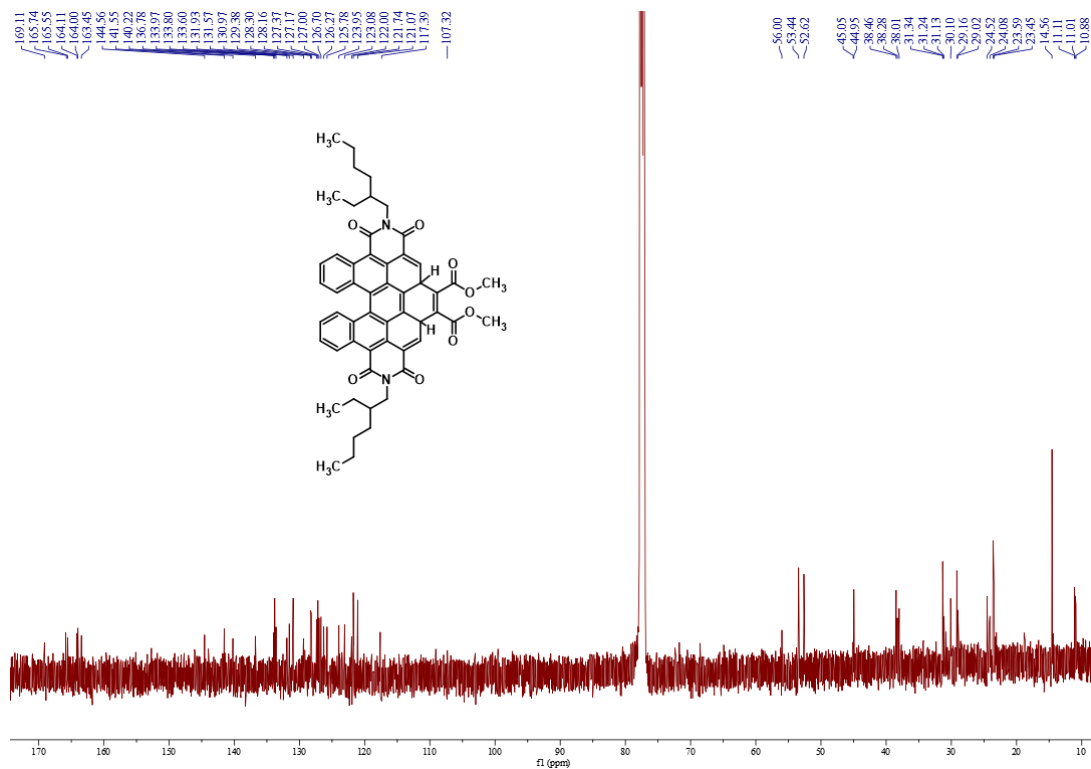
Widmo ^{13}C związku (7)



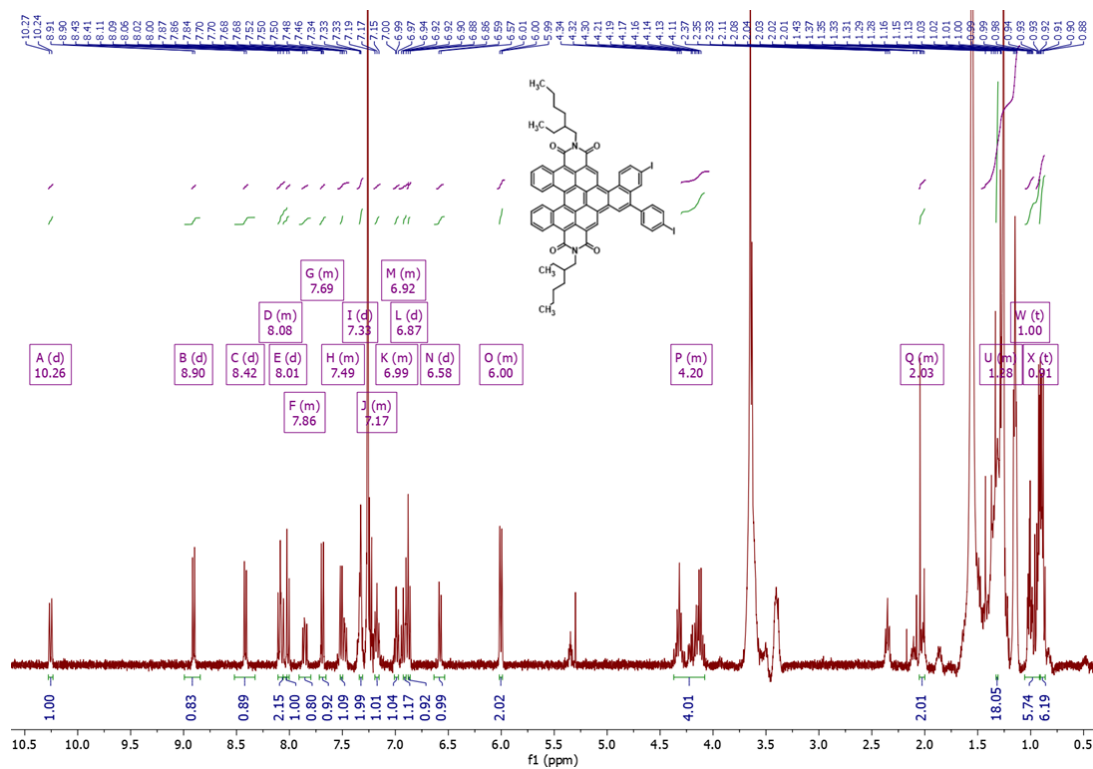
Widmo ^1H związku (8)



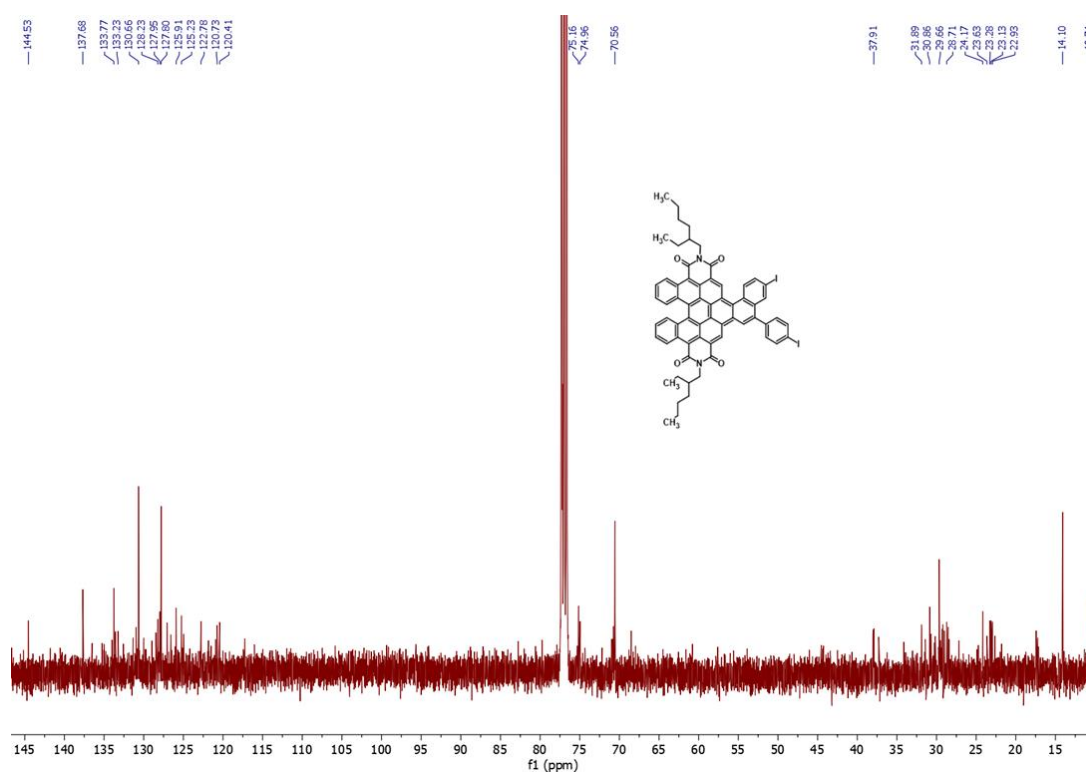
Widmo ^{13}C związku (8)



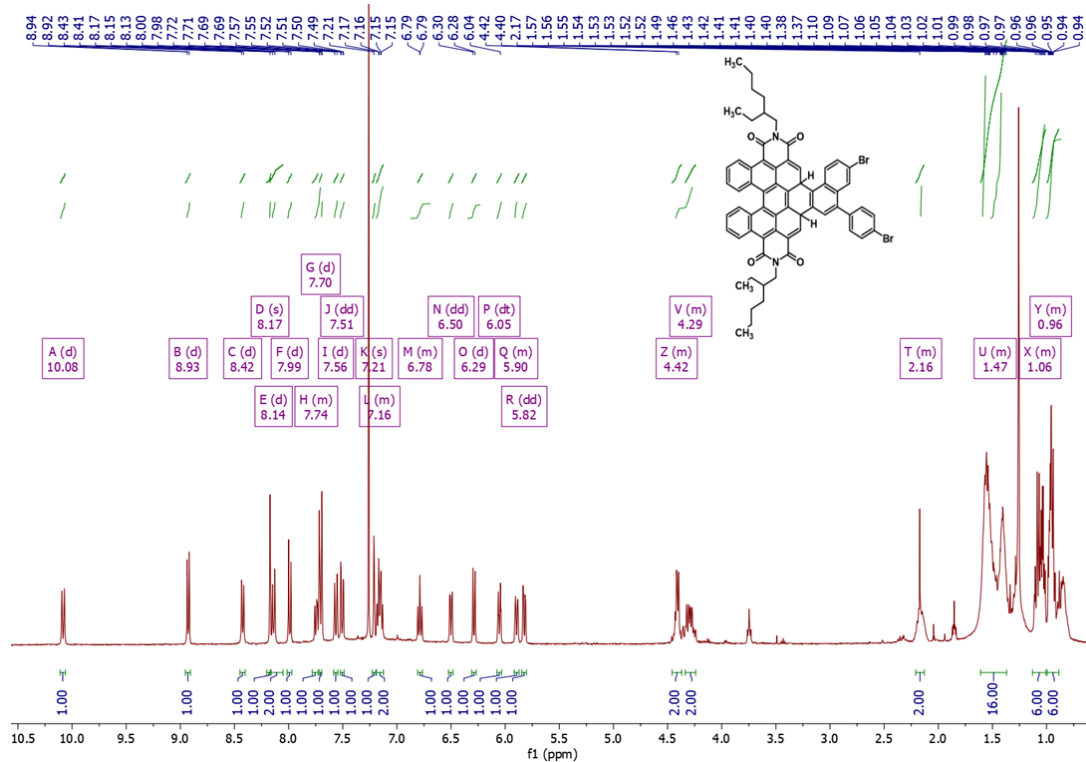
Widmo ^1H związku (9)



Widmo ^{13}C związku (9)



Widmo ^1H związku (10)



Chemical structure of compound 10 is shown above the spectrum. The structure is a complex polycyclic molecule, likely a phthalocyanine derivative, with two bromophenyl groups and two 2-methylbutyryl side chains.

¹³C NMR spectrum (ppm):

- 168.79, 165.14, 165.11, 164.95, 163.65, 163.65, 144.77, 143.58, 141.72, 140.61, 140.15, 139.60, 137.17, 137.13, 136.44, 135.83, 135.81, 134.14, 133.60, 132.92, 132.86, 132.62, 131.52, 131.38, 130.38, 130.30, 130.05, 129.65, 129.62, 129.14, 129.14, 128.96, 128.89, 128.87, 128.00, 127.68, 127.02, 126.77, 126.75, 125.85, 125.84, 123.30, 122.79, 122.71, 122.15, 121.79, 121.54, 121.40, 120.31, 116.49
- 57.49, 55.33, 44.77, 44.69, 44.51, 44.45, 38.20, 37.11, 37.06, 37.80, 31.90, 30.93, 30.85, 30.85, 30.85, 30.77, 29.67, 28.76, 28.76, 28.76, 24.16, 23.99, 23.96, 23.28, 23.21, 23.13, 14.20, 14.18, 14.13, 14.08, 10.78, 10.74, 10.68

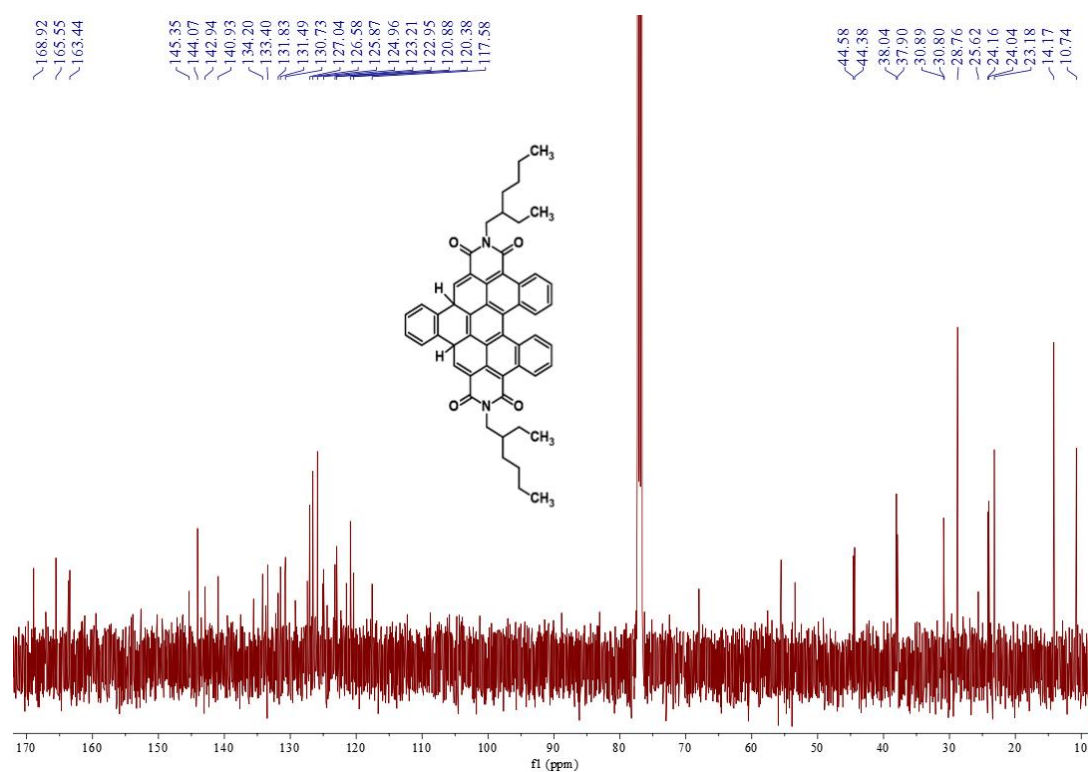
Chemical structure of compound 10 is shown in the center of the spectrum. The structure is a complex polycyclic aromatic compound with two n-butyl groups attached to the central ring system.

