



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie nowych materiałów na potrzeby organicznej elektroniki

Author: Agata Szłapa-Kula

Citation style: Szłapa-Kula, Agata. (2018). Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie nowych materiałów na potrzeby organicznej elektroniki. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIWERSYTET ŚLĄSKI
INSTYTUT CHEMII

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie nowych
materiałów na potrzeby organicznej elektroniki**

Agata Szłapa-Kula

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem:

Prof. dr hab. inż. Stanisława Krompca

Katowice 2018

Podziękowania

*Przede wszystkim chciałabym podziękować mojemu promotorowi, **Panu prof. dr hab. inż. Stanisławowi Krompcowi**, za zapewnienie możliwości rozwoju naukowego oraz pomocne rady i uwagi., jak również za wszelką otrzymaną pomoc.*

*Serdecznie podziękowania składam także mężowi **Sławomirowi Kuli**, za nieustanne wsparcie, motywację, nigdy niegasnącą wiarę we mnie, wyrozumiałość, jak również ogromną pomoc, bez których nie powstałaby niniejsza praca.*

*Pragnę również podziękować **Panu dr Michałowi Filapkowi**, za wszelkie rady i uwagi, a także cenne lekcje z zakresu badań elektrochemicznych.*

*Chciałabym również podziękować **Panu dr Sławomirowi Maślance**, za wykonanie pomiarów temperatur topnienia.*

*Wyrazy podziękowań kieruję ponadto do **Pana dr hab. prof. UŚ Jana Grzegorza Małeckiego**, za wykonanie pomiarów X-ray.*

Niniejsza praca doktorska została częściowo współfinansowana ze środków *Narodowego Centrum Nauki* oraz *Narodowego Centrum Badań i Rozwoju*, w ramach projektów badawczych:

„Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych poltiofenów o oczekiwanych właściwościach”, NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309.



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

„Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”, NCBiR, Nr grantu: PBS2/A5/40/2014.



Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju

Ponadto autorka niniejszej pracy otrzymywała stypendium ufundowane przez Urząd Marszałkowski Województwa Śląskiego i Unię Europejską w ramach projektu „**DoktoRIS** – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”



Spis treści

| | |
|--|------------|
| 1. Cel i zakres pracy | 9 |
| 2. Część literaturowa | 11 |
| 2.1. Organiczna elektronika | 11 |
| 2.2. Organiczne diody elektroluminescencyjne | 13 |
| 2.2.1. Historia i zastosowania (OLED)..... | 13 |
| 2.2.2. Budowa i zasada działania (OLED)..... | 17 |
| 2.3. Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie nowych materiałów na potrzeby organicznej elektroniki..... | 21 |
| 2.3.1. Sprzęganie Sonogashiry w syntezie symetrycznych i niesymetrycznych pochodnych acetylenu..... | 21 |
| 2.3.2. Reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera | 27 |
| 2.3.2.1. Pochodne benzenu - cykloaddycja Dielsa-Aldera z ekstruzją CO..... | 27 |
| 2.3.2.2. Pochodne naftalenu - cykloaddycja Dielsa-Aldera z ekstruzją CO ₂ | 31 |
| 2.3.3. Metody syntezy ligandów tridentnych - pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny i pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)-pirydyny | 35 |
| 2.3.3.1. Reakcje sprzęgania w syntezie pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny..... | 35 |
| 2.3.3.2. Reakcje kondensacji w syntezie pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny | 39 |
| 2.3.3.3. Synteza pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)-pirydyny..... | 43 |
| 3. Badania własne | 46 |
| 3.1. Wstęp | 46 |
| 3.2. Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie pochodnych acetylenu, benzenu, naftalenu oraz pirydyny | 47 |
| 3.2.1. Symetryczne i niesymetryczne pochodne acetylenu – reakcje sprzęgania Sonogashiry | 47 |
| 3.2.2. Synteza pochodnych benzenu w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera z ekstruzją CO..... | 62 |
| 3.2.3. Synteza pochodnych naftalenu w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera z ekstruzją CO ₂ | 69 |
| 3.2.4. Synteza pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny w reakcjach kondensacji..... | 85 |
| 3.2.5. Synteza pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)-pirydyny w reakcjach kondensacji | 94 |
| 3.3. Badania elektrochemiczne i metody obliczeniowe DFT | 102 |
| 3.3.1. Wstęp | 102 |
| 3.3.2. Heksapodstawione pochodne benzenu | 103 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.3. Wielopodstawione pochodne naftalenu..... | 108 |
| 3.3.4. Pochodne 2,2':6',2''- terpirydyny | 114 |
| 3.3.5. Pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)-pirydyny..... | 123 |
| 3.4. Badania wybranych związków pod kątem zastosowań w organicznej elektronice | 128 |
| 4. Część eksperymentalna | 134 |
| 4.1. Wykaz stosowanych odczynników | 134 |
| 4.2. Techniki eksperymentalne i metody obliczeniowe | 135 |
| 4.3. Synteza podstawowych substratów z motywem 2,2'-bitiofenowym, N-alkilokarbazolowym oraz 9,9-dialkilofluorenowym..... | 137 |
| 4.4. Otrzymywanie symetrycznych, diarylowych pochodnych acetylenu..... | 144 |
| 4.5. Otrzymywanie niesymetrycznych, diarylowych pochodnych acetylenu..... | 147 |
| 4.6. Otrzymywanie heksapodstawionych pochodnych benzenu..... | 150 |
| 4.7. Otrzymywanie tri- oraz tetrapodstawionych pochodnych naftalenu | 152 |
| 4.8. Otrzymywanie pochodnych 2,2':6',2''- terpirydyny..... | 158 |
| 4.9. Otrzymywanie pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)-pirydyny..... | 169 |
| 4.10. Przykładowe widma ^1H i ^{13}C NMR..... | 182 |
| 5. Podsumowanie | 190 |
| 6. Dorobek naukowy | 198 |
| 7. Bibliografia..... | 204 |

Wykaz stosowanych skrótów

| | |
|----------------------------------|--|
| Bu ₄ NPF ₆ | Heksafluorofosforan tetrabutylamoniowy |
| n-BuLi | n-Butylolit |
| t-BuOK | tert-Butanolan potasu |
| CH ₂ Cl ₂ | Dichlorometan |
| CH ₃ CN | Acetonitryl |
| Cs ₂ CO ₃ | Węglan cezu |
| CsF | Fluorek cezu |
| CuI | Jodek miedzi(I) |
| DABCO | 1,4-Diazabicyklo[2.2.2]oktan |
| DBU | 1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en |
| DMF | N,N-Dimetyloformamid |
| DMF-DMA | 1,1-Dimetoksy-N,N-dimetyloaminoaminy |
| DMSO | Dimetylosulfotlenek |
| KOH | Wodorotlenek potasu |
| NaOH | Wodorotlenek sodu |
| NEt ₃ | Trietyloamina |
| NIS | N-Jodoimid kwasu bursztynowego |
| PBD | 2-(4-tert-Butylofenylo)-5-(4-bifenilo)-1,3,4-oksadiazol |
| PEDOT | Poli(3,4-etylenodioksytyofen) |
| PSS | Poli(sulfonian styrenu) |
| PTC | Kataliza przeniesienia międzyfazowego |
| PVK | Poli(winylokarbazol) |
| R _f | Współczynnik retencji |
| TBAF | Fluorek tetrabutylamoniowy |
| TBAOH | Wodorotlenek tetrabutylamoniowy |
| THF | Tetrahydrofuran |
| t.p. | Temperatura pokojowa |
| t.w. | Temperatura wrzenia |
| MS4Å | Sita molekularne 4Å |
| TLC | Chromatografia cienkowarstwowa |
| NMR | Spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego |
| COSY | Spektroskopia korelacyjna |
| HMQC | Heterojądrowa korelacja z detekcją przejść wielokwantowych |
| HMBC | Heterojądrowa korelacja dalekiego zasięgu |
| MS | Spektrometria mas |
| CV | Woltamperometria cykliczna |
| DPV | Różnicowa pulsowa woltamperometria |
| E _{ox(onset)} | Potencjał początku procesu utleniania |

| | |
|------------------|--|
| $E_{red(onset)}$ | Potencjał początku procesu redukcji |
| ITO | Płytką szklaną pokrytą mieszaniną tlenku indu i cyny |
| DFT | Teoria funkcjonału gęstości |
| HOMO | Najwyższy obsadzony orbital molekularny |
| LUMO | Najniższy nieobsadzony orbital molekularny |
| E_g | Przerwa energetyczna |
| B3LYP | Funkcjonał hybrydowy o bazie funkcyjnej 6-311+G** |
| AMOLED | Organiczna dioda elektroluminescencyjna z aktywną matrycą (z ang. Active matrix organic light emitting diodes) |
| FOLED | Elastyczna organiczna dioda elektroluminescencyjna (z ang. Flexible organic light emitting diode) |
| OLED | Organiczna dioda elektroluminescencyjna (z ang. Organic light emitting diode) |
| PLED | Polimerowa dioda elektroluminescencyjna (z ang. Polymer light-emitting diode) |
| QLED | Dioda elektroluminescencyjna oparta na kropkach kwantowych (z ang. Quantum dot light-emitting diodes) |
| SMOLED | Małocząsteczkowa dioda elektroluminescencyjna (z ang. Small molecule organic light emitting diode) |
| TOLED | Tandemowa organiczna dioda elektroluminescencyjna (z ang. Tandem organic light-emitting diode) |
| WOLED | Biała organiczna dioda elektroluminescencyjna (z ang. White organic light-emitting diode) |
| EML | Warstwa emisyjna (z ang. emission layer) |
| ETL | Warstwa przewodząca elektrony (z ang. electron-transport layer) |
| HBL | Warstwa blokująca dziury (z ang. hole blocking layer) |
| HIL | Warstwa wspomagająca wstrzykiwanie dziur (z ang. hole-injection layer) |
| HM | Matryca dla emiterów (z ang. host materials) |
| HTL | Warstwa transportująca dziury (z ang. hole-transport layer) |
| wt. | Wagowa zawartość związku |

Wykaz skrótów nazw otrzymanych związków

| | |
|------------|--|
| A1 | 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen |
| A2 | 1,2-bis(9,9-dioctylofluoren-2-ylo)acetylen |
| A3 | 1,2-bis(N-decylokarbazol-3-ylo)acetylen |
| A4 | 1,2-bis(fluoren-2-ylo)acetylen |
| A5 | 1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-ylo)acetylen |
| A6 | 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)acetylen |
| A7 | 5-[(9,9-Dioctylofluoren-2-ylo)etynylo]-2,2'-bitiofen |
| A8 | 5-[(9,9-dietylofluoren-2-ylo)etynylo]-2,2'-bitiofen |
| A9 | 3-[(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol |
| A10 | 3-[(9,9-dietylofluoren-2-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol |
| A11 | 3-[(9,9-dioctylofluoren-2-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol |
| B1 | 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu |
| B2 | 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen |
| B3 | 1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen |
| N0 | 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalen |
| N1 | 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalen |
| N2 | 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1-metylnaftalen |
| N3 | 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1,4-dimetylnaftalen |
| N4 | 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1-metylnaftalen |
| T1 | 4'-(antracen-9-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T2 | 4'-(bifenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T3 | 4'-(4-metoksynaftalen-1-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T4 | 4'-(4-chlorofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T5 | 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T6 | 4'-(2,4-difluorofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T7 | 4'-(4-N,N-dimetyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T8 | 4'-(4-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T9 | 4'-(2-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T10 | 4'-(N-metylopirol-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T11 | 4'-(tiofen-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T12 | 4'-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T13 | 4'-(benzo[b]tiofen-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T14 | 4'-(furan-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T15 | 4'-(2-(furan-2-ylo)winylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T16 | 4'-(3,4-etylenodiotyiofen-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T17 | 4'-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T18 | 4'-(4-(piperidyn-1-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T19 | 4'-(4-morfolin-4-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T20 | 4'-(4-N,N-dimetyloaminonaftalen-1-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T21 | 4'-(4-N,N-difenyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |

| | |
|------------|---|
| T22 | 4'-(4-(4-metylopiperazyno)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T23 | 4'-(4-[(2-cyjanooetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T24 | 4'-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T25 | 4'-(fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T26 | 4'-(3-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T27 | 4'-(3,4-dichlorofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T28 | 4'-(4-metoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T29 | 4'-(6-metoksynaftalen-1-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T30 | 4'-(chinolin-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| T31 | 4'-(N-etylokarbazol-3-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna |
| P1 | 4-(fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P2 | 4-(bifenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P3 | 4-(4-bromofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P4 | 4-(4-chlorofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P5 | 4-(3,4-dichlorofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P6 | 4-(2,4-difluorofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P7 | 4-(4-metoksyfenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P8 | 4-(4-metoksynaftalen-1-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P9 | 4-(6-metoksynaftalen-1-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P10 | 4-(naftalen-1-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P11 | 4-(naftalen-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P12 | 4-(antracen-9-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P13 | 4-(piren-1-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P14 | 4-(4-N,N-dimetyloaminofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P15 | 4-(4-N,N-difenyloaminofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P16 | 4-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P17 | 4-(4-(piperidyn-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P18 | 4-(4-morfolin-4-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P19 | 4-(4-(4-metylopiperazyno)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P20 | 4-(4-[(2-cyjanooetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P21 | 4-(2-pirydylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P22 | 4-(3-pirydylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P23 | 4-(4-pirydylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P24 | 4-(chinolin-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P25 | 4-(N-metylopirol-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P26 | 4-(4-(1 <i>H</i> -imidazol-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P27 | 4-(4-(9 <i>H</i> -karbazol-9-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P28 | 4-(N-etylokarbazol-3-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P29 | 4-(2-(furan-2-ylo)winylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P30 | 4-(tiofen-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |
| P31 | 4-(benzo[<i>b</i>]tiofen-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna |

1. Cel i zakres pracy

Dynamiczny postęp technologiczny powoduje, iż wymagania stawiane urządzeniom tworzonym w oparciu o szeroko rozumianą organiczną elektronikę stale rosną. Większe oczekiwania stawiane urządzeniom wymagają poszukiwania nowych, lepszych i bardziej wydajnych materiałów. Stanowi to obecnie intensywnie rozwijany kierunek badań naukowych, który obserwujemy w postaci wciąż rosnącej ilości projektów naukowych, publikacji, a także patentów. Jednakże zanim nowy materiał (związek chemiczny) zostanie wykorzystany w urządzeniu, musi on zostać zaprojektowany, otrzymany, a finalnie zbadany pod kątem właściwości i możliwości zastosowania. Dlatego niezwykle ważne jest aby podjęte badania miały charakter interdyscyplinarny, łączący w sobie elementy chemii, fizyki i nauki o materiałach, a zaczynały się od *chemistry in silico* (projektowania struktury w oparciu o obliczenia teoretyczne). Niniejsza rozprawa doktorska pod tytułem „*Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie nowych materiałów na potrzeby organicznej elektroniki*” jest fragmentem szerszych badań prowadzonych w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego nad syntezą nowych materiałów oraz badaniem ich właściwości w kontekście zastosowań w organicznej elektronice, a dokładnie w technologii OLED (z ang. Organic light emitting diode).

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było otrzymanie nowych związków chemicznych z grupy pochodnych acetyleny, benzenu, naftalenu, a także pirydyny oraz przeprowadzenie badań elektrochemicznych dla wybranych cząsteczek. Ważnym elementem pracy było wykonanie obliczeń DFT, które pozwoliły na pogłębienie interpretacji wyników eksperymentalnych (pomiarów elektrochemicznych). Ponadto w ramach pracy wyselekcjonowano wybrane związki do badań aplikacyjnych (pod kątem zastosowań w diodach OLED). Część syntetyczna niniejszej rozprawy polegała na opracowaniu metod otrzymywania, oczyszczania, a także na potwierdzeniu budowy zsyntezowanych związków. Zaplanowane pochodne otrzymano na drodze reakcji sprzęgania Sonogashiry, cykloaddycji Dielsa-Aldera, jak również kondensacji, a ich budowę potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych ^1H i ^{13}C NMR (w wybranych przypadkach ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC i ^1H - ^{13}C HMBC), HRMS lub analizy elementarnej. W przypadku związków chemicznych zsyntezowanych w postaci ciał stałych wykonano dla nich pomiar temperatury topnienia. Z kolei druga część niniejszej pracy dotyczyła badań właściwości elektrochemicznych otrzymanych pochodnych, które przeprowadzono za pomocą różnicowej pulsowej woltamperometrii (DPV) oraz woltamperometrii cyklicznej (CV). Wykonane pomiary

pozwoły na wyznaczenie wartości potencjałów utleniania i redukcji, dzięki którym obliczono wartości energii HOMO, LUMO oraz szerokości przerwy energetycznej. Dodatkowo w celu lepszego zrozumienia otrzymanych wyników porównano je z wynikami obliczeń DFT. Finalnie w oparciu o przeprowadzone badania elektrochemiczne wyselekcjonowano wybrane związki do badań aplikacyjnych w kontekście zastosowań w OLED-ach. Warto podkreślić, iż realizacja opisanych powyżej badań miała na celu zarówno syntezę nowych, jak dotąd nie opisanych związków chemicznych, jak również zrozumienie podstawowych zależności pomiędzy strukturą, a ich właściwościami, które determinowały przyszłe zastosowania aplikacyjne.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej stanowiły fragment dwóch projektów naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), jak również Narodowe Centrum Nauki (NCN). Dobór poszczególnych grup związków, które otrzymano a także badano wynikał z faktu, iż stanowiły one cele syntetyczne założone we wspomnianych projektach naukowych (wymienionych poniżej):

1. NCBiR, „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”, Nr grantu: PBS2/A5/40/2014, Realizacja: 2014-2017. Wartość projektu: 8 550 000 PLN. Wartość zadania, w którym mieścił się niniejszy doktorat: 600 000 PLN (kierownik - prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec).
2. NCN, „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych poltiofenów o oczekiwanych właściwościach”, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309, Uniwersytet Śląski, Realizacja: 2011-2014, wartość projektu: 360 000 PLN, kierownik projektu - prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec.

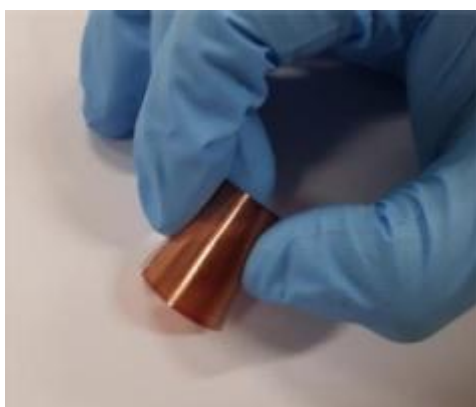
2. Część literaturowa

2.1. Organiczna elektronika

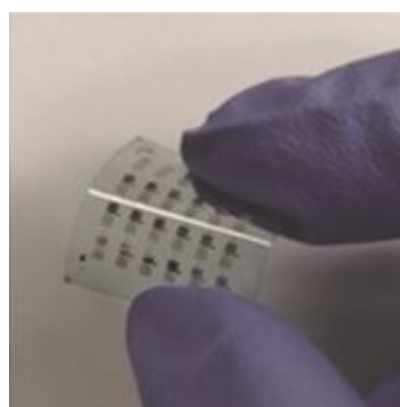
Terminem organiczna elektronika jest obecnie określana niezwykle intensywnie rozwijająca się dziedzina elektroniki zajmująca się urządzeniami elektronicznymi bazującymi na materiałach organicznych. Z każdym rokiem dotyczy ona coraz szerszej grupy urządzeń, cieszących się ogromnym zainteresowaniem. Najważniejsze i najintensywniej badane z nich to między innymi diody elektroluminescencyjne OLED (zdjęcie 1) [1-10], ogniwa fotowoltaiczne (zdjęcie 2 - a) [11-20] i tranzystory polowe (zdjęcie 2 - b) [21-30].



Zdjęcie 1. Przykładowe diody OLED opisane w literaturze [4].



(a)



(b)

Zdjęcie 2. Organiczne ogniwo słoneczne wykazujące elastyczność (a) [31]; organiczny tranzystor polowy wytworzony na elastycznym podłożu PET (b) [32].

Co ciekawe, dynamiczny postęp organicznej elektroniki możemy zaobserwować nie tylko we wciąż rosnącej liczbie publikacji naukowych, ale również w szerokiej gamie produktów oferowanych komercyjnie takich, jak różnego typu wyświetlacze, ekrany, telewizory, a nawet telefony komórkowe (zdjęcie 3). Aktualnie każdy z nas może już z powodzeniem posiadać i wykorzystywać urządzenia skonstruowane w oparciu o najnowsze odkrycia w tej dziedzinie. Zdecydowanymi zaletami przemawiającymi za zastosowaniem materiałów organicznych w urządzeniach elektronicznych jest między innymi fakt, iż można

je nanosić w postaci cienkich warstw, przez co właściwe urządzenia mogą być lekkie, cienkie, a także często elastyczne. Podłoża, na które nakłada się materiały organiczne (np. szkło, plastik) są często bardzo tanie i co ważne mogą mieć bardzo duże powierzchnie. Ponadto sam proces tworzenia cienkich warstw materiałów organicznych może być realizowany w niskich temperaturach. Dodatkowo rozważane urządzenia mogą charakteryzować się różnymi kolorami lub półprzezroczystością, co czyni je bardzo atrakcyjnymi ze względów praktycznych i estetycznych. Można je również zastosować w miejscach gdzie wykorzystanie klasycznych urządzeń staje się niemożliwe (np. na ubraniach), co jest szczególnie ważne w przypadku ogniw fotowoltaicznych.



(a)



(b)



(c)

Zdjęcie 3. Przykładowe urządzenia elektroniczne wykorzystujące technologie OLED – telefon komórkowy (a) [33], tablet (b) [34], telewizor (c) [35].

W aspekcie historycznym trudno określić jednoznacznie początek organicznej elektroniki jako dziedziny nauki i technologii. Nie mniej jednak z powodzeniem można wymienić szereg odkryć naukowych, które w znacznym stopniu przyczyniły się do jej zapoczątkowania i intensywnego rozwoju. Pierwsze prace naukowe dotyczące badań właściwości elektrycznych i optycznych materiałów organicznych (organicznych związków chemicznych) sięgają lat 50-tych i 60-tych poprzedniego wieku [36-41]. Jednakże dopiero w latach 70-tych ubiegłego stulecia obserwujemy wzrost zainteresowania badaniami nad syntezą i właściwościami związków organicznych, w aspekcie organicznej elektroniki. Bardzo ważnym doniesieniem o dużym znaczeniu naukowym, które można tutaj wymienić, było odkrycie pierwszego „metal organicznego” czyli wykazanie przewodnictwa porównywalnego z przewodnictwem metali w organicznym kompleksie (z przeniesieniem ładunku) pomiędzy tetratiofulwalenem (TTF), a tetracyjanochinodimetanem (TCNQ) [42]. Kolejnym, niezwykle ważnym osiągnięciem, na które warto zwrócić uwagę było odkrycie przewodzącej formy poliacetyleny przez A. J. Heegera, A. G. MacDiarmida i H. Shirakawa [43-44]. Doniesienie to przyczyniło się do niezwykle intensywnego rozwoju badań nad

materiałami organicznymi, a w roku 2000 zostało uhonorowane Nagrodą Nobla dla trójki wymienionych odkrywców. W przypadku diod elektroluminescencyjnych (OLED) niezwykle istotna była praca C. W. Tanga i S. A. Van Slyke'a z roku 1987 dotycząca jednego z pierwszych, wydajnych urządzeń tego typu [45]. Z kolei duży wpływ na organiczne ogniwa słoneczne miał artykuł C. W. Tanga [46], a także praca A. J. Heegera i F. Wudla o heterozłączu objętościowym [47]. W kontekście organicznych tranzystorów polowych bardzo ważna była publikacja G. Horowitza [48]. Kolejne lata przyniosły ogromny postęp w badaniach dedykowanych organicznej elektronice. Obecnie trudno wymienić nawet część doniesień naukowych ukazujących się każdego roku w aspekcie materiałów organicznych wykorzystywanych w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych.

Jednak mimo tak wielu odkryć nadal niezbędny jest intensywny rozwój zarówno w badaniach podstawowych, jak i stosowanych umożliwiających komercjalizację opracowanych wynalazków i technologii. Jednym z poważnych ograniczeń materiałów organicznych jest ich często niewystarczająca stabilność (np. trwałość wynikająca z degradacji emitera barwy niebieskiej) co znacząco wpływa zarówno na czas jak i jakość pracy zaprojektowanych urządzeń elektronicznych. Ograniczona stabilność wynika najczęściej z wpływu powietrza atmosferycznego na warstwę organiczną wykorzystywanych związków chemicznych. Ponadto wspomniane urządzenia często cechują się niską sprawnością. Te i wiele innych współczesnych problemów naukowych dotyczących organicznej elektroniki skłania naukowców do dalszych badań, często mających charakter interdyscyplinarny. Dlatego do aktualnych celów badawczych należy projektowanie, synteza oraz opracowywanie metod otrzymywania nowych związków chemicznych charakteryzujących się określonymi właściwościami determinującymi ich przyszłe zastosowania, jak również szczegółowa analiza morfologii cienkich warstw organicznych, a finalnie konfiguracja i budowa odpowiednio zaprojektowanych, testowych urządzeń elektronicznych.

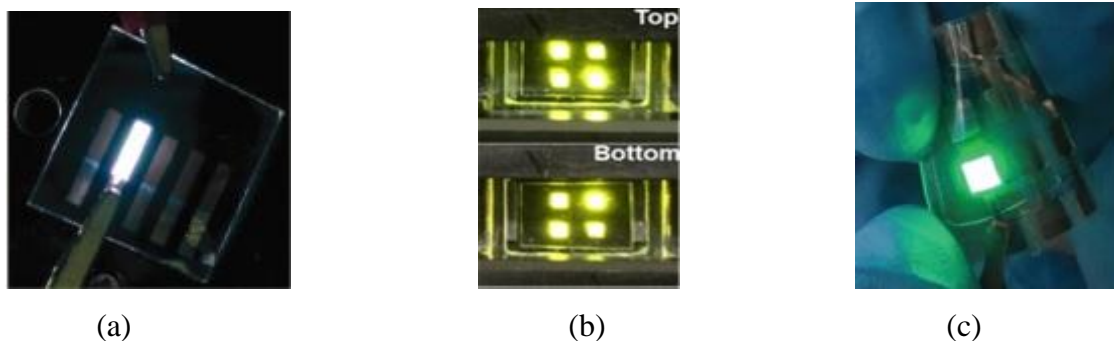
2.2. Organiczne diody elektroluminescencyjne

2.2.1. Historia i zastosowania (OLED)

W ujęciu historycznym zjawisko elektroluminescencji w związkach organicznych po raz pierwszy zostało opisane przez A. Bernanose w 1955 roku [37]. W kolejnych latach intensywne badania w aspekcie wyżej wymienionego zjawiska na przykładzie antracenu prowadził M. Pope [38], a także W. Helfrich i W. G. Schneider [49]. Z kolei wytworzenie

cienkiej warstwy z cząsteczek związku organicznego (również antracenu) i badania jej elektroluminescencji z powodzeniem opisał P. S. Vincentt w 1979 roku [50]. Natomiast elektroluminescencyjne właściwości foli polimerowych zostały przedstawione w literaturze dopiero w roku 1983 przez R. H. Partridge [51-54]. Jednakże mimo wielu przeprowadzonych eksperymentów opisanych w publikacjach naukowych badania te nie rokowały praktycznym wykorzystaniem badanych związków w różnych działach elektroniki. Dopiero wspomniane w poprzednim podrozdziale doniesienie przedstawione przez C. W. Tanga i S. A. Van Slyke'a w 1987 roku [45], dotyczące jednej z pierwszych wydajnych diod elektroluminescencyjnych spowodowało gwałtowny rozwój badań w tej dziedzinie, który można było zaobserwować z powodzeniem w kolejnych latach. Duży wpływ na intensyfikację prac naukowych miały również publikacje odnośnie zastosowania polimerów w omawianych diodach, a dokładnie poli(p-fenylowinyleny) [55-56]. W chwili obecnej badania w kontekście diod elektroluminescencyjnych prowadzone są na całym świecie, zarówno w ośrodkach naukowych, jak i komercyjnych, co możemy obserwować w postaci wciąż rosnącej liczby publikacji, patentów oraz coraz bardziej atrakcyjnych i nowatorskich urządzeń elektronicznych. W przypadku materiałów organicznych opisywanych w literaturze pod kątem badań i zastosowań w OLED-ach bardzo często możemy spotkać się z umownym podziałem dotyczącym wykorzystanych związków chemicznych. A mianowicie diody elektroluminescencyjne oparte na strukturach małowcząsteczkowych (przez które rozumiemy związki organiczne lub kompleksy metali) określane są mianem SMOLED (z ang. Small molecule organic light emitting diode). Z kolei terminem PLED (rzadziej POLED) (z ang. Polymer light-emitting diode) nazywane są diody zbudowane na bazie polimerów. W literaturze możemy również z powodzeniem wyróżnić charakterystyczne typy OLED, a dokładnie WOLED-y (z ang. White organic light-emitting diode) czyli białe diody elektroluminescencyjne (zdjęcie 4 – a) [57-60], a także TOLED-y (z ang. Tandem organic light-emitting diode) będące diodami tandemowymi (często przedstawianymi jako transparentne) (zdjęcie 4 – b) [7, 61-62]. Biorąc pod uwagę modyfikacje matrycy możemy wymienić AMOLED-y (z ang. Active matrix organic light emitting diodes) - posiadające aktywną matrycę sterującą oraz bardzo często interfejs dotykowy, jak również FOLED-y (z ang. Flexible organic light emitting diode) projektowane z nastawieniem na elastyczne właściwości. Ciekawym przykładem urządzenia będącego na pograniczu różnych technologii (organiczno-nieorganicznych) jest QLED (z ang. Quantum dot light-emitting diodes) (zdjęcie 4 – c). Bardzo często jest on mylony lub błędnie kwalifikowany jako typ OLED, ponieważ

w wielu przypadkach niektóre jego warstwy również są zbudowane z materiałów organicznych - najczęściej warstwa transportująca dziury [63-64].



Zdjęcie 4. Diody elektroluminescencyjne przedstawione w literaturze – WOLED (a) [59], TOLED (b) [65], QLED (c) [63].

Co ciekawe, wraz z dynamicznym postępem naukowym w aspekcie organicznych diod elektroluminescencyjnych pojawiły się pierwsze próby komercjalizacji technologii OLED. Jeden z pierwszych wyświetlaczy wykorzystujących rozważane diody wyprodukowała w 1996 roku firma Pioneer. Natomiast już cztery lata później, a dokładnie w roku 2000 do publicznej wiadomości została podana informacja o planach masowej produkcji wyświetlaczy OLED między innymi przez takie firmy jak Ritek Display Technology, Toshiba czy Sanyo. Z kolei w 2004 roku firma Sony wprowadziła na rynek japoński, a następnie amerykański jedno z pierwszych urządzeń wykorzystujących wyświetlacz zbudowany na bazie OLED, a mianowicie SONY Clie VZ90 (zdjęcie 5). Jednakże mimo wielu zalet (szczególnie w aspekcie wyświetlacza) oferowany palmtop nie cieszył się zbyt dużym zainteresowaniem. Przede wszystkim popyt był ograniczony ze względu na wysokie ceny, a także dużą awaryjność technologii OLED w tym czasie.



Zdjęcie 5. Jedno z pierwszych urządzeń z ekranem OLED (SONY Clie VZ90) oferowanych komercyjnie przez firmę SONY [66].

W kolejnych latach technologia OLED była systematycznie rozwijana przez wiele firm. Na rynku (szczególnie japońskim i amerykańskim) pojawiało się wiele produktów z wbudowanym wyświetlaczem OLED. W wielu przypadkach urządzenia te nie były konkurencyjne do ówczas oferowanych (opartych na technologii plazmowej lub LCD). W dużej mierze wpływała na to cena, duża awaryjność, jak również krótki czas eksploatacji wynikający z małej stabilności materiałów organicznych użytych do budowy wyświetlacza. Jednakże w ostatnich latach sytuacja technologii OLED uległa diametralnej zmianie. Dynamiczny rozwój badań połączony ze stale rosnącymi wymaganiami konsumentów spowodował intensywny rozwój technologii OLED. Obecnie, wyświetlacze oparte na organicznych diodach elektroluminescencyjnych są z sukcesem wykorzystywane w telefonach, tabletach, monitorach, czy nawet telewizorach. Ich cena podobnie jak awaryjność znacznie spadły zwiększając konkurencyjność na rynku w stosunku do innych rozwiązań. Ponadto wyświetlacze tworzone w oparciu o OLED cechują się wieloma zaletami niedostępnymi dla innych technologii, takimi jak: największa skala i odwzorowanie barw (w tym rzadko spotykana idealna czerń), bardzo duża jasność i kontrast, szeroki kąt widzenia, a także brak podświetlenia, które wpływa zarówno na jakość obrazu, jak i na mniejsze koszty eksploatacji (mniejszy pobór prądu) i produkcji (zdjęcie 6). Dodatkowymi atutami, które można również wymienić, są mała waga oraz grubość wyświetlacza, dużo mniejsze zużycie energii elektrycznej (wynikające z prostej budowy i mniejszej ilości elementów konstrukcyjnych) w porównaniu do konkurencyjnych urządzeń, jak również możliwości uzyskania elastycznych właściwości wyświetlacza (giętkości urządzenia).



Zdjęcie 6. Architektura telewizora LCD i OLED [67].

Szereg wymienionych zalet wpływa aktualnie na fakt, iż urządzenia oparte na technologii OLED cieszą się coraz większym zainteresowaniem. Według IDTechEx rynek

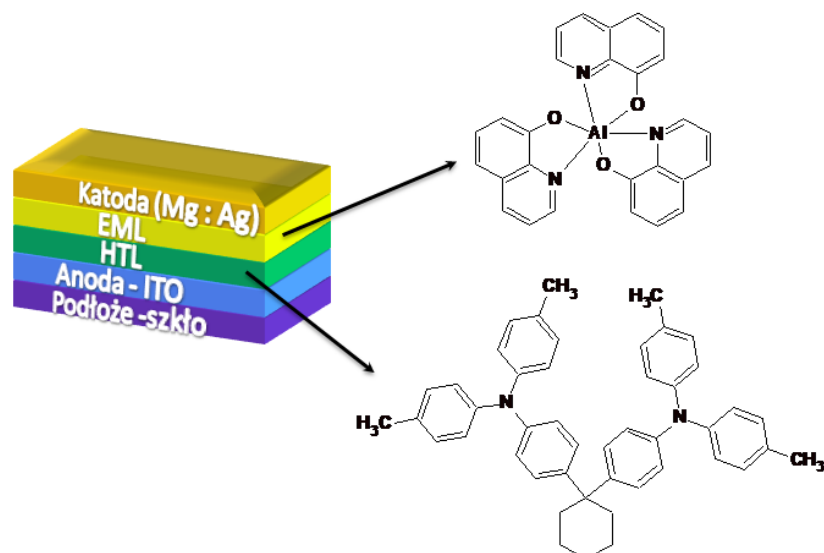
wyświetlaczy OLED w 2012 roku osiągnął poziom 6 miliardów dolarów, wzrastając do 10 miliardów w roku 2013 [68]. Przypuszcza się, że w 2015 osiągnął on wartość 17,5 miliarda dolarów, a w 2017 dojdzie do 25 miliardów dolarów [68].



Zdjęcie 7. Wygląd przykładowych urządzeń produkowanych w oparciu o aktualne odkrycia w technologii OLED – AMOLED TV (a) [69], Smartfon FOLED (b) [69].

2.2.2. Budowa i zasada działania (OLED)

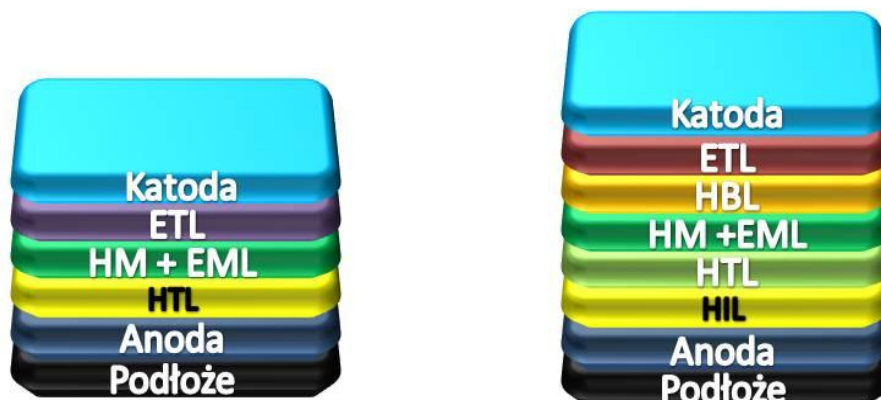
Organiczna dioda elektroluminescencyjna jest urządzeniem przekształcającym energię elektryczną w energię promieniowania elektromagnetycznego czyli w uproszczeniu jest źródłem promieniowania w zakresie widzialnym. Budowa pierwszej wydajnej, dwuwarstwowej organicznej diody elektroluminescencyjnej opisanej przez C. W. Tanga i S. A. Van Slyke'a w 1987 roku [45] przedstawia rysunek 1. Składała się ona z podłoża szklanego, na którym autorzy umieścili anodę (elektrodę przewodzącą) w postaci ITO. Następnie nanieśli kolejną warstwę - transportującą dziury (HTL). W tym przypadku został wykorzystany związek organiczny – 1,1-bis[4-di-p-toliloamino)fenylo]cykloheksan. Kolejną warstwę stanowiła warstwa emisyjna (EML), w której został zastosowany tris(8-hydroksychinolino)glin(III). Ostatnim elementem była górna elektroda, czyli katoda (wytworzona z magnezu i srebra).



Rysunek 1. Schemat budowy diody elektroluminescencyjnej opisaną przez C. W. Tanga i S. A. Van Slyke'a w 1987 roku [45].

Co ciekawe, architektura opisaną diody może wydawać się dość prosta, a jej parametry niezbyt zachęcające w porównaniu do aktualnie badanych OLED-ów, aczkolwiek eksperyment ten spowodował w ówczesnych czasach intensywny wzrost zainteresowania badaniami organicznych diod elektroluminescencyjnych. Następne lata przyniosły szereg doniesień naukowych dotyczących modyfikacji budowy, a także związków chemicznych zastosowanych w poszczególnych warstwach [3,4,7-9]. Modelem budowy, który cieszył się w literaturze ogromną popularnością była dioda skonstruowana w następujący sposób (rysunek 2) – a mianowicie na podłożu (wykonanym ze szkła lub wybranego polimeru) umieszczona była anoda (najczęściej było to ITO ze względu na korzystną pracę wyjścia i przezroczystość w zakresie światła widzialnego). Rola anody polegała na wstrzyknięciu dziur do kolejnego elementu konstrukcyjnego czyli do warstwy transportującej dziury (HTL). W dalszej kolejności naniesiona była matryca dla emiterów (HM), jak również warstwa emisyjna (EML). Zastosowanie HM pozwalało na zachowanie lepszej równowagi pomiędzy dziurami, a elektronami [70]. Następnie nanoszona była warstwa transportująca elektrony (ETL), wykazująca bardzo dobre przewodnictwo elektronowe. Ostatnim elementem była katoda (zbudowana zazwyczaj z Ca, Al lub Mg) umożliwiającą wstrzykiwanie elektronów do ETL. Zasada działania takiej diody polegała na tym, iż po przyłożeniu napięcia mogliśmy zaobserwować przepływ elektronów od katody do anody. Elektrody wstrzykiwały elektrony (katoda) i dziury elektronowe (anoda) do odpowiednich warstw transportujących (ETL i HTL), dzięki czemu w warstwie emisyjnej następowała rekombinacja. Procesowi temu towarzyszyła emisja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym. Ponadto

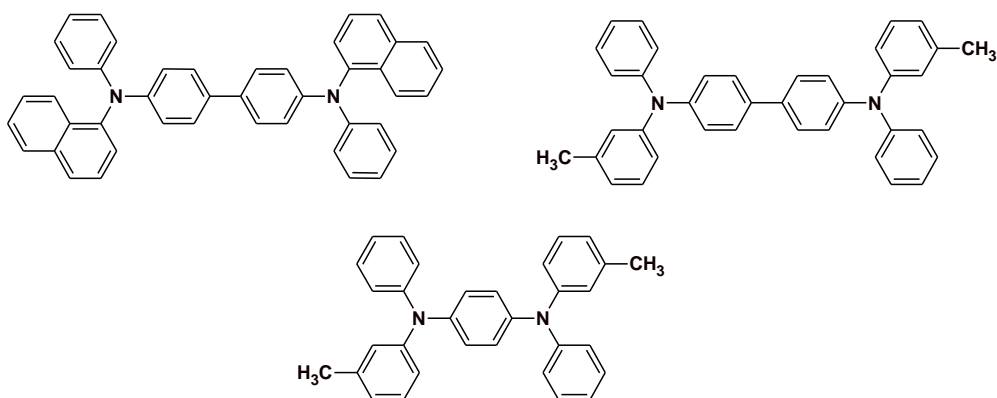
w literaturze możemy również znaleźć szereg doniesień dotyczących poszerzenia architektury organicznej diody elektroluminescencyjnej o dodatkowe warstwy takie jak: HIL – warstwa wspomagająca wstrzykiwanie dziur i HBL - warstwa blokująca dziury.



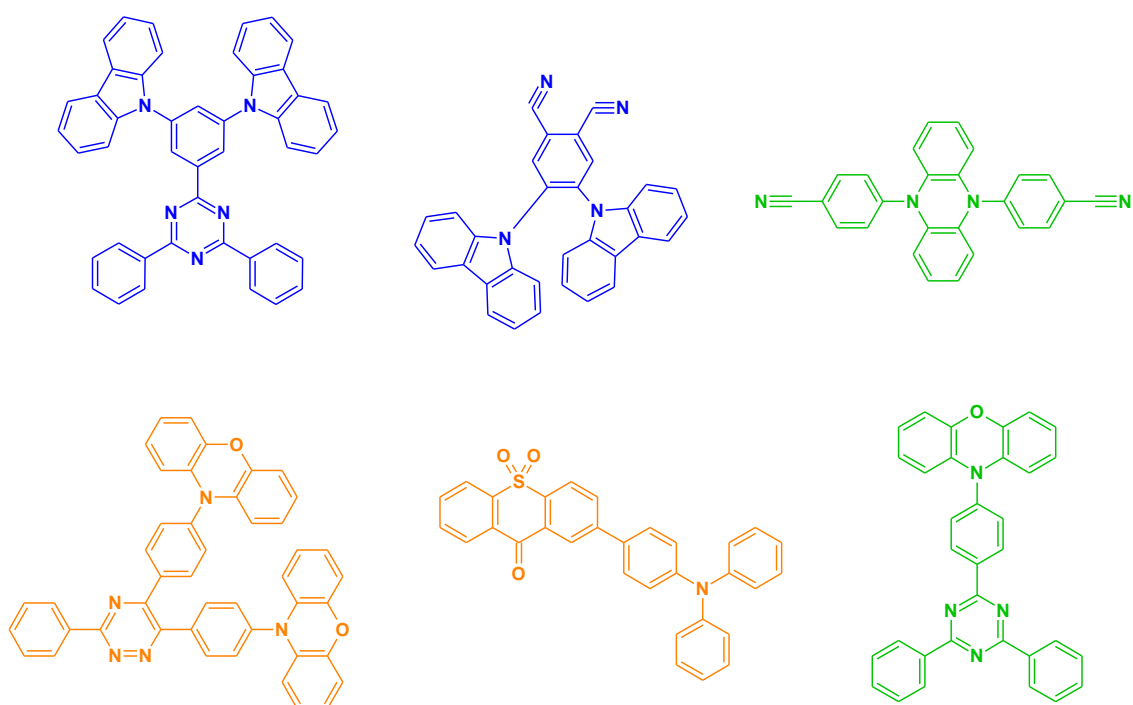
Rysunek 2. Wielowarstwowa architektura organicznych diod elektroluminescencyjnych [4].

Wartym podkreślenia jest fakt, iż projektując i wybierając związki chemiczne jako składniki aktywne poszczególnych warstw, a także konstruując OLEDy należy zwrócić szczególną uwagę na wartości energii poziomów HOMO i LUMO rozważanych materiałów organicznych. Praca wyjścia elektrod powinna być porównywalna z wartościami energii poziomów orbitali granicznych wybranych związków organicznych. Wynika to z warunku wymaganego do pokonania bariery potencjału na złączeniu metal-materiał organiczny (przez elektrony i dziury wstrzykiwane z elektrod). Obecne badania dotyczące organicznych diod elektroluminescencyjnych koncentrują się przede wszystkim na poprawie ich stabilności, obniżeniu napięcia pracy, jak również zwiększeniu wydajności świetlnej. Wymaga to otrzymania często nowych związków chemicznych wykazujących się między innymi dobrą stabilnością termiczną, odpornością na działanie tlenu i wilgoci, emisją różnych barw światła, jak również charakteryzujących się niskim napięciem pracy. Przykłady aktualnie badanych i opisywanych związków organicznych pod kątem zastosowania w diodach OLED zostały przedstawione na rysunku 3.

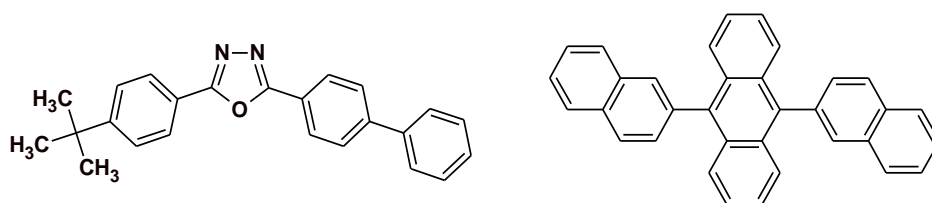
Przykładowe związki wykorzystywane w warstwie transportującej dziury.



Przykładowe związki wykorzystywane w warstwie emisyjnej.



Przykładowe związki wykorzystywane w warstwie przewodzącej elektrony.



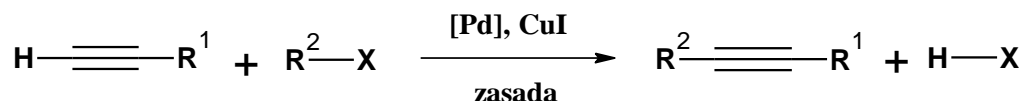
Rysunek 3. Przykładowe małowartościowe związki organiczne opisane w literaturze pod kątem zastosowań w organicznych diodach elektroluminescencyjnych [3,4].

2.3. Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie nowych materiałów na potrzeby organicznej elektroniki

2.3.1. Sprzęganie Sonogashiry w syntezie symetrycznych i niesymetrycznych pochodnych acetylenu

Sprzęganie Sonogashiry to jedna z najczęściej wykorzystywanych reakcji w syntezie pochodnych acetylenu. Dzięki niemu możemy otrzymywać różnorodne π -skoniugowane układy alkinowe, które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w organicznych diodach elektroluminescencyjnych, materiałach optycznych oraz molekularnej elektronice [71-74]. Ponadto pochodne tego typu są wykorzystywane jako niezwykle interesujące substraty w syntezie organicznej, szczególnie w reakcjach cykloaddycji [75-77].

Tytułowe sprzęganie polega na tworzeniu wiązania C-C pomiędzy atomem węgla terminalnego alkinu o hybrydyzacji sp , a atomem węgla sp^2 pochodzącym od halogenku lub triflatu - alkilowego, aryłowego lub heteroaryłowego. Jego nazwa pochodzi od odkrycia dokonanego przez Sonogashirę, Tohda i Hagihara z 1975 roku. Zauważyli oni bowiem, iż reakcja ta zachodzi łatwo w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem źródła palladu (np. $[PdCl_2(PPh_3)_2]$) jako katalizatora, w połączeniu z niewielką ilością ko-katalizatora CuI, w aminie jako rozpuszczalniku (schemat 1) [78-80].



R^1 - H, Si(Me)₃, aryl

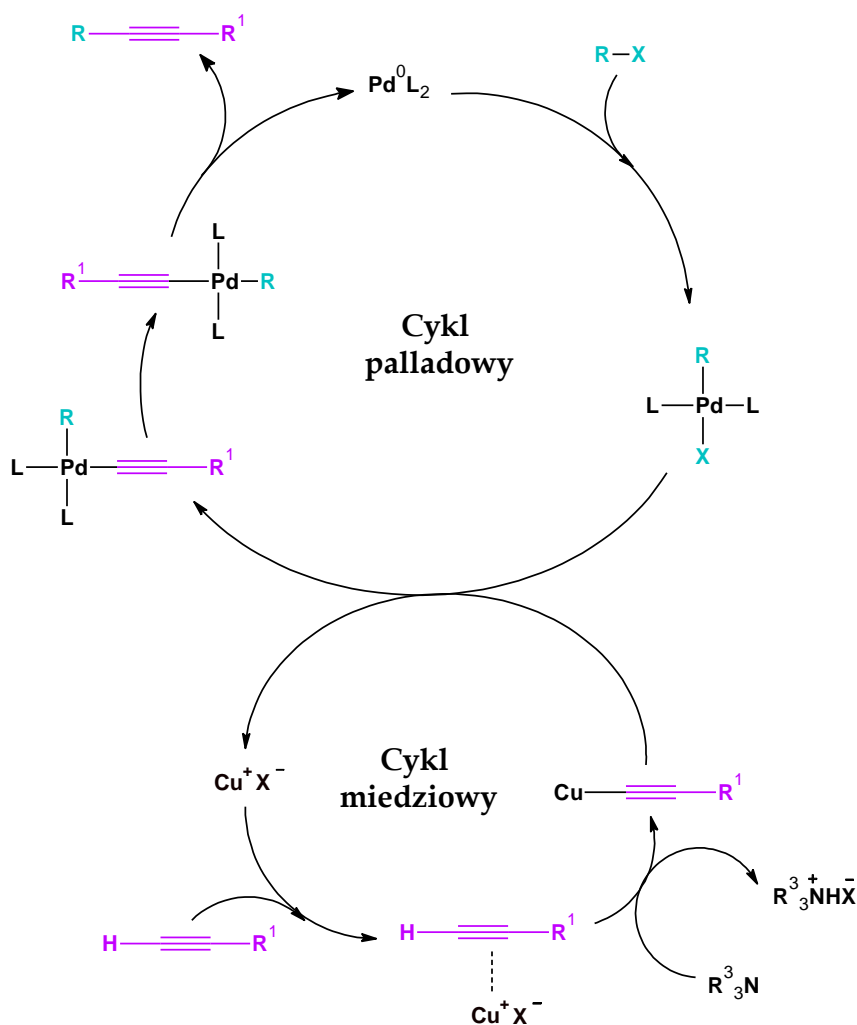
R^2 - alkil, aryl, winyl, heteroaryl

X - I, Br, Cl, OTf

Schemat 1. Reakcja sprzęgania Sonogashiry.

Reakcja ta przebiega w dwóch cyklach katalitycznych: palladowym i miedziowym. Szczegółowy mechanizm sprzęgania Sonogashiry w dalszym ciągu nie jest dokładnie znany - głównie ze względu na trudności w analizie dwóch niezależnych cykli. Wiąże się to z niemożnością wyizolowania nietrwałych, pośrednich metaloorganicznych produktów oraz z ich charakterystyką. Pierwszy cykl (palladowy) polega na tworzeniu się wiązania C-C i rozpoczyna się od wygenerowania aktywnej formy katalizatora palladowego (np. $[Pd(0)L_2]$). Kolejno następuje utleniająca addycja halogenku - moment ten jest uznawany za kluczowy gdy chodzi o szybkość całego procesu (bariera energetyczna rośnie od RI, poprzez RBr do

RCl). W dalszym etapie dochodzi do transmetalacji z acetylenkiem miedzi(I), w której otrzymany wcześniej kompleks przekształca się w $[Pd(II)L_2R(C\equiv CR^1)]$. Utworzony produkt pośredni ulega izomeryzacji cis/trans, a następnie redukcyjnej eliminacji, która umożliwia powstanie finalnego produktu. W cyklu miedziowym dochodzi do aktywacji reagenta acetylenowego - w reakcji z zasadą i CuI powstaje acetylenek miedzi(I), który uczestniczy w procesie transmetalacji w cyklu palladowym (schemat 2).

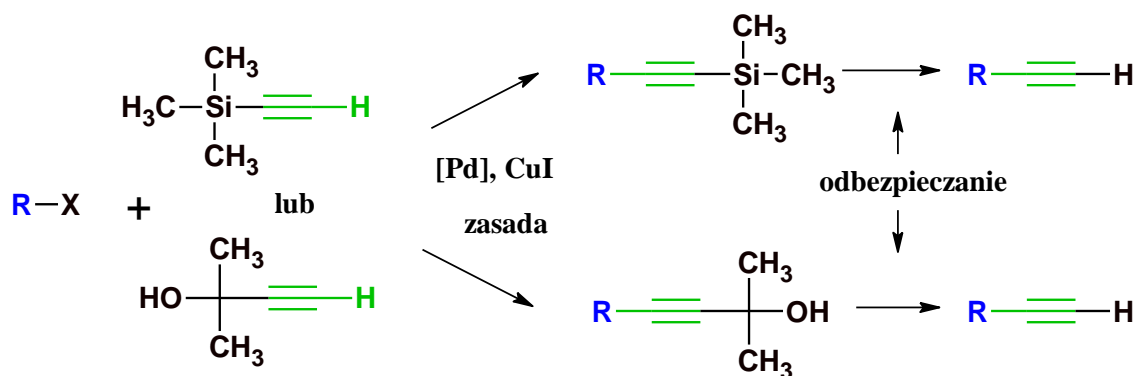


Schemat 2. Mechanizm reakcji sprzężenia Sonogashiry [78].

Odkrycie metody sprzężenia Sonogashiry w kolejnych latach przyniosło jej dynamiczny rozwój, a obecnie znanych jest wiele modyfikacji omawianej reakcji. Najczęściej stosowanym prekursorem katalizatora do tego typu syntez jest $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ale nie jedynym, gdyż stosowane były również $[Pd(PPh_3)_4]$, $[Pd(OAc)_2]$, $[PdCl_2(dppf)]$, $[Pd_2(dba)_3]$, $[PdCl_2(PhCN)_2]$ [78-81]. Prekursorami katalizatora palladowego były również kompleksy z ligandami N-donorowymi, w postaci pochodnych pirydyny, pirymidyny lub innych pochodnych azotowych [78,79,82]. W ostatnich latach celem badaczy stało się

wyeliminowanie palladu oraz zastąpienie go innymi, tańszymi i bardziej dostępnymi metalami. I tak oto można znaleźć doniesienia o zastosowaniu katalizatorów na bazie miedzi, żelaza czy niklu. Warto jednak pamiętać o tym, iż stosowane reagenty mogą zawierać śladowe ilości palladu dlatego należy zachować szczególną ostrożność w określaniu reakcji mianem „bezpalladowej”. W cyklu miedziowym najczęściej wykorzystywanym źródłem miedzi jest jodek miedzi(I). W literaturze można również znaleźć wzmianki o próbie wyeliminowania bądź zastąpienia CuI w roli ko-katalizatora w reakcji sprzęgania. Proces ten nosi nazwę „bezmiedziowego sprzęgania Sonogashiry” [83-86]. W reakcjach tych często zamiennie stosuje się tlenek, jodek bądź chlorek srebra(I) lub używa się w dużym nadmiarze drugorzędowych aminy np. piperodynę, morfolinę, diizopropylaminę [78-80]. Można użyć również takich związków jak np. TBAF lub TBAOH, których obecność zapobiega powstawaniu czerni palladowej [78-80]. Jako rozpuszczalnik reakcji posłużyć może benzen, toluen, DMF, THF oraz acetonitryl. W roli zasady najpopularniejsza jest trietyloamina ale spotkać można również DBU i DABCO [78-81].

Warto podkreślić, iż za pomocą sprzęgania Sonogashiry można otrzymywać różne cząsteczki - w zależności od zastosowanych substratów. Wyżej wymienioną metodę możemy wykorzystać do otrzymywania terminalnych alkinów - w reakcji halogenków alkilowych, arylowych bądź heteroarylowych z trimetylosilliloacetylenem lub 2-metylo-3-butyn-2-olem (schemat 3) [87-90].



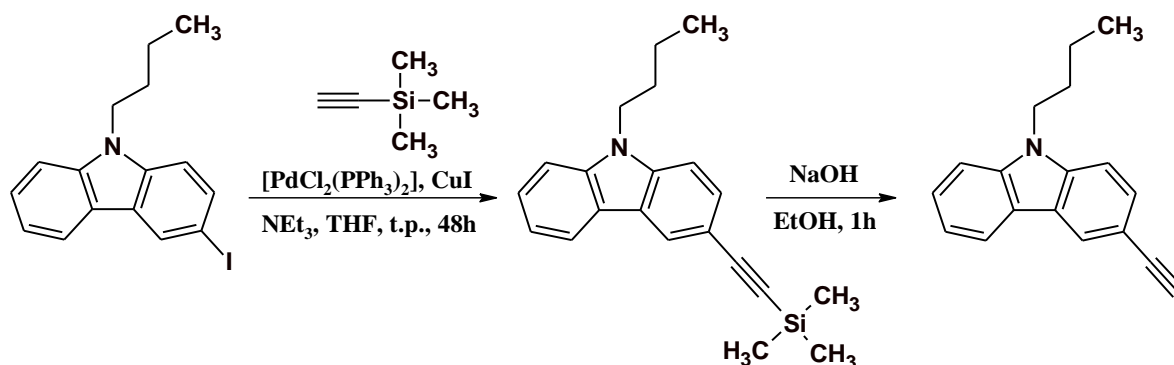
R - alkil, aryl, heteroaryl

X - I, Br, Cl

Schemat 3. Otrzymywanie terminalnych alkinów na drodze sprzęgania Sonogashiry.

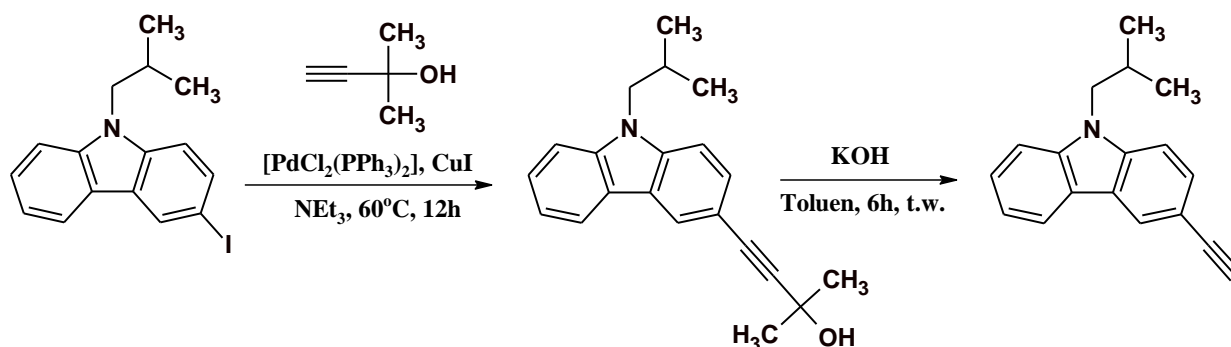
Finalny produkt uzyskuje się w dwuetapowej syntezie - w pierwszej zachodzi sprzęganie Sonogashiry (z TMSA lub 2-metylo-3-butyn-2-olem), a następnie ma miejsce odbezpieczenie grupy funkcyjnej przy użyciu zasady (głównie KOH lub NaOH). Interesujący przykład

omawianego sprzęgania w 2017 roku zaprezentowała dwójka badaczy - N. Balsukuri oraz I. Gupta [91]. Przeprowadzili oni reakcję 3-jodo-N-butylokarbazolu z trimetylosililoacetylenem, stosując $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ jako prekursor katalizatora, CuI w roli ko-katalizatora oraz trietyloaminę jako zasadę, w THF-ie. Finalny związek otrzymali po odbezpieczeniu grupy trimetylosililowej w etanolu, z użyciem NaOH (schemat 4).



Schemat 4. Przykładowa reakcja otrzymywania terminalnego alkinu [91].

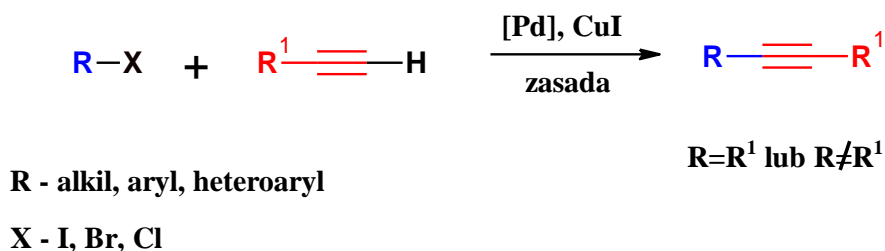
Inną możliwość otrzymywania terminalnego alkinu zaprezentował T. Sasaki [92]. Wykorzystał on bowiem 3-jodo-N-izobutylokarbazol w reakcji z 2-metylo-3-butyn-2-olem. Syntezę prowadził w atmosferze argonu, w obecności $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , oraz NEt_3 , ogrzewając mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60°C , przez 12 godzin. Następnie wykonał on hydrolizę przy użyciu KOH , w toluenie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, co pozwoliło na otrzymanie finalnego produktu zaprezentowanego na schemacie poniżej (schemat 5).



Schemat 5. Synteza monoaryloacetyleny zaprezentowana przez T. Sasaki [92].

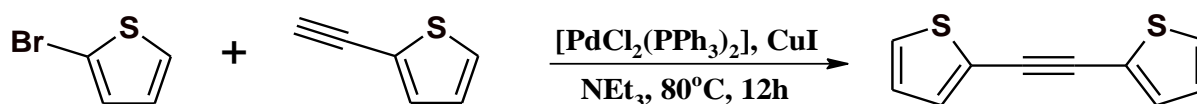
Sprzęganie Sonogashiry służy również do otrzymywania symetrycznych i niesymetrycznych dipodstawionych pochodnych acetyleny. W tym wariantcie bazuje się najczęściej na reakcji pomiędzy monopodstawionym alkinem, a halogenkiem (chloro-, jodo- lub bromopochodnym) alkilowym, aryłowym bądź heteroaryłowym (schemat 6) [93-96]. Jeśli stosowane substraty zawierają różne podstawniki wówczas otrzymujemy niesymetryczną

pochodną natomiast gdy używamy tych samych fragmentów strukturalnych to finalnie uzyskujemy symetryczną cząsteczkę. Dodatkowo symetryczne pochodne acetyleny można otrzymać w reakcji odpowiedniego halogenku z bis(trimetylosililo)acetylenem [97] lub samym acetylenem.



Schemat 6. Synteza symetrycznych i niesymetrycznych pochodnych acetyleny.

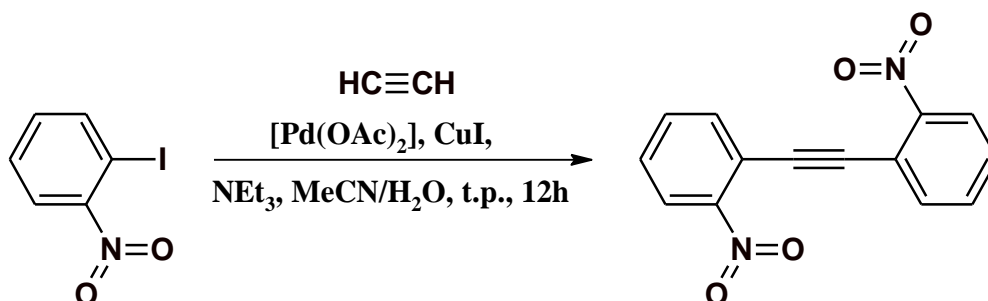
Przykładem obrazującym omawiane sprzężenie jest otrzymywanie 1,2-bis(tiofen-2-yl)acetyleny opisane w 2016 roku [96] (schemat 7). W. Huang przeprowadził reakcję 2-etynylotiofenu z 2-bromotiofenem w obecności [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI oraz trietyloaminy, w toluenie, w atmosferze azotu. Ze względu na wykorzystanie bromopochodnej (umiarkowanie reaktywnej) reakcję prowadził w temperaturze 80°C, w czasie 12 godzin. Z sukcesem udało mu się uzyskać oczekiwany produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 83%.



Schemat 7. Otrzymywanie 1,2-bis(tiofen-2-yl)acetyleny [96].

Na szczególną uwagę zasługuje otrzymywanie symetrycznych, dipodstawionych pochodnych acetyleny z zastosowaniem gazowego reagenta. Reakcje tę można prowadzić w dwojaki sposób. Pierwszy z nich polega na generowaniu acetyleny z acetylenku wapnia [98-101], z kolei drugi zakłada wykorzystanie acetyleny bezpośrednio z butli [102-103]. Do najważniejszych prekursorów katalizatora palladowego omawianej reakcji należą [Pd(PPh₃)₄] [101,104], [PdCl₂(PPh₃)₂] [102,105], [Pd(OAc)₂] [98-99]. Najczęściej polecanym katalizatorem jest jodek miedzi(I), zaś jako zasadę wykorzystuje się trietyloaminę [99] lub diizopropylaminę [104,105]. Medium reakcyjnym opisywanym w literaturze są: acetonitryl [98,99,106,107], toluen [104], DMSO [105], DMF [101,108,109], THF [110,111], 1,4-dioksan [112], benzen [113] lub mieszanina acetonitrylu i wody [103]. W 2014 roku został opublikowany ciekawy przykład tego typu reakcji [103] (schemat 8). Autorzy przeprowadzili

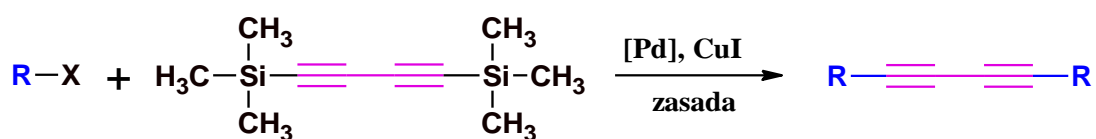
syntezę, w której do mieszaniny rozpuszczalników (acetonitrylu i wody) dodali 1-jodo-2-nitrobenzen wraz z octanem palladu, jodkiem miedzi(I) oraz trietyloaminą. Następnie przepuścili 3000 cm³ gazowego reagenta przez układ reakcyjny, w temperaturze pokojowej. W wyniku przeprowadzonej syntezy uzyskali finalną pochodną acetyleny z wydajnością 65%.



Schemat 8. Przykładowa reakcja syntezy symetrycznej pochodnej acetyleny z zastosowaniem gazowego reagenta [103].

Najważniejszym atutem metody wykorzystującej acetylen jest możliwość jednoetapowej syntezy produktu finalnego - w wariacie tym pomijamy bowiem etapy mające na celu otrzymywanie etynylo pochodnych. Ponadto zastąpienie wieloetapowej syntezy jednoetapową ma korzystny wymiar ekonomiczny - pozwala na obniżenie kosztów prowadzonych badań oraz ograniczenie ilości odpadów. Warto podkreślić, iż omawiana metoda nie jest tak bardzo czasochłonna jak klasyczny, wieloetapowy wariant.

Za pomocą sprzęgania Sonogashiry można również otrzymywać pochodne 1,4-butadienu. Sposób ten polega głównie na reakcji pomiędzy halogenkiem (chloro-, jodo- lub bromopochodnym) alkilowym, arylowym bądź heteroarylowym, a 1,4-bis(trimetylosililo)butadienem [97,114,115] (schemat 9).



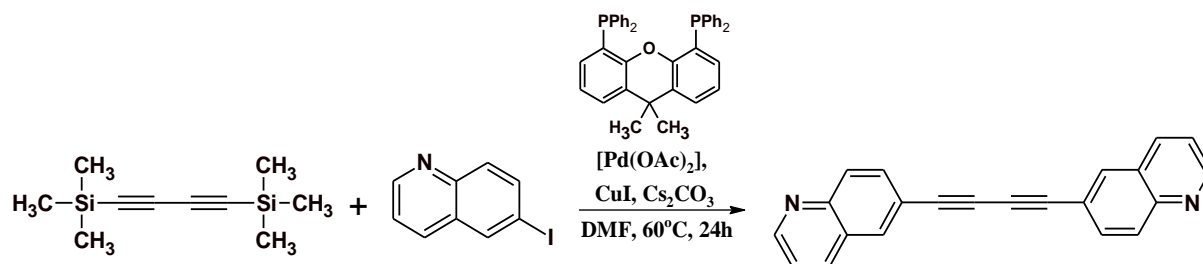
R - alkil, aryl, heteroaryl

X - I, Br, Cl

Schemat 9. Otrzymywanie pochodnych 1,4-butadienu w reakcji sprzęgania Sonogashiry.

W 2018 roku S. Qiu zaprezentował szereg reakcji 1,4-bis(trimetylosililo)butadienu z aromatycznymi i heteroaromatycznymi halogenkami [97]. W swoich syntezach zastosował octan palladu z dodatkiem 4,5-bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksantenu w roli prekursora katalizatora, jodek miedzi jako ko-katalizator oraz Cs₂CO₃. Rozpuszczalnikiem reakcji

w każdym przypadku był DMF. Mieszanki reakcyjne ogrzewał w temperaturze 60°C, w czasie 24 godzin. Przykładową syntezę 1,4-di(chinolin-6-ylo)buta-1,3-dynu przedstawiłam na schemacie poniżej (schemat 10).



Schemat 10. Synteza 1,4-di(chinolin-6-ylo)buta-1,3-dynu opisana przez S. Qiu [97].

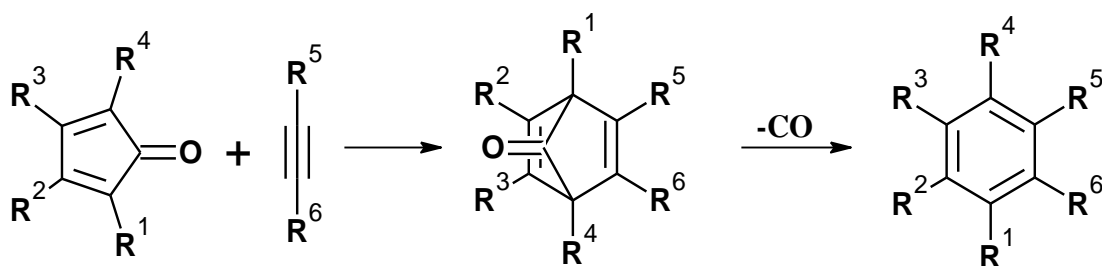
Warto podkreślić, iż sprzężanie Sonogashiry to prosta i atrakcyjna metoda pozwalająca na otrzymanie terminalnych alkinów, symetrycznych lub niesymetrycznych dipodstawionych pochodnych acetyleny oraz dipodstawionych pochodnych 1,4-butadienu, które wciąż są szeroko badane i wykorzystywane w syntezie wielu klas związków organicznych (np. związków karbo- i heterocyklicznych).

2.3.2. Reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera

W niniejszym paragrafie zostanie omówiony dotychczasowy stan wiedzy dotyczący reakcji cykloaddycji [4+2] (z ekstruzją CO lub CO₂) alkinów do pochodnych cyklopentadienu lub 2-piranonu, koncentrujący się na syntezie pochodnych benzenu bądź naftalenu. Pomimo, iż cykloaddycja Dielsa-Aldera jest znana i intensywnie badana od wielu lat, to nadal stwarza nowe możliwości w syntezie pochodnych, które mogą być atrakcyjne z punktu widzenia organicznej elektroniki. Zastosowanie alkinów posiadających heteroaromatyczne podstawniki (takie, jak 2,2'-bitiofen-5-yl, N-alkilkarbazol-3-yl itp.) otwiera nowe drogi w syntezie jak dotąd nieznanych i interesujących pochodnych benzenu i naftalenu.

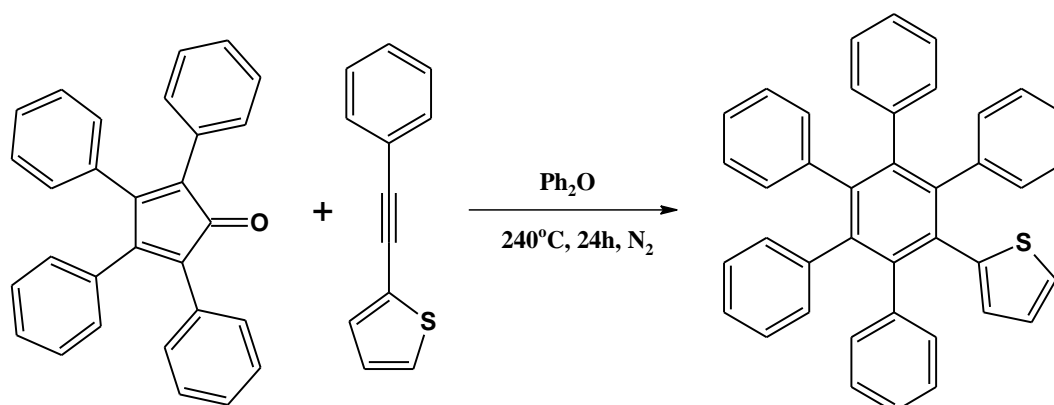
2.3.2.1. Pochodne benzenu - cykloaddycja Dielsa-Aldera z ekstruzją CO

Obecnie znanych jest wiele metod syntezy pochodnych benzenu. Jedną z ciekawych możliwości jest cykloaddycja [4+2] z ekstruzją CO. W reakcji tej pochodna cyklopentadienu (np. tetrafenylcyklopentadienon) reaguje z wybranym alkinem, dając w pierwszym etapie pośredni cykloaddukt, który następnie w drugim etapie ulega ekstruzji CO, co umożliwi utworzenie pochodnej benzenu (schemat 11) [116-120].



Schemat 11. Cykloaddycja Dielsa-Aldera z ekstruzją CO prowadząca do otrzymania heksapodstawionej pochodnej benzenu.

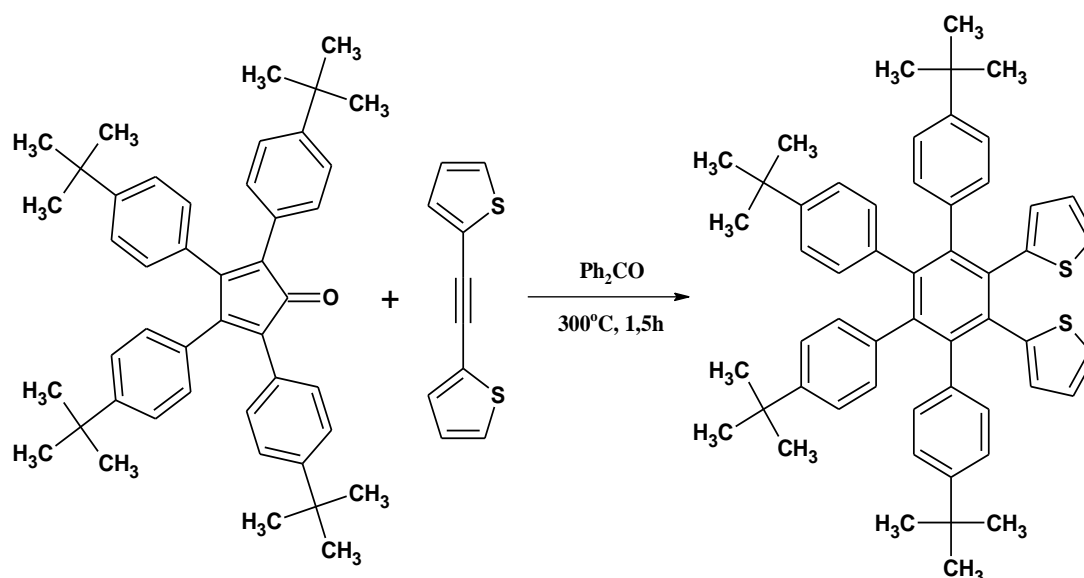
Reakcje cykloaddycji tego typu przebiegają z powodzeniem bez udziału katalizatora, co jest ich zdecydowaną zaletą. Jednakże wymagają one zastosowania wysokiej temperatury prowadzenia reakcji – od 160 do 350°C [77,121]. Często jako rozpuszczalnik stosowany jest benzofenon [122-125], eter difenylowy [126-134], rzadziej ksylen [135-140], 1,2-dichlorobenzen [135] lub mezytylen [141]. W zależności od reaktywności substratów czas syntezy waha się w przedziale od 1h do 97h [131,135,142]. Pomimo tak drastycznych warunków temperaturowych reakcję tę przeprowadza się w bardzo wygodny i łatwy sposób, co stwarza atrakcyjne możliwości w syntezie wielopodstawionych pochodnych benzenu. Ciekawy przykład cykloaddycji [4+2] opisał w 2017 roku M. Kaura. Przeprowadził on bowiem reakcję 2,3,4,5-tetrafenylocyklopentadienonu z niesymetryczną pochodną acetylenu (2-(fenyloetynylo)tiofenem), stosując jako rozpuszczalnik eter difenylowy (schemat 12). Syntezę tą wykonał w atmosferze gazu obojętnego (azotu), w temperaturze 240°C, w czasie 24 godzin. W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymał produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 70%, po rekrystalizacji w układzie metanol : chloroform.