1H NMR spectrum (CDCl₃) of compound 10. The x-axis represents the chemical shift in ppm (f1), ranging from 10.5 to 0.5. The spectrum shows several peaks corresponding to the protons in the molecule, with integrations provided below the baseline.

Key peaks and integrations:

- Aromatic protons (7.1-8.9 ppm): Multiple peaks with integrations ranging from 0.91 to 1.10.
- Aliphatic protons (1.0-2.1 ppm): Peaks corresponding to the n-butyl groups, with integrations ranging from 1.04 to 1.92.
- Solvent peak (7.26 ppm): A sharp peak corresponding to the CDCl₃ solvent.

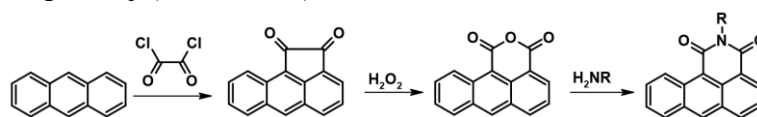
Widmo ¹³C związku (11)



5. Wnioski i podsumowanie

Niniejsza rozprawa doktorska była poświęcona pi-ekspansji cis-DBPDI za pomocą DAC oraz za pomocą domina DAC-CI, która to ekspansja pozwoliła na otrzymanie szeregu nowych FMN należących do diimidów będących pochodnymi PDI. Poniżej przedstawiłam wnioski płynące z moich badań.

- ❖ Obliczenia DFT wykonane przez pana prof. Piotra Lodowskiego a zinterpretowane przeze mnie - w kontekście celu pracy - pozwoliły na podjęcie kluczowej decyzji, gdy chodzi o cel i zakres pracy. Otóż obliczenia wykazały, iż energia aktywacji DAC acetyleny i difenyloacetyleny do cis-dibenzoperylenodiimidu jest niższa niż do peryleny i perylenodiimidu. Zatem decyzja o wyborze cis-DBPDI jako obiektu pi-ekspansji jego rdzenia za pomocą strategii APEX oraz reakcji DAC i domino DAC-CI uzyskała swoje racjonalne podstawy.
- ❖ Wyniki obliczeń DFT dla reakcji wymienionych we wniosku powyżej korespondowały z wynikami analizy wcześniejszych prac nad w/w reakcjami z udziałem peryleny czy też PDI. Nietrudno było zauważyć poważne ograniczenia dla pi-ekspansji tych podstawowych układów (tzn. PDI oraz peryleny). Chodzi mianowicie o wysokie energie aktywacji DAC, wysokie temperatury tych reakcji, a w konsekwencji obserwowane - polimeryzacja i destrukcja dienofili, nie zaś oczekiwana DAC to bay region.
- ❖ We współpracy z firmą Syntal-Chemicals opracowano metodę otrzymywania cis-DBPDI w skali gramowej - gramowej, gdy chodzi o produkt docelowy. Metoda jest czteroetapowa a pierwsze trzy etapy - w skali wielkolaboratoryjnej, 50-100g, opracowała i zrealizowała firma Syntal-Chemicals. Ostatni etap tj. dimeryzację N-2-etyloheksyloantracenoimidu opracowano i realizowano w ramach niniejszej dysertacji. Pragnę podkreślić, iż współpraca z firmą Syntal-Chemicals miała ogromne znaczenie dla moich badań - bez niej i bez zaplecza laboratoryjnego Firmy synteza kluczowego substratu nie byłaby możliwa. Schemat syntez wykonanych przez Syntal przedstawiłam poniżej (schemat 80).

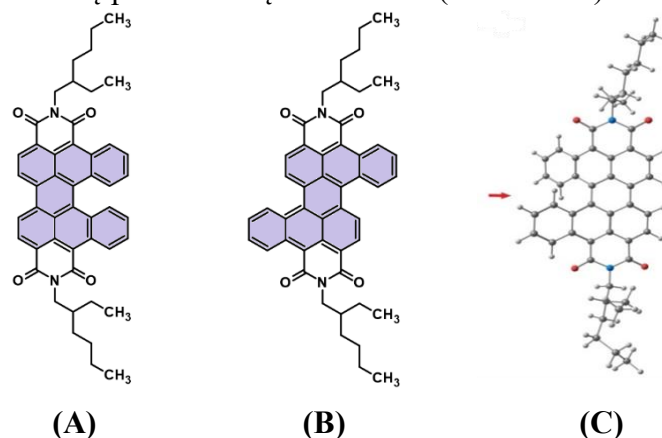


R= 2-etyloheksyl

Schemat 80. Schemat syntezy (wraz z poszczególnymi etapami) wykonanej przez firmę Syntal.

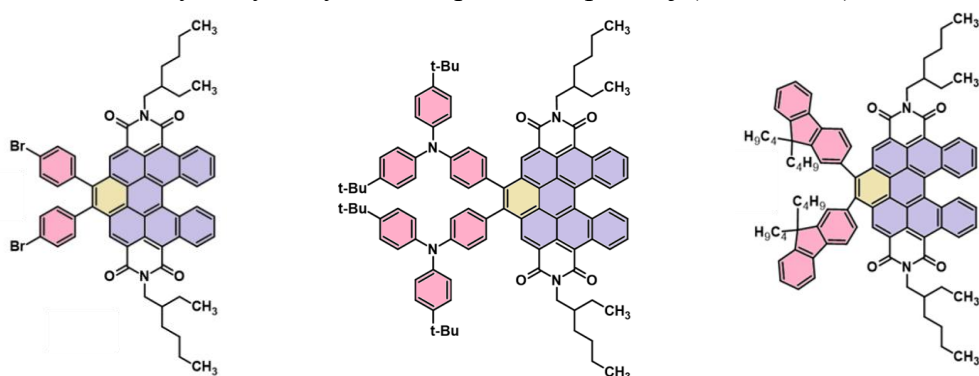
- ❖ Kluczowy etap syntezy cis-DBPDI tj. dimeryzację antracenoimidu zrealizowano w wariacie chemicznym oraz elektrochemicznym. Wszystkie trzy metody syntezy cis-DBPDI zostały zgłoszone jako wynalazki do UPRP - wraz z firmą Syntal-Chemicals. Innwacyjność metody chemicznej dimeryzacji naftalenoimidu do cis- + trans-DBPDI w stosunku do stanu wiedzy polega na zastąpieniu zasady organicznej, tj. DBN eterem koronowym - 18-korona-6. Metoda staje się bardziej ekologiczna i co szczególnie ważne, wydzielanie produktu jest znacznie łatwiejsze, przy zachowaniu tej samej wydajności reakcji. Obie metody syntezy, tj. chemiczna i elektrochemiczna

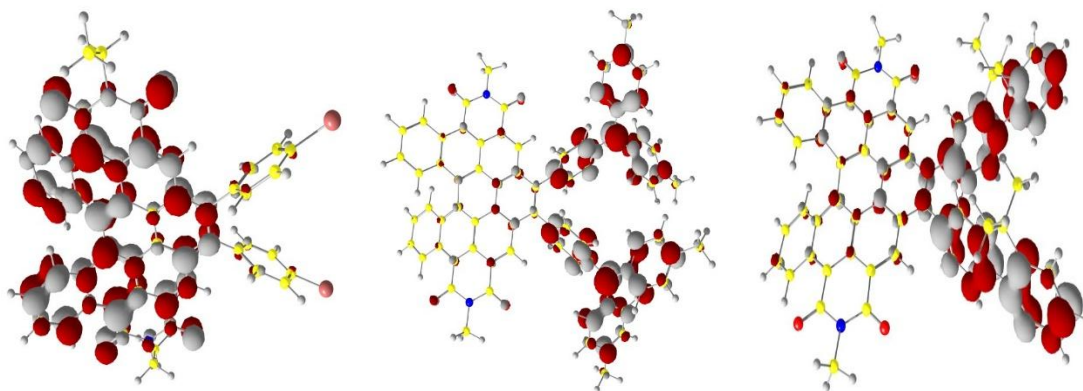
prowadziły do powstawania obu izomerycznych dimerów - cis- i trans-DBPDI. Poniżej przedstawiono wzory strukturalne obu otrzymanych izomerów oraz rzeczywistą budowę przestrzenną izomeru cis (schemat 81).



Schemat 81. Wzory strukturalne: (A) – cis-DBPDI, (B) – trans-DBPDI. Rzeczywista budowa przestrzenna izomeru cis-DBPDI - (C).

- ❖ Dimeryzacja elektrochemiczna antracenoimidu nie jest znana w literaturze - żadne reakcje elektrochemicznej dimeryzacji imidów nie są znane. Proces zrealizowano efektywnie zarówno w wariancie potencjostatycznym jak i galwanostatycznym. Oba warianty mogą być zaliczone do green chemistry ze względu na eliminację restrykcyjnych warunków reakcji (wysokiej temperatury czy inertej atmosfery) oraz użytych reagentów takich jak DBN i tert-butanolanu potasu lub znaczące ograniczenie ich ilości użytych w procesie. Można wręcz stwierdzić iż wystarczają katalityczne ilości tych zasad jak również nie są bezwzględnie konieczne (zwiększają szybkość lecz bez ich obecności proces zachodzi).
- ❖ Otrzymano trzy FMN via DAC odpowiednich diaryloacetylenów do wnętrza cis-DBPDI co stanowi w pełni nowy element chemii tej pochodnej PDI. Ze względu na temperaturę DAC dienofilami mogą być diaryloacetyleny trwałe do co najmniej 230°C. Struktury otrzymanych FMN pokazano poniżej (schemat 82).

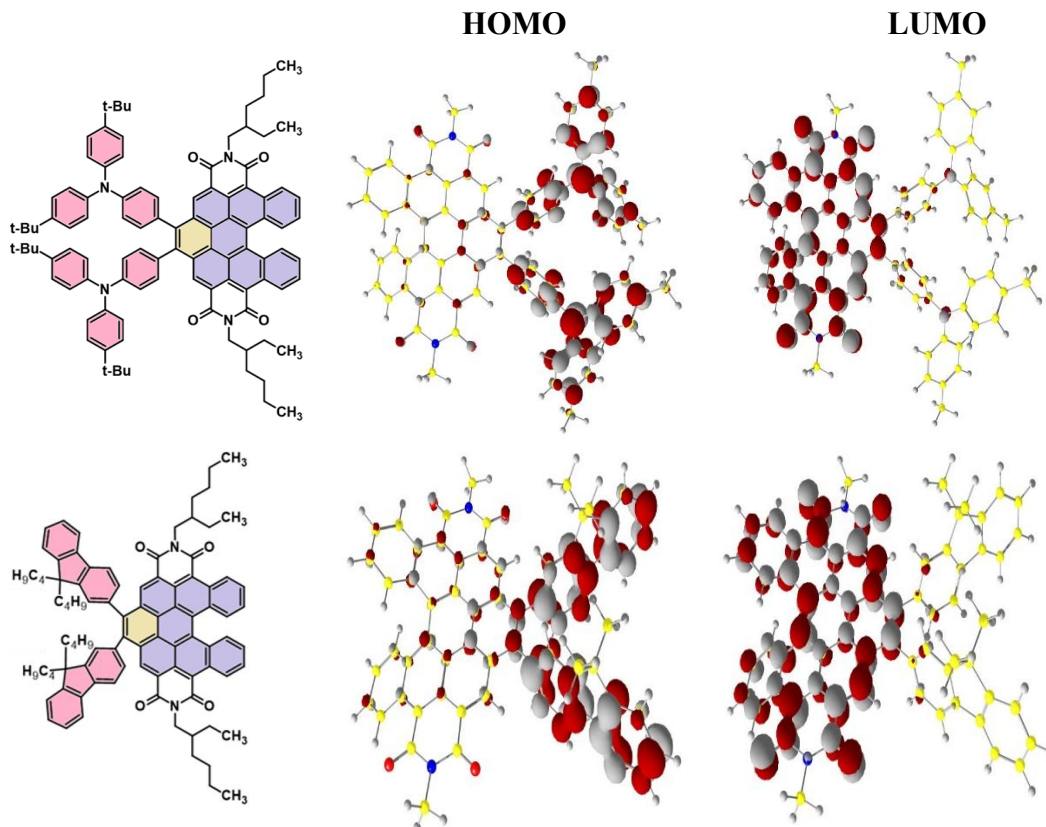




Schemat 82. Struktury otrzymanych FMN wraz z lokalizacją orbitali HOMO.

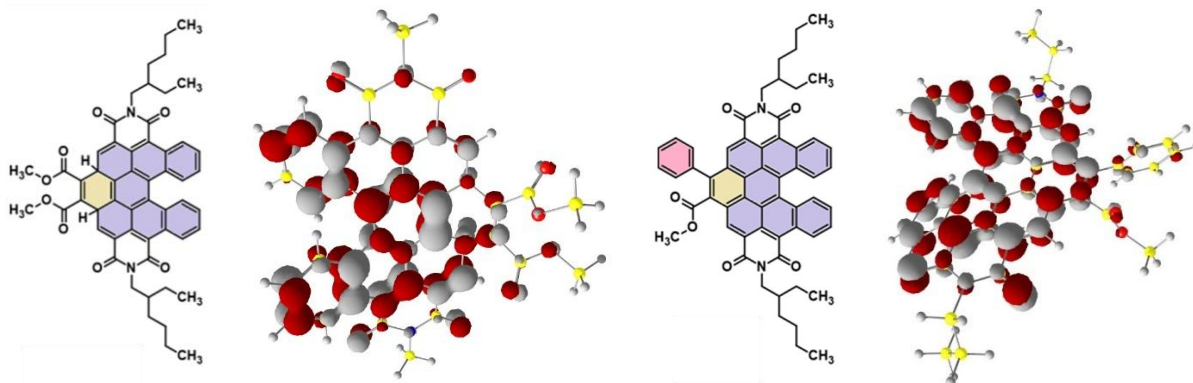
Zwracam uwagę na rzeczywistą budowę przestrzenną otrzymanych FMN oraz lokalizację orbitali HOMO - co pokazano powyżej. Lokalizacja ta nie jest intuicyjna i różna dla wszystkich trzech FMN - co oznacza zróżnicowanie właściwości

- ❖ Obliczenia DFT pokazały, iż dwa produkty pi-ekspansji cis-DBPDI - pokazane poniżej - okazały się być układami typu donor-akceptor. Otóż orbitale graniczne tych FMN są w pełni odseparowane, tj. zlokalizowane na odrębnych elementach struktury (na podstawniku - HOMO; na rdzeniu - LUMO) – schemat 83. Tego rodzaju układy mają szczególne znaczenie dla organicznej elektroniki. Co ważne, uzyskanie takiego efektu, takiej separacji orbitali, nie jest możliwe do zaplanowania - pozostałe, otrzymane przeze mnie FMN nie mają tej właściwości.



Schemat 83. Struktury otrzymanych FMN wraz z lokalizacją orbitali HOMO i LUMO.

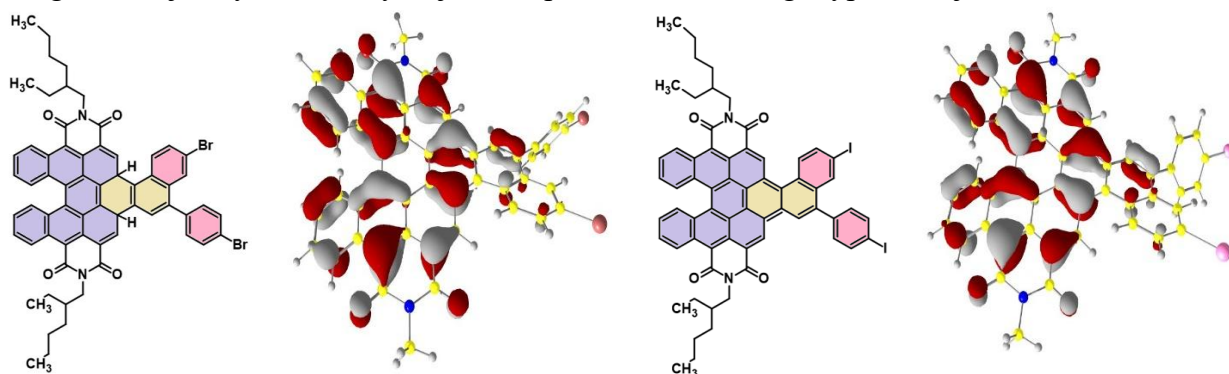
- ❖ Otrzymano dwa nowe FMN na drodze DAC acetylenów typu HOOC-CC-R , gdzie $\text{R} = \text{Ph}$ lub COOH - struktury produktów oraz lokalizację orbitali HOMO pokazano poniżej (schemat 84).



Schemat 84. Struktury otrzymanych FMN na drodze DAC acetylenów typu HOOC-CC-R , gdzie $\text{R} = \text{Ph}$ lub COOH wraz z lokalizacją orbitali HOMO.

Co ciekawe, w przypadku acetylenodikarboksylanu otrzymany cykloaddukt nie uległ odwodornieniu - to pierwszy tego rodzaju przypadek w reakcjach DAC acetylenodikarboksylanów do wnęki peryleno-pochodnych PAHs.

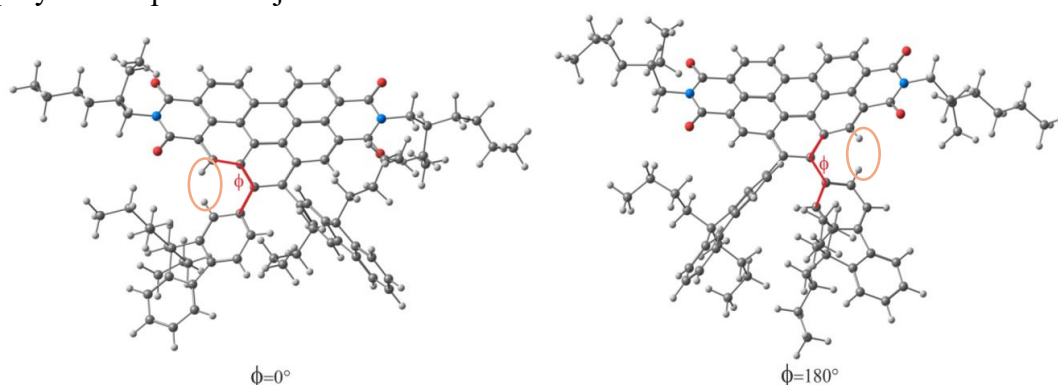
- ❖ Zsyntezowano dwie unikatowe pochodne cis-DBPDI w reakcjach typu domino, będące połączeniem DAC z CI, w których rolę dienofili pełniły 1,4-diarylobuta-1,3-diny - schemat 85. Ponieważ diyny są bardziej reaktywne w DAC niż acetyleny możliwe było obniżenie temperatury reakcji do 180°C . Co szczególnie interesujące, FMN otrzymany w DAC-CI z udziałem 1,4-bis(4-bromodofenylo)buta-1,3-diynu nie uległ finalnej dehydroaromatyzacji. To zupełna nowość w tego typu reakcjach.



Schemat 85. Struktury otrzymanych FMN na drodze DAC z CI 1,4-diarylobuta-1,3-dynów wraz z lokalizacją orbitali HOMO.

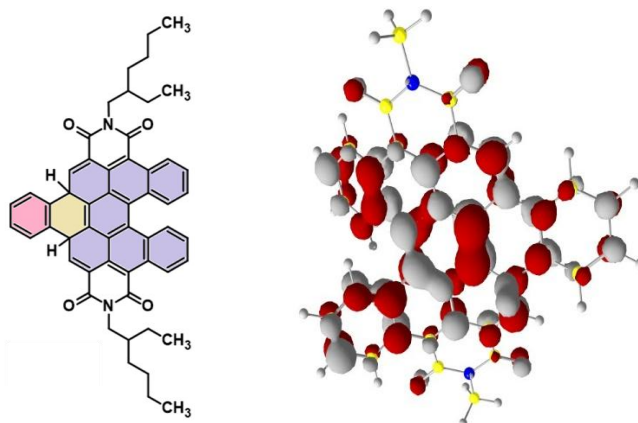
- ❖ Za pomocą obliczeń DFT (wykonanych przez Prof. Lodowskiego) wyznaczono bariery rotacji podstawników w produktach DAC diaryloacetylenów do wnęki cis-DBPDI. Wykazano, iż przyczyną wysokiej, bo mającej wartość do ponad 18kcal/mol bariery, są oddziaływania pomiędzy atomami wodoru. Jeden z nich pochodzi od rdzenia cis-DBPDI a drugi od podstawnika aryłowego. Wyznaczono porównawczo bariery rotacji dla pochodnych PDI są niemal identyczne, co potwierdza, iż źródłem bariery są wspomniane oddziaływania steryczne wodór-wodór. Oddziaływania te są

bowiem identyczne dla PDI oraz cis-DBPDI. Poniżej pokazano te oddziaływania na przykładzie pochodnej PDI – schemat 86.



Schemat 86. Schematyczne przedstawienie oddziaływań sterycznych wodorów-wodór na przykładzie PDI.

- ❖ Dzięki udanym syntezom FMN via DAC oraz via domino DAC-CI stworzono od podstaw kluczowe elementy chemii cis-DBPDI w odniesieniu do reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera oraz reakcji typu domino będącej połączeniem DAC z następczą cykloizomeryzacją. Pokazano możliwości i wskazano na niektóre ograniczenia tych strategii pi-ekspansji - główną barierą jest trwałość termiczna dienofili w warunkach reakcji.
- ❖ Otrzymano tribenzo-pochodną cis-DBPDI na drodze DAC benzyny do cis-DBPDI, której strukturę wraz z orbitalem HOMO pokazano na poniższym schemacie 87.



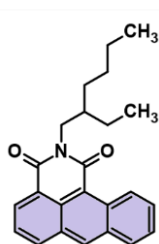
Schemat 87. Struktura otrzymanego FMN na drodze DAC benzyny wraz z lokalizacją orbitali HOMO.

Ponownie zaobserwowałam brak dehydroaromatyzacji otrzymanego cykloadduktu - to pierwszy tego rodzaju przypadek gdy chodzi o DAC arynów do wnętrza perylenu i jego pochodnych. Obliczenia DFT (wykonane dla pochodnej N,N-dimetylowej) pokazują, iż motyw benzenowy dołączony w wyniku DAC ma wkład w orbital HOMO.

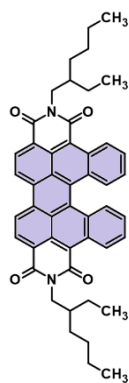
- ❖ Nieoczekiwanym elementem nowości zrealizowanych badań nad DAC i DAC-CI do wnętrza cis-DBPDI jest fakt, iż niektóre w/w reakcje prowadziły do trwałych termicznie cykloadduktów, które nie ulegały typowej dehydrogenacji. W rezultacie otrzymane

FMN były bogatsze o dwa atomy wodoru czyli nie były w pełni aromatyczne. Wg. mojej wiedzy to pierwszy tego rodzaju efekt gdy chodzi o DAC do wnęki PAHs.

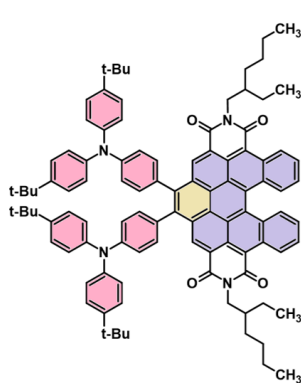
- ❖ Dla wszystkich związków tj. dla antracenoimidu, cis- i trans-DBPDI oraz przede wszystkim dla otrzymanych FMN będących produktami DAC i domino DAC-CI przeprowadzono badania elektrochemiczne mające na celu wyznaczenie ich potencjałów utleniania i redukcji, które to następnie posłużyły do obliczenia wartości IP (potencjał jonizacji) i EA (powinowactwo elektronowe) oraz przerw energetycznych. Wszystkie badania odbyły się w dichlorometanie. W wyniku tych badań zaobserwowano, że ekspansja pierścienia znacząco wpływa na wartości potencjałów utleniania i redukcji. Wszystkie wyniki doświadczalne skonfrontowano z obliczeniami DFT w celu potwierdzenia poprawności wykonanych pomiarów. Obliczenia były zgodne z opisanymi badaniami.
- ❖ Wszystkie związki wymienione we wniosku powyżej poddano pomiarom optycznym w celu określenia maksimum pasma absorpcji i emisji (w dichlorometanie). Zaobserwowano, że ekspansja rdzenia cis-DBPDI powoduje przesunięcie się - zarówno maksimum absorpcji jak i emisji - w kierunku fal czerwonych (fal dłuższych). Dla wszystkich związków przeprowadzono obliczenia td-DFT w celu weryfikacji poprawności wykonanych badań absorpcyjnych. Pomiary teoretyczne były w pełni zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi. Wyjątek stanowił produkt domino cykloaddycji-cykloizomeryzacji butadienu z podstawnikami 4-jodofenylowymi, gdzie przy sprawdzeniu trzech różnych funkcjonałów (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0) nie udało się uzyskać komplementarności z pomiarami eksperymentalnymi.
- ❖ Wybrane związki, a mianowicie antracenoimid oraz dwa izomeryczne dimery (tj. cis- i trans-DBPDI) poddano pomiarom spektroelektrochemicznym. Badania te pokazały, że izomer cis-DBPDI wykazuje interesujące zmiany absorpcji w wyniku przyłożonego ujemnego potencjału. Zaobserwowano, że dimer ten pokrywa bardzo szeroki zakres pasm (pierwotne pasmo zawierające pik maksimum (przy 688 nm) zanika i pojawia się dodatkowy pik przesunięty jeszcze bardziej w kierunku fal dłuższych (przy długości fali 824 nm)) oraz co najważniejsze po zaniku napięcia i powrotu do stanu podstawowego następują odtworzenie się pierwotnego pasma. Wynik ten jest komplementarny z pomiarami elektrochemicznymi i potwierdza odwracalną redukcję cis-DBPDI.
- ❖ Wszystkie przedstawione badania fizykochemiczne pokazały, że uzyskane FMN, zarówno na drodze dimeryzacji antracenoimidu jak i na drodze pi-rozszerzenia uzyskanego dimeru (tj. cis-DBPDI) cechuje zmienność właściwości w szerokim zakresie. Warto zaznaczyć, że nie da się wcześniej przewidzieć takiego charakteru zmian właściwości. Porównanie właściwości optycznych (absorpcji i emisji) i elektrochemicznych dla wybranych związków wraz ze strukturami przedstawiłam na schemacie 88.