Schemat 12. Synteza pochodnej benzenu zaproponowana przez M. Kaura [127].

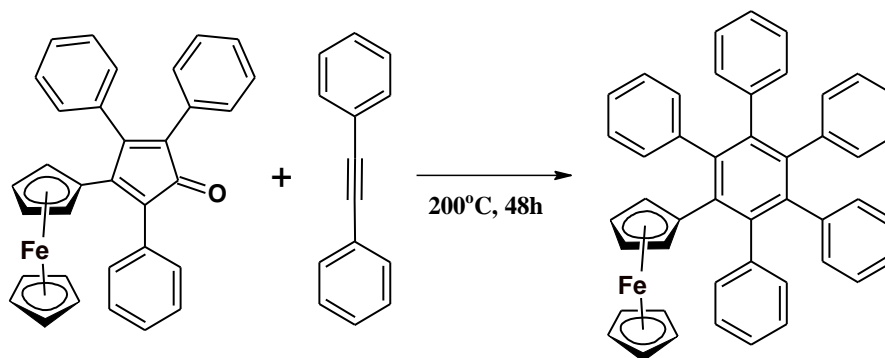
Inny ciekawy przykład otrzymywania heksapodstawionych pochodnych benzenu przedstawił C. J. Martin w 2011 roku. Wykonał on między innymi reakcję pomiędzy 2,3,4,5-

tetrakis-(4-*tert*-butylofenylo)cyclopentadienonem, a 1,2-bis(tiofen-2-ylo)acetylenem, w temperaturze 300°C (schemat 13). Czas syntezy wynosił 1,5h natomiast w roli rozpuszczalnika został użyty benzofenon [77]. Uzyskany produkt z wydajnością 41% został oczyszczony za pomocą chromatografii kolumnowej.



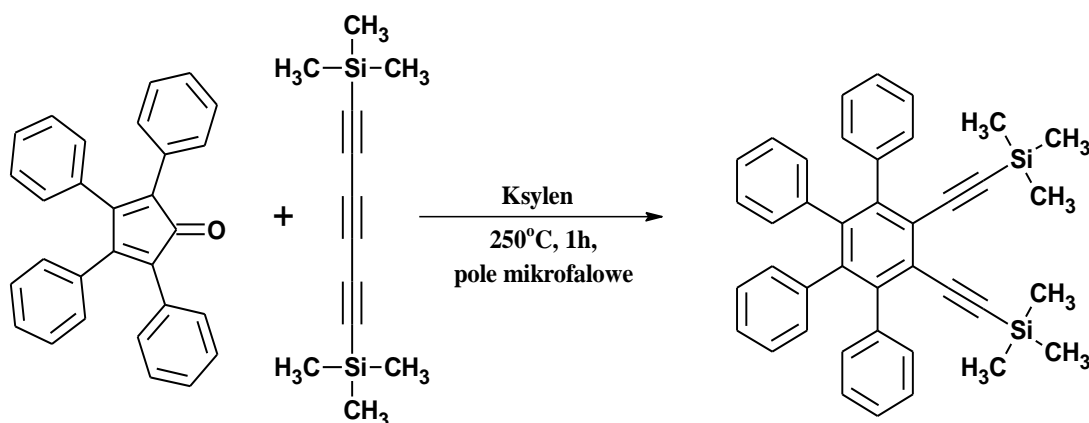
Schemat 13. Reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera zaproponowana przez C. J. Martina [77].

W literaturze można również odnaleźć doniesienia, w których autorzy rezygnują ze stosowania rozpuszczalnika i to nawet wówczas gdy nie stosują nadmiaru jednego z reagentów [143,144]. Synteza polega wtedy na stapianiu ze sobą diena i dienofila. W 1999 roku H. K. Gupta przedstawił tego typu reakcję do otrzymania pochodnej benzenu, stosując 3-ferrocenylo-2,4,5-tetrafenylocyklopentadienon z difenyloacetylenem (Schemat 14). Z sukcesem udało mu się przeprowadzić omawianą syntezę otrzymując produkt w postaci żółto-pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 34%, po zastosowaniu oczyszczania techniką chromatografii kolumnowej.



Schemat 14. Cykloaddycja [4+2] z ekstruzją CO prowadząca do otrzymania heksapodstawionej pochodnej benzenu zaproponowana przez H. K. Gupta [144].

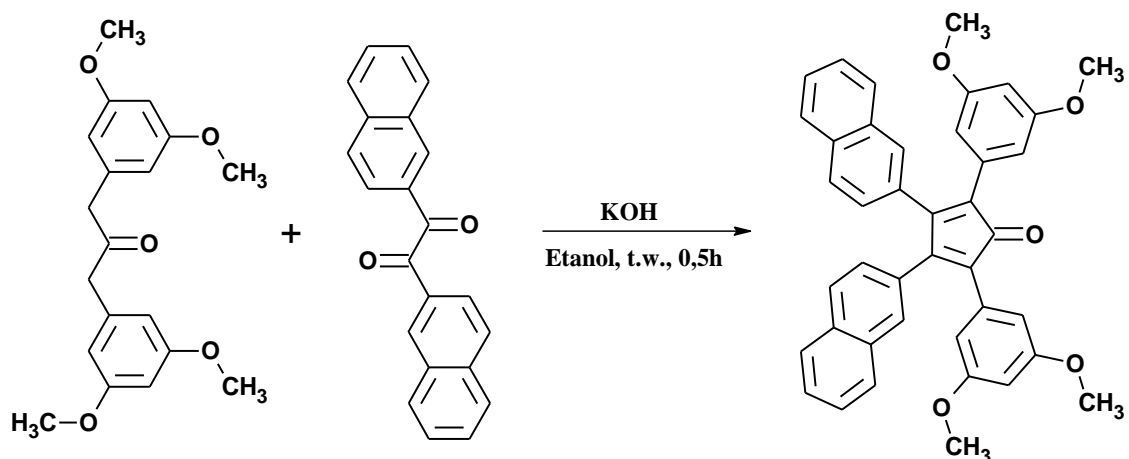
Alternatywnym wariantem otrzymywania heksapodstawionych pochodnych benzenu w rozważanej cykloaddycji jest synteza w reaktorze mikrofalowym, prowadzona najczęściej w zakresie temperatur 210 - 250°C [135,145,146]. W metodzie tej czas reakcji waha się w przedziale 0,5 – 1,5 godziny w zależności od zastosowanych substratów [135,145,146]. Krótki czas reakcji oraz wysokie wydajności uzyskanych produktów z pewnością są ogromną zaletą tego wariantu w stosunku do jego klasycznego, termicznego odpowiednika. W 2016 roku A. Sale zaprezentowała szereg reakcji cykloaddycji z ekstruzją CO pomiędzy 2,3,4,5-tetrafenylocyklopentadienonem, a pochodnymi hexa-1,3,5-trynów (w ksylenie bądź orto-dichlorobenzenie) otrzymując produkty z wydajnościami w przedziale 26 - 98% (schemat 15).



Schemat 15. Przykładowa synteza w polu mikrofalowym zaproponowana przez A. Sale [135].

Warto również podkreślić, iż łatwa synteza szerokiej gamy substratów (pochodnych acetyleny oraz cyklopentadienu) jest niewątpliwym atutem opisywanej reakcji Dielsa – Aldera z ekstruzją tlenku węgla. Jak wiadomo pochodne acetyleny w prosty sposób syntezuje się za pomocą sprzęgania Sonogashiry, co zostało omówione w paragrafie 2.3.1. W przypadku pochodnych cyklopentadienu najpopularniejszą metodą ich syntezy jest

reakcja pomiędzy ketonem (posiadającym z obu stron grupy karbonylowej grupy CH₂), a diketonem w obecności zasady (np. KOH), w etanolu lub metanolu [147-151]. Przykładem obrazującym omawianą reakcję jest synteza zaprezentowana przez Y. Yanga w 2016 roku (schemat 16) w której udało się otrzymać 2,5-bis(3,5-dimetoksyfenylo)-3,4-di(naftalen-2-yl)cyklopentadienon z wydajnością 74%.

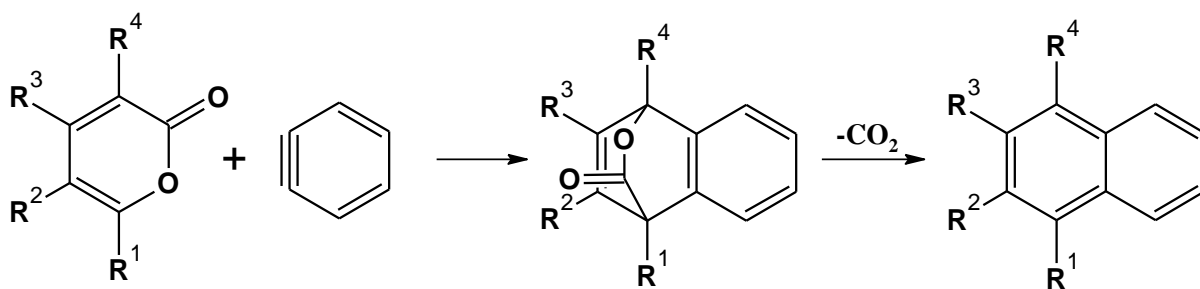


Schemat 16. Przykładowa synteza pochodnej cyklopentadienonu [151].

Warto podkreślić, iż możliwość doboru zróżnicowanych dipodstawionych pochodnych acetyleny (z grupami aromatycznymi jak również heteroaromatycznymi) pozwala na wprowadzenie do struktury finalnej cząsteczki benzenu pożądanych fragmentów w pozycji orto względem siebie. Z kolei modyfikacja cyklopentadienonu daje natomiast korzyści wynikające z możliwości wprowadzenia podstawników odpowiedzialnych za zwiększenie rozpuszczalności lub zmiany właściwości fizykochemicznych.

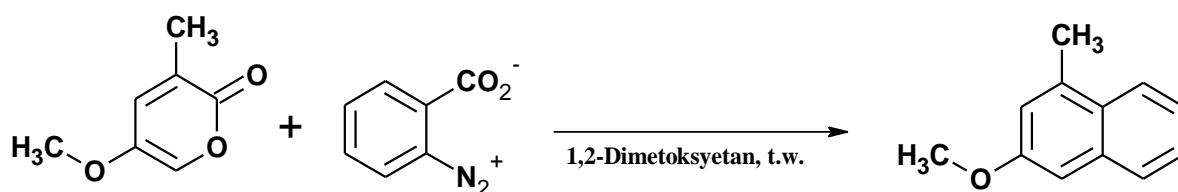
2.3.2.2. Pochodne naftalenu - cykloaddycja Dielsa-Aldera z ekstruzją CO₂

Cykloaddycja Dielsa-Aldera z ekstruzją CO₂ jest niezwykle atrakcyjną metodą otrzymywania pochodnych naftalenu, lecz jak dotąd opisaną w literaturze w niewielkim stopniu. Polega ona na reakcji cykloaddycji pochodnej 2-piranonu z wygenerowanym *in situ* benzynem, gdzie w pierwszym etapie powstaje również addukt pośredni, który w etapie drugim ulega ekstruzji CO₂ umożliwiając finalne otrzymanie pochodnej naftalenu (schemat 17) [152,153].



Schemat 17. Cykloaddycja Dielsa-Aldera z ekstruzją CO₂ prowadząca do otrzymania tetrapodstawionej pochodnej naftalenu.

Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące reakcji cykloaddycji tego typu sięgają 1997 roku, gdzie zaproponowano cykloaddycję [4+2] z ekstruzją CO₂, handlowo dostępnych pochodnych 2-piranonu z benzynem wygenerowanym *in situ* na drodze rozkładu termicznego benzenodiazoniowego 2-karboksylationu (schemat 18). Reakcje prowadzono w 1,2-dimetoksyetanie monitorując jej postępy za pomocą TLC, aż do zaniku pochodnych 2-piranonu. Wydajności otrzymanych pochodnych naftalenu wynosiły od 59% do 93 % [154].

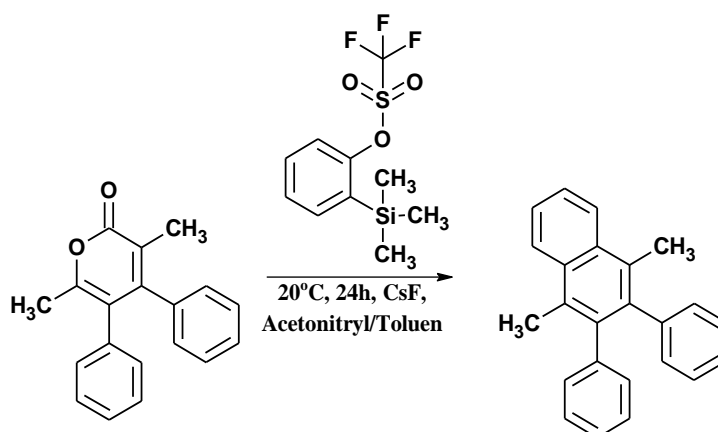


Schemat 18. Przykładowa synteza pochodnej naftalenu zaprezentowana przez S. Escudero [154].

Jak wiadomo kluczowym etapem w opisywanej cykloaddycji jest generowanie benzynu w środowisku reakcyjnym. W 1983 roku H. Kobayashi zaprezentował interesującą metodę generowania benzynu w łagodnych warunkach, z trifluorometanosulfonianu 2-(trimetylosililo)fenylu [155]. Co więcej, sposób ten pozwala na kontrolowanie szybkości generacji benzynu poprzez zmianę stężenia jonów fluorkowych dostarczanych do środowiska reakcji. Najczęściej stosowanymi związkami do wytworzenia tychże jonów są fluorek cezu lub (TBAF) fluorek tetrabutylamoniowy. Warto również podkreślić, iż wpływ na szybkość generacji można uzyskać zmieniając rozpuszczalnik bądź temperaturę reakcji. Tak więc w celu szybkiej i gwałtownej generacji benzynu stosuje się (TBAF) fluorek tetrabutylamoniowy w THF. Umiarkowany sposób wytworzenia benzynu polega na zastosowaniu CsF w acetonitrylu (w temperaturze pokojowej lub podwyższonej) bądź CsF w THF (w podwyższonej temperaturze). Z kolei powolna generacja zakłada użycie CsF

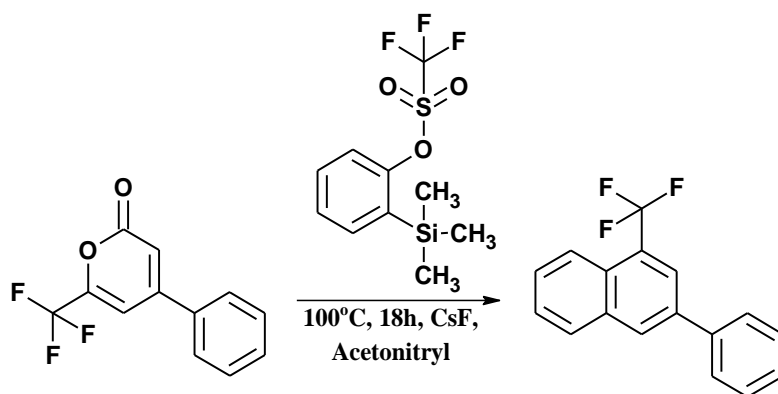
w mieszaninie toluenu i acetonitrylu [156]. W zależności od budowy syntezowanego związku możemy regulować szybkość generacji benzynu, co jest zdecydowaną zaletą metody Kobayashi.

W 2008 roku jak również 2010 roku Y. Kuninobu opisał syntezę pochodnych naftalenu wykorzystując (otrzymane we wcześniejszej reakcji cykloaddycji) tri- i tetrapodstawione pochodne 2-piranonu, które ulegały reakcji z benzynem wygenerowanym *in situ* z trifluorometanosulfonianu 2-(trimetylosililo)fenylu w obecności fluorku ceszu [152,153] (schemat 19). Zdecydowaną zaletą tej metody był fakt, że zarówno reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera z ekstruzją CO₂, jak i generowanie *in situ* benzynu zachodzi już w temperaturze 20°C. Rozpuszczalnikiem stosowanym do wytwarzania benzynu i reakcji cykloaddycji był łatwy do odparowania acetonitryl, natomiast czas prowadzenia syntezy to 24 godziny. Dodatkowym atutem tej metody wskazywanym przez Y. Kuninobu jest wysoka wydajność reakcji w zakresie 92-96% [152,153].



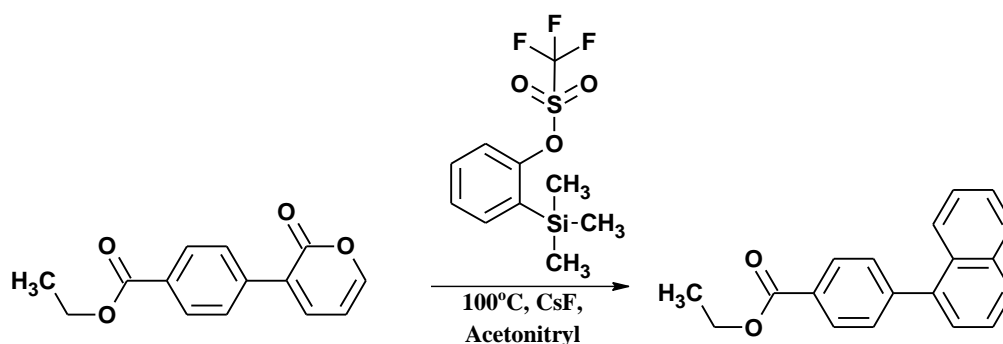
Schemat 19. Reakcja Dielsa-Aldera z ekstruzją CO₂ prowadząca do powstania tetrapodstawionych pochodnych naftalenu [152,153].

W 2014 roku pojawiło się również doniesienie literaturowe proponujące modyfikację metody zaproponowanej przez Y. Kuninobu. Czas syntezy skrócono z 24h na 18h, natomiast temperaturę generowania benzynu i prowadzenia reakcji cykloaddycji zwiększono do 100°C. Zaproponowane modyfikacje przyniosły jednak gorsze rezultaty ponieważ opisaną pochodną naftalenu otrzymano z wydajnością 54% [157] (schemat 20).



Schemat 20. Otrzymywanie pochodnej naftalenu według procedury z 2014 roku [157].

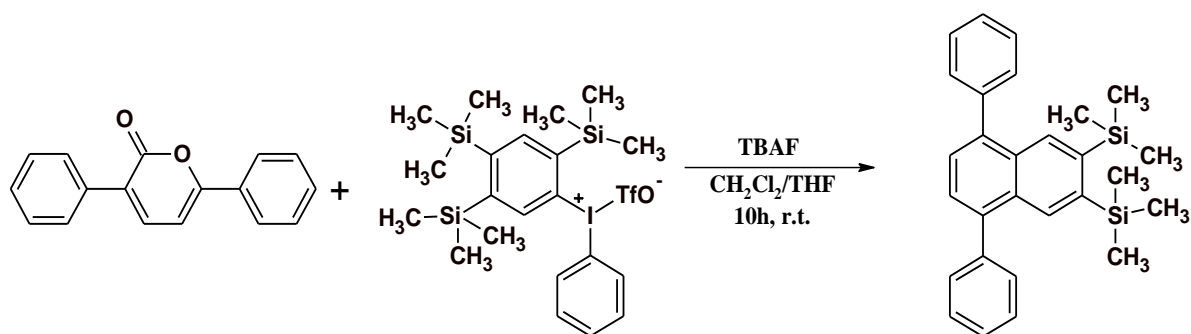
Tę samą procedurę syntetyczną (co w 2014 roku) wykorzystał J. Huang trzy lata później do otrzymania pochodnej naftalenu [158]. W porównaniu do wcześniejszej grupy badaczy J. Huang prowadził reakcję bez wyznaczonego limitu czasowego tj. do maksymalnego przereagowania substratów (schemat 21). Wydajność jaką udało mu się uzyskać wynosiła 78%.



Schemat 21. Synteza pochodnej naftalenu przedstawiona przez J. Huanga [158].

Jednakże metoda Kobayashi to nie jedyny sposób generacji benzynu opisany w literaturze, stosowany do otrzymywania pochodnych naftalenu. Obecnie można znaleźć również doniesienia dotyczące użycia procedury Kitamury, w której stosuje się organiczne związki hiperwalencyjnego jodu do tworzenia benzynu. I tak oto w 2006 roku Q. Miao przedstawił syntezę 2,3-bis(trimetylosillilo)-5,8-difenylnaftalenu w której wykorzystał procedurę Kitamury [159]. Przeprowadził on bowiem reakcję pomiędzy 3,6-difenylopiran-2-onem, a hiperwalencyjną pochodną jodu wygenerowaną z 1,2,4,5-tetrakis(trimetylosillilo)benzenu w dichlorometanie (ze względu na słabą rozpuszczalność czynnika generującego benzyn w innych rozpuszczalnikach) (schemat 22). Co ciekawe jony fluorkowe (wpływające na szybkość wytwarzania benzynu) w tej metodzie uzyskuje się z TBAF-u i wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w roztworze THF-u. Q. Miao otrzymał

w ten sposób 2,3-bis(trimetylosililo)-5,8-difenylnaftalen z wydajnością 50%, po zastosowaniu oczyszczania techniką chromatografii kolumnowej.



Schemat 22. Tetrapodstawiona pochodna naftalenu otrzymana przez Q. Miao [159].

Opisana przeze mnie cykloaddycja to wciąż w niewielkim stopniu poznany temat. Największą jej zaletą jest możliwość generowania benzynu w środowisku reakcji. Ponadto z powodzeniem możemy kontrolować szybkość wytwarzania benzynu, co ma znaczący wpływ na wydajność otrzymywanych produktów. Dodatkowym atutem są łagodne warunki prowadzenia reakcji. Szeroka gama łatwo dostępnych substratów umożliwia otrzymywanie zróżnicowanych (pod względem budowy i właściwości) pochodnych naftalenu.

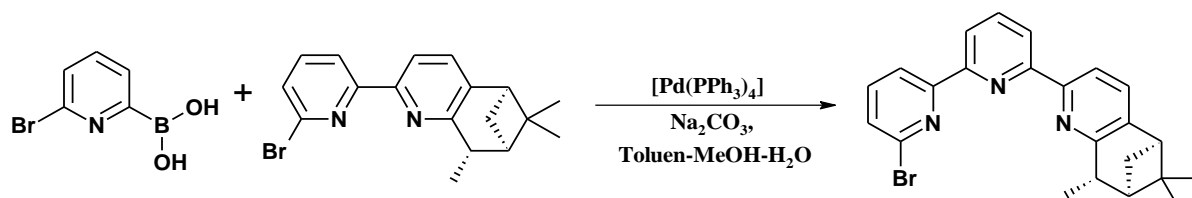
2.3.3. Metody syntezy ligandów tridentnych – pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny

Niniejszy paragrafie pracy został poświęcony metodom syntezy (N,N,N-donorowych) ligandów tridentnych, a dokładnie pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. W latach 30-tych XX wieku po raz pierwszy zsyntezowano 2,2':6',2''-terpirydynę [160], co zapoczątkowało dynamiczny rozwój tej klasy związków, a także stworzyło nowe możliwości w syntezie związków kompleksowych wielu metali. Doniesienia literaturowe dotyczące syntezy wyżej wymienionych pochodnych skoncentrowały się wokół dwóch metod - jednej, polegającej na reakcjach sprzęgania i drugiej będącej kondensacją, co zostanie szczegółowo omówione w dalszej części pracy.

2.3.3.1. Reakcje sprzęgania w syntezie pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny

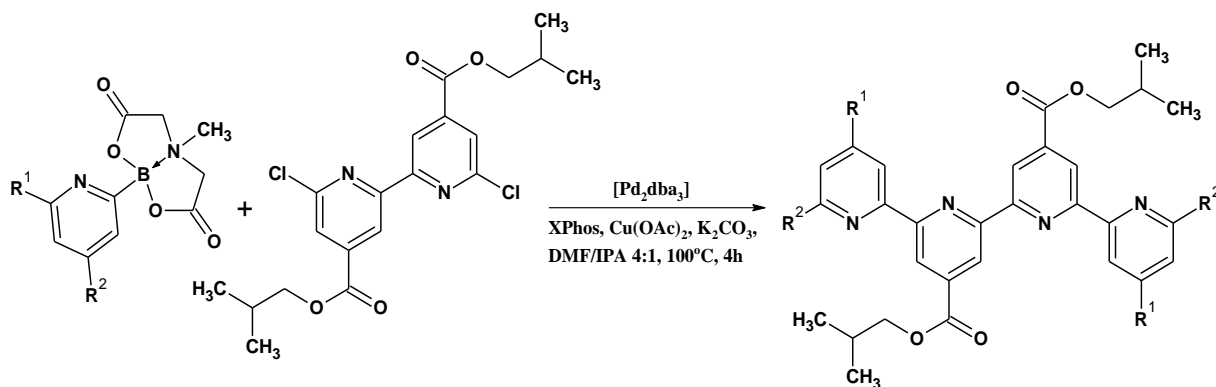
Reakcje sprzęgania najczęściej wykorzystywane do syntezy pochodnych pirydyny to sprzęganie Suzukiego-Miyaura [161,162] oraz Stillego [163-172]. Pierwsze z nich polega na reakcji heteroarylowego kwasu lub estru boronowego z heteroarylowym halogenkiem w obecności katalizatora palladowego wprowadzanego w postaci prekursora oraz zasady.

Zdecydowaną zaletą sprzęgania Suzukiego-Miyaura jest tolerancja na wiele grup funkcyjnych oraz niska toksyczność pochodnych boronowych. Wadą stosowania związków boru jest ich cena lub często trudna synteza estrów boronowych. W 2008 r. H.-L. Yeung zaproponował tego typu reakcję do otrzymania pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny. Komponent boronowy stanowił kwas 6-bromo-2-pirydynoboronowy, natomiast w roli halogenku użył pochodnej 6-bromo-2,2'-bipirydyny (schemat 23).



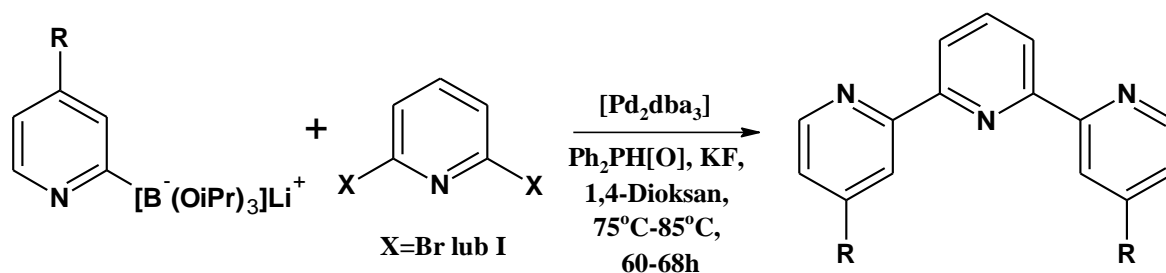
Schemat 23. Synteza pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny w reakcji Suzukiego-Miyaura [173].

Synteza ta została przeprowadzona z użyciem tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0), węglanu sodu w mieszaninie toluenu, metanolu oraz wody. Wydajność uzyskanego produktu wynosiła 40% [173]. W 2012 r. C. Coluccini zaproponowała syntezę pochodnych terpirydyny w reakcji pochodnych boronowych kwasu N-metyloiminodioctowego (MIDA) z diizobutylo-6,6'-dichloro-2,2'-bipirydino-4,4'-dikarboksylanem [174]. W ten sposób z powodzeniem otrzymano pięć pochodnych kwaterypydynowych, generując katalizator z prekursora, tj. tris(dibenzylidenoaceton)dipalladu(0) i fosfiny oraz stosując K_2CO_3 jako zasadę (schemat 24).



Schemat 24. Otrzymywanie pochodnych kwaterypydynowych w oparciu o reakcje sprzęgania Suzukiego-Miyaura [174].

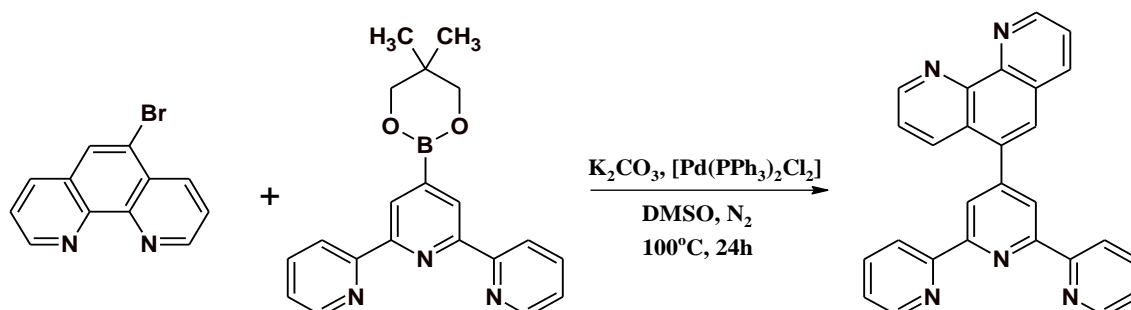
G. D. Harzmann w 2013 r. przedstawił wykorzystanie pochodnych triizopropyl-2-pirydyloboronianów litu w reakcji z 2,6-dijodopyridyną lub 2,6-dibromopyridyną w celu syntezy 2,2':6',2''-terpirydyny podstawionej w bocznych pierścieniach pirydynowych [175] (schemat 25).



Schemat 25. Syntezy pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny podstawionych w bocznych pierścieniach pirydynowych [175].

Rolę zasady w tej reakcji pełnił fluorek potasu, formę aktywną generowano z prekursora - tris(dibenzylidenoaceton)dipalladu(0) i fosfiny. Wydajność reakcji wahała się od 32% do 66% w zależności od zastosowanych substratów.

Warto również wspomnieć, iż oprócz otrzymywania rdzenia 2,2':6,2''-terpirydyny reakcję tę (sprzężanie Suzuki-Miyaura) stosuje się również do modyfikacji centralnego pierścienia pirydynowego w pozycji 4'. Jedną z możliwości syntetycznych w tym aspekcie jest wykorzystanie do syntezy 4'-bromo-2,2':6,2''-terpirydyny wraz z pochodną heteroarylowego kwasu lub estru boronowego [176-178]. Z kolei drugim wariantem pozwalającym na modyfikację centralnego pierścienia terpirydynowego (w pozycji 4') jest zastosowanie aromatycznej lub heteroaromatycznej halogenopochodnej z esterem boronowym 2,2':6,2''-terpirydyny [179-181]. Ta strategia syntetyczna jest niezwykle atrakcyjna ze względu na możliwość funkcjonalizacji centralnego pierścienia pirydynowego (w pozycji 4'). Dobrym przykładem potwierdzającym skuteczność tej metody jest synteza opisana przez N.V. Neira w 2017 roku, w której autor sprzęgał 4'-(neopentylglikolatoboron)-2,2':6,2''-terpirydynę z 5-bromo-1,10-fenantroliną (schemat 26). Wydajność uzyskanego produktu wynosiła 73%.

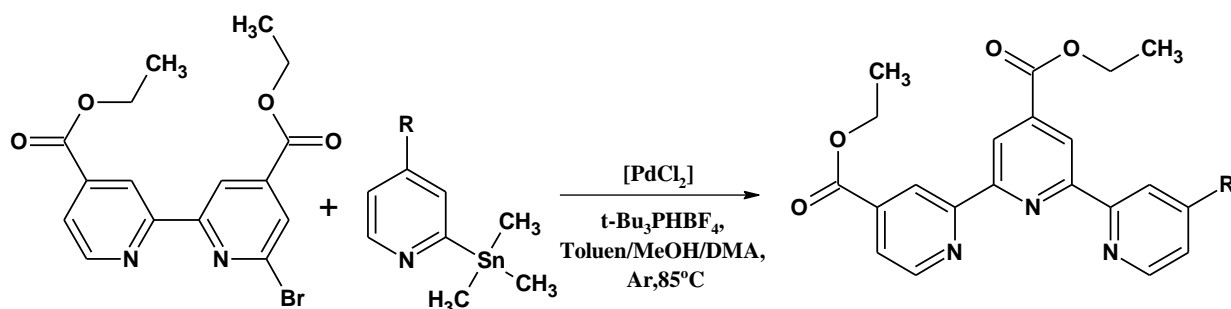


Schemat 26. Modyfikacja pochodnej 2,2':6,2''-terpirydyny w pozycji 4' [181].

Zdecydowanie częściej stosowaną reakcją niż sprzężenie Suzukiego-Miyaura (do syntezy 2,2':6,2''-terpirydyn) jest sprzężenie Stillego [163-172]. Polega ono na reakcji

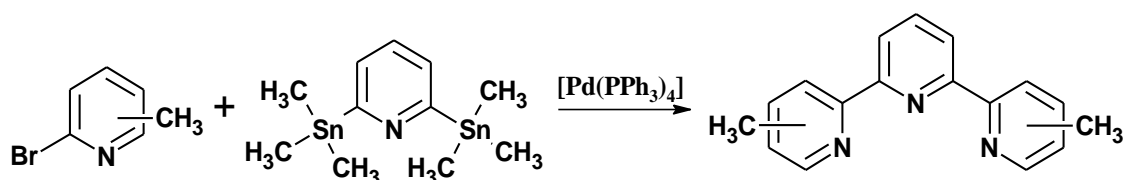
między związkami cyanoorganicznymi, a dokładnie trialkiloheteroarylostannanami, a halogenkami aryłowymi lub heteroaryłowymi w obecności kompleksowego związku palladu, (wprowadzanego w postaci prekursora) i ligandów fosfinowych. Zaletami przemawiającymi za sprzężaniem Stillego są bardzo wysokie wydajności reakcji, a także duża tolerancja na grupy funkcyjne. Poważnym ograniczeniem tej metody jest wysoka toksyczność związków cyny, szczególnie podczas stosowania łatwo sublimujących pochodnych trimetylostannyowych.

W przypadku syntezy pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny za pomocą reakcji sprzężenia Stillego można wyróżnić dwa główne szlaki syntetyczne. Pierwszy z nich polega na reakcji sprzężenia halogenku heteroarylowego (np. pochodnej 6-bromo-2,2'-bipyridyny lub 2,6-dichloropirydyny) z pochodną 2-trialkylostannylopirydyny (schemat 27) [164,166,167,182-187].



Schemat 27. Przykładowa synteza asymetrycznej pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny w reakcji sprzężenia Stillego [167].

Natomiast drugi wariant jest oparty o sprzężanie pochodnej 2,6-bis(trimetylostannylo)pirydyny z 2-bromopirydyną [163,165,171,172,188,189] (schemat 28). Większość reakcji prowadzona jest przy użyciu prekursora katalizatora palladowego jakim jest $[Pd(PPh_3)_4]$ natomiast najpopularniejszym rozpuszczalnikiem jest toluen. Zarówno pierwszy jak i drugi szlak syntetyczny w wariantach reakcji sprzężenia Stillego daje bardzo dobre rezultaty, z wysokimi wydajnościami reakcji.

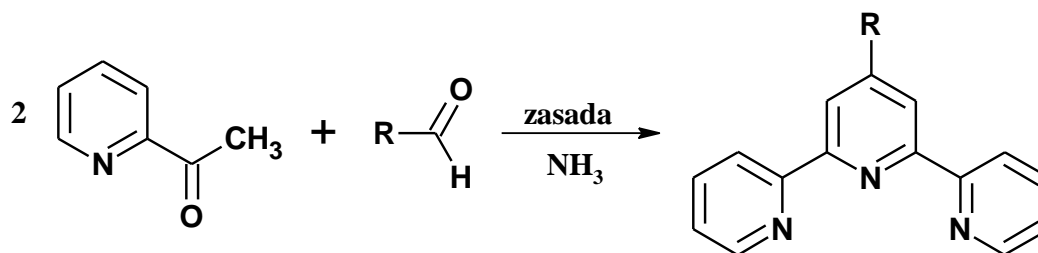


Schemat 28. Reakcja sprzężenia Stillego pochodnej 2-bromopirydyny z 2,6-bis(trimetylostannylo)pirydyną [190].

Reakcje sprzęgania Suzukiego-Miyaura oraz Stillego stwarzają duże możliwości w syntezie pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny. Szczególną zaletą wyżej wymienionych metod jest możliwość modyfikowania bocznych pierścieni pirydynowych, duża tolerancja na różne grupy funkcyjne, a także możliwości otrzymywania jak dotąd nieznanych struktur z wysoką wydajnością. Jednakże zdecydowanym ograniczeniem reakcji sprzęgania jest często drogi prekursor palladowy, wymóg beztlenowych i bezwodnych warunków prowadzenia reakcji, konieczność syntezy pochodnych boronowych lub stannyłowych, a także czasochłonne metody oczyszczania otrzymanych produktów.

2.3.3.2. Reakcje kondensacji w syntezie pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny

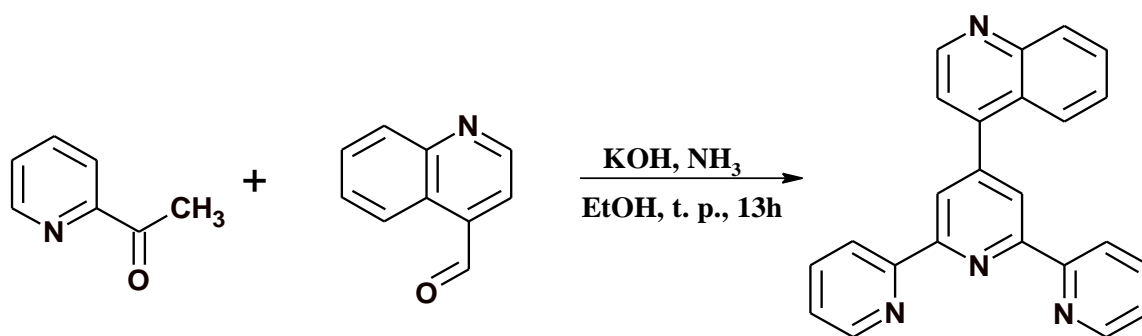
Niezwykle ciekawą alternatywą dla reakcji sprzęgania w syntezie pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny są reakcje kondensacji. Najczęściej stosowana jest metoda Kröhnke polegająca na reakcji 2-acetylopirydyny z wybranymi aldehydami, w obecności donora azotu (octanu amonu lub amoniaku), w środowisku zasadowym [191] (schemat 29).



Schemat 29. Reakcja kondensacji 2-acetylopirydyny z aldehydem prowadząca do otrzymania pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny.

Mechanizm tej reakcji jest złożony i nie do końca poznany. Reakcja zaczyna się od prostej kondensacji aldolowej (acetylopirydyny z aldehydem), dalej ma miejsce addycja Michaela anionu enolanowego powstałego z acetylopirydyny do sprzężonego, nienasyconego związku karbonylowego (powstaje on via dehydratacja produktu uprzednio wspomnianej kondensacji aldolowej). Otrzymany w ten sposób związek 1,5-dikarbonyłowy reaguje z amoniakiem, a powstała imina ulega tautomeryzacji (powstaje enamina). Następnie zachodzi wewnątrzcząsteczkowa addycja nukleofilowa grupy aminowej (fragmentu enaminy) do drugiej grupy karbonyłowej, dalej dehydratacja, tautomeryzacja i finalnie aromatyzacja. Ten ostatni etap, kończący tworzenie centralnego pierścienia pirydynowego, zachodzi via utleniające odwodornienie, w obecności tlenu z powietrza lub dysproporcjonowanie (oba warianty są znane dla pirydynowych układów dihydro). Jako rozpuszczalnik w omawianych reakcjach kondensacji stosowany jest głównie etanol [192-195] ale można spotkać również

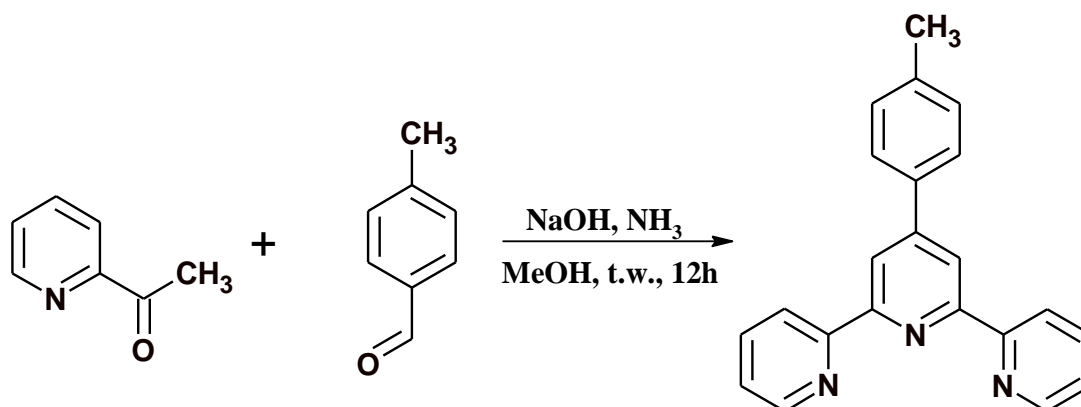
metanol [196-199], tetrahydrofuran [200,201] oraz glikol etylenowy [202,203]. W roli zasady zazwyczaj wykorzystywany jest wodorotlenek potasu [193,204-206]. Ponadto w literaturze opisano również zastosowanie tert-butanolanu potasu [201,207,208] oraz wodorotlenku sodu [209-212]. Czynnikiem stosowanym do zamknięcia środkowego pierścienia pirydynowego jest octan amonu [192,201,208] jak również wodny roztwór amoniaku (25-28%) [191,193,213]. Reakcje kondensacji Kröhnke przebiegają z powodzeniem już w temperaturze pokojowej, co jest ich zdecydowaną zaletą. Jednakże w literaturze możemy znaleźć doniesienia o ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej nawet do temperatury wrzenia [214,215]. Najczęściej ma to związek z umiarkowaną rozpuszczalnością niektórych aldehydów w rozpuszczalniku wybranym na środowisko reakcji (zazwyczaj alkoholu). Ponadto reakcje kondensacji nie wymagają beztlenowych i bezwodnych warunków, a także układów katalitycznych w postaci kompleksowych związków metali. Ciekawy (ze względu na obecność motywu chinolinowego - kolejnego centrum koordynacyjnego) przykład omawianej kondensacji zaprezentował D. Toledo w 2018 roku [206]. Wykonał on bowiem reakcję pomiędzy 2-acetylopirydyną, a chinolino-4-karboaldehydem w etanolu. Zasadą był wodorotlenek potasu natomiast jako donator azotu autor wykorzystał wodny roztwór amoniaku (schemat 30). Przeprowadzona reakcja skutkowała otrzymaniem produktu z wydajnością 49%.



Schemat 30. Przykładowa synteza pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny przedstawiona przez D. Toledo [206].

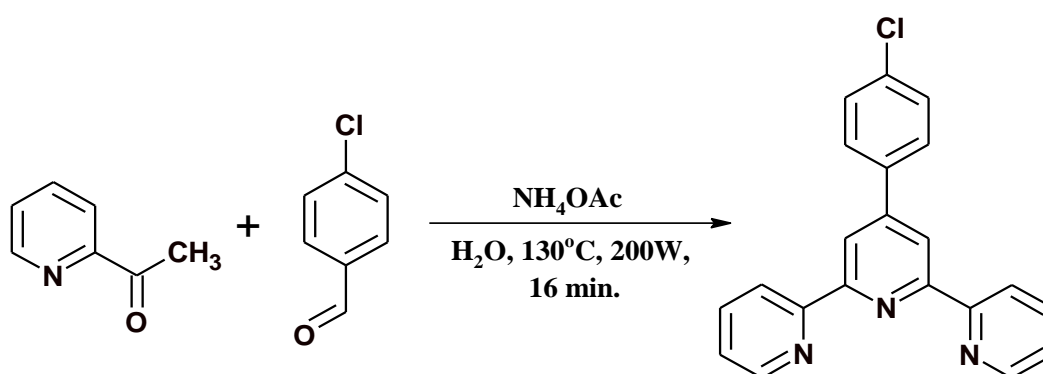
Z kolei w 2017 roku A. Mandal przedstawił metodę otrzymywania 4'-(4-metylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny z 2-acetylopirydyny i 4-metylobenzaldehydu (schemat 31) [199]. W roli medium reakcyjnego zastosował on metanol natomiast wodorotlenek sodu posłużył jako zasada. Czynnikiem zamykającym centralny pierścień pirydynowy był (formalnie - opis mechanizmu reakcji na str 39) amoniak. Mieszaninę reakcyjną ogrzewał w temperaturze

wrzenia rozpuszczalnika w czasie 12 godzin, otrzymując produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 51%.



Schemat 31. Synteza 4'-(4-metylofenylo)-2,2':6,2''-terpirydyny zaprezentowana przez A. Mandala [199].

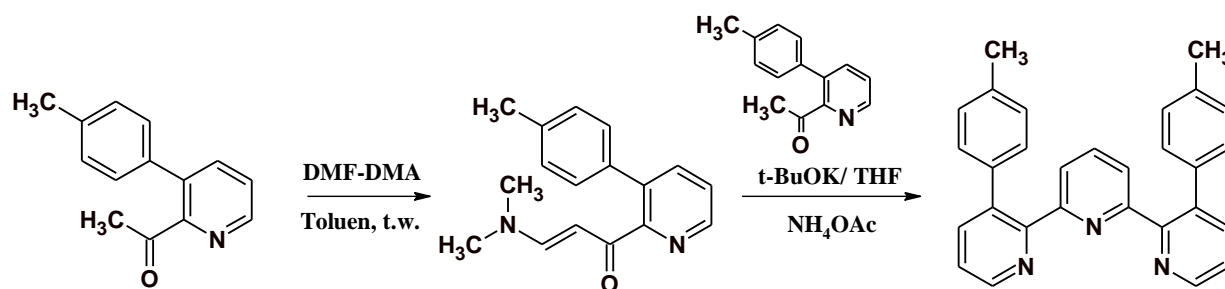
Warto również wspomnieć, iż w 2005 roku [202], jak również w 2007 roku [216] grupa badawcza S. Tu zaprezentowała inny wariant syntezy pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny, a mianowicie reakcje w polu mikrofalowym (schemat 32). Ich sposób okazał się bardzo innowacyjny i ciekawy, gdyż rozpuszczalnikiem stosowanym do reakcji była woda. Pewną wadą prowadzonych eksperymentów było natomiast ogrzewanie w temperaturze 130°C oraz niemożność prowadzenia syntez w dużej skali (ograniczenia wynikające z wielkości reaktora mikrofalowego). Wydajność otrzymanych pochodnych wahała się w przedziale 82-93% [216].



Schemat 32. Przykładowa synteza terpirydyny w polu mikrofalowym [216].

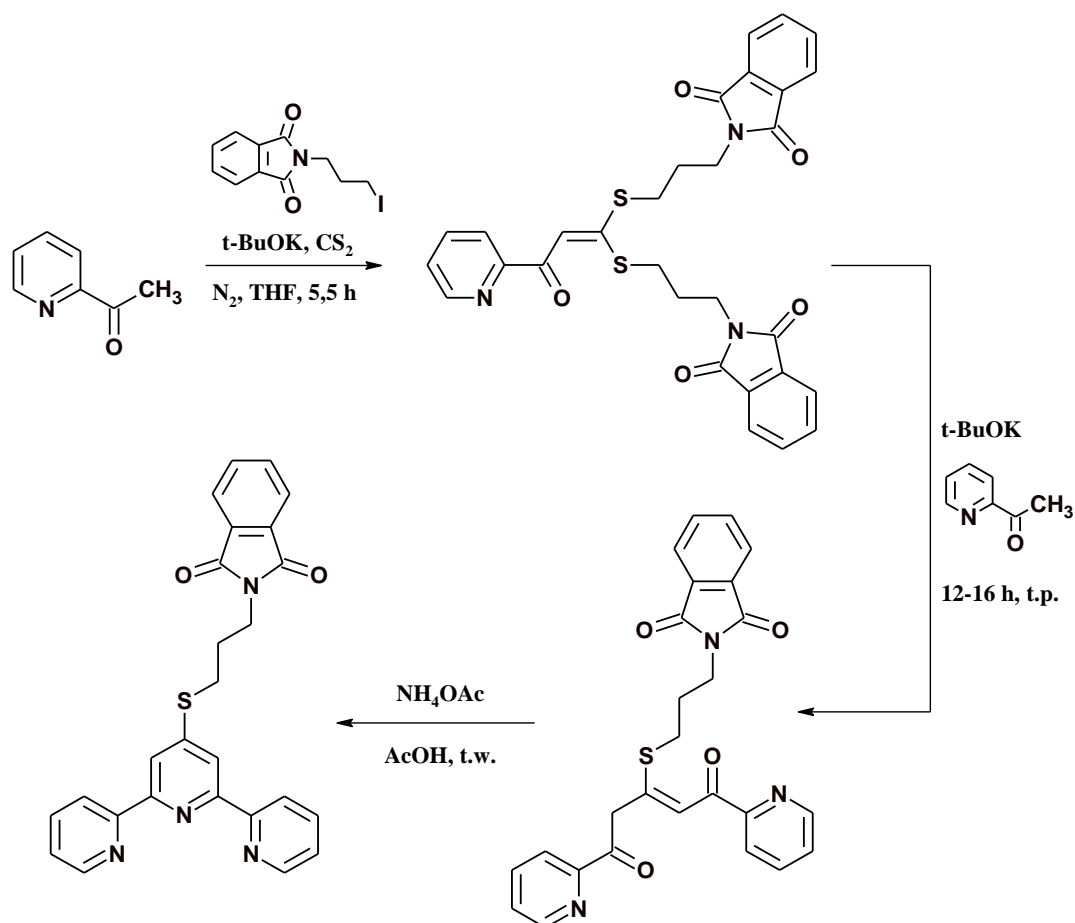
W literaturze możemy również wyróżnić rzadziej stosowaną reakcję kondensacji prowadzącą do otrzymania pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny tj. reakcję Jamesona [217-222]. Polega ona na dwuetapowej syntezie, w której w pierwszym etapie 2-acetylopirydynę lub jej pochodną (z podstawnikami w pierścieniu pirydynowym) poddaje się reakcji z 1,1-dimetoksy-N,N-dimetyloaminoaminą (DMF-DMA), dzięki czemu tworzy się enaminon.

Utworzony produkt pośredni (bez wyodrębniania z mieszaniny reakcyjnej) w drugim etapie reaguje się z zasadą (solą potasową anionu enolanowego powstałego z 2-acetylopirydyny) - powstaje 1,5-dion. Finalnie przy użyciu octanu amonu następuje zamknięcie centralnego pierścienia pirydynowego i utworzenie się pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny [222]. Przykładem tej reakcji jest synteza opisana przez A.C. Bennistona w 1997 roku. Wykorzystał on omawianą procedurę, co pozwoliło mu otrzymać produkt finalny z 40% wydajnością (schemat 33).



Schemat 33. Przykładowa synteza pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny według reakcji Jamesona [219].

Ciekawą alternatywą do opisanych powyżej przykładów kondensacji jest reakcja Potts [222-228]. Znalazła ona szerokie zastosowanie w syntezie głównie oligopirydyn. Polega ona na reakcji pomiędzy enolanem potasowym 2-acetylopirydyny lub jej pochodnej, a disiarczkiem węgla i odpowiednim halogenkiem alkilowym (RX), w wyniku czego grupa CH_3 acetylopirydyny zostaje przekształcona w ugrupowanie $-\text{CH}=\text{C}(\text{SR})_2$. W dalszym etapie zachodzi nukleofilowa substytucja jednej grupy SR przez anion enolanowy generowany z acetylopirydyny - tworzy się nienasycony związek 1,5-dikarbonyłowy z grupą SR w pozycji 3. Zamknięcie centralnego pierścienia pirydynowego następuje po dodaniu octanu amonu w lodowatym kwasie octowym, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej - to także kilka etapów [222]. Przykład opisanej reakcji prezentuje w swojej pracy U.S. Sampath, w 1999 roku [223] - w reakcji 2-acetylopirydyny z disiarczkiem węgla i N-(3-jodopropyl)ftaloimidem otrzymuje pochodną 2,2':6',2''-terpirydyny z wydajnością 40% (schemat 34).

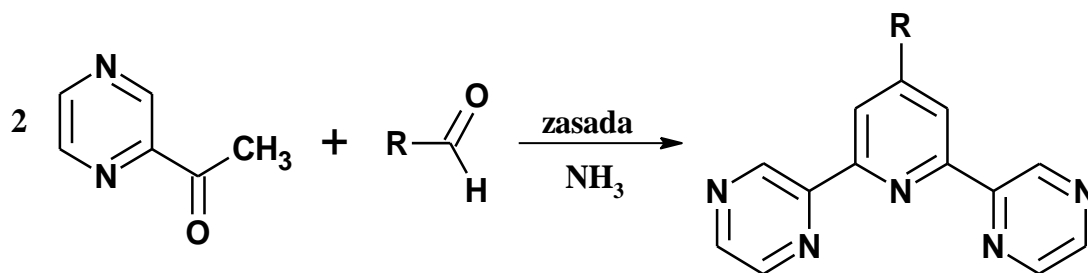


Schemat 34. Synteza pochodnej 2,2':6',2''-terpirydiny metodą Potts [223].

Reakcje kondensacji to intensywnie badane metody otrzymywania pochodnych 2,2':6',2''-terpirydiny. Największą ich zaletą jest prostota i niskie koszty (bez użycia drogich prekursorów katalizatorów palladowych). Ponadto nie są wymagane bezwodne i beztlenowe warunki prowadzenia reakcji. Szeroka gama dostępnych handlowo (lub łatwych do zsyntezowania) aldehydów stwarza możliwość uzyskiwania wielu produktów o zróżnicowanej budowie. Co bardzo ważne omawiane kondensacje można wykonywać zarówno w małej jak i dużej skali laboratoryjnej.

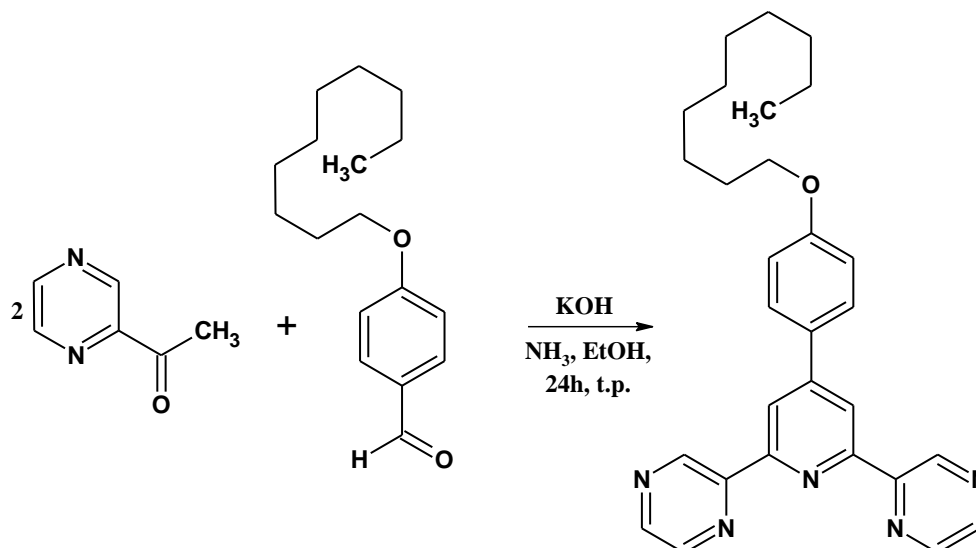
2.3.3.3. Synteza pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydiny

Synteza pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydiny będących analogami 2,2':6',2''-terpirydiny jest młodym i dopiero rozwijającym się zagadnieniem. Ligandy te są syntezowane głównie w aspekcie związków kompleksowych. Najczęściej wykorzystywaną metodą otrzymywania tego typu pochodnych jest reakcja kondensacji aldehydów (aromatycznych i heteroaromatycznych) z 2-acetylpirazyną, w obecności zasady [229-238] (schemat 35).



Schemat 35. Reakcja kondensacji 2-acetylpirazyiny z aldehydem prowadząca do otrzymania pochodnej 2,6-di(pirazyin-2-ylo)pirydyny.

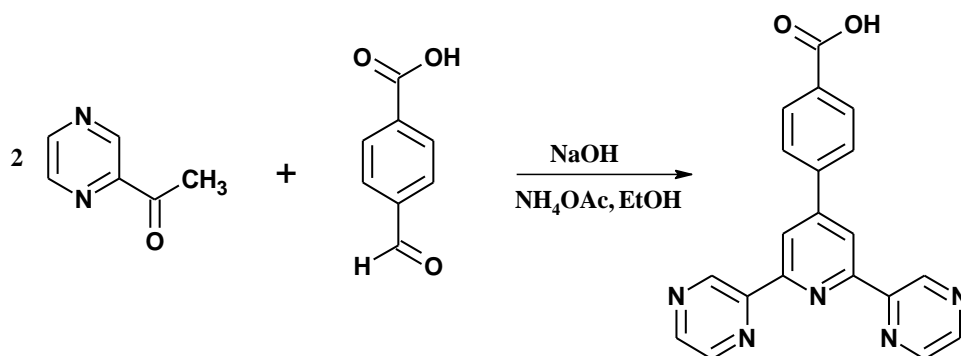
Podobnie jak w przydadku pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny najczęściej wykorzystywaną zasadą jest KOH [231,232,234,235,238,239] ale zdarzają się również doniesienia literaturowe w których stosowany jest NaOH [233]. Formalnie czynnikiem zamykającym środkowy pierścieńpirydyny jest NH_3 [234-236] lub octan amonu [233], w istocie rzeczy jest to skomplikowana, wieloetapowa reakcja, której pewne elementy przedstawiono na stronie 39. Natomiast jako medium reakcyjne używane są metanol [229-232,238] jak również etanol [234-236]. W 2016 roku L. Li zaprezentował reakcję kondensacji 2-acetylpirazyiny z 4-heksyloksybenzaldehydem w obecności KOH jako zasady oraz amoniaku jako źródła azotu (schemat 36). Po 24 godzinnym mieszanym w temperaturze pokojowej uzyskał on oczekiwany produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 55% (po przemywaniu wodą oraz etanolem, a następnie suszeniu w próżni, w obecności P_2O_5).



Schemat 36. Synteza pochodnej 2,6-di(pirazyin-2-ylo)pirydyny z zastosowaniem KOH oraz NH_3 zaproponowana przez L. Li [235].

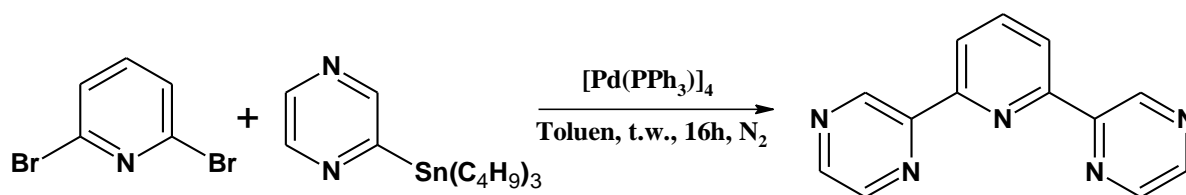
Inny wariant tej reakcji został opisany w czasopiśmie New Journal of Chemistry w 2017 roku [233] - autorzy zaproponowali syntezę pochodnej 2,6-di(pirazyin-2-ylo)pirydyny

w reakcji 2-acetylopirazyny z 4-karboksybenzaldehydem z zastosowaniem NaOH jako zasady oraz octanu amonu jako źródła azotu dla centralnego pierścienia (schemat 37). Reakcję tę prowadzili w etanolu - początkowo w temperaturze 0-5°C, a następnie w temperaturze 100°C. Za pomocą opisanej procedury uzyskali produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 65%, po rekrystalizacji z etanolu.



Schemat 37. Synteza pochodnej 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny [233].

Co ciekawe, reakcja kondensacji to nie jedyna metoda otrzymywania 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny oraz jej pochodnych. Jak donosi literatura w reakcji Stillego jak dotąd udało się otrzymać niepodstawioną 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynę [240,241] oraz 2,6-bis(5-aminopirazyn-2-ylo)-4-pentylpirydynę [242]. W przypadku 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny sprzężanie to zostało zaprezentowane między innymi przez L. J. K. Cooka w 2013 roku [240], który przeprowadził reakcję 2,6-dibromopirydyny z 2-(tributylostannylo)pirazyną, katalizowaną przez [Pd(PPh₃)₄] w toluenie (schemat 38). Z powodzeniem udało mu się otrzymać oczekiwany produkt z wydajnością 42%.



Schemat 38. Synteza 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny w reakcji sprzężania Stillego [240].

Przeprowadzony przegląd literatury wykazał, iż synteza pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny za pomocą reakcji kondensacji jest niezwykle atrakcyjną metodą otrzymywania związków tego typu. Wyżej wymieniona reakcja zachodzi w łagodnych warunkach, ponadto nie wymaga zastosowania drogich reagentów (np. układu katalicznego), a otrzymane produkty można z powodzeniem oczyścić za pomocą prostych i tanich metod laboratoryjnych.

3. Badania własne

3.1. Wstęp

Niniejszy rozdział rozprawy doktorskiej został poświęcony omówieniu otrzymanych wyników badań. Dla lepszego zrozumienia prowadzonych badań został podzielony na trzy główne bloki tematyczne składające się z syntezy związków (pochodnych acetyleny, benzenu, naftalenu oraz pirydyny), badań elektrochemicznych poszerzonych o obliczenia DFT oraz badań aplikacyjnych (w aspekcie technologii OLED).

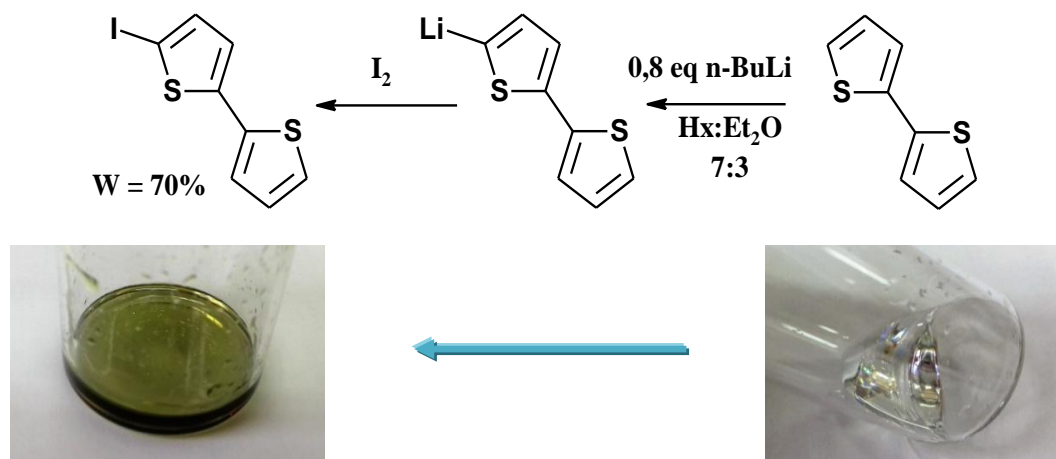
W pierwszym paragrafie podrozdziału dotyczącego syntezy przedstawiono metodykę otrzymywania symetrycznych i niesymetrycznych pochodnych acetyleny w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry. W drugim paragrafie przedstawiono syntezę heksapodstawionych pochodnych benzenu w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera. Trzeci paragraf dotyczy reakcji cykloaddycji prowadzących do otrzymania tri- i tetrapodstawionych pochodnych naftalenu. Natomiast kolejne dwa paragrafy dotyczą reakcji kondensacji pozwalającej na syntezę pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny oraz 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyny. Następne paragrafy wchodzi w skład podrozdziału dotyczącego badań elektrochemicznych oraz obliczeń DFT. Dla wybranych spośród zsyntezowanych związków zostały przeprowadzone badania oraz przedstawione wyniki uzyskane z pomiarów cyklicznej voltamperometrii (CV) oraz różnicowej pulsowej voltamperometrii (DPV). Wyznaczono wartości potencjałów utleniania i redukcji, dzięki którym obliczono wartości energii HOMO, LUMO oraz wielkość przerwy energetycznej. Wartości eksperymentalne porównano z teoretycznymi, uzyskanymi dzięki obliczeniom DFT. Dodatkowo pomiary elektrochemiczne pozwoliły na wstępną ocenę czy rozważane związki mogą zostać przeznaczone do badań aplikacyjnych. Ponadto badania te pozwoliły na uzyskanie podstawowych informacji dotyczących zależności pomiędzy strukturą otrzymanych związków, a ich wybranymi właściwościami. Ostatni podrozdział został poświęcony badaniom aplikacyjnym wybranych związków oraz próbie odpowiedzi na pytanie czy zsyntezowane cząsteczki mogą stać się materiałami przydatnymi dla organicznej elektroniki.

3.2. Reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji w syntezie pochodnych acetyleny, benzenu, naftalenu oraz pirydyny

3.2.1. Symetryczne i niesymetryczne pochodne acetyleny – reakcje sprzęgania Sonogashiry

Symetryczne i niesymetryczne pochodne alkinów cieszą się dużą popularnością w chemii, a szczególnie w syntezie organicznej. Z powodzeniem wykorzystywane są jako niezwykle interesujące bloki budulcowe do otrzymywania wielu intensywnie badanych obecnie związków, takich jak wielopodstawione pochodne benzenu [243], naftalenu [244], chinoliny [245-247], 2-piranonu [152,153], flawonu [248] i wielu innych [249-252]. Ponadto motyw wiązania potrójnego możemy znaleźć w wielu związkach chemicznych badanych pod kątem zastosowań w nowoczesnych urządzeniach wykorzystujących materiały organiczne [253-257]. Dlatego rozwój metod otrzymywania pochodnych acetyleny jest bardzo ważny, a tematyka ta jest wciąż obecna w obszarze zainteresowań wielu grup badawczych na świecie.

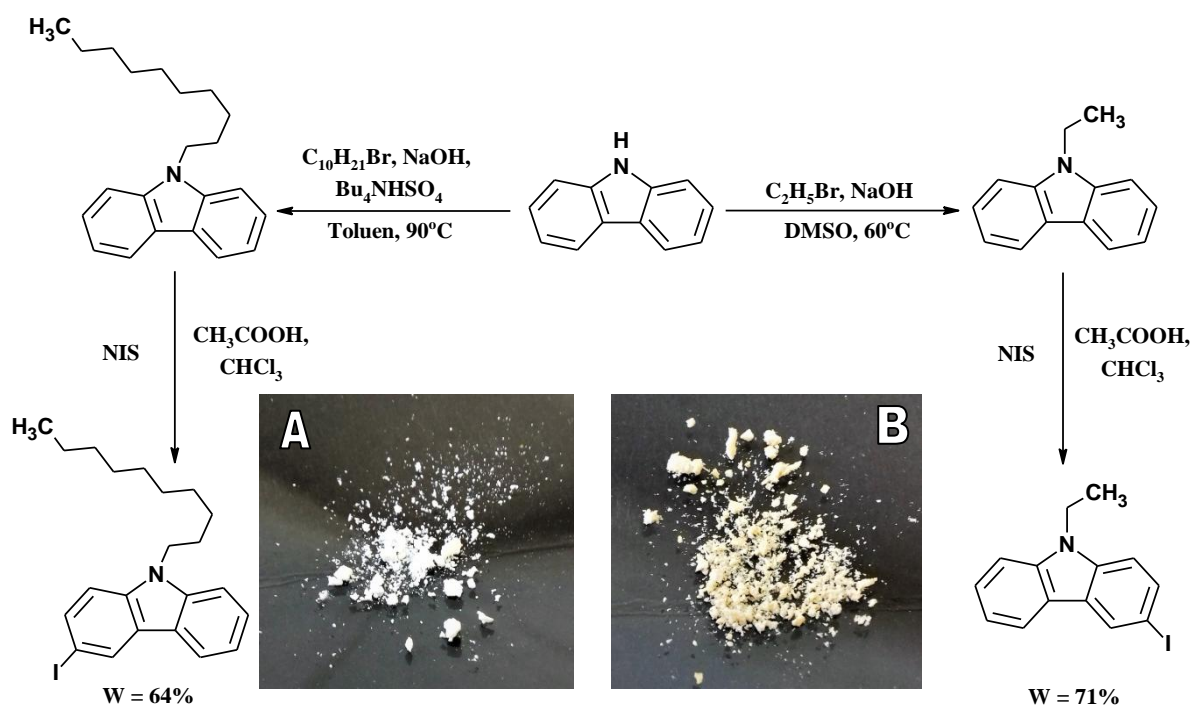
Pracę badawczą w niniejszej rozprawie doktorskiej rozpoczęłam od syntezy niezbędnych substratów do syntezy symetrycznych i niesymetrycznych pochodnych acetyleny. Podstawowe substraty, tj. jodoareny otrzymałam samodzielnie bądź zostały wytworzone przez innych członków zespołu. I tak 2-jodo-9,9-dioctylofluoreny został otrzymany w równoległe prowadzonych badaniach przez mgr Marka Matussa i przekazany mi do dalszych syntez. Resztę potrzebnych substratów w tym 5-jodo-2,2'-bitofen, 3-jodo-N-etylokarbazol, 3-jodo-N-decylokarbazol, 2-jodo-9,9-dioctylofluoreny oraz 2-jodofluoreny zsyntezowałam samodzielnie. Pierwszy z nich (5-jodo-2,2'-bitofen) otrzymałam w kaskadzie reakcji litowania, a następnie jodowania według procedury opracowanej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy [258] (schemat 39).



Schemat 39. Synteza 5-jodo-2,2'-bitiofenu.

W pierwszym etapie na handlowo dostępny 2,2'-bitiofen rozpuszczony w mieszaninie heksanu i eteru dietylowego (w stosunku 7:3), zadziałałam n-butyloitem. Reakcję prowadziłam w temperaturze 0°C. W wyniku przeprowadzonej syntezy wygenerowałam w środowisku reakcyjnym 5-lito-2,2'-bitiofen. Powstawanie dilitopochodnej ograniczyłam stosując niedomiar n-butyloitu względem 2,2'-bitiofenu (w stosunku 0,8 eq do 1 eq), jak również wkraplając n-BuLi kroplami w zależności od skali syntezy, w czasie od 30 do 60 minut. W drugim etapie do mieszaniny reakcyjnej dodałam cząsteczkowego jodu, po czym całość pozostawiłam na 24 h intensywnie mieszając bez dostępu światła. 5-Jodo-2,2'-bitiofen otrzymałam w postaci żółto-zielonego oleju po oczyszczeniu za pomocą chromatografii kolumnowej, na silikażelu w heksanie. Wydajność przeprowadzonej reakcji wynosiła 70% przy czym otrzymany preparat 5-jodo-2,2'-bitiofenu zawierał 20% nieprzereagowanego 2,2'-bitiofenu - inertnego w kolejnych reakcjach.

W dalszym etapie badań otrzymałam 3-jodo-N-etylokarbazol oraz 3-jodo-N-decylokarbazol. Wyżej wymienione jodopochodne N-alkilokarbazoli uzyskałam w dwuetapowych syntezach złożonych z alkilowania karbazolu, a następnie jodowania otrzymanej uprzednio N-alkilopochodnej (schemat 40).



Schemat 40. Synteza 3-jodo-N-alkilokarbazoli.

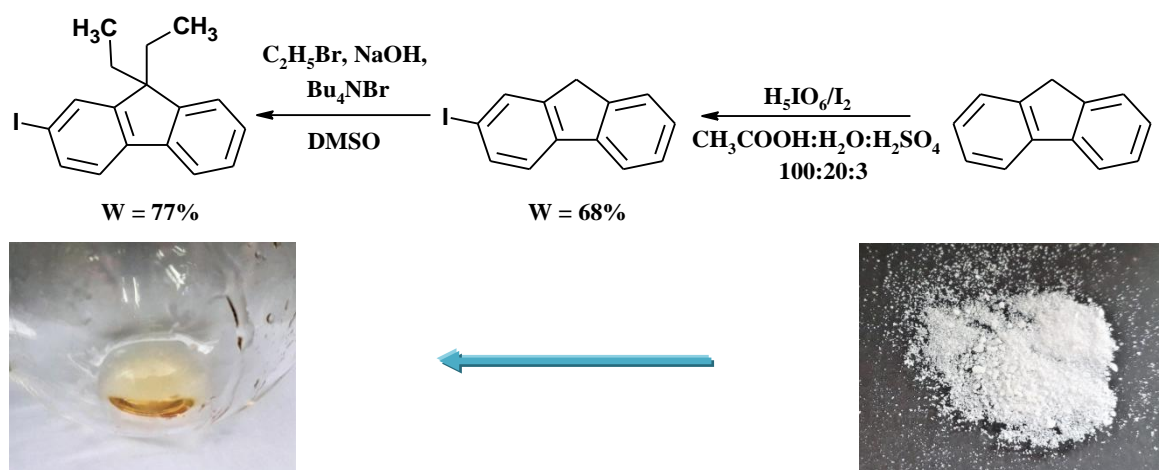
W przypadku syntezy N-etylokarbazolu alkilowanie polegało na reakcji karbazolu z bromkiem etylu, wobec wodorotlenku sodu w DMSO (schemat 40). Syntezę prowadziłam w temperaturze $60^\circ C$ przez 6 godzin. Po upływie zadanego czasu do mieszaniny reakcyjnej

dodałam wody w celu wytrącenia N-etylokarbazolu. Powstały osad odsączyłam na lejku ze spiekim G4. Pozwoliło to na pozbycie się wszystkich zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie. Produkt otrzymałam w postaci białego ciała stałego z wydajnością 75%, po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu w układzie heksan : THF, w stosunku 5:1. N-decylokarbazol - w przeciwieństwie do wyżej opisanego N-etylokarbazolu - otrzymałam w reakcji z wykorzystaniem katalizy przeniesienia międzyfazowego (PTC). Do syntezy zastosowałam handlowo dostępny karbazol, wodosiarczan tetrabutylamonowy, 50% wodny roztwór NaOH, bromek decylu oraz toluen jako rozpuszczalnik organiczny (schemat 40). Polecany przez literaturę benzen [259] zamieniłam na toluen ze względu na silną toksyczność tego pierwszego. Syntezę prowadziłam w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w czasie 16 godzin. Po upływie zadanego czasu i ochłodzeniu do temperatury otoczenia mieszaninę poreakcyjną ekstrahowałam w celu pozbycia się zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie. Czysty produkt otrzymałam w postaci żółtej, oleistej cieczy z wydajnością 79%, po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu w heksanie. Obie reakcje alkilowania karbazolu przeprowadziłam w oparciu o procedury literaturowe [259,260]. Reakcję jodowania dla obydwu N-alkilokarbazoli wykonałam na podstawie tej samej procedury [261]. W celu otrzymania jodopochodnych N-alkilokarbazoli przeprowadziłam syntezy z zastosowaniem NIS-u jako czynnika jodującego, w chloroformie z dodatkiem lodowatego kwasu octowego. Wiadomym jest, iż reakcja ta może prowadzić do powstawania dużych ilości produktów ubocznych i następczych, w tym 3,6-dijodo-N-etylokarbazolu oraz 3,6-dijodo-N-decylokarbazolu, dlatego dodawałam N-jodosukcynoimid małymi porcjami, w czasie 30 minut. Pozwoliło to na ograniczenie powstania diiodopochodnych N-alkilokarbazoli. Czyste produkty otrzymałam (w postaci beżowego ciała stałego z wydajnością 71% dla 3-jodo-N-etylokarbazolu (schemat 40 - zdjęcie B) oraz w postaci białego ciała stałego z wydajnością 64% dla 3-jodo-N-decylokarbazolu (schemat 40 - zdjęcie A)) po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu (w układzie heksan: THF w stosunku 5:1 dla 3-jodo-N-etylokarbazolu oraz samego heksanu dla 3-jodo-N-decylokarbazolu).

Kolejnymi, zsyntezowanymi przeze mnie substratami niezbędnymi do otrzymania symetrycznych i niesymetrycznych pochodnych acetyleny były 2-jodofluoren oraz 2-jodo-9,9-dietylofluoren. W pierwszej kolejności pracę rozpocząłam od syntezy 2-jodofluorenu w reakcji handlowo dostępnego fluorenu z kwasem nadjodowym oraz jodem (schemat 41). Jako środowisko reakcji zastosowałam mieszaninę kwasu octowego, wody i kwasu siarkowego (VI) w stosunku 100:20:3. Reakcję prowadziłam w czasie 4 godzin w temperaturze 65°C. Po upływie 4 godzin mieszaninę reakcyjną przesączyłam, a odsączony

osad zneutralizowałam wodnym roztworem Na_2CO_3 , w celu usunięcia resztek kwasu po reakcji oraz przemyłam wodą. Otrzymany w ten sposób surowy produkt krystalizowałam następnie z heksanu, co pozwoliło mi uzyskać czysty związek w postaci białego ciała stałego z wydajnością 68%.

W dalszym etapie badań otrzymałam 2-jodo-9,9-dietylofluoren wykorzystując wcześniej zsyntezowany 2-jodofluoren. Reakcję prowadziłam w środowisku DMSO stosując katalityczną ilość bromku tetrabutylamoniowego, 50% roztwór NaOH i bromek etylu. Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszałam przez 8 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie całość ekstrahowałam w układzie octan etylu : woda w celu usunięcia zanieczyszczeń nieorganicznych. Czysty produkt otrzymałam w postaci żółtego oleju z wydajnością 77% po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu w heksanie. Obie reakcje (jodowania fluorenu oraz alkilowania 2-jodofluorenu) przeprowadziłam w oparciu o procedury literaturowe [255,262].

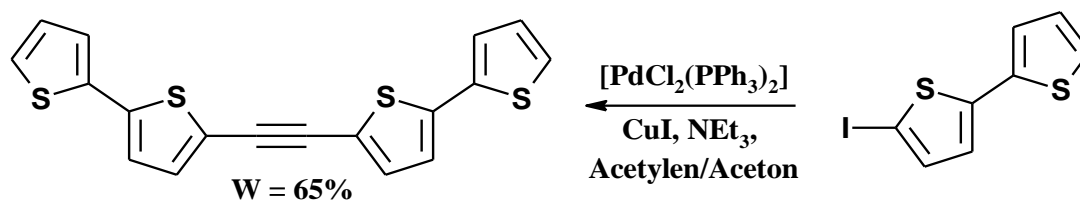


Schemat 41. Synteza 2-jodofluorenu oraz 2-jodo-9,9-dietylofluorenu.

Synteza symetrycznych pochodnych acetylenu

Wątek dotyczący symetrycznych pochodnych acetylenu rozpoczęłam od syntezy 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny (**A1**). W tym celu wykorzystałam metodę opracowaną w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy. Procedura ta została opatentowana [263], jak również opisana w artykule naukowym (którego jestem współautorką), opublikowanym w czasopiśmie *Molecules* [264]. Innowacyjność tej metody polega na przeprowadzeniu reakcji sprzęgania Sonogashiry 5-jodo-2,2'-bitiofenu z gazowym acetylenem. użytym w tej reakcji prekursorem katalizatora był $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, jako katalizator posłużył jodek miedzi(I), natomiast stosowaną zasadą była trietyloamina (schemat 42). Wartym podkreślenia jest fakt zmiany rozpuszczalnika reakcji, ze znanych z literatury

(np. DMF, THF) na aceton, gdyż jest to tańszy i mniej toksyczny rozpuszczalnik. Co więcej aceton pozwolił na większą rozpuszczalność acetylenu przepuszczanego przez mieszaninę reakcyjną względem dotychczas stosowanych mediów reakcyjnych. Acetylen (o czystości 5.0) wykorzystywany do przeprowadzenia tej reakcji pochodził z butli pozwalającej na łatwą kontrolę jego przepływu. Czysty produkt otrzymałam w postaci żółtego ciała stałego (zdjęcie 8) z wydajnością 65%, po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu w heksanie.

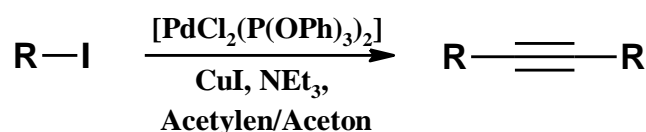


Schemat 42. Synteza 1,2-bis(2,2'-bitiopen-5-ylo)acetyleny.



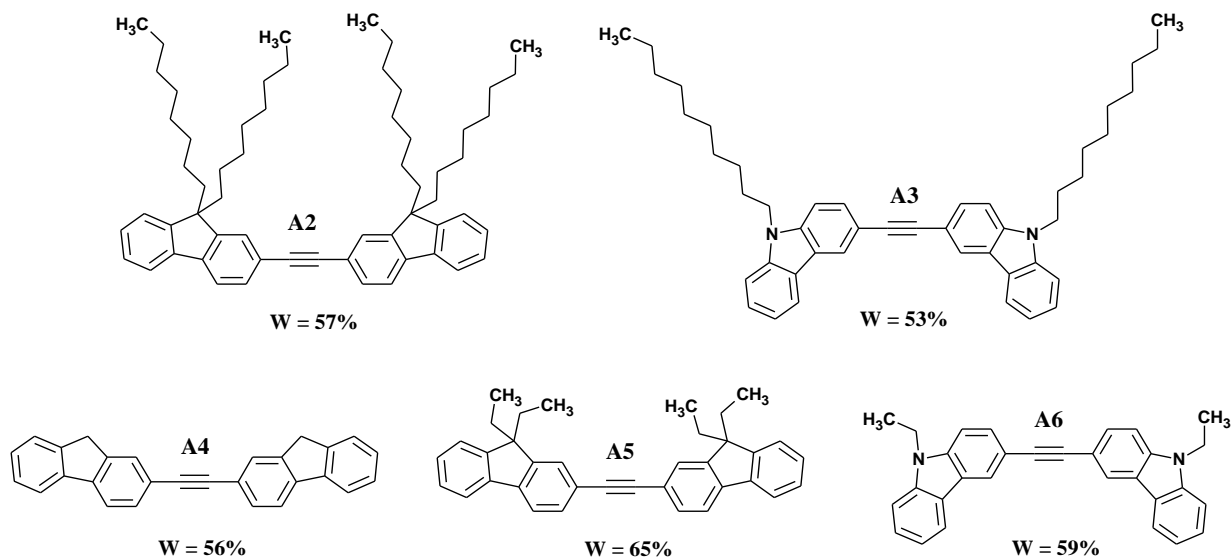
Zdjęcie 8. 1,2-Bis(2,2'-bitiopen-5-ylo)acetylen (A1) w postaci żółtego ciała stałego.

Doświadczenie zdobyte podczas syntezy 1,2-bis(2,2'-bitiopen-5-ylo)acetyleny wykorzystałam następnie do otrzymania symetrycznych pochodnych acetyleny z motywami N-alkilokarbazolu, 9H-fluoreny oraz 9,9-dialkilofluoreny. W literaturze możemy znaleźć szereg doniesień dotyczących syntezy symetrycznych pochodnych acetyleny z tego typu podstawnikami [262,265-267], aczkolwiek w żadnym z nich nie stosowano gazowego reagenta (źródłem acetyleny był 1,2-bis(trimetylosililo)acetylen). Wobec powyższego faktu postanowiłam przeprowadzić syntezę omawianych związków w reakcji odpowiednich jodopochodnych z gazowym reagentem (schemat 43).

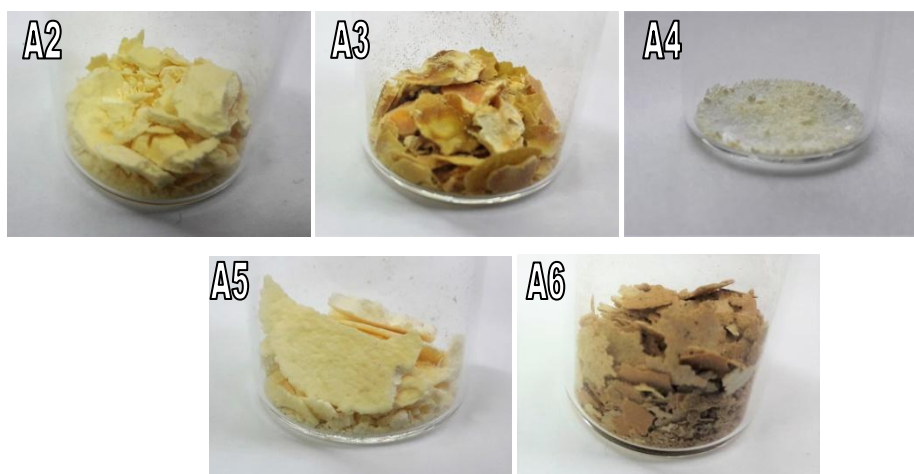


Schemat 43. Reakcja otrzymywania symetrycznych pochodnych acetyleny na drodze sprzęgania Sonogashiry z gazowym acetylenem.

W przypadku związków kompleksowych palladu (wykorzystywanych, jako katalizatory reakcji sprzęgania) w literaturze opisano przykłady gdzie prekursor katalizatora $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ generowany był *in situ* w środowisku reakcji [268-272]. W swoich badaniach również postanowiłam wykorzystać sposób generacji prekursora katalizatora *in situ*. W tym celu przed właściwą reakcją sprzęgania, PdCl_2 wraz z PPh_3 lub P(OPh)_3 ogrzewałam w temperaturze wrzenia, w czasie 30 minut w acetonie. Do tak przygotowanej mieszaniny dodałam CuI , odpowiednią jodopochodną, trietyloaminę, a następnie przez mieszaninę reakcyjną przepuściłam acetylen. Wszystkie reakcje przeprowadziłam w temperaturze pokojowej (w zakresie $20\text{-}30^\circ\text{C}$), natomiast czas przepuszczania acetyleny przez mieszaniny reakcyjne wynosił 6 godzin. W celu lepszego wykorzystania gazowego reagenta (acetyleny) omawiane reakcje przeprowadzałam (oprócz pojedynczego reaktora) również w kaskadzie reaktorów. Ponadto zastosowanie kaskady reaktorów pozwoliło na zwiększenie wydajności produktu, umożliwiło, bowiem otrzymanie n-krotnie więcej produktu finalnego w jednostce czasu, (gdzie n to liczba reaktorów w kaskadzie), bez konieczności stosowania reaktora o znacznie większej objętości, trudniejszego w obsłudze i sterowaniu, bardziej wymagającego, gdy chodzi o mieszanie i barbotaż gazu. W przypadku zastosowania prekursora katalizatora zawierającego trifenoksyfosfinę obserwowałam wzrost wydajności prowadzonych reakcji w przedziale od 3% do 8% w zależności od wykorzystanej jodopochodnej (w porównaniu do analogicznego prekursora katalizatora z trifenylofosfiną). Wykorzystanie trifenoksyfosfiny do generowania aktywnej formy jest - moim zdaniem - istotnym elementem nowości w tej syntezie. Otrzymane produkty oczyściłam po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu, w odpowiednio dobranym eluencie (dla każdego związku z osobna). Zsyntezowane pochodne wraz z wydajnościami zaprezentowałam poniżej (rysunek 4, zdjęcie 9).



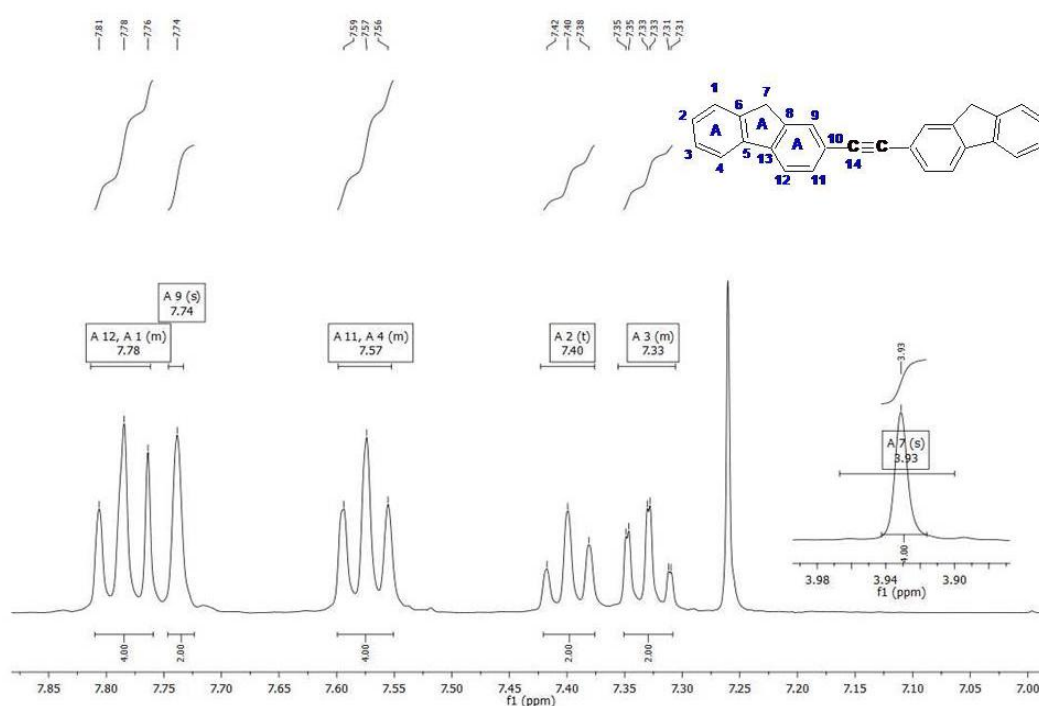
Rysunek 4. Symetryczne pochodne acetyleny otrzymane w reakcji sprzęgania Sonogashiry.



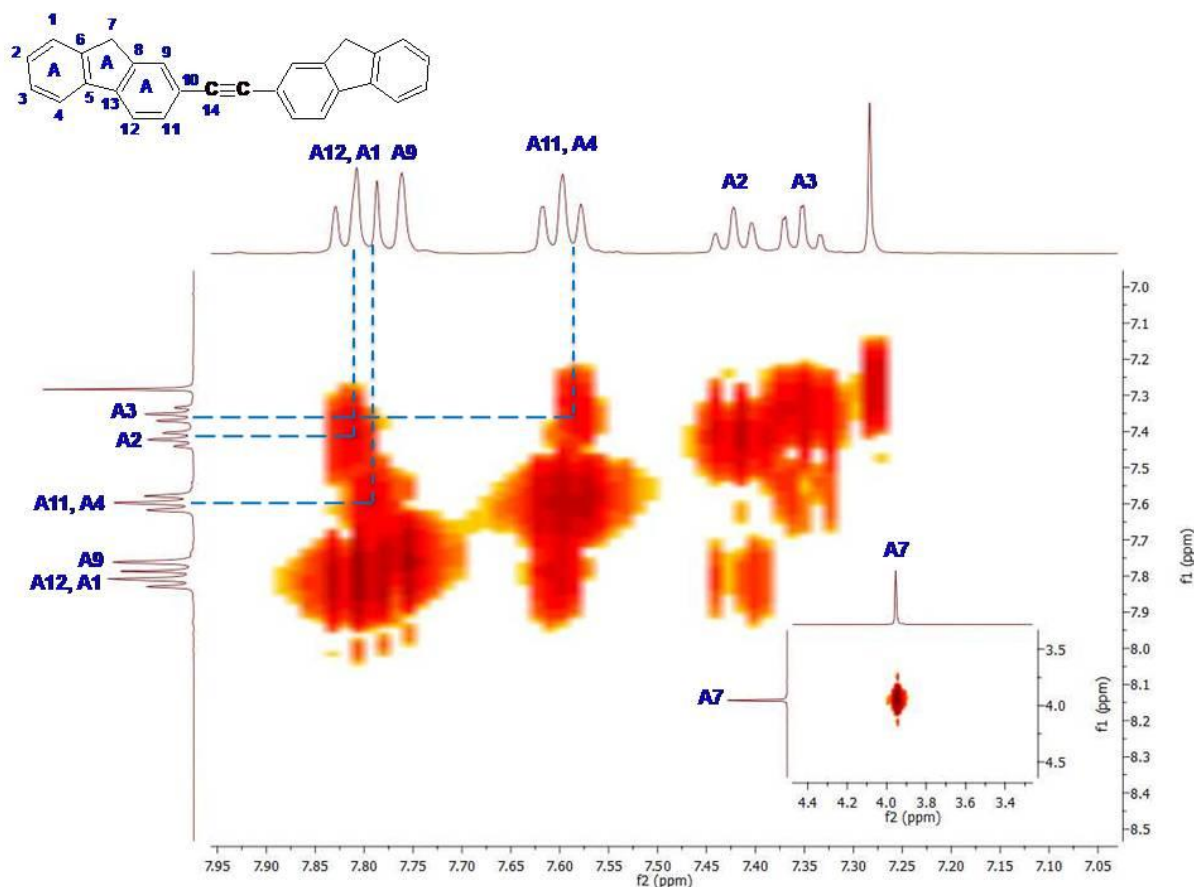
Zdjęcie 9. Symetryczne pochodne acetyleny w postaci ciał stałych.

Ze względu na innowacyjność, badania te stały się przedmiotem dwóch patentów: „Sposób otrzymywania 1,2-bis(flourenowych) pochodnych acetyleny”, **Nr. P. 411099** oraz „Sposób otrzymywania 1,2-bis(N-alkilokarbazol-3-ylo)acetylenów”, **Nr. P. 411100**, których jestem współautorką. Ponadto przeprowadzone badania były fragmentem projektu naukowego pod tytułem: „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł reny i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”(finansowanego przez NCBiR). Co bardzo ważne po zakończeniu każdej reakcji zbierałam wszystkie pozostałości z sączenia oraz chromatografii kolumnowej, mogące zawierać pallad. Pozwoliło to na odzysk palladu prowadzony w Instytucie Metali Nieżelaznych oraz na opracowanie nowej procedury recyklingu palladu, która również stała się przedmiotem zgłoszenia patentowego z moim udziałem [273]. Efektywność odzysku palladu była wyższa niż 98%.

W celu lepszego zrozumienia budowy otrzymanych, symetrycznych pochodnych acetylenu dla 1,2-bis(flouren-2-ylo)acetylenu przeprowadziłam szczegółową interpretację widm NMR (^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC – widma 1-5). Ze względu na budowę cząsteczki (dwa podstawniki 9*H*-flouren-2-yłowe oraz wiązanie potrójne) oznaczyłam ją literą A oraz przypisałam jej kolejno poszczególne cyfry, ażeby łatwiej można było dyskutować o przedstawionych poniżej wynikach. Przy opisie widm kierowałam się chronologią oznaczeń od A1 do A14. Wobec powyższego analizę widm rozpocząłam od ^1H NMR (widmo 1) oraz ^1H - ^1H COSY (widmo 2), gdzie zaobserwowałam multiplet pochodzący od protonów A1 i A12 przy wartości 7.81 – 7.76 ppm, będący wynikiem nałożenia się tych sygnałów. Na widmie możemy też zauważyć triplet pochodzący od protonów A2 znajdujący się przy wartości 7.40 ppm, multiplet od protonów A3 będący przy wartości 7.36 – 7.31 ppm, a także multiplet wynikający z nałożenia się sygnałów A4 i A11, występujący przy wartości 7.60 – 7.55 ppm. Ostatnie dwa sygnały, które zaobserwowałam na widmie to singlety pochodzące od protonów A7 oraz A9 występujące odpowiednio przy wartościach 3.93 ppm oraz 7.74 ppm. Widmo ^1H - ^1H COSY (widmo 2) potwierdza korelacje pomiędzy sygnałami pochodzącymi od A1-A2, A3-A4, A11-A12.



Widmo 1. ^1H NMR 1,2-bis(flouren-2-ylo)acetylenu (**A4**).



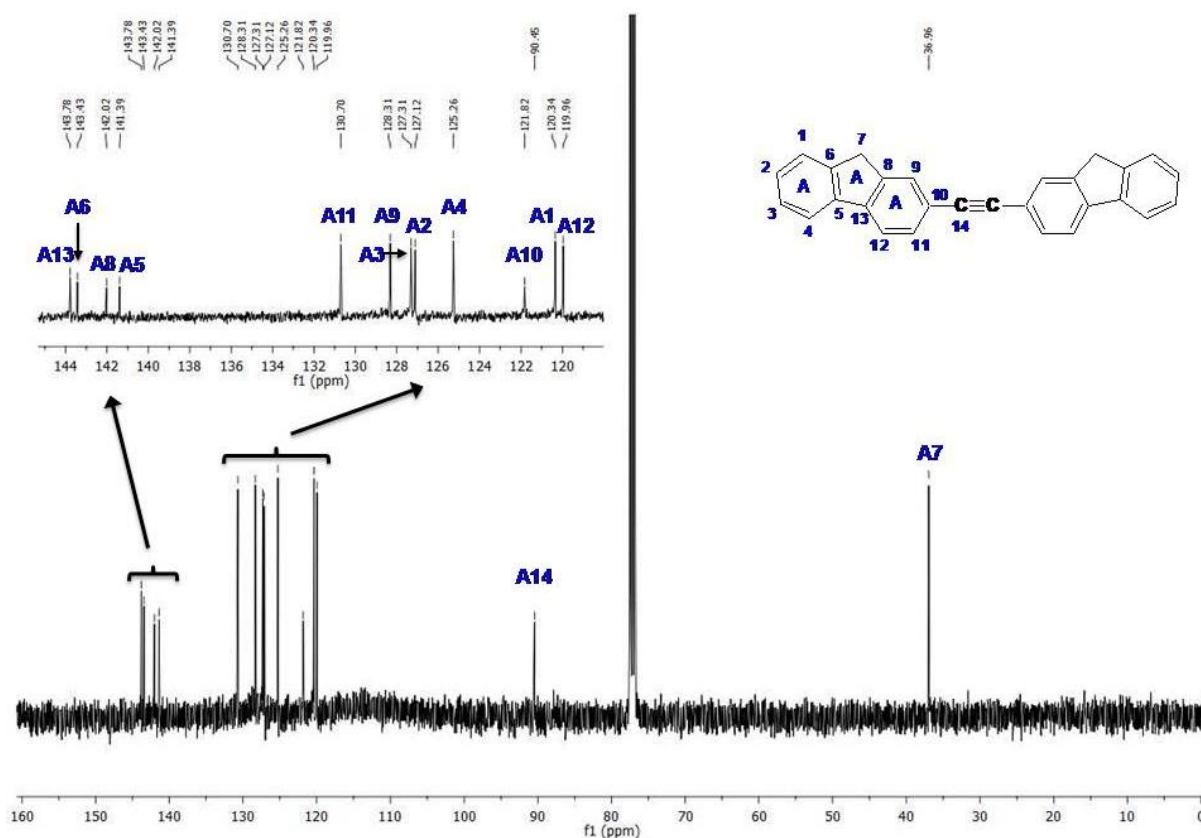
Widmo 2. ^1H - ^1H COSY 1,2-bis(flouren-2-ylo)acetyleny (A4).

W dalszym etapie postanowiłam zinterpretować widma ^{13}C NMR (widmo 3), ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 4) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 5). Rozważania nad widmem węglowym rozpoczęłam od ^1H - ^{13}C HMQC ponieważ jest to widmo pozwalające określić, który proton (atom wodoru) jest skorelowany z bezpośrednio związanym z nim atomem węgla. Uzyskane wyniki korelacji umieściłam w tabeli 1. Kolejnym widmem, które pozwoliło na szczegółową interpretację widma węglowego było widmo ^1H - ^{13}C HMBC. Dzięki niemu można było zaobserwować korelacje pomiędzy protonami (atomami wodoru), a atomami węgla oddalonymi nawet o 3 lub więcej wiązań chemicznych. Wyniki przedstawiłam w tabeli 1. Ze względu na wspomnianą już wcześniej symetrię omawianego związku na widmie ^{13}C NMR obserwujemy jeden sygnał alifatyczny A7 pochodzący od węgla znajdującego się na wierzchołku podstawnika 9H-flouren-2-yłowego, szereg sygnałów aromatycznych wynikających z obecności tego podstawnika (A1-A6, A8-A13), a także sygnał A14 od węgla z wiązania potrójnego. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych sygnałów od atomów węgla zaprezentowałam w tabeli 1. Wartym poruszenia faktem jest to, iż dla atomu węgla (A14) pochodzącego z wiązania potrójnego ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) możemy zaobserwować korelacje (na widmie ^1H - ^{13}C HMBC) nie tylko pomiędzy singletem pochodzącym od protonów A9 (przy

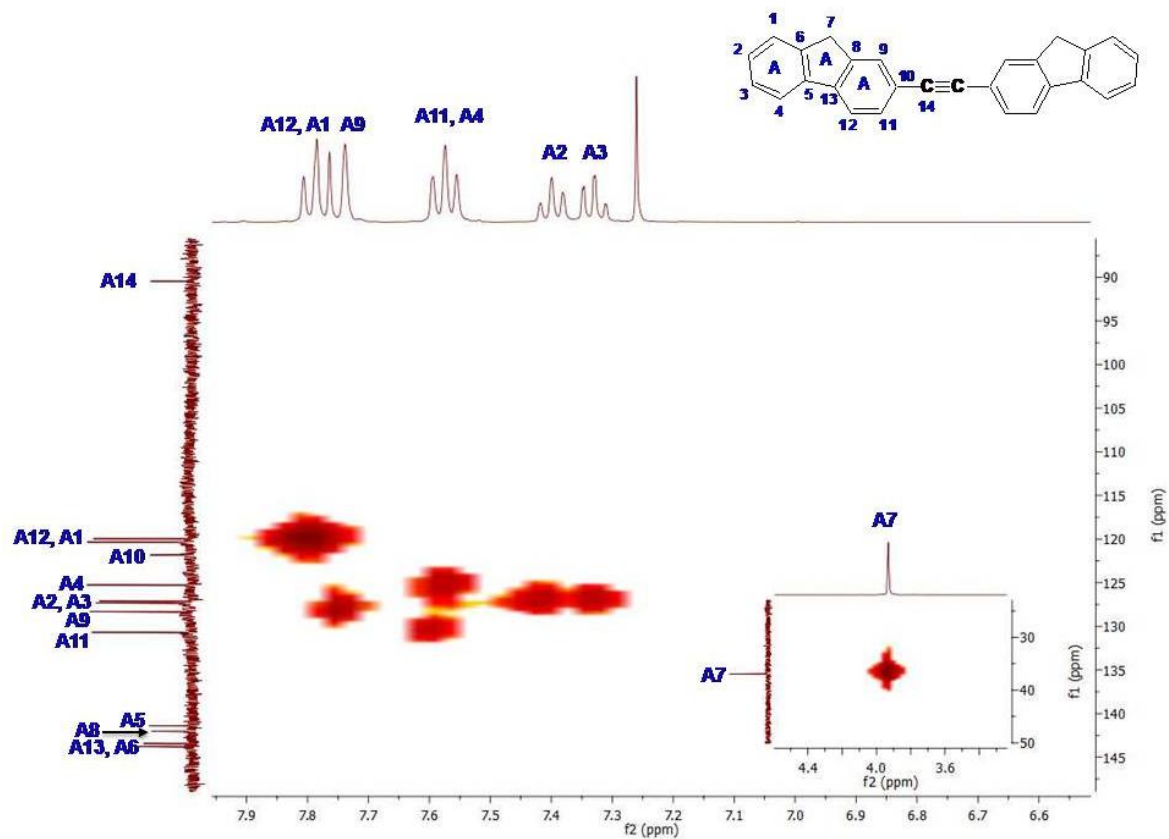
wartości 7.74 ppm), ale również multipletem A11 (przy wartości 7.60 – 7.55ppm) i sygnałem pochodzącym od omawianego atomu węgla przy wartości 90.45 ppm.

Tabela 1. Wyniki korelacji widm ^1H - ^{13}C HMQC (A) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (B).

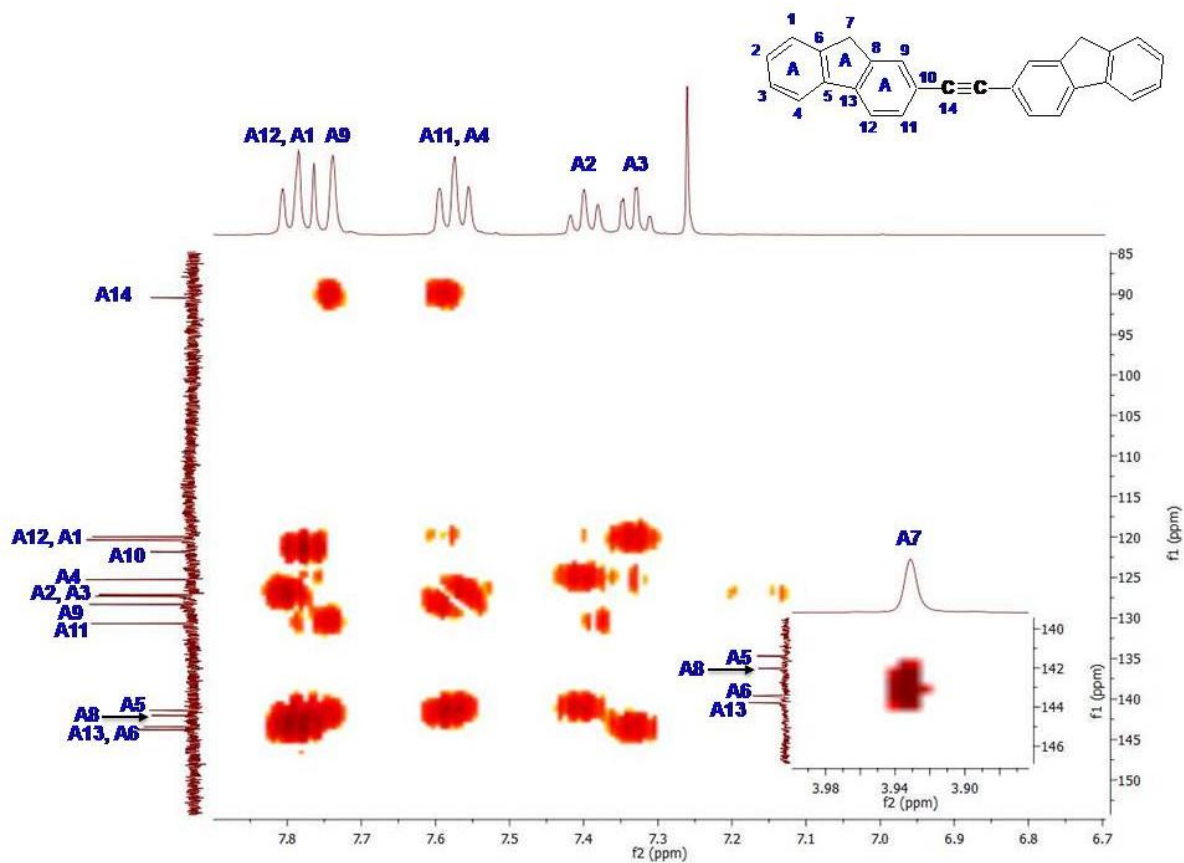
| A | | | B | |
|--------|--|---|--------|--|
| Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | ^1H NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] |
| A1 | 120.34 | 7.81 – 7.76 | A5 | 141.39 |
| A2 | 127.12 | 7.40 | A6 | 143.43 |
| A3 | 127.31 | 7.36 – 7.31 | A8 | 142.02 |
| A4 | 125.26 | 7.60 – 7.55 | A10 | 121.82 |
| A7 | 36.96 | 3.93 | A13 | 143.78 |
| A9 | 128.31 | 7.74 | A14 | 90.45 |
| A11 | 130.70 | 7.60 – 7.55 | | |
| A12 | 119.96 | 7.81 – 7.76 | | |



Widmo 3. ^{13}C NMR 1,2-bis(fluoren-2-ylo)acetyleny (A4).



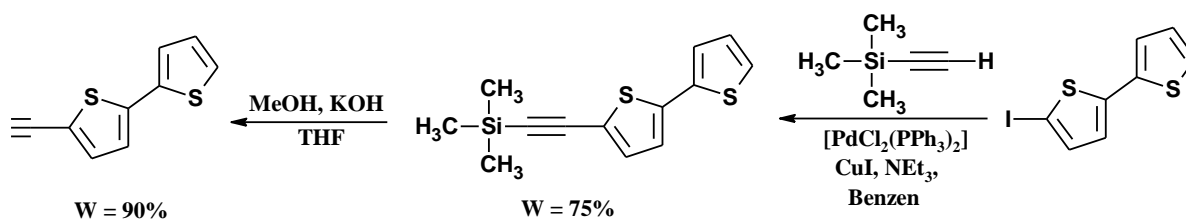
Widmo 4. ^1H - ^{13}C HMQC 1,2-bis(fluoren-2-ylo)acetylenu (A4).



Widmo 5. ^1H - ^{13}C HMBC 1,2-bis(fluoren-2-ylo)acetylenu (A4).

Synteza niesymetrycznych pochodnych acetylenu

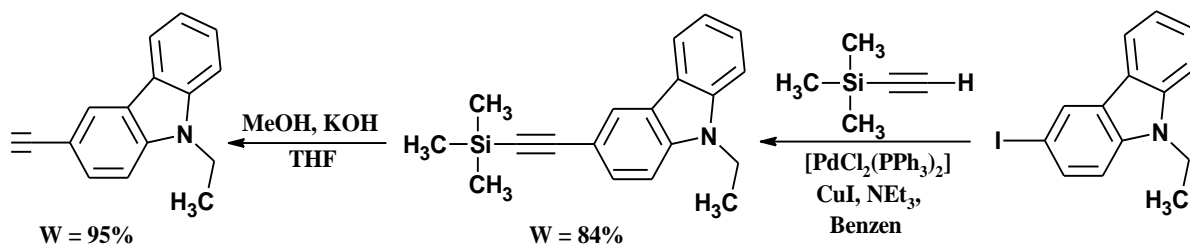
W kolejnym etapie pracy skoncentrowałam się na syntezie niesymetrycznych, diarylowych pochodnych acetylenu. Metodą otrzymywania cieszącą się największą popularnością w przypadku tego typu związków jest reakcja sprzęgania Sonogashiry monoetynylo pochodnych z wybranymi halogenkami aryłowymi/heteroaryłowymi [93-96]. W pierwszym etapie otrzymałam 5-etynylo-2,2'-bitiofen poprzez sprzęganie 5-jodo-2,2'-bitofenu z trimetylosililoacetylenem (schemat 44). Syntezę tę prowadziłam z wykorzystaniem $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ jako prekursora katalizatora, CuI jako ko-katalizatora oraz NEt_3 jako zasady, w atmosferze argonu, w benzenie jako rozpuszczalniku. W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymałam 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofen w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 75%, po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu w heksanie.



Schemat 44. Schemat syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu.

W drugim etapie otrzymany 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofen poddałam reakcji odbezpieczania grupy trimetylosililowej za pomocą KOH , w mieszaninie tetrahydrofuranu z metanolem - w oparciu o procedury opracowane w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy [258]. Czas prowadzonej syntezy wynosił 24 godziny, po czym usunęłam rozpuszczalnik z reakcji za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Otrzymaną pozostałość ekstrahowałam w celu usunięcia resztek zanieczyszczeń pozostałych po odbezpieczeniu grupy trimetylosililowej, w układzie chloroform : woda. Produkt otrzymałam w postaci brązowego oleju z wydajnością 90%. Metodykę syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu wykorzystałam do otrzymania 3-etynylo-N-etylokarbazolu, który zsyntezowałam analogicznie poprzez reakcje sprzęgania 3-jodo-N-etylokarbazolu z trimetylosililoacetylenem, a następnie poprzez odbezpieczenie grupy trimetylosililowej. W przypadku reakcji sprzęgania również zastosowałam $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ jako prekursor katalizatora, CuI jako ko-katalizator oraz NEt_3 jako zasadę. Zaletą stosowania przedstawionego układu katalitycznego jest fakt, iż kompleks palladu, jak również jodek miedzi(I) można otrzymywać w sposób szybki i prosty, w dużej skali. Co więcej, dichlorobis(trifenylfosfina)pallad(II) jest bardzo trwały, a CuI (ko-katalizator) można

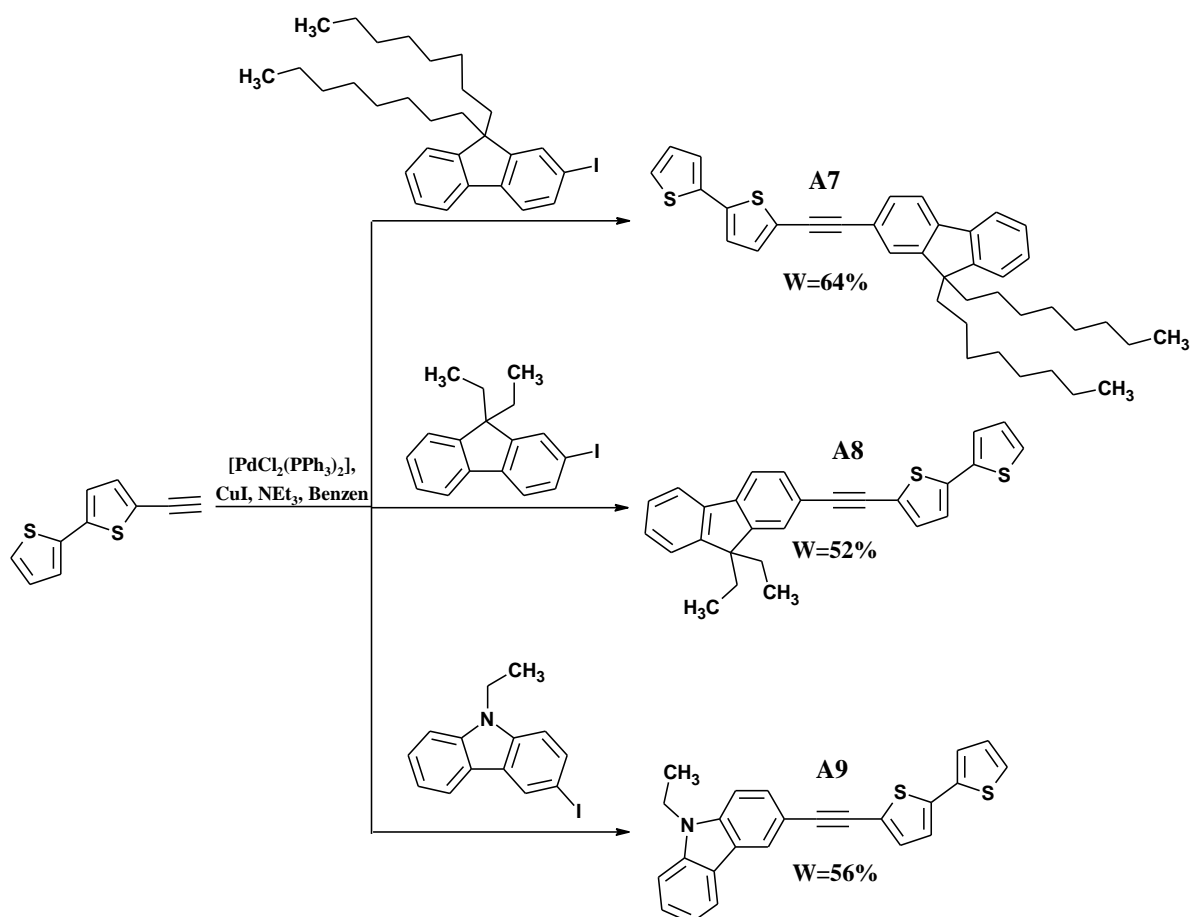
otrzymać w reakcji prostych wodnych roztworów soli, co jest jego zdecydowaną zaletą [274]. W kolejnym etapie przeprowadziłam hydrolizę grupy trimetylosililowej w środowisku zasadowym (schemat 45).



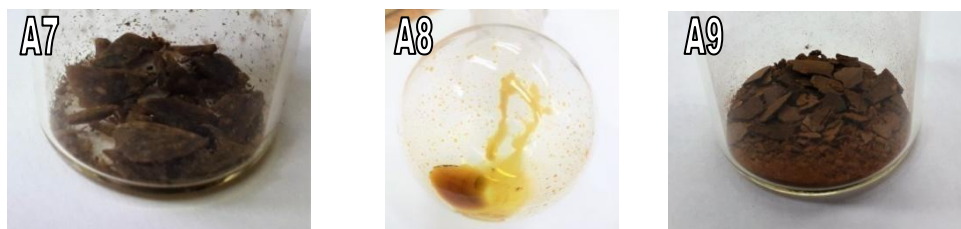
Schemat 45. Schemat syntezy 3-etynylo-N-etylokarbazolu.

W tym celu również wykorzystałam procedurę stosowaną w przypadku odbezpieczania 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofenu. Mianowicie 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazol poddałam hydrolizie stosując KOH jako zasadę, w homogenicznej mieszaninie THF-u z metanolem. Rozpuszczalnik usunęłam po reakcji za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, po czym pozostałość ekstrahowałam w układzie chloroform : woda. Produkt otrzymałam w postaci brązowego oleju z wydajnością 95%.

Tak zsyntezowane terminalne alkiiny pozwoliły mi na syntezę niesymetrycznych pochodnych acetyleny. Wobec powyższego otrzymany 5-etynylo-2,2'-bitiofen wykorzystałam do reakcji sprzężenia Sonogashiry z 3-jodo-N-etylokarbazolem, 2-jodo-9,9-dietylofluorenem, a także z 2-jodo-9,9-dioctylofluorenem (schemat 46). Jako prekursor katalizatora zastosowałam $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, jako ko-katalizator CuI, zasadą była trietyloamina, a w roli rozpuszczalnika wykorzystałam benzen. Reakcję sprzężenia prowadziłam jak wcześniej w atmosferze gazu obojętnego, w celu uniknięcia dezaktywacji układu katalitycznego.



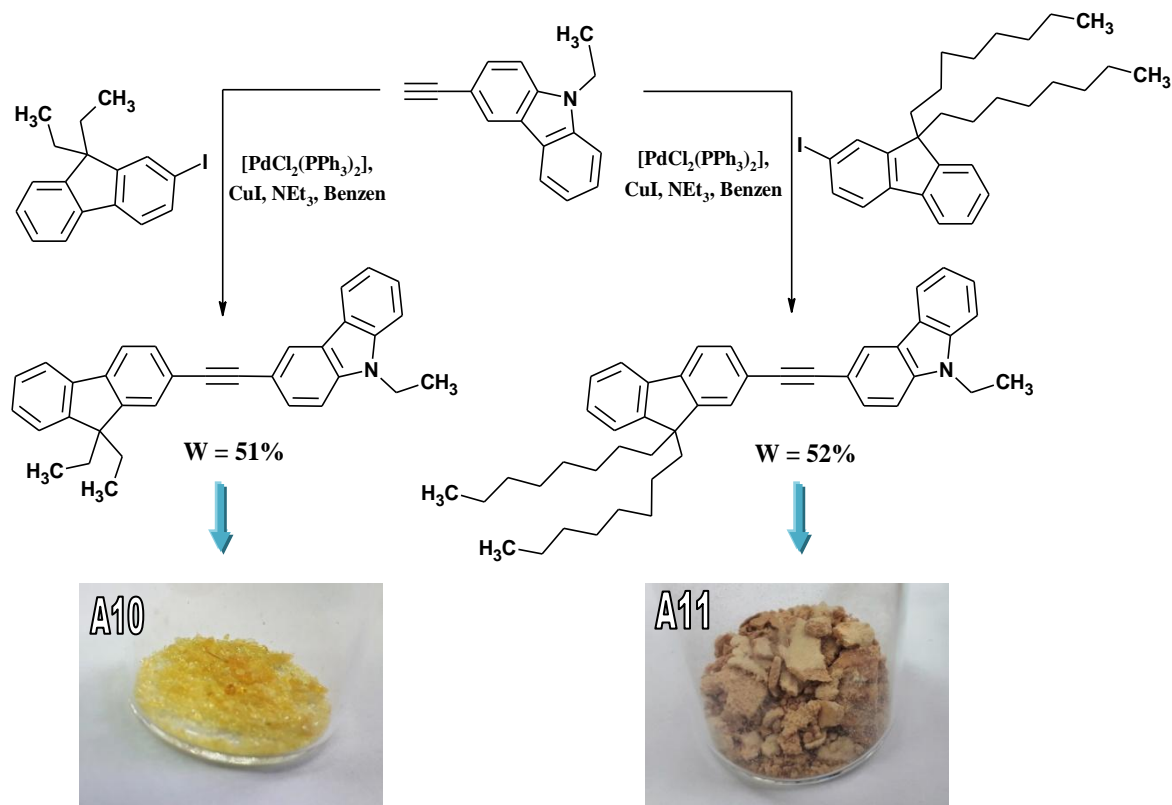
Schemat 46. Sprzężanie Sonogashiry prowadzące do niesymetrycznych pochodnych acetyleny.



Zdjęcie 10. Niesymetryczne pochodne acetyleny.

Otrzymane produkty oczyściłam dzięki zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu w odpowiednio dobranym eluencie (dla każdego związku z osobna). 5-[(9,9-Dioctylofluoren-2-ylo)etynylo]-2,2'-bitiofen (**A7**) uzyskałam w postaci żółtawego, stopniowo ciemniejącego ciała stałego z wydajnością 56% (zdjęcie 10), 5-[(9,9-dietylofluoren-2-ylo)etynylo]-2,2'-bitiofen (**A8**) otrzymałam w postaci żółtego oleju z wydajnością 52% (zdjęcie 10) natomiast 3-[(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol (**A9**) uzyskałam w postaci żółtawego, stopniowo ciemniejącego ciała stałego z wydajnością 59% (zdjęcie 10). Drugi zsyntezowany przeze mnie terminalny alkin, tj. 3-etynylo-N-etylokarbazol wykorzystałam do reakcji sprzężania Sonogashiry z 2-jodo-9,9-dietylofluoreny oraz 2-jodo-

9,9-dioctylofluorenem, stosując ten sam układ katalityczny, a także warunki reakcji, co w przypadku wcześniej opisanych niesymetrycznych pochodnych acetyleny (schemat 47).



Schemat 47. Sprzęganie Sonogashiry 3-etynylo-N-etylokarbazolu z 2-jodo-9,9-dietylofluorenem oraz 2-jodo-9,9-dioctylofluorenem.

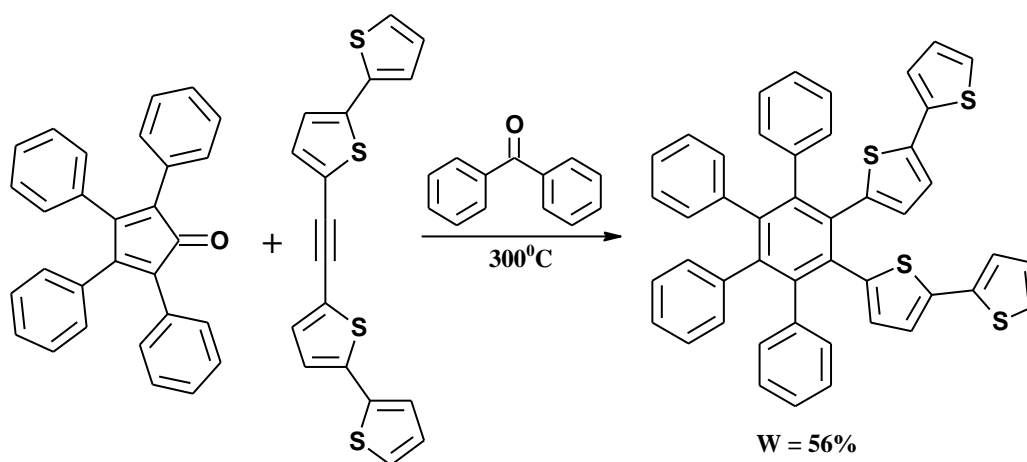
Dzięki przeprowadzonym syntezom otrzymałam 3-[(9,9-dietylofluoren-2-yl)etynylo]-N-etylokarbazol (**A10**) w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 51%, po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu w układzie heksan : THF, w stosunku 5:1 oraz 3-[(9,9-dioctylofluoren-2-yl)etynylo]-N-etylokarbazol (**A11**) w postaci beżowego ciała stałego z wydajnością 54%, po zastosowaniu chromatografii kolumnowej na silikażelu w układzie heksan : octan etylu, w stosunku 5:1. W przypadku wszystkich przeprowadzanych reakcji z użyciem prekursora katalizatora w postaci kompleksowego związku palladu, zbierałam pozostałości z sączenia oraz chromatografii kolumnowej, mogące zawierać pallad. Jak już wcześniej wspominałam recykling palladu stał się przedmiotem zgłoszenia patentowego z moim udziałem [273]. Warto również podkreślić, iż wszystkie otrzymane przeze mnie niesymetryczne pochodne acetyleny nie są jak dotąd znane z literatury. Reakcja sprzęgania Sonogashiry stwarza ciekawe możliwości w syntezie zarówno symetrycznych jak i nie symetrycznych pochodnych acetyleny. Otrzymane związki są niezwykle atrakcyjne jako substraty do dalszych syntez, szczególnie do reakcji cykloaddycji. Ponadto już same

pochodne acetyleny mogą być interesującymi materiałami z punktu widzenia organicznej elektroniki - jako monomery do polimerów przewodzących (np. poliacetylenów) lub jako materiały luminescencyjne.

3.2.2. Synteza pochodnych benzenu w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera z ekstruzją CO

Reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera są znane oraz intensywnie badane już od wielu lat. Jednakże wciąż budzą ogromne zainteresowanie, jak również otwierają nowe drogi w syntezie organicznej. Niezwykle interesującym wariantem wyżej omawianej reakcji jest cykloaddycja [4+2] alkinów do pochodnych cyklopentadienu z następczą ekstruzją CO [116-120]. Zachodzi ona z powodzeniem termicznie, bez użycia katalizatorów. Natomiast odpowiedni dobór substratów umożliwia syntezę pochodnych benzenu zawierających zarówno podstawniki aromatyczne, jak i heteroaromatyczne. Związki tego typu coraz częściej badane są pod kątem zastosowań w urządzeniach wykorzystujących materiały organiczne, na przykład w diodach OLED [275,276].

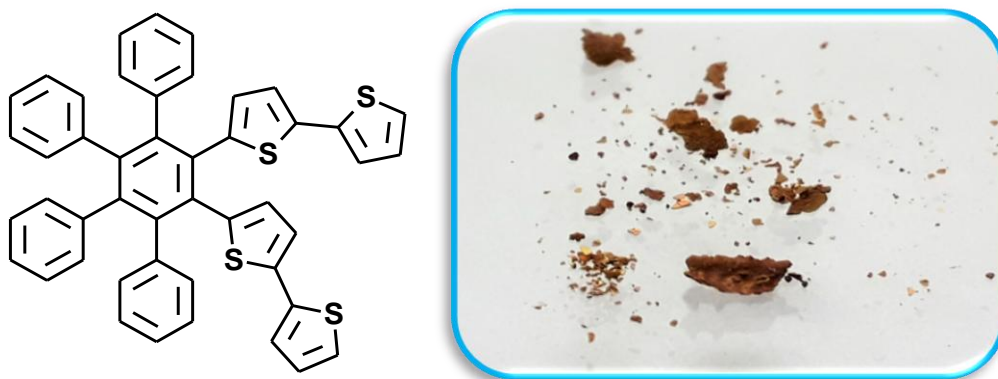
Pracę eksperymentalną w tym wątku rozpoczęłam od syntezy 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu (**B1**) w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] z ekstruzją CO. W tym celu wykorzystałam 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen (otrzymany we wcześniejszych badaniach), jak również handlowo dostępny tetrafenylocyklopentadienon (schemat 48).



Schemat 48. Synteza 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu.

Cykloaddycję prowadziłam w benzofenonie chociaż w literaturze można znaleźć doniesienia dotyczące wykorzystania w roli rozpuszczalnika między innymi eteru difenyloвого [126-134] lub 1,2-dichlorobenzenu [135]. Użycie ich nastęrcza jednak trudności syntetycznych

ponieważ są to rozpuszczalniki o wysokiej temperaturze wrzenia (odpowiednio 259°C i 180°C), które trudno odparować. Benzofenon natomiast z powodzeniem usunęłam ze środowiska reakcji podczas chromatografii kolumnowej, po zakończonej syntezie (co jest trudniejsze dla wyżej wymienionych - eteru difenyłowego i 1,2-dichlorobenzenu). Reakcje prowadziłam w temperaturze 300°C, monitorując jej postępy za pomocą TLC. Po upływie 2 godzin nie obserwowałam dalszych postępów reakcji (zwiększenie czasu reakcji nawet dwukrotnie nie skutkowało wzrostem konwersji). Produkt reakcji otrzymałam w postaci brązowego ciała stałego (zdjęcie 11), po oczyszczeniu za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : chlorek metylenu, w stosunku 1 : 1. W ten sposób zsyntezowałam heksapodstawioną pochodną benzenu zawierającą podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe pochodzące z alkinu, w pozycji orto względem siebie.



Zdjęcie 11. 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ył)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu (**B1**) w postaci brązowego ciała stałego.

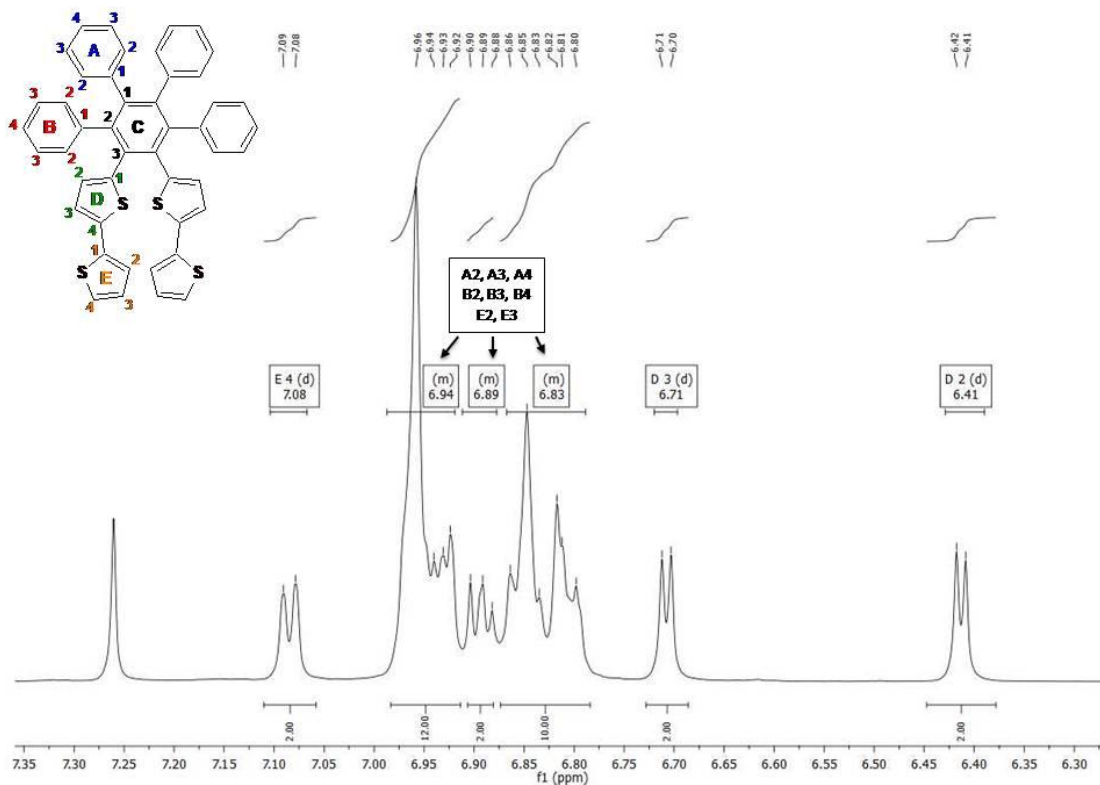
W dalszym etapie badań sprawdziłam, czy użycie nadmiaru jednego z substratów będzie miało korzystny wpływ na wydajność reakcji cykloaddycji. W tym celu przeprowadziłam ponownie powyższą reakcję w dwóch wariantach. W pierwszym przypadku zastosowałam 20%-owy nadmiar tetrafenylocyklopentadienu w stosunku do 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ył)acetyleny. Z kolei w drugim użyłam 20%-owego nadmiaru alkinu w stosunku do ketonu. Otrzymane wyniki przeprowadzonych syntez zaprezentowałam poniżej w tabeli 2.

Tabela 2. Reakcja cykloaddycji Dielsa- Aldera [4+2] 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ył)acetyleny do tetrafenylocyklopentadienu w różnych stosunkach molowych.

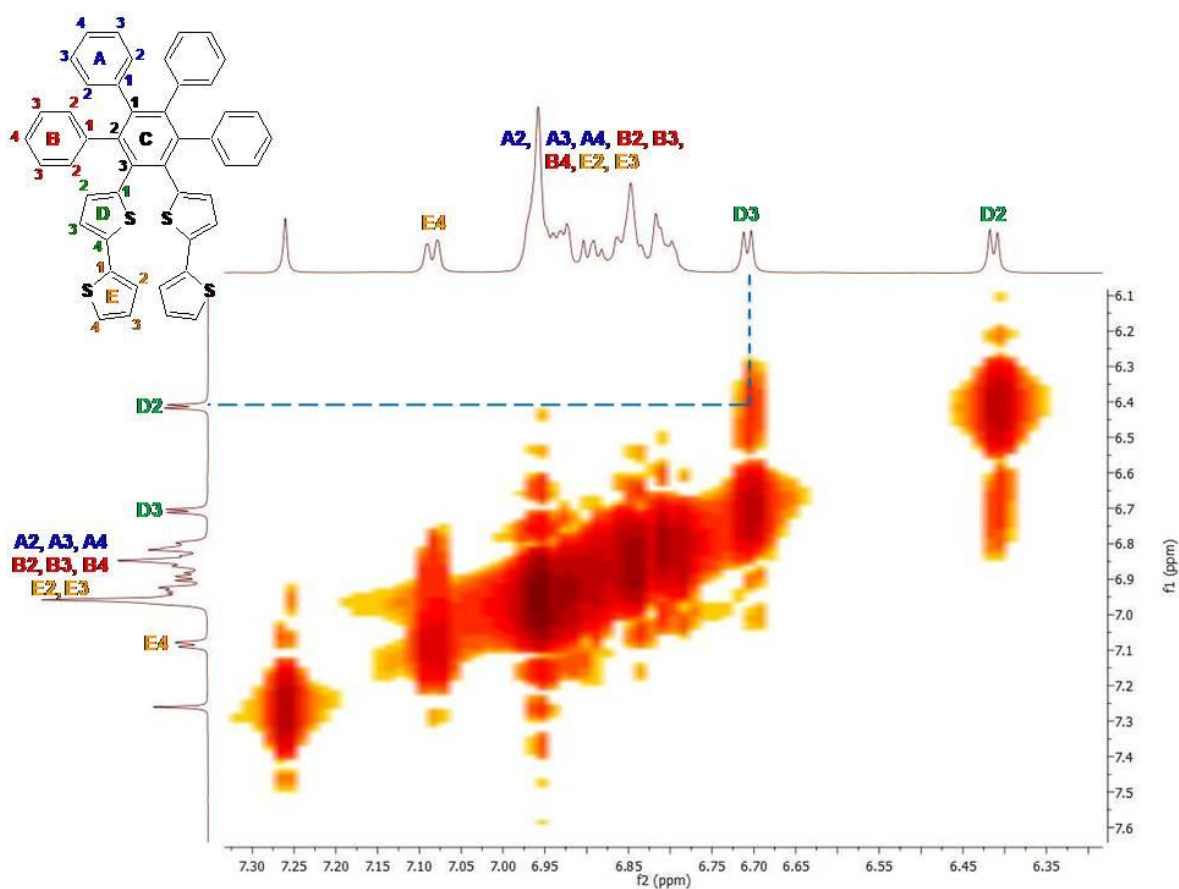
| Stosunek molowy substratów | | Wydajność |
|-----------------------------|-------------------------------------|-----------|
| Tetrafenylocyklopentadienon | 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ył)acetylen | |
| 1.00 | 1.00 | 49% |
| 1.20 | 1.00 | 56% |
| 1.00 | 1.20 | 44% |

Jak można zauważyć zastosowanie nadmiaru tetrafenylocyklopentadienonu w stosunku do 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny dało najlepsze rezultaty, nie tylko ze względu na otrzymaną wydajność, ale również ułatwiło to oczyszczanie produktu. Rozdział chromatograficzny otrzymanej mieszaniny reakcyjnej jest bowiem dużo prostszy i szybszy ze względu na niewielkie ilości nieprzereagowanego alkinu i produktów ubocznych, a także na dużą różnicę we współczynnikach retencji (R_f) pomiędzy zsyntezowaną pochodną benzenu, a ketonem.

Dla omawianej pochodnej 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu (**B1**) przeprowadziłam szczegółową analizę widm NMR (^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC – widma 6-10), co miało na celu potwierdzenie budowy omawianej cząsteczki. Ze względu na symetrię wykazywaną przez 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen (**B1**) podzieliłam go na poszczególne fragmenty, które oznaczyłam literami. Pierścienie fenyłowe będące podstawnikami oznaczyłam odpowiednio literą A oraz B. Centralnemu pierścieniowi fenyłowemu (rdzeniu cząsteczki) przypisałam literę C, jako D oznaczyłam pierścienie tiofenowe położone bliżej pierścienia benzenowego (łącznie z nim) natomiast zewnętrznym pierścieniom tiofenowym przypisałam literę E. Analizę widm rozpocząłam od ^1H NMR (widmo 6) oraz ^1H - ^1H COSY (widmo 7), gdzie zaobserwowałam trzy sygnały (multiplety) pochodzące od protonów oznaczonych na widmie 6 jako A2, A3, A4, B2, B3, B4, E2 oraz E3 występujące przy wartościach 6.99 – 6.92 ppm, 6.91 – 6.88 ppm oraz 6.87 – 6.79 ppm. Wyżej wymienione multiplety są wynikiem nałożenia się wielu sygnałów, co uniemożliwia w sposób jednoznaczny ich interpretację. Następnie można wyróżnić trzy dublety, pierwszy z nich pochodzący od protonów D2 przy wartości 6.41 ppm, drugi pochodzący od protonów D3 występujący przy wartości 6.71 ppm natomiast trzeci pochodzący od protonów E4 przy wartości 7.08 ppm. Dla pary dubletów D2-D3 możemy zaobserwować korelację na widmie ^1H - ^1H COSY (widmo 7).



Widmo 6. ^1H NMR 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu (**B1**).

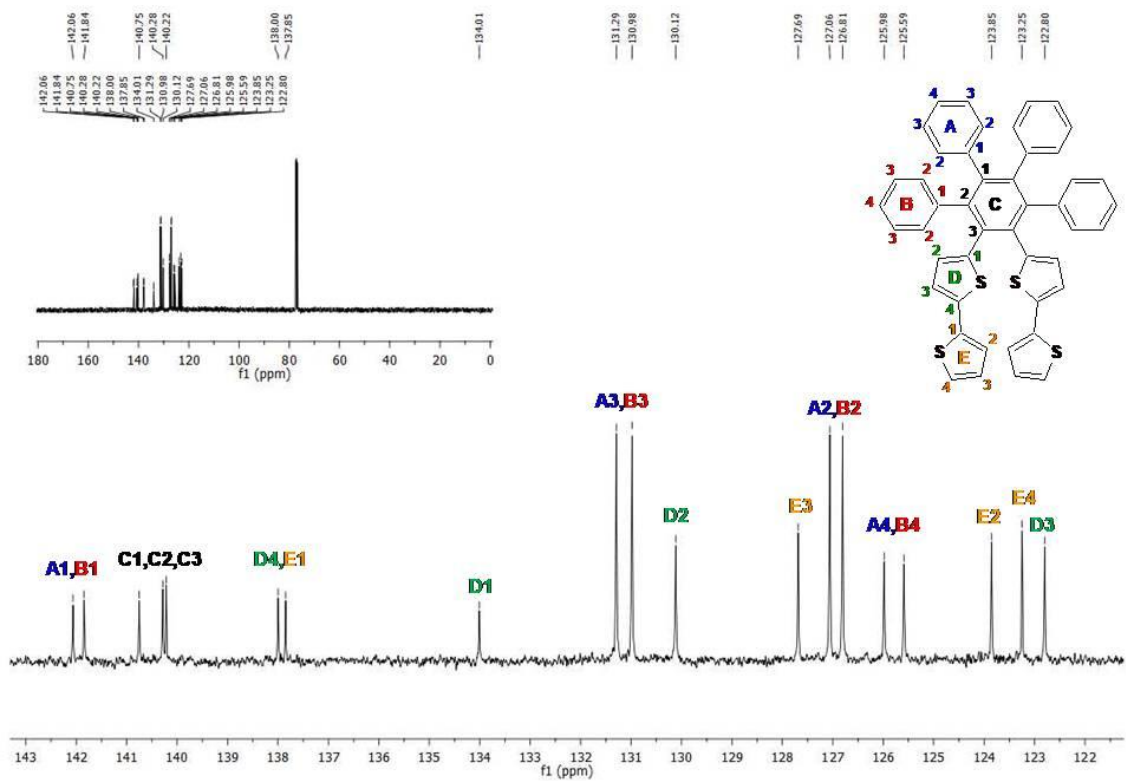


Widmo 7. ^1H - ^1H COSY 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu (**B1**).

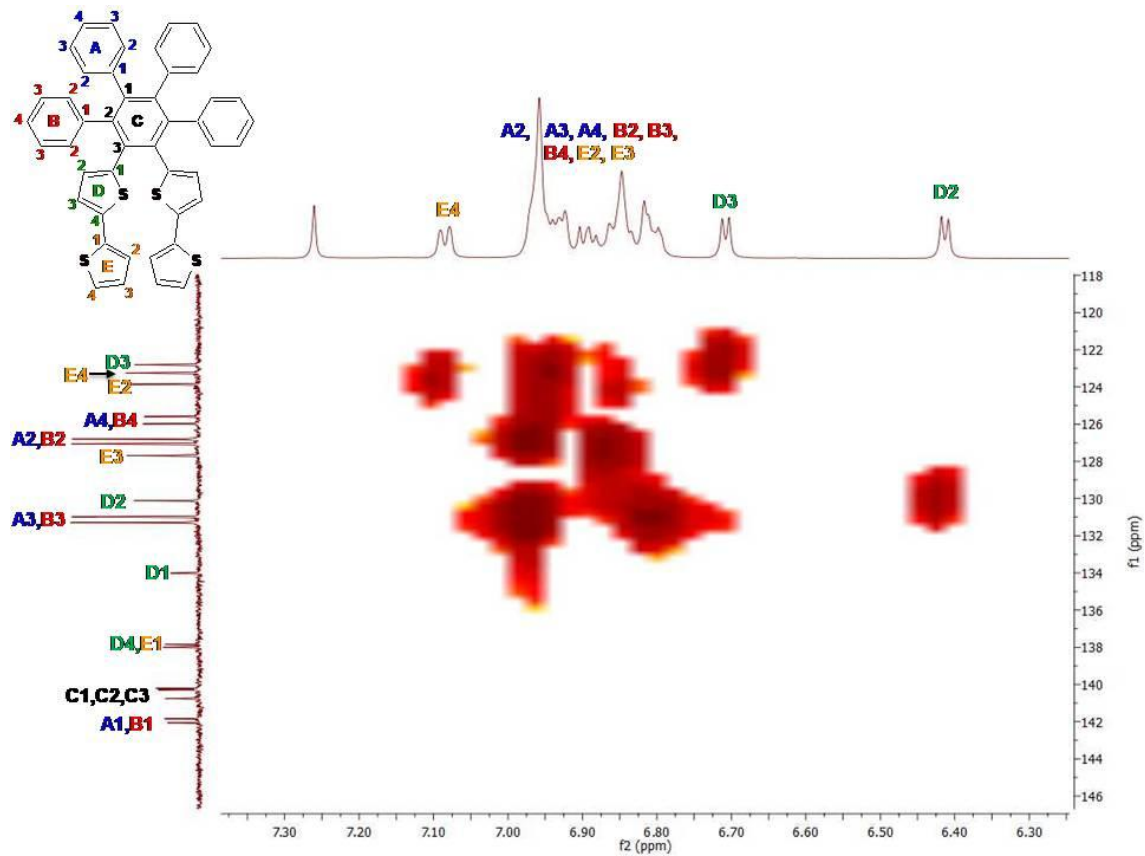
Dalsze wnioski odnośnie co do struktury uzyskałam po analizie widm ^{13}C NMR (widmo 8), ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 9) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 10). Na widmie ^{13}C NMR (widmo 8) obserwujemy jedynie sygnały od atomów węgla w strefie aromatycznej, gdyż związek ten nie posiada żadnych alifatycznych elementów strukturalnych. Dzięki widmom korelacyjnym ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 9) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 10) udało mi się częściowo przypisać piki (sygnały) do atomów węgla w strukturze cząsteczki. Całkowite rozwiązanie widma węglowego nie było możliwe ze względu na złożoność struktury (wiele podobnych z punktu widzenia NMR atomów węgla należących do pierścieni fenylowych). Wobec powyższego udało się zanalizować w sposób jednoznaczny sześć sygnałów pochodzących od atomów węgla D1, D2, D3, E3, E2, E4. Sygnały te pochodzą od atomów węgla obecnych w podstawnikach 2,2'-bitiofen-5-yłowych. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych sygnałów od atomów węgla, a w tym korelacje ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 9) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 10) zaprezentowałam w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki korelacji widm ^1H - ^{13}C HMQC (A) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (B).

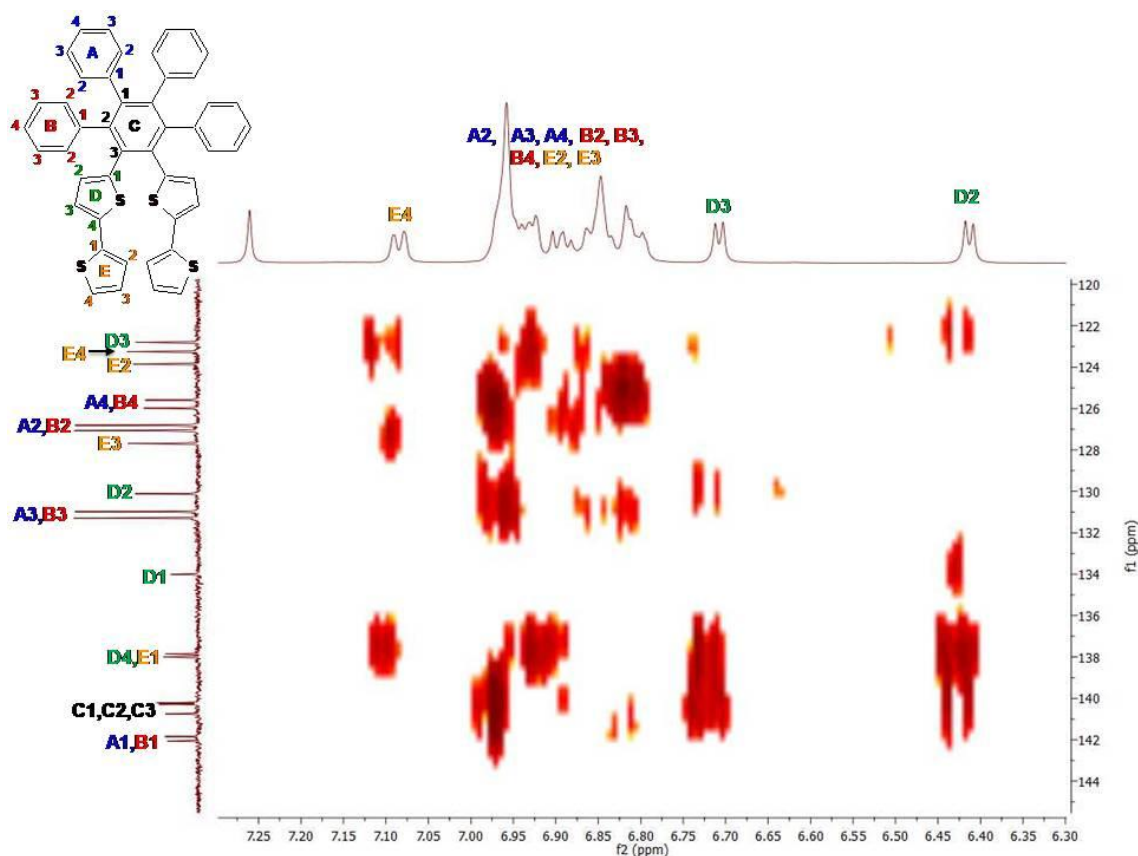
| A | | | B | |
|--------|--|---|--------|--|
| Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | ^1H NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] |
| A2 | 127.06 | 6.99 – 6.92 6.91 – 6.88 6.87 – 6.79 | A1 | 142.06 |
| B2 | 126.81 | | B1 | 141.84 |
| A3 | 131.29 | | C1 | 140.75 |
| B3 | 130.98 | | C2 | 140.28 |
| A4 | 125.98 | | C3 | 140.22 |
| B4 | 125.59 | | D1 | 134.01 |
| E2 | 123.85 | | D4 | 138.00 |
| E3 | 127.69 | | E1 | 137.85 |
| E4 | 123.25 | | | |
| D2 | 130.12 | | | |
| D3 | 122.80 | | | |



Widmo 8. ^{13}C NMR 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,4,5,6-tetrafenylbenzenu (**B1**).

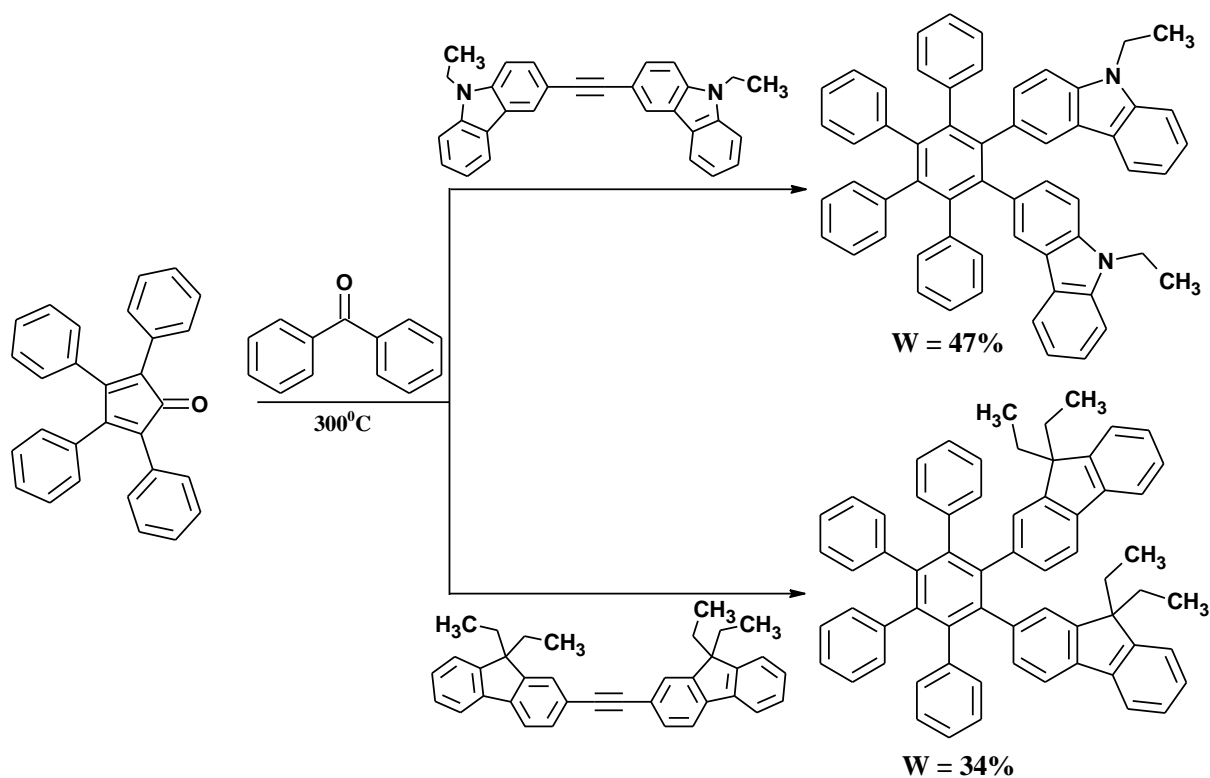


Widmo 9. ^1H - ^{13}C HMQC 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,4,5,6-tetrafenylbenzenu (**B1**).



Widmo 10. ^1H - ^{13}C HMBC 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu (**B1**).

W dalszej kolejności najlepszą procedurę syntetyczną (chodzi o 20% nadmiar ketonu - tabela 2) zastosowałam w celu otrzymania kolejnych produktów finalnych tj. heksapodstawionych pochodnych benzenu. W roli ketonu ponownie użyłam tetrafenylocyklopentadienu, jako alkiny zastosowałam otrzymane we wcześniejszych badaniach pochodne acetyleny - 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-yl)acetylen, jak również 1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-yl)acetylen. Rozpuszczalnikiem zastosowanym w prowadzonych cykloaddycjach był benzofenon. Temperatura wynosiła 300°C , a czas reakcji wynosił 3 godziny dla 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu oraz 4 godzin dla 1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu. Zsyntezowane związki oczyściłam stosując chromatografię kolumnową na silikażelu w eluencie odpowiednio dobranym dla każdej pochodnej benzenu. Struktury otrzymanych produktów zaprezentowałam na schemacie poniżej (schemat 49).



Schemat 49. Heksapodstawione pochodne benzenu otrzymane w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera z ekstruzją CO.

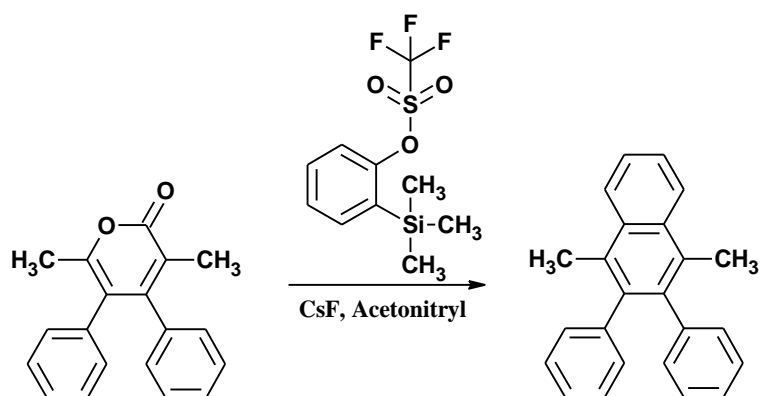
W wyniku przeprowadzonych reakcji cykloaddycji otrzymałam trzy, jak dotąd nie znane w literaturze heksapodstawione pochodne benzenu. Związki te ze względu na swoją budowę stanowią ciekawą alternatywę dla wielu opisanych już pochodnych benzenu. Warto podkreślić, iż cykloaddycja Dielsa-Aldera pochodnych cyklopentadienonu do alkinów, mimo wysokiej temperatury prowadzenia reakcji, jest niezwykle interesującą metodą syntezy wyżej omawianych związków. W odróżnieniu od innych typów cykloaddycji (np. [2+2+2]) nie wymaga zastosowania katalizatorów i wielu innych dodatkowych reagentów, co znacznie obniża koszty przeprowadzanych syntez. Ponadto czas prowadzenia reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] z udziałem tetrapodstawionych pochodnych cyklopentadienonu i dipodstawionych alkinów jest stosunkowo krótki, co jest jej zdecydowaną zaletą.

3.2.3. Synteza pochodnych naftalenu w reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] z ekstruzją CO₂

Obecnie znanych jest wiele możliwości otrzymywania wielopodstawionych pochodnych naftalenu [152,153,277-281]. Dużą popularnością cieszą się reakcje cykloaddycji, najczęściej katalizowane związkami kompleksowymi metali

[75,76,152,153,282]. Na szczególną uwagę zasługuje jednak cykloaddycja Dielsa-Aldera [4+2] (z ekstruzją CO₂) pochodnych 2-piranonu z generowanym *in situ* benzynem [152,153]. W efekcie końcowym umożliwia ona regioselektywną syntezę omawianych związków. Co ważne zachodzi w już w temperaturze pokojowej, a także nie wymaga beztlenowych i bezwodnych warunków syntezy, co jest jej dużą zaletą. Wykorzystanie pochodnych 2-piranonu syntezowanych w reakcji cykloaddycji alkinów do prostych β-ketoestrów umożliwia wprowadzenie do finalnej pochodnej naftalenu podstawników aromatycznych lub heteroaromatycznych.

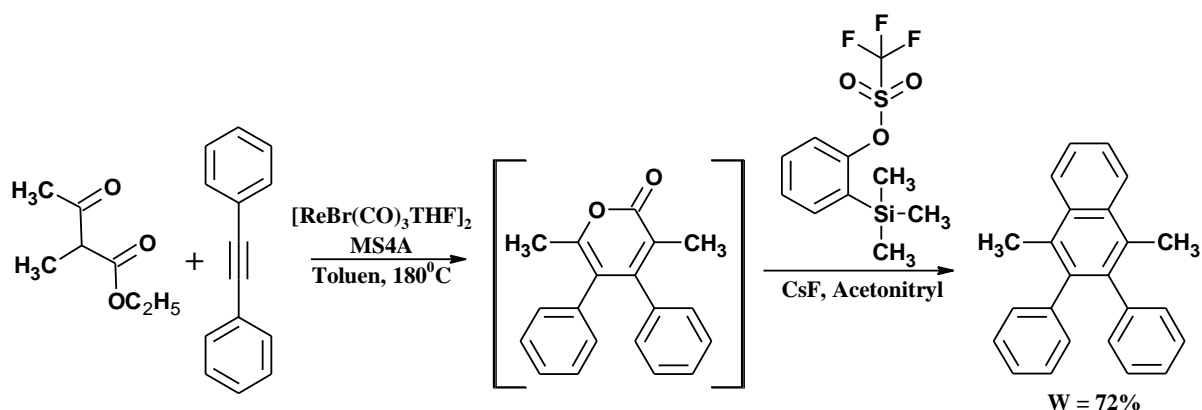
Pracę w niniejszym wątku rozpoczęłam od syntezy znanego z literatury 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu [152,153]. Celem syntezy było sprawdzenie czy uda się powtórzyć wynik uzyskany przez Autorów, przede wszystkim gdy chodzi o wydajność produktu. Omawiany związek otrzymałam w reakcji Dielsa-Aldera 3,6-dimetylo-4,5-difenylopiran-2-onu z benzynem generowanym *in situ* w środowisku reakcji (z handlowego prekursora) metodą Kobayashi, w temperaturze pokojowej. Pochodną 2-piranonu otrzymałam według procedury opracowanej i opisaną przez Pana Doktora Sławomira Kulę polegającej na cykloaddycji β-ketoestru z alkinem (2-metyloacetylooctanu etylu z difenyloacetylenem). W wyniku przeprowadzonej reakcji udało się otrzymać planowany związek, który oczyściłam stosując chromatografię kolumnową (schemat 50). Wydajność czystego produktu była zbliżona do podanej w literaturze [152,153].



Schemat 50. Cykloaddycja [4+2] pochodnej 2-piranonu do generowanego *in situ* benzynu.

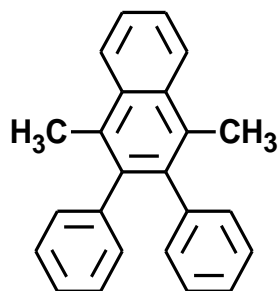
Kolejnym etapem badań było sprawdzenie możliwości otrzymania omawianego związku w wariacie *one pot*, bez wyodrębnienia pochodnej 2-piranonu ze środowiska reakcji. Pierwszy etap syntezy stanowiła katalizowana przez kompleks [ReBr(CO)₃THF]₂ cykloaddycja polegająca na reakcji 2-metyloacetylooctanu etylu z difenyloacetylenem, co umożliwiło mi otrzymanie pochodnej 2-piranonu. Po zakończeniu reakcji cykloaddycji do

środoiska reakcji dodałam trifluorometanosulfonian 2-(trimetylosililo)fenylu wraz z fluorkiem cezu, a także acetonitryl. Pozwoliło to na wygenerowanie w prosty sposób *in situ* benzynu, który ulegał następnie cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] do obecnego w środowisku reakcji 2-piranonu. Ekstruzja CO₂ skutkowała aromatyzacją powstałego cykloadduktu (schemat 51). Sposób ten umożliwił również syntezę 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu (N0).

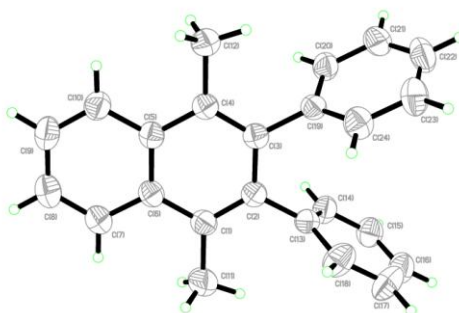


Schemat 51. Synteza 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu bez wydzielenia produktu pośredniego w postaci pochodnej 2-piranonu.

Warto podkreślić, iż połączenie obu reakcji cykloaddycji w jeden cykl reakcyjny pozwala na szybsze, a zarazem łatwiejsze otrzymywanie tego typu związków. Co ważne prowadzi do obniżenia kosztów syntezy wynikających z pominięcia procedury oczyszczania i wyodrębniania produktu pośredniego. Zsyntezowaną tetrapodstawioną pochodną naftalenu otrzymałam w postaci białego ciała stałego po oczyszczeniu za pomocą chromatografii kolumnowej (zdjęcie 12). Dodatkowo przeprowadziłam rekrytalizację, dzięki której udało mi się uzyskać związek w postaci bezbarwnych kryształów odpowiednich dla rentgenowskiej analizy strukturalnej. Pomiar X-ray zostały wykonane (rysunek 5) przez Pana dr hab. prof. UŚ Jana Grzegorza Małeckiego.

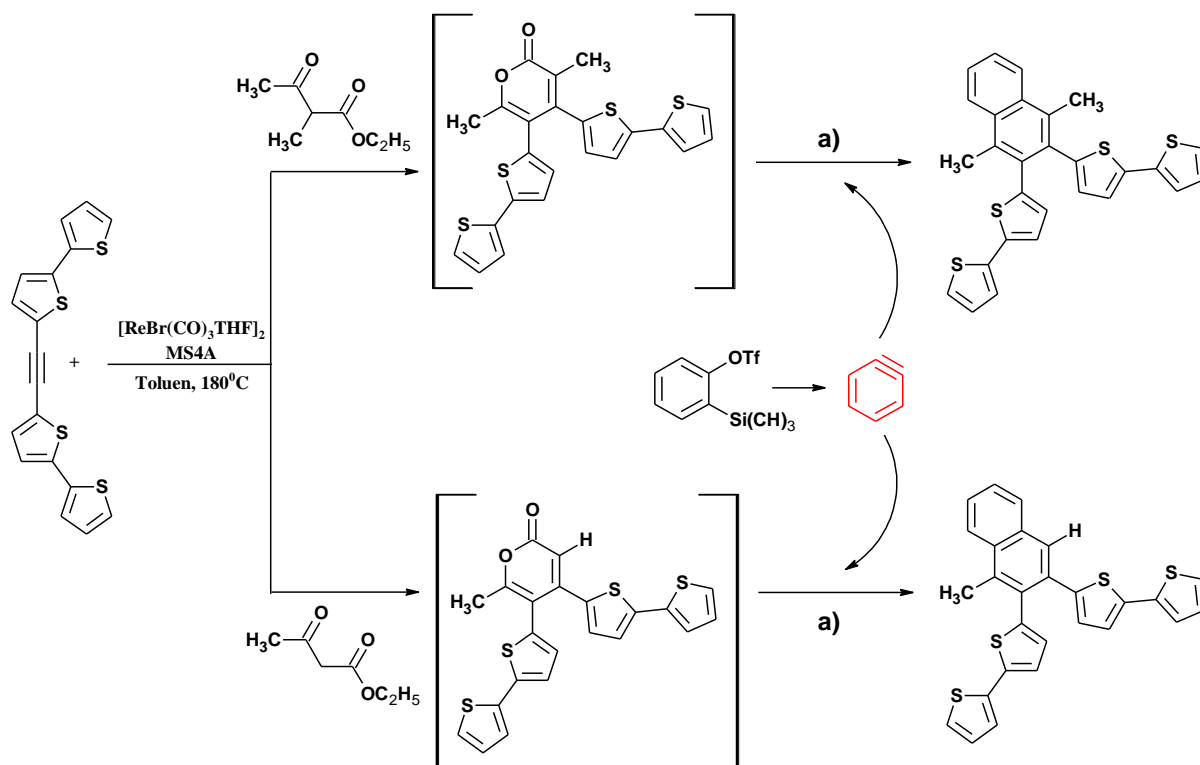


Zdjęcie 12. 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu (**N0**) w postaci białego ciała stałego.



Rysunek 5. Struktura molekularna 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu.

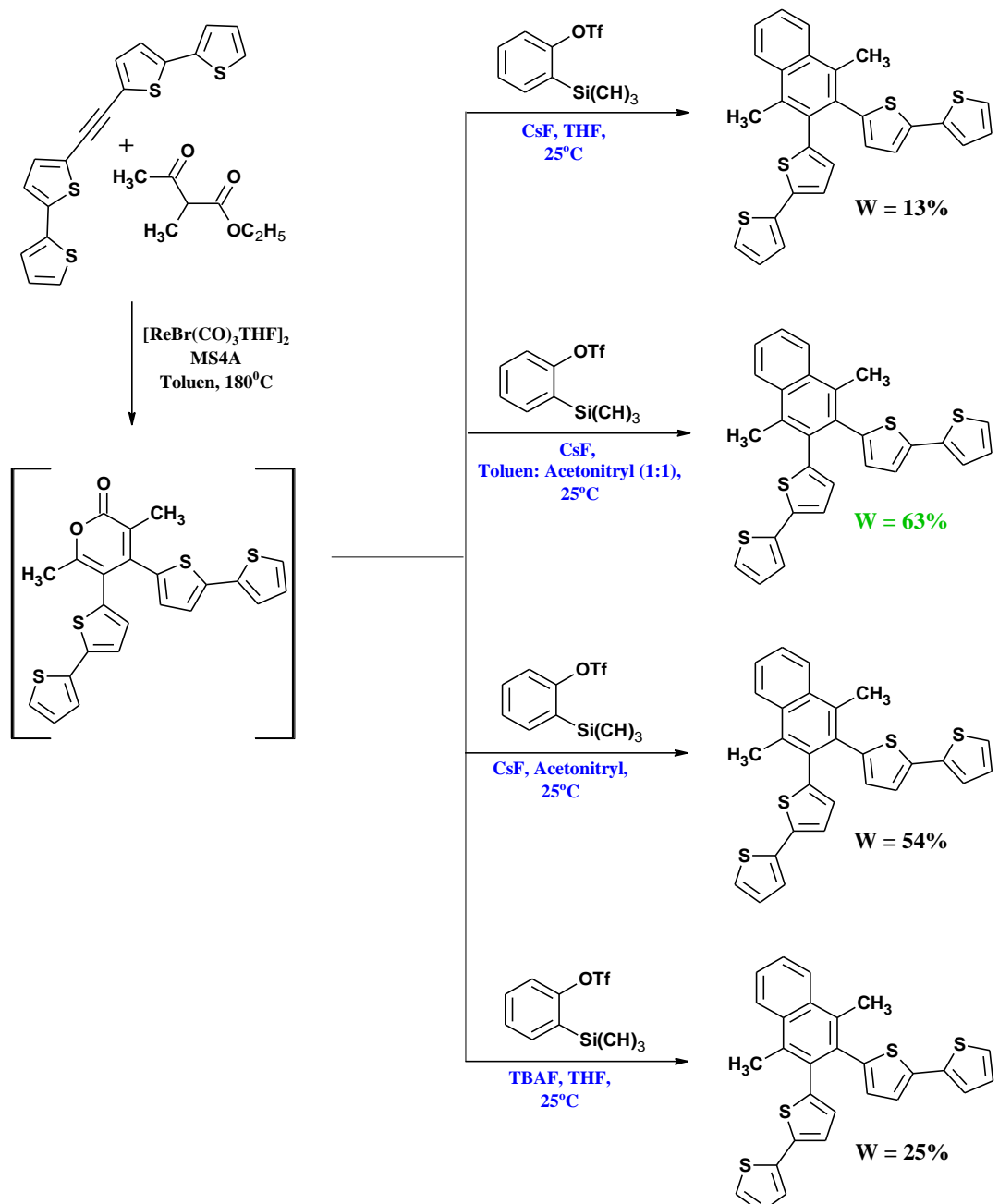
W kolejnym etapie badań skupiłam się na otrzymaniu związków docelowych (pochodnych naftalenu) zawierających w swej strukturze podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe. W tym celu wykorzystałam zsyntezowany i opisany we wcześniejszym podrozdziale 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen. Podobnie jak w przypadku związku modelowego, tj. opisanego powyżej 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu (**N0**), do otrzymania 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (**N1**) oraz 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1-metylnaftalenu (**N2**), zastosowałam analogiczną, dwuetapową metodę ale zrealizowaną w wariacie „one-pot”, czyli bez wyodrębnienia produktu pośredniego tj. układu 2-piranonu (schemat 52).



a) benzyn był generowany za pomocą CsF lub TBAF, testowane rozpuszczalniki: THF, MeCN, toluen, 25°C, 48h

Schemat 52. Synteza pochodnych naftalenu z dwoma motywami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi via cykloaddycja alkinu do β -ketoestrów z następczą reakcją Dielsa - Aldera.

Dla 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu postanowiłam przeprowadzić próby otrzymania tego związku stosując różne warianty generowania benzyny. W literaturze można odnaleźć doniesienia dotyczące różnych szybkości generowania benzyny za pomocą zmiany stężenia jonów fluorkowych w roztworze przy użyciu fluorku cezu lub fluorku tetrabutylamoniumowego oraz zmiany rozpuszczalnika [156]. Do testów wybrałam cztery układy wytwarzania benzyny - od szybkiego (praktycznie natychmiastowego) po wprowadzeniu reagentów do mieszaniny reakcyjnej, do stopniowego powstawania w trakcie reakcji. Wobec powyższego przeprowadziłam cztery reakcje otrzymywania 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (schemat 53).



Schemat 53. Synteza 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu – generacja benzynu w różnych wariantach.

Pierwszy etap każdej reakcji polegał na cykloaddycji handlowo dostępnego 2-metyloacetylooctanu etylu do opisanego w poprzednich podrozdziałach 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny, który pełnił rolę alkinu umożliwiającą wprowadzenie do cząsteczki 2-piranonu podstawników 2,2'-bitiofen-5-yloowych. Prekursorem katalizatora był kompleksowy związek renu $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{THF}]_2$, ponadto zastosowałam również dodatek sproszkowanych sit molekularnych 4Å, które umożliwiły absorpcję cząsteczek etanolu powstających w tej reakcji. Czas reakcji prowadzonej w temperaturze 180°C , zwiększyłam z 24 do 48 godzin –

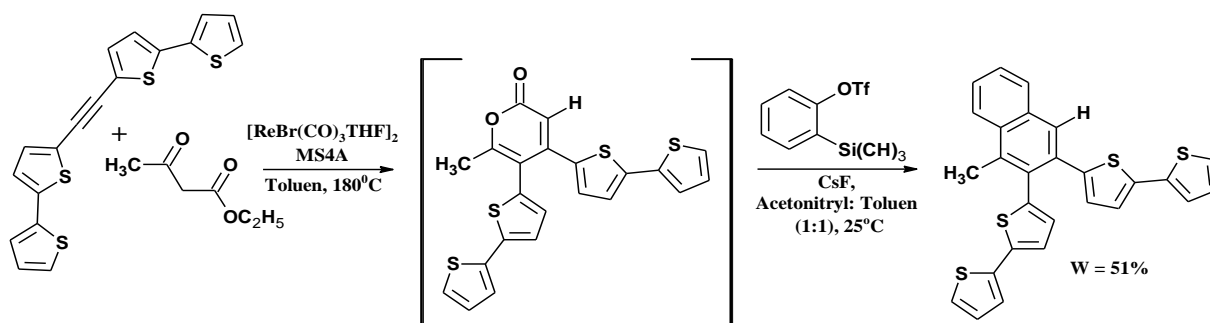
w stosunku do układu modelowego według metody opracowanej przez Pana Doktora Sławomira Kulę. Po upływie 48 godzin z każdej reakcji odparowałam rozpuszczalnik za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Następnie do poszczególnych mieszanin reakcyjnych dodałam trifluorometanosulfonian 2-(trimetylosililo)fenylu wraz z reagentem odpowiedzialnym za dostarczenie jonów fluorkowych oraz odpowiednim rozpuszczalnikiem, co umożliwiło rozpoczęcie drugiego etapu syntezy czyli reakcję cykloaddycji [4+2] z następczą ekstruzją CO₂. Temperatura każdej prowadzonej reakcji wynosiła 25°C. Uzyskane wyniki zaprezentowałam w tabeli poniżej (tabela 4).

Tabela 4. Generacja benzynu w różnych środowiskach reakcyjnych.

| Procedura* | Nazwa |
|-------------------------------------|-------------------------|
| | N1 (Wydajność %) |
| CsF w THF | 13 |
| CsF w toluenie – acetonitrilu (1:1) | 63 |
| CsF w acetonitrilu | 54 |
| TBAF w THF | 25 |

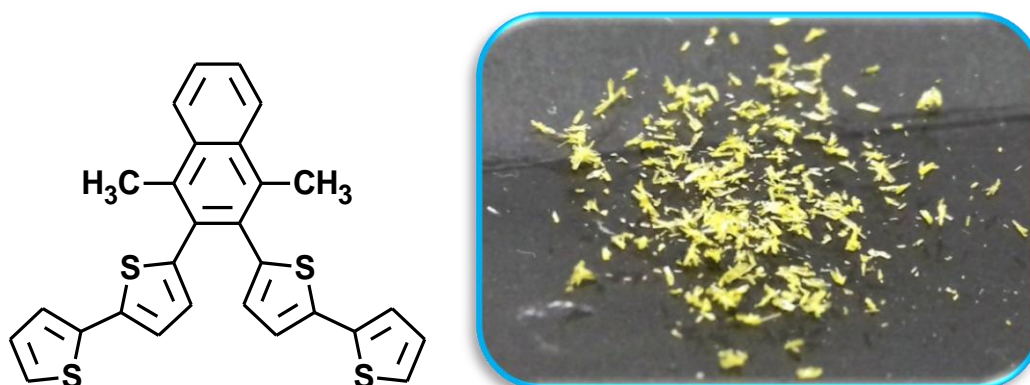
*Czas reakcji : 1h do 48 h, temperatura prowadzonych syntez: 25°C, proporcje molowe reagentów 0.60:0.50:0.75 mmol (alkin : betaketoester : prekursor benzynu), objętości rozpuszczalników V = 2ml

Czas prowadzenia drugiego etapu syntezy był ustalany dzięki monitorowaniu postępu reakcji za pomocą chromatografii TLC oraz uzależniony od szybkości generowania benzynu w środowisku reakcji. Dla układu, który okazał się najlepszy czas reakcji wynosił 48 godzin. Ponieważ wydłużenie czasu ponad 48 godzin nie powodowało zwiększenia konwersji wszystkie reakcje prowadzono w tym zakresie czasowym. 2,3-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1-metylnaftalen otrzymałam wykorzystując najlepszą procedurę opracowaną dla wyżej omówionego związku, stosując fluorek cezu w mieszaninie toluenu i acetonitrylu jako układ generujący benzyn (schemat 54).

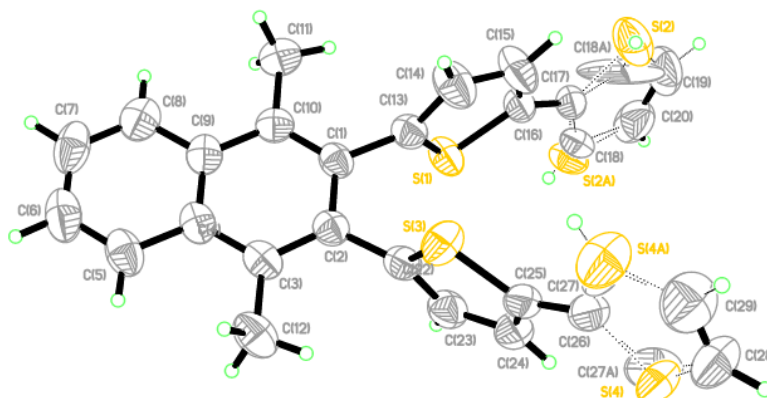


Schemat 54. Synteza 2,3-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1-metylnaftalenu.

Omawiane pochodne naftalenu otrzymałam w postaci żółtych ciał stałych po oczyszczeniu za pomocą chromatografii kolumnowej (silikażel, eluent heksan: octan etylu 15:1 (N1), 20:1 (N2)). Dla 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (zdjęcie 13) udało mi się uzyskać związek w postaci żółtych kryształów odpowiednich do analizy X-ray. Pomiary rentgenowskiej analizy strukturalnej wykonał (rysunek 6) Pan dr hab. prof. UŚ Jan Grzegorz Małecki.

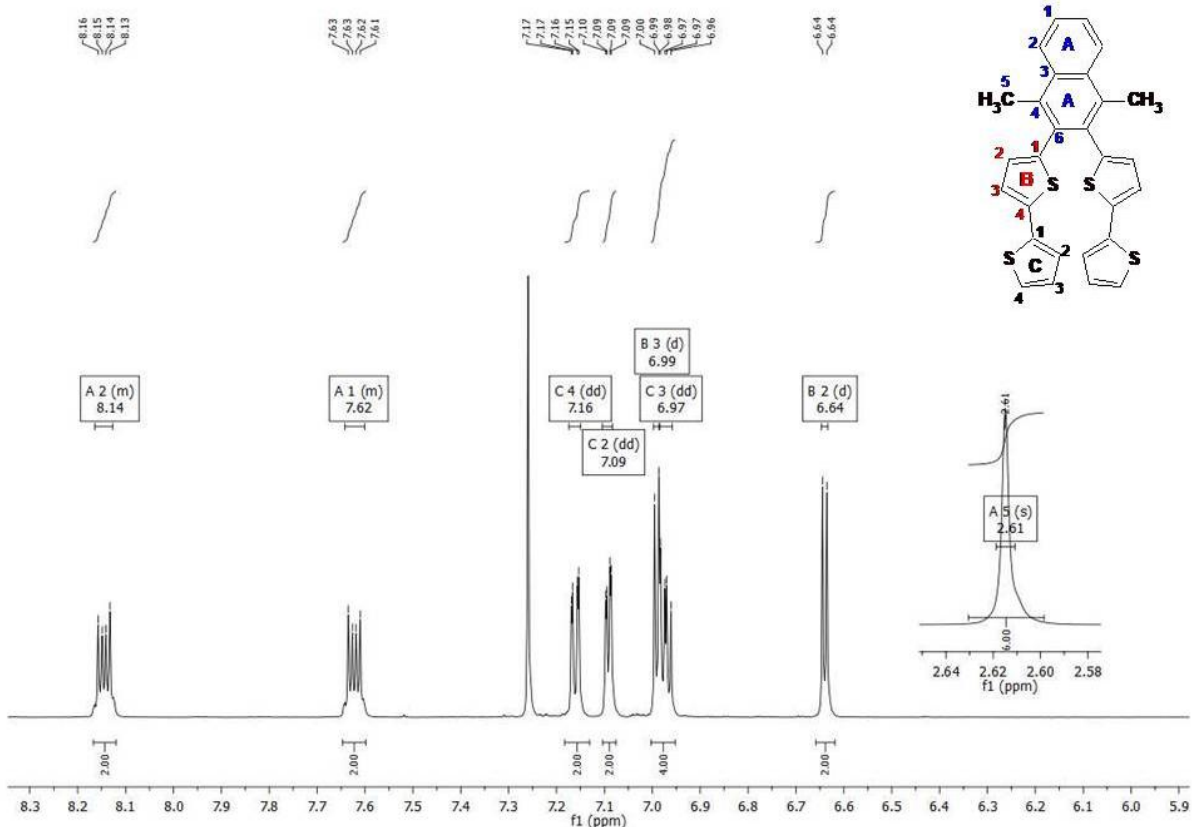


Zdjęcie 13. 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalen (N1) w postaci żółtego ciała stałego.

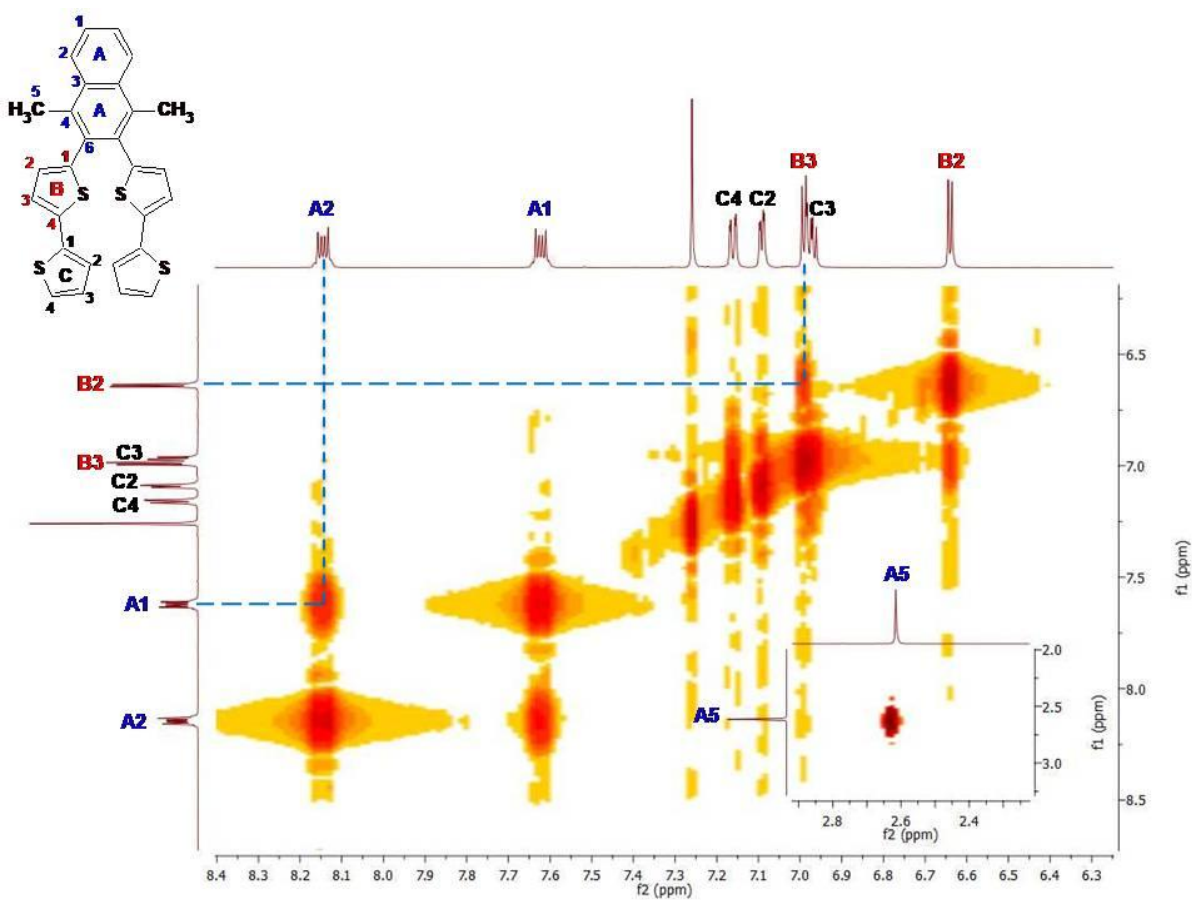


Rysunek 6. Struktura molekularna 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu.

Dodatkowo dla 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu dokonałam szczegółowej interpretacji widm NMR (^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC – widma 11-15) dla pełnego potwierdzenia budowy omawianego związku. Cząsteczka ta wykazuje symetrię dlatego podzieliłam ją na trzy odrębne fragmenty. Literą A zazaczyłam fragment naftalenowy będący rdzeniem cząsteczki (łącznie z podstawnikami metylowymi), jako B oznaczyłam pierścienie tiofenowe położone bliżej pierścienia naftalenowego (łącznie z nim) natomiast zewnętrznym pierścieniom tiofenowym przypisałam literę C. Analizę widm rozpoczęłam od ^1H NMR (widmo 11) oraz ^1H - ^1H COSY (widmo 12). W przypadku rdzenia cząsteczki zaobserwowałam dwa multiplety (pierwszy pochodzący od protonów A1 znajdujący się przy wartości 7.65 – 7.60 ppm oraz drugi pochodzący od protonów A2 występujących przy wartości 8.17 – 8.11 ppm), jak również singlet pochodzący od protonów A5 (grup metylowych) występujący w strefie alifatycznej przy wartości 2.61 ppm. Na widmie ^1H - ^1H COSY (widmo 12) można zauważyć korelacje pomiędzy sygnałami A1-A2, co w sposób jednoznaczny potwierdza zasadność identyfikacji tych sygnałów. Z kolei dla pierścieni tiofenowych położonych bliżej pierścienia naftalenowego (łączyjących się z nim) występują dwa dublety od protonów B2 (przy wartości 6.64 ppm) oraz B3 (przy wartości 6.99 ppm). Co bardzo interesujące na widmie ^1H - ^1H COSY (widmo 12) również można zauważyć korelacje pomiędzy tymi sygnałami (B2-B3). Jeśli chodzi o zewnętrzne pierścienie tiofenowe występują tu trzy sygnały. Pierwszy z nich to dublet dubletów pochodzący od protonów C2 znajdujący się przy wartości 7.09 ppm, drugi to dublet dubletów pochodzący od protonów C3 przy wartości 6.97 ppm natomiast trzeci sygnał również jest dubletem dubletów ale pochodzącym od protonów C4 przy wartości 7.16 ppm.



Widmo 11. ^1H NMR 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (N1).

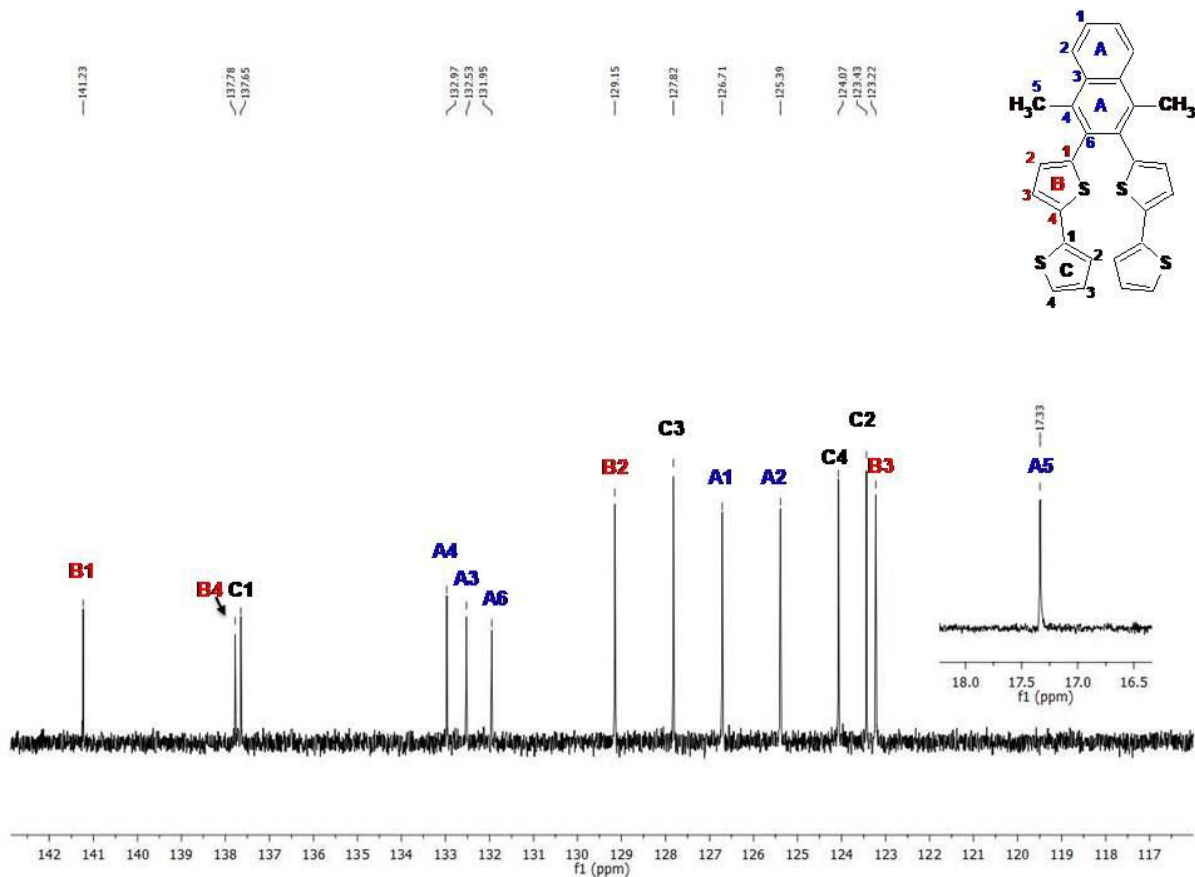


Widmo 12. ^1H - ^1H COSY 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (N1).

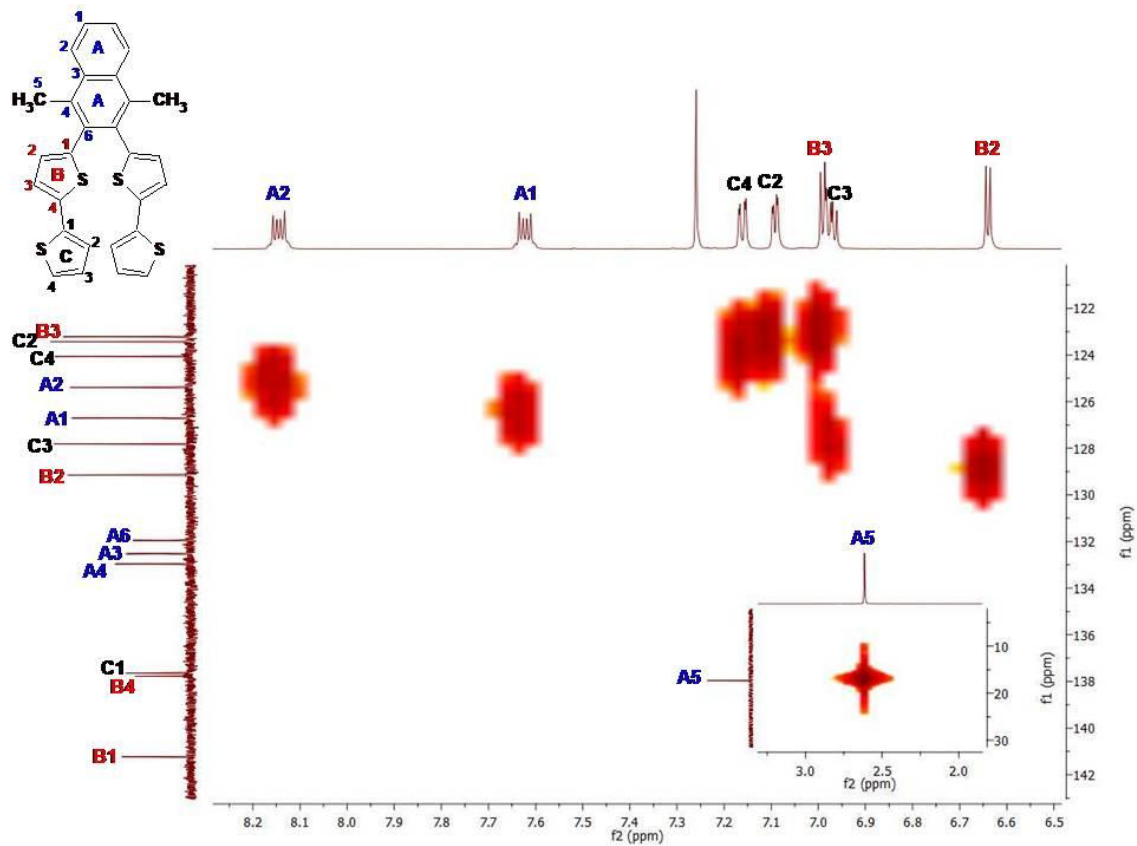
Analizowałam również szczegółowo widma ^{13}C NMR (widmo 13), ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 14) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 15). Na widmie węglowym omawianego związku można zauważyć singlet w obszarze alifatycznym (A5) pochodzący od dwóch grup metylowych oraz szereg sygnałów aromatycznych pochodzących kolejno od rdzenia cząsteczki (A1-A4 i A5), jak również od dwóch podstawników 2,2'-bitiofen-5-yłowych (B1-B4 i C1-C4). Dzięki widmom ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC, które pozwalają określić korelacje pomiędzy atomem wodoru, a związanym z nim bezpośrednio atomem węgla (HMQC) lub zobaczyć korelacje pomiędzy protonami, a atomami węgla oddalonymi nawet o kilka wiązań chemicznych (HMBC) udało mi się przypisać odpowiednim sygnałom (na widmie ^{13}C NMR) odpowiadające im atomy węgla w strukturze związku. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych sygnałów pochodzących od atomów węgla, w tym również wyniki korelacji ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC zaprezentowałam w tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki korelacji widm ^1H - ^{13}C HMQC (A) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (B).

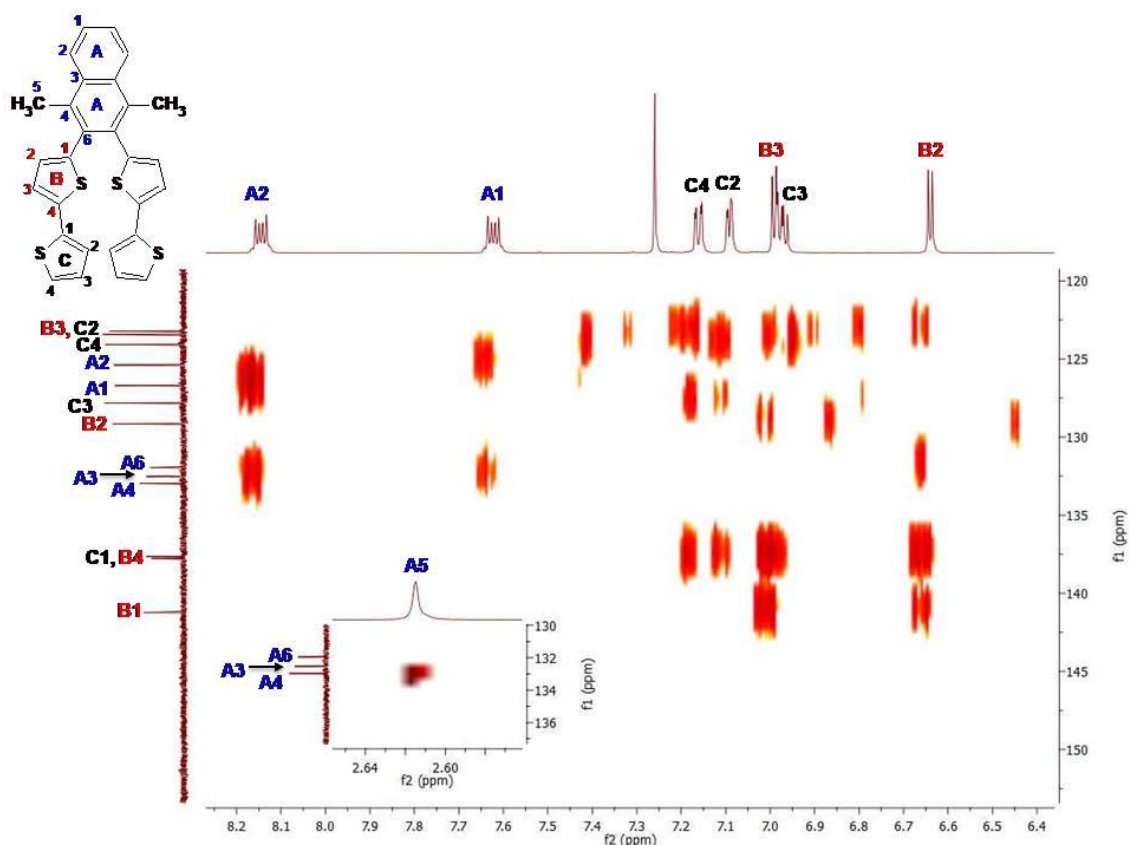
| A | | | B | |
|--------|---|--|--------|---|
| Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | ^1H NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] |
| A1 | 126.71 | 7.65 – 7.60 | A3 | 132.53 |
| A2 | 125.39 | 8.17 – 8.11 | A4 | 132.97 |
| A5 | 17.33 | 2.61 | A6 | 131.95 |
| B2 | 129.15 | 6.64 | B1 | 141.23 |
| B3 | 123.22 | 6.99 | B4 | 137.78 |
| C2 | 123.43 | 7.09 | C1 | 137.65 |
| C3 | 127.82 | 6.97 | | |
| C4 | 124.07 | 7.16 | | |



Widmo 13. ^{13}C NMR 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-1,4-dimetylnaftalenu (N1).

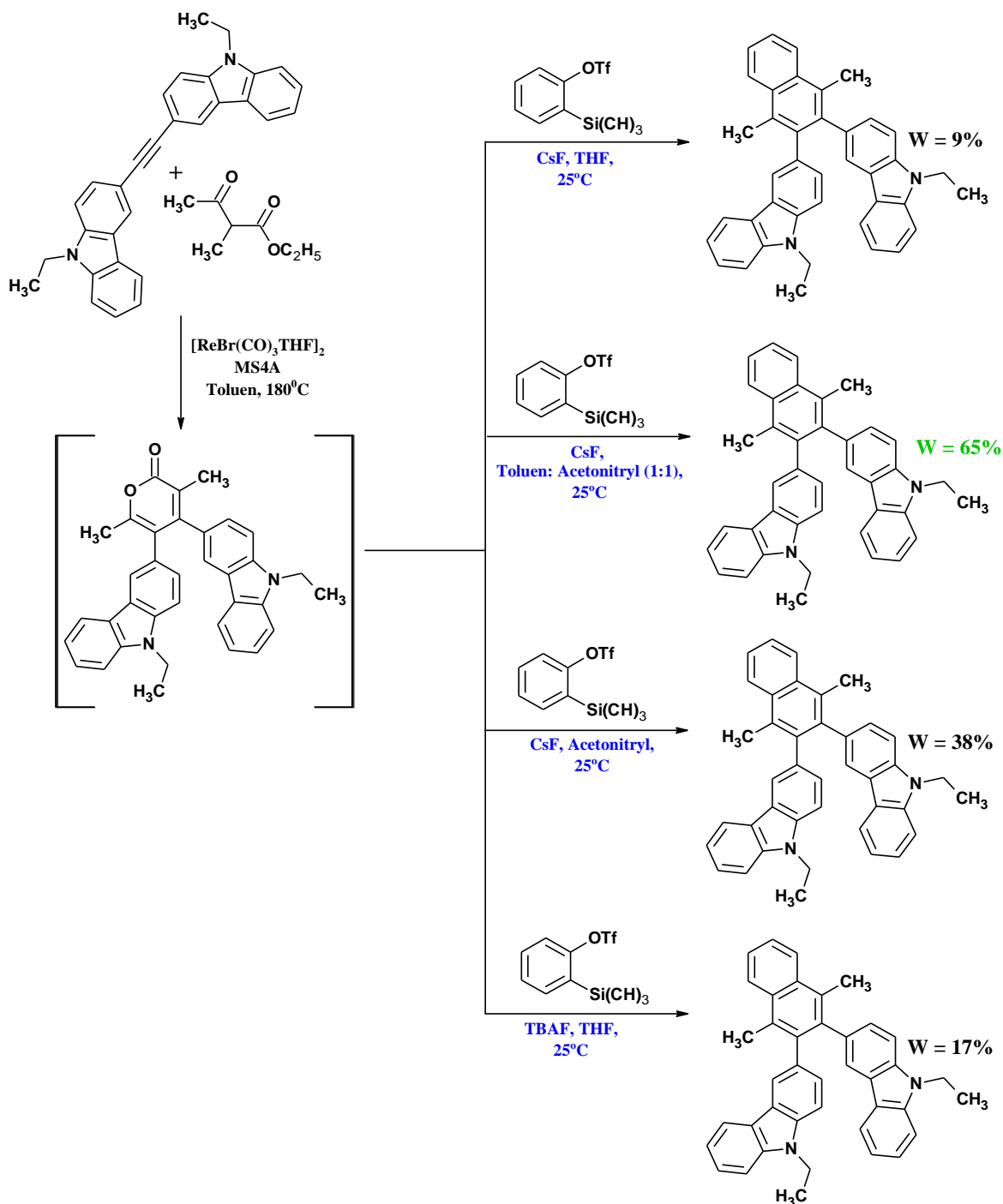


Widmo 14. ^1H - ^{13}C HMQC 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-1,4-dimetylnaftalenu (N1).



Widmo 15. ^1H - ^{13}C HMBC 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (**N1**).

Ostatnim etapem badań w tym wątku była synteza dwóch pochodnych naftalenu z motywami N-etylokarbazol-3-yłowymi, a mianowicie 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (**N3**) oraz 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1-metylnaftalenu (**N4**). W celu uzyskania powyższych związków postanowiłam zastosować sprawdzoną już metodę tandemu reakcji cykloaddycji w wariacie „one-pot”. Dla pochodnej **N3** również wykonałam reakcję z różną szybkością generacji benzynu w środowisku reakcyjnym. Tak jak w przypadku analogicznej pochodnej zawierającej podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe, dla omawianej pochodnej wykonałam cztery syntezy (schemat 55).



Schemat 55. Synteza 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu– generacja benzynu w różnych wariantach.

Pierwszy etap tych syntez polegał na reakcji cykloaddycji β -ketoestru (2-metyloacetylooctanu etylu) do opisanego w poprzednich podrozdziałach 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)acetyleny. I w tym przypadku zastosowałam $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{THF}]_2$ w roli prekursora katalizatora, sproszkowane sita molekularne 4Å oraz toluen jako rozpuszczalnik. Temperatura reakcji również wynosiła 180°C , czas reakcji 48h. Po upływie zadanego czasu z reakcji usunęłam rozpuszczalnik za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Następnie aby

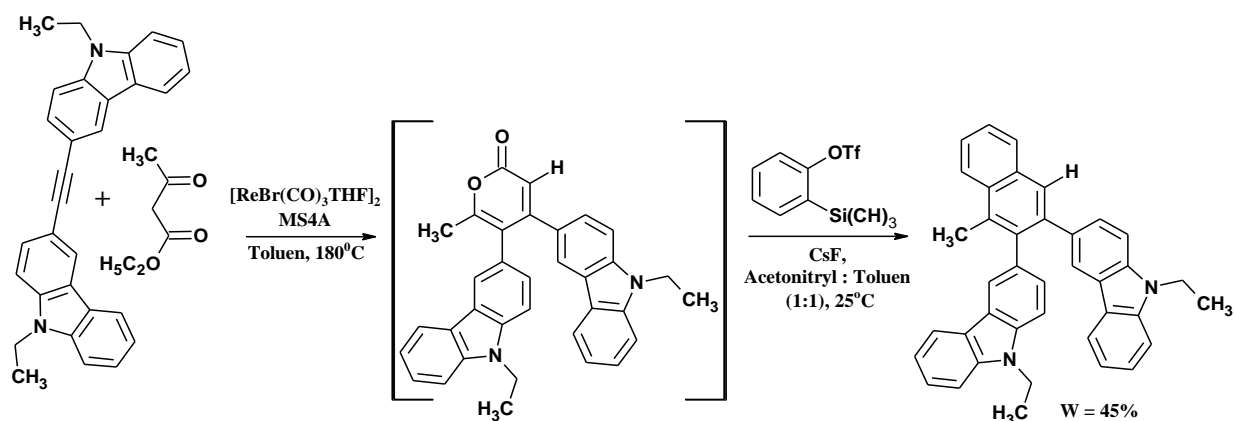
rozpocząć reakcję Dielsa - Aldera z ekstruzją CO₂ do poszczególnych mieszanin reakcyjnych dodałam trifluorometanosulfonian 2-(trimetylosililo)fenylu wraz z CsF lub TBAF (jony fluorkowe są niezbędna do generowania benzynu) oraz rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników (tabela 6).

Tabela 6. Generacja benzynu w różnych środowiskach reakcyjnych.

| Procedura* | Nazwa |
|-------------------------------------|-------------------------|
| | N3 (Wydajność %) |
| CsF w THF | 9 |
| CsF w toluenie – acetonitrilu (1:1) | 65 |
| CsF w acetonitrilu | 38 |
| TBAF w THF | 17 |

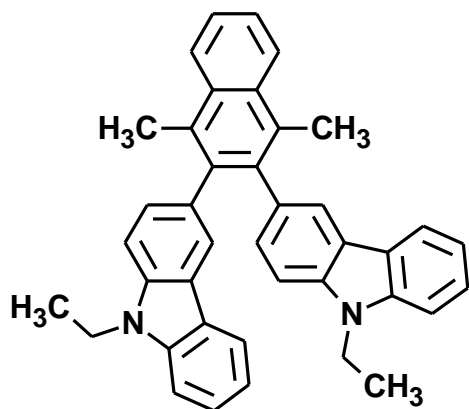
*Czas reakcji : 1h do 48 h, temperatura prowadzonych syntez: 25°C, proporcje molowe reagentów 0.60:0.50:0.75 mmol (alkin : betaketoester : prekursor benzynu), objętości rozpuszczalników V = 2ml

Dla syntezy 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (**N3**) (zdjęcie 14) układ wykorzystujący CsF w toluenie i acetonitrilu okazał się być najlepszy. Dlatego również 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1-metylnaftalen (**N4**) otrzymałam stosując najbardziej wydajną procedurę opracowaną dla związku oznaczonego jako **N3** (schemat 56).



Schemat 56. Synteza 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1-metylnaftalenu.

Jak widać zmiana alkinu nie wymaga zmiany gdy chodzi o sposób generacji benzynu *in situ* w środowisku reakcyjnym. Omawiane produkty reakcji otrzymałam w postaci beżowych ciał stałych, po oczyszczeniu za pomocą chromatografii kolumnowej (silikażel, eluent heksan: toluen 1:1 (**N3**), 1:1 (**N4**)).



Zdjęcie 14. 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1,4-dimetylnaftalen (**N3**) w postaci beżowego ciała stałego.

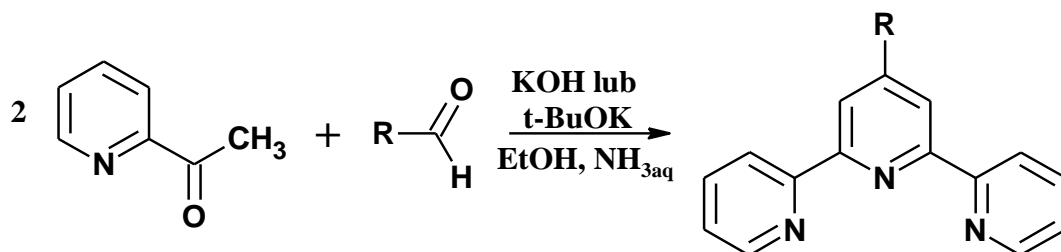
Wartym podkreślenia jest fakt, iż przedstawione badania dla 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu (**N0**) oraz 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (**N1**) zostały szczegółowo opisane w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Optical Materials* [283], którego jestem współautorką. Ponadto wszystkie otrzymane pochodne naftalenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi oraz N-etylokarbazol-3-yłowymi zostały opisane w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Journal of Luminescence* [284], którego również jestem współautorką. Przeprowadzone badania były fragmentem dwóch projektów naukowych finansowanych przez NCN („Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach”, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309) i NCBiR („Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł reny i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”, Nr grantu: PBS2/A5/40/2014).

Reakcja cykloaddycji [4+2] generowanego *in situ* benzynu do pochodnych 2-piranonu otwiera nowe możliwości w syntezie związków aromatycznych. Jej ogromną zaletą są łagodne warunki prowadzenia reakcji (temperatura pokojowa), jak również możliwość różnej szybkości generacji benzynu. Dzięki modyfikacji pozwalającej na zmianę szybkości wytwarzania benzynu można w łatwy sposób dobierać warunki reakcji w zależności od związków które chcemy otrzymać. Dodatkowo możliwość zastosowania szerokiej gamy alkinów jak również β -ketoestrów (w reakcji tworzenia 2-piranonu) pozwala na wprowadzanie do struktury cząsteczki ciekawych (z punktu widzenia organicznej elektroniki) podstawników.

3.2.4. Synteza pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny w reakcjach kondensacji

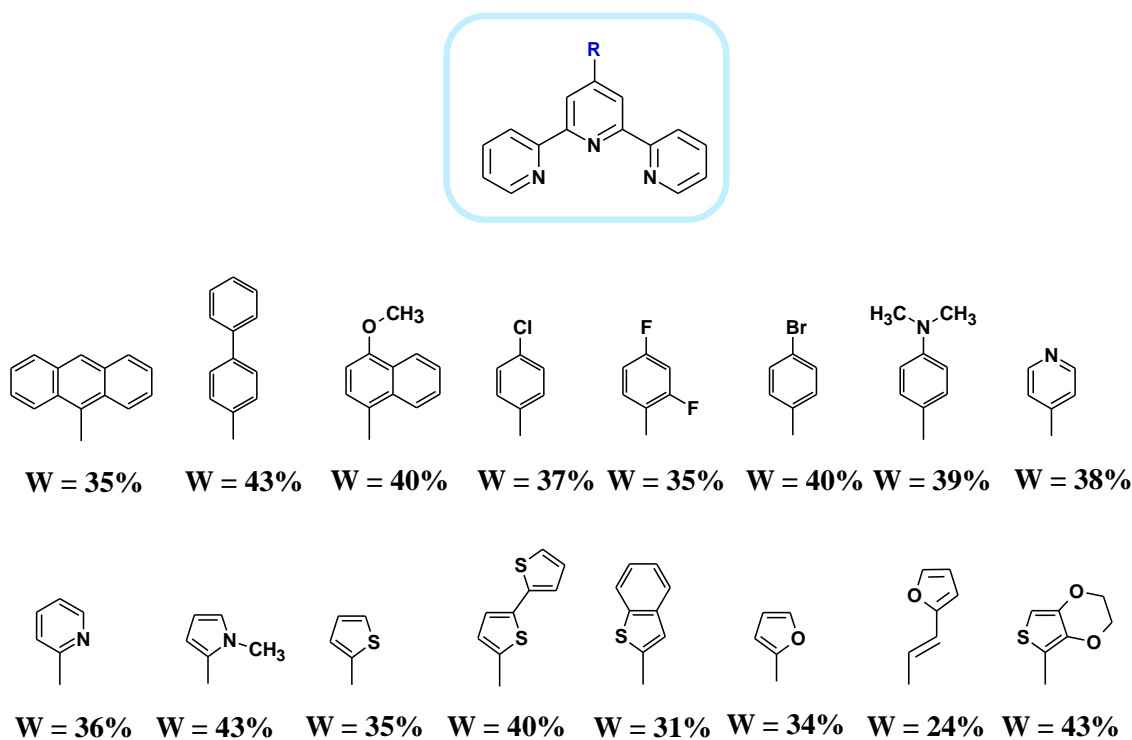
Synteza pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny cieszy się w literaturze niezwykle dużym zainteresowaniem [191-215]. Wynika to oczywiście ze znaczenia tego liganda i jego pochodnych dla różnych obszarów chemii - nie tylko chemii koordynacyjnej. Dlatego trudno wymienić nawet część doniesień literaturowych dotyczących otrzymywania tego typu związków. W mojej dysertacji zdecydowałam się na wybór pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny modyfikowanych w centralnym pierścieniu pirydynowym. Wobec powyższego wśród metod otrzymywania tej grupy ligandów terpirydynowych opisanych w literaturze na szczególną uwagę zasługuje reakcja kondensacji. Jest to - wg mnie - najprostszy sposób spośród znanych metod syntezy pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny zawierających podstawniki w centralnym pierścieniu pirydynowym ponieważ reakcja ta zachodzi pomiędzy 2-acetylopirydyną, a wybranym aldehydem. Pozwala to na łatwą modyfikację centralnego pierścienia pirydynowego - wiele aldehydów jest bowiem handlowo dostępnych lub można je łatwo otrzymać. Nie mniej jednak warunki reakcji kondensacji proponowane w literaturze różnią się pod względem zastosowanego czasu, temperatury, jak również wykorzystanego rozpuszczalnika, a nawet zasady [191-215]. Wynika to głównie z różnorodności struktur i właściwości aldehydów użytych do tych reakcji.

Badania w tym wątku rozpoczęłam od syntezy 16 pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny (T1-T16) w reakcji kondensacji 2-acetylopirydyny z wybranymi aldehydami (aromatycznymi i heteroaromatycznymi, typu R-CHO (R = aryl lub heteroaryl)). W celu przebadania szerokiego spektrum właściwości omawianych związków do syntez wybrałam aldehydy zróżnicowane pod względem budowy. Reakcje tę przeprowadziłam w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej, stosując etanol jako rozpuszczalnik, KOH lub *tert*-butanolan jako zasadę oraz amoniak jako źródło atomu azotu do utworzenia centralnego pierścienia pirydynowego (schemat 57).

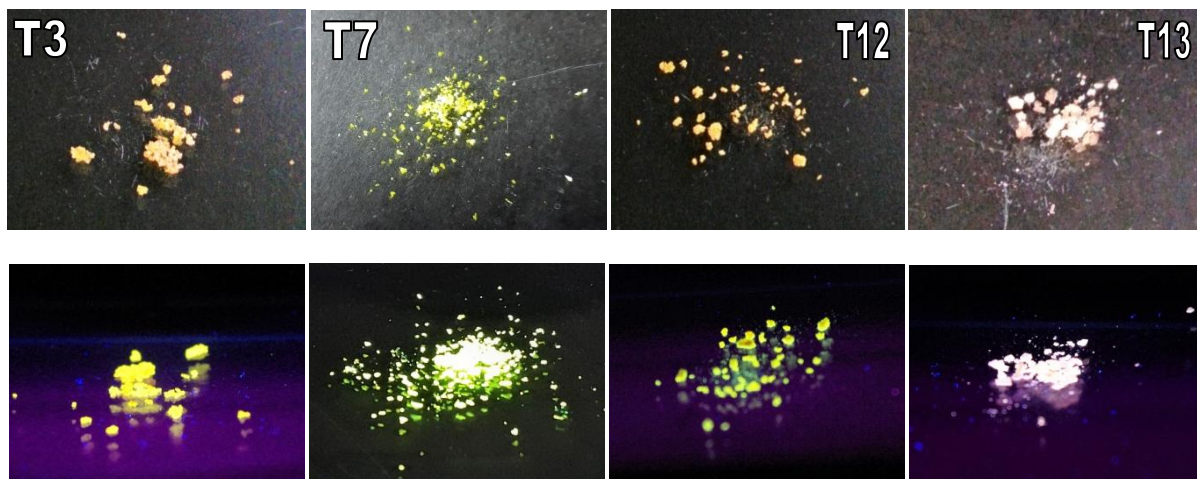


Schemat 57. Reakcja kondensacji 2-acetylopirydyny z aldehydami typu Ar/Hetar-CHO prowadząca do otrzymania pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny zawierających podstawniki Ar/Hetar w pozycji 4' w centralnym pierścieniu pirydynowym.

Czas reakcji wynosił 24h, po czym otrzymane osady odsączałam na lejku ze spiekim G4. Wszystkie zanieczyszczenia rozpuszczalne w wodzie odmyłam przemywając osady na lejku ze spiekim dużą ilością wody. Początkowo otrzymane osady przemywałam również niewielką ilością etanolu aby zminimalizować ilość zanieczyszczeń (tj. resztek wody oraz nieprzereagowanych substratów) w otrzymanych ciałach stałych. W dalszym etapie badań zabiegu tego zaniechałam ze względu na duże straty produktów finalnych, wynikające z rozpuszczalności otrzymanych pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyn w etanolu. Zaplanowane związki otrzymałam w postaci ciał stałych, po rekrytalizacji w układzie chloroform : metanol (1:1) lub w etanolu. Wszystkie zsyntezowane pochodne wraz z wydajnościami zaprezentowałam na rysunku 7, poniżej.

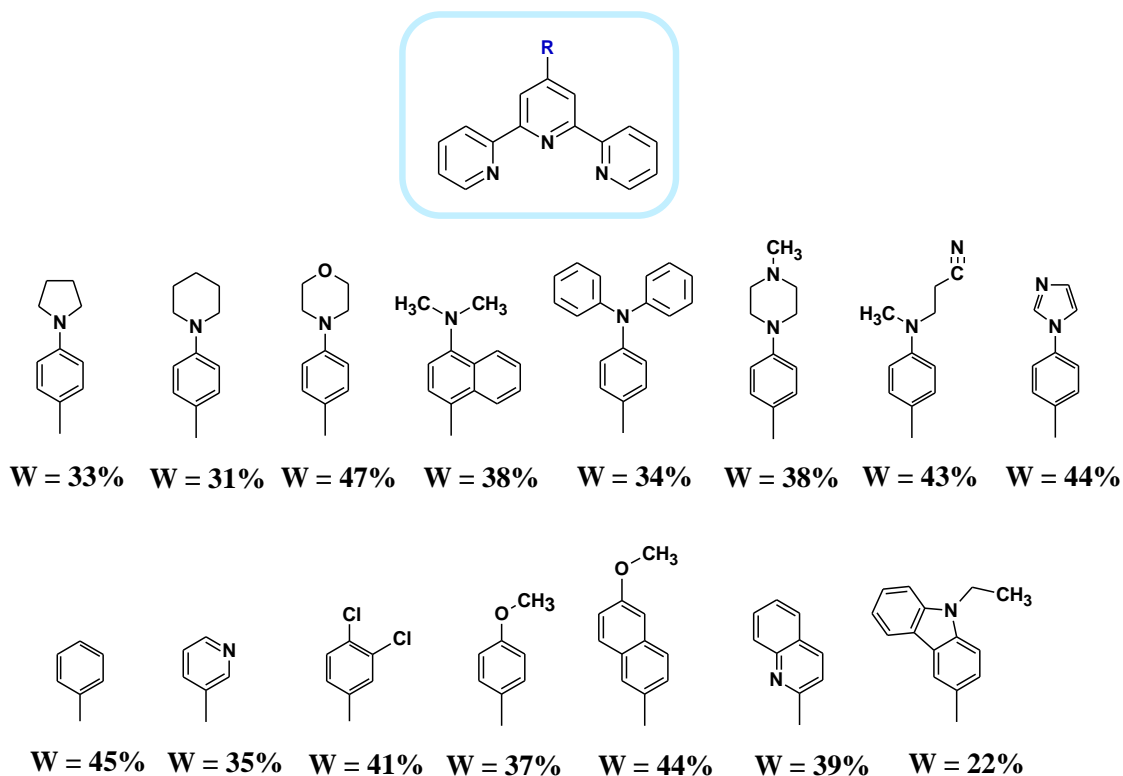


Rysunek 7. Otrzymane pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny wraz z wydajnościami.

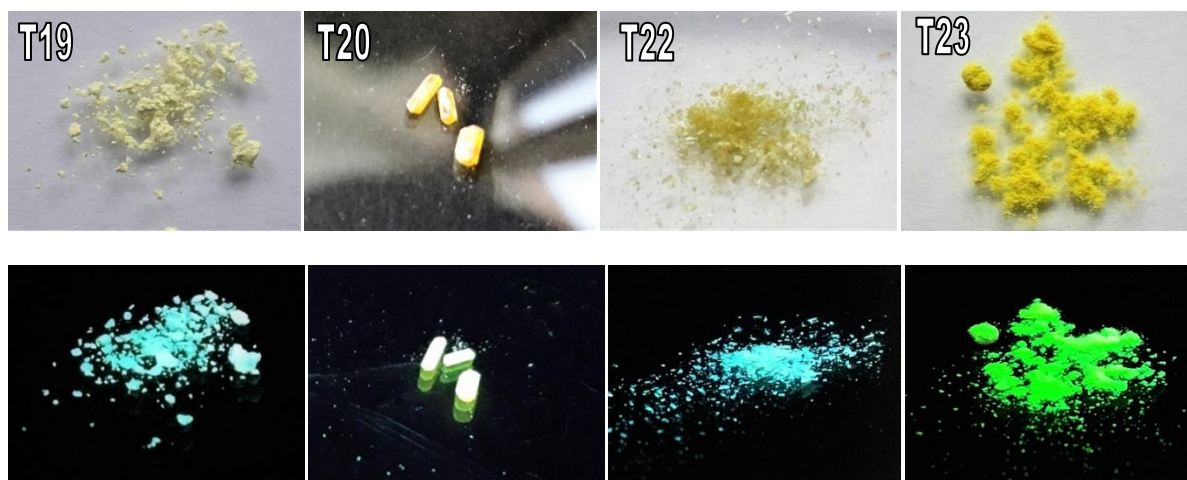


Zdjęcie 15. Przykładowe pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny (4'-(4-N,N-dimetyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna **T7**, 4'-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna **T12**, 4'-(benzo[b]tiofen-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna **T13**, 4'-(4-metoksynaftalen-1-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna **T3**) w świetle widzialnym oraz podczas wzbudzenia lampą o długości fali 366 nm.

Co ciekawe, w przypadku użycia heteroaromatycznych aldehydów zawierających w swej strukturze podstawniki o dużej π -nadmiarowości, takie jak tiofen-2-yl, 2,2'-bitiofen-5-yl, furan-2-yl, benzo[b]tiofen-2-yl, a także 3,4-(etylenodioksy)tiofen-2-yl, bardziej korzystne okazało się zastosowanie w roli zasady tert-butanolanu potasu (wyższa wydajność reakcji). Sukces syntetyczny w odniesieniu do pierwszej grupy związków skłonił mnie do otrzymania kolejnych 15 pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny stanowiących uzupełnienie gamy wcześniej zsyntezowanych związków. W kolejnym etapie badań przeprowadziłam reakcje kondensacji 2-acetylopirydyny z wybranymi aldehydami - głównie pochodnymi benzaldehydu, zawierającymi między innymi podstawniki N-donorowe. Syntezę wykonałam przy zastosowaniu KOH jako zasady, etanolu w roli medium reakcyjnego oraz amoniaku. Reakcje prowadziłam w temperaturze pokojowej, w czasie 24h. Otrzymane osady odsączałam, przemywałam wodą oraz krystalizowałam jak uprzednio w układzie chloroform : metanol (1:1) lub w etanolu. W wyniku prowadzonych syntez otrzymałam zaprezentowane poniżej związki (rysunek 8).



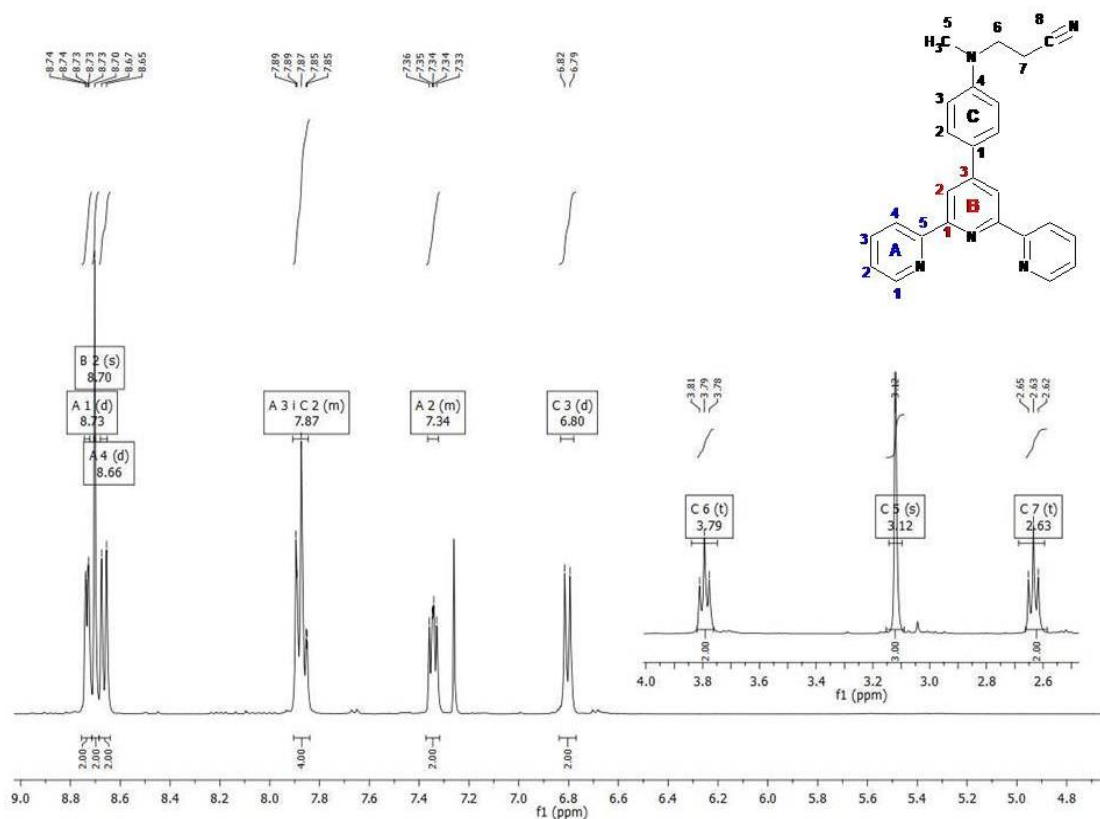
Rysunek 8. Otrzymane pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny wraz z wydajnościami.



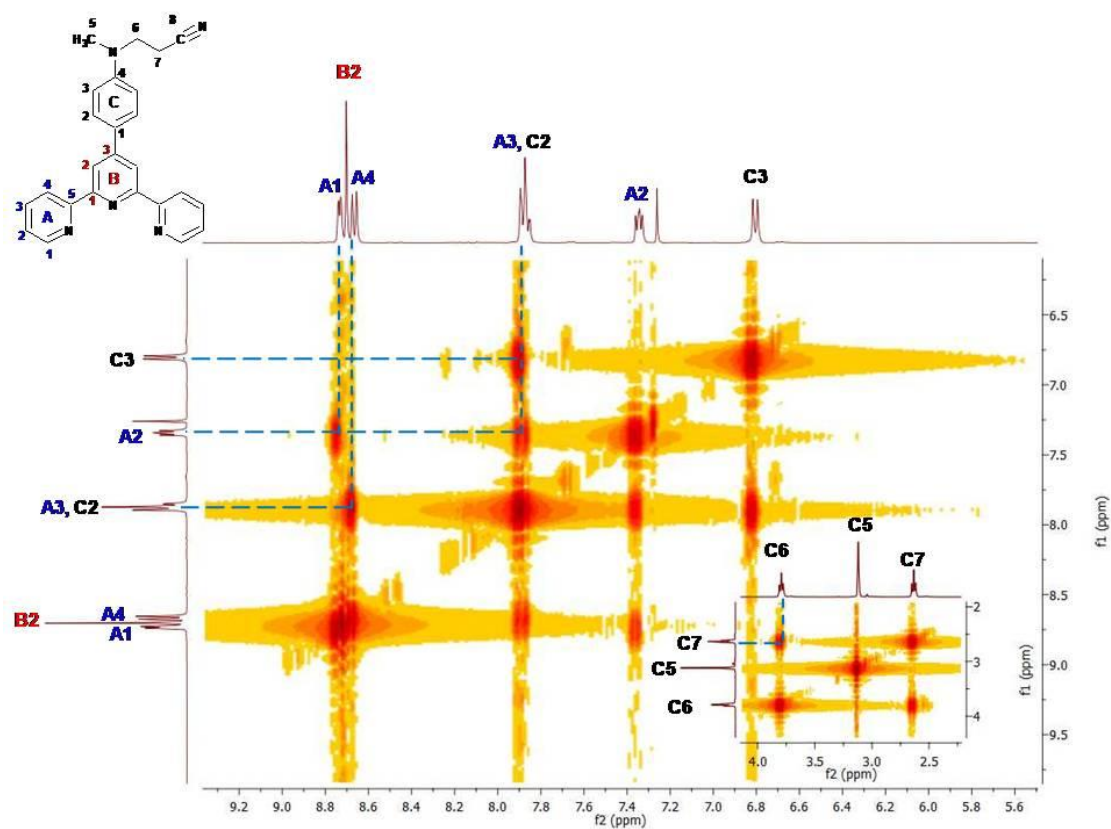
Zdjęcie 16. Przykładowe pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny (4'-(4-morfolin-4-yl)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna **T19**, 4'-(4-N,N-difenyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna **T20**, 4'-(4-(4-metylopiperazyno)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna **T22**, 4'-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna **T23**) w świetle widzialnym oraz podczas wzbudzenia lampą o długości fali 366 nm.

Dla wybranej pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny (tj. 4'-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny **T23**) przeprowadziłam szczegółową analizę widm NMR (^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C CHMBC – widma 16-20) w celu lepszego

potwierdzenia budowy otrzymanego związku. Jak można zauważyć związek ten wykazuje symetrię. Wobec tego faktu przedstawioną strukturę związku podzieliłam na trzy fragmenty oznaczone kolejno A, B, C (boczne pierścienie pirydynowe – A, centralny pierścień pirydynowy – B, podstawnik 4-[(2-cyjanoetylo)metyloamino]fenyłowy – C). Interpretację widm rozpocząłam od ^1H NMR (widmo 16) oraz ^1H - ^1H COSY (widmo 17), gdzie w przypadku bocznych pierścieni pirydynowych (A) zaobserwowałam: dublet (przy wartości 8.73 ppm) pochodzący od protonów A1, multiplet (przy wartości 7.37 – 7.32 ppm) pochodzący od protonów A2, multiplet (przy wartości 7.91 – 7.84 ppm) pochodzący od protonów A3, a także dublet (przy wartości 8.66 ppm) pochodzący od protonów A4. Co należy podkreślić multiplet przy wartości 7.91 – 7.84 ppm jest wynikiem nałożenia się sygnałów od protonów pochodzących od A3 oraz C2. Ciekawym jest fakt, iż na widmie ^1H - ^1H COSY (widmo 17) można zauważyć korelacje pomiędzy sygnałami pochodzącymi od protonów A1-A2, A2-A3, a także A3-A4, co potwierdza korelacje między protonami w całym pierścieniu A. W przypadku centralnego pierścienia będącego rdzeniem cząsteczki (B) zauważyłam pojedynczy singlet (przy wartości 8.70 ppm) pochodzący od protonów B2. Analizując podstawnik 4-[(2-cyjanoetylo)metyloamino]fenyłowy (C) stwierdziłam obecność pięciu sygnałów: wspomnianego wcześniej multipletu (przy wartości 7.91 – 7.84 ppm) pochodzącego od protonów C2 (jak również od A3), dubletu (przy wartości 6.80 ppm) pochodzącego od protonów C3, singletu (przy wartości 3.12 ppm) pochodzącego od protonów C5, tripletu (przy wartości 3.79 ppm) pochodzącego od protonów C6, oraz tripletu (przy wartości 2.63 ppm) pochodzącego od protonów C7. Podobnie jak wcześniej widmo COSY (widmo 17) potwierdza korelację pomiędzy sygnałami od protonów C2-C3 i C6-C7.



Widmo 16. ¹H NMR 4'-[4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6,2''-terpirydyny (T23).

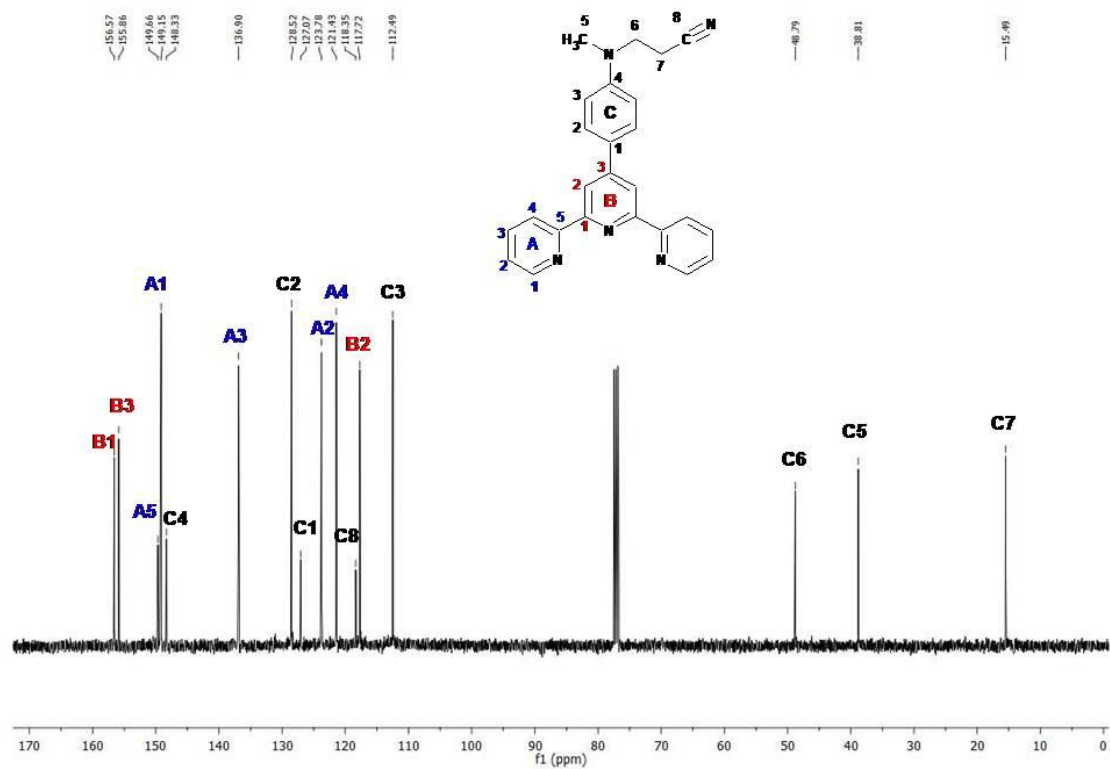


Widmo 17. ¹H-¹H COSY 4'-[4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6,2''-terpirydyny (T23).

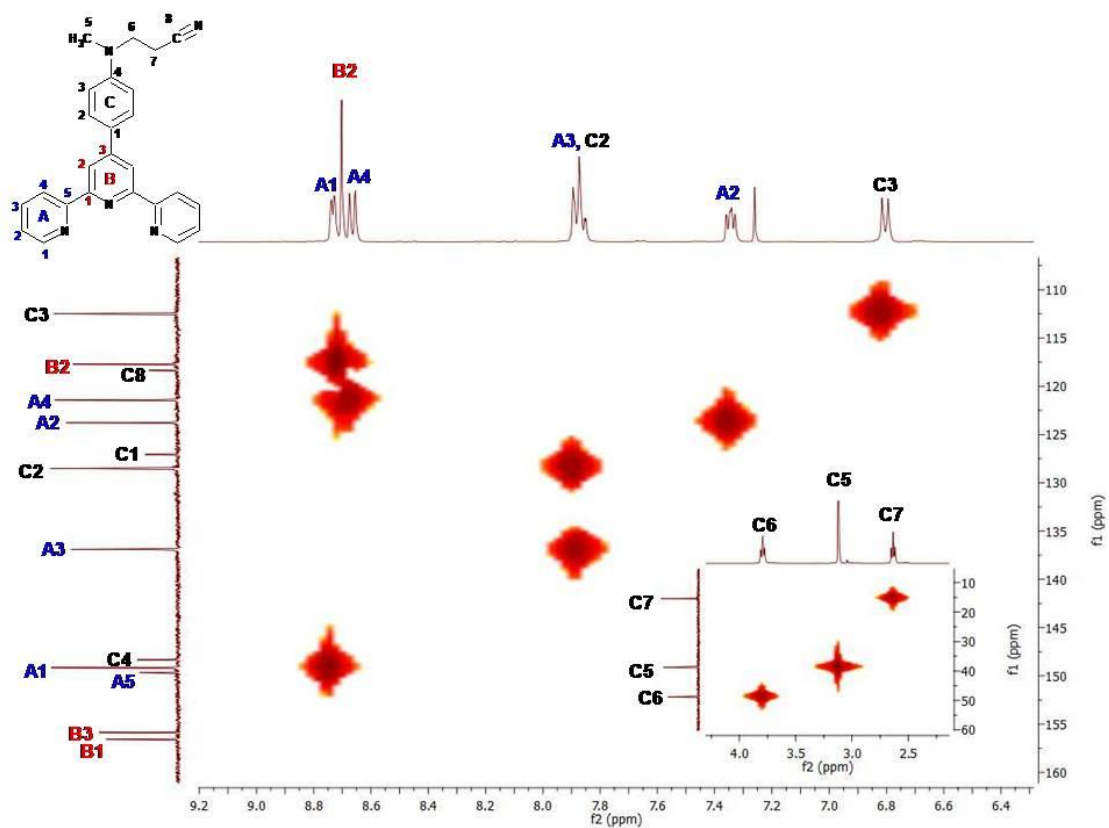
W kolejnym etapie analizy widm NMR **T23** skupiłam się na widmach ^{13}C NMR (widmo 18), ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 19) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 20). W pierwszej kolejności analizie poddałam widmo ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 19). Pozwala ono na określenie korelacji atomów wodoru (protonów) z bezpośrednio związanymi z nimi atomami węgla. Otrzymane wyniki korelacji umieściłam w tabeli 7. Następnie interpretowałam widmo ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 20). Obrazuje ono oddziaływanie pomiędzy atomami wodoru (protonami), a atomami węgla oddalonymi nawet o 3 lub więcej wiązań chemicznych. Wyniki uzyskanych korelacji umieściłam w tabeli 7. Dzięki analizie widm korelacyjnych (^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC) interpretacja sygnałów uzyskanych na widmie ^{13}C NMR (widmo 18) staje się łatwiejsza. W przypadku tego widma możemy zaobserwować trzy sygnały pochodzące od alifatycznych atomów węgla (C5, C6, C7) oraz szereg sygnałów pochodzących od aromatycznych atomów węgla znajdujących się w pierścieniach pirydynowych (A1-A4 i B1-B3), a także w podstawniku 4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylowym (C1-C4). Dokładne wartości przesunięć chemicznych dla sygnałów od atomów węgla umieściłam w tabeli 7. Co ciekawe w przypadku atomu węgla (C8) pochodzącego z grupy nitrylowej ($-\text{C}\equiv\text{N}$) możemy zaobserwować korelacje (na widmie ^1H - ^{13}C HMBC) pomiędzy tripletem pochodzącym od protonów C6 (przy wartości 3.79 ppm), tripletem C7 (przy wartości 2.63 ppm), a sygnałem pochodzącym od atomu węgla przy wartości 118.35 ppm. Korelacja ta pozwala na jednoznaczne zinterpretowanie sygnału pochodzącego od atomu węgla C8.

Tabela 7. Wyniki korelacji widm ^1H - ^{13}C HMQC (A) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (B).

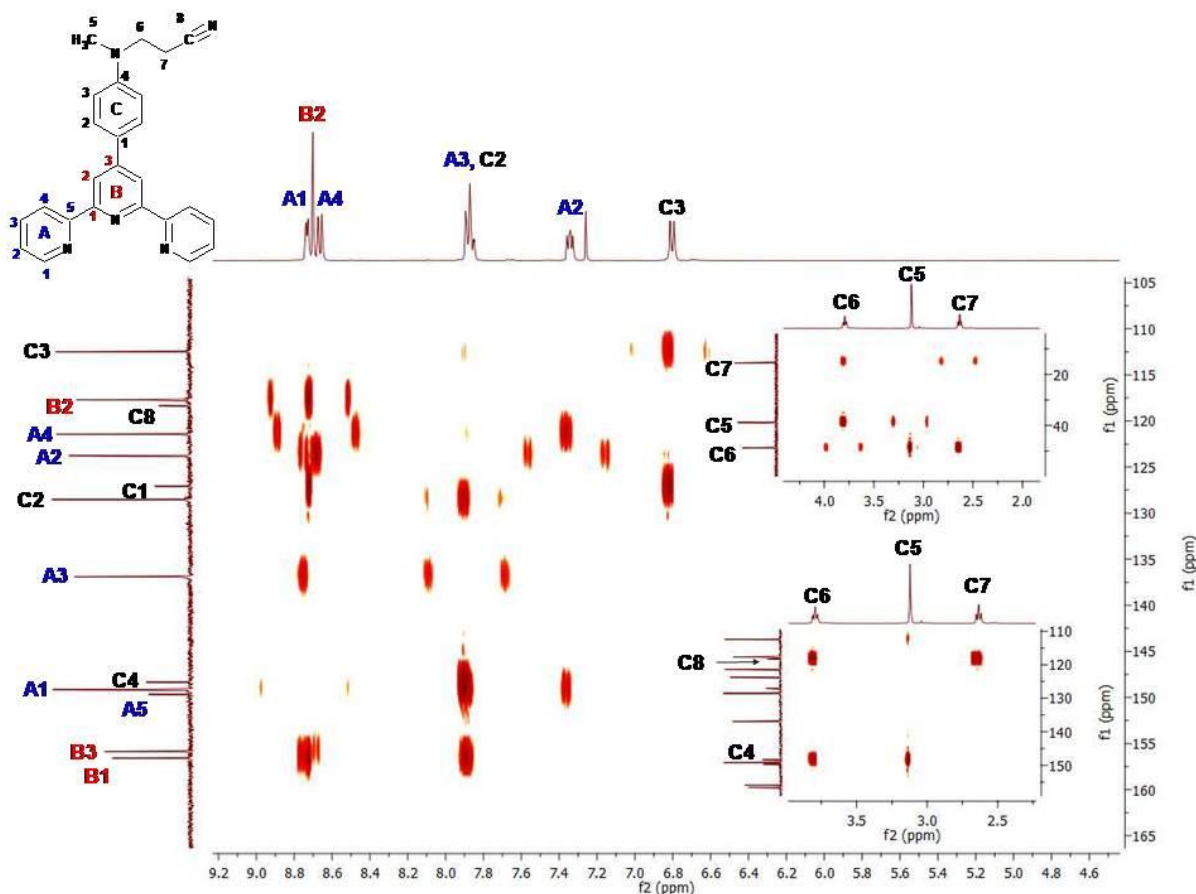
| A | | | B | |
|--------|--|---|--------|--|
| Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | ^1H NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] |
| A1 | 149.15 | 8.73 | A5 | 149.66 |
| A2 | 123.78 | 7.37 – 7.32 | B1 | 156.57 |
| A3 | 136.90 | 7.91 – 7.84 | B3 | 155.86 |
| A4 | 121.43 | 8.66 | C1 | 127.07 |
| B2 | 117.72 | 8.70 | C4 | 148.33 |
| C2 | 128.52 | 7.91 – 7.84 | C8 | 118.35 |
| C3 | 112.49 | 6.80 | | |
| C5 | 38.81 | 3.12 | | |
| C6 | 48.79 | 3.79 | | |
| C7 | 15.49 | 2.63 | | |



Widmo 18. ^{13}C NMR 4'-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny (**T23**).



Widmo 19. ^1H - ^{13}C HMQC 4'-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny (**T23**).



Widmo 2D. ^1H - ^{13}C HMBC 4'-((2-cyanoetylo)metyloamino)fenylo)-2,2':6,2''-terpirydyny (T23).

Wartym podkreślenia jest fakt, iż przedstawione wyniki badań dla pierwszej grupy 16 pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny zostały szczegółowo opisane w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Organic and Biomolecular Chemistry* [285], którego jestem współautorką. Ponadto wszystkie otrzymane związki zostały wykorzystane w równolegle prowadzonych badaniach pod kierunkiem Pani Profesor Barbary Machury nad związkami kompleksowymi renu, platyny, złota i miedzi. Wyniki tych badań zostały opisane w artykułach (których również jestem współautorką) opublikowanych w następujących czasopismach *Dalton Transactions* [286,287], *RSC Advance* [288], *ChemistrySelect* [289], *CrystEngComm* [290]. Przeprowadzone badania były fragmentem projektu naukowego pod tytułem: „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”, Nr grantu: PBS2/A5/40/2014 (finansowanego przez NCBiR).

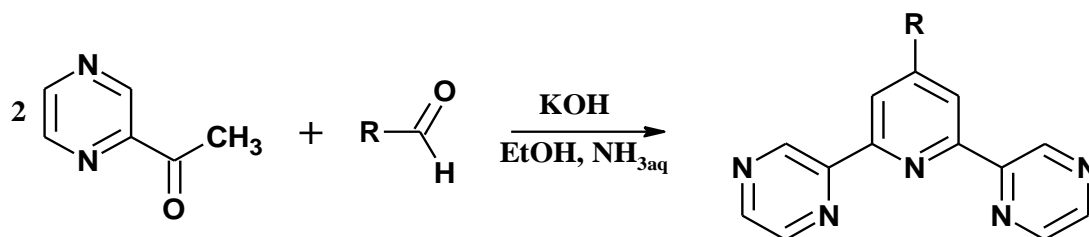
Wyniki moich badań pokazują, iż reakcja kondensacji 2-acetylopirydyny z aldehydami stwarza ogromne możliwości w syntezie pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny, w których centralny pierścień zawiera podstawnik w pozycji 4' w postaci grupy R pochodzącej z aldehydu typu R-CHO. Szeroki wybór dostępnych handlowo aromatycznych i

heteroaromatycznych aldehydów umożliwia syntezę związków zróżnicowanych pod względem budowy, a tym samym właściwości. Ponadto zdecydowaną zaletą omawianej reakcji kondensacji jest możliwość prowadzenia syntezy w dużej skali ze względu na łagodne warunki reakcji (tj. temperatura pokojowa), a także proste metody wydzielenia i oczyszczania produktów finalnych.

3.2.5. Synteza pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny w reakcjach kondensacji

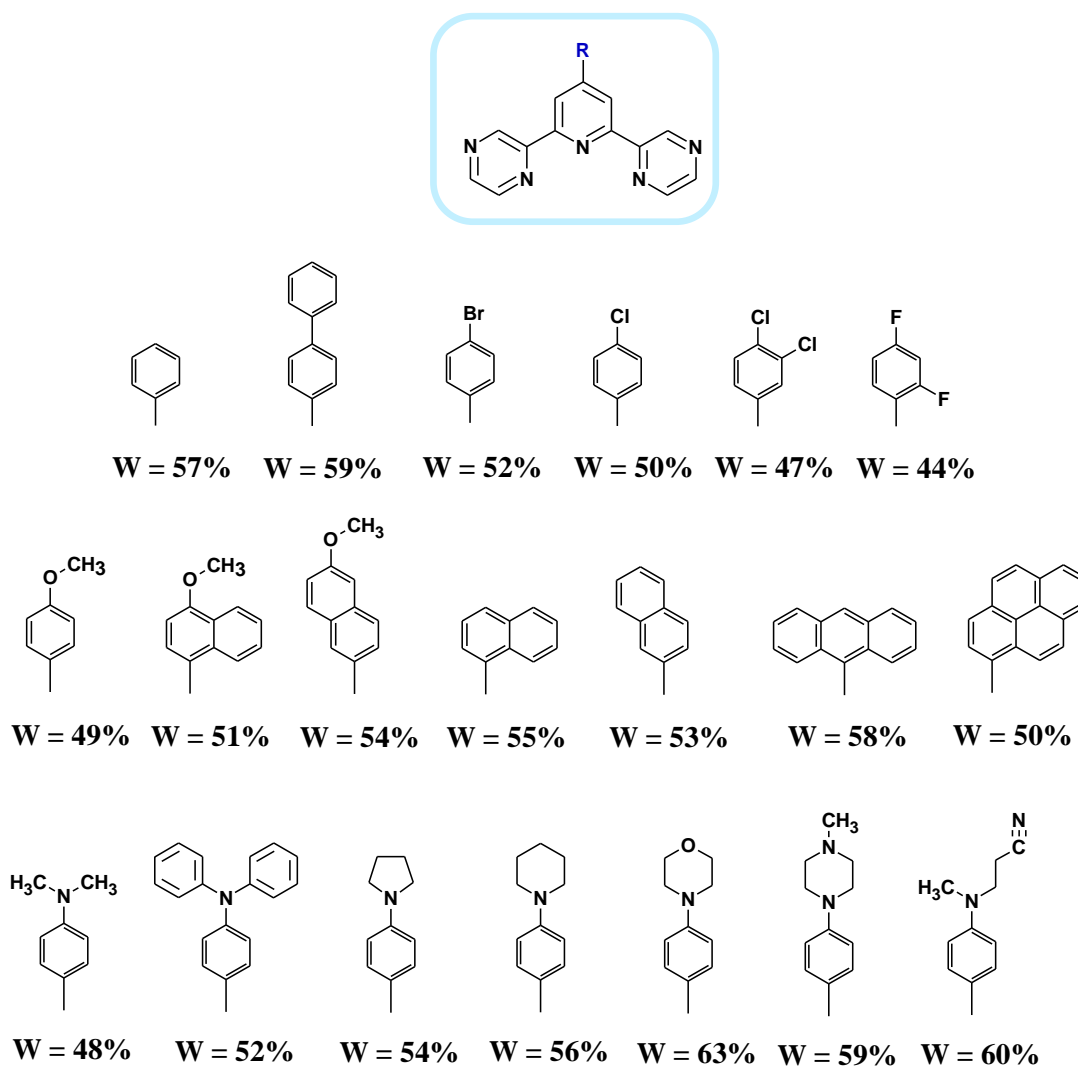
Ostatni realizowany przeze mnie wątek w ramach niniejszej pracy dotyczył badań nad pochodnymi 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Pochodne tego typu są jak dotąd opisane w literaturze w niewielkim stopniu [229-242]. Jednakże w ostatnich latach obserwujemy wzrost zainteresowania wyżej wymienionymi związkami, w szczególności w aspekcie syntezy związków kompleksowych metali, najczęściej bloku d, takich jak: kobalt [234,237,240] lub miedź [235]. Szczegółowy przegląd literatury dotyczący metod syntezy pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny wykazał, iż wiodącą metodą syntezy omawianych związków jest reakcja kondensacji 2-acetylpirazyny z aldehydami [229-239].

Pracę badawczą w tym wątku rozpoczęłam od syntezy pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny z motywami aromatycznymi obecnymi w pozycji 4, w centranym pierścieniu pirydynowym. W tym celu przeprowadziłam reakcję kondensacji 2-acetylpirazyny z wybranymi aldehydami (w stosunku 20 mmoli ketonu do 10 mmoli aldehydu) (schemat 58). W przeciwieństwie do metod opisanych w literaturze jako medium reakcyjne zastosowałam rzadziej spotykany etanol. Polecany przez literaturę metanol jest silną trucizną, a praca z nim może powodować szkodliwe dla organizmu skutki (w tym ślepotę lub śmierć w przypadku spożycia lub wdychania jego dużej ilości). Dodatkowo aby zwiększyć rozpuszczalność stosowanych substratów (aldehydów) stosowałam nadmiar etanolu. W roli zasady zastosowałam KOH dodawane w postaci pastylek, natomiast za czynnik zamykający środkowy pierścień pirydynowy posłużył 25% roztwór $\text{NH}_{3\text{aq}}$.



Schemat 58. Reakcja kondensacji 2-acetylpirazyny z aldehydami prowadząca do otrzymania pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny.

Amoniakowi stosowałam lekki nadmiar w stosunku do procedur literaturowych, co skutkowało wzrostem wydajności o kilka procent. Reakcje prowadziłam w temperaturze pokojowej przez 24h. Po zadany czasie otrzymane osady przesączałam na lejku ze spiekem G4 oraz intensywnie przemywałam wodą w celu usunięcia resztek zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie. Produkty reakcji otrzymałam w postaci ciał stałych - po rekrystalizacji w toluenie. Otrzymane związki wraz z wydajnościami zaprezentowałam na poniższym rysunku 9.

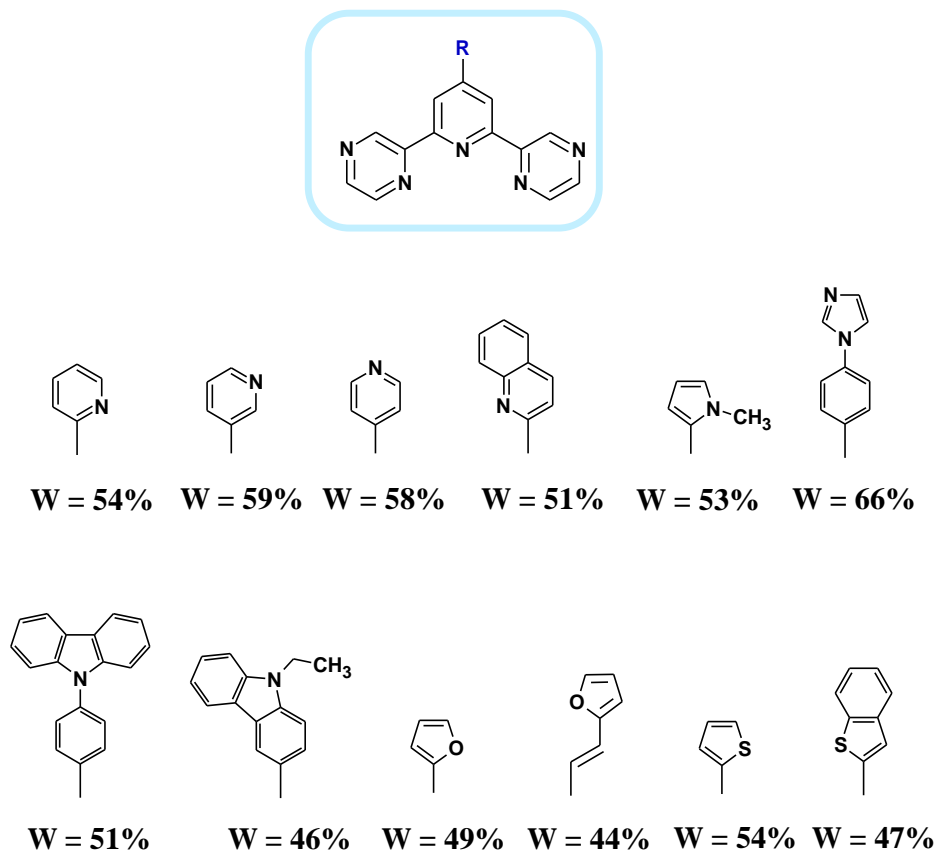


Rysunek 9. Otrzymane pochodne 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyny wraz z wydajnościami.

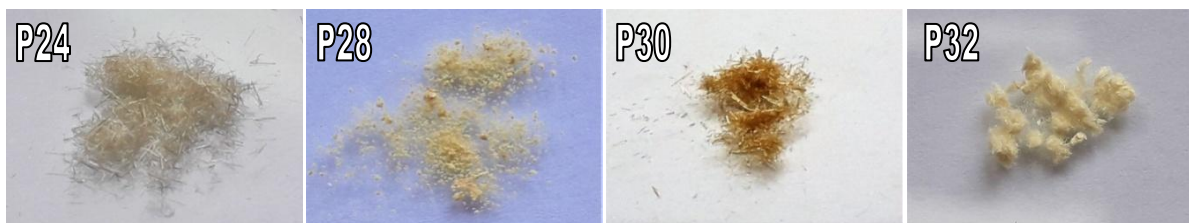


Zdjęcie 17. Przykładowe pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (4-(4-N,N-dimetyloaminofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna **P14**, 4-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna **P16**, 4-(4-(morfolin-4-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna **P18**, 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna **P20**) w świetle widzialnym oraz podczas wzbudzenia lampą o długości fali 366 nm.

W kolejnym etapie badań zajęłam się syntezą pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny z motywami heteroaromatycznymi (obecnymi w centralnym pierścieniu pirydynowym). Doświadczenia uzyskane z wcześniej prowadzonych syntez wykorzystałam podczas reakcji kondensacji 2-acetylopirazyny z wybranymi aldehydami heteroaromatycznymi. Syntezy te prowadziłam w tych samych warunkach tj. w etanolu jako rozpuszczalniku, KOH w roli zasady oraz w obecności amoniaku jako źródła atomu azotu w pierścieniu pirydynowym. Uzyskane osady jak we wcześniej opisanych syntezach odsączałam, przemywałam wodą, a następnie rekrytalizowałam z toluenu. W wyniku prowadzonych reakcji otrzymałam poniżej zaprezentowane pochodne (rysunek 10).



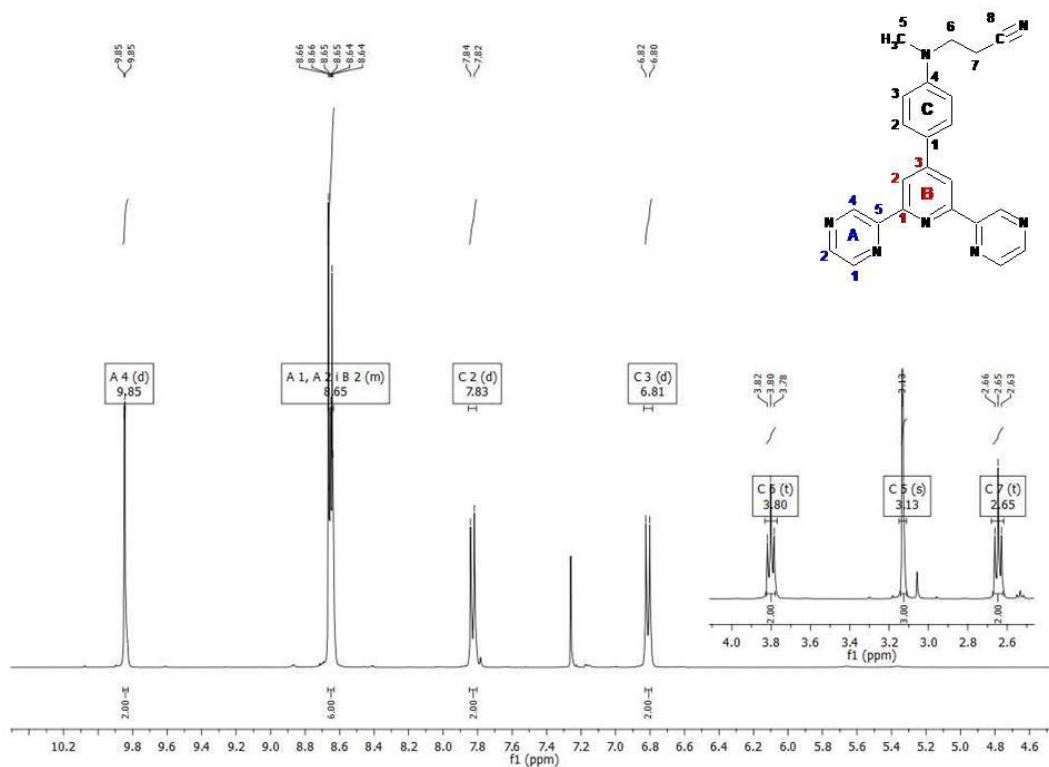
Rysunek 10. Otrzymane pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny wraz z wydajnościami.



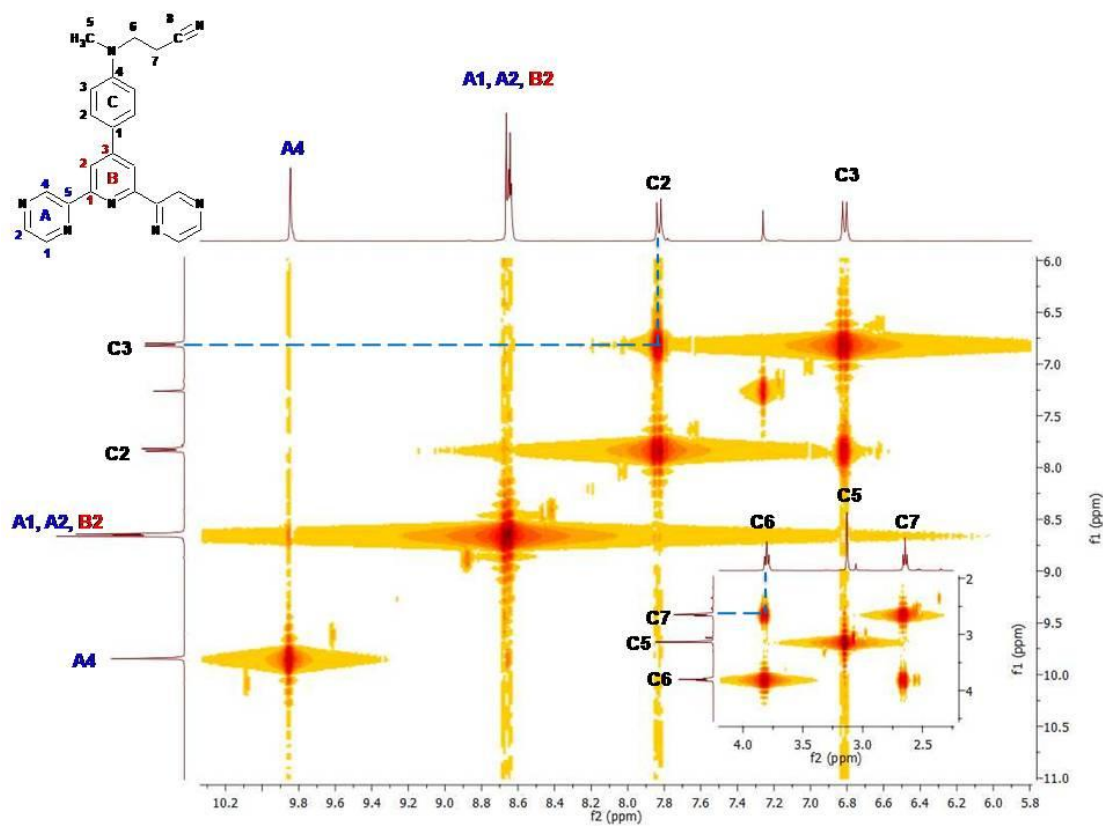
Zdjęcie 18. Przykładowe pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (4-(chinolin-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna **P24**, 4-(N-etylokarbazol-3-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna **P28**, 4-(2-(furan-2-ylo)winylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna **P30**, 4-(benzo[b]tiofen-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna **P20**) w świetle widzialnym oraz podczas wzbudzenia lampą o długości fali 366 nm.

Do szczegółowej interpretacji widm NMR (^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C CHMBC – widma 21-25) wybrałam analogiczny związek do omówionej we wcześniejszym paragrafie pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny tj. 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynę (**P20**). Także w przypadku tej pochodnej widzimy symetrię, co pozwoliło na podział omawianej struktury na trzy fragmenty. W celu porównania widm omawianego związku z widmami jego terpirydynowego

analogu poszczególne fragmenty oznaczyłam następująco: litera A - boczne pierścienie pirazynowe, litera B - centralny pierścień pirydynowy oraz litera C - podstawnik 4-[(2-cyjanoetylo)metyloamino]fenylowy. Analizę widm rozpoczęłam od ^1H NMR (widmo 21) oraz ^1H - ^1H COSY (widmo 22). Dla bocznych pierścieni pirazynowych zaobserwowałam sygnały w postaci multipletu od protonów A1 i A2 znajdujących się przy wartości 8.68 – 8.63 ppm oraz dublet od protonów A4 przy wartości 9.85 ppm. Multiplet występujący przy wartości 8.68 – 8.63 ppm jest wynikiem nałożenia się sygnałów od protonów A1, A2 ale także B2 (w centralnym pierścieniu pirydynowym), co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [234,236]. W przypadku podstawnika 4-[(2-cyjanoetylo)metyloamino]fenylowego możemy zauważyć pięć sygnałów: dublet pochodzący od protonów C2 występujący przy wartości 7.83 ppm, dublet pochodzący od protonów C3 znajdujący się przy wartości 6.81 ppm, singlet pochodzący od protonów C5 przy wartości 3.13 ppm, triplet od protonów C6 występujących przy wartości 3.80 ppm oraz triplet od protonów C7 (2.65 ppm). Co ciekawe widmo ^1H - ^1H COSY (widmo 22) potwierdza korelacje pomiędzy C2-C3 w pierścieniu aromatycznym, jak również w przypadku sygnałów alifatycznych C6-C7. Porównując widmo ^1H NMR omawianego związku z widmem analogicznej pochodnej 2,2':6',2''-terpirydyny możemy zauważyć zarówno różnice jak i podobieństwa. Różnicę możemy zaobserwować pomiędzy sygnałami pochodzącymi od atomów wodoru obecnych w bocznych pierścieniach pirydynowych (A1, A2, A3, A4), a sygnałami od atomów wodoru umiejscowionych w bocznych pierścieniach pirazynowych (A1, A2, A4). Wynika to z budowy pierścieni pirazynowych, a ściślej jest rezultatem zastąpienia jednego z atomów węgla w układzie heterocyklicznym atomem azotu. Z kolei podobieństwa możemy z powodzeniem zauważyć porównując sygnały pochodzące od protonów (C3, C5, C6, C7) w podstawniku 4-[(2-cyjanoetylo)metyloamino]fenylowym w obu cząsteczkach.



Widmo 21. ^1H NMR 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (P20).

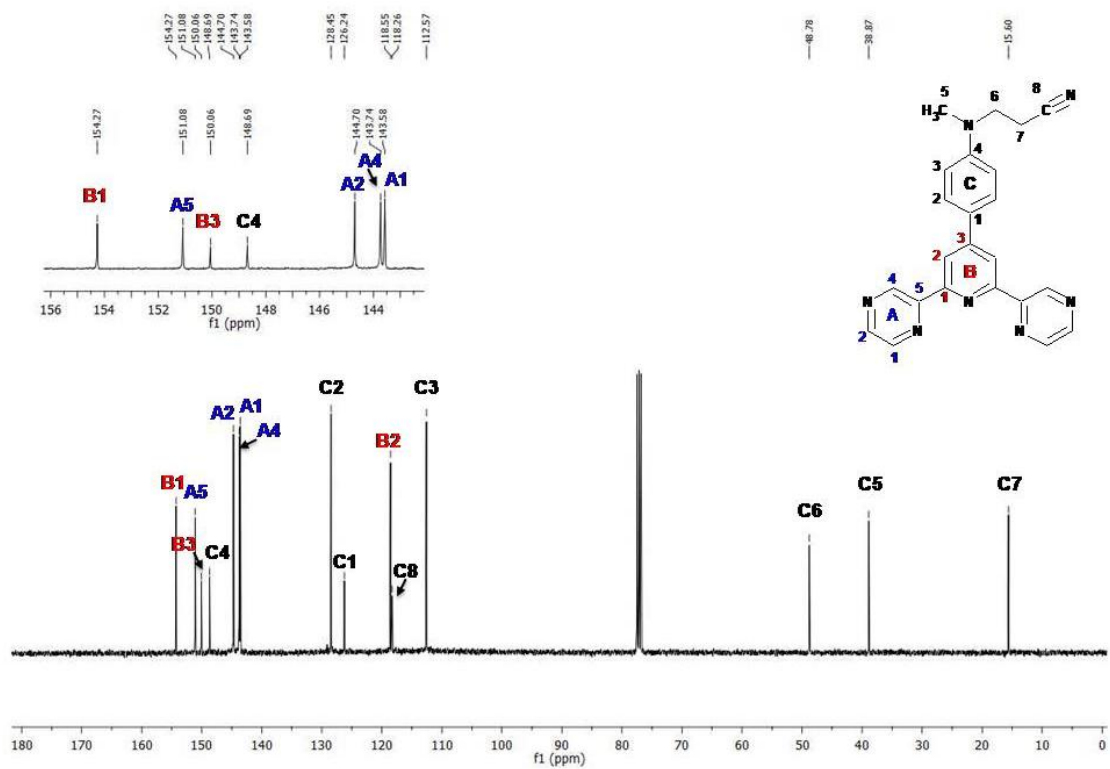


Widmo 22. ^1H - ^1H COSY 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (P20).

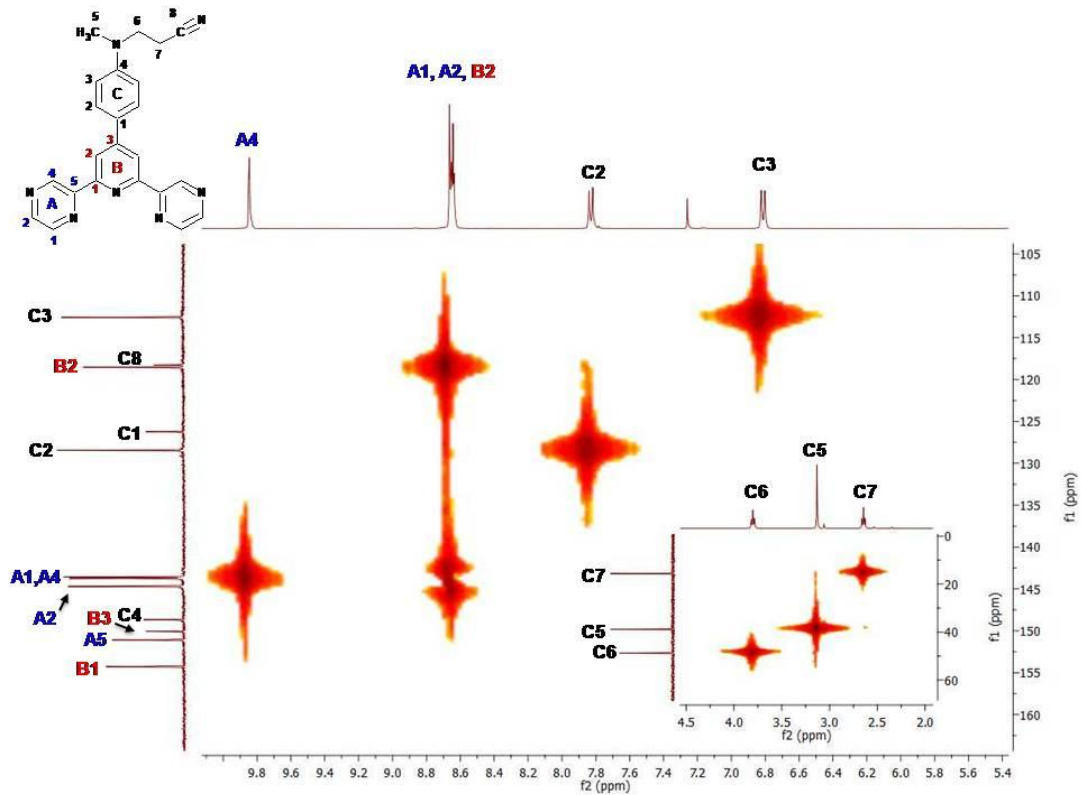
W dalszym etapie przeanalizowałam widma ^{13}C NMR (widmo 23), ^1H - ^{13}C HMQC (widmo 24) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (widmo 25). I tak na widmie ^{13}C NMR (widmo 23) obserwujemy trzy sygnały pochodzące od alifatycznych atomów węgla (C5, C6, C7), szereg sygnałów pochodzących od aromatycznych atomów węgla znajdujących się w pierścieniach 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyny (A1-A4 i B1-B3) oraz w podstawniku 4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylowym (C1-C4). Wyniki analizy widm korelacyjnych (^1H - ^{13}C HMQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC) zamieściłam w tabeli 8. Co ciekawe, widmo ^{13}C NMR omawianego związku również wykazuje duże podobieństwo do widma jego analogu 2,2':6',2''-terpirydynowego opisanego we wcześniejszym paragrafie. Nawet w przypadku charakterystycznej grupy nitrylowej ($-\text{C}\equiv\text{N}$) obserwujemy podobną korelację pomiędzy tripletem C6 przy wartości 3.80 ppm, tripletem C7 przy wartości 2.65 ppm, a sygnałem od atomu węgla C8, przy wartości 118.26 ppm, co potwierdza zasadność interpretacji.

Tabela 8. Wyniki korelacji widm ^1H - ^{13}C HMQC (A) oraz ^1H - ^{13}C HMBC (B).

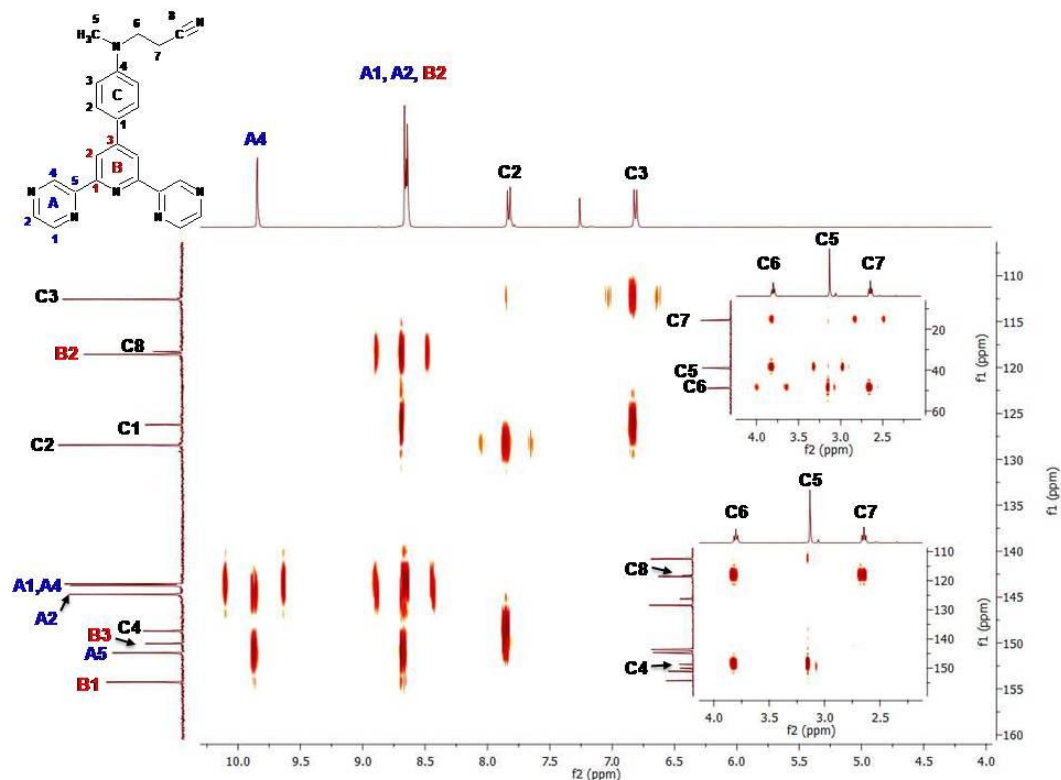
| A | | | B | |
|--------|---|--|--------|---|
| Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | ^1H NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] | Symbol | ^{13}C NMR (przesunięcie chemiczne) [ppm] |
| A1 | 143.58 | 8.68 – 8.63 | A5 | 151.08 |
| A2 | 144.70 | 8.68 – 8.63 | B1 | 154.27 |
| A4 | 143.74 | 9.85 | B3 | 150.06 |
| B2 | 118.55 | 8.68 – 8.63 | C1 | 126.24 |
| C2 | 128.45 | 7.83 | C4 | 148.69 |
| C3 | 112.57 | 6.81 | C8 | 118.26 |
| C5 | 38.87 | 3.13 | | |
| C6 | 48.78 | 3.80 | | |
| C7 | 15.60 | 2.65 | | |



Widmo 23. ^{13}C NMR 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (P20).



Widmo 24. ^1H - ^{13}C HMQC 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (P20).



Widmo 25. ^1H - ^{13}C HMBC 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyń-2-ylo)pirydyny (**P20**).

Wyniki moich badań pokazały, iż reakcja kondensacji ketonów z aldehydami otwiera nowe drogi w syntezie ligandów tridentnych będących pochodnymi pirydyny. Zamiana 2-acetylopirydyny na 2-acetylopirazynę umożliwia otrzymywanie szeregu nowych pochodnych 2,6-di(pirazyń-2-ylo)pirydyny - generalnie słabo poznanych, gdy chodzi o tę klasę ligandów N,N,N-donorowych. Podobnie jak w przypadku syntezy pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny reakcja kondensacji 2-acetylopirazyny z aldehydami przebiega w temperaturze pokojowej, co jest jej zdecydowaną zaletą. Proste metody oczyszczania produktów finalnych, łatwa modyfikacja skali syntezy, jak również duży wybór dostępnych handlowo aldehydów pozwala na otrzymanie szerokiej gamy nowych, interesujących ligandów.

3.3. Badania elektrochemiczne i metody obliczeniowe DFT.

3.3.1. Wstęp

W poniższym podrozdziale omówiłam badania elektrochemiczne wybranych związków (pochodnych benzenu, naftalenu oraz pirydyny) otrzymanych w niniejszej pracy. Symetryczne i niesymetryczne pochodne acetyleny nie zostały poddane tego rodzaju badaniom, gdyż docelowo pełniły rolę substratów w reakcjach cykloaddycji. Pomiar

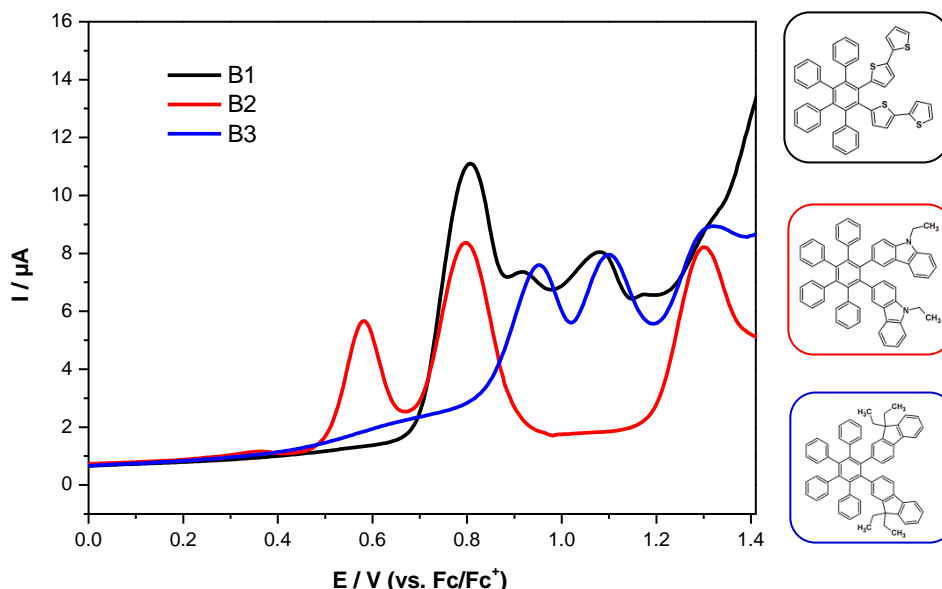
przeprowadziłam stosując cykliczną woltamperometrię (CV) oraz różnicową woltamperometrię pulsową (DPV). Techniki te pozwoliły na wyznaczenie wartości potencjałów redukcji i utleniania oraz obliczenie (na ich podstawie) poziomów energetycznych orbitali HOMO i LUMO (zakładając $\epsilon_c = -5.1$ eV [291]), jak również wartości przerwy elektrochemicznej ($E_{g(CV)}$). Możliwe było również wyznaczenie termodynamicznej charakterystyki procesów elektrodowych (przede wszystkim stabilności form utlenionych bądź zredukowanych), a także wyznaczenie potencjałów polimeryzacji anodowej (dla wybranych układów). We wszystkich obliczeniach w ramach niniejszej dysertacji korzystałam z tzw. "onsetu piku" czyli ekstrapolacji liniowego fragmentu rozważanego piku oznaczając je jako E_{red} (dla jednostkowego procesu redukcji) i E_{ox} (dla jednostkowego procesu utleniania). Pomiary elektrochemiczne opisanych związków (o ile nie zaznaczono inaczej) odbywały się przy użyciu elektrody z węgla szklanego (o średnicy 2.0 mm), stosując jako elektrolit $(NBu_4)PF_6$ (0.1M) w roztworze CH_2Cl_2 lub CH_3CN , przy szybkości skanowania =100mV/s, 250mV/s (CV) lub 2.5 mV/s (DPV), dla próbek badanej substancji o stężeniu $1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³, w atmosferze argonu. Dodatkowo, wyniki otrzymane z badań elektrochemicznych porównałam z obliczeniami kwantowo-mechanicznymi, stosując model ciągły rozpuszczalnika i uwzględniając poprawkę na jego stałą dielektryczną. Obliczenia wykonałam na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.wroc.pl>), grant obliczeniowy Nr 18. Do obliczeń wykorzystałam oprogramowanie Gaussian09, stosując funkcjonal B3LYP o bazie funkcyjnej 6-311+G** dla wszystkich atomów w cząsteczce za wyjątkiem atomu bromu dla którego użyłam bazy funkcyjnej 6-311G.

3.3.2. Heksapodstawione pochodne benzenu

Badania elektrochemiczne

Niniejszy wątek mojej rozprawy doktorskiej rozpoczęłam od przeprowadzenia elektrochemicznej redukcji za pomocą różnicowej pulsowej woltamperometrii DPV dla otrzymanych heksapodstawionych pochodnych benzenu. W pomiarach tych nie udało się wyznaczyć potencjałów redukcji dla omawianych związków. Prawdopodobnie było to spowodowane redukcją rozważanych cząsteczek poza oknem elektrochemicznym rejestrowanym w dichlorometanie. Następnie przeprowadziłam elektrochemiczne utlenianie metodą DPV - wszystkie trzy pochodne cechowały się wielostopniowym utlenianiem (woltamogram 1). Proces ten zachodził najłatwiej dla pochodnej **B2** (zawierającej

podstawniki N-etylokarbazol-3-yłowe), przy wartości 0.49 eV, natomiast najtrudniej dla pochodnej **B3** (zawierającej podstawniki 9,9-dietylofluoren-2-yłowe), przy wartości 0.83 eV.



Woltamogram 1. Różnicowa pulsowa woltamperometria pochodnych **B1-3** (proces utleniania). Szybkość skanowania: 2.5 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu_4NPF_6 , rozpuszczalnik: CH_2Cl_2 .

W dalszym etapie przeprowadziłam badania metodą cyklicznej woltamperometrii CV w celu wyznaczenia wartości energii HOMO. Jak można wnioskować na podstawie wartości wyznaczonych poziomów energetycznych proces utleniania zachodzi na silnie π -nadmiarowych fragmentach cząsteczek (2,2'-bitiofen-5-yłowych, 9,9-dietylofluoren-2-yłowych lub N-etylokarbazol-3-yłowych), co potwierdzają poniżej opisane obliczenia DFT. Wszystkie uzyskane wyniki zaprezentowałam w tabeli 9.

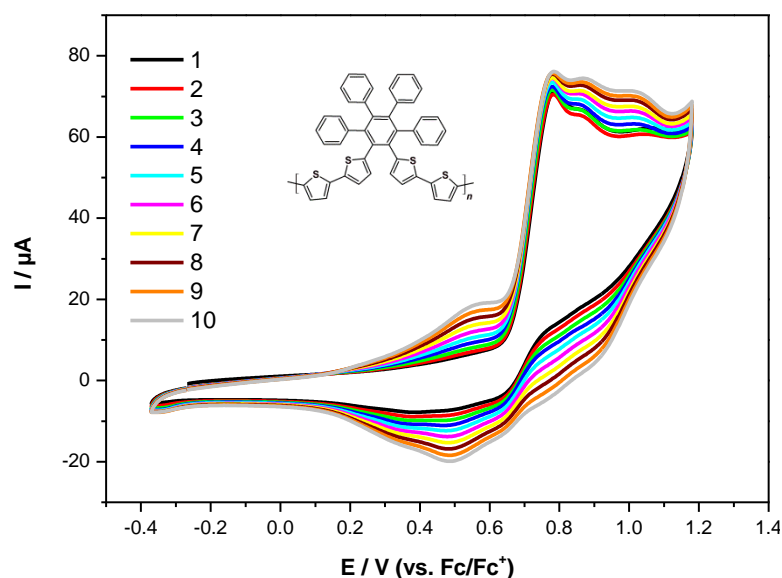
Tabela 9. Potencjały utleniania i redukcji, wartości energii HOMO i LUMO oraz wartości przerw energetycznych.

| Skrót | $E_{1\text{red}}$ [V] | $E_{1\text{ox}}$ [V] | $E_{2\text{ox}}$ [V] | $E_{3\text{ox}}$ [V] | HOMO ^a (CV) | LUMO ^b (CV) | HOMO (DFT) | LUMO (DFT) | $E_{\text{g(CV)}}^{\text{c}}$ [eV] | $E_{\text{g(DFT)}}^{\text{c}}$ [eV] |
|-----------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------------------------------|--|
| B1 | - | 0.69 0.69* | 0.82 0.89* | 0.98 1.00* | -5.79 | - | -5.68 | -1.77 | - | 3.90 |
| B2 | - | 0.55 0.49* | 0.76 0.69* | 1.27 1.17* | -5.65 | - | -5.54 | -1.33 | - | 4.20 |
| B3 | - | 0.86 0.83* | 1.02 1.03* | 1.30 1.21* | -5.96 | - | -5.86 | -1.45 | - | 4.41 |

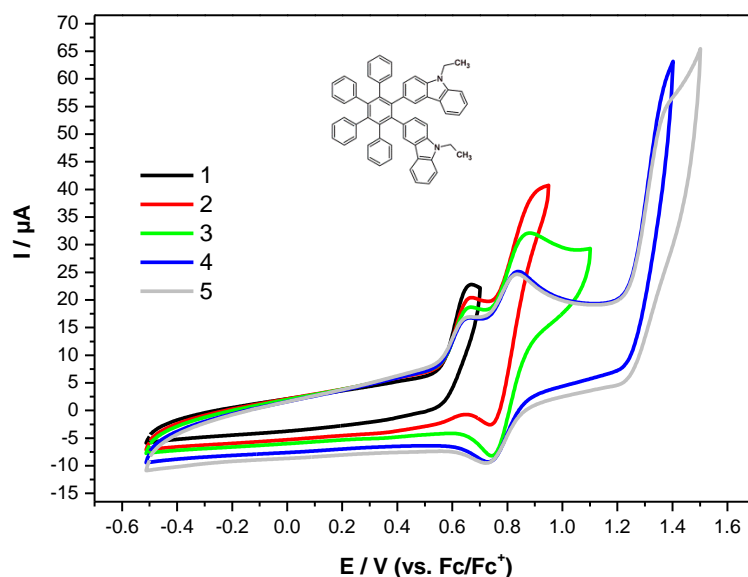
^aHOMO = $-5.1 - E_{\text{ox}}$; ^bLUMO = $-5.1 - E_{\text{red}}$; ^c $E_{\text{g}} = E_{\text{ox}}(\text{onset}) - E_{\text{red}}(\text{onset})$; * onsety uzyskane z pomiarów DPV

Co ciekawe, związek **B1** ulegał procesowi polimeryzacji dopiero po przekroczeniu potencjału 1.0 V (a więc nie za pierwszym pikiem!) - dopiero wtedy obserwowano narastanie

pików pod wpływem przyłożonego potencjału, natomiast makroskopowo zauważono pokrywanie się powierzchni elektrody cienką warstwą ("filmem") polimeru - woltamogram 2. W przypadku pozostałych pochodnych nie udało się uzyskać podobnych rezultatów. Związek **B2** wraz ze wzrostem różnicy potencjałów stopniowo ulegał rozpadowi – woltamogram 3 (proces polimeryzacji nie następował) natomiast **B3** nie wykazywał takich właściwości (nie polimeryzował).



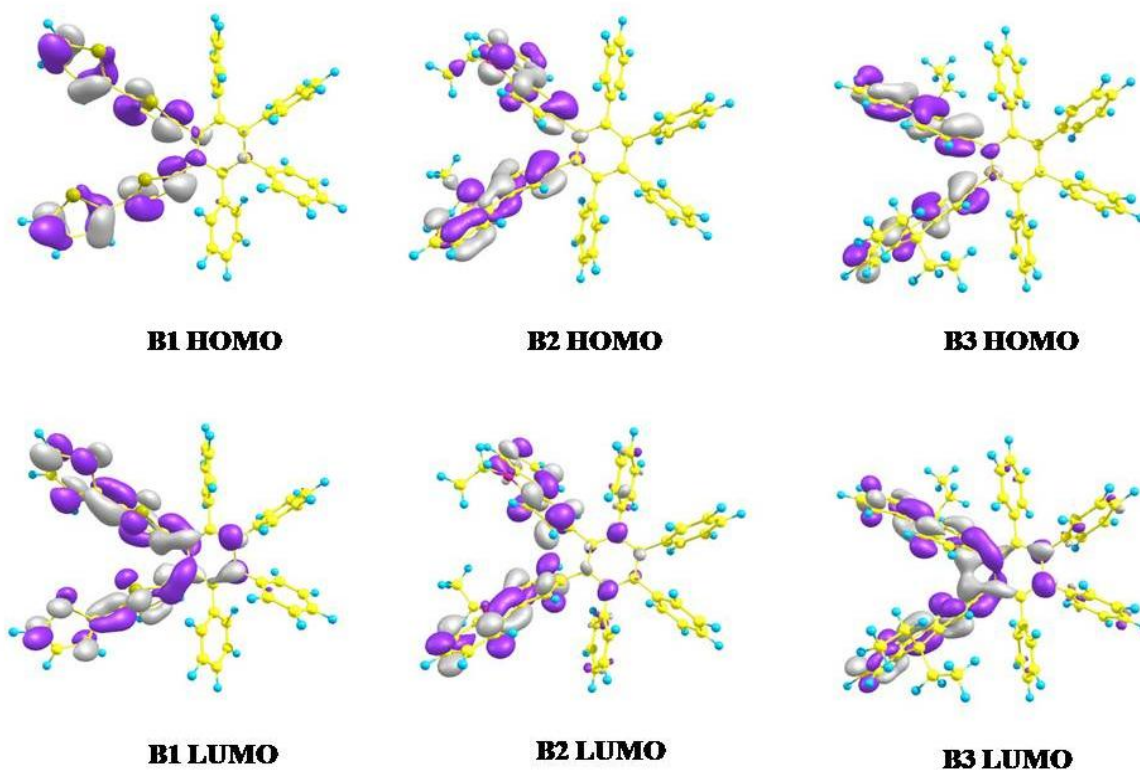
Woltamogram 2. Cykliczna woltamperometria dla pochodnej **B1**- proces polimeryzacji. Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu_4NPF_6 , rozpuszczalnik: CH_2Cl_2 .



Woltamogram 3. Cykliczna woltamperometria dla pochodnej **B2**. Szybkość skanowania: 250 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu_4NPF_6 , rozpuszczalnik: CH_2Cl_2 .

Obliczenia DFT

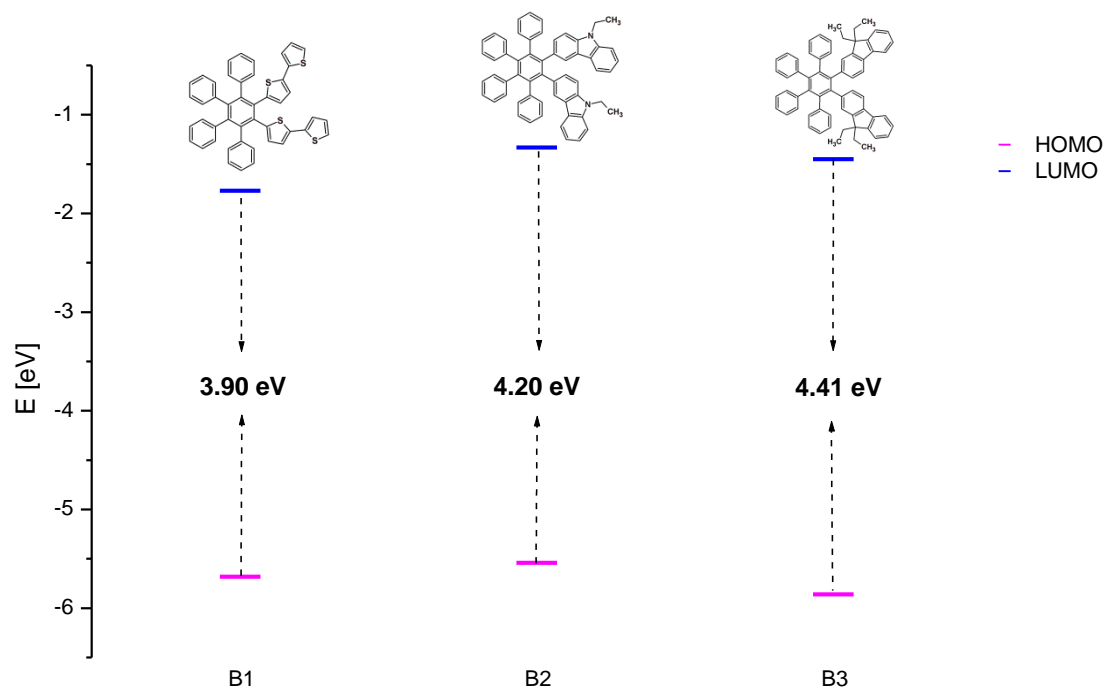
W celu lepszego zrozumienia wyników eksperymentów elektrochemicznych przeprowadziłam obliczenia DFT. Poniżej opisałam oraz zaprezentowałam uzyskane wyniki.



Rysunek 11. Kształt oraz położenie orbital HOMO i LUMO.

Orbitale HOMO dla analizowanych pochodnych benzenu (**B1-B3**) znajdują się na π -nadmiarowych podstawnikach, którymi są fragmenty 2,2'-bitiofen-5-yłowe, 9,9-dietylofluoren-2-yłowe lub N-etylokarbazol-3-yłowe. Obliczone wartości energii orbitali HOMO dla wszystkich cząsteczek (-5.68 eV dla **B1**, -5.54 eV dla **B2**, -5.86 eV dla **B3**) zgadzają się z danymi eksperymentalnymi. Dla związku **B3** wartość energii orbitalu HOMO jest najniższa i wynosi -5.86 eV. Z kolei orbitale LUMO dla pochodnej **B1**, **B2** oraz **B3** obejmują antywiążące orbitale pierścienia fenyłowego będącego rdzeniem cząsteczek oraz orbitale układów 2,2'-bitiofen-5-yłowych, 9,9-dietylofluoren-2-yłowych, jak również N-etylokarbazol-3-yłowych. Co ciekawe, dla pochodnej **B1** orbital LUMO ma najmniejszą wartość energii (-1.77 eV), co sugerowałoby, iż związek ten będzie najłatwiej ulegać procesowi redukcji. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO zaprezentowałam na rysunku 11, powyżej. Obliczone wartości energii HOMO, LUMO oraz wielkości przerwy energetycznej zaprezentowałam w tabeli 10. Jak można zauważyć (rysunek 12) wartości przerwy energetycznej dla pochodnych **B1 - B3** różnią się. Obserwujemy tu tendencję

wzrostową wielkości przerwy energetycznej o około 0.2 - 0.3 eV. Związek **B1** wykazuje najmniejszą przerwę energetyczną, co wynika w dużej mierze z małej wartości energii LUMO. Wartość energii HOMO dla związku **B2** (tak samo jak w przypadku **B1**) sugeruje, iż związek ten będzie w łatwy sposób ulegał procesowi utleniania, aczkolwiek proces redukcji nie będzie już tak korzystny jak dla **B1**, co powoduje wzrost przerwy energetycznej o około 0.3 eV. Dla związku **B3** obydwa procesy będą zachodzić w trudny sposób dlatego E_g tej cząsteczki będzie największe.



Rysunek 12. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla otrzymanych związków.

Podsumowując, wszystkie otrzymane pochodne benzenu poddałam badaniom elektrochemicznym. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów udało mi się z sukcesem przeprowadzić proces utleniania, dzięki czemu wyznaczyłam wartości energii orbitalu HOMO. Co ciekawe, dla pochodnej **B1** z dwoma podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi zaobserwowałam proces polimeryzacji dopiero po przekroczeniu E_{3ox} . Dla wszystkich rozważanych cząsteczek wykonałam również obliczenia DFT, których wyniki były zgodne z wynikami otrzymanymi doświadczalnie. Niestety z powodu braku możliwości wyznaczenia elektrochemicznej redukcji w prowadzonych warunkach badań (w dichlorometanie) nie zostały wyznaczone wartości energii orbitali LUMO oraz przerwy elektrochemiczne, przez co związki te nie zostały przekazane do dalszych badań aplikacyjnych.

3.3.3. Wielopodstawione pochodne naftalenu.

Badania elektrochemiczne

Badania elektrochemiczne w ramach niniejszego wątku rozpoczęłam od przebadania 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu (**N0**) oraz 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu (**N1**). W pierwszym etapie przeprowadziłam elektrochemiczną redukcję: dla pierwszego z wymienionych związków zachodziła ona przy potencjale -1.20 V, natomiast dla drugiego przy -1.25 V. Można zatem założyć, że ujemny ładunek znajduje się głównie na rdzeniu naftalenu (co potwierdziły również wykonane przeze mnie obliczenia DFT). W kolejnym etapie wykonałam elektrochemiczne utlenianie obu pochodnych. Wartości potencjałów utleniania dla badanych związków różniły się znacząco (dla **N0** $E_{ox} = 1.1$ V, dla **N1** $E_{ox} = 0.39$ V). Jak można zauważyć, 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalen utlenia się przy stosunkowo niskim potencjale. Może być to spowodowane silną, wewnątrzcząsteczkową interakcją pomiędzy podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi, obniżającą ten potencjał (poprzez stabilizację powstającego karbokationu) [283]. Dla związku **N1** wykonałam również próbę polimeryzacji - ze względu na obecność dwóch fragmentów elektropolimeryzowalnych w strukturze tej cząsteczki. Próba ta zakończyła się jednak zaskakującym wynikiem. Otóż utlenienie jest w tym przypadku procesem quasi-odwracalnym, a nie dimeryzacją poprzez terminalne jednostki 2,2'-bitiofen-5-yłowe (więc polimer nie powstaje). Badania te zostały opisane w artykule opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [283], w której to pracy jestem współautorką.

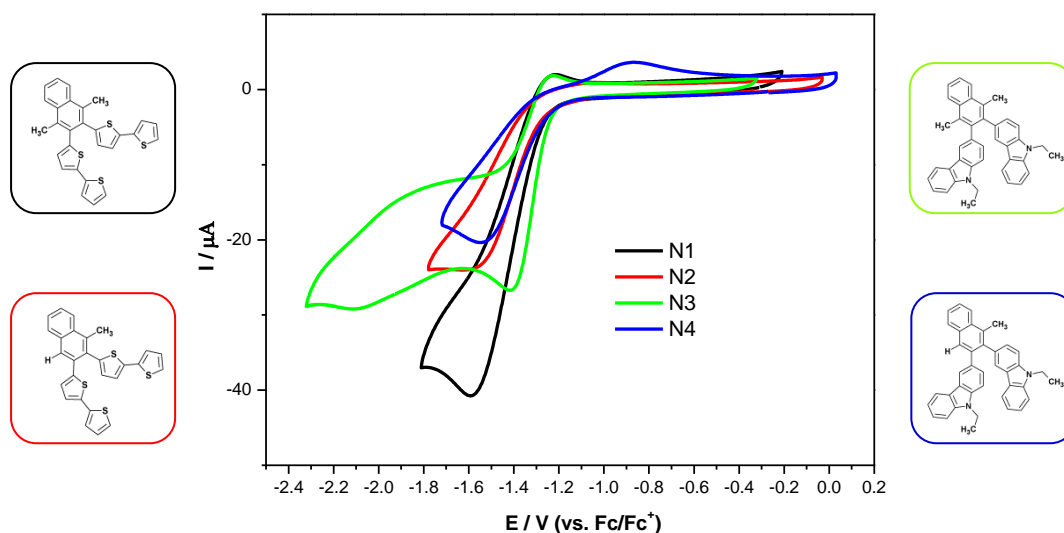
W dalszym etapie zbadałam właściwości elektrochemiczne pochodnych naftalenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi (**N1**, **N2**) oraz N-etylo-karbazol-3-yłowymi (**N3**, **N4**). Otrzymane wyniki przedstawiłam w tabeli poniżej (tabela 10).

Tabela 10. Potencjały utleniania i redukcji, wartości energii HOMO i LUMO oraz przerwy energetyczne dla **N0-N4**.

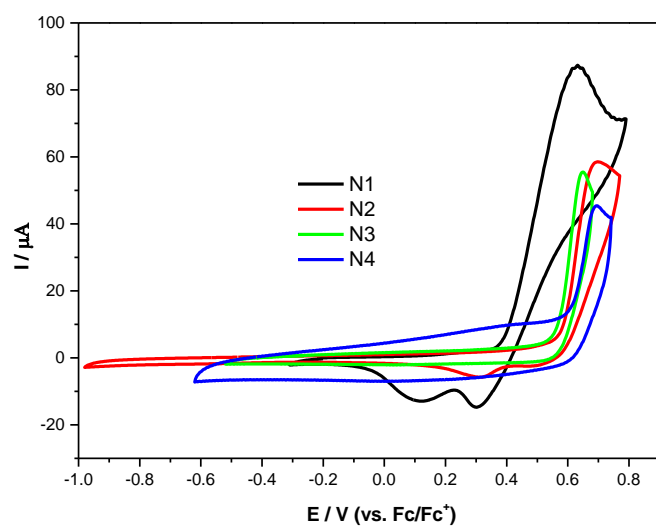
| Skrót | E_{red} [V] | E_{1ox} [V] | E_{2ox} [V] | HOMO ^a (CV) | LUMO ^b (CV) | HOMO (DFT) | LUMO (DFT) | $E_{g(CV)}$ ^c [eV] | $E_{g(DFT)}$ [eV] |
|-----------|------------------|------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|---------------|----------------------------------|----------------------|
| N0 | -1.20 | 1.10 | - | -6.20 | -3.90 | -5.70 | -1.10 | 2.30 | 4.60 |
| N1 | -1.25 | 0.39 | 0.68 | -5.49 | -3.85 | -5.76 | -1.69 | 1.64 | 4.07 |
| N2 | -1.28 | 0.55 | 0.80 | -5.65 | -3.82 | -5.73 | -1.85 | 1.83 | 3.88 |
| N3 | -1.25 | 0.54 | 0.71 | -5.64 | -3.85 | -5.56 | -1.49 | 1.79 | 4.07 |
| N4 | -1.27 | 0.58 | 0.77 | -5.68 | -3.83 | -5.55 | -1.49 | 1.85 | 4.06 |

^aHOMO = -5.1 - E_{ox} ; ^bLUMO = -5.1 - E_{red} ; ^c $E_g = E_{ox}(\text{onset}) - E_{red}(\text{onset})$; struktury związków których właściwości podano w tabeli znajdują się na str. 110

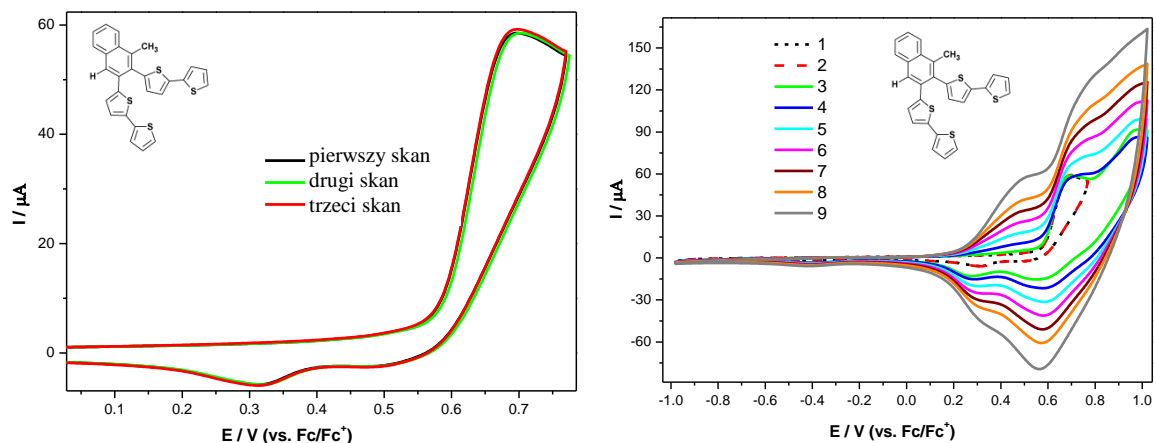
Pierwszy etap redukcji badanych związków **N1-N4** (w zakresie od -1.25V do -1.28V) jest nieodwracalny z termodynamicznego punktu widzenia (woltamogram 4). Jest to niewątpliwie spowodowane redukcją rdzeni naftalenowych, zgodnie z oczekiwaniami, szczególnie biorąc pod uwagę lokalizację LUMO - głównie na tej części cząsteczki - na co wskazują poniżej opisane obliczenia DFT. Biorąc pod uwagę proces utleniania możemy zauważyć większe różnice pomiędzy badanymi związkami niż w procesach ich redukcji. We wszystkich zmierzonych związkach (**N1-N4**) znajdują się dwa, terminalne ugrupowania 2,2'-bitiofen-5-yłowe (**N1** i **N2**) lub N-etylokarbazol-3-yłowe (**N3** i **N4**). Te silnie π -nadmiarowe fragmenty mają tendencję do ulegania dimeryzacji po utlenianiu anodowym. Pierwszy etap utleniania jest w przypadku **N1** quasi-odwracalny, a dla pozostałych nieodwracalny (woltamogram 5). Ponadto jest łatwiejszy w przypadku tetrapodstawionych pochodnych zawierających dwie grupy metylowe (zwiększające gęstość elektronową w cząsteczce, a zatem utlenianie następuje przy niższych potencjałach). Jednakże, jak widać na woltamogramie 6 (w przypadku **N2**), gdy potencjał jest niższy od 0.9 V nie występuje reakcja elektrochemiczna (kształt krzywej jest podobny w każdym cyklu). Co jednak jest dość zaskakujące, gdy potencjał zostaje zwiększony powyżej E_{2ox} możemy zaobserwować dimeryzację przez pierścienie π -nadmiarowe (nowy pik z onsetem przy około 0.2V). Ciekawą odpowiedź obserwowałam dla **N3**. Jeśli potencjał jest niższy niż E_{2ox} , na woltamogramie można zobaczyć tylko jeden pik (zaznaczony strzałką A1 na woltamogramie 7). Gdy zwiększy się potencjał, rejestrowany jest nowy proces charakteryzujący się różnicą między maksimami procesu utlenienia ($N3^+/N3^{2+}$) i redukcji ($N3^{2+}/N3^+$) (tj. procesów oznaczonych jako A2 i A3) wynoszącą 60 mV - co oznacza, że ten etap utleniania jest w pełni odwracalny. Co więcej, po dalszym zwiększeniu przyłożonego potencjału powyżej E_{3ox} można zaobserwować inną parę reakcji redoks (oznaczone jako A4 i A5). Jak można zauważyć na woltamogramie 8, podobne właściwości elektrochemiczne zostały określone dla **N4** (nie ma więc większego znaczenia czy podstawnikiem jest wodór czy grupa $-CH_3$ dla tej cząsteczki). Jak widać w tabeli 3, dla każdej pochodnej przerwa energetyczna wyznaczona doświadczalnie jest mniejsza niż otrzymana z obliczeń DFT, co jest często spotykane [292-294]. Prawdopodobnie spowodowane jest to dodatkową energią wiązania dziura-elektron oraz faktem, że HOMO i LUMO są oddzielone w przestrzeni, tj. podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe (**N1** i **N2**) lub N-etylokarbazol-3-yłowe (**N3** i **N4**) są prostopadłe (ortogonalne) do reszty naftalenu. Może to powodować trudności w przenoszeniu elektronów (część energii zużywa się do transportu elektronów w cząsteczce) i absorpcji światła o wyższej energii.



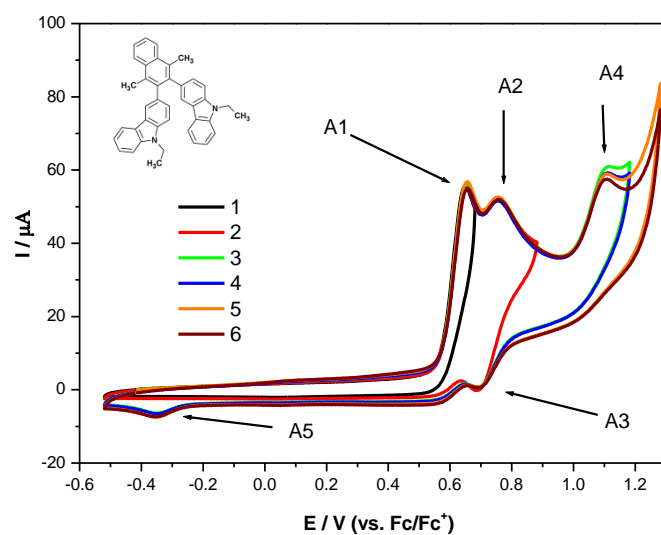
Woltamogram 4. Cykliczna woltamperometria pochodnych **N1-4** (proces redukcji). Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.



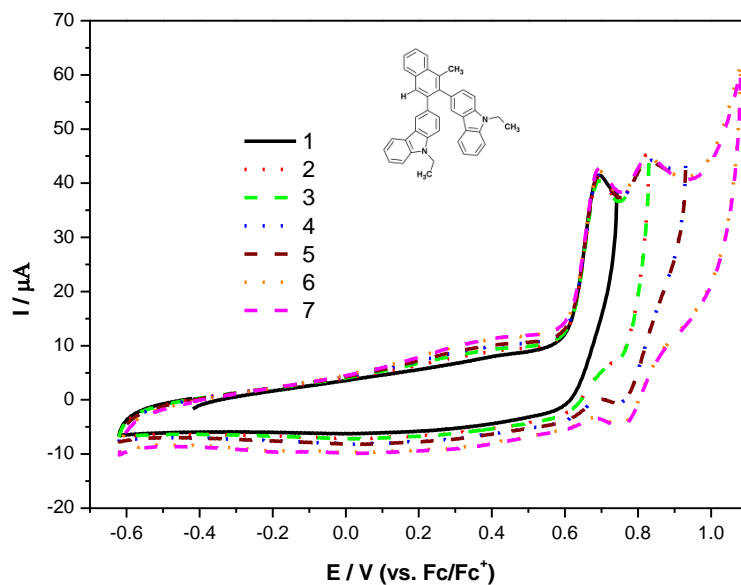
Woltamogram 5. Cykliczna woltamperometria pochodnych **N1-4** (proces utleniania). Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.



Woltamogram 6. Cykliczna woltamperometria dla pochodnej N2. Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.



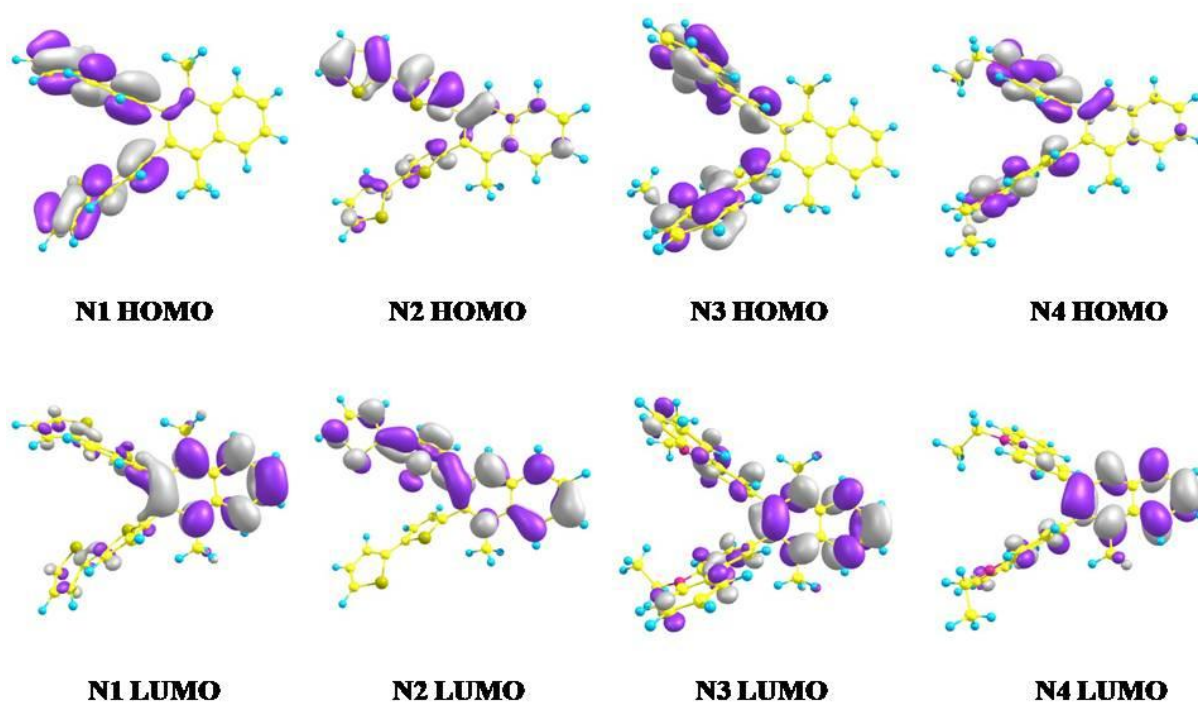
Woltamogram 7. Cykliczna woltamperometria z zaznaczonymi charakterystycznymi pikami dla pochodnej N3. Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.



Woltamogram 8. Cykliczna woltamperometria dla pochodnej **N4**. Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.

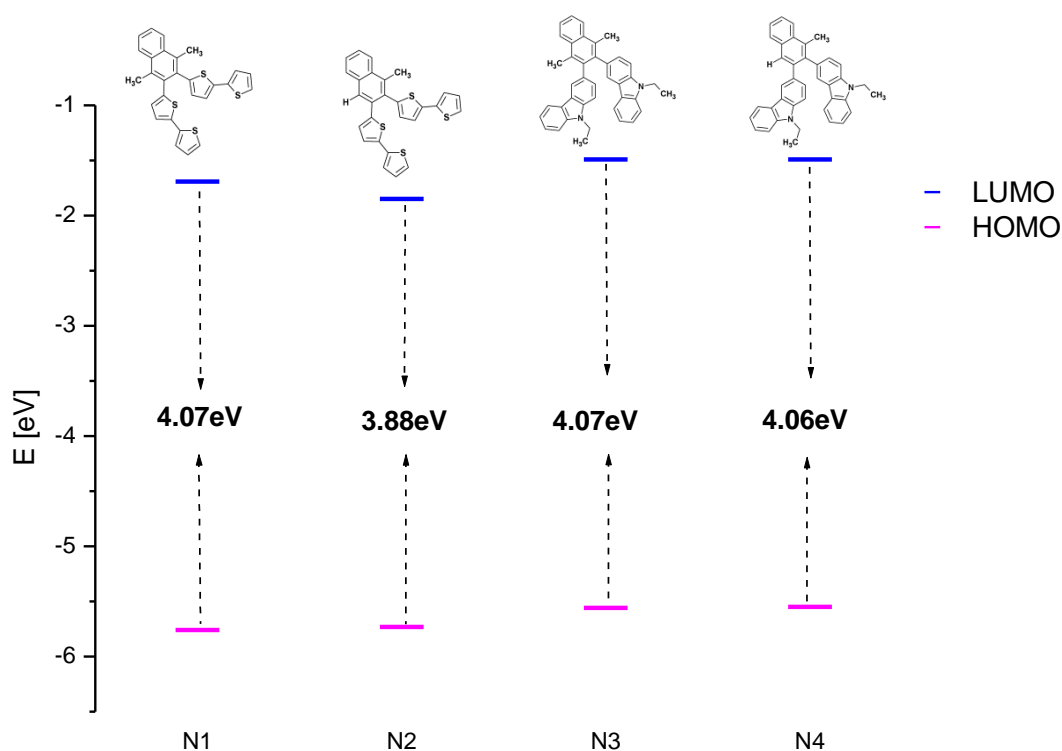
Obliczenia DFT

W celu wyjaśnienia rezultatów przeprowadzonych eksperymentów elektrochemicznych przeprowadziłam obliczenia DFT. Poniżej opisałam oraz zaprezentowałam uzyskane wyniki.



Rysunek 13. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO.

Dla przedstawionych pochodnych naftalenu (**N1-N4**) orbitale HOMO usytuowane są na silnie π -nadmiarowych podstawnikach (ugrupowania 2,2'-bitiofen-5-yłowe lub N-etylokarbazol-3-yłowe). Najprawdopodobniej region ten odpowiada za proces utleniania. W przypadku cząsteczek posiadających fragmenty N-etylokarbazol-3-yłowe (**N3** i **N4**) LUMO zlokalizowane jest na jednostce naftalenowej, a obecność lub nieobecność grupy $-\text{CH}_3$ nie wpływa na energię tego orbitalu. Zatem obliczone wartości przerwy energetycznych dla **N3** i **N4**, jak również wartości energii orbitali LUMO są prawie takie same, porównując omawiane związki (rysunek 14). Biorąc pod uwagę cząsteczki zawierające ugrupowania 2,2'-bitiofen-5-yłowe możemy zauważyć różnicę między wartościami energii LUMO (dla **N2** jest to -1.85eV , a dla **N1** -1.69eV). Dla cząsteczki **N2**, zaobserwowałam silny wpływ jednego z 2,2'-bitiofen-5-yłowych podstawników w orbitalu LUMO (rysunek 13) - obejmuje on jeden z podstawników bitienylowych, nie zaś oba. Natomiast w przypadku **N1** z dwoma podstawnikami metylowymi LUMO jest zlokalizowany głównie na jednostce naftalenowej. Tak więc różnica między **N1** i **N2** w obliczonych wartościach przerwy energetycznej oraz wartościach energii LUMO wynika z odmiennej lokalizacji tego orbitalu w obu cząsteczkach, co zaprezentowałam na rysunku 14. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO przedstawiłam na rysunku 13, powyżej. Obliczone wartości energii HOMO, LUMO, wielkości przerwy energetycznej zaprezentowałam w tabeli 10.



Rysunek 14. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla otrzymanych związków (**N1-N4**).

Podsumowując, dla wszystkich otrzymanych pochodnych naftalenu przeprowadziłam badania elektrochemiczne, jak również obliczenia DFT. Z przeprowadzonych badań wynika, iż proces redukcji zachodzi na rdzeniu naftalenowym wszystkich rozważanych cząsteczek. Jak można zauważyć proces utleniania zachodzi najtrudniej dla pochodnej **N0** (przy wartości 1.10 eV) natomiast najłatwiej dla **N1** (przy wartości 0.39 eV). Co ciekawe w przypadku związków **N3** oraz **N4** nie obserwowałam wyraźnego wpływu wymiany podstawnika $-\text{CH}_3$ na $-\text{H}$. Co ważne, otrzymane wyniki doświadczalne były zgodne z obliczeniami DFT. Dla wszystkich cząsteczek wyznaczyłam wartości energii orbitali HOMO, LUMO oraz przerwy energetyczne, co umożliwiło przekazanie ich do dalszych badań aplikacyjnych. Znajomość przerwy energetycznej oraz energii orbitali HOMO i LUMO jest bowiem kluczowa dla zaprojektowania urządzeń testowych np. OLED-ów. Omówione wyniki zostały szczegółowo opisane w artykułach opublikowanych w czasopiśmie Journal of Luminescence [284] oraz Optical Materials [283], których jestem współautorką.

3.3.4. Pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny

Badania elektrochemiczne

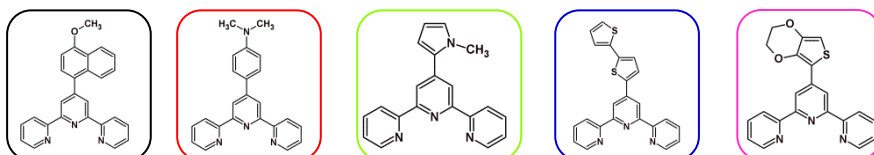
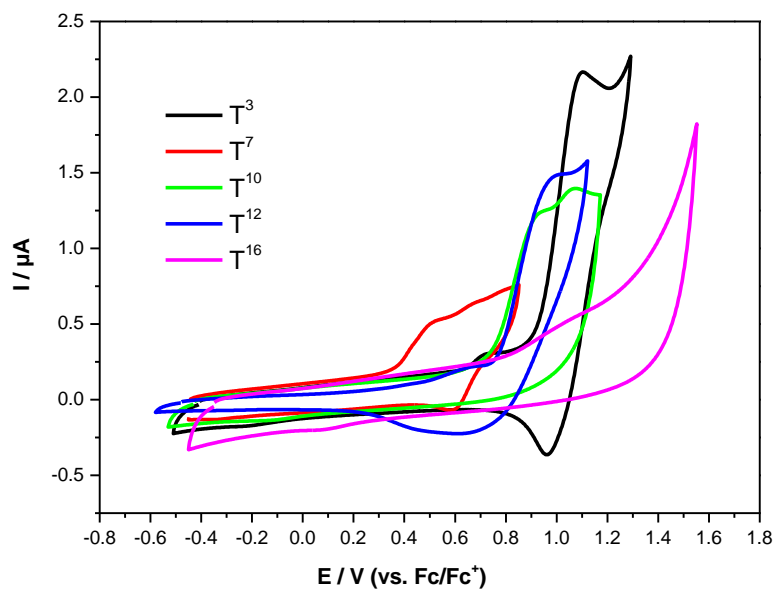
Dla wybranej grupy 16 pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny przeprowadziłam badania elektrochemiczne (metodą woltamperometrii cyklicznej CV oraz różnicowej pulsowej woltamperometrii DPV). Kryterium wyboru było duże zróżnicowanie elektronowe podstawników. W pierwszej kolejności wykonałam badania procesu redukcji wykazując, iż większość badanych związków cechowała się jednostopniową redukcją w tym "oknie elektrochemicznym". Dwustopniową redukcję można było zaobserwować dla 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny (**T5**), 4'-(4-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyny (**T8**), 4'-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyny (**T12**), 4'-(benzo[b]tiofen-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyny (**T13**) i 4'-(2-(furan-2-ylo)winylo)-2,2':6',2''-terpirydyny (**T15**). Wartym podkreślenia jest fakt, iż dla wszystkich przebadanych związków potencjał redukcji mieścił się w zakresie od -2.02 V do -2.47 V, co świadczy o tym, że redukcja zachodzi na tym samym fragmencie cząsteczki. Sugeruje to, iż gęstość elektronowa przenoszona jest na π -niedomiarowy fragment 2,2';6',2''-terpirydiny. W kolejnym kroku przeprowadziłam przemiatanie potencjałem w obszarze wartości dodatnich. Wykazałam, iż E_{ox} w przypadku badanych związków silnie zależą od podstawnika w centralnym pierścieniu pirydynowym co sugeruje, iż utlenianie zachodzi na podstawniku w pozycji 4'. W większości przypadków mamy do czynienia z nieodwracalnym utlenianiem się związków. Co ciekawe, 4'-(4-metoksynaftalen-1-ylo)-

2,2':6',2''-terpirydina (**T3**) utlenia się w sposób odwracalny, podczas gdy 4'-(N-metylopirol-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydina (**T10**) utlenia się w sposób quasi-odwracalny. Z kolei w przypadku 4'-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-2,2':6',2''-terpirydiny (**T12**) utlenianie jest bez wątpienia procesem typu ErCi, ponieważ następuje dimeryzacja poprzez podstawniki 2,2'-bitiofen-5-ylove. Tworzą się mostki kwatertiofenowe o czym świadczy pojawiający się przy drugim skanie dodatkowy pik z onsetem około 0.4 V (woltamogram 11), co odpowiada utlenianiu kwatertiofenów [295]. Poniżej przedstawiłam reprezentatywne woltamogramy procesów utleniania i redukcji badanych 2,2':6',2''-terpirydyn (woltamogram 9 i 10). Obliczone wartości energii HOMO, LUMO oraz wielkości przerwy energetycznej zaprezentowałam w tabeli 11.

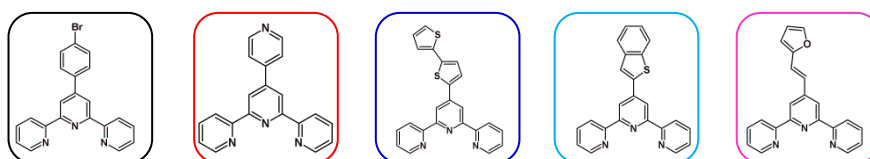
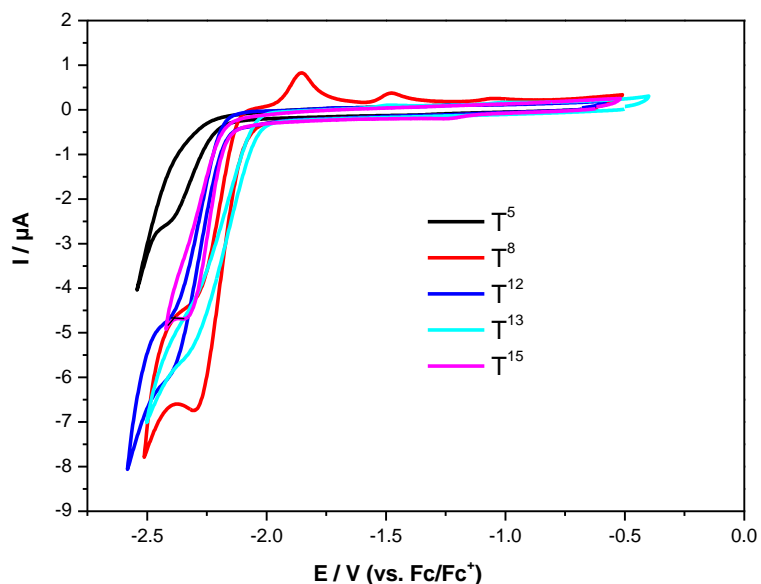
Tabela 11. Potencjały utleniania i redukcji, wartości energii HOMO i LUMO oraz przerwy energetyczne.

| Skrót | E_{1red} [V] | E_{2red} [V] | E_{1ox} [V] | E_{2ox} [V] | HOMO ^a (CV) [eV] | LUMO ^b (CV) [eV] | HOMO (DFT) [eV] | LUMO (DFT) [eV] | $E_g^{(CV)}$ ^c [eV] | $E_g^{(DFT)}$ [eV] |
|------------|----------------|----------------|---------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------|
| T1 | -2.29 | - | 0.78 | - | -5.88 | -2.81 | -5.82 | -2.70 | 3.06 | 3.12 |
| T2 | -2.27 | - | 1.18 | - | -6.28 | -2.83 | -6.47 | -1.98 | 3.45 | 4.49 |
| T3 | -2.16 | - | 0.90 | 1.23 | -6.00 | -2.94 | -5.93 | -1.78 | 3.06 | 4.15 |
| T4 | -2.28 | - | 1.19 | - | -6.29 | -2.82 | -6.88 | -1.95 | 3.48 | 4.93 |
| T5 | -2.21 | -2.46 | 1.25 | - | -6.35 | -2.89 | -6.86 | -1.95 | 3.46 | 4.90 |
| T6 | -2.11 | - | 1.08 | - | -6.18 | -2.99 | -6.88 | -1.93 | 3.18 | 4.95 |
| T7 | -2.26 | - | 0.36 | 0.60 | -5.46 | -2.84 | -5.50 | -1.70 | 2.61 | 3.80 |
| T8 | -2.07 | -2.39 | 0.99 | - | -6.10 | -3.03 | -6.92 | -2.14 | 3.07 | 4.78 |
| T9 | -2.20 | - | 1.20 | - | -6.30 | -2.90 | -6.84 | -2.09 | 3.40 | 4.74 |
| T10 | -2.36 | - | 0.73 | 0.99 | -5.83 | -2.74 | -6.01 | -1.76 | 3.09 | 4.25 |
| T11 | -2.18 | - | 1.15 | - | -6.25 | -2.92 | -6.54 | -2.06 | 3.26 | 4.48 |
| T12 | -2.16 | -2.47 | 0.76 | 1.08 | -5.86 | -2.95 | -5.96 | -2.28 | 2.91 | 3.68 |
| T13 | -2.02 | -2.41 | 1.16 | - | -6.26 | -3.08 | -6.32 | -2.19 | 3.18 | 4.13 |
| T14 | -2.20 | - | 0.94 | - | -6.04 | -2.90 | -6.41 | -2.00 | 3.14 | 4.41 |
| T15 | -2.14 | -2.39 | 0.81 | - | -5.91 | -2.96 | -5.99 | -2.31 | 2.95 | 3.68 |
| T16 | -2.21 | - | 1.16 | - | -6.26 | -2.89 | -6.18 | -2.00 | 3.37 | 4.19 |
| T17 | -2.34 | - | 0.33 | 0.49 | -5.43 | -2.76 | -5.40 | -1.76 | 2.67 | 3.64 |
| T25 | -2.35 | - | 1.46 | - | -6.56 | -2.75 | -6.87 | -1.93 | 3.81 | 4.95 |

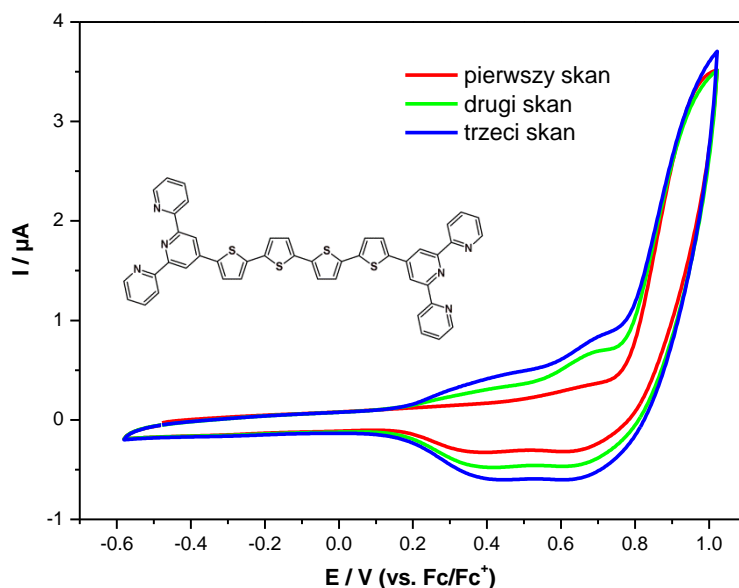
^aHOMO= -5.1- E_{ox} ; ^bLUMO= -5.1- E_{red} ^c $E_g = E_{ox}$ (onset) - E_{red} (onset);



Woltamogram 9. Reprezentatywne woltamogramy CV dla pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny (proces utleniania). Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.

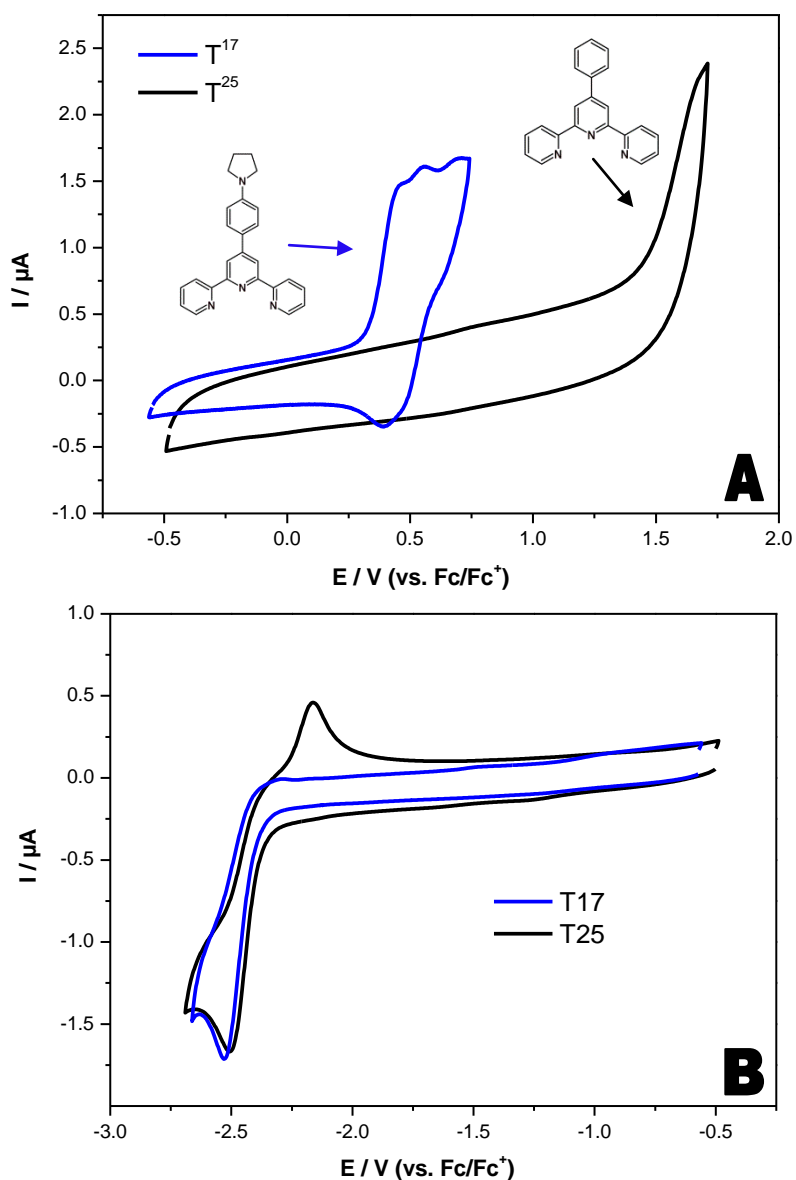


Woltamogram 10. Reprezentatywne woltamogramy CV dla pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny (proces redukcji). Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu₄NPF₆, rozpuszczalnik: CH₂Cl₂.



Woltamogram 11. Dimeryzacja 4'-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-2,2':6',2''-terpirydynyny na elektrodzie GC w CH_2Cl_2 . Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektrolit 0.1 M Bu_4NPF_6 .

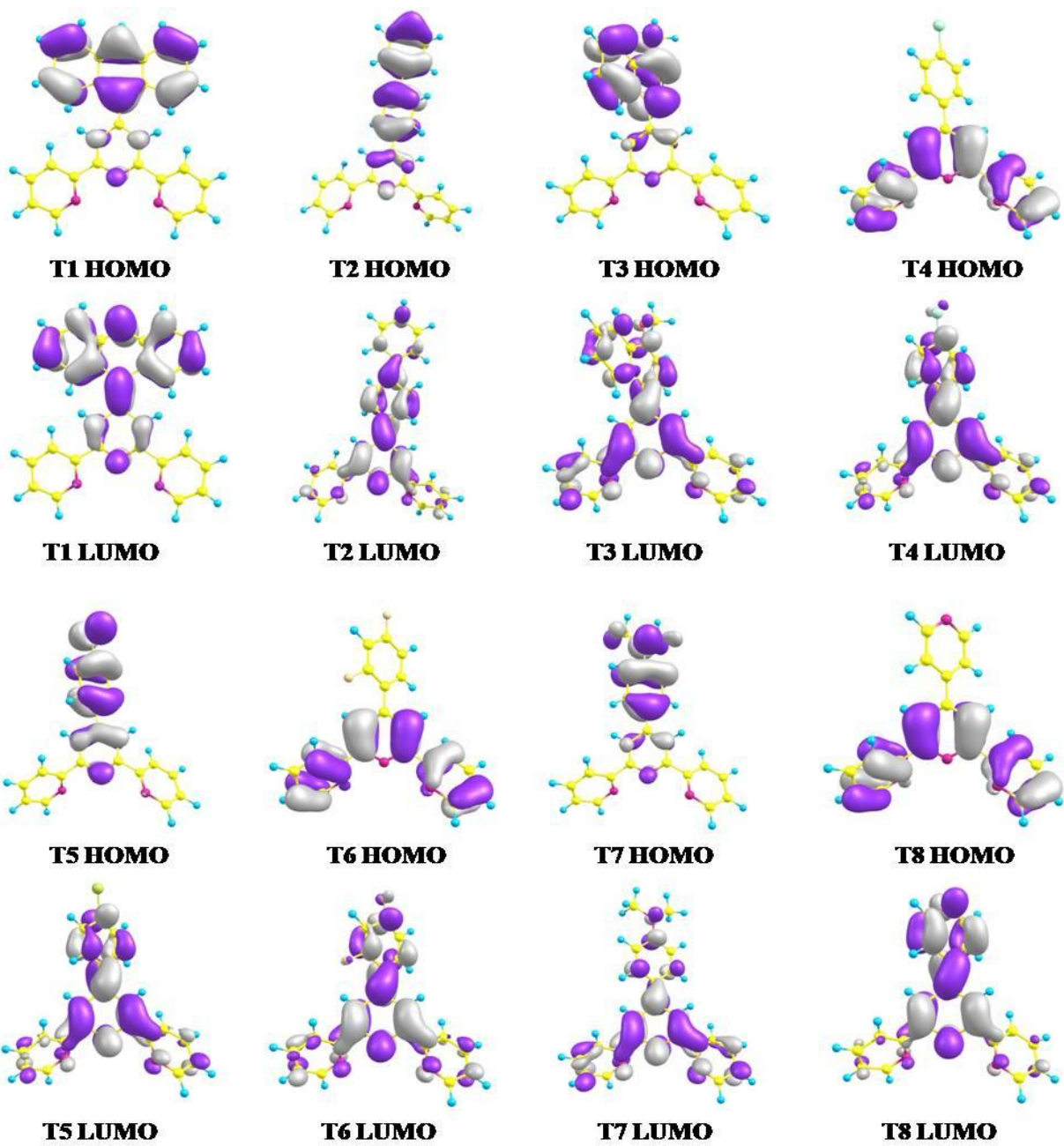
Ponadto przeprowadziłam badania elektrochemiczne pochodnych **T17** (4'-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna) oraz **T25** (4'-(fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna) w celu lepszego zrozumienia wpływu podstawnika N-donorowego (pirolidynowego) na właściwości elektrochemiczne. W pierwszej kolejności badałam proces redukcji (woltamogram 12-B). Porównując oba badane związki możemy zauważyć, iż proces redukcji jest analogiczny (-2.34 V dla **T17**, -2.35 V dla **T25**). Proces ten zachodzi na rdzeniu 2,2';6',2''-terpyridyny, a podstawnik (w pozycji 4') nie wykazuje większego wpływu na wartość potencjału redukcji. Z kolei w przypadku procesu utleniania obserwujemy widoczne różnice (woltamogram 12-A) - związek **T17** utlenia się w sposób quasi-odwracalny przy wartości 0.33 V natomiast **T25** utlenia się nieodwracalnie przy wartości 1.46 V. Co ciekawe, podstawnik pirolidynowy powoduje, iż proces utleniania jest dużo łatwiejszy niż w przypadku samego podstawnika fenylowego. Obliczone wartości energii HOMO, LUMO oraz wielkości przerwy energetycznej zaprezentowałam w tabeli 11.



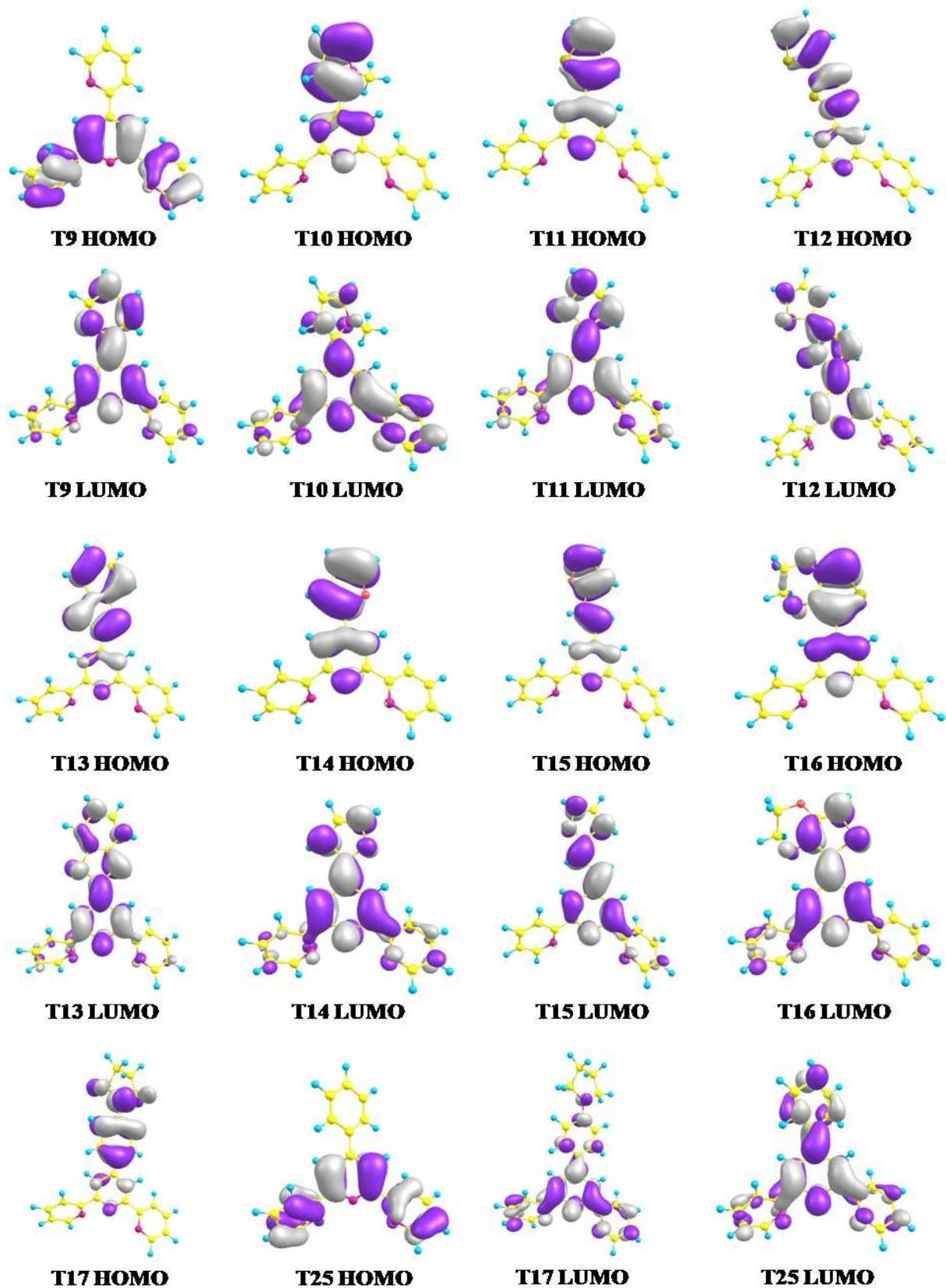
Woltamogram 12. Woltamogramy CV dla pochodnych **T17** i **T25** (proces utleniania - A i redukcji - B). Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu_4NPF_6 , rozpuszczalnik: CH_3CN .

Obliczenia DFT

W celu lepszego zrozumienia wyników przeprowadzonych badań elektrochemicznych wykonałam obliczenia DFT. Poniżej opisałam oraz zaprezentowałam uzyskane wyniki.



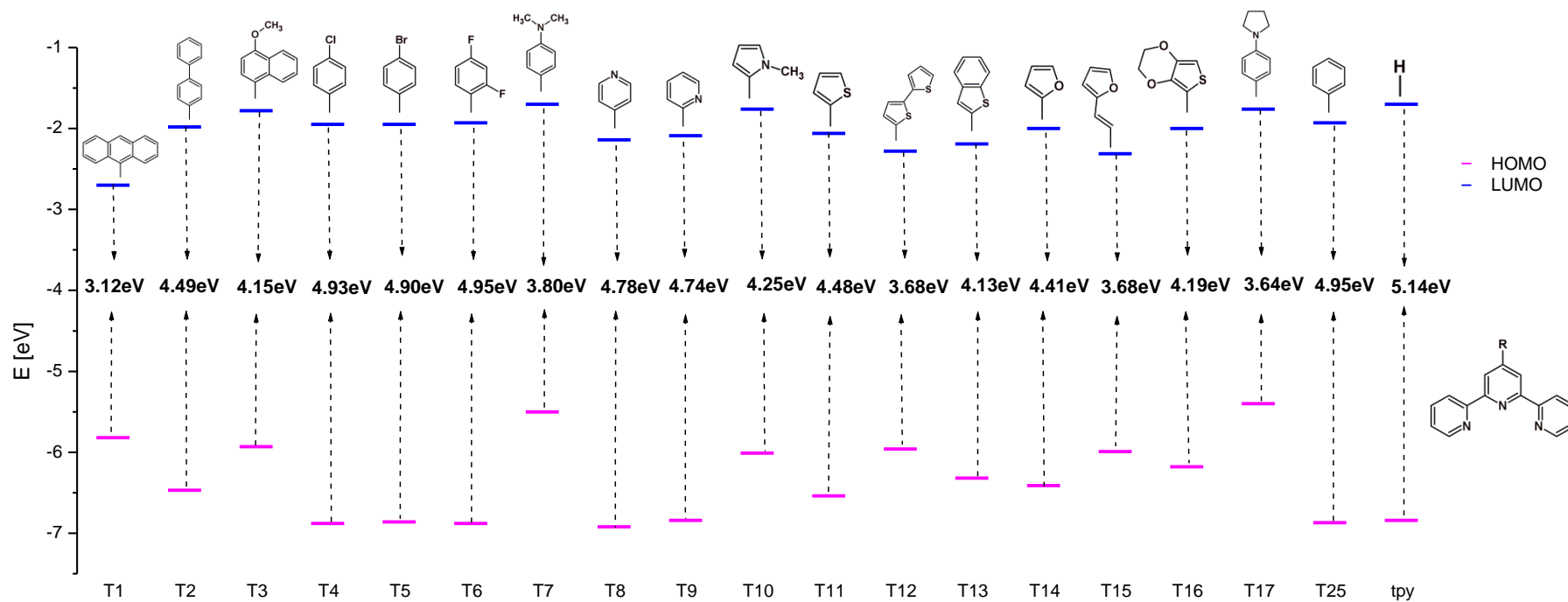
Rysunek 15. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO (T1-T8).



Rysunek 16. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO (T9-T17 i T25).

Dla przedstawionej grupy związków możemy zaobserwować dwojakię usytuowanie orbitalu HOMO. W przypadku pochodnych **T4** (z podstawnikiem 4-chlorofenyłowym), **T6**

(z podstawnikiem 2,4-difluorofenylowym), **T8** (z podstawnikiem 4-pirydynowym), **T9** (z podstawnikiem 2-pirydynowym) oraz **T25** (z podstawnikiem fenylowym) możemy zauważyć, iż obejmuje on orbitale π całego rdzenia 2,2':6',2"-terpirydynowego. Dla pozostałych pochodnych, tj. **T1** (z podstawnikiem antracen-9-yłowym), **T2** (z podstawnikiem bifenyłowym), **T3** (z podstawnikiem 4-metoksynaftalen-1-yłowym), **T5** (z podstawnikiem 4-bromofenyłowym), **T7** (z podstawnikiem 4-N,N-dimetyloaminofenyłowym), **T10** (z podstawnikiem N-metylopirol-2-yłowym), **T11** (z podstawnikiem tiofen-2-yłowym), **T12** (z podstawnikiem 2,2'-bitiofen-5-yłowym) **T13** (z podstawnikiem benzo[b]tiofen-2-yłowym), **T14** (z podstawnikiem furan-2-yłowym), **T15** (z podstawnikiem 2-(furan-2-ył)winyłowym) **T16** (z podstawnikiem 3,4-etylenodioksytiofen-2-yłowym) oraz **T17** (z podstawnikiem 4-(pirolidyn-1-ył)fenyłowym) orbital ten znajduje się głównie na podstawniku w pozycji 4' wraz z centralnym pierścieniem pirydyny. Prawdopodobnie proces utleniania będzie silnie zależał od podstawnika w tej właśnie pozycji. Co ciekawe orbital LUMO dla pochodnej **T1** zlokalizowany jest w znacznym stopniu na antywiążących orbitalach π podstawnika antracen-9-yłowego w przeciwieństwie do reszty związków **T2-T17**, gdzie można zauważyć, iż orbital ten znajduje się na antywiążących orbitalach π rdzenia cząsteczki, jak również antywiążących orbitalach π podstawników obejmując tym samym całość struktury. Dla wyżej omówionych pochodnych zaprezentowałam diagram orbitali molekularnych (rysunek 17). Dodatkowo wykonałam obliczenia dla niepodstawionej 2,2':6',2"-terpirydyny (tpy) w celu lepszego porównania przedstawionych wyników. Jak można zauważyć wartości przerwy energetycznych dla omawianych związków znajdują się w przedziale od 3.12 eV do 5.14 eV. Różnice w tych wartościach silnie zależą od rodzaju podstawnika w pozycji 4'. Co ciekawe, w przypadku cząsteczek z podstawnikami takimi, jak w pochodnych **T1, T2, T3, T7, T10, T11, T12, T13, T14, T15, T16, T17** obserwujemy destabilizację orbitalu HOMO względem 2,2':6',2"-terpirydyny (tpy) natomiast w pochodnych **T4, T5, T6, T8, T9, T25** nie obserwujemy znacznego wpływu podstawnika na ten orbital. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO zaprezentowałam na rysunku 15 i 16 powyżej. Obliczone wartości energii HOMO, LUMO oraz wielkości przerwy energetycznej przedstawiłam w tabeli 12.



Rysunek 17. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla otrzymanych związków

Podsumowując, przeprowadziłam z powodzeniem badania elektrochemiczne dla 18 pochodnych 2,2':6',2"- terpirydyny o zróżnicowanej budowie. Proces redukcji dla wszystkich związków zachodził na tym samym fragmencie cząsteczki tj. na rdzeniu 2,2':6',2"- terpirydyny. Elektrochemiczne utlenianie silnie zależało od podstawnika w pozycji 4'. W cząsteczkach bogatych w elektrony, wskutek efektu podstawnika, obserwowano destabilizację orbitalu HOMO na co wskazywały wykonane obliczenia DFT. Co ciekawe dla pochodnej **T12** (4'-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-2,2':6',2"-terpirydyny) udało się zaobserwować proces dimeryzacji oraz tworzenie się mostków kwartiofenowych (zjawisko to zostało opisane w literaturze [295]). Dla wszystkich przebadanych związków wyznaczyłam wartości energii orbitali HOMO, LUMO oraz szerokość przerwy energetycznej. Przedstawione wyniki badań zostały szczegółowo opisane w artykule opublikowanym w czasopiśmie Organic and Biomolecular Chemistry [285], którego jestem współautorką. Ponadto pochodne T17 oraz T25 zostały przekazane do dalszych badań aplikacyjnych (testowych diod OLED).

3.3.5. Pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny

Badania elektrochemiczne

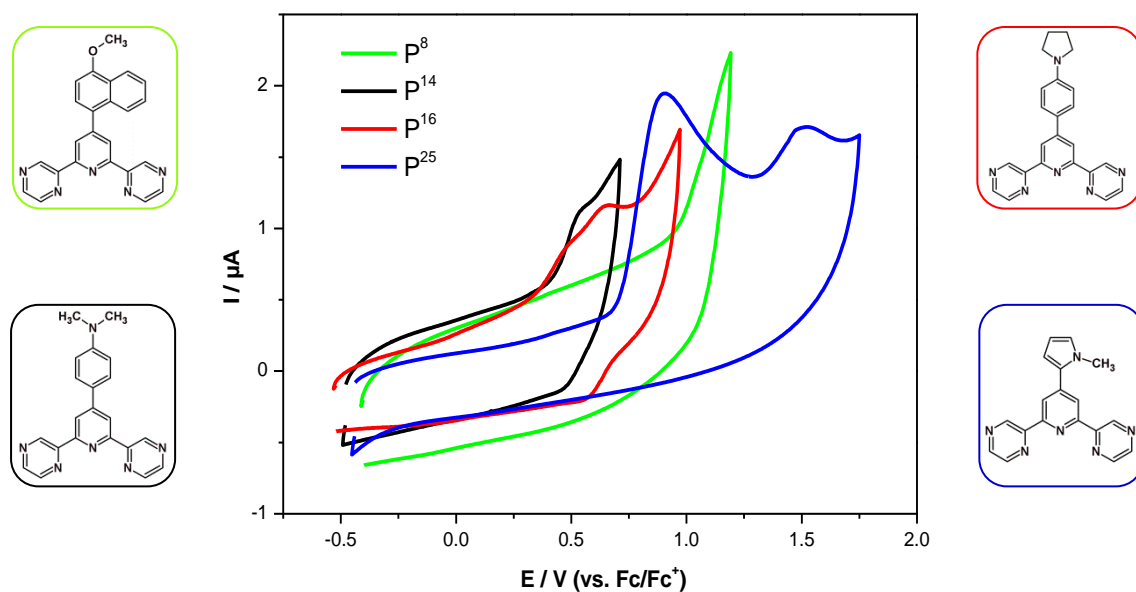
Ostatnią badaną przeze mnie grupą związków były pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Do badań wytypowałam osiem pochodnych o zróżnicowanej budowie - pod względem sterycznym i elektronowym. W pierwszym etapie badałam proces redukcji. Potencjał redukcji omawianych pochodnych mieścił się w zakresie od -1.98 V do -2.16 V. Zbliżone wartości tego potencjału świadczą o tym, iż proces ten zachodzi na tym samym fragmencie wszystkich cząsteczek - jest nim rdzeń 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynowy. Jak widać pochodne te zachowują się w sposób analogiczny do pochodnych 2,2':6',2"- terpirydyny, gdzie również obserwowałam redukcję rdzenia cząsteczki. Związki **P1**, **P21** i **P31** cechowały się trójstopniową redukcją, **P23** oraz **P25** dwustopniową natomiast **P8**, **P14**, **P16** wykazywały jednostopniową redukcję. W dalszym etapie przeprowadziłam elektrochemiczne utlenianie. Dla pochodnej **P25** był to proces dwustopniowy natomiast dla **P8**, **P14**, **P16** oraz **P31** jednostopniowy. Co ciekawe dla pochodnych **P1**, **P21** oraz **P23** nie udało się wyznaczyć potencjału utleniania – leży on bowiem poza oknem elektrochemicznym rejestrowanym w acetonitrylu. Powyższe badania świadczą o silnym wpływie podstawnika w pozycji 4 na proces utleniania. Trudności z wyznaczeniem wartości potencjału utleniania dla niektórych związków uniemożliwiły wyznaczenie dla nich wartości energii HOMO oraz szerokości przerwy energetycznej. Wszystkie otrzymane wyniki zaprezentowałam w tabeli

12. Reprezentatywne woltamogramy dla opisywanych związków przedstawiłam na woltamogramach 13 i 14.

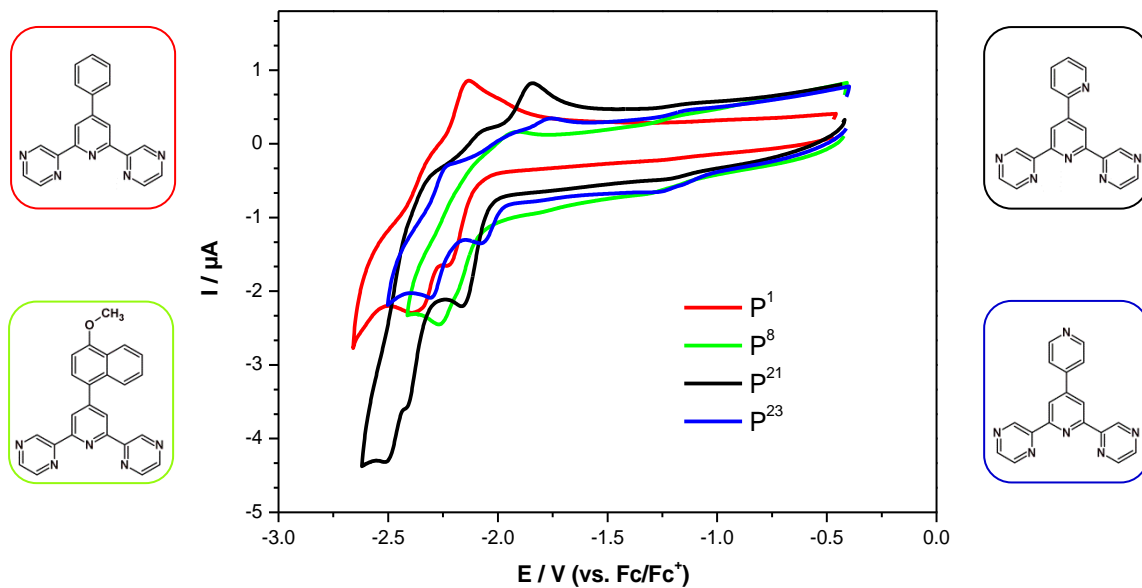
Tabela 12. Potencjały utleniania i redukcji, wartości energii HOMO i LUMO oraz przerwy energetyczne.

| Skrót | E_{1red} [V] | E_{2red} [V] | E_{3red} [V] | E_{1ox} [V] | E_{2ox} [V] | HOMO ^a (CV) | LUMO ^b (CV) | HOMO (DFT) | LUMO (DFT) | $E_g(CV)^c$ [eV] | $E_g(DFT)$ [eV] |
|------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|------------|------------|------------------|-----------------|
| P1 | -2.09 | -2.28 | -2.53 | - | - | - | -3.01 | -7.04 | -2.20 | - | 4.83 |
| P8 | -2.07 | - | - | 0.97 | - | -6.07 | -3.03 | -5.97 | -2.16 | 3.04 | 3.82 |
| P14 | -2.09 | - | - | 0.42 | - | -5.52 | -3.01 | -5.54 | -2.19 | 2.51 | 3.34 |
| P16 | -2.16 | - | - | 0.34 | - | -5.44 | -2.94 | -5.44 | -2.13 | 2.50 | 3.32 |
| P21 | -2.04 | -2.31 | -2.44 | - | - | - | -3.06 | -7.08 | -2.34 | - | 4.74 |
| P23 | -1.98 | -2.19 | - | - | - | - | -3.12 | -7.17 | -2.37 | - | 4.81 |
| P25 | -2.07 | -2.22 | - | 0.70 | 1.34 | -5.80 | -3.03 | -6.04 | -2.40 | 2.77 | 3.64 |
| P31 | -2.08 | -2.21 | -2.50 | 1.46 | - | -6.56 | -3.02 | -6.59 | -2.53 | 3.54 | 4.05 |

^aHOMO= -5.1- E_{ox} ; ^bLUMO= -5.1- E_{red} ^c $E_g = E_{ox}(\text{onset}) - E_{red}(\text{onset})$;



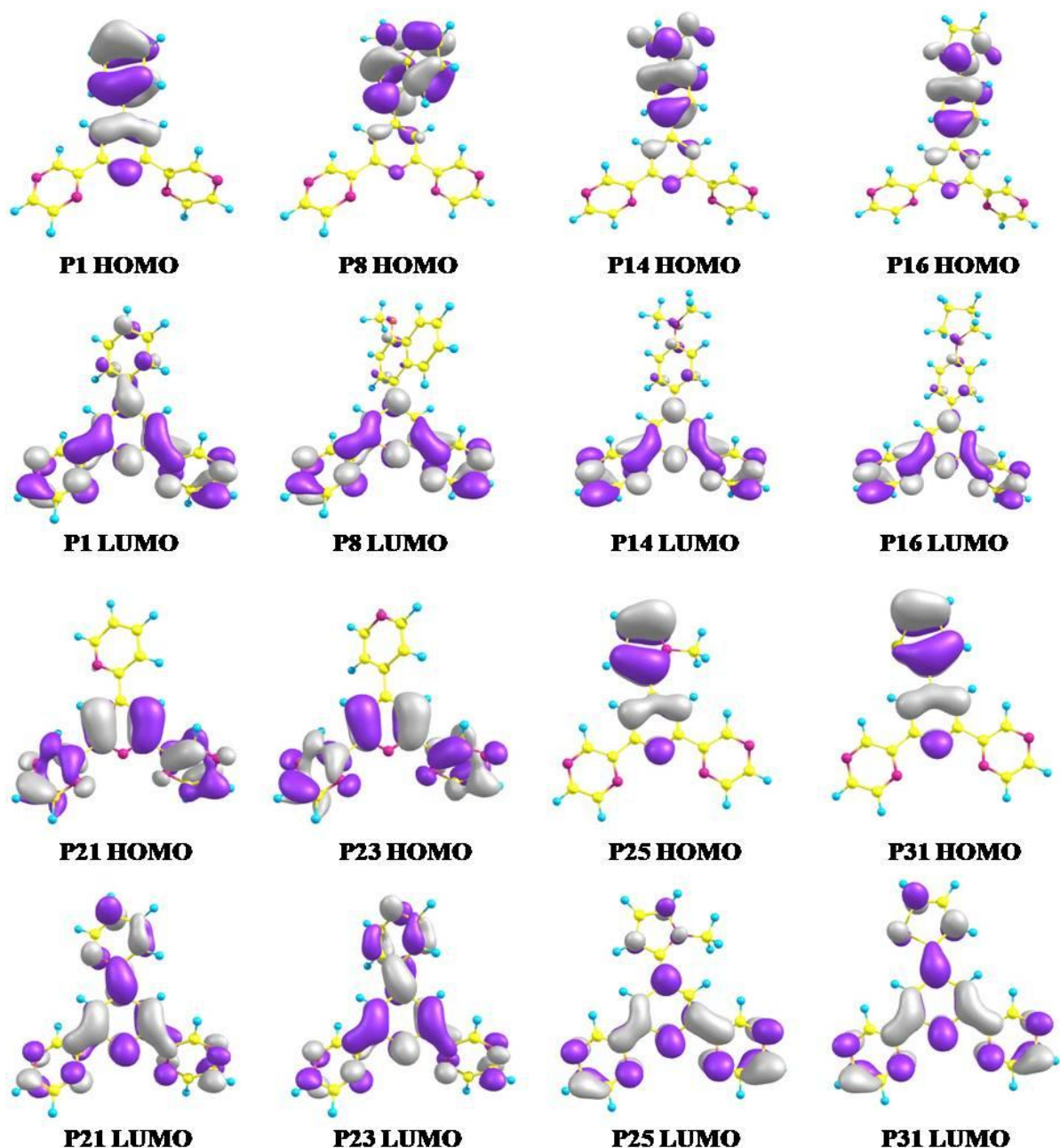
Woltamogram 13. Reprezentatywne woltamogramy CV dla pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyny (proces utleniania). Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu_4NPF_6 , rozpuszczalnik: CH_3CN .



Woltamogram 14. Reprezentatywne woltamogramy CV dla pochodnych 2,6-di(pirazin-2-ylo)pirydyny (proces redukcji). Szybkość skanowania: 100 mV/s, elektroda pracująca GC, elektrolit 0.1 M Bu_4NPF_6 , rozpuszczalnik: CH_3CN .

Obliczenia DFT

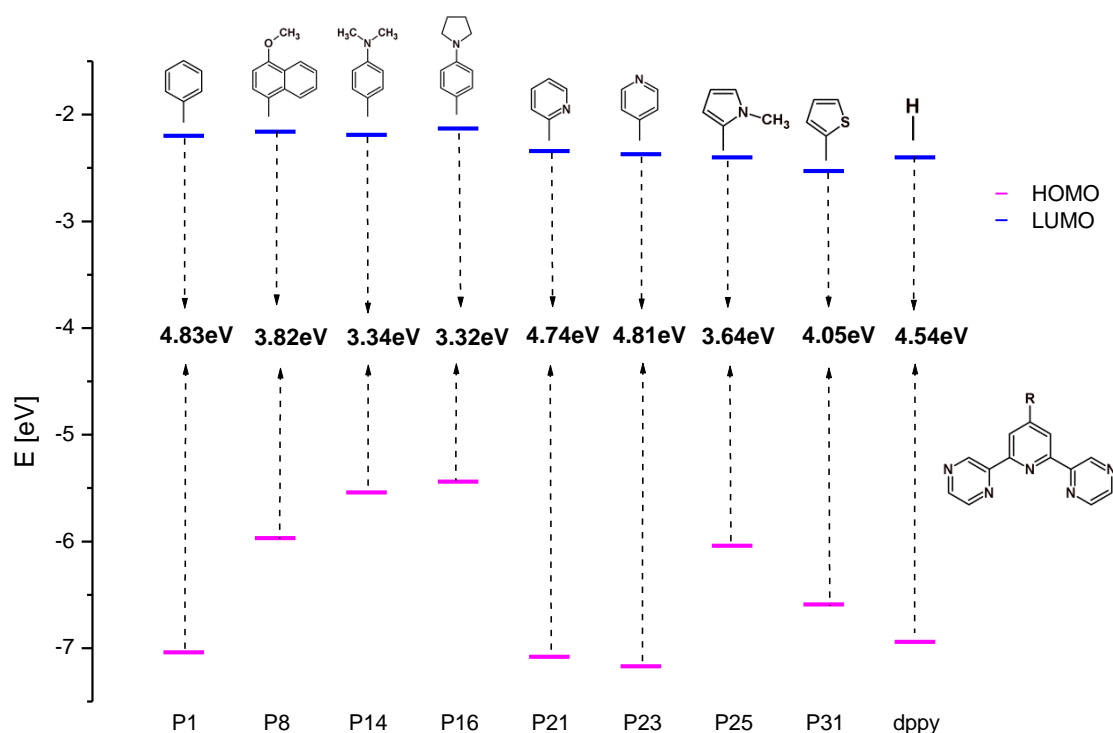
W celu lepszego wyjaśnienia przeprowadzonych eksperymentów elektrochemicznych przeprowadziłam obliczenia DFT. Poniżej opisałam oraz zaprezentowałam uzyskane wyniki.



Rysunek 18. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO.

Orbital HOMO dla przedstawionych związków znajduje się głównie na podstawniku w pozycji 4. Wyjątek stanowią tu pochodne **P21** (z podstawnikiem 2-pirydylowym) oraz **P23** (z podstawnikiem 4-pirydylowym), w których orbital ten obejmuje w całości rdzeń 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Dla związków **P1**, **P21**, **P23**, **P25** oraz **P31** orbital LUMO usytuowany jest zarówno na rdzeniu cząsteczek, jak również na podstawnikach. W przypadku pochodnych **P8**, **P14** oraz **P16** LUMO zlokalizowany jest głównie na rdzeniu 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO zaprezentowałam na rysunku 18, powyżej. Dla przedstawionych pochodnych wartość energii LUMO waha się w przedziale

od -2.13 do -2.53 eV. Zbliżona wartość energii oraz położenie tego orbitalu sugeruje, iż proces redukcji zachodzić będzie na tym samym fragmencie (rdzeniu 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynowym) dla wszystkich cząsteczek, co potwierdzają opisane powyżej badania elektrochemiczne. Wartości energii HOMO mieszczą się w zakresie od -5.44 do -7.17 eV. Różnica w tych wartościach wynika z podstawnika w pozycji 4. Pochodne **P1**, **P21** oraz **P23** mające wartość energii HOMO od -7.04 do -7.17 eV w sposób utrudniony będą ulegać procesowi utleniania, co jest zgodne z opisanymi badaniami elektrochemicznymi (wykazałam, iż proces utleniania leży poza oknem elektrochemicznym). Obliczone wartości energii HOMO, LUMO oraz wielkości przerwy energetycznej przedstawiłam w tabeli 12. Dodatkowo jak w przypadku pochodnych 2,2':6',2"-terpirydyny wykonałam obliczenia dla niepodstawionej 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Jak można zauważyć na rysunku 19 wartości przerw energetycznych mieszczą się w przedziale od 3.32 eV do 4.83 eV. Również w przypadku tych związków obserwujemy destabilizację orbitalu HOMO dla pochodnych **P8**, **P14**, **P16**, **P25**, **P31** względem związku modelowego (**dppy**).



Rysunek 19. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla otrzymanych związków.

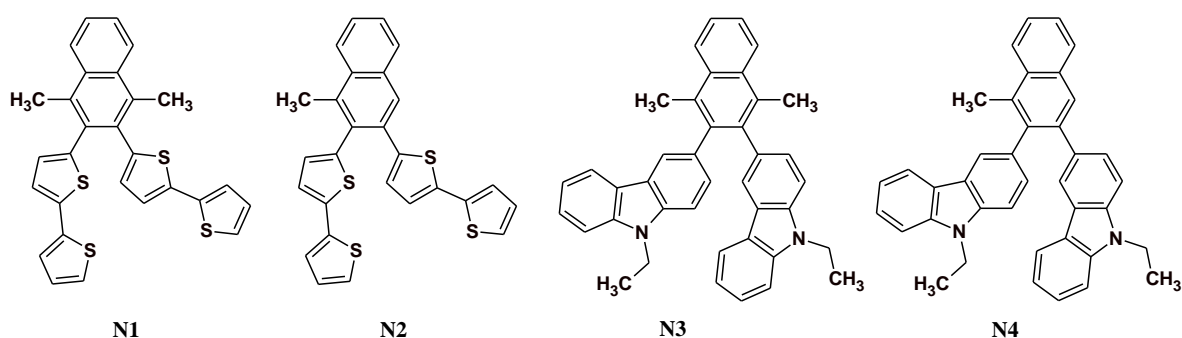
Dla wybranych 8 pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny wykonałam badania elektrochemiczne i obliczenia DFT. W pierwszym etapie zbadalam proces redukcji, który dla wszystkich związków zachodził na tym samym fragmencie cząsteczki (rdzeniu 2,6-

di(pirazyn-2-ylo)pirydyny), analogicznie jak dla pochodnych 2,2':6',2"- terpirydyny. Następnie zbadalam proces utleniania, który był możliwy do zrealizowania w przypadku pochodnych **P25**, **P8**, **P14**, **P16** oraz **P31** i silnie zależał od podstawnika w pozycji 4. Co ciekawe dla pochodnych **P1**, **P21**, a także **P23** nie udało się wyznaczyć potencjału utleniania, gdyż leży on poza oknem elektrochemicznym rejestrowanym w acetonitrylu. Dla wszystkich cząsteczek wyznaczyłam wartości energii orbitali HOMO i LUMO oraz przerwy energetyczne (z obliczeń DFT, jak również z pomiarów elektrochemicznych - wszędzie gdzie było to możliwe). Finalnie pochodne **T17** oraz **T25** zostały wytypowane i przekazane do dalszych badań aplikacyjnych w celu porównania ich z analogicznymi pochodnymi 2,2':6',2"- terpirydyny.

3.4. Badania wybranych związków pod kątem zastosowań w organicznej elektronice

We współpracy z zespołem prof. Ewy Schab-Balcerzak z CMPW PAN w Zabrze przeprowadzono wstępne badania mające na celu określenie przydatności wybranych związków jako potencjalnych materiałów dla organicznej elektroniki, a dokładnie możliwości zastosowania ich w diodach OLED. Badania wykonano w standardowych warunkach laboratoryjnych w niezoptymalizowanych urządzeniach testowych.

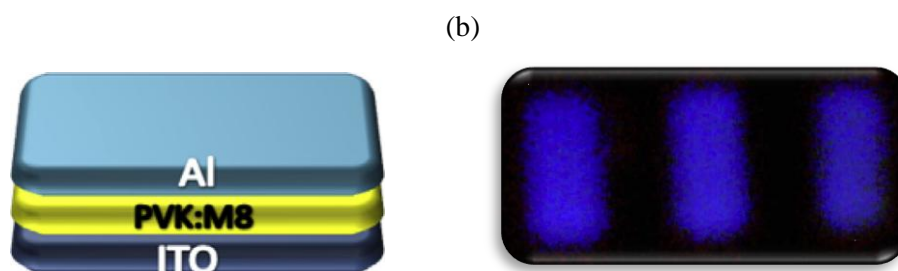
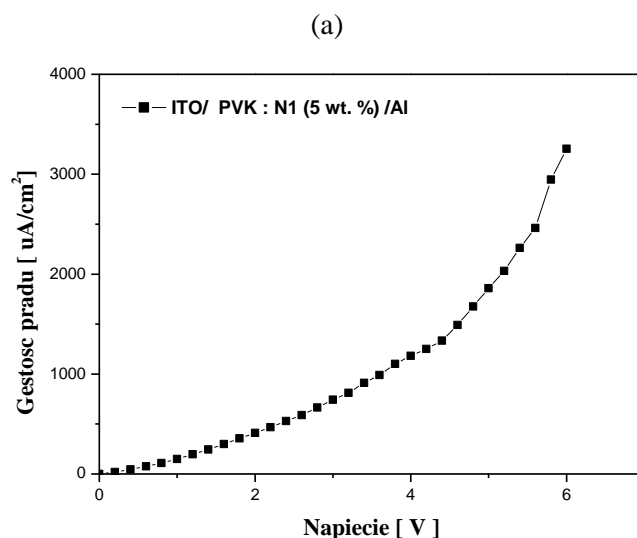
Pierwszą grupą badanych związków były pochodne naftalenu oznaczone **N1–N4** (rysunek 20), które wykazywały fotoluminescencję (PL) w ciele stałym, w postaci cienkiej warstwy na podłożu szklanym.



Rysunek 20. Struktury badanych pochodnych tri- i tetrapodstawionych pochodnych naftalenu (**N1-N4**).

Przeprowadzone badania opisano w pracach [283] i [284], których jestem współautorką. 2,3-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalen (**N1**) zastosowano do przygotowania urządzeń o architekturze ITO/warstwa aktywna/Al, gdzie warstwę aktywną

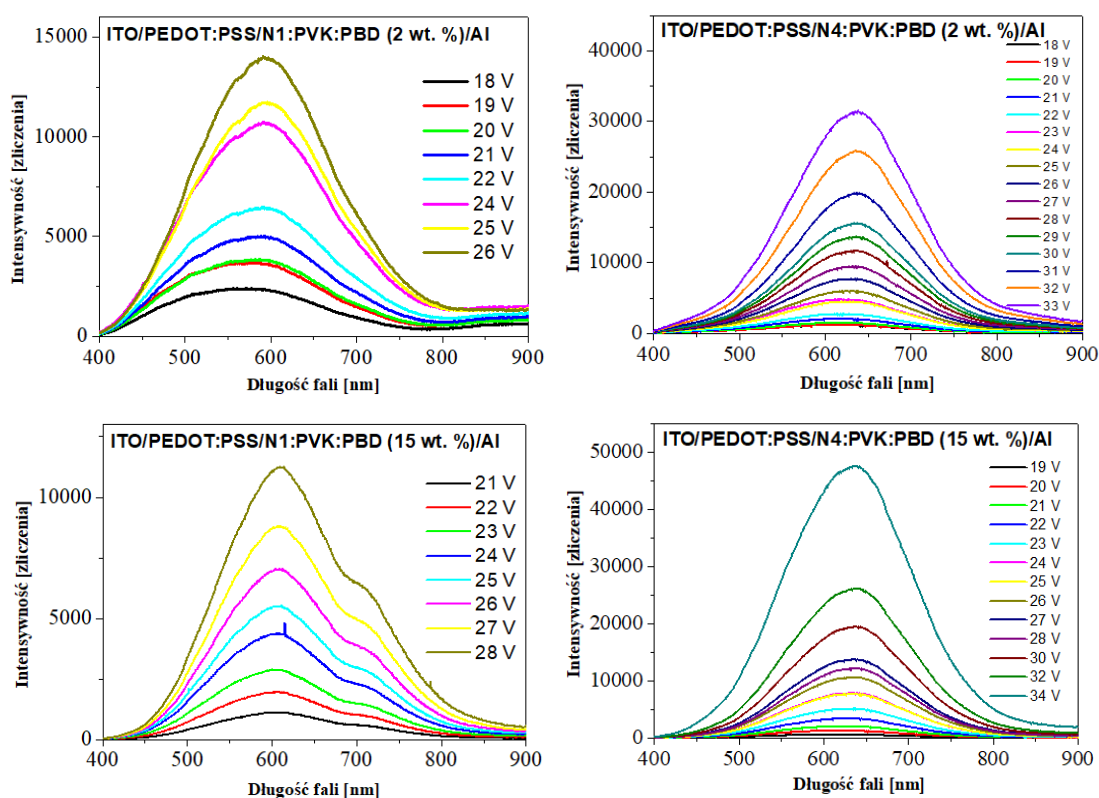
stanowił **N1** lub **N1** rozproszony molekularnie w poli(9-winylokarbazolu) (PVK) stanowiącym matrycę. Zawartość związku w matrycy wynosiła 5% wagowych. Zarejestrowane charakterystyki prądowo-napięciowe ($I-U$) diody ITO/N1/Al potwierdziły półprzewodnikowe właściwości **N1** (rysunek 21 a). W przypadku diody ITO/PVK:N1/Al obserwowano emisję światła niebieskiego pod wpływem przyłożonego napięcia zewnętrznego (rysunek 21 b).



Rysunek 21. (a) Charakterystyka prądowo-napięciowa ($I-U$) diody ITO/N1/Al i (b) schemat skonstruowanej diody oraz jej elektroluminescencja.

Dodatek **N1** do PVK obniżył napięcie włączenia (V_{on}) diody z 4.3 do 1.2 V. Aczkolwiek biorąc pod uwagę wartość poziomu HOMO (-5.49 eV) i LUMO (-3.85 eV) pochodnej naftalenu **N1** i PVK (-5.8 i 2.2 eV) w stosunku do pracy wyjścia elektrod, czyli -4.8 i -4.3 eV odpowiednio dla ITO i Al, bariery potencjału na złączu metal-związek są zbyt wysokie, co utrudnia wstrzykiwanie ładunków z elektrod. Dlatego też do przygotowania kolejnych diod nałożono na ITO warstwę PEDOT:PSS o pracy wyjścia -5.2 eV. Dioda ITO/PEDOT:PSS/N1/Al, w której warstwę aktywną stanowił **N1** podobnie jak bez warstwy PEDOT:PSS nie wykazywała elektroluminescencji w przeciwieństwie do urządzenia zawierającego jako warstwę aktywną pochodną naftalenu **N4**. Maksimum pasma

elektroluminescencji (λ_{EL}) diody bazującej na **N4** obserwowano przy długości fali równej 659 nm (tabela 13). W dalszym etapie badań zmodyfikowano warstwę aktywną poprzez wprowadzenie materiału transportującego elektrony, czyli 2-(4-tert-butylofenylo)-5-(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazolem (PBD), jak również zastosowano różną zawartość związków w matrycach. Przykładowe widma elektroluminescencji przedstawia rysunek 22, natomiast położenie λ_{EL} zebrano w tabeli 13.



Rysunek 22. Widma elektroluminescencji OLED opartych na **N1** i **N4** w funkcji przyłożonego napięcia.

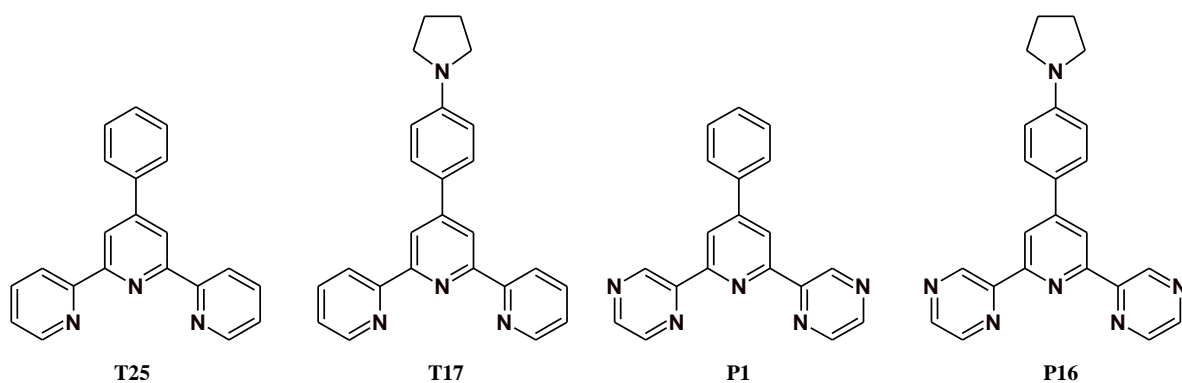
Przygotowane diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek/Al emitowały światło z λ_{EL} w zakresie od 573 do 637 nm. Wraz ze wzrostem przyłożonego napięcia obserwowano wzrost intensywności elektroluminescencji (rysunek 22).

Tabela 13. Położenie maksimum pasma światła emitowanego przez diody o budowie ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek(2% wt.)/Al i ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek (15% wt.)/Al.

| Związek | Warstwa aktywna | λ_{EL} [nm] |
|-----------|---------------------------|---------------------|
| N1 | bez matrycy | - |
| | PVK:PBD:związek (2% wt.) | 593 |
| | PVK:PBD:związek (15% wt.) | 609 |
| N2 | PVK:PBD:związek (2% wt.) | 611 |
| | PVK:PBD:związek (15% wt.) | 573 |
| N3 | PVK:PBD:związek (2% wt.) | 609 |
| | PVK:PBD:związek (15% wt.) | 623 |
| N4 | bez matrycy | 659 |
| | PVK:PBD:związek (2% wt.) | 637 |
| | PVK:PBD:związek (15% wt.) | 637 |

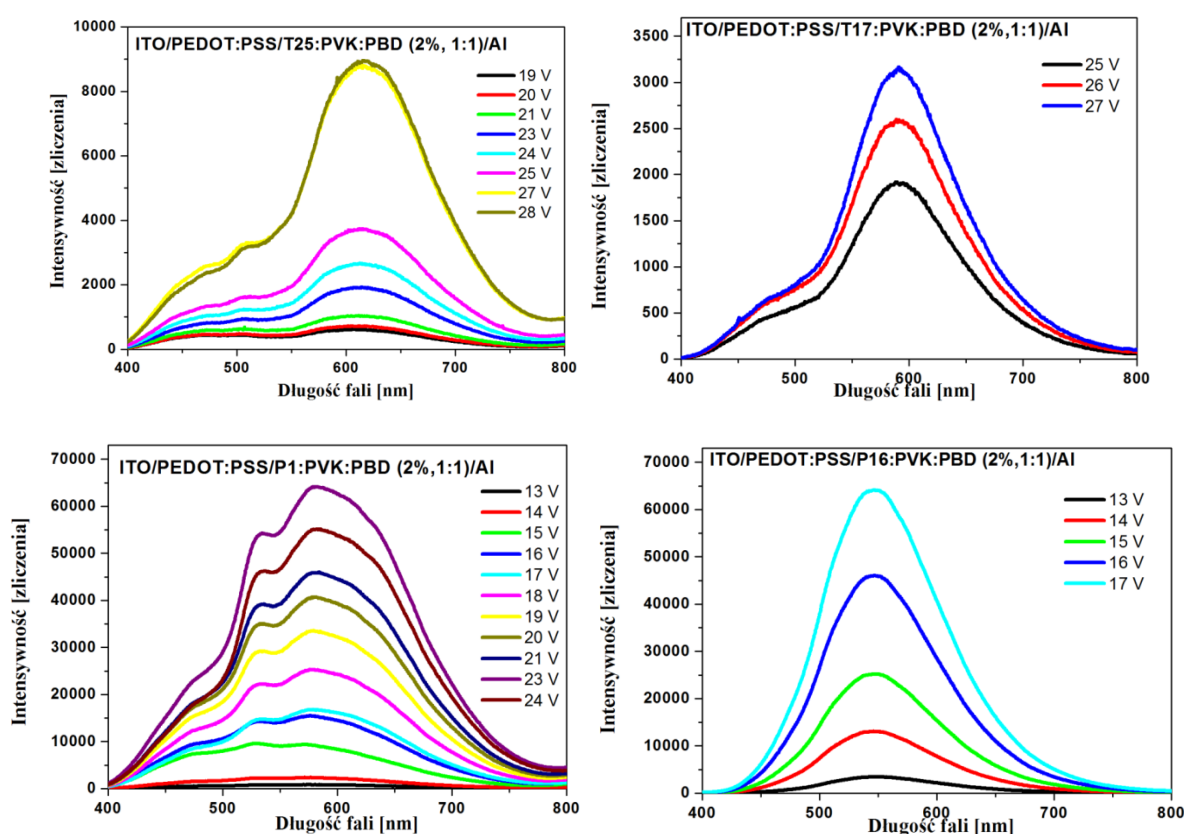
W przypadku diody opartej na **N4**, w przeciwieństwie do pozostałych, zwiększenie jego zawartości w matrycy z 2 do 15 % wagowych powodowało wzrost intensywności emitowanego światła bez zmian w położeniu maksimum λ_{EL} . Spadek intensywności emisji po zwiększeniu zawartości związku w matrycy mógł być spowodowany wygaszaniem stanu wzbudzonego. Biorąc pod uwagę wpływ budowy chemicznej badanych związków na właściwości elektroluminescencyjne testowanych urządzeń można stwierdzić, że obecność podstawników N-etylokarbazolowych w porównaniu z obecnością motywów 2,2'-bitiofenowych powoduje emisję światła czerwonego. Ponadto zaobserwowano korzystny wpływ grup metylowych obecnych w pierścieniu naftalenowym na intensywność EL.

Drugą grupą związków badanych pod kątem możliwości zastosowania w diodach elektroluminescencyjnych były pochodne 2,2':6',2"-terpirydyny oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny, w tym 4'-(fenylo)-2,2':6',2"-terpirydyna (**T25**), 4'-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,2':6',2"-terpirydyna (**T17**), 4-(fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna (**P1**) oraz 4-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna (**P16**) o budowie chemicznej przedstawionej na rysunku 23.



Rysunek 23. Struktury badanych pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny (**T25** i **T17**) oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (**P1** i **P16**).

Wymienione związki, wykorzystano do konstrukcji diod o strukturze ITO/PEDOT:PSS/związek/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek/Al. Zarejestrowane widma EL przedstawia rysunek 24, natomiast położenie maksimum λ_{EL} zestawiono w tabeli 14.



Rysunek 24. Widma elektroluminescencji OLED zawierających ligandy **T25**, **T17**, **P1** i **P16**.

Diody, w których warstwę aktywną stanowiły 4'-(fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna (**T25**), 4-(fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna (**P1**) oraz 4-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,6-

di(pirazyn-2-ylo)pirydyna (**P16**) nie wykazywały elektroluminescencji. Porównując pochodne 2,2':6',2"-terpirydyny **T25** i **T17**, można zaobserwować korzystny wpływ wprowadzenia do struktury centralnego pierścienia motywu pirolidonu (**T17**), ponieważ jedynie dioda, w której warstwę aktywną stanowił ten ligand emitowała światło pod wpływem przyłożonego napięcia. W tym miejscu pragnę dodać, że kompleksy z ligandami 2,2':6',2"-terpirydynowymi i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydynowymi są przedmiotem innej dysertacji. Jest oczywiste, iż wpieryw należy zbadać same ligandy.

Tabela 14. Położenie maksimum pasma światła emitowanego przez przygotowane diody o różnym składzie warstwy aktywnej.

| Związek | Warstwa aktywna | λ_{EL} [nm] |
|------------|--------------------------|---------------------|
| T25 | bez matrycy | - |
| | PVK:PBD:związek (2% wt.) | 614 |
| P1 | bez matrycy | - |
| | PVK:PBD:związek (2% wt.) | 533,580 |
| T17 | bez matrycy | 659 |
| | PVK:PBD:związek (2% wt.) | 590 |
| P16 | bez matrycy | - |
| | PVK:PBD:związek (2% wt.) | 545 |

Analizując diody z badanymi ligandami rozproszonymi molekularnie w matrycy, można zauważyć, że najwyższą intensywność emitowanego światła wykazywały przyrządy oparte na związkach **P1** i **P16** posiadających pierścienie pirazyny. Związki te wydają się być najbardziej obiecujące do dalszych badań.

4. Część eksperymentalna

4.1. Wykaz stosowanych odczynników

W niniejszej pracy zostały wykorzystane odczynniki następujących firm: Sigma-Aldrich, Avantor (POCH), Acros, Chempur, F. H. Odczynniki, Syntal Chemicals, Retaveni, Atomole, ABCR, Combi-Blocks, Merck, TCI i Linde gas.

- **Odczynniki ogólne:** jod, siarczyn sodu, trietyloamina, wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, *tert*-butanolan potasu, bezwodny siarczan(VI) sodu, bezwodny siarczan(VI) magnezu, kwas octowy, chlorek sodu, amoniak.
- **Rozpuszczalniki:** eter dietylowy, heksan, benzen, tetrahydrofuran, chloroform, octan etylu, toluen, chlorek metylenu, bezwodny alkohol etylowy, alkohol metylowy, dimetylosulfotlenek, acetonitryl, aceton.
- **Odczynniki specjalistyczne i katalizatory:** 2,2'-bitiofen (Atomole), Butylolit (1.6 M roztwór w heksanie - Acros), trimetylosililoacetylen (Acros), karbazol (Acros), bromek etylu (Sigma-Aldrich), N-jodosukcynoimid - NIS (ABCR), $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ (Sigma-Aldrich), acetylooctan etylu (Acros), 2-metyloacetylooctan etylu (Acros), difenylacetylen (Acros), sproszkowane sita molekularne 4Å (Acros), fluorek cezu (Sigma-Aldrich), trifluorometanosulfonian 2-(trimetylosililo)fenyl (Sigma-Aldrich), 2-acetylopirydyna (Combi-Blocks), 2-acetylopirazyna (Combi-Blocks), benzaldehyd (Sigma-Aldrich), bifenyl-4-karboaldehyd (Sigma-Aldrich), 4-bromobenzaldehyd (Sigma-Aldrich), 4-chlorobenzaldehyd (Sigma-Aldrich), 3,4-dichlorobenzaldehyd (Sigma-Aldrich), 2,4-difluorobenzaldehyd (Sigma-Aldrich), aldehyd 4-metoksybenzoesowy (Sigma-Aldrich), aldehyd 4-metoksy-1-naftalenowy (Sigma-Aldrich), aldehyd 6-metoksy-2-naftalenowy (Sigma-Aldrich), 9-antracenoaldehyd (Sigma-Aldrich), 4-(N,N-dimetyloamino)benzaldehyd (Sigma-Aldrich), 4-(N,N-difenylamino)benzaldehyd (Combi-Blocks), 4-N,N-dimetyloaminonaftylo-1-karboaldehyd (Sigma-Aldrich), 4-(pirolidyn-1-ylo)benzaldehyd (Combi-Blocks), 4-(piperidyn-1-ylo)benzaldehyd (Combi-Blocks), 4-(morfolin-4-ylo)benzaldehyd (Combi-Blocks), 4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]benzaldehyd (Combi-Blocks), 4-(4-metylopiperazyno)benzaldehyd (Combi-Blocks), 4-(1*H*-imidazol-1-ylo)benzaldehyd (Combi-Blocks), N-etylo-karbazolo-3-karboaldehyd (Sigma-Aldrich), 2-pirydynokarboaldehyd (Sigma-Aldrich), 3-pirydynokarboaldehyd (Sigma-Aldrich), 4-pirydynokarboaldehyd (Sigma-Aldrich), chinolino-2-karboaldehyd (Sigma-Aldrich), N-

metylo-2-pirolokarboaldehyd (Sigma-Aldrich), furfural (Sigma-Aldrich), *trans*-3-(2-furylo)akroleina (Sigma-Aldrich), 2-tiofenokarboaldehyd (Acros), 2,2'-bitiofen-5-karboaldehyd (TCI), 3,4-(etylenodioksy)tiofen-2-karboaldehyd (TCI), benzo[b]tiofeno-2-karboaldehyd (Combi-Blocks), 1-naftaldehyd (Sigma-Aldrich), 2-naftaldehyd (Sigma-Aldrich), 1-pirenokarboaldehyd (Sigma-Aldrich), 4-(9*H*-karbazol-9-yl)benzaldehyd (Sigma-Aldrich), chloroform-D (Retaveni). CuI oraz [PdCl₂(PPh₃)₂] otrzymano wcześniej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy.

- **Gazy:** Argon (5.0 – Linde gas), Acetylen (Analityczny – Linde gas),
- **Chromatografia cienkowarstwowa i kolumnowa:** W niniejszej pracy zostały wykorzystane płytki do TLC z naniesionym żelem 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.

4.2. Techniki eksperymentalne i metody obliczeniowe

- **Aparatura wykorzystana do potwierdzenia budowy otrzymanych związków:** Analizy NMR wykonano na aparacie Bruker Avance 400, (częstotliwość 400 MHz dla ¹H NMR, 100 MHz dla ¹³C NMR) lub Bruker Avance 500, (częstotliwość 500 MHz dla ¹H NMR, 125 MHz dla ¹³C NMR). Dla wszystkich otrzymanych związków analizy wykonano w temperaturze pokojowej stosując chloroform-D (CDCl₃) w roli deuterowanego rozpuszczalnika. Pomiary HRMS wykonano na Spektrometrze Waters Xevo G2 Q-TOF (w zespole Pani Prof. Anny Chrobok z Politechniki Śląskiej w Gliwicach). Temperaturę topnienia wyznaczono korzystając z aparatu Stuart automatic melting point SMP40, a także w ręcznym bloku grzewczym AL z elektronicznym pomiarem temperatury topnienia za pomocą termopary typu K, przy prędkości grzania około 3°C/min i dokładnością pomiaru temperatury +/- 0,1°C. Analizę elementarną wykonano na Vario EL III apparatus (Elementar, Germany) (w zespole Pani Prof. Ewy Schab-Balcerzak z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze).
- **Niestandardowe szkło laboratoryjne:** Do wybranych reakcji cykloaddycji wykorzystano kuwety Ø 16 mm z zakrętkami 16 mm Spectroquant® firmy Merck.
- **Badania elektrochemiczne:** Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono na potencjostatacie/galwanostatacie AUTOLAB PGSTAT128N (dokładność potencjału 0,02%, rozdzielczość potencjału 0,3 µV) firmy ECO CHEMIE BV. Jako elektrody wykorzystano: elektrodę pracującą (druć platynowy, elektroda z szklanego węgla),

elektrodę kwazi-referencyjną (druć srebrny), przeciwelektrodę (druć 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 0.1 M i stężeniu badanej substancji około $1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³. Szybkość przemieszczania potencjałem wynosiła 100 mV/s lub 250 mV/s. Pomiary metodą DPV wykonano w naczynku pomiarowym z elektrolitem o stężeniu 0.1 M i stężeniu badanej substancji około $1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³. Krok potencjału wynosił 5 mV. Szybkość skanowania 10 mV/s.

- **Obliczenia kwantowo - mechaniczne (DFT):** Dla uzyskanych związków przeprowadzono obliczenia DFT, a w tym optymalizację geometrii cząsteczek, wyznaczono ich wartości orbitali HOMO i LUMO, jak również przerwy energetyczne (Eg). Do obliczeń wykorzystano oprogramowanie Gaussian09, stosując funkcjonal B3LYP o bazie funkcyjnej 6-311+G** dla wszystkich atomów w cząsteczce za wyjątkiem atomu bromu dla którego użyto bazy funkcyjnej 6-311G. *Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>), grant obliczeniowy Nr 18.*
- **Badania elektroluminescencyjne:** Pomiary elektroluminescencyjne przeprowadzono na aparaturze złożonej z monochromatora Shamrock SR-303i-B, zasilacza GwInstek PSP-405, oraz kamery CCD (Andor iDus) ustawionych na stoliku, wykorzystując soczewkę Ø 30 mm przez którą prowadzono wiązkę światła do szczeliny 50 µm monochromatora. Wszystkie pomiary wykonano w czasie akwizycji 10s, w temperaturze pokojowej, w atmosferze tlenu.
- **Badania charakterystyk prądowo – napięciowych:** Pomiary przeprowadzono stosując zasilacz Keithley 2401 Sourcemeter oraz program I-V curvetr acerver V3.49.1.0., I-V tracer auxiliary unit AxU V 3.0 (PV Test Solutions). Zakres pomiarowy charakterystyk wynosił 0 - 10 V z wykorzystaniem płytki testowej firmy Ossila. Badania wykonano w komorze rękawicowej, w temperaturze pokojowej oraz atmosferze tlenu.
- **Warstwy i blendy:** Warstwy i blendy sporządzone z poli(N-winylokarbazolem) (PVK) oraz 2-(4-tert-butylofenylo)-5-(4-bifenilo)-1,3,4-oksadiazolem) (PBD) rozwijowano w czasie 60s przy obrotach 1000/min (17 Hz), po czym wygrzewano je w temperaturze 50°C, przez 24 godziny. Stężenie jednorodnego roztworu wynosiło $c = 10$ mg/ml natomiast PVK:PBD było w stosunku wagowym (60:40 lub 50:50). Zawartości wagowe związków w blendzie PVK oraz PVK:PBD wynosiły odpowiednio 2% lub 15%.
- **Organiczne diody elektroluminescencyjne:** Sporządzenie diody rozpoczęto od przygotowania podłoża z naparowaną powłoką ITO firmy Ossila poprzez: oczyszczenie go

w 10% roztworze NaOH następnie 10 minutowe umieszczenie w ultradźwiękowej myjce z izopropanolem oraz przemycie wodą dejonizowaną. Tak spreparowane podłoże pokryto warstwą PEDOT:PSS rozwirowując ją w czasie 60 sekund przy obrotach 5000/min. (83 Hz). Całość wygrzewano przez 10 minut w temperaturze 120°C, po czym naniesiono warstwę aktywną z roztworu chloroformu ($c = 10 \text{ mg/ml}$), poprzez rozwirowanie jej w czasie 60 sekund przy obrotach 1000/min. (17 Hz) i ponownie wygrzewano ją w temperaturze 100°C przez 15 minut. W warstwie aktywnej z PVK oraz PVK:PBD zawartość wagowa badanych związków wynosiła 2% lub 15%. Ostatnią warstwę stanowiło aluminium próżniowo naporowane przy ciśnieniu $5 \cdot 10^{-5} \text{ mmHg}$ z wykorzystaniem pompy turbomolekularnej. Finalnie uzyskano urządzenia o budowie warstwowej ITO/PEDOT:PSS/związek/Al, ITO/PVK:związek/Al oraz ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek/Al. Opisane diody zostały przygotowane w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk.

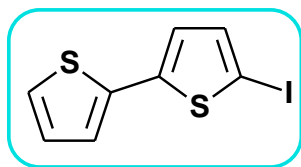
4.3. Synteza podstawowych substratów z motywem 2,2'-bitiofenowym, N-alkilokarbazolowym oraz 9,9-dialkilofluorenowym

Otrzymywanie 5-jodo-2,2'-bitofenu

Przepis literaturowy [258]

W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 2l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dipol magnetyczny, a także bubbler, umieszczono roztwór 15,00 g (90,21 mmol) 2,2'-bitofenu w mieszaninie 310 ml eteru dietylowego i 730 ml heksanu. Następnie kolbę z mieszaniną reakcyjną umieszczono w łaźni lodowej chłodząc zawartość do temperatury 0°C. W kolejnym kroku, wkroplono do mieszaniny reakcyjnej (w czasie 50 minut) 45 ml 1,60 M n-BuLi. Po dodaniu całej objętości n-BuLi, odstawiono łaźnię lodową i doprowadzono mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej, po czym dodano 18,00 g (70,21 mmol) sypkiego jodu. Po dodaniu jodu, mieszanina reakcyjna przyjęła brązowe zabarwienie. Kolbę osłonięto folią w celu braku dostępu światła, a jej zawartość mieszano przez 24 godziny, w temperaturze pokojowej. Po upływie założonego czasu mieszaninę poreakcyjną ekstrahowano wodnym roztworem siarczynu sodu. Frakcję organiczną wysuszono i odparowano z niej rozpuszczalnik, natomiast frakcje wodne odrzucono. Otrzymaną oleistą żółtawo-zieloną ciecz poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując w roli eluentu heksan. Produkt otrzymano w postaci zielonego oleju, z wydajnością 70%. Otrzymany produkt zawierał mniej niż 0,5% dijudopochodnych (między innymi 5,5'-dijodo-

2,2'-bitiofenu) oraz około 20% 2,2'-bitiofenu. Uzyskany preparat bez dalszego oczyszczania był stosowany do kolejnych syntez.

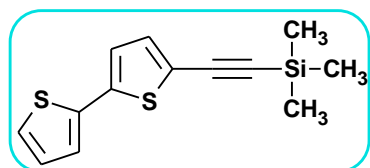


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.24 (dd, $J = 3.9, 1.2$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J = 3.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.04 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 122.57, 123.61, 124.47, 125.94, 128.45, 133.99, 137.43, 138.52.

Otrzymywanie 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofenu

Przepis literaturowy [258]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler oraz gumowe septum umieszczono: 0,10 g (0,53 mmoli) CuI oraz 0,08 g (0,11 mmoli) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, a następnie przez układ przepuszczono strumień argonu. Osobno sporządzono mieszaninę 0,80 g (2,73 mmoli) 5-jodo-2,2'-bitiofenu i 0,45 ml (3,28 mmoli) trimetylosililoacetylenu w 20 ml benzenu. Mieszaninę tę wprowadzono strzykawką przez gumowe septum do kolby dwuszyjnej. W ostatnim etapie wkroplono 1,52 ml (10,93 mmol) trietyloaminy i całość mieszano przez 24h w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji przesączono mieszaninę poreakcyjną, po czym odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując heksan jako eluent. Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 75%.



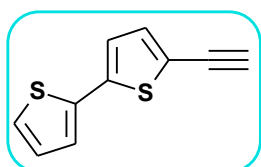
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.26 (s, 9H), 7.01 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J = 5.3, 3.6$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 3.6, 1.1$ Hz, 1H), 7.23 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 0.21, 97.75, 100.26, 122.17, 123.61, 124.60, 125.36, 128.26, 133.77, 137.03, 139.22. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Si} [\text{M}]^+$ 262.0306, otrzymano 262.0299.

Otrzymywanie 5-etynylo-2,2'-bitiofenu

Przepis literaturowy [258]

W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny umieszczono: 0,50 g (1,91 mmol) 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofenu i 115 ml tetrahydrofuranu. Osobno sporządzono mieszaninę 0,53 g (9,38 mmol) wodorotlenku potasu w niewielkiej ilości wody, po czym dodano 20 ml metanolu. Tak sporządzony roztwór KOH dodano do uprzednio

przygotowanej mieszaniny reakcyjnej. Całość intensywnie mieszając w temperaturze pokojowej pozostawiono na 24h. Po zakończeniu reakcji odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a otrzymaną pozostałość ekstrahowano stosując układ chloroform : woda. Frakcje organiczne połączono i odparowano z nich rozpuszczalnik, natomiast frakcje wodne odrzucono. Produkt otrzymano w postaci żółto-brązowego oleju, z wydajnością 90%.

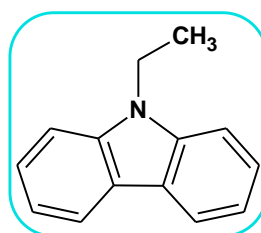


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3.39 (s, 1H), 7.02 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H) 7.02 (dd, $J = 5.0, 3.7$ Hz 1H), 7.17 (d, $J = 3.8$ Hz 1H), 7.18 (dd, $J = 3.7, 1.2$ Hz, 1H), 7.24 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 1H). **$^{13}\text{C NMR}$** (100 MHz, CDCl_3) δ 76.45, 79.63, 121.71, 123.51, 124.50, 125.77, 128.53, 133.84, 137.14, 139.79. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 189.9911, otrzymano 189.9905.

Otrzymywanie N-etylokarbazolu

Przepis literaturowy [260]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler oraz gumowe septum umieszczono: 2,60 g (65,00 mmol) wodorotlenku sodu, 10,00 g (59,80 mmol) karbazolu oraz 50 ml DMSO, a następnie przez układ przepuszczono strumień argonu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 60°C przez 40 minut. Po tym czasie wprowadzono do kolby reakcyjnej strzykawką, przez gumowe septum, 4,85 ml (65,15 mmol) bromku etylu. Tak powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano przez 6 godzin, utrzymując temperaturę 60°C . Po upływie 6 godzin do mieszaniny poreakcyjnej dodano 150 ml wody a powstały osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekem G4. Przesączony osad przemywano chloroformem aż do całkowitego rozpuszczenia, następnie otrzymany roztwór wysuszono bezwodnym MgSO_4 i odparowano z niego lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując eluent w postaci mieszaniny heksanu i tetrahydrofuranu w stosunku 5:1. Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 75%.

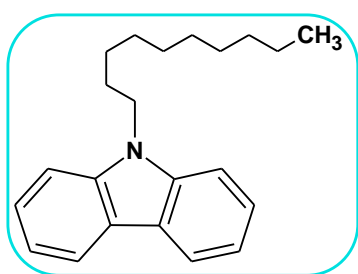


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.15 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.27 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.40 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C NMR}$** (100 MHz, CDCl_3) δ 140.06, 125.81, 123.10, 120.51, 118.93, 108.57, 37.76, 13.92. **Temp. topnienia:** $68.0\text{-}69.0$ (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne z danymi literaturowymi [296,297]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 196.1126, otrzymano 196.1127.

Otrzymywanie N-decylokarbazolu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [259]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę, bubbler oraz gumowe septum umieszczono: 10,00 g (60,00 mmol) karbazolu oraz 1,74 g (5,12 mmol) wodosiarczanu tetrabutylamoniowego w 50 ml toluenu, a następnie przez układ przepuszczono strumień argonu. Osobno w kolbie stożkowej o pojemności 250 ml sporządzono roztwór 70 g 50% wodnego roztworu NaOH, który wprowadzono do mieszaniny reakcyjnej. W kolejnym etapie wprowadzono do kolby reakcyjnej strzykawką, przez gumowe septum 16,6 ml (70,00 mmol) bromku decylu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 16 godzin. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną ekstrahowano w układzie chloroform : woda. Fazę organiczną wysuszono bezwodnym $MgSO_4$ i odparowano z niej lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując heksan jako eluent. Produkt otrzymano w postaci żółtej oleistej cieczy, z wydajnością 79%.



1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.11 (dd, $J = 7.8, 0.7$ Hz, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.41 (d, $J = 8.2$, Hz, 2H), 7.26 (m, 2H), 4.30 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.94 – 1.84 (m, 2H), 1.44 – 1.25 (m, 14H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 140.49, 125.61, 122.86, 120.39, 118.81, 108.60, 43.12, 32.33, 29.77, 29.62, 29.50, 29.46, 29.16, 27.37, 22.72, 14.14. HRMS (ESI) obliczono dla $C_{14}H_{14}N$ $[M+H]^+$ 308.2381, otrzymano 308.2383.

Otrzymywanie 3-jodo-N-alkilokarbazoli

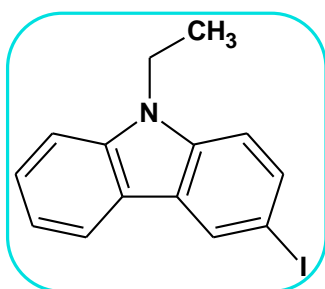
(3-jodo-N-etylokarbazolu oraz 3-jodo-N-decylokarbazolu)

Przepis literaturowy [261]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz bubbler, umieszczono: 26,05 mmol odpowiedniego N-alkilokarbazolu i 100 ml chloroformu, po czym przez układ przepuszczono strumień argonu. Następnie niewielkimi porcjami dodano 5,86 g (26,05 mmol) NIS-u w ciągu około 30 minut. W ostatnim etapie do kolby reakcyjnej wprowadzono 30 ml kwasu octowego. Tak powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano przez 16h w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ekstrahowano w układzie

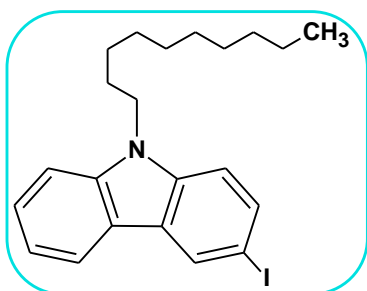
wodny roztwór siarczynu sodu : chloroform. Frakcje organiczne połączono, osuszono przy użyciu MgSO_4 i odparowano z nich rozpuszczalnik, natomiast frakcje wodne odrzucono. Pozostałość otrzymaną po odparowaniu poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując odpowiednio dobrany eluent dla każdego związku.

3-jodo-N-etylokarbazol



Do syntezy zastosowano N-etylokarbazol w ilości 5,09 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : tetrahydrofuran 5:1. Otrzymano czysty związek w postaci białego ciała stałego z 71% wydajnością. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.41 (s, 1H), 8.04 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.71 (dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.33 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.42 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 140.01, 139.14, 133.88, 129.34, 126.44, 125.57, 121.78, 120.67, 119.41, 110.59, 108.73, 81.29, 37.68, 13.82. **Temp. topnienia:** 82.0-83.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne z danymi literaturowymi [298]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NI}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 322.0093, otrzymano 322.0090.

3-jodo-N-decylokarbazol

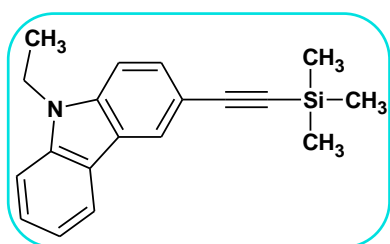


Do syntezy zastosowano N-decylokarbazol w ilości 8,00 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w heksanie. Otrzymano czysty preparat w postaci białego ciała stałego z 64% wydajnością. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.43 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.72 (dd, $J = 8.6, 1.3$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.45 – 7.40 (m, 1H), 7.27 – 7.24 (m, 1H), 7.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.23 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.86 – 1.79 (m, 2H), 1.41 – 1.27 (m, 14H), 0.95 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 141.08, 139.97, 134.01, 129.74, 126.58, 125.43, 121.87, 120.33, 119.65, 111.81, 108.76, 81.45, 42.82, 31.47, 29.94, 29.67, 29.46, 29.15, 28.13, 26.47, 23.84, 15.19. **Temp. topnienia:** 41.0-42.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NI}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 433.1266, otrzymano 433.1269.

Otrzymywanie 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazolu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [258]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler oraz gumowe septum umieszczono: 0,23 g (1,22 mmoli) CuI oraz 0,20 g (0,28 mmoli) [PdCl₂(PPh₃)₂], a następnie przez układ przepuszczono strumień argonu. Osobno sporządzono mieszaninę 2,00 g (6,23 mmoli) 3-jodo-N-etylokarbazolu i 1,31 ml (9,55 mmoli) trimetylosililoacetyleny w 46 ml benzenu. Mieszaninę tę wprowadzono do kolby reakcyjnej za pomocą strzykawki, przez gumowe septum. W ostatnim etapie wkroplono 3,33 ml (23,95 mmol) trietyloaminy i powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano przez 24h w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji przesączono mieszaninę poreakcyjną, po czym odparowano z niej lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując mieszaninę heksanu i toluenu w stosunku 3:1 jako eluent. Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 84%.



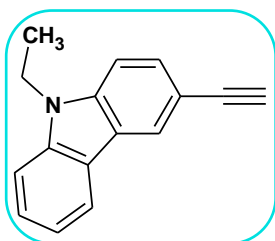
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.25 (s, 1H), 8.07 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.58 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1H), 7.52 – 7.46 (m, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.29 – 7.22 (m, 1H), 4.35 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.43 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.30 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 140.46, 139.83, 129.77, 126.23, 124.73, 122.92, 122.72, 120.70, 119.50, 113.24, 108.80, 108.42, 106.89, 91.75, 37.78, 13.92, 0.35. HRMS (ESI) obliczono dla C₁₉H₂₂NSi [M+H]⁺ 292.1522, otrzymano 292.1519.

Otrzymywanie 3-etynylo-N-etylokarbazolu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [258]

W kolbie o pojemności 750 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny umieszczono: 2,17 g (7,45 mmol) 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazolu i 448 ml tetrahydrofuranu. Osobno sporządzono mieszaninę 2,05 g (36,59 mmol) wodorotlenku potasu w niewielkiej ilości wody, po czym dodano 78 ml metanolu. Tak sporządzony roztwór dodano do uprzednio przygotowanej mieszaniny reakcyjnej i całość intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 24h. Po zakończeniu reakcji odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej a otrzymaną pozostałość ekstrahowano stosując układ wodny

roztwor NaCl : chloroform. Frakcje organiczne połączono, wysuszono i odparowano z nich rozpuszczalnik natomiast frakcje wodne odrzucono. Produkt otrzymano w postaci brązowego oleju, z wydajnością 95%.

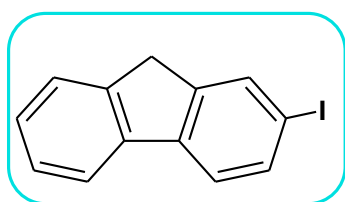


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (s, 1H), 8.11 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.55 – 7.50 (m, 1H), 7.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.31 – 7.26 (m, 1H), 4.38 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.10 (s, 1H), 1.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C NMR}$** (100 MHz, CDCl_3) δ 140.44, 139.91, 130.27, 129.73, 126.30, 124.92, 124.82, 120.68, 119.52, 112.09, 108.81, 108.53, 85.25, 75.21, 37.74, 13.88. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 220.1126, otrzymano 220.1131.

Otrzymywanie 2-jodofluorenu

Przepis literaturowy [262]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę, umieszczono 5,00 g 30,08 mmol fluorenu i 50 ml mieszaniny kwasu octowego, wody oraz kwasu siarkowego (VI) (w stosunku 100:20:3). Mieszaninę reakcyjną doprowadzono do temperatury wrzenia, a po uzyskaniu klarownego roztworu ochłodzono do temperatury 65°C. Następnie dodano 1,15 g (5,00 mmol) kwasu nadjodowego oraz 2,55 g (10 mmol) jodu. Tak powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano przez 4h. Po zakończeniu reakcji powstały osad odsączono na lejku ze spiekim G4, a następnie przemyto wodnym roztworem Na_2CO_3 i wodą. Po krystalizacji z heksanu otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 68%.

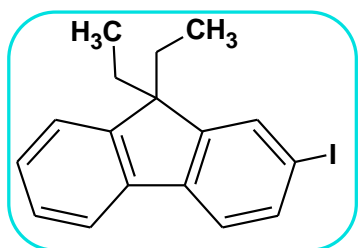


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.89 (s, 1H), 7.76 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.57 – 7.51 (m, 2H), 7.42 – 7.31 (m, 2H), 3.87 (s, 2H). **$^{13}\text{C NMR}$** (100 MHz, CDCl_3) δ 145.60, 142.81, 141.47, 140.91, 135.89, 134.30, 127.45, 127.08, 125.15, 121.63, 120.13, 91.95, 36.77. **Temp. topnienia:** 125.0-126.0 (± 0.5)°C (zgodne z danymi literaturowymi [299]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{I}$ $[\text{M}]^+$ 292.0153, otrzymano 292.0155.

Otrzymywanie 2-jodo-9,9-dietylofluorenu

Przepis literaturowy [255]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler oraz gumowe septum umieszczono 2,00 g (6,85mmol) 2-jodofluorenu i 54 ml DMSO, a następnie przez układ przepuszczano strumień argonu (przez około 15 minut). Następnie dodano, stale mieszając, katalityczną ilość bromku tetrabutylamoniowego tj. 0,07 g (0,21 mmol) oraz 2 ml 50% roztworu NaOH. Kiedy mieszanina reakcyjna osiągnęła czerwony kolor wprowadzono kroplami (przez gumowe septum) 1,29 ml (17,20 mmol) bromku etylu. Tak powstała mieszaninę reakcyjną mieszano przez 8h w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ekstrahowano w układzie octan etylu : woda. Frakcje organiczne połączono, osuszono przy użyciu MgSO₄ i finalnie odparowano z nich rozpuszczalnik, natomiast frakcje wodne odrzucono. Pozostałość otrzymaną po odparowaniu poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując heksan jako eluent. Produkt otrzymano w postaci żółtego oleju, z wydajnością 77%.



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 – 7.64 (m, 3H), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 3H), 2.06 – 1.94 (m, 4H), 0.32 (t, *J* = 7.4Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 152.48, 149.41, 141.31, 140.62, 135.97, 132.27, 127.78, 127.12, 122.99, 121.48, 119.89, 92.58, 56.47, 32.76, 8.58. HRMS (ESI) obliczono dla C₁₇H₁₇I [M]⁺ 348.0375, otrzymano 348.0377.

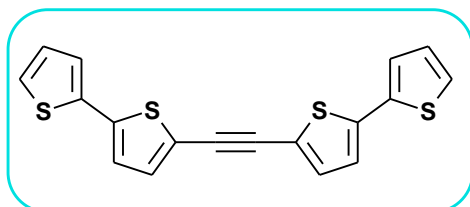
4.4. Otrzymywanie symetrycznych, diarylowych pochodnych acetylenu

Przepis własny

Do kolby o pojemności 250 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, a także zestaw do stałego i równomiernego przepływu mieszaniny acetylenu i argonu wprowadzono 15 mmoli odpowiedniej jodopochodnej oraz 145 ml acetonu. Następnie dodano 0,23 g (0,32 mmol) [PdCl₂(PPh₃)₂] oraz 0,32 g (1,72 mmol) jodku miedzi, po czym wkroplono do mieszaniny reakcyjnej 3,30 ml (23,68 mmol) NEt₃ i przepuszczano acetylen w mieszaninie z argonem w stosunku 5:1, w czasie 6h. W niektórych syntezach kompleks palladu, tj. [PdCl₂(P(OPh)₃)₂] generowano *in situ* (przed dodaniem CuI) poprzez 30 minutowe ogrzewanie do wrzenia 0,06 g (0,32 mmol) PdCl₂ i 0,25 g (0,80 mmol) P(OPh)₃, w acetonie. Po zakończeniu przepuszczania acetyleny, mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez 24h. Po tym czasie

mieszaninę poreakcyjną przesączono, po czym z przesączu odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując odpowiednio dobrany eluent do każdego z otrzymywanych związków.

1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen



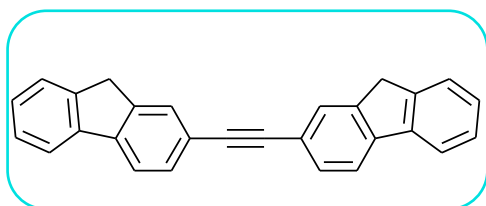
Do syntezy zastosowano 5-jodo-2,2'-bitiofen w ilości 4,38 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w heksanie.

Otrzymano żółte ciało stałe z 65% wydajnością. ^1H

NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.25 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 2H), 7.20 (dd, $J = 3.6, 1.1$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.03 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 2H). ^{13}C **NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ 139.53, 136.79, 133.15, 128.14, 125.28, 124.50, 123.77, 121.53, 87.42.

Temp. topnienia: 163.0-164.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne z danymi literaturowymi [258]). **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_4$ $[\text{M}]^+$ 353.9665, otrzymano 353.9350.

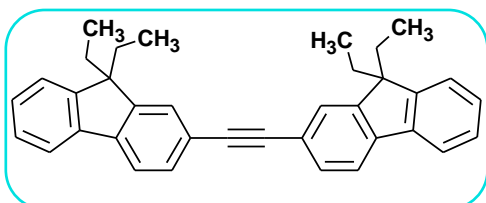
1,2-bis(flouren-2-ylo)acetylen



Do syntezy zastosowano 2-jodofluoren w ilości 4,38 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : chlorek metylenu, w stosunku 3:1.

Otrzymano białe ciało stałe z 56% wydajnością. ^1H **NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.81 – 7.76 (m, 4H), 7.74 (s, 2H), 7.60 – 7.55 (m, 4H), 7.40 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 3.93 (s, 4H). ^{13}C **NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ 143.78, 143.43, 142.02, 141.39, 130.70, 128.31, 127.31, 127.12, 125.26, 121.82, 120.34, 119.96, 90.45, 36.96. **Temp. topnienia:** 208.0-210.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ $[\text{M}]^+$ 354.1409, otrzymano 354.1406.

1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-ylo)acetylen

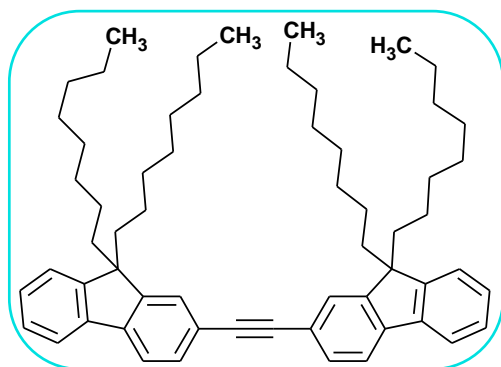


Do syntezy zastosowano 2-jodo-9,9-dietylofluoren w ilości 5,22 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w heksanie. Otrzymano kremowe ciało stałe z 65%

wydajnością. ^1H **NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.74 – 7.67 (m, 4H), 7.59 – 7.52 (m, 4H), 7.38 – 7.32 (m, 6H), 2.06 (q, $J = 7.3$ Hz, 8H), 0.34 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H). ^{13}C **NMR** (100 MHz,

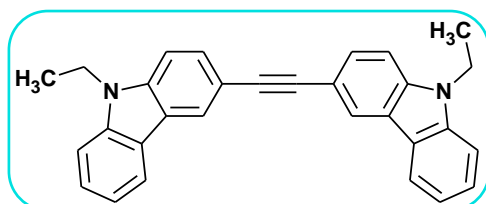
CDCl₃) δ 150.35, 150.10, 141.91, 141.04, 130.90, 130.74, 127.68, 127.64, 127.12, 126.22, 123.08, 121.77, 120.10, 119.76, 90.61, 56.33, 32.89, 8.60. **Temp. topnienia:** 120.0-122.0 (±0.5)°C (zgodne z danymi literaturowymi [267]). **HRMS** (EI) obliczono dla C₃₆H₃₄ [M]⁺ 466.6551, otrzymano 466.2660.

1,2-bis(9,9-dioktylfluoren-2-ylo)acetylen



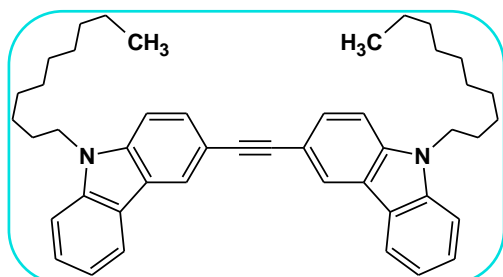
Do syntezy zastosowano 2-jodo-9,9-dioktylfluoren w ilości 7,75 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w heksanie. Otrzymano żółte ciało stałe z 57% wydajnością. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.75 – 7.69 (m, 4H), 7.60 – 7.55 (m, 4H), 7.39 – 7.33 (m, 6H), 2.00 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H), 1.26 – 1.03 (m, 40H), 0.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H), 0.71 – 0.58 (m, 8H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 151.17, 150.93, 141.51, 140.64, 130.73, 127.62, 127.01, 126.06, 123.02, 121.74, 120.11, 119.78, 90.64, 55.30, 40.58, 31.94, 30.19, 29.39, 29.38, 23.88, 22.74, 14.21. **Temp. topnienia:** 108.9-109.2 (±0.5)°C. **HRMS** (EI) obliczono dla C₆₀H₈₇ [M]⁺ 802.6417, otrzymano 802.6411.

1,2-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)acetylen



Do syntezy zastosowano 3-jodo-N-etylokarbazol w ilości 4,82 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : toluen, w stosunku 1:1. Otrzymano beżowe ciało stałe z 59% wydajnością. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.37 (s, 2H), 8.14 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.71 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 2H), 7.52 – 7.48 (m, 2H), 7.45 – 7.37 (m, 4H), 7.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.38 (q, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.47 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 140.45, 139.51, 129.37, 126.16, 124.03, 123.11, 122.77, 120.75, 119.39, 114.03, 108.79, 108.61, 88.89, 37.83, 14.00. **Temp. topnienia:** 226.0-227.0 (±0.5)°C (zgodne z danymi literaturowymi [265]). **HRMS** (ESI) obliczono dla C₃₀H₂₄N₂ [M]⁺ 412.1939, otrzymano 412.1934.

1,2-bis(N-decylokarbazol-3-ylo)acetylen



Do syntezy zastosowano 3-jodo-N-decylokarbazol w ilości 6,50 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : toluen 3:1. Otrzymano pomarańczowe ciało stałe z 53% wydajnością. ^1H

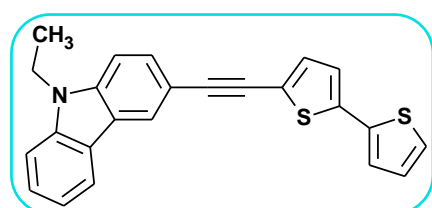
NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (s, 2H), 8.10 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.62 (dd, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.28 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 4.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.92 – 1.80 (m, 4H), 1.42 – 1.21 (m, 28H), 0.92 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H). ^{13}C **NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ 140.93, 140.42, 129.70, 126.26, 124.76, 122.84, 122.47, 120.61, 119.47, 112.06, 109.04, 108.76, 85.26, 43.28, 31.97, 29.63, 29.60, 29.49, 29.38, 29.03, 27.38, 22.79, 14.23. **Temp. topnienia:** 88.0–89.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_2$ $[\text{M}]^+$ 636.4443, otrzymano 636.4445.

4.5. Otrzymywanie niesymetrycznych, diarylowych pochodnych acetyleny

Zmodyfikowany przepis literaturowy [258]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler oraz gumowe septum umieszczono 0,17 g (0,24 mmoli) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ oraz 0,23 g (1,17 mmoli) CuI , a następnie przez układ przepuszczano strumień argonu (przez około 15 minut). Osobno sporządzono mieszaninę składającą się z 5,00 mmoli odpowiedniej etynylo pochodnej i 5,00 mmoli wybranej jodopochodnej w 70 ml benzenu. Mieszaninę tę wprowadzono strzykawką - przez gumowe septum - do kolby reakcyjnej. W ostatnim etapie wkroplono 3,46 ml (24,92 mmol) trietyloaminy i tak powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano przez 24h, w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu. Po zakończeniu reakcji przesączono mieszaninę poreakcyjną, po czym z przesączu odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując odpowiednio dobrany eluent do każdego z otrzymywanych związków.

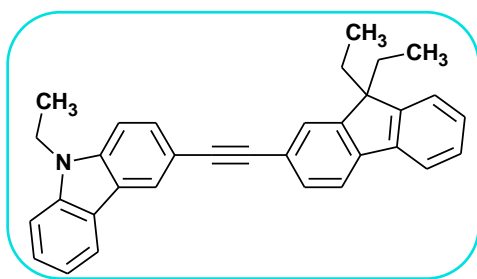
3-[(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol



Do syntezy zastosowano 5-etynylo-2,2'-bitiofen w ilości 0,95 g oraz 3-jodo-N-etylokarbazol w ilości 1,61 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej

na silikażelu, w układzie heksan : octan etylu, w stosunku 5:1. Otrzymano brązowe ciało stałe z 59% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.10 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 8.5, 1.6$ Hz, 1H), 7.53 – 7.48 (m, 1H), 7.43 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.29 – 7.27 (m, 1H), 7.24 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.21 (dd, $J = 3.6, 1.0$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.03 (dd, $J = 5.1, 3.7$ Hz, 1H), 4.38 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 140.74, 140.02, 139.16, 136.45, 135.54, 133.90, 129.36, 128.17, 126.45, 125.65, 124.86, 123.67, 121.79, 120.69, 120.53, 119.42, 118.86, 110.61, 108.74, 108.54, 81.30, 79.12, 37.71, 13.83. **Temp. topnienia:** 84.5-86.5 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NS}_2$ $[\text{M}]^+$ 383.0802, otrzymano 383.0798.

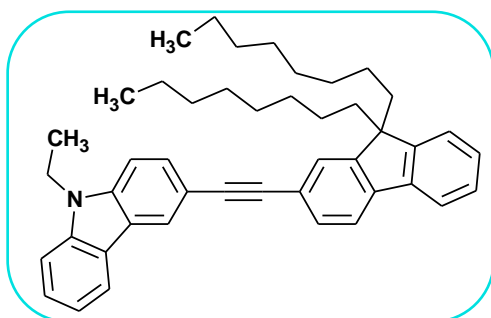
3-[(9,9-dietylofluoren-2-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol



Do syntezy zastosowano 3-etynylo-N-etylokarbazol w ilości 1,10 g oraz 2-jodo-9,9-dietylofluoren w ilości 1,74 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : tetrahydrofuran, w stosunku 5:1. Otrzymano żółte ciało stałe z 51% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400

MHz, CDCl_3) δ 8.36 (s, 1H), 8.14 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.76 – 7.69 (m, 3H), 7.60 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 7.38 – 7.34 (m, 3H), 7.30 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 4.41 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.13 – 2.05 (m, 4H), 1.49 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.38 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 150.19, 149.94, 141.38, 141.03, 140.37, 139.59, 130.48, 129.29, 127.36, 126.94, 126.13, 125.95, 124.08, 123.03, 122.94, 122.63, 122.17, 120.61, 119.89, 119.59, 119.37, 113.44, 108.71, 108.52, 90.87, 88.59, 56.19, 37.71, 32.77, 13.85, 8.49. **Temp. topnienia:** 137.0-138.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}$ $[\text{M}]^+$ 439.2300, otrzymano 439.2304.

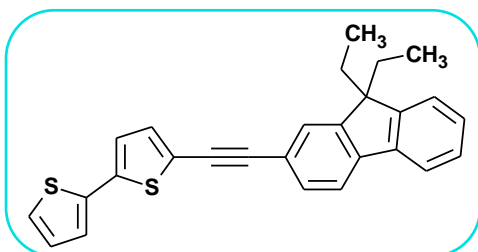
3-[(9,9-dioctylofluoren-2-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol



Do syntezy zastosowano 3-etynylo-N-etylokarbazol w ilości 1,10 g oraz 2-jodo-9,9-dioctylofluoren w ilości 2,58 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : octan etylu, w stosunku 5:1. Otrzymano beżowe ciało stałe z 54% wydajnością. ^1H

NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.37 (s, 1H), 8.14 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H), 7.58 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.47 – 7.40 (m, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 2H), 7.20 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.41 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.01 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H), 1.49 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.30 – 1.04 (m, 20H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.71 – 0.60 (m, 4H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 151.16, 150.90, 141.10, 140.74, 140.49, 139.72, 130.61, 130.56, 129.42, 127.47, 126.97, 126.25, 125.98, 124.21, 123.16, 123.01, 122.76, 122.25, 120.73, 120.03, 119.74, 119.51, 113.58, 108.83, 108.65, 90.96, 88.81, 55.27, 40.57, 37.83, 31.94, 30.21, 29.39, 23.89, 22.74, 14.22, 13.98. **Temp. topnienia:** 89.5-91.0 (± 0.5)°C. **HRMS** (EI) obliczono dla C₄₅H₅₄N [M+H]⁺ 608.4256, otrzymano 608.4227.

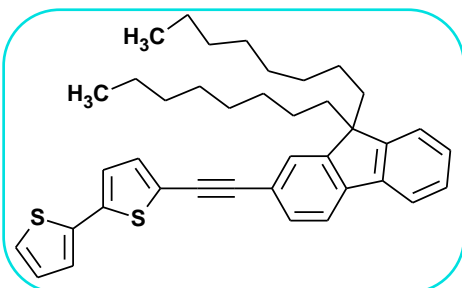
5-[(9,9-dietylofluoren-2-yl)etynylo]-2,2'-bitiofen



Do syntezy zastosowano 5-etynylo-2,2'-bitiofen w ilości 0,95 g oraz 2-jodo-9,9-dietylofluoren w ilości 1,74 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : chlorek metylenu, w stosunku 5:1. Otrzymano

żółty olej z 52% wydajnością. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.36 – 7.33 (m, 3H), 7.25 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.21 (dd, $J = 3.6, 0.8$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.04 (dd, $J = 5.1, 3.7$ Hz, 1H), 2.05 (q, $J = 7.4$ Hz, 4H), 0.33 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 150.38, 150.14, 142.22, 140.90, 138.89, 136.97, 132.71, 130.61, 128.09, 127.76, 127.14, 125.98, 125.09, 124.33, 123.74, 123.09, 122.37, 121.13, 120.16, 119.79, 95.39, 82.78, 56.34, 32.85, 8.59. **HRMS** (EI) obliczono dla C₂₇H₂₂S₂ [M]⁺ 410.1163, otrzymano 410.1164.

5-[(9,9-dioctylofluoren-2-yl)etynylo]-2,2'-bitiofen



Do syntezy zastosowano 5-etynylo-2,2'-bitiofen w ilości 0,95 g oraz 2-jodo-9,9-dioctylofluoren w ilości 2,58 g. Produkt reakcji oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : toluen, w stosunku 3:1. Otrzymano żółtawe stopniowo ciemniejące ciało stałe z 56% wydajnością. **¹H NMR**

(400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 – 7.65 (m, 2H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 3H), 7.25 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.22 – 7.19 (m, 2H), 7.09 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.04 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H), 1.97 (t, $J = 8.3$ Hz, 4H), 1.26 – 0.99 (m, 20H), 0.82 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.67 – 0.57 (m,

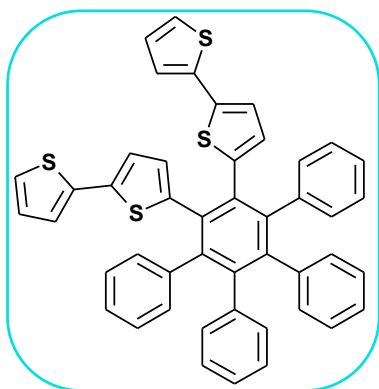
4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 151.22, 150.97, 141.83, 140.50, 138.89, 136.99, 132.70, 130.56, 128.09, 127.74, 127.04, 125.88, 125.09, 124.32, 123.74, 123.05, 122.39, 121.09, 120.18, 119.81, 95.48, 82.74, 55.31, 40.49, 31.93, 30.16, 29.85, 29.36, 23.87, 22.74, 14.21. **Temp. topnienia:** 81.5-82.5 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 578.3041, otrzymano 578.3043.

4.6. Otrzymywanie heksapodstawionych pochodnych benzenu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [77]

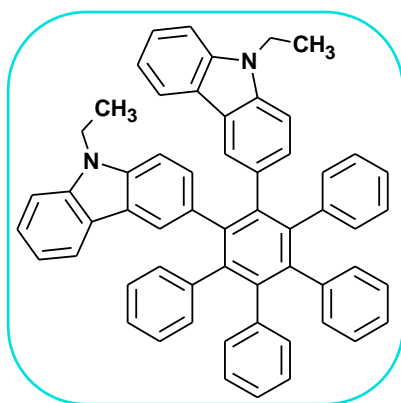
W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną umieszczono 0,46 g (1,20 mmol) 2,3,4,5-tetrafenylocyklopentadienu, 1,00 mmol odpowiedniego alkinu oraz 2,40 g (13,15 mmol) benzofenonu. Kolbę z mieszaniną reakcyjną ogrzewano w temperaturze 300 $^\circ\text{C}$ (na łaźni ze stopem Wooda), w czasie od 2h do 6h w zależności od użytego alkinu. Po upływie zadanego czasu całość ochłodzono do temperatury pokojowej, po czym stałą pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na silikażelu stosując odpowiednio dobrany eluent do każdego z otrzymanych związków.

1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen



Do syntezy zastosowano 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen w ilości 0,35 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : chlorek metylenu, w stosunku 1:1. Otrzymano brązowe ciało stałe związku z 56% wydajnością. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.08 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.99 – 6.92 (m, 12H), 6.91 – 6.88 (m, 2H), 6.87 – 6.79 (m, 10H), 6.71 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.41 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 142.06, 141.84, 140.75, 140.28, 140.22, 138.00, 137.85, 134.01, 131.29, 130.98, 130.12, 127.69, 127.06, 126.81, 125.98, 125.59, 123.85, 123.25, 122.80. **Analiza elementarna:** obliczono dla $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{S}_4$ (710.99): C,77.71; H,4.25; otrzymano C,73.72; H,4.47. **Temp. topnienia:** 286.0-287.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$.

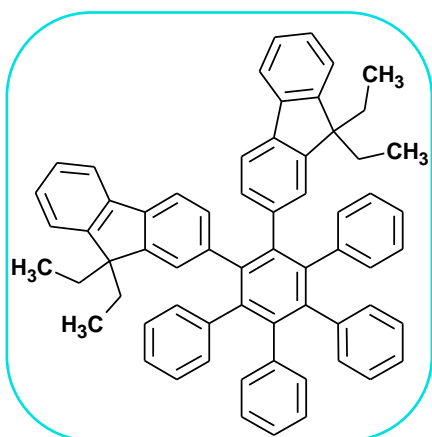
1,2-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen



Do syntezy zastosowano 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)acetylen w ilości 0,41 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : chlorek metylenu, w stosunku 1:5. Otrzymano beżowe ciało stałe związku z 47% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.78 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.24 – 7.16 (m, 2H), 7.08 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.01 – 6.82 (m, 16H), 6.81 – 6.68 (m, 8H),

4.07 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.16 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 141.28, 141.21, 140.20, 139.96, 137.85, 131.79, 131.70, 131.54, 129.82, 129.19, 127.28, 126.66, 125.17, 125.10, 124.95, 123.93, 123.76, 123.37, 120.12, 118.26, 110.41, 108.29, 106.71, 37.43, 13.61. **Analiza elementarna:** obliczono dla $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{N}_2$ (768.98): C,90.59; N,3.64; H,5.77; otrzymano C,85.27; N,3.28; H,5.59. **Temp. topnienia:** 350.0-352.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$.

1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen



Do syntezy zastosowano 1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-ylo)acetylen w ilości 0,47 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : chlorek metylenu 1:3. Otrzymano czysty produkt w postaci beżowego ciała stałego z 34% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49 – 7.34 (m, 4H), 7.14 (m, 6H), 7.01 – 6.74 (m, 24H), 1.82 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.65 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H), 0.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 0.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz,

CDCl_3) δ 150.08, 149.84, 149.81, 148.47, 148.30, 148.07, 141.75, 141.12, 140.81, 140.73, 140.30, 139.87, 138.89, 138.74, 131.89, 131.57, 131.40, 126.84, 126.69, 126.58, 126.50, 125.44, 125.28, 122.60, 119.54, 118.18, 117.87, 55.82, 33.15, 32.97, 8.31, 8.16. **Analiza elementarna:** obliczono dla $\text{C}_{64}\text{H}_{54}$ (823.11): C,93.39; H,6.61; otrzymano C,90.53; H,6.16. **Temp. topnienia:** 256.0-258.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$.

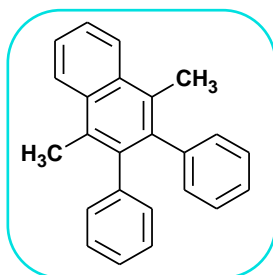
4.7. Otrzymywanie tri- oraz tetrapodstawionych pochodnych naftalenu

Otrzymywanie tetrapodstawionej pochodnej naftalenu zawierającej motywy fenyłowe

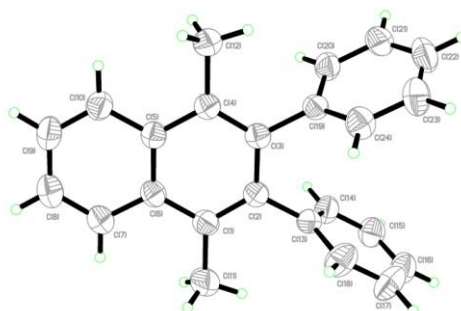
Przepis literaturowy [152,153]

W fiolce reakcyjnej zawierającej dipol magnetyczny umieszczono 0,022 g sit molekularnych 4Å (co stanowiło 200% prekursora katalizatora renowego, 0,011 g (0,013 mmol) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, 0,110 g (0,600 mmol) difenyloacetyleny, 0,090 ml (0,500 mmol) 2-metyloacetylooctanu etylu oraz 1 ml toluenu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 180°C przez 24h, stale mieszając. Po upływie 24h ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 0,228 g (1,500 mmol) fluorku cezu, 1 ml acetonitrylu oraz 0,185 ml (0,750 mmol) trifluorometanosulfonianu 2-(trimetylosililo)fenyłu. Następnie całość intensywnie mieszano w temperaturze 25°C przez 24h. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując eluent w postaci mieszaniny heksanu i dichlorometanu w stosunku 5:1. Produkt otrzymano w postaci białych kryształów, z wydajnością 72%.

1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalen



Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : dichlorometan 5:1. Otrzymano białe kryształy czystego związku z 72% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.18–8.13 (m, 2H), 7.62–7.58 (m, 2H), 7.16–7.07 (m, 6H), 7.00–6.95 (m, 4H), 2.45 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 141.89, 139.58, 132.20, 130.57, 129.56, 127.39, 125.99, 125.90, 125.17, 16.98. **Temp. topnienia:** 143.5-144.5 (± 0.5)°C (zgodne z danymi literaturowymi [75]). **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ $[\text{M}]^+$ 308.1565, otrzymano 308.1573.



Rysunek 5. Struktura molekularna 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu

Tabela 15. Dane krystalograficzne dla 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu

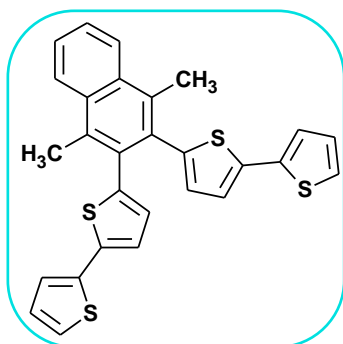
| 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalen | |
|---|--|
| Wzór sumaryczny | $C_{24}H_{20}$ |
| Masa molowa | 308.40 |
| Temperatura [K] | 296(1) |
| Wavelength (Å) | 0.71073 |
| Układ krystalograficzny | orthorhombic |
| Grupa przestrzenna | <i>Pbca</i> |
| Wymiary komórki | |
| a [Å] | 9.7405(10) |
| b [Å] | 17.0388(12) |
| c [Å] | 20.9387(14) |
| α [°] | 90 |
| β [°] | 90 |
| γ [°] | 90 |
| Objętość [Å ³] | 3475.1(5) |
| Z | 8 |
| Gęstość obliczona [Mg/m ³] | 1.179 |
| Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹] | 0.066 |
| F(000) | 1312 |
| Wymiary kryształu [mm] | 0.52 x 0.11 x 0.07 |
| Zakres kątów θ [°] | 3.73 - 25.05 |
| Zakres wskaźników Millera | -11 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 21 |
| Liczba zmierzonych refleksów | 14626 |
| Liczba niezależnych refleksów | 3067 [R(int) = 0.0470] |
| Dane / wykluczenia / parametry uściślone | 3067/ 0/ 219 |
| Dobroć dopasowania oparta na F ² | 1.087 |
| R _{obs} [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0538, wR ₂ = 0.1277 |
| R _{all} | R ₁ = 0.0755, wR ₂ = 0.1419 |
| Pozostałość gęstości elektronowej | 0.170/ -0.192 |
| Numer w bazie CCDC | 988654 |

Otrzymywanie tetrapodstawionych pochodnych naftalenu zawierających motywy 2,2'-bitiofenowe

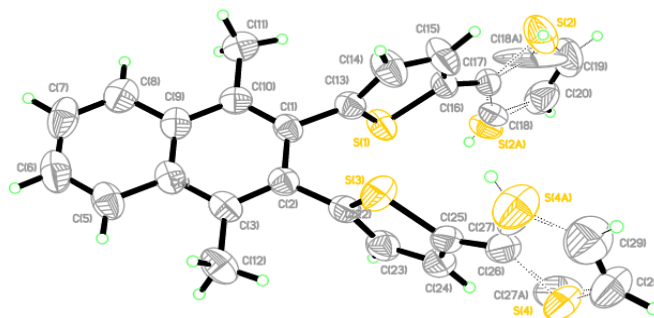
Zmodyfikowany przepis literaturowy [152,153]

W fiołce reakcyjnej zawierającej dipol magnetyczny umieszczono 0,022g sit molekularnych 4Å (co stanowiło 200% prekursora katalizatora renowego), 0,011g (0,013 mmol) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, 0,213g (0,600 mmol) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny, (0,500 mmol) odpowiedniego β -ketoestru (2-metyloacetylooctanu etylu lub acetylooctan etylu) oraz 1 ml toluenu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 180°C przez 48h, ciągle mieszając. Po upływie 48h dodano 0,228 g (1,500 mmol) fluorku cezu, 1 ml acetonitrylu oraz 0,185 ml (0,750 mmol) trifluorometanosulfonianu 2-(trimetylosililo)fenylu. Następnie całość intensywnie mieszano w temperaturze 25°C przez 48h. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując eluent w postaci mieszaniny heksanu i octanu etylu.

2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalen



Do syntezy zastosowano 2-metyloacetylooctanu etylu w ilości 0,072 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : octan etylu 15:1. Otrzymano żółte kryształy czystego związku z 63% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.17 – 8.11 (m, 2H), 7.65 – 7.60 (m, 2H), 7.16 (dd, $J = 5.1, 1.0$ Hz, 2H), 7.09 (dd, $J = 3.6, 1.0$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.97 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 2H), 6.64 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 2.61 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 141.23, 137.78, 137.65, 132.97, 132.53, 131.95, 129.15, 127.82, 126.71, 125.39, 124.07, 123.43, 123.22, 17.33. **Analiza elementarna:** obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4$ (485.72): C,69.38; H,4.15; otrzymano C,69.16; H,4.11. **Temp. topnienia:** 175.0-176.0 (± 0.5)°C.

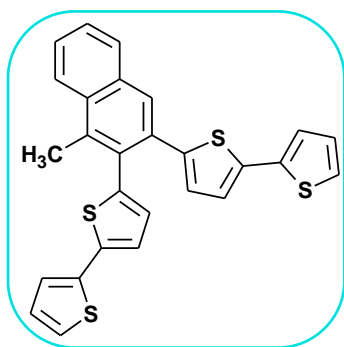


Rysunek 6. Struktura molekularna 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu

Tabela 16. Dane krystalograficzne dla 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu

| 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalen | |
|--|--|
| Wzór sumaryczny | $C_{28}H_{20}S_4$ |
| Masa molowa | 484.68 |
| Temperatura [K] | 296.4(3) |
| Wavelength (\AA) | 0.71073 |
| Układ krystalograficzny | monoclinic |
| Grupa przestrzenna | $P2_1/c$ |
| Wymiary komórki | |
| a [\AA] | 17.7255(10) |
| b [\AA] | 7.3549(5) |
| c [\AA] | 18.3592(11) |
| α [$^\circ$] | 90 |
| $\hat{\alpha}$ [$^\circ$] | 100.210(6) |
| $\hat{\alpha}$ [$^\circ$] | 90 |
| Objętość [\AA^3] | 2355.6(3) |
| Z | 4 |
| Gęstość obliczona [Mg/m^3] | 1.367 |
| Współczynnik absorpcji [mm^{-1}] | 0.418 |
| F(000) | 1008 |
| Wymiary kryształu [mm] | 0.52 x 0.11 x 0.07 |
| Zakres kątów θ [$^\circ$] | 3.50 - 25.05 |
| Zakres wskaźników Millera | $-21 \leq h \leq 20,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-21 \leq l \leq 21$ |
| Liczba zmierzonych refleksów | 13440 |
| Liczba niezależnych refleksów | 4149 [R(int) = 0.0357] |
| Dane/ wykluczenia/ parametry uściślane | 4149/ 0 /339 |
| Dobroć dopasowania oparta na F^2 | 1.027 |
| R_{obs} [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0409,$ $wR_2 = 0.0884$ |
| R_{all} | $R_1 = 0.0689,$ $wR_2 = 0.0973$ |
| Pozostałość gęstości elektronowej | 0.193/ -0.288 |
| Numer w bazie CCDC | 988959 |

2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1-metylnaftalen



Do syntezy zastosowano acetylooctan etylu w ilości 0,065 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : octan etylu 20:1. Otrzymano żółte kryształy czystego związku z 51% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.11 – 8.06 (m, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.90 – 7.86 (m, 1H), 7.61 – 7.52 (m, 2H), 7.21 (dd, $J = 5.1, 1.0$ Hz, 1H), 7.18 – 7.15 (m, 3H), 7.11 (dd, $J = 3.6, 1.0$ Hz, 1H), 7.03 – 6.96 (m,

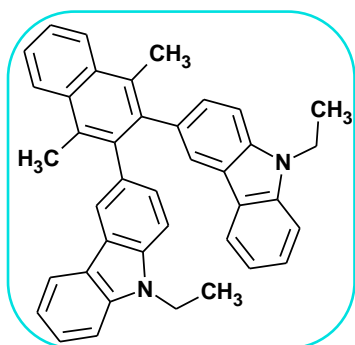
3H), 6.83 (dd, $J = 3.6, 0.8$ Hz, 1H), 6.79 (dd, $J = 3.8, 0.7$ Hz, 1H), 2.66 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 142.39, 140.57, 138.52, 137.75, 137.63, 137.57, 136.01, 133.19, 132.96, 132.11, 129.80, 129.66, 128.75, 127.91, 127.88, 127.58, 127.25, 126.89, 126.83, 124.88, 124.33, 124.27, 123.92, 123.75, 123.61, 123.58, 17.18. **Analiza elementarna:** obliczono dla $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{S}_4$ (470.69): C,68.89; H,3.85; otrzymano C,68.49; H,3.18. **Temp. topnienia:** 122.0-123.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$.

Otrzymywanie tetrapodstawionych pochodnych naftalenu zawierających motywy N-etylokarbazolowe

Zmodyfikowany przepis literaturowy [152,153]

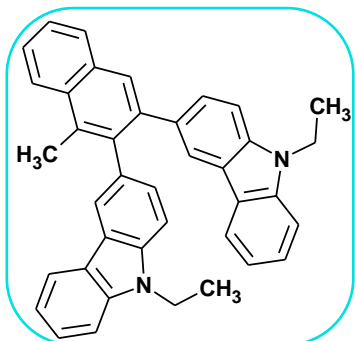
W fiolce reakcyjnej zawierającej dipol magnetyczny umieszczono 0,022g sit molekularnych 4Å (co stanowiło 200% prekursora katalizatora renowego), 0,011g (0,013 mmol) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, 0,247g (0,600 mmol) 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)acetyleny, (0,500 mmol) odpowiedniego β -ketoestru (2-metyloacetylooctanu etylu lub acetylooctan etylu) oraz 1 ml toluenu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 180 $^\circ\text{C}$ przez 48h, ciągle mieszając. Po upływie 48h ochłodzono do temperatury otoczenia i dodano 0,228 g (1,50 mmol) fluorku cezu, 1 ml acetonitrylu oraz 0,185 ml (0,750 mmol) trifluorometanosulfonianu 2-(trimetylosililo)fenylu. Następnie całość intensywnie mieszano w temperaturze 25 $^\circ\text{C}$ przez 48h. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Stałą pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując eluent w postaci mieszaniny heksanu i toluenu.

2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1,4-dimetylnaftalen



Do syntezy zastosowano 2-metyloacetylooctanu etylu w ilości 0,072 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : toluen 1:1. Otrzymano czysty produkt w postaci białego ciała stałego z 65% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.23 – 8.17 (m, 2H), 8.02 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.64 – 7.59 (m, 2H), 7.42 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.36 – 7.30 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 2H), 7.21 – 7.11 (m, 3H), 7.09 – 6.98 (m, 3H), 4.20 (m, 4H), 2.51 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.30 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 140.94, 140.16, 138.38, 138.33, 132.86, 132.84, 132.32, 132.29, 130.26, 130.13, 129.19, 128.58, 128.42, 128.38, 125.67, 125.36, 125.29, 125.26, 123.21, 123.15, 122.36, 122.33, 122.08, 120.42, 120.39, 118.55, 118.51, 108.50, 108.32, 107.48, 107.17, 37.55, 17.31, 13.79. **Analiza elementarna:** obliczono dla $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2$ (514.65): C,88.68; H,45.86; N,4.44; otrzymano C,88.27; H,5.29; N,5.17. **Temp. topnienia:** 306.0-307.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$.

2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1-metylnaftalen



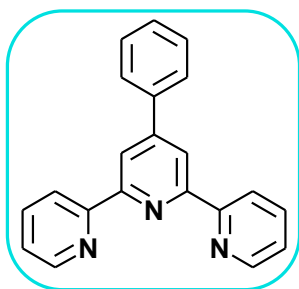
Do syntezy zastosowano acetylooctan etylu w ilości 0,065 g. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu, w układzie heksan : toluen 1:1. Otrzymano czysty preparat w postaci białego ciała stałego z 45% wydajnością. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.06 (s, 1H), 8.03 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.99 – 7.94 (m, 4H), 7.63 – 7.54 (m, 2H), 7.47 – 7.36 (m, 3H), 7.33 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.21 – 7.14 (m, 5H), 7.02 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.29 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.21 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.62 (s, 3H), 1.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 141.49, 140.28, 140.23, 139.93, 138.71, 138.57, 133.59, 132.89, 132.72, 132.17, 132.04, 129.03, 128.63, 128.34, 127.62, 125.96, 125.78, 125.54, 125.42, 124.78, 123.23, 123.18, 122.91, 122.50, 121.78, 120.57, 120.40, 118.70, 108.55, 108.47, 107.71, 107.38, 37.66, 37.59, 29.85, 17.31, 13.86. **Analiza elementarna:** obliczono dla $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (500.63): C,88.77; H,5.59; N,5.64; otrzymano C,88.16; H,5.39; N,5.37. **Temp. topnienia:** 219.0-220.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$.

4.8. Otrzymywanie pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny

Zmodyfikowany przepis literaturowy [300,301]

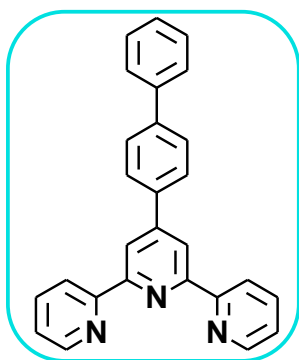
Do 250 ml kolby stożkowej zaopatrzonej w magnetyczny dipol wprowadzono 2,42 g (20,00 mmol) 2-acetylopirydyny, 10,00 mmoli odpowiedniego aldehydu (patrz punkty 4.8.1 – 4.8.31) oraz 75 ml etanolu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 1,54 g (27,50 mmol) wodorotlenku potasu lub 3,09 g (27,50 mmol) *tert*-butanolanu potasu i 35 ml amoniaku. Po 24h intensywnego mieszania powstały osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekem G4. Odsączony osad przemywano wodą destylowaną, a następnie krystalizowano w układzie chloroform : metanol (1:1) lub w etanolu - w zależności od rodzaju związku.

4.8.1. 4'-(fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano benzaldehyd w ilości 1,06 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 45%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.75 (s, 2H), 8.74 – 8.71 (m, 2H), 8.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.85 (dt, $J = 7.7$, 1.8 Hz, 2H), 7.53 – 7.42 (m, 3H), 7.34 – 7.31 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 156.37, 156.03, 150.41, 149.23, 138.61, 136.92, 129.10, 129.01, 127.44, 123.89, 121.44, 119.02. **Temp. topnienia:** 207.0-208.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne z danymi literaturowymi [302]). **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 310.1344 otrzymano 310.1353.

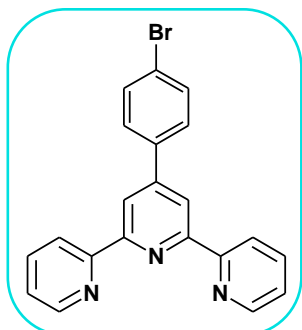
4.8.2. 4'-(bifenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano bifenylo-4-karboaldehyd w ilości 1,82 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 43%, po uprzedniej dwukrotnej krystalizacji z etanolu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.80 (s, 2H), 8.75 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.91–7.86 (m, 2H), 7.75 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.41–7.33 (m, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 156.46, 156.15, 149.92, 149.31, 142.01, 140.60, 137.46, 137.01, 129.02, 127.88, 127.76, 127.29, 123.97, 121.53, 118.86. **Temp. topnienia:** 196-198 (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne

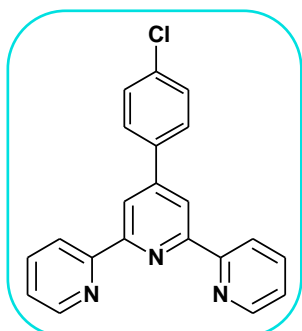
z danymi literaturowymi [303]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{27}H_{20}N_3$ $[M+H]^+$: 386.1657 otrzymano 386.1667.

4.8.3. 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



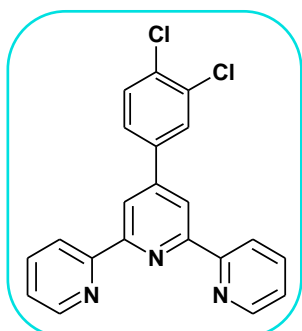
Do syntezy zastosowano 4-bromobenzaldehyd w ilości 1,85 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 40%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.72 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.88 (dt, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.38 – 7.33 (m, 2H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.12, 156.10, 149.19, 149.11, 137.46, 137.05, 132.21, 128.98, 124.05, 123.60, 121.52, 118.66. **Temp. topnienia:** 137.5-139.5 (± 0.5) $^{\circ}C$ (zgodne z danymi literaturowymi [304]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{21}H_{15}N_3Br$ $[M+H]^+$ 388.0449, otrzymano 388.0453.

4.8.4. 4'-(4-chlorofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 4-chlorobenzaldehyd w ilości 1,41 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 37%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.75 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.91 (dt, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.41 – 7.37 (m, 2H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.18, 149.25, 149.19, 149.17, 137.09, 137.07, 135.36, 129.29, 128.74, 124.08, 121.54, 118.78. **Temp. topnienia:** 167.0-169.0 (± 0.5) $^{\circ}C$ (zgodne z danymi literaturowymi [305]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{21}H_{15}N_3Cl$ $[M+H]^+$ 344.0955, otrzymano 344.0966.

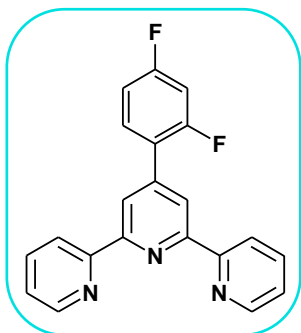
4.8.5. 4'-(3,4-dichlorofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 3,4-dichlorobenzaldehyd w ilości 1,75 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 41%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.74 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.01 (s, 1H), 7.91 (dt, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.41

– 7.36 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.41, 156.03, 149.33, 148.03, 138.72, 137.12, 133.46, 133.45, 131.08, 129.30, 126.72, 124.21, 121.56, 118.67. **Temp. topnienia:** 129.0-130.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 378.0565, otrzymano 378.0567.

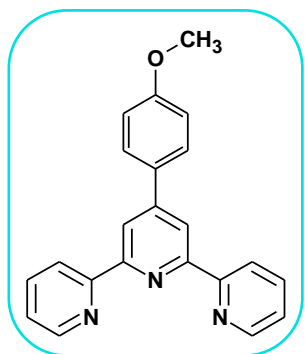
4.8.6. 4'-(2,4-difluorofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 2,4-difluorobenzaldehyd w ilości 1,42 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 35%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 8.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.65 (s, 2H), 7.89 (dt, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.72 – 7.64 (m, 1H), 7.39 – 7.32 (m, 2H), 7.07 – 6.95 (m, 2H).

Temp. topnienia: 188.0-190.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{F}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 346.1156 otrzymano 346.1159.

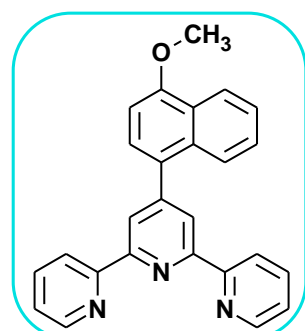
4.8.7. 4'-(4-metoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano aldehyd 4-metoksybenzoesowy w ilości 1,36 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 37%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.66 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.91 – 7.82 (m, 4H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.03 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 160.66, 156.55, 155.99, 149.90, 149.24,

136.96, 130.92, 128.67, 123.87, 121.49, 118.42, 114.46, 55.52. **Temp. topnienia:** 162.0-164.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne z danymi literaturowymi [306]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 340.1450, otrzymano 340.1450.

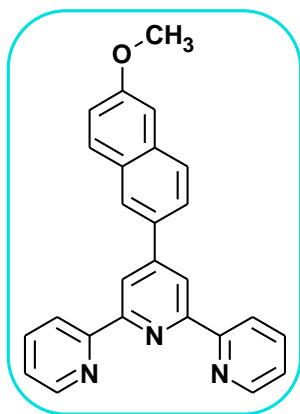
4.8.8. 4'-(4-metoksynaftalen-1-yl)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano aldehyd 4-metoksy-1-naftalenowy w ilości 1,86 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci żółtych kryształków, z wydajnością 40%, po uprzedniej krystalizacji w układzie chloroform : metanol (w stosunku 1:1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 8.62 (s, 2H), 8.37 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 7.7$ Hz,

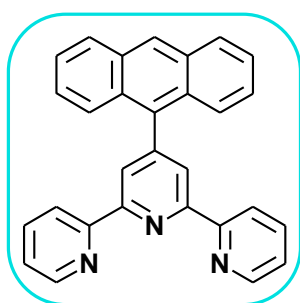
1H), 7.89 (dt, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 3H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 6.91 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.07 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.44, 155.88, 155.56, 151.08, 149.26, 136.93, 131.99, 130.43, 127.47, 127.16, 125.82, 125.42, 125.34, 123.84, 122.70, 122.44, 121.48, 103.45, 55.70. **Temp. topnienia:** 206.0-208.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 390.1606 otrzymano 390.1604.

4.8.9.4'-(6-metoksynaftalen-1-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



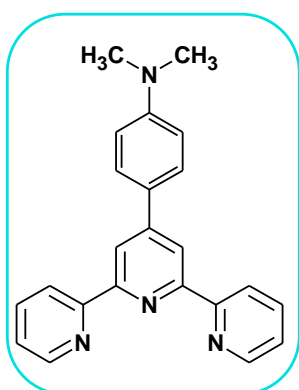
Do syntezy zastosowano aldehyd 6-metoksy-2-naftalenowy w ilości 1,86 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 44%, po uprzedniej krystalizacji w układzie chloroform : metanol (w stosunku 1:1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.86 (s, 2H), 8.76 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H), 8.70 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 8.35 (s, 1H), 8.02 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.94 – 7.85 (m, 4H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 3.96 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 158.48, 156.51, 156.06, 150.37, 149.26, 136.99, 135.01, 133.59, 130.25, 129.16, 127.61, 126.62, 125.59, 123.93, 121.54, 119.52, 118.91, 105.78, 55.48. **Temp. topnienia:** 179.0-181.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 390.1606 otrzymano 390.1608.

4.8.10. 4'-(antracen-9-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 9-antracenokarboaldehyd w ilości 2,06 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci żółtego z lekkim odcieniem zielonego ciała stałego, z wydajnością 35%, po uprzedniej dwukrotnej krystalizacji w układzie chloroform : metanol (w stosunku 1:1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.64 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H), 8.61 (s, 2H), 8.55 (s, 1H), 8.07 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.92 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.33, 155.86, 149.69, 149.37, 137.02, 134.49, 131.40, 129.70, 128.56, 127.51, 126.54, 125.99, 125.34, 124.02, 123.97, 121.55. **Temp. topnienia:** 134.0-136.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne z danymi literaturowymi [307]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 410.1657 otrzymano 410.1667.

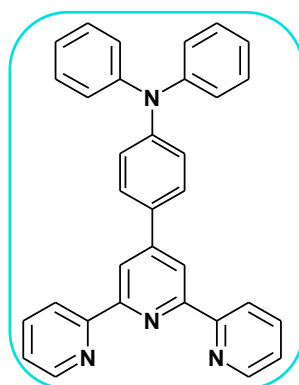
4.8.11. 4'-(4-N,N-dimetyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 4-(N,N-dimetyloamino)benzaldehyd w ilości 1,49 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 39%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.74 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 8.72 (s, 2H), 8.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.93 – 7.82 (m, 4H), 7.39 – 7.31 (m, 2H), 6.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.05 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 156.82, 155.81, 151.27, 150.16, 149.19, 136.94, 128.21, 125.69, 123.74, 121.52, 117.69, 112.45, 40.49.

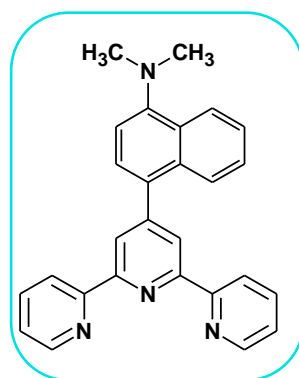
Temp. topnienia: 206.0-208.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne z danymi literaturowymi [308]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 353.1766, otrzymano 353.1768.

4.8.12. 4'-(4-N,N-difenyloaminofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 4-(N,N-difenyloamino)benzaldehyd w ilości 2,73 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 34%, po uprzedniej dwukrotnej krystalizacji z etanolu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.74 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.90 (dt, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 4H), 7.22 – 7.17 (m, 6H), 7.10 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 156.51, 155.97, 149.82, 149.22, 148.91, 147.52, 136.92, 131.95, 129.50, 128.24, 124.93, 123.84, 123.50, 123.25, 121.44, 118.40. **Temp. topnienia:** 221.5-222.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 477.2079, otrzymano 477.2078.

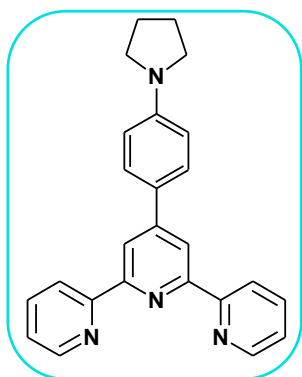
4.8.13. 4'-(4-N,N-dimetyloaminonaftalen-1-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano aldehyd 4-N,N-dimetyloamino-1-naftalenowy w ilości 1,99 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 38%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.68 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 8.62 (s, 2H), 8.33 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.89 (dt, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.47 – 7.43 (m, 1H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.14 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 2.96 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 156.54,

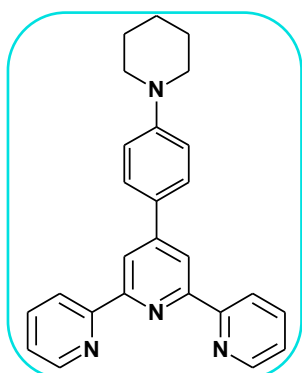
155.61, 151.57, 151.30, 149.33, 136.92, 132.72, 132.43, 128.98, 127.32, 126.48, 126.15, 125.31, 124.74, 123.84, 122.70, 121.48, 113.47, 45.31. **Temp. topnienia:** 184.0-185.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{27}H_{23}N_4$ $[M+H]^+$ 403.1923, otrzymano 403.1927.

4.8.14. 4'-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



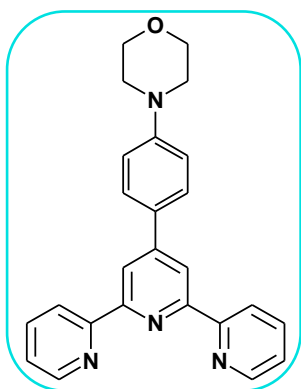
Do syntezy zastosowano 4-(pirolidyn-1-ylo)benzaldehyd w ilości 1,75 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 33%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (d, $J=5.4$ Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.66 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.90 – 7.84 (m, 4H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 6.66 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.37 (t, $J=5.9$ Hz, 4H), 2.09 – 1.99 (m, 4H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.84, 155.72, 150.28, 149.14, 148.70, 136.89, 128.22, 124.60, 123.68, 121.48, 117.44, 111.92, 47.69, 25.59. **Temp. topnienia:** 205.5-206.5 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI): obliczono dla $C_{25}H_{23}N_4$ $[M+H]^+$ 379.1923 otrzymano 379.1924.

4.8.15. 4'-(4-(piperydyn-1-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



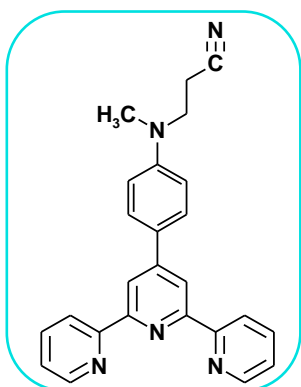
Do syntezy zastosowano 4-(piperydyn-1-ylo)benzaldehyd w ilości 1,89 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 31%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (d, $J=5.6$ Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.66 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.92 – 7.81 (m, 4H), 7.38 – 7.29 (m, 2H), 7.02 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 3.30 – 3.26 (m, 4H), 1.76 – 1.60 (m, 6H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.70, 155.83, 152.66, 149.93, 149.17, 136.88, 128.11, 127.90, 123.74, 121.46, 117.87, 115.85, 49.87, 25.75, 24.44. **Temp. topnienia:** 201.0-203.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI): obliczono dla $C_{26}H_{25}N_4$ $[M+H]^+$ 393.2079 otrzymano 393.2079.

4.8.16. 4'-(4-morfolin-4-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



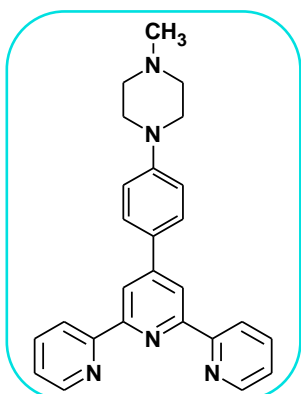
Do syntezy zastosowano 4-(morfolin-4-ylo)benzaldehyd w ilości 1,91 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci jasno-żółtego ciała stałego, z wydajnością 47%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.76 (s, 2H), 8.75 – 8.74 (m, 2H), 8.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.94 – 7.88 (m, 4H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.92 – 3.88 (m, 4H), 3.29 – 3.25 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 156.63, 155.94, 151.96, 149.80, 149.22, 136.96, 129.28, 128.28, 123.84, 121.51, 118.05, 115.42, 66.94, 48.79. **Temp. topnienia:** 179.0-181.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 395.1872 otrzymano 395.1878.

4.8.17. 4'-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]benzaldehyd w ilości 1,88 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 43%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.91 – 7.84 (m, 4H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 6.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.79 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.12 (s, 3H), 2.63 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 156.57, 155.86, 149.66, 149.15, 148.33, 136.90, 128.52, 127.07, 123.78, 121.43, 118.35, 117.72, 112.49, 48.79, 38.81, 15.49. **Temp. topnienia:** 182.5-184.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (EI) policzono dla $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 392.1875, otrzymano 392.1877.

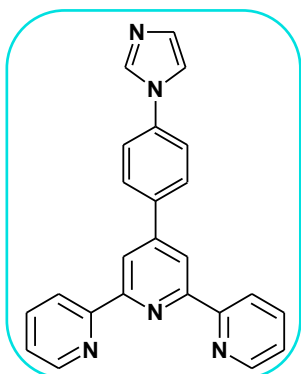
4.8.18. 4'-(4-(4-metylopiperazyno)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 4-(4-metylopiperazyno)benzaldehyd w ilości 2,04 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 38%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.66 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.91 – 7.82 (m, 4H), 7.38 – 7.29 (m, 2H), 7.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.35 – 3.30 (m, 4H), 2.63 – 2.57 (m, 4H), 2.37 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)

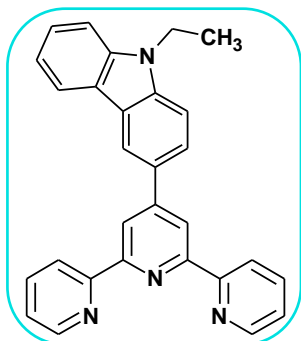
δ 156.64, 155.88, 151.89, 149.81, 149.18, 136.89, 128.70, 128.18, 123.77, 121.46, 117.95, 115.61, 55.10, 48.47, 46.28. **Temp. topnienia:** 193.5-195.5 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$. **HRMS** (EI) policzono dla $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 408.2188, otrzymano 408.2186.

4.8.19. 4'-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,2':6',2''-terpirydina



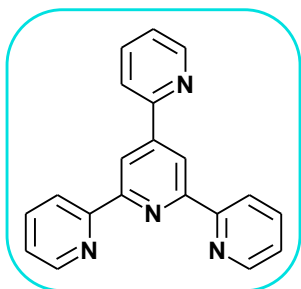
Do syntezy zastosowano 4-(1*H*-imidazol-1-ylo)benzaldehyd w ilości 1,72 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci piaskowego ciała stałego, z wydajnością 44%, po poprzedniej dwukrotnej krystalizacji z etanolu. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.75 (s, 2H), 8.72 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 8.68 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.94 (s, 1H), 7.89 (dt, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 3H), 7.26 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H). **^{13}C NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ 156.17, 156.04, 149.20, 148.71, 137.84, 137.64, 136.97, 135.54, 130.79, 128.86, 124.03, 121.57, 121.42, 118.60, 118.07. **Temp. topnienia:** 173.0-175.0 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$. **HRMS** (EI) policzono dla $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 376.1562, otrzymano 376.1562.

4.8.20. 4'-(*N*-etylokarbazol-3-ylo)-2,2':6',2''-terpirydina



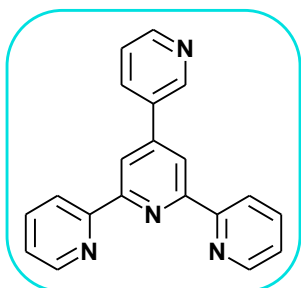
Do syntezy zastosowano *N*-etylokarbazolo-3-karboaldehyd w ilości 2,23 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci białego jasno-żółtego ciała stałego, z wydajnością 22%, po poprzedniej krystalizacji z etanolu. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 8.88 (s, 2H), 8.78 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 8.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.69 (s, 1H), 8.24 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.07 (dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, 1H), 7.90 (dt, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.43 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.49 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). **^{13}C NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ 155.86, 154.16, 152.54, 147.43, 141.02, 140.81, 136.23, 129.21, 127.55, 125.74, 125.28, 125.16, 124.76, 123.91, 120.62, 120.11, 118.94, 118.37, 111.05, 107.91, 39.45, 15.38. **Temp. topnienia:** 178.5-179.5 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$. **HRMS** (EI) policzono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 426.1844, otrzymano 426.1848.

4.8.21.4'-(2-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



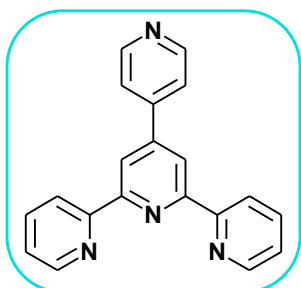
Do syntezy zastosowano 2-pirydynokarboaldehyd w ilości 1,07 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 36%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 9.11 (s, 2H), 8.80 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 8.75 (d, J = 4.3 Hz, 2H), 8.67 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.08 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.90–7.81 (m, 3H), 7.35 (m, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 156.36, 156.33, 155.23, 150.15, 149.31, 148.75, 136.93, 136.90, 123.91, 123.80, 121.40, 121.36, 118.72. **Temp. topnienia:** 231.0-232.0 (±0.5)°C (zgodne z danymi literaturowymi [309]). **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₀H₁₅N₄ [M+H]⁺ 311.1297, otrzymano 311.1295.

4.8.22.4'-(3-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 3-pirydynokarboaldehyd w ilości 1,07 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 35%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 9.16 (s, 1H), 8.76 (s, 2H), 8.76 – 8.72 (m, 3H), 8.70 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.20 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.91 (dt, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.47 (dd, J = 7.7, 4.9 Hz, 1H), 7.42 – 7.37 (m, 2H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 156.34, 155.96, 150.19, 149.28, 148.52, 147.29, 137.02, 134.75, 134.37, 124.12, 123.75, 121.47, 118.88. **Temp. topnienia:** 209.0-210.0 (±0.5)°C (zgodne z danymi literaturowymi [310]). **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₀H₁₅N₄ [M+H]⁺ 311.1297, otrzymano 311.1295.

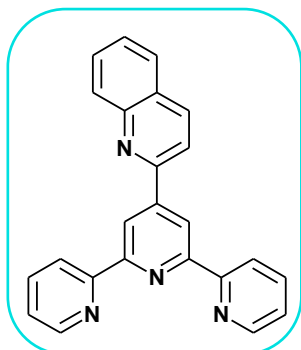
4.8.23.4'-(4-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 4-pirydynokarboaldehyd w ilości 1,07 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 38%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.78 (s, 2H), 8.77 (m, 2H), 8.74 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 8.68 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.90 (dt, J = 8.0, 1.7 Hz, 2H), 7.82 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 7.41 – 7.36 (m, 2H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 156.41, 155.74, 150.56, 149.23, 147.42, 146.02, 137.02, 124.16, 121.73, 121.41, 118.66. **Temp. topnienia:** 227.0-228.0 (±0.5)°C (zgodne z danymi

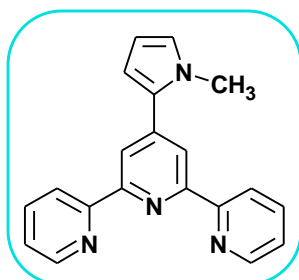
literaturowymi [311]). **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{20}H_{15}N_4$ $[M+H]^+$ 311.1297, otrzymano 311.1297.

4.8.24. 4'-(chinolin-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



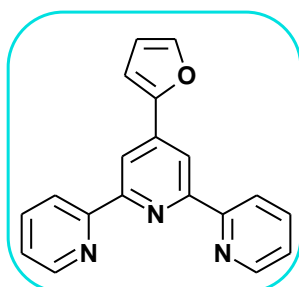
Do syntezy zastosowano chinolino-2-karboaldehyd w ilości 1,57 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 39%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.26 (s, 2H), 8.78 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.33 – 8.28 (m, 2H), 8.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.92 – 7.85 (m, 3H), 7.80 – 7.74 (m, 1H), 7.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.39 – 7.34 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.43, 156.41, 155.10, 149.35, 149.09, 148.49, 137.13, 136.98, 130.42, 129.97, 128.06, 127.63, 127.15, 123.97, 121.54, 119.33, 119.16. **Temp. topnienia:** 149.5-151.5 (± 0.5) $^{\circ}C$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{24}H_{17}N_4$ $[M+H]^+$ 361.1453, otrzymano 361.1454.

4.8.25. 4'-(N-metylopirol-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano N-metylo-2-pirolokarboaldehyd w ilości 1,09 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 43%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.71 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 8.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.55 (s, 2H), 7.86 (dt, $J = 7.7$, 1.8 Hz, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 6.81 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 6.65 (dd, $J = 3.7$, 1.8 Hz, 1H), 6.26 (dd, $J = 3.7$, 2.7 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.37, 155.63, 149.21, 142.69, 137.04, 132.30, 126.26, 123.89, 121.46, 119.46, 111.51, 108.58, 36.07. **Temp. topnienia:** 146.0-148.0 (± 0.5) $^{\circ}C$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $C_{20}H_{17}N_4$ $[M+H]^+$ 313.1453 otrzymano 313.1477.

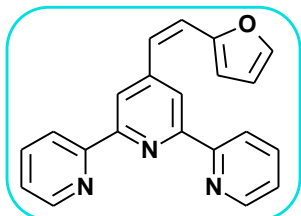
4.8.26. 4'-(furan-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano furfural w ilości 0,96 g, a także 3,09 g *tert*-butanolanu potasu jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 34%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.74 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 8.72 (s, 2H), 8.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.86 (dt, $J = 7.7$, 1.8 Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 7.11 (d, $J = 3.4$ Hz,

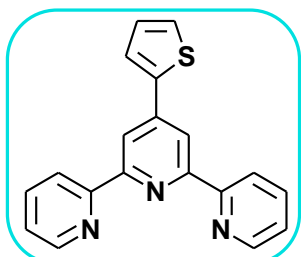
1H), 6.56 (dd, $J = 3.4, 1.7$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.25, 156.08, 152.10, 149.25, 143.79, 139.66, 136.94, 123.97, 121.38, 115.26, 112.22, 109.25. **Temp. topnienia:** 221.0-222.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 300.1137 otrzymano 300.1138.

4.8.27. 4'-(2-(furan-2-yl)winylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



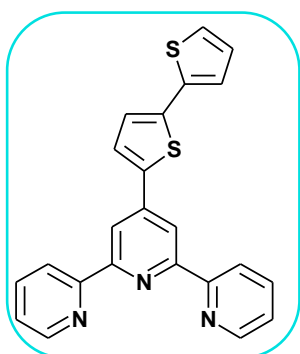
Do syntezy zastosowano *trans*-3-(2-furylo)akroleinę w ilości 1,22 g, a także 3,09 g tert-butanolanu potasu jako zasady. Produkt otrzymano w postaci słomkowego ciała stałego, z wydajnością 24%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 8.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.53 (s, 2H), 7.87 (dt, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.38–7.32 (m, 3H), 7.18 (s, 1H), 6.51–6.46 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.36, 155.92, 152.69, 149.19, 146.64, 143.35, 137.00, 124.80, 123.92, 121.46, 120.94, 118.08, 112.04, 111.04. **Temp. topnienia:** 179.0-180.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 326.1293 otrzymano 326.1292.

4.8.28. 4'-(tiofen-2-yl)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 2-tiofenokarboaldehyd w ilości 1,12 g, a także 3,09 g tert-butanolanu potasu jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 35%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.75 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.65 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.88 (dt, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 2H), 7.80 (dd, $J = 3.6, 1.0$ Hz, 1H), 7.45 (dd, $J = 5.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.17 (dd, $J = 5.0, 3.7$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.13, 156.01, 149.13, 143.66, 141.95, 137.20, 128.46, 127.30, 126.08, 124.10, 121.57, 117.41. **Temp. topnienia:** 215.0-216.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$ (zgodne z danymi literaturowymi [312]). **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 316.0908 otrzymano 316.0911.

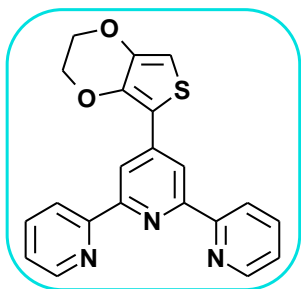
4.8.29. 4'-(2,2'-bitiofen-5-yl)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 2,2'-bitiofen-5-karboaldehyd w ilości 1,94 g, a także 3,09 g tert-butanolanu potasu jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 40%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.75 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.88

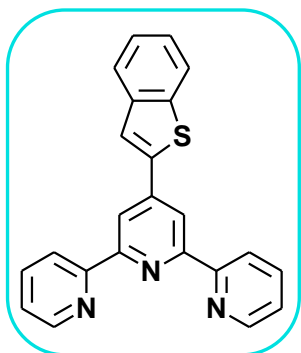
(dt, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), 7.29 – 7.27 (m, 2H), 7.24 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J = 5.0, 3.7$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.20, 156.12, 149.26, 143.15, 140.42, 139.21, 137.22, 136.99, 128.14, 126.70, 125.17, 124.82, 124.39, 124.04, 121.46, 116.80. **Temp. topnienia:** 198.5-200.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 398.0786 otrzymano 398.0796.

4.8.30. 4'-(3,4-etylenodioksytiofen-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy zastosowano 3,4-(etylenodioksy)tiofen-2-karboaldehyd w ilości 1,70 g, a także 3,09 g *tert*-butanolanu potasu jako zasady. Produkt otrzymano w postaci kremowego ciała stałego, z wydajnością 43%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.78 (s, 2H), 8.75 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 8.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.88 (dt, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 2H), 7.38–7.32 (m, 2H), 6.48 (s, 1H), 4.47–4.44 (m, 2H), 4.32–4.28 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.50, 155.92, 149.24, 142.62, 142.46, 141.23, 136.85, 123.78, 121.42, 117.04, 115.51, 100.57, 65.22, 64.54. **Temp. topnienia:** 197.0-199.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 374.0963 otrzymano 374.0957.

4.8.31. 4'-(benzo[b]tiofen-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



Do syntezy użyto benzo[b]-2-tiofenkarboaldehyd w ilości 1,62 g, a także 3,09 g *tert*-butanolanu potasu jako zasady. Produkt otrzymano w postaci żółtych kryształków, z wydajnością 31%, po uprzedniej krystalizacji z etanolu. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.82 (s, 2H), 8.78 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 8.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.06 (s, 1H), 7.97 – 7.84 (m, 4H), 7.47 – 7.33 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.24, 156.00, 149.29, 143.54, 141.80, 140.40, 140.22, 137.03, 125.41, 124.88, 124.39, 124.12, 122.64, 122.61, 121.48, 117.81. **Temp. topnienia:** 199.0-201.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 366.1065 otrzymano 366.1069.

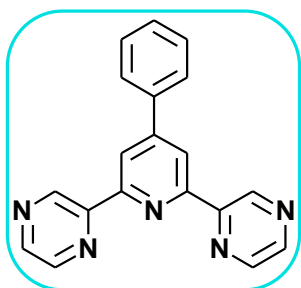
4.9. Otrzymywanie pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny

Przepis własny

Do kolby stożkowej (o pojemności 250 ml) zaopatrzonej w magnetyczny dipol wprowadzono 2,44 g 2-acetylpirazyny (20 mmol), 10 mmoli odpowiedniego aldehydu (patrz punkty 4.9.1 –

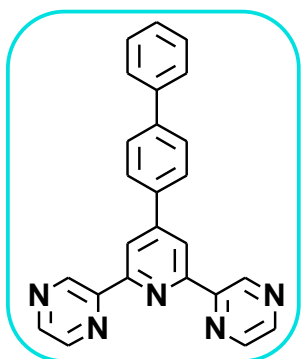
4.9.32) oraz 75 ml etanolu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 1,54 g wodorotlenku potasu i 35 ml amoniaku. Po 24h intensywnego mieszania powstały osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekem G4. Odsączony osad przemywano wodą destylowaną, a następnie krystalizowano z toluenu.

4.9.1. 4-(fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



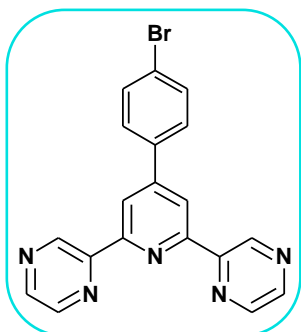
Do syntezy zastosowano benzaldehyd w ilości 1,06 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 57%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.87 (s, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.68 – 8.65 (m, 4H), 7.90 – 7.84 (m, 2H), 7.58 – 7.45 (m, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.65, 151.00, 144.93, 143.88, 143.86, 143.69, 129.60, 129.29, 127.39, 120.05. **Temp. topnienia:** 245.5-247.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 312.1249 otrzymano 312.1248.

4.9.2. 4-(bifenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano bifenylo-4-karboaldehyd w ilości 1,82 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci kremowego ciała stałego, z wydajnością 59%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.90 (d, $J = 1.1$ Hz, 2H), 8.80 (s, 2H), 8.72 – 8.67 (m, 4H), 7.98 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.41 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.83, 151.13, 150.59, 144.98, 143.94, 143.73, 142.68, 140.50, 136.92, 129.11, 128.04, 127.99, 127.83, 127.34, 119.92. **Temp. topnienia:** 304.0-305.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 388.1562 otrzymano 388.1562.

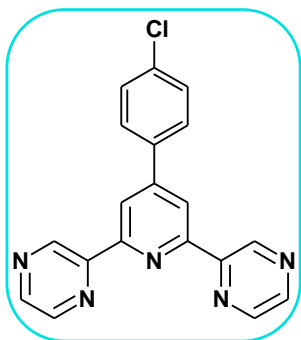
4.9.3. 4-(4-bromofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano 4-bromobenzaldehyd w ilości 1,85 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci kremowego ciała stałego, z wydajnością 52%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.87 (s, 2H), 8.73 – 8.65 (m, 6H), 7.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.95, 150.88, 149.86,

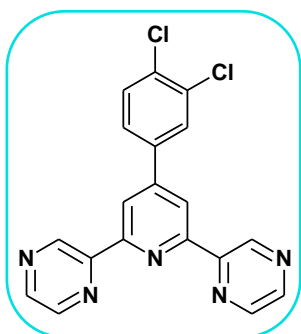
145.08, 143.91, 143.72, 137.08, 132.58, 128.96, 124.22, 119.76. **Temp. topnienia:** 279.0-281.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{19}H_{13}N_5Br$ $[M+H]^+$ 390.0354 otrzymano 390.0352.

4.9.4. 4-(4-chlorofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



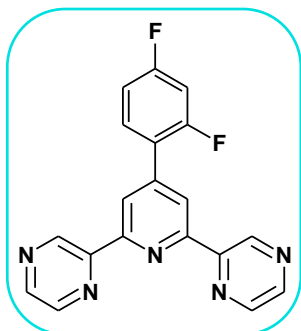
Do syntezy zastosowano 4-chlorobenzaldehyd w ilości 1,41 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 50%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.86 (s, 2H), 8.69 – 8.64 (m, 6H), 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 154.90, 150.87, 149.77, 145.06, 143.89, 143.71, 136.57, 136.01, 129.58, 128.67, 119.78. **Temp. topnienia:** 264.5-266.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{19}H_{13}N_5Cl$ $[M+H]^+$ 346.0859 otrzymano 346.0841.

4.9.5. 4-(3,4-dichlorofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano 3,4-dichlorobenzaldehyd w ilości 1,75 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci kremowego ciała stałego, z wydajnością 47%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.88 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H), 8.70 – 8.66 (m, 6H), 7.96 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.71 (dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 154.93, 150.54, 148.56, 145.21, 143.82, 143.77, 137.98, 134.04, 133.72, 131.33, 129.22, 126.59, 119.66. **Temp. topnienia:** 284.0-286.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{19}H_{12}N_5Cl_2$ $[M+H]^+$ 380.0470 otrzymano 380.0471.

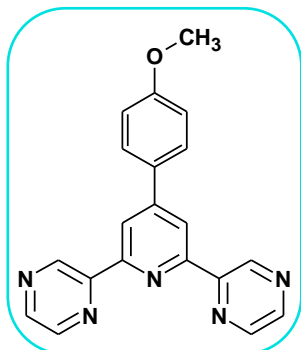
4.9.6. 4-(2,4-difluorofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano 2,4-difluorobenzaldehyd w ilości 1,42 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 44%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.88 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H), 8.68 – 8.64 (m, 6H), 7.70 – 7.63 (m, 1H), 7.10 – 6.97 (m, 2H).

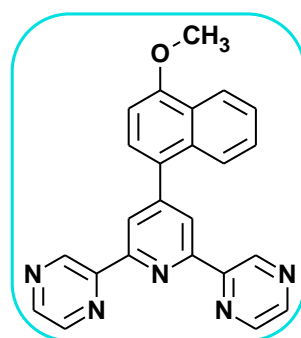
Temp. topnienia: 286.0-288.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{19}H_{12}N_5F_2$ $[M+H]^+$ 348.1061 otrzymano 348.1062.

4.9.7. 4-(4-metoksyfenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



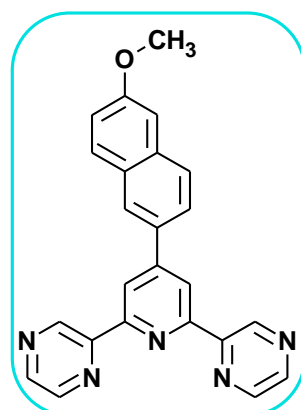
Do syntezy zastosowano aldehyd 4-metoksybenzoesowy w ilości 1,36 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 49%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.87 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.67 – 8.62 (m, 4H), 7.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.89 (s, $J = 6.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 161.19, 154.64, 151.20, 150.51, 144.87, 143.92, 143.67, 130.38, 128.65, 119.43, 114.83, 55.60. **Temp. topnienia:** 258.0-260.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{20}H_{16}N_5O$ $[M+H]^+$ 342.1355, otrzymano 342.1359.

4.9.8.4-(4-metoksynaftalen-1-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano aldehyd 4-metoksy-1-naftalenowy w ilości 1,86 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci kremowego ciała stałego, z wydajnością 51%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.91 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H), 8.66 – 8.59 (m, 6H), 8.39 (dd, $J = 6.8, 2.4$ Hz, 1H), 7.93 (dd, $J = 6.8, 2.3$ Hz, 1H), 7.56 – 7.47 (m, 3H), 6.91 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4.07 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.43, 154.28, 151.73, 151.22, 144.84, 143.91, 143.74, 131.98, 129.91, 127.63, 127.46, 126.12, 125.67, 125.03, 123.74, 122.77, 103.64, 55.86. **Temp. topnienia:** 250.0-252.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{24}H_{18}N_5O$ $[M+H]^+$ 392.1511, otrzymano 392.1510.

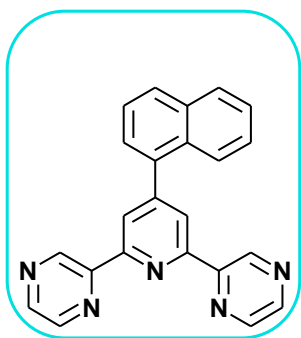
4.9.9.4-(6-metoksynaftalen-1-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano aldehyd 6-metoksy-2-naftalenowy w ilości 1,86 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 54%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.91 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 8.85 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 8.72 – 8.67 (m, 4H), 8.31 (s, 1H), 7.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.93 – 7.87 (m, 2H), 7.23 – 7.15 (m, 2H), 3.97 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.60, 154.37,

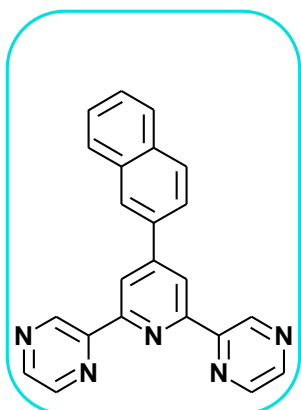
150.86, 150.67, 144.76, 143.71, 143.54, 135.09, 132.66, 130.14, 129.04, 128.23, 127.75, 126.52, 125.05, 119.67, 105.66, 55.39. **Temp. topnienia:** 202.0-204.0 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 392.1511, otrzymano 392.1512.

4.9.10.4-(naftalen-1-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



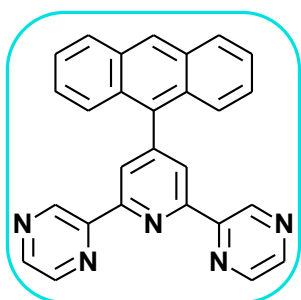
Do syntezy zastosowano 1-naftaldehyd w ilości 1,56 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 55%, po uprzedniej dwukrotnej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.92 (s, 2H), 8.66 – 8.60 (m, 6H), 7.94 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H), 7.59 – 7.46 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.34, 151.56, 151.06, 144.91, 143.89, 143.75, 137.48, 134.07, 131.05, 129.30, 128.73, 127.21, 126.96, 126.34, 125.48, 125.32, 123.57. **Temp. topnienia:** 259.0-261.0 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 362.1406, otrzymano 362.1408.

4.9.11.4-(naftalen-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano 2-naftaldehyd w ilości 1,56 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 53%, po uprzedniej dwukrotnej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.93 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 8.89 (s, 2H), 8.74 – 8.69 (m, 4H), 8.39 (s, 1H), 8.05 – 7.99 (m, 3H), 7.97 – 7.92 (m, 1H), 7.62 – 7.56 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.67, 151.00, 150.94, 145.00, 143.90, 143.74, 135.23, 133.86, 133.67, 129.17, 128.77, 127.92, 127.18, 126.97, 126.92, 124.79, 120.21. **Temp. topnienia:** 270.0-272.5 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 362.1406, otrzymano 362.1405.

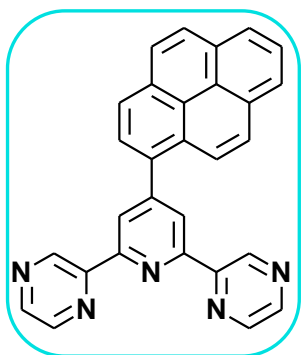
4.9.12. 4-(antracen-9-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano 9-antracenokarboaldehyd w ilości 2,06 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci słomkowego ciała stałego, z wydajnością 58%, po uprzedniej dwukrotnej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.99 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 8.65 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 8.62 (s, 2H), 8.60 – 8.56 (m, 3H), 8.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H),

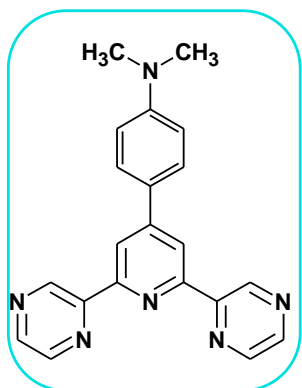
7.53 – 7.46 (m, 2H), 7.43 – 7.35 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.61, 151.06, 150.41, 144.99, 143.94, 143.81, 133.69, 131.55, 129.74, 128.79, 128.00, 126.37, 126.10, 125.50, 125.13. **Temp. topnienia:** 301.0-303.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 412.1562, otrzymano 412.1562.

4.9.13. 4-(piren-1-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



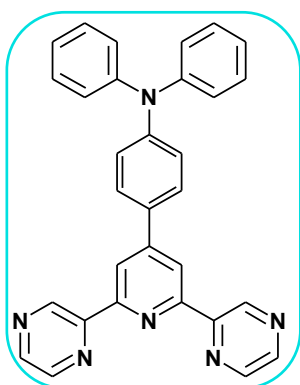
Do syntezy zastosowano 1-pirenokarboaldehyd w ilości 2,30 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w brązowego ciała stałego, z wydajnością 50%, po uprzedniej dwukrotnej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.95 (s, 2H), 8.78 (s, 2H), 8.69 – 8.58 (m, 4H), 8.31 – 8.03 (m, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.25, 151.96, 151.00, 144.98, 143.89, 143.83, 134.47, 131.78, 131.55, 131.00, 128.66, 128.42, 128.35, 127.51, 127.29, 126.45, 125.83, 125.50, 125.10, 124.98, 124.90, 124.35, 124.02. **Temp. topnienia:** 298.0-299.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 436.1562, otrzymano 436.1564.

4.9.14. 4-(4-N,N-dimetyloaminofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



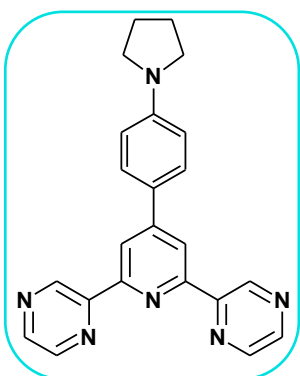
Do syntezy zastosowano 4-(N,N-dimetyloamino)benzaldehyd w ilości 1,49 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 48%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.85 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.66 – 8.63 (m, 4H), 7.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.05 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.40, 151.66, 151.48, 150.69, 144.66, 143.91, 143.60, 128.15, 125.02, 118.60, 112.60, 40.38. **Temp. topnienia:** 279.0-281.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 355.1671, otrzymano 355.1673.

4.9.15. 4-(4-N,N-difenyloaminofenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



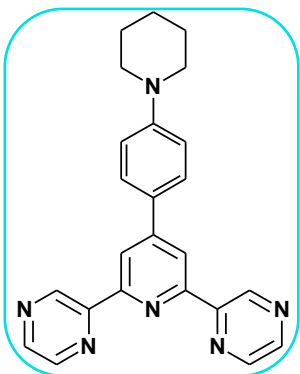
Do syntezy zastosowano 4-(N,N-difenyloamino)benzaldehyd w ilości 2,73 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 52%, po poprzedniej dwukrotnej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.87 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.66 – 8.64 (m, 4H), 7.75 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 4H), 7.21 – 7.14 (m, 6H), 7.09 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.57, 151.15, 150.32, 149.51, 147.45, 144.80, 143.84, 143.62, 130.96, 129.60, 128.13, 125.23, 123.86, 123.00, 119.27. **Temp. topnienia:** 225.0-227.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 479.1905, otrzymano 479.1982.

4.9.16. 4-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



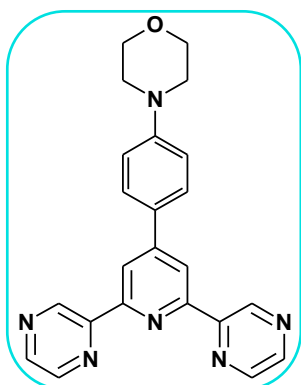
Do syntezy zastosowano 4-(pirolidyn-1-ylo)benzaldehyd w ilości 1,75 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 54%, po poprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.86 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.68 – 8.63 (m, 4H), 7.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.38 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 2.09 – 2.02 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.31, 151.51, 150.84, 149.11, 144.64, 143.91, 143.60, 128.22, 124.03, 118.40, 112.17, 47.79, 25.64. **Temp. topnienia:** 290.0-291.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 381.1828, otrzymano 381.1828.

4.9.17. 4-(4-(piperdyn-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



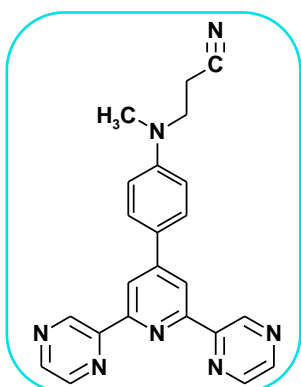
Do syntezy zastosowano 4-(piperdyn-1-ylo)benzaldehyd w ilości 1,89 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 56%, po poprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.86 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.67 – 8.63 (m, 4H), 7.81 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.33 – 3.27 (m, 4H), 1.79 – 1.61 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.25, 152.85, 151.20, 150.33, 144.68, 143.78, 143.59, 128.04, 126.87, 118.68, 115.76, 49.69, 25.69, 24.44. **Temp. topnienia:** 263.0-265.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 395.1984, otrzymano 395.1984.

4.9.18. 4-(4-morfolin-4-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



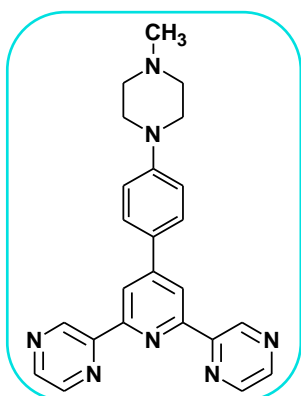
Do syntezy zastosowano 4-(morfolin-4-ylo)benzaldehyd w ilości 1,91 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 63%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.87 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 8.70 (s, 2H), 8.69 – 8.65 (m, 4H), 7.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 3.97 – 3.92 (m, 4H), 3.35 – 3.28 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.59, 152.40, 151.31, 150.42, 144.81, 143.94, 143.65, 128.59, 128.28, 119.05, 115.55, 66.94, 48.80. **Temp. topnienia:** 299.0-301.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 397.1777, otrzymano 397.1775.

4.9.19. 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano 4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]benzaldehyd w ilości 1,88 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 60%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.85 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 8.68 – 8.63 (m, 6H), 7.83 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.80 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.13 (s, 3H), 2.65 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.27, 151.08, 150.06, 148.69, 144.70, 143.74, 143.58, 128.45, 126.24, 118.55, 118.26, 112.57, 48.78, 38.87, 15.60. **Temp. topnienia:** 217.0-219.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_7$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 394.1780, otrzymano 394.1780.

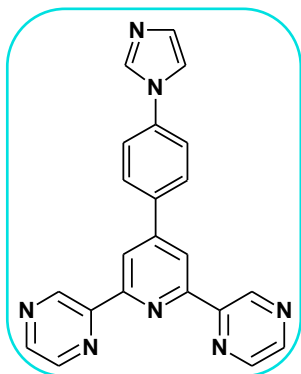
4.9.20. 4-(4-(4-metylopiperazyno)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano 4-(4-metylopiperazyno)benzaldehyd w ilości 2,04 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 59%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.84 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.65 – 8.59 (m, 4H), 7.81 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.35 – 3.30 (m, 4H), 2.61 – 2.56 (m, 4H), 2.36 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.21, 152.13, 151.05, 150.10, 144.65, 143.71, 143.53, 128.01, 127.62, 118.68,

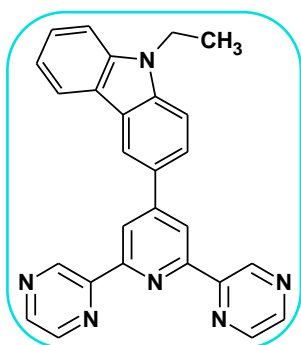
115.52, 55.01, 48.25, 46.25. **Temp. topnienia:** 256.0-258.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI): obliczono dla $C_{24}H_{24}N_7$ $[M+H]^+$ 410.2093, otrzymano 410.2095.

4.9.21. 4'-(4-(1*H*-imidazol-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



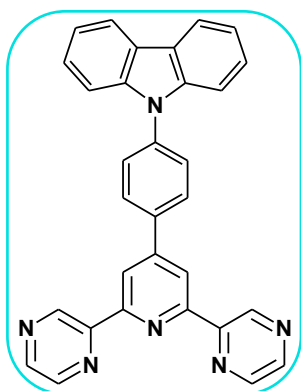
Do syntezy zastosowano 4-(1*H*-imidazol-1-ylo)benzaldehyd w ilości 1,72 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 66%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.89 (s, 2H), 8.75 (s, 2H), 8.71 – 8.68 (m, 4H), 8.04 – 7.95 (m, 3H), 7.58 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.38 (s, 1H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 155.05, 150.86, 149.58, 145.16, 143.95, 143.74, 138.55, 137.36, 135.75, 131.18, 129.04, 122.08, 119.83, 118.17. **Temp. topnienia:** 308.0-310.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (ESI): obliczono dla $C_{22}H_{16}N_7$ $[M+H]^+$ 378.1467, otrzymano 378.1468.

4.9.22. 4-(*N*-etylokarbazol-3-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



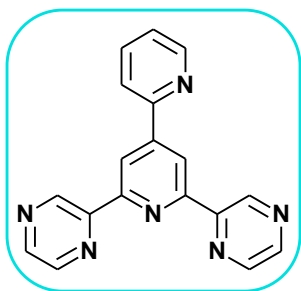
Do syntezy zastosowano *N*-etylokarbazol-3-koaldehyd w ilości 2,23 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 46%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.91 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 8.86 (s, 2H), 8.72 – 8.70 (m, 2H), 8.68 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 8.63 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.02 (dd, J = 8.5, 1.8 Hz, 1H), 7.56 – 7.51 (m, 2H), 7.47 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.34 – 7.28 (m, 1H), 4.44 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.50 (t, J = 7.2 Hz, 3H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 154.32, 151.66, 151.18, 144.76, 143.85, 143.62, 140.81, 140.63, 128.46, 126.37, 125.04, 123.79, 123.11, 120.88, 119.71, 119.55, 119.45, 109.07, 108.93, 37.88, 13.98. **Temp. topnienia:** 259.0-260.0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (EI) policzono dla $C_{27}H_{21}N_6$ $[M+H]^+$ 429.1828, otrzymano 429.1829.

4.9.23. 4-(4-(9*H*-karbazol-9-yl)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyna



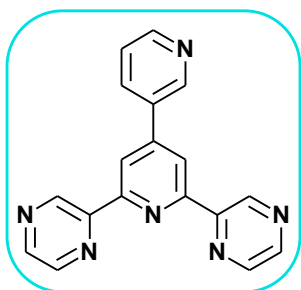
Do syntezy zastosowano 4-(9*H*-karbazol-9-yl)benzaldehyd w ilości 2,71 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci jasno brązowego ciała stałego, z wydajnością 51%, po poprzedniej krystalizacji z toluenu. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 9.92 (s, 2H), 8.84 (s, 2H), 8.69 (s, 4H), 8.17 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.53 – 7.42 (m, 4H), 7.33 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 154.78, 150.80, 149.97, 145.07, 143.81, 143.77, 140.73, 139.13, 136.86, 128.92, 127.67, 126.26, 123.76, 120.58, 120.43, 119.92, 109.87. **Temp. topnienia:** 301.0-303.0 (±0.5)°C. **HRMS** (ESI): obliczono dla C₃₁H₂₁N₆ [M+H]⁺ 477.1828, otrzymano 477.1828.

4.9.24. 4-(2-pirydylo)-2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyna



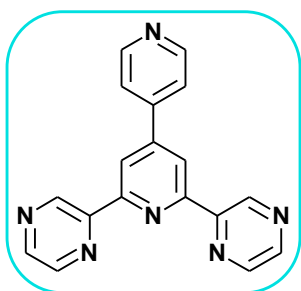
Do syntezy zastosowano 2-pirydynokarboaldehyd w ilości 1,07 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 54%, po poprzedniej krystalizacji z toluenu. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 9.90 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.86 – 8.83 (m, 1H), 8.73 – 8.66 (m, 4H), 8.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.90 (dt, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.44 – 7.39 (m, 1H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 155.01, 154.66, 151.07, 150.43, 149.32, 144.94, 143.83, 143.77, 137.15, 124.21, 121.32, 119.78. **Temp. topnienia:** 292.0-294.0 (±0.5)°C. **HRMS** (ESI): obliczono dla C₁₈H₁₃N₆ [M+H]⁺ 313.1202 otrzymano 313.1203.

4.9.25. 4-(3-pirydylo)-2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyna



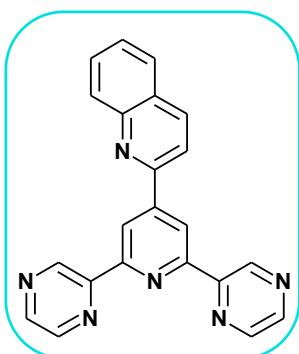
Do syntezy zastosowano 3-pirydynokarboaldehyd w ilości 1,07 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 59%, po poprzedniej krystalizacji z toluenu. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 9.88 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 9.11 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.76 – 8.72 (m, 3H), 8.70 – 8.65 (m, 4H), 8.21 – 8.09 (m, 1H), 7.48 (dd, *J* = 7.9, 4.8 Hz, 1H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 154.95, 150.69, 150.57, 148.49, 147.95, 145.20, 143.80, 143.78, 134.73, 133.83, 123.98, 119.94. **Temp. topnienia:** 285.5-286.5 (±0.5)°C. **HRMS** (EI) policzono dla C₁₈H₁₃N₆ [M+H]⁺ 313.1202, otrzymano 313.1203.

4.9.26. 4-(4-pirydylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



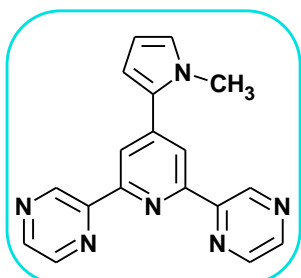
Do syntezy zastosowano 4-pirydynokarboaldehyd w ilości 1,07 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci kremowego ciała stałego, z wydajnością 58%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.89 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 8.81 (dd, $J = 4.5, 1.7$ Hz, 2H), 8.77 (s, 2H), 8.71 – 8.67 (m, 4H), 7.77 (dd, $J = 4.5, 1.7$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 155.30, 151.01, 150.59, 148.39, 145.55, 145.29, 143.89, 143.79, 121.70, 119.91. **Temp. topnienia:** 306.0-308.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI): obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 313.1202, otrzymano 313.1206.

4.9.27. 4-(chinolin-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



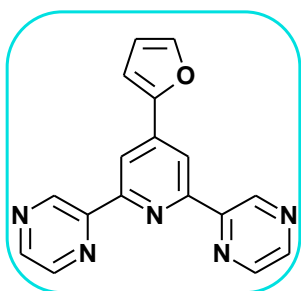
Do syntezy zastosowano chinolino-2-karboaldehyd w ilości 1,57 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 51%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.89 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 9.26 (s, 2H), 8.73 – 8.70 (m, 2H), 8.68 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 8.34 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.82 – 7.77 (m, 1H), 7.64 – 7.58 (m, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 155.00, 154.29, 151.07, 149.53, 148.61, 144.94, 143.88, 143.76, 137.36, 130.50, 130.21, 128.23, 127.67, 127.49, 120.30, 118.80. **Temp. topnienia:** 242.0-244.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 363.1358, otrzymano 363.1359.

4.9.28. 4-(N-metylopirol-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



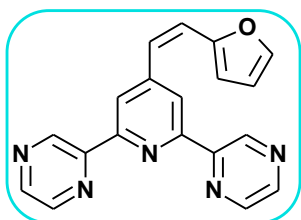
Do syntezy zastosowano N-metylo-2-pirolokarboaldehyd w ilości 1,09 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci beżowego ciała stałego, z wydajnością 53%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.84 (d, $J = 1.1$ Hz, 2H), 8.66 – 8.64 (m, 4H), 8.53 (s, 2H), 6.86 – 6.83 (m, 1H), 6.67 (dd, $J = 3.8, 1.8$ Hz, 1H), 6.27 (dd, $J = 3.7, 2.7$ Hz, 1H), 3.90 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.11, 150.90, 144.77, 143.64, 142.88, 131.53, 126.94, 119.87, 111.99, 108.84, 36.09. **Temp. topnienia:** 201.0-202.5 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 315.1358, otrzymano 315.1359.

4.9.29. 4-(furan-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



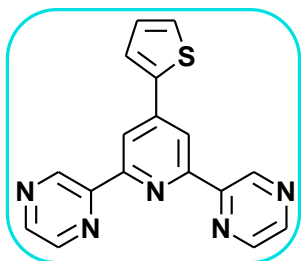
Do syntezy zastosowano furfural w ilości 0,96 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego, z wydajnością 49%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.85 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.70 – 8.66 (m, 4H), 7.63 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.60 (dd, $J = 3.4, 1.8$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.74, 151.58, 150.92, 145.00, 144.37, 143.80, 143.73, 140.15, 116.24, 112.46, 109.91. **Temp. topnienia:** 286.5-287.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (EI) policzono dla $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 302.1042 otrzymano 302.1047.

4.9.30. 4-(2-(furan-2-ylo)winylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



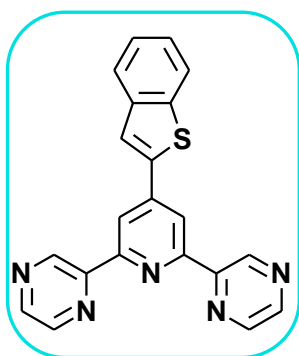
Do syntezy zastosowano *trans*-3-(2-furylo)akroleinę w ilości 1,22 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci jasno brązowego ciała stałego, z wydajnością 44%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.83 (d, $J = 1.1$ Hz, 2H), 8.67 – 8.64 (m, 4H), 8.50 (s, 2H), 7.49 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 6.53 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 6.48 (dd, $J = 3.3, 1.8$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.56, 152.53, 151.00, 147.20, 144.86, 143.83, 143.65, 143.62, 124.26, 121.60, 119.01, 112.17, 111.54. **Temp. topnienia:** 236.0-238.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 328.1198, otrzymano 328.1185.

4.9.31. 4-(tiofen-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



Do syntezy zastosowano 2-tiofenokarboaldehyd w ilości 1,12 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci jasno kremowego ciała stałego, z wydajnością 54%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.85 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 8.71 – 8.64 (m, 6H), 7.77 (dd, $J = 3.7, 1.0$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J = 5.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.20 (dd, $J = 5.0, 3.7$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 154.88, 150.87, 145.01, 144.17, 143.84, 143.70, 141.43, 128.65, 127.85, 126.35, 118.28. **Temp. topnienia:** 262.0-264.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 318.0813, otrzymano 318.0812.

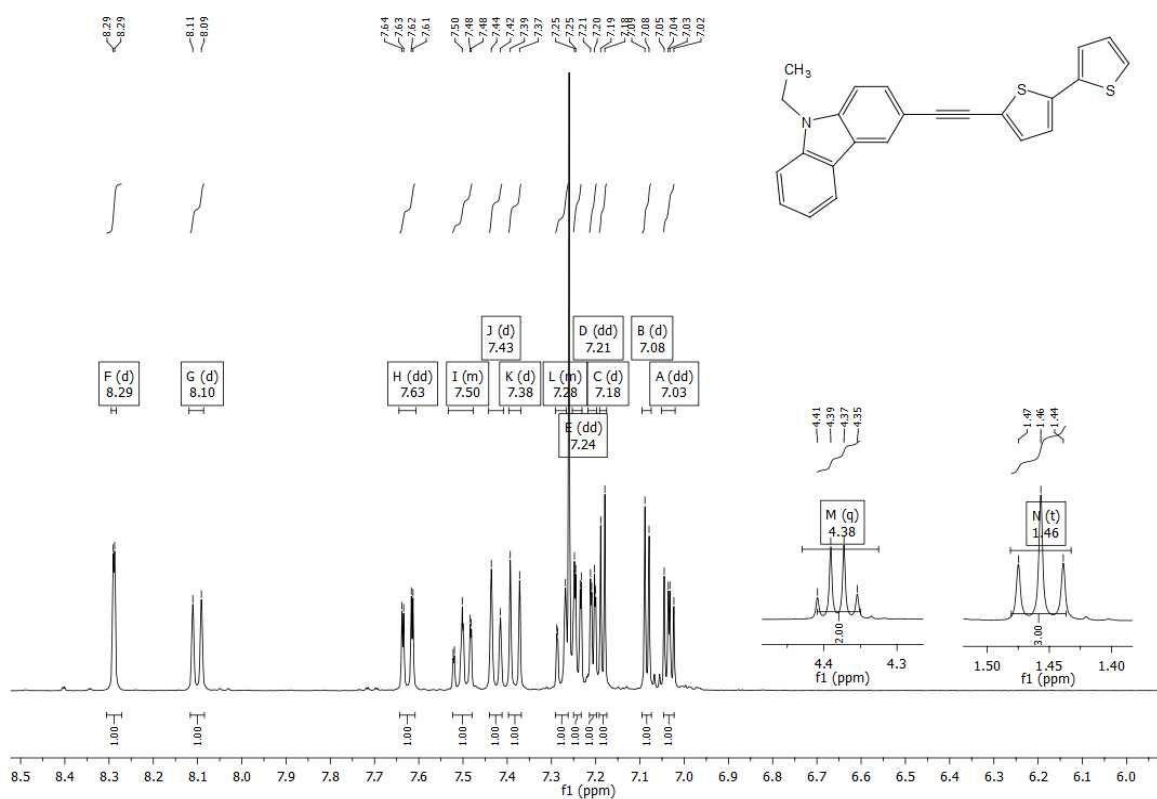
4.9.32. 4-(benzo[b]tiofen-2-ylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna



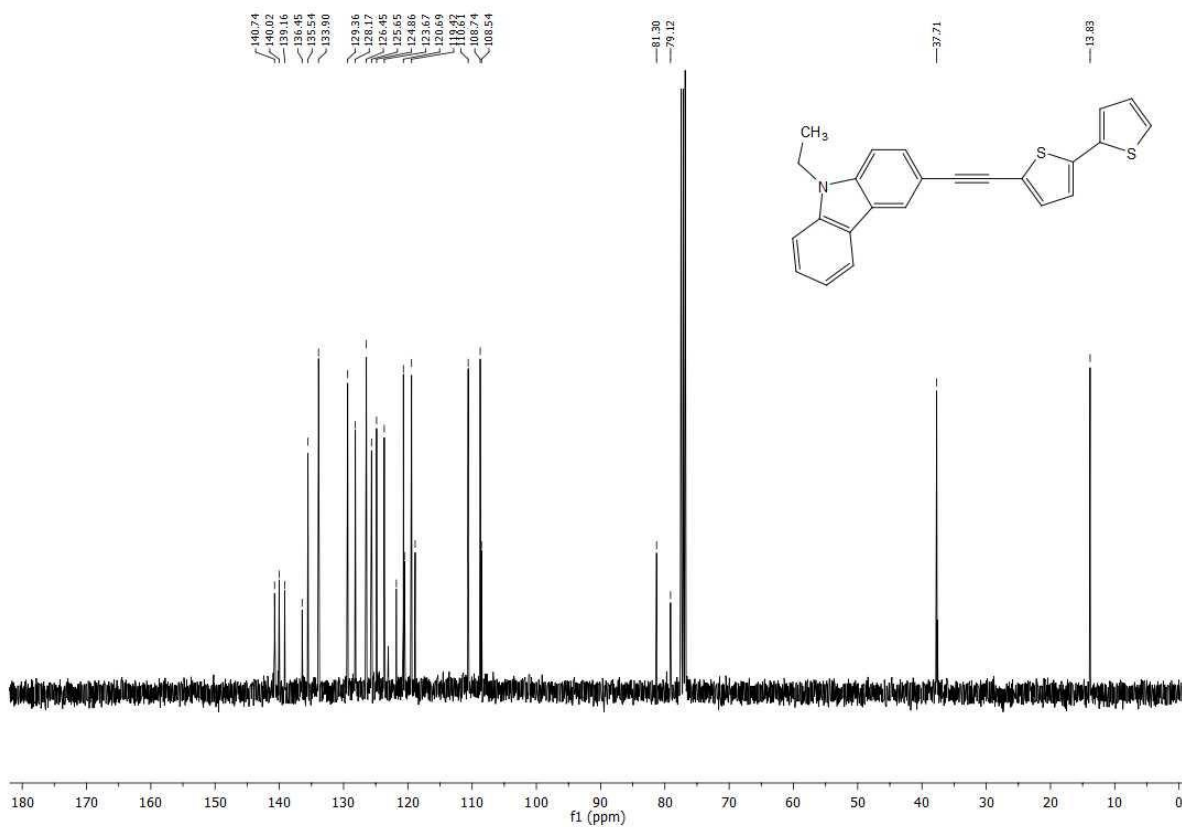
Do syntezy zastosowano benzo[b]-2-tiofenokarbonyl w ilości 1,62 g, a także 1,54 g KOH jako zasady. Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego, z wydajnością 47%, po uprzedniej krystalizacji z toluenu. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.87 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 8.79 (s, 2H), 8.72 – 8.67 (m, 4H), 8.03 (s, 1H), 7.93 – 7.86 (m, 2H), 7.45 – 7.39 (m, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 155.00, 150.77, 145.13, 144.28, 143.87, 143.76, 141.14, 140.48, 140.45, 125.85, 125.18, 124.60, 123.13, 122.72, 118.87. **Temp. topnienia:** 280.0-282.0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (EI) policzono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 368.0971, otrzymano 368.0970.

4.10. Przykładowe widma ^1H i ^{13}C NMR

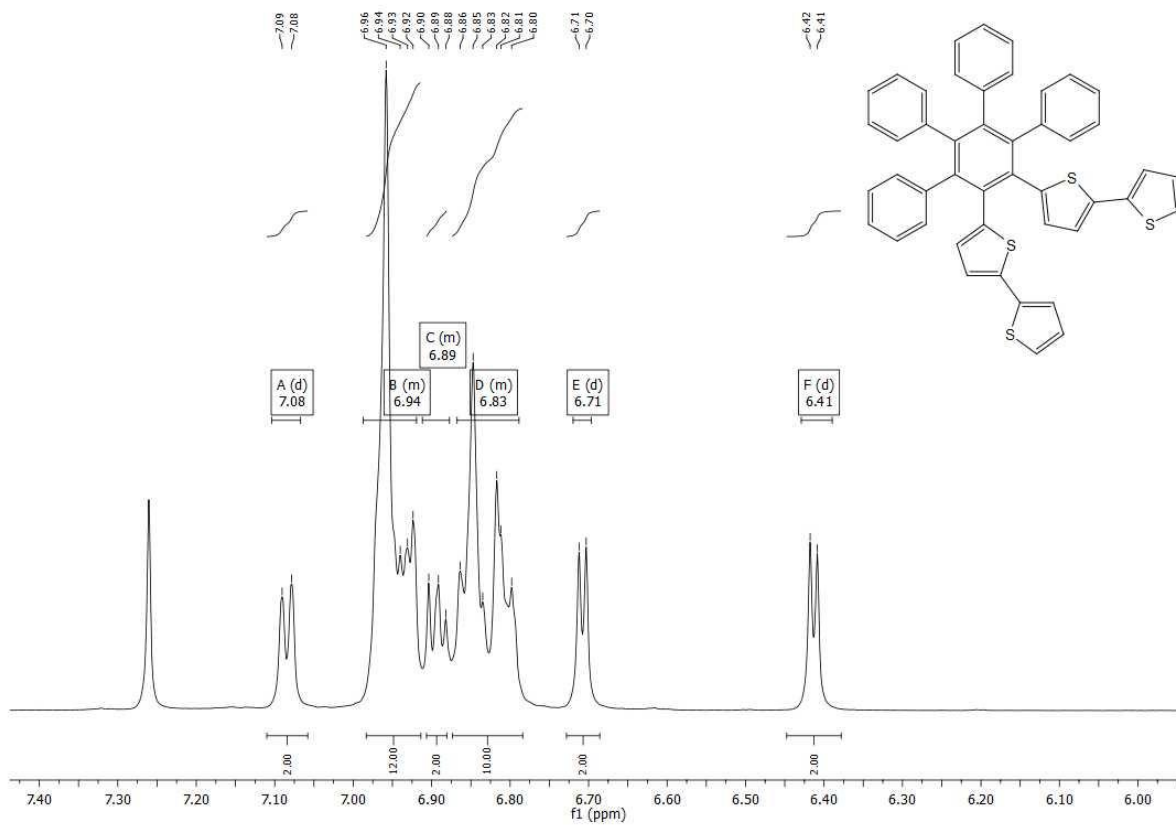
Widmo ^1H NMR 3-[(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]-N-etylokarbazolu



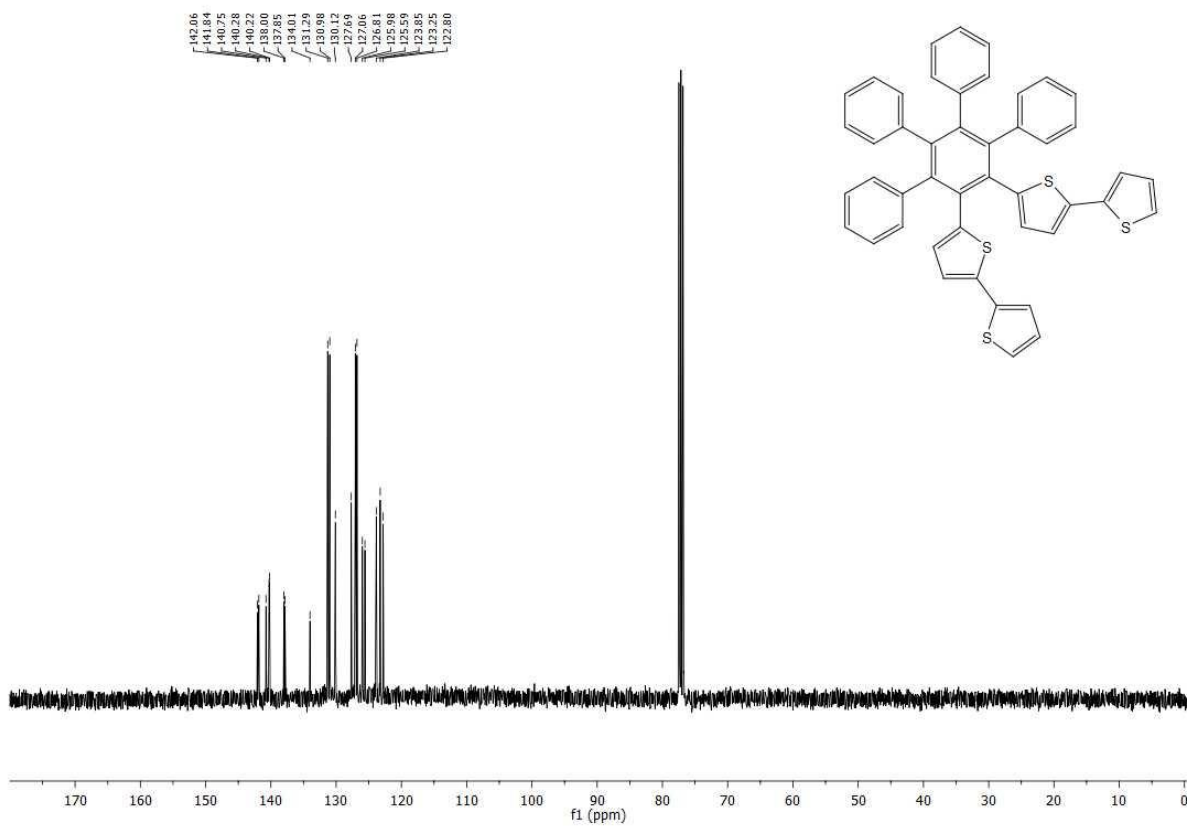
Widmo ^{13}C NMR 3-[(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]-N-etylokarbazolu



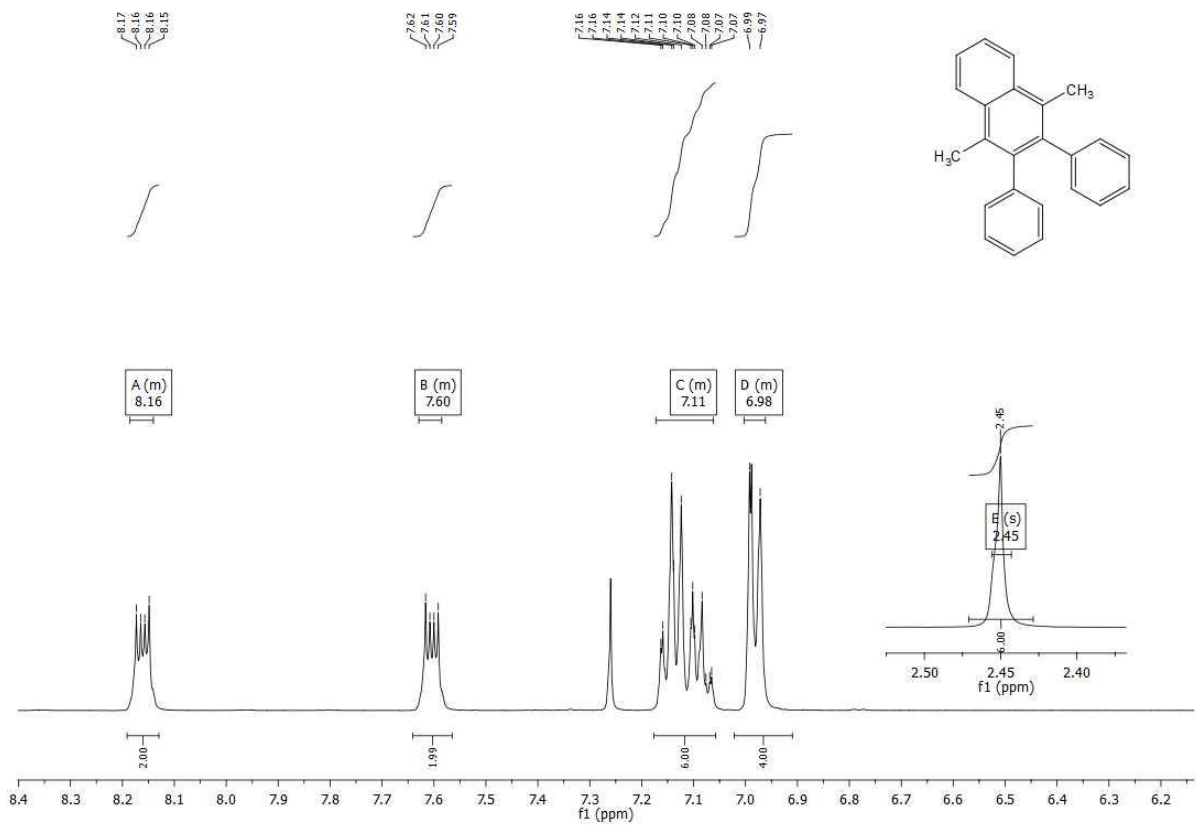
Widmo ^1H NMR 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu



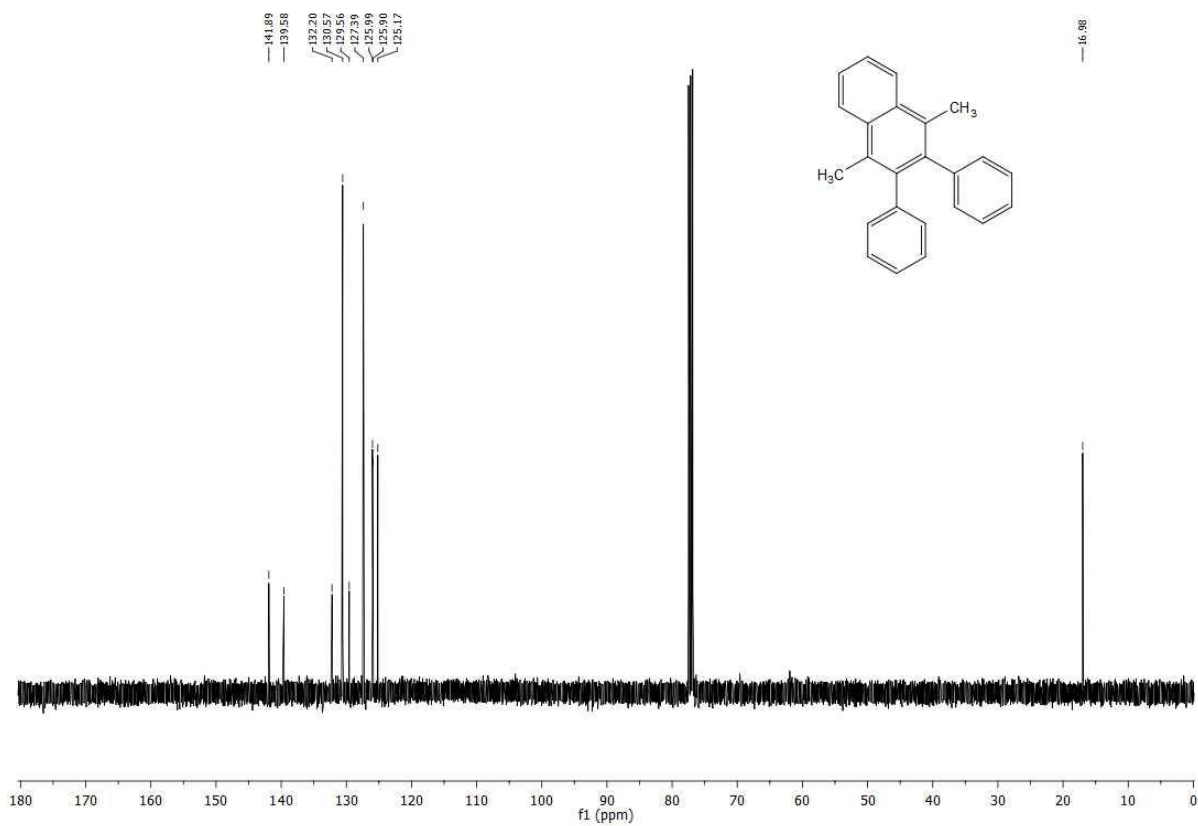
Widmo ^{13}C NMR 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu