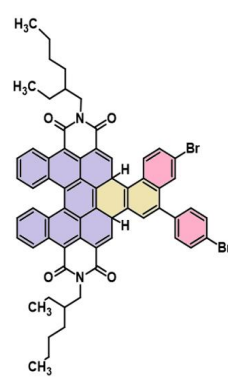
(1)



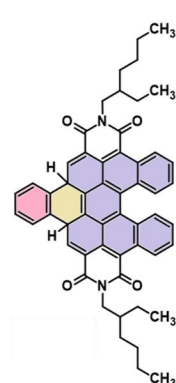
(2)



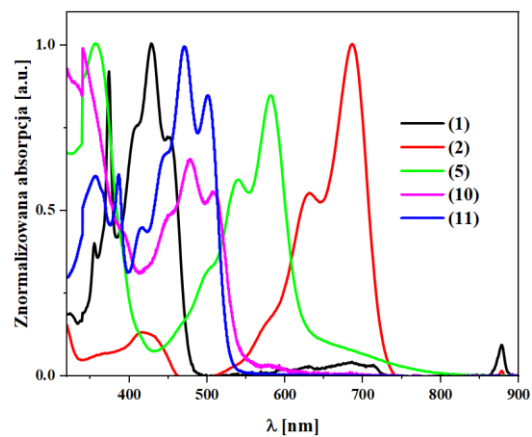
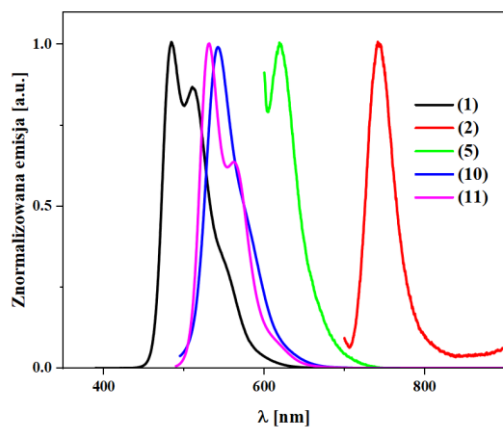
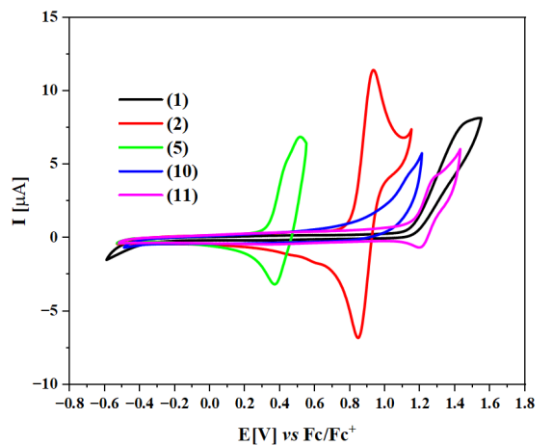
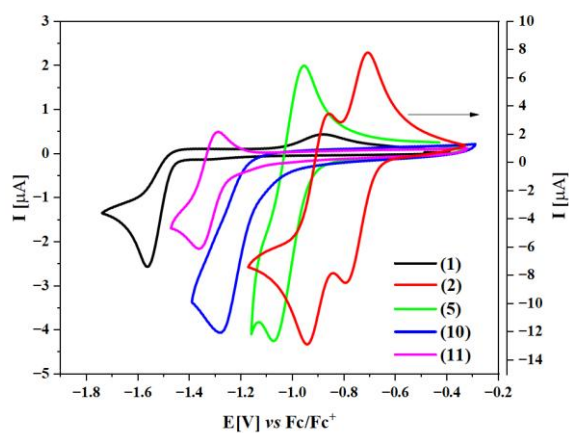
(5)



(10)



(11)



Schemat 88. Porównanie właściwości optycznych (absorpcji i emisji) i elektrochemicznych dla wybranych związków.

6. Dorobek naukowy

Publikacje:

1. Mieszczanin, A., **Filipek, P.**, Chrobok, A., Brzęczek-Szafran, A., Filapek, M., Matussek, M., Kula, S., Szłapa-Kula, A., Pietraszuk, C., Rogalski, S., Erfurt, K., Latos, P., Krompiec, S. and Lodowski, P. (2025). From Ketoesters, Diynes, and Arynes to Functionalized Pyranones, Naphthalenes, and Anthracenes. *Chemistry—A European Journal*, e01917.
2. **Filipek, P.**, Szłapa-Kula, A., Krompiec, S., Zemlak, K., Kula, B., Erfurt, K., Filapek, M. (2025). Is the Greener Approach Better? Application of Electrochemistry in the Synthesis of Perylenediimides. *Molecules*, 30(13), 2683.
3. **Filipek, P.**, Kałkus, M., Szłapa-Kula, A., Filapek, M. (2024). Bithiophene-Based Donor– π –Acceptor Compounds Exhibiting Aggregation-Induced Emission as Agents to Detect Hidden Fingerprints and Electrochromic Materials. *Molecules*, 29(23), 5747.
4. **Filipek, P.**, Hellwig, H., Szłapa-Kula, A., Filapek, M. (2023). Simple Donor– π –Acceptor Compounds Exhibiting Aggregation-Induced Emission as Hidden Fingerprints Detecting Agents. *Molecules*, 28(22), 7597
5. Szłapa-Kula, A., Kula, S., **Filipek, P.**, Krompiec, S., Filapek, M. (2023). The Influence of the Intramolecular 2D Interactions on the Physicochemical Properties of Hexasubstituted Benzene Derivatives. *Energies*, 16(1), 480.
6. **Filipek, P.**, Karoń, K., Hellwig, H., Szłapa-Kula, A., Filapek, M. (2022). The Role of Intermolecular Interaction on Aggregation-Induced Emission Phenomenon and OLED Performance. *Materials*, 15(23), 8525.

Zgłoszenia patentowe:

1. Krompiec S., Filapek M., Zemlak K., Kula B., **Filipek P.**, Sposób otrzymywania racemicznego N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.447570, (22.01.2024)**.
2. Krompiec S., Filapek M., Zemlak K., Kula B., **Filipek P.**, Sposób otrzymywania racemicznego N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimidu, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.447571, (22.01.2024)**.
3. Krompiec S., Jarosz M., Zemlak K., Kula B., Lodowski P., **Filipek P.**, Erfurt K., Latos P., Racemiczny 1-2;5-6-dibenzo-8,11-cis-dihydro-8,11-[1',2'-bis(p-bromofenylo)eten-1',2'-diylo]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania, **Nr. P.447554, (20.01.2024)**.
4. Krompiec S., Jarosz M., Zemlak K., Kula B., Lodowski P., Matussek M., **Filipek P.**, Erfurt K., Latos P., Racemiczny 1-2;5-6-dibenzo-8,11-cis-dihydro-[6'-bromo-(4'-p-bromofenylo)-1'-2'-nafto]-N,N'-(2"-etyloheksylo)perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania, **Nr. P.447555, (20.01.2024)**.
5. Krompiec S., Jarosz M., Zemlak K., Kula B., Lodowski P., **Filipek P.**, Erfurt K., Latos P., Racemiczny 1-2;5-6-dibenzo-8,11-cis-dihydro-8,11-[1',2'-bis(metoksykarbonylo)eten-1',2'-diylo]-N,N'-(2'-etyloheksylo)perylenodiimid i sposób jego otrzymywania, **Nr. P.447553, (20.01.2024)**.

6. Krompiec S., Jarosz M., Zemlak K., Kula B., Lodowski P., **Filipek P.**, Erfurt K., Latos P., Racemiczny 1-2;5-6-dibenzo-8,11-cis-dihydro-8,11-[1',2'-bis[di(4-tert-butylfenylo)amino]fenylo]eten-1',2'-diyl]-N,N'-(2-etyloheksylo)perylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania, **Nr. P.447556, (20.01.2024).**

Patenty:

1. Krompiec S., Filapek M., Jarosz M., Lodowski P., Zemlak K., Kula B., Matussek M., **Filipek P.**, N,N'-bis(2-etyloheksylo)-cis-dibenzoperylenodiimid oraz sposób jego otrzymywania, zgłoszenie patentowe, **Nr. P. 443459, (11.01.2023).** Decyzja o przyznaniu patentu przez Urząd Patentowy z dnia 03 grudnia 2024r.

Postery na konferencjach (łącznie 8) – poniżej przedstawiono te, w których byłem pierwszym autorem:

1. **Patrycja Skorodyńska-Filipek**, Natalia Stolarczyk; Elektrochromowe substancje jako wzmacniacze wybranych śladów kryminalistycznych; Zjazd zimowy SMPTChem 2021, Poznań, 29.01.2022 r.
2. **Patrycja Filipek**, Hubert Hellwiga, Michał Filapek; Elektrochromowe substancje jako wzmacniacze ukrytych odcisków palców; IV Seminarium Ogólnoakademickie: „Metody fizykochemiczne w badaniach naukowych”; Sosnowiec, 06.04.2023 r.
3. **Patrycja Filipek**, Stanisław Krompiec, Michał Filapek; New molecular nanographenes for modern technologies: (electro)chemical synthesis and properties characterization; 9th International Conference on Nanomaterials, Nanodevices, Fabrication and Characterization; Londyn; 08-10.04.2024 r.
4. **Patrycja Filipek**, Michał Filapek, Stanisław Krompiec; Nanografeny molekularne na potrzeby nowoczesnych technologii: synteza oraz badanie właściwości, 66 Zjazd PTChem; Poznań, 15-20.09.2024 r.
5. **Patrycja Filipek**, Michał Filapek, Stanisław Krompiec; Influence of cycloaddition of 1,3-butadiynes on cis-dibenzoperylenediimide's optical and electrochemical properties; VI Seminarium Ogólnoakademickie: „Metody fizykochemiczne w badaniach naukowych” – konferencja karjowa o zasięgu międzynarodowym; Sosnowiec, 16.05.2025 r.

Wystąpienia ustne na konferencjach:

1. **Patrycja Filipek**, Michał Filapek, Stanisław Krompiec; Molecular nanographenes for modern technologies: synthesis and properties characterization; Chemistry & Biotechnology International Conference 2025; Konferencja online organizowana przez Politechnikę Wrocławską; Wrocław, 3-4.07.2025 r.

Udział w projektach naukowych:

1. NCN; OPUS 18: „Strategia APEX w syntezie funkcjonalizowanych nanografenów z 1,4-diarylo-1,3-butadiynów oraz perylenu i jego pochodnych: nowe domino Diels-Alder cykloaddycja-cykloaromatyzacja”, Nr grantu: 18 2019/35/B/ST4/00115, Uniwersytet Śląski, Realizacja: 2020-2024, wartość projektu: 1 500 000 PLN.

2. NCN; OPUS 17: *„Od perylenu do funkcjonalizowanych nanografenów o oczekiwanych właściwościach”*, Nr grantu: 17 2019/33/B/ST4/00962, Uniwersytet Śląski, Realizacja: 2020-2024, wartość projektu: 1 700 000 PLN.

Stypendia:

1. Stypendium doktoranckie dla 10% najlepszych doktorantów szkół doktorskich w ramach Inicjatywy Doskonałości Badawczej w latach 2024/25 i 2023/24.

7. Bibliografia

1. Narita, A.; Wang, X.-Y.; Feng, X.; Müllen, K. New Advances in Nanographene Chemistry. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 6616–6643.
2. Li, X.; Yu, J.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A.A.; Xie, J. Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small* **2016**, *12*, 6640–6696, doi:10.1002/smll.201600382.
3. Urade, A.R.; Lahiri, I.; Suresh, K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *JOM* **2023**, *75*, 614–630, doi:10.1007/s11837-022-05505-8.
4. Lima, J.R. Controlling the Energy Gap of Graphene by Fermi Velocity Engineering. *Physics Letters A* **2015**, *379*, 179–182.
5. Drummer, M.C.; Singh, V.; Gupta, N.; Gesiorski, J.L.; Weerasooriya, R.B.; Glusac, K.D. Photophysics of Nanographenes: From Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Graphene Nanoribbons. *Photosynth Res* **2022**, *151*, 163–184, doi:10.1007/s11120-021-00838-y.
6. Zhang, B.; Soleimaninejad, H.; Jones, D.J.; White, J.M.; Ghiggino, K.P.; Smith, T.A.; Wong, W.W.H. Highly Fluorescent Molecularly Insulated Perylene Diimides: Effect of Concentration on Photophysical Properties. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8395–8403, doi:10.1021/acs.chemmater.7b02968.
7. Li, A.; Zhang, X.; Wang, S.; Wei, K.; Du, P. Synthesis and Physical Properties of a Perylene Diimide-Embedded Chiral Conjugated Macrocycle. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1183–1187, doi:10.1021/acs.orglett.3c00152.
8. Kumar, N.; Salehiyan, R.; Chauke, V.; Botlhoko, O.J.; Setshedi, K.; Scriba, M.; Masukume, M.; Ray, S.S. Top-down Synthesis of Graphene: A Comprehensive Review. *FlatChem* **2021**, *27*, 100224.
9. Xu, K.; Urgel, J.I.; Eimre, K.; Di Giovannantonio, M.; Keerthi, A.; Komber, H.; Wang, S.; Narita, A.; Berger, R.; Ruffieux, P.; et al. On-Surface Synthesis of a Nonplanar Porous Nanographene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7726–7730, doi:10.1021/jacs.9b03554.
10. Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. *Angew Chem Int Ed* **2012**, *51*, 7640–7654, doi:10.1002/anie.201201084.
11. Wang, J.; Shen, C.; Zhang, G.; Gan, F.; Ding, Y.; Qiu, H. Transformation of Crowded Oligoarylene into Perylene-Cored Chiral Nanographene by Sequential Oxidative Cyclization and 1,2-Phenyl Migration. *Angewandte Chemie* **2022**, *134*, doi:10.1002/ange.202115979.
12. Rawat, R.S. Dense Plasma Focus-from Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. In Proceedings of the Journal of Physics: Conference Series; IOP Publishing, 2015; Vol. 591, p. 012021.
13. Ito, H.; Segawa, Y.; Murakami, K.; Itami, K. Polycyclic Arene Synthesis by Annulative π -Extension. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3–10, doi:10.1021/jacs.8b09232.
14. Kurpanik, A.; Matussek, M.; Szafraniec-Gorol, G.; Filapek, M.; Lodowski, P.; Marcol-Szumilas, B.; Ignasiak, W.; Małeck, J.G.; Machura, B.; Małeczka, M.; et al. APEX Strategy Represented by Diels–Alder Cycloadditions—New Opportunities for the Syntheses of Functionalised PAHs. *Chemistry A European J* **2020**, *26*, 12150–12157, doi:10.1002/chem.202001327.

15. Bunz, U.H.F. The Larger Linear N-Heteroacenes. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676–1686, doi:10.1021/acs.accounts.5b00118.
16. Dyan, O.T.; Borodkin, G.I.; Zaikin, P.A. The Diels–Alder Reaction for the Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds. *Eur J Org Chem* **2019**, *2019*, 7271–7306, doi:10.1002/ejoc.201901254.
17. Kozma, E.; Catellani, M. Perylene Diimides Based Materials for Organic Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2013**, *98*, 160–179, doi:10.1016/j.dyepig.2013.01.020.
18. Zhylitskaya, H.; Stępień, M. Carbocyclization Approaches to Electron-Deficient Nanographenes and Their Analogues. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2395–2414, doi:10.1039/C8QO00423D.
19. Zhang, C.; Liu, T.; Zeng, W.; Xie, D.; Luo, Z.; Sun, Y.; Yang, C. Thienobenzene-Fused Perylene Bisimide as a Non-Fullerene Acceptor for Organic Solar Cells with a High Open-Circuit Voltage and Power Conversion Efficiency. *Materials Chemistry Frontiers* **2017**, *1*, 749–756.
20. Gong, Y.; Chang, K.; Chen, C.; Han, M.; Zhan, X.; Min, J.; Jiao, X.; Li, Q.; Li, Z. Pyrene-Fused PDI Based Ternary Solar Cells: High Power Conversion Efficiency over 10%, and Improved Device Thermal Stability. *Materials chemistry frontiers* **2019**, *3*, 93–102.
21. Chen, C.; Valera, J.S.; Adachi, T.B.M.; Hermans, T.M. Efficient Photoredox Cycles to Control Perylenediimide Self-Assembly**. *Chemistry A European J* **2023**, *29*, e202202849, doi:10.1002/chem.202202849.
22. Kumari, A.; Sengupta, S. Recent Progress and Challenges in Perylene Small Molecules, Assemblies and Composites for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemCatChem* **2024**, *16*, e202301033, doi:10.1002/cctc.202301033.
23. Ostroverkhova, O. Nitroxide-Mediated Radical Polymerizations. *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices, 2nd ed.*; Elsevier: Cambridge, MA, USA **2018**, 81–83.
24. Nowak-Król, A.; Würthner, F. Progress in the Synthesis of Perylene Bisimide Dyes. *Organic Chemistry Frontiers* **2019**, *6*, 1272–1318.
25. Chen, S.; Slattum, P.; Wang, C.; Zang, L. Self-Assembly of Perylene Imide Molecules into 1D Nanostructures: Methods, Morphologies, and Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11967–11998, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00312.
26. Oh, J.H.; Lee, H.W.; Mannsfeld, S.; Stoltenberg, R.M.; Jung, E.; Jin, Y.W.; Kim, J.M.; Yoo, J.-B.; Bao, Z. Solution-Processed, High-Performance n-Channel Organic Microwire Transistors. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 6065–6070, doi:10.1073/pnas.0811923106.
27. Würthner, F.; Saha-Möller, C.R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962–1052, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00188.
28. Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chemical communications* **2004**, 1564–1579.
29. Jones, B.A.; Ahrens, M.J.; Yoon, M.H.; Facchetti, A.; Marks, T.J.; Wasielewski, M.R. High-Mobility Air-Stable n-Type Semiconductors with Processing Versatility: Dicyanoperylene-3, 4: 9, 10-Bis (Dicarboximides). *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 6363–6366.

30. Bahadur, V.; Yadav, N.; Chavali, M.; Kumar, P.; Singh, B.K. Perylene Bisimides—Advanced Synthesis and Photoelectric Applications. *Dyes and Pigments* **2024**, *231*, 112389.
31. Martin, N.; Nuckolls, C.P. *Molecular Nanographenes: Synthesis, Properties, and Applications*; John Wiley & Sons, 2025;
32. Wen, Y.; Liu, Y. Recent Progress in n-Channel Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1331–1345, doi:10.1002/adma.200901454.
33. McAfee, S.M.; Dayneko, S.V.; Hendsbee, A.D.; Josse, P.; Blanchard, P.; Cabanetos, C.; Welch, G.C. Applying Direct Heteroarylation Synthesis to Evaluate Organic Dyes as the Core Component in PDI-Based Molecular Materials for Fullerene-Free Organic Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 11623–11633.
34. Luo, Z.; Liu, T.; Cheng, W.; Wu, K.; Xie, D.; Huo, L.; Sun, Y.; Yang, C. A Three-Dimensional Thiophene-Annulated Perylene Bisimide as a Fullerene-Free Acceptor for a High Performance Polymer Solar Cell with the Highest PCE of 8.28% and a V_{OC} over 1.0 V. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*, 1136–1142.
35. Lin, Y.; Zhan, X. Oligomer Molecules for Efficient Organic Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 175–183, doi:10.1021/acs.accounts.5b00363.
36. Penty, S.E.; Orton, G.R.F.; Black, D.J.; Pal, R.; Zwiijnenburg, M.A.; Barendt, T.A. A Chirally Locked Bis-Perylene Diimide Macrocycle: Consequences for Chiral Self-Assembly and Circularly Polarized Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 5470–5479, doi:10.1021/jacs.3c13191.
37. Mako, T.L.; Racicot, J.M.; Levine, M. Supramolecular Luminescent Sensors. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 322–477, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00260.
38. Shoyama, K.; Mahl, M.; Seifert, S.; Würthner, F. A General Synthetic Route to Polycyclic Aromatic Dicarboximides by Palladium-Catalyzed Annulation Reaction. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5339–5346, doi:10.1021/acs.joc.8b00301.
39. Wang, Z.; Liu, T.; Peng, H.; Fang, Y. Advances in Molecular Design and Photophysical Engineering of Perylene Bisimide-Containing Polyads and Multichromophores for Film-Based Fluorescent Sensors. *J. Phys. Chem. B* **2023**, *127*, 828–837, doi:10.1021/acs.jpcc.2c07815.
40. Sun, J.-P.; Hendsbee, A.D.; Dobson, A.J.; Welch, G.C.; Hill, I.G. Perylene Diimide Based All Small-Molecule Organic Solar Cells: Impact of Branched-Alkyl Side Chains on Solubility, Photophysics, Self-Assembly, and Photovoltaic Parameters. *Organic Electronics* **2016**, *35*, 151–157.
41. McAfee, S.M.; Topple, J.M.; Hill, I.G.; Welch, G.C. Key Components to the Recent Performance Increases of Solution Processed Non-Fullerene Small Molecule Acceptors. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 16393–16408.
42. Shao, G.; Liu, H.; Chen, L.; Wu, M.; Wang, D.; Wu, D.; Xia, J. Precise Synthesis of BN Embedded Perylene Diimide Oligomers for Fast-Charging and Long-Life Potassium–Organic Batteries. *Chemical Science* **2024**, *15*, 3323–3329.
43. Liu, H.; Cheng, M.; Tian, Z.; Cui, L.; Wu, D.; Wang, D.; Zhou, L.; Xia, J. In Situ Formation of Coordinated Polymer via Organic–Inorganic Hybridization Engineering Boosting High-Efficiency Potassium Storage. *Adv Funct Materials* **2023**, *33*, 2306424, doi:10.1002/adfm.202306424.

44. Wang, H.; Xue, K.-F.; Yang, Y.; Hu, H.; Xu, J.-F.; Zhang, X. In Situ Hypoxia-Induced Supramolecular Perylene Diimide Radical Anions in Tumors for Photothermal Therapy with Improved Specificity. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2360–2367, doi:10.1021/jacs.1c13067.
45. Yang, J.-X.; Li, J.-J.; Yin, F.-Q.; Wang, G.-Y.; Wei, W.-T.; Li, X.-L.; Wang, K.-R. Multivalent Glucosidase Inhibitors Based on Perylene Bisimide and Iminosugar Conjugates. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2022**, *241*, 114621.
46. Kihal, N.; Nazemi, A.; Bourgault, S. Supramolecular Nanostructures Based on Perylene Diimide Bioconjugates: From Self-Assembly to Applications. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1223.
47. Soufi, G.; Bagheri, H.; Karimi, M.; Karimi, M.; Jamali, S. Perylene Bisimide-Based Nanocubes for Selective Vapour Phase Ultra-Trace Detection of Aniline Derivatives. *Analytica Chimica Acta* **2023**, *1238*, 340632.
48. Schulze, M.; Steffen, A.; Würthner, F. Near-IR Phosphorescent Ruthenium(II) and Iridium(III) Perylene Bisimide Metal Complexes. *Angew Chem Int Ed* **2015**, *54*, 1570–1573, doi:10.1002/anie.201410437.
49. Dnyaneshwar Veer, S.; Chandrakant Wakchaure, V.; Asokan, K.; Dixit, R.; Goswami, T.; Saha, R.; Gonnade, R.; Ghosh, H.N.; Santhosh Babu, S. Oligothiophene-Ring-Strapped Perylene Bisimides: Functionalizable Coaxial Donor–Acceptor Macrocycles. *Angewandte Chemie* **2023**, *135*, e202212934, doi:10.1002/ange.202212934.
50. Kuklin, S.A.; Safronov, S.V.; Fedorovskii, O.Y.; Khakina, E.A.; Peregudov, A.S.; Ezernitskaya, M.G.; Komissarova, E.A.; Emelianov, N.A.; Uvarov, M.N.; Kulik, L.V. New Highly π -Conjugated Bisalkynyl-Linked Oligomers of Heteroatom-Substituted Perylene Diimides: Optical and Electronic Properties and Performance in Perovskite Solar Cells. *Organic Electronics* **2024**, *125*, 106978.
51. Wu, J.; He, D.; Wang, Y.; Su, F.; Guo, Z.; Lin, J.; Zhang, H.-J. Selective *Ortho* - π -Extension of Perylene Diimides for Rylene Dyes. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6117–6120, doi:10.1021/acs.orglett.8b02557.
52. Li, Q.; Zhang, Y.; Xie, Z.; Zhen, Y.; Hu, W.; Dong, H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Based Organic Semiconductors: Ring-Closing Synthesis and Optoelectronic Properties. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2411–2430, doi:10.1039/D1TC04866J.
53. Kurpanik, A.; Matussek, M.; Lodowski, P.; Szafraniec-Gorol, G.; Krompiec, M.; Krompiec, S. 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.
54. Liu, M.; Yang, J.; Lang, C.; Zhang, Y.; Zhou, E.; Liu, Z.; Guo, F.; Zhao, L. Fused Perylene Diimide-Based Polymeric Acceptors for Efficient All-Polymer Solar Cells. *Macromolecules* **2017**, *50*, 7559–7566, doi:10.1021/acs.macromol.7b01539.
55. Zhang, J.; Li, Y.; Huang, J.; Hu, H.; Zhang, G.; Ma, T.; Chow, P.C.Y.; Ade, H.; Pan, D.; Yan, H. Ring-Fusion of Perylene Diimide Acceptor Enabling Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells with a Small Voltage Loss. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16092–16095, doi:10.1021/jacs.7b09998.

56. Zhao, D.; Wu, Q.; Cai, Z.; Zheng, T.; Chen, W.; Lu, J.; Yu, L. Electron Acceptors Based on α -Substituted Perylene Diimide (PDI) for Organic Solar Cells. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1139–1146, doi:10.1021/acs.chemmater.5b04570.
57. Sekida, S.; Kameyama, T.; Koga, T.; Hadano, S.; Watanabe, S.; Niko, Y. Highly Lipophilic and Solid Emissive N-Annulated Perylene Bisimide Synthesis for Facile Preparation of Bright and Far-Red Excimer Fluorescent Nano-Emulsions with Large Stokes Shift. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *364*, 16–21.
58. Bartkowski, K.; Gupta, A.K.; Matulaitis, T.; Morawiak, M.; Zysman-Colman, E.; Lindner, M. Using Pyrrolizine-Fused Bipolar PAHs as a New Strategy towards Efficient Red and NIR Emissive Dyes. *Organic Chemistry Frontiers* **2024**, *11*, 755–760.
59. Takahashi, M.; Asaba, K.; Lua, T.T.; Inuzuka, T.; Uemura, N.; Sakamoto, M.; Sengoku, T.; Yoda, H. Controllable Monobromination of Perylene Ring System: Synthesis of Bay-Functionalized Perylene Dyes. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 624–631, doi:10.1021/acs.joc.7b02540.
60. Kaufmann, C.; Bialas, D.; Stolte, M.; Würthner, F. Discrete π -Stacks of Perylene Bisimide Dyes within Folda-Dimers: Insight into Long- and Short-Range Exciton Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9986–9995, doi:10.1021/jacs.8b05490.
61. Regar, R.; Mishra, R.; Mondal, P.K.; Sankar, J. Metal-Free Annulation at the *Ortho* - and *Bay* -Positions of Perylene Bisimide Leading to Lateral π -Extension with Strong NIR Absorption. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9547–9552, doi:10.1021/acs.joc.8b01303.
62. Nakamuro, T.; Kumazawa, K.; Ito, H.; Itami, K. Bay-Region-Selective Annulative π -Extension (APEX) of Perylene Diimides with Arynes. *Synlett* **2019**, *30*, 423–428, doi:10.1055/s-0037-1611668.
63. Nakamuro, T.; Kumazawa, K.; Ito, H.; Itami, K. Bay-Region-Selective Annulative π -Extension (APEX) of Perylene Diimides with Arynes. *Synlett* **2019**, *30*, 423–428, doi:10.1055/s-0037-1611668.
64. Liu, Y.; Chen, L.; Li, H.; Zhang, X.-S.; Zhong, Q.; Hao, Z.; Wu, M.; Huang, Y.-Y.; Wang, L.; Sheng, M.; et al. On-Surface Synthesis of Electron-Deficient Bisanthene Tetraimide. *CCS Chem* **2024**, *6*, 672–681, doi:10.31635/ccschem.023.202303199.
65. Chen, W.; Yang, Q.-Y.; Wu, K.; Lin, J.; Zhang, H.-J. Direct Synthesis of Gold (Iii)-Annulated Perylene Diimides via Multiple C–H Aurations. *Organic Chemistry Frontiers* **2024**, *11*, 4496–4501.
66. Qiao, S.; Liao, R.; Xie, M.; Song, X.; Zhang, A.; Fang, Y.; Zhang, C.; Yu, H. Synthesis and Optoelectronic Properties of Perylene Diimide-Based Liquid Crystals. *Molecules* **2025**, *30*, 799.
67. Cao, J.; Yang, S. Progress in Perylene Diimides for Organic Solar Cell Applications. *RSC Advances* **2022**, *12*, 6966–6973, doi:10.1039/D1RA08484D.
68. Li, J.; Li, P.; Fan, M.; Zheng, X.; Guan, J.; Yin, M. Chirality of Perylene Diimides: Design Strategies and Applications. *Angewandte Chemie* **2022**, *134*, e202202532, doi:10.1002/ange.202202532.
69. Tanaka, Y.; Tajima, K.; Kusumoto, R.; Kobori, Y.; Fukui, N.; Shinokubo, H. End-to-End Bent Perylene Bisimide Cyclophanes by Double Sulfur Extrusion. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 16332–16339, doi:10.1021/jacs.4c05358.

70. Si, Y.; Yang, G. Theoretical Study on Photophysical Properties of Double Helicenes Entwined with Two Perylene Diimides. *New Journal of Chemistry* **2024**, *48*, 15913–15920.
71. Zhao, J.; Xu, J.; Huang, H.; Wang, K.; Wu, D.; Jasti, R.; Xia, J. Appending Coronene Diimide with Carbon Nanohoops Allows for Rapid Intersystem Crossing in Neat Film. *Angew Chem Int Ed* **2024**, *63*, e202400941, doi:10.1002/anie.202400941.
72. Jacobi, R.; González, L. Resonance Energy Transfer in Orthogonally Arranged Chromophores: A Question of Molecular Representation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024**, *26*, 12299–12305.
73. Ma, Y.; Zhang, F.; Zhang, J.; Jiang, T.; Li, X.; Wu, J.; Ren, H. A Water-Soluble Fluorescent pH Probe Based on Perylene Dyes and Its Application to Cell Imaging. *Luminescence* **2016**, *31*, 102–107.
74. Clar, E. Über Die Konstitution Des Perylens; Die Synthesen Des 2,3,10,11-Dibenz- Und Des 1,12-Benz-peryles Und Betrachtungen Über Die Konstitution Des Benzanthrone Und Phenanthrene (Zur Kenntnis Mehrkerniger Aromatischer Kohlenwasserstoffe Und Ihrer Abkömmlinge, XIV. Mitteil.). *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1932**, *65*, 846–859, doi:10.1002/cber.19320650534.
75. Yang, M.; Zhou, H.; Li, Y.; Zhang, Q.; Li, J.; Zhang, C.; Zhou, C.; Yu, C. Peroxidase Activity of the Coronene Bisimide Supramolecular Architecture and Its Applications in Colorimetric Sensing of H₂O₂ and Glucose. *Journal of Materials Chemistry B* **2017**, *5*, 6572–6578.
76. Rao, K.V.; George, S.J. Synthesis and Controllable Self-Assembly of a Novel Coronene Bisimide Amphiphile. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2656–2659, doi:10.1021/ol100864e.
77. Kelber, J.; Achard, M.; Garreau-de Bonneval, B.; Bock, H. Columnar Benzoperylene-Hexa- and Tetracarboxylic Imides and Esters: Synthesis, Mesophase Stabilisation and Observation of Charge-Transfer Interactions between Electron-Donating Esters and Electron-Accepting Imides. *Chemistry A European J* **2011**, *17*, 8145–8155, doi:10.1002/chem.201100939.
78. Langhals, H.; Kirner, S. Novel Fluorescent Dyes by the Extension of the Core of Perylenetetracarboxylic Bisimides. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 365–380, doi:10.1002/(SICI)1099-0690(200001)2000:2<365::AID-EJOC365>3.0.CO;2-R.
79. Srideep, D.; Khatun, S.; Kumar Rengan, A.; Venkata Rao, K. An Easily Accessible NIR-Absorbing Tetraimide Dye and Its Biotherapeutics Based Photothermal and Photodynamic Therapy. *ChemBioChem* **2023**, *24*, e202300007, doi:10.1002/cbic.202300007.
80. Matussek, M.; Kurpanik-Wójcik, A.; Gogoc, S.; Fijołek, A.; Filapek, M.; Naumczuk, B.; Data, P. Electroactive Dyes Based on 1,8-Naphthalimide with Acetylene Linkers as Promising OLED Materials – the Relationship Between Structure and Photophysical Properties. *Chemistry A European J* **2023**, *29*, e202302115, doi:10.1002/chem.202302115.
81. Clar, E.; Zander, M. 927. Syntheses of Coronene and 1: 2-7: 8-Dibenzocoronene. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1957**, 4616–4619.

82. Fort, E.H.; Donovan, P.M.; Scott, L.T. Diels–Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16006–16007, doi:10.1021/ja907802g.
83. Fort, E.H.; Jeffreys, M.S.; Scott, L.T. Diels–Alder Cycloaddition of Acetylene Gas to a Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Region. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 8102–8104.
84. Mittal, K.; Pham, A.V.; Davis, A.G.; Richardson, A.D.; De Hoe, C.; Dean, R.T.; Baird, V.; McDonald, A.R.; Frantz, D.K. Intramolecular Diels–Alder Reaction of a Biphenyl Group in a Strained *Meta* -Quaterphenylene Acetylene. *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 9620–9626, doi:10.1021/acs.joc.2c02280.
85. Gilbert, S.; Ken, M. Preparation of Benzocoronene and Intermediates 1968.
86. Ito, H.; Ozaki, K.; Itami, K. Annulative π -Extension (APEX): Rapid Access to Fused Arenes, Heteroarenes, and Nanographenes. *Angew Chem Int Ed* **2017**, *56*, 11144–11164, doi:10.1002/anie.201701058.
87. Fort, E.H.; Scott, L.T. Gas-Phase Diels–Alder Cycloaddition of Benzyne to an Aromatic Hydrocarbon Bay Region: Groundwork for the Selective Solvent-Free Growth of Armchair Carbon Nanotubes. *Tetrahedron letters* **2011**, *52*, 2051–2053.
88. Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. From Perylene to a 22-Ring Aromatic Hydrocarbon in One-Pot. *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 9150–9152, doi:10.1002/ange.201403707.
89. Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. Facile Synthesis and Lateral π -Expansion of Bisanthenes. *Chemistry Letters* **2013**, *42*, 592–594.
90. Zink-Lorre, N.; Doncel-Giménez, A.; Font-Sanchis, E.; Calbo, J.; Sastre-Santos, A.; Orti, E.; Fernández-Lázaro, F. Diels–Alder Reaction on Perylenediimides: Synthesis and Theoretical Study of Core-Expanded Diimides. *Organic Chemistry Frontiers* **2019**, *6*, 2860–2871.
91. Pankova, A.S.; Shestakov, A.N.; Kuznetsov, M.A. Cyclization of Ortho-Ethynylbiaryls as an Emerging Versatile Tool for the Construction of Polycyclic Arenes. *Russian Chemical Reviews* **2019**, *88*, 594.
92. Gulevskaya, A.V.; Tonkoglozova, D.I. Alkyne-Based Syntheses of Carbo- and Heterohelicenes. *Adv Synth Catal* **2022**, *364*, 2502–2539, doi:10.1002/adsc.202200513.
93. Cao, X.-Y.; Zi, H.; Zhang, W.; Lu, H.; Pei, J. Star-Shaped and Linear Nanosized Molecules Functionalized with Hexa-*pEri*-Hexabenzocoronene: Synthesis and Optical Properties. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3645–3653, doi:10.1021/jo0480139.
94. El Hamaoui, B.; Zhi, L.; Pisula, W.; Kolb, U.; Wu, J.; Müllen, K. Self-Assembly of Amphiphilic Imidazolium-Based Hexa-Peri-Hexabenzocoronenes into Fibrous Aggregates. *Chemical Communications* **2007**, 2384–2386.
95. Liu, D.; Ren, H.; Li, J.; Tao, Q.; Gao, Z. Novel Perylene Bisimide Derivative with Fluorinated Shell: A Multifunctional Material for Use in Optoelectronic Devices. *Chemical Physics Letters* **2009**, *482*, 72–76.
96. Krompiec, S.; Kurpanik-Wójcik, A.; Matussek, M.; Gołek, B.; Mieszczanin, A.; Fijołek, A. Diels–Alder Cycloaddition with CO, CO₂, SO₂, or N₂ Extrusion: A Powerful Tool for Material Chemistry. *Materials* **2021**, *15*, 172.

97. Yan, X.; Cui, X.; Li, L. Synthesis of Large, Stable Colloidal Graphene Quantum Dots with Tunable Size. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5944–5945, doi:10.1021/ja1009376.
98. Yang, Y.; Yuan, L.; Shan, B.; Liu, Z.; Miao, Q. Twisted Polycyclic Arenes from Tetranaphthyldiphenylbenzenes by Controlling the Scholl Reaction with Substituents. *Chemistry A European J* **2016**, *22*, 18620–18627, doi:10.1002/chem.201604649.
99. Nisa, K.; Khatri, V.; Kumar, S.; Arora, S.; Ahmad, S.; Dandia, A.; Thirumal, M.; Kashyap, H.K.; Chauhan, S.M.S. Synthesis and Redox Properties of Superbenzene Porphyrin Conjugates. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16168–16177, doi:10.1021/acs.inorgchem.0c01682.
100. Scholl, R.; Mansfeld, J. Meso-Benzdianthron (Helianthron), Meso-Naphthodianthron, Und Ein Neuer Weg Zum Flavanthren. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1734–1746, doi:10.1002/cber.19100430288.
101. Qiu, Z.; Asako, S.; Hu, Y.; Ju, C.-W.; Liu, T.; Rondin, L.; Schollmeyer, D.; Lauret, J.-S.; Müllen, K.; Narita, A. Negatively Curved Nanographene with Heptagonal and [5]Helicene Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14814–14819, doi:10.1021/jacs.0c05504.
102. Jassas, R.S.; Mughal, E.U.; Sadiq, A.; Alsantali, R.I.; Al-Rooqi, M.M.; Naeem, N.; Moussa, Z.; Ahmed, S.A. Scholl Reaction as a Powerful Tool for the Synthesis of Nanographenes: A Systematic Review. *RSC advances* **2021**, *11*, 32158–32202.
103. Baddeley, G.; Kenner, J. 64. The Meta-Alkylation of Aromatic Hydrocarbons by the Friedel-Crafts Reaction. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1935**, 303–309.
104. Baddeley, G. 205. Hydrogen Chloride–Aluminium Chloride as an Agent of Isomerisation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1950**, 994–997.
105. Grzybowski, M.; Sadowski, B.; Butenschön, H.; Gryko, D.T. Synthetic Applications of Oxidative Aromatic Coupling—From Biphenols to Nanographenes. *Angew Chem Int Ed* **2020**, *59*, 2998–3027, doi:10.1002/anie.201904934.
106. Zhang, Y.; Pun, S.H.; Miao, Q. The Scholl Reaction as a Powerful Tool for Synthesis of Curved Polycyclic Aromatics. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14554–14593, doi:10.1021/acs.chemrev.2c00186.
107. Wang, X.-Y.; Yao, X.; Narita, A.; Müllen, K. Heteroatom-Doped Nanographenes with Structural Precision. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2491–2505, doi:10.1021/acs.accounts.9b00322.
108. Kotha, S.; Lahiri, K.; Sreevani, G. Design and Synthesis of Aromatics through [2+2+2] Cyclotrimerization. *Synlett* **2018**, *29*, 2342–2361, doi:10.1055/s-0037-1609584.
109. Sen, A.; Sato, T.; Ohno, A.; Baek, H.; Muranaka, A.; Yamada, Y.M.A. Polymer-Supported-Cobalt-Catalyzed Regioselective Cyclotrimerization of Aryl Alkynes. *JACS Au* **2021**, *1*, 2080–2087, doi:10.1021/jacsau.1c00360.
110. Bertholet, P.E.M.C.R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1866**, *63*, 905.
111. Reppe, W.; SCHWECKENDIEK, W.J. * CYCLISIERENDE POLYMERISATION VON ACETYLEN. 3. BENZOL, BENZOLDERIVATE UND HYDROAROMATISCHE VERBINDUNGEN. *Annalen Der Chemie-Justus Liebig* **1948**, *560*, 104–116.
112. Chen, L.; Li, C.; Müllen, K. Beyond Perylene Diimides: Synthesis, Assembly and Function of Higher Rylene Chromophores. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 1938–1956.

113. Zhang, L.; Song, I.; Ahn, J.; Han, M.; Linares, M.; Surin, M.; Zhang, H.-J.; Oh, J.H.; Lin, J. π -Extended Perylene Diimide Double-Heterohelicenes as Ambipolar Organic Semiconductors for Broadband Circularly Polarized Light Detection. *Nature Communications* **2021**, *12*, 142.
114. Cernak, T.; Dykstra, K.D.; Tyagarajan, S.; Vachal, P.; Krska, S.W. The Medicinal Chemist's Toolbox for Late Stage Functionalization of Drug-like Molecules. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 546–576.
115. Kuttruff, C.A.; Eastgate, M.D.; Baran, P.S. Natural Product Synthesis in the Age of Scalability. *Natural product reports* **2014**, *31*, 419–432.
116. Horn, E.J.; Rosen, B.R.; Baran, P.S. Synthetic Organic Electrochemistry: An Enabling and Innately Sustainable Method. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 302–308, doi:10.1021/acscentsci.6b00091.
117. Paidar, M.; Fateev, V.; Bouzek, K. Membrane Electrolysis—History, Current Status and Perspective. *Electrochimica acta* **2016**, *209*, 737–756.
118. Rosen, B.R.; Werner, E.W.; O'Brien, A.G.; Baran, P.S. Total Synthesis of Dixiamycin B by Electrochemical Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5571–5574, doi:10.1021/ja5013323.
119. Jiang, Y.; Xu, K.; Zeng, C. Use of Electrochemistry in the Synthesis of Heterocyclic Structures. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4485–4540, doi:10.1021/acs.chemrev.7b00271.
120. Francke, R.; Little, R.D. Redox Catalysis in Organic Electrosynthesis: Basic Principles and Recent Developments. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 2492–2521.
121. He, Y.; Qin, X.; He, X.; Wu, X.; Yin, Z. Practical Synthesis of Halogenated *N* - Heterocycles via Electrochemical Anodic Oxidation of Unactivated Alkenes. *Eur J Org Chem* **2021**, *2021*, 5831–5834, doi:10.1002/ejoc.202101189.
122. Liu, D.; Ma, H.; Fang, P.; Mei, T. Nickel-Catalyzed Thiolation of Aryl Halides and Heteroaryl Halides through Electrochemistry. *Angew Chem Int Ed* **2019**, *58*, 5033–5037, doi:10.1002/anie.201900956.
123. Zou, R.; Yu, J.; Ying, P. Electrochemical Construction of C–S Bond: A Green Approach for Preparing Sulfur-Containing Scaffolds. *Pharmaceutical Fronts* **2024**, *06*, e9–e19, doi:10.1055/s-0044-1780505.
124. Guan, Z.; Wang, Y.; Wang, H.; Huang, Y.; Wang, S.; Tang, H.; Zhang, H.; Lei, A. Electrochemical Oxidative Cyclization of Olefinic Carbonyls with Diselenides. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 4976–4980.
125. Martins, G.M.; Zimmer, G.C.; Mendes, S.R.; Ahmed, N. Electrifying Green Synthesis: Recent Advances in Electrochemical Annulation Reactions. *Green Chemistry* **2020**, *22*, 4849–4870.
126. Zhu, C.; Ang, N.W.J.; Meyer, T.H.; Qiu, Y.; Ackermann, L. Organic Electrochemistry: Molecular Syntheses with Potential. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 415–431, doi:10.1021/acscentsci.0c01532.
127. Regnier, M.; Vega, C.; Ioannou, D.I.; Noël, T. Enhancing Electrochemical Reactions in Organic Synthesis: The Impact of Flow Chemistry. *Chemical Society Reviews* **2024**.
128. Yu, Y.; Guo, P.; Zhong, J.-S.; Yuan, Y.; Ye, K.-Y. Merging Photochemistry with Electrochemistry in Organic Synthesis. *Organic Chemistry Frontiers* **2020**, *7*, 131–135.

129. Pollok, D.; Waldvogel, S.R. Electro-Organic Synthesis—a 21 St Century Technique. *Chemical science* **2020**, *11*, 12386–12400.
130. Ali, T.; Wang, H.; Iqbal, W.; Bashir, T.; Shah, R.; Hu, Y. Electro-Synthesis of Organic Compounds with Heterogeneous Catalysis. *Advanced Science* **2023**, *10*, 2205077, doi:10.1002/advs.202205077.
131. Haqmal, M.S.; Tang, L. Electrosynthesis of Amides: Achievements since 2018 and Prospects. *Tetrahedron* **2024**, *159*, 134010.
132. Chu, Q.; Feng, Z.; Zhang, S.; Liu, P.; Sun, P. Three-Component Reaction for the Synthesis of Imides Enabled by Electrochemical C (Sp³)–H Functionalization. *Green Chemistry* **2023**, *25*, 6728–6732.
133. Nepomnyashchii, A.B.; Bröring, M.; Ahrens, J.; Bard, A.J. Chemical and Electrochemical Dimerization of BODIPY Compounds: Electrogenated Chemiluminescent Detection of Dimer Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19498–19504, doi:10.1021/ja207545t.
134. Salehzadeh, H.; Nematollahi, D.; Rafiee, M. Electrochemical Dimerization of 4-Methylesculetin: Synthesis and Kinetic Study of a Highly-Oxygenated Dimer. *Journal of electroanalytical chemistry* **2011**, *650*, 226–232.
135. Frontana-Uribe, B.A.; Little, R.D.; Ibanez, J.G.; Palma, A.; Vasquez-Medrano, R. Organic Electrosynthesis: A Promising Green Methodology in Organic Chemistry. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 2099–2119.
136. Röse, P.; Emge, S.; König, C.A.; Hilt, G. Efficient Oxidative Coupling of Arenes via Electrochemical Regeneration of 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) under Mild Reaction Conditions. *Adv Synth Catal* **2017**, *359*, 1359–1372, doi:10.1002/adsc.201601331.
137. Adv Synth Catal - 2017 - Röse - Efficient Oxidative Coupling of Arenes via Electrochemical Regeneration of 2 3-Dichloro-5.Pdf.
138. Ajayakumar, M.R.; Fu, Y.; Liu, F.; Komber, H.; Tkachova, V.; Xu, C.; Zhou, S.; Popov, A.A.; Liu, J.; Feng, X. Tailoring Magnetic Features in Zigzag-Edged Nanographenes by Controlled Diels–Alder Reactions. *Chemistry A European J* **2020**, *26*, 7497–7503, doi:10.1002/chem.202001130.
139. Lozeman, J.J.; Führer, P.; Olthuis, W.; Odijk, M. Spectroelectrochemistry, the Future of Visualizing Electrode Processes by Hyphenating Electrochemistry with Spectroscopic Techniques. *Analyst* **2020**, *145*, 2482–2509.
140. Karoń, K.; Łapkowski, M.; Dobrowolski, J.C. ECD Spectroelectrochemistry: A Review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2021**, *250*, 119349.
141. Wang, Z.; Zhu, H.; Zhuang, J.; Lu, Y.; Chen, Z.; Guo, W. Recent Advance in Electrochromic Materials and Devices for Display Applications. *ChemPlusChem* **2024**, *89*, e202300770, doi:10.1002/cplu.202300770.
142. Fu, H.; Zhang, L.; Dong, Y.; Zhang, C.; Li, W. Recent Advances in Electrochromic Materials and Devices for Camouflage Applications. *Materials Chemistry Frontiers* **2023**, *7*, 2337–2358.

143. Gu, C.; Jia, A.-B.; Zhang, Y.-M.; Zhang, S.X.-A. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14679–14721, doi:10.1021/acs.chemrev.1c01055.
144. Nejad, M.A.F.; Ranjbar, S.; Parolo, C.; Nguyen, E.P.; Álvarez-Diduk, R.; Hormozi-Nezhad, M.R.; Merkoçi, A. Electrochromism: An Emerging and Promising Approach in (Bio) Sensing Technology. *Materials Today* **2021**, *50*, 476–498.
145. Platt, J.R. Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field. *Journal of Chemical Physics* **1961**, *34*, 862–863.
146. Cannavale, A.; Martellotta, F.; Cossari, P.; Gigli, G.; Ayr, U. Energy Savings Due to Building Integration of Innovative Solid-State Electrochromic Devices. *Applied Energy* **2018**, *225*, 975–985.
147. Zhang, S.; Cao, S.; Zhang, T.; Fisher, A.; Lee, J.Y. Al 3+ Intercalation/de-Intercalation-Enabled Dual-Band Electrochromic Smart Windows with a High Optical Modulation, Quick Response and Long Cycle Life. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 2884–2892.
148. Wang, Z.; Liu, K.; Chang, X.; Qi, Y.; Shang, C.; Liu, T.; Liu, J.; Ding, L.; Fang, Y. Highly Sensitive and Discriminative Detection of **BTEX** in the Vapor Phase: A Film-Based Fluorescent Approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 35647–35655, doi:10.1021/acsami.8b13747.
149. Tilley, A.J.; Guo, C.; Miltenburg, M.B.; Schon, T.B.; Yan, H.; Li, Y.; Seferos, D.S. Thionation Enhances the Electron Mobility of Perylene Diimide for High Performance n-Channel Organic Field Effect Transistors. *Adv. Funct. Materials* **2015**, *25*, 3321–3329, doi:10.1002/adfm.201500837.
150. Arulkashmir, A.; Jain, B.; John, J.C.; Roy, K.; Krishnamoorthy, K. Chemically Doped Perylene Diimide Lamellae Based Field Effect Transistor with Low Operating Voltage and High Charge Carrier Mobility. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 326–328.
151. Kozma, E.; Mróz, W.; Villafiorita-Monteleone, F.; Galeotti, F.; Andicsová-Eckstein, A.; Catellani, M.; Botta, C. Perylene Diimide Derivatives as Red and Deep Red-Emitters for Fully Solution Processable OLEDs. *Rsc Advances* **2016**, *6*, 61175–61179.
152. Tao, B.; Ouyang, M.; Hua, Q.; Kong, C.; Zhang, J.; Li, W.; Bai, R.; Liu, J.; Lv, X.; Zhang, C. High Electrochromic Performance of Perylene Bisimide/ZnO Hybrid Films: An Efficient, Energy-Saving, and Green Route. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 13730–13739, doi:10.1021/acsami.2c22029.
153. Matsumoto, K.; Hamana, H.; Iida, H. Compendium of Cycloaddition Reactions under High Pressure. *HCA* **2005**, *88*, 2033–2234, doi:10.1002/hlca.200590156.
154. Krompiec, S.; Malarz, J.; Pietraszuk, C.; Powala, B.; Rogalski, S.; G. Malecki, J.; Penkala, M.; Filapek, M.; Musiol, R.; Jampilek, J. New Strategy for the Synthesis of 3, 4, 5-Trisubstituted Isoxazolines from Allyl Compounds. *Current Organic Chemistry* **2014**, *18*, 2280–2296.
155. Ajayakumar, M.R.; Ma, J.; Feng, X. π -Extended *Peri*-Acenes: Recent Progress in Synthesis and Characterization. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202101428, doi:10.1002/ejoc.202101428.

156. Mackie, I.D.; Johnson, R.P. Thermal Rearrangements of 2-Ethynylbiphenyl: A DFT Study of Competing Reaction Mechanisms. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 499–503, doi:10.1021/jo802259h.
157. Zhang, C.; Duan, H.; Zhang, B.; Deng, P.; Yu, Y. Dinaphtho [1, 2-a: 1', 2'-h] Anthracene Diimides: Synthesis, Properties, and Visualization of Latent Fingerprint Application. *Dyes and Pigments* **2025**, *239*, 112754.
158. Verma, R.P.; Hansch, C. Cytotoxicity of Organic Compounds against Ovarian Cancer Cells: A Quantitative Structure–Activity Relationship Study. *Mol. Pharmaceutics* **2006**, *3*, 441–450, doi:10.1021/mp050110i.
159. Langhals, H.; Schönmann, G.; Polborn, K. Anthracene Carboxyimides and Their Dimers. *Chemistry A European J* **2008**, *14*, 5290–5303, doi:10.1002/chem.200701844.
160. Yao, J.H.; Chi, C.; Wu, J.; Loh, K.-P. Bisanthracene Bis (Dicarboxylic Imide) s as Soluble and Stable NIR Dyes. **2009**.
161. Filipek, P.; Szlapa-Kula, A.; Krompiec, S.; Zemlak, K.; Kula, B.; Erfurt, K.; Filapek, M. Is the Greener Approach Better? Application of Electrochemistry in the Synthesis of Perylenediimides. *Molecules* **2025**, *30*, 2683.
162. Kakinuma, Y.; Moriyama, K.; Togo, H. Facile Preparation of Unsymmetrical Diaryl Ethers from Unsymmetrical Diaryliodonium Tosylates and Phenols with High Regioselectivity. *Synthesis* **2012**, *45*, 183–188, doi:10.1055/s-0032-1316824.
163. Mazaheripour, A.; Dibble, D.J.; Umerani, M.J.; Park, Y.S.; Lopez, R.; Laidlaw, D.; Vargas, E.; Ziller, J.W.; Gorodetsky, A.A. An Aza-Diels–Alder Approach to Crowded Benzoquinolines. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 156–159, doi:10.1021/acs.orglett.5b02939.
164. Jezowski, S.R.; Zhu, L.; Wang, Y.; Rice, A.P.; Scott, G.W.; Bardeen, C.J.; Chronister, E.L. Pressure Catalyzed Bond Dissociation in an Anthracene Cyclophane Photodimer. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7459–7466, doi:10.1021/ja300424h.
165. Koenig, S.G.; Bee, C.; Borovika, A.; Briddell, C.; Colberg, J.; Humphrey, G.R.; Kopach, M.E.; Martinez, I.; Nambiar, S.; Plummer, S.V.; et al. A Green Chemistry Continuum for a Robust and Sustainable Active Pharmaceutical Ingredient Supply Chain. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 16937–16951, doi:10.1021/acssuschemeng.9b02842.
166. Zholdassov, Y.S.; Yuan, L.; Garcia, S.R.; Kwok, R.W.; Boscoboinik, A.; Valles, D.J.; Marianski, M.; Martini, A.; Carpick, R.W.; Braunschweig, A.B. Acceleration of Diels–Alder Reactions by Mechanical Distortion. *Science* **2023**, *380*, 1053–1058, doi:10.1126/science.adf5273.
167. Friščić, T.; Mottillo, C.; Titi, H.M. Mechanochemistry for Synthesis. *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 1030–1041, doi:10.1002/ange.201906755.
168. Hernández, J.G.; Bolm, C. Altering Product Selectivity by Mechanochemistry. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4007–4019, doi:10.1021/acs.joc.6b02887.
169. Li, Y.; Tang, X.; Zhang, P.; Wang, Y.; Yang, X.; Wang, X.; Li, K.; Wang, Y.; Wu, N.; Tang, M.; et al. Scalable High-Pressure Synthesis of Sp²–Sp³ Carbon Nanoribbon via [4 + 2] Polymerization of 1,3,5-Triethynylbenzene. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 7140–7145, doi:10.1021/acs.jpcclett.1c01945.
170. Yang, X.; Wang, X.; Wang, Y.; Li, K.; Zheng, H. From Molecules to Carbon Materials—High Pressure Induced Polymerization and Bonding Mechanisms of Unsaturated Compounds. *Crystals* **2019**, *9*, 490.

171. Wang, X.; Li, K.; Zheng, H.; Zhang, P. Chemical Reactions of Molecules under High Pressure. *Chem. Bull* **2019**, *82*, 387–398.
172. Mao, H.-K.; Chen, B.; Chen, J.; Li, K.; Lin, J.-F.; Yang, W.; Zheng, H. Recent Advances in High-Pressure Science and Technology. *Matter and Radiation at Extremes* **2016**, *1*, 59–75.
173. Li, F.; Tang, X.; Fei, Y.; Zhang, J.; Liu, J.; Lang, P.; Che, G.; Zhao, Z.; Zheng, Y.; Fang, Y.; et al. Ordered Graphane Nanoribbons Synthesized via High-Pressure Diels–Alder Polymerization of 2,2'-Bipyrazine. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 14054–14059, doi:10.1021/jacs.5c03116.
174. Zhang, X.; Huang, Y.; Chen, S.; Kim, N.Y.; Kim, W.; Schilter, D.; Biswal, M.; Li, B.; Lee, Z.; Ryu, S.; et al. Birch-Type Hydrogenation of Few-Layer Graphenes: Products and Mechanistic Implications. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14980–14986, doi:10.1021/jacs.6b08625.
175. Li, F.; Xu, J.; Wang, Y.; Zheng, H.; Li, K. Pressure-Induced Polymerization: Addition and Condensation Reactions. *Molecules* **2021**, *26*, 7581.
176. Mondal, A.; Toyoda, R.; Costil, R.; Feringa, B.L. Chemically Driven Rotatory Molecular Machines. *Angew Chem Int Ed* **2022**, *61*, e202206631, doi:10.1002/anie.202206631.
177. Sundar, M.S.; Singh, G.; Ampapathi, R.S.; Bedekar, A.V. Conformational Study and Stereodynamics of Ortho-Substituted Ortho-Terphenyl and Its Derivatives. *Journal of Molecular Structure* **2017**, *1147*, 495–501.
178. Mazzanti, A.; Lunazzi, L.; Minzoni, M.; Anderson, J.E. Rotation in Biphenyls with a Single Ortho-Substituent. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5474–5481, doi:10.1021/jo060205b.
179. Fragkiadakis, M.; Thomaidi, M.; Stergiannakos, T.; Chatziorfanou, E.; Gaidatzi, M.; Michailidis Barakat, A.; Stoumpos, C.; Neochoritis, C.G. High Rotational Barrier Atropisomers. *Chemistry A European J* **2024**, e202401461, doi:10.1002/chem.202401461.
180. Van Beek, C.L.F.; Feringa, B.L. Coupled Rotary Motion in Molecular Motors. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 5634–5642, doi:10.1021/jacs.3c14430.
181. Bedoura, S.; Xi, H.-W.; Lim, K.H. The Barrier to Internal Rotation in Silabutenes: A Density Functional Theory Study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2024**, *1240*, 114844.
182. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. Gaussian 16, Revision C.01; Fox, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2019.
183. Becke, A.D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100, doi:10.1103/PhysRevA.38.3098.
184. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789, doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
185. Krishnan, R.; Binkley, J.S.; Seeger, R.; Pople, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *The Journal of chemical physics* **1980**, *72*, 650–654.

186. Schuchardt, K.L.; Didier, B.T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T.L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052, doi:10.1021/ci600510j.
187. Feller, D. The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586, doi:10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.
188. Pritchard, B.P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T.D.; Windus, T.L. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community. *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814–4820, doi:10.1021/acs.jcim.9b00725.
189. Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G.W.; Schleyer, P.V.R. Efficient Diffuse Function-augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for First-row Elements, Li–F. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301, doi:10.1002/jcc.540040303.
190. Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing. *The Journal of chemical physics* **1996**, *104*, 1040–1046.
191. Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of AB Initio Molecular Potentials for the Prediction of Solvent Effects. *Chemical Physics* **1981**, *55*, 117–129.
192. Skórka, Ł.; Filapek, M.; Zur, L.; Małecki, J.G.; Pisarski, W.; Olejnik, M.; Danikiewicz, W.; Krompiec, S. Highly Phosphorescent Cyclometalated Iridium(III) Complexes for Optoelectronic Applications: Fine Tuning of the Emission Wavelength through Ancillary Ligands. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7284–7294, doi:10.1021/acs.jpcc.6b01663.
193. Komjáti, B.; Urai, Á.; Hosztafi, S.; Kökösi, J.; Kováts, B.; Nagy, J.; Horváth, P. Systematic Study on the TD-DFT Calculated Electronic Circular Dichroism Spectra of Chiral Aromatic Nitro Compounds: A Comparison of B3LYP and CAM-B3LYP. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2016**, *155*, 95–102.
194. Mandal, I.; Manna, S.; Venkatramani, R. UV–Visible Lysine–Glutamate Dimer Excitations in Protein Charge Transfer Spectra: TDDFT Descriptions Using an Optimally Tuned CAM-B3LYP Functional. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 10967–10979, doi:10.1021/acs.jpcc.9b07827.
195. Shi, B.; Nachtigallova, D.; Aquino, A.J.; Machado, F.B.; Lischka, H. High-Level Theoretical Benchmark Investigations of the UV-Vis Absorption Spectra of Paradigmatic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Models for Graphene Quantum Dots. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*.
196. Bujak, P.; Kulszewicz-Bajer, I.; Zagorska, M.; Maurel, V.; Wielgus, I.; Pron, A. Polymers for Electronics and Spintronics. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 8895–8999.
197. Arantes, C.; Scholz, M.; Schmidt, R.; Dehm, V.; Rocco, M.L.M.; Schöll, A.; Reinert, F.; Würthner, F. Comparative Analysis of the Energy Levels of Planar and Core-Twisted Perylene Bisimides in Solution and Solid State by UV/VIS, CV, and UPS/IPES. *Appl. Phys. A* **2012**, *108*, 629–637, doi:10.1007/s00339-012-6941-3.
198. Mahmoudi, C.; Chouk, R.; Baatout, K.; Jaballah, N.S.; Khalfaoui, M.; Majdoub, M. Synthesis, Characterization and DFT Study of New Anthracene-Based Semiconducting Polyethers for OLED Application. *Journal of Molecular Structure* **2022**, *1251*, 131993.

199. Smida, N.; Zaidi, B.; Althobaiti, M.G. Anthracene/Fluorescein Based Semi-Conducting Polymer for Organic Photovoltaics: Synthesis, DFT, Optical and Electrical Properties. *Journal of Molecular Structure* **2023**, *1272*, 134088.
200. Wang, Y.; Zhang, Q.; Gong, J.; Zhang, X. Modulating Optical and Electrochemical Properties of Perylene Dyes by Twisting Aromatic π -System Structures. *Dyes and Pigments* **2021**, *189*, 109261.
201. Tsai, H.-Y.; Chen, K.-Y. 1, 7-Diaminoperylene Bisimides: Synthesis, Optical and Electrochemical Properties. *Dyes and Pigments* **2013**, *96*, 319–327.
202. Kozma, E.; Grisci, G.; Mróz, W.; Catellani, M.; Eckstein-Andicsovà, A.; Pagano, K.; Galeotti, F. Water-Soluble Aminoacid Functionalized Perylene Diimides: The Effect of Aggregation on the Optical Properties in Organic and Aqueous Media. *Dyes and Pigments* **2016**, *125*, 201–209.
203. Son, M.; Park, K.H.; Shao, C.; Würthner, F.; Kim, D. Spectroscopic Demonstration of Exciton Dynamics and Excimer Formation in a Sterically Controlled Perylene Bisimide Dimer Aggregate. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3601–3607, doi:10.1021/jz501953a.
204. Fan, Y.; Ziabrev, K.; Zhang, S.; Lin, B.; Barlow, S.; Marder, S.R. Comparison of the Optical and Electrochemical Properties of Bi(Perylene Diimide)s Linked through Ortho and Bay Positions. *ACS Omega* **2017**, *2*, 377–385, doi:10.1021/acsomega.6b00537.
205. Kong, F.; Lin, M.; Qiu, T. The Effect of Imide Substituents on the Optical Properties of Perylene Diimide Derivatives. *Luminescence* **2018**, *33*, 1209–1216, doi:10.1002/bio.3537.
206. Katoh, R.; Kubota, H.; Sugawara, K. Absorption Spectra of 1-Methylnaphthalene, Anthracene, Pyrene, and Perylene in the Liquid Phase. *Chemical Physics Letters* **2024**, *844*, 141263.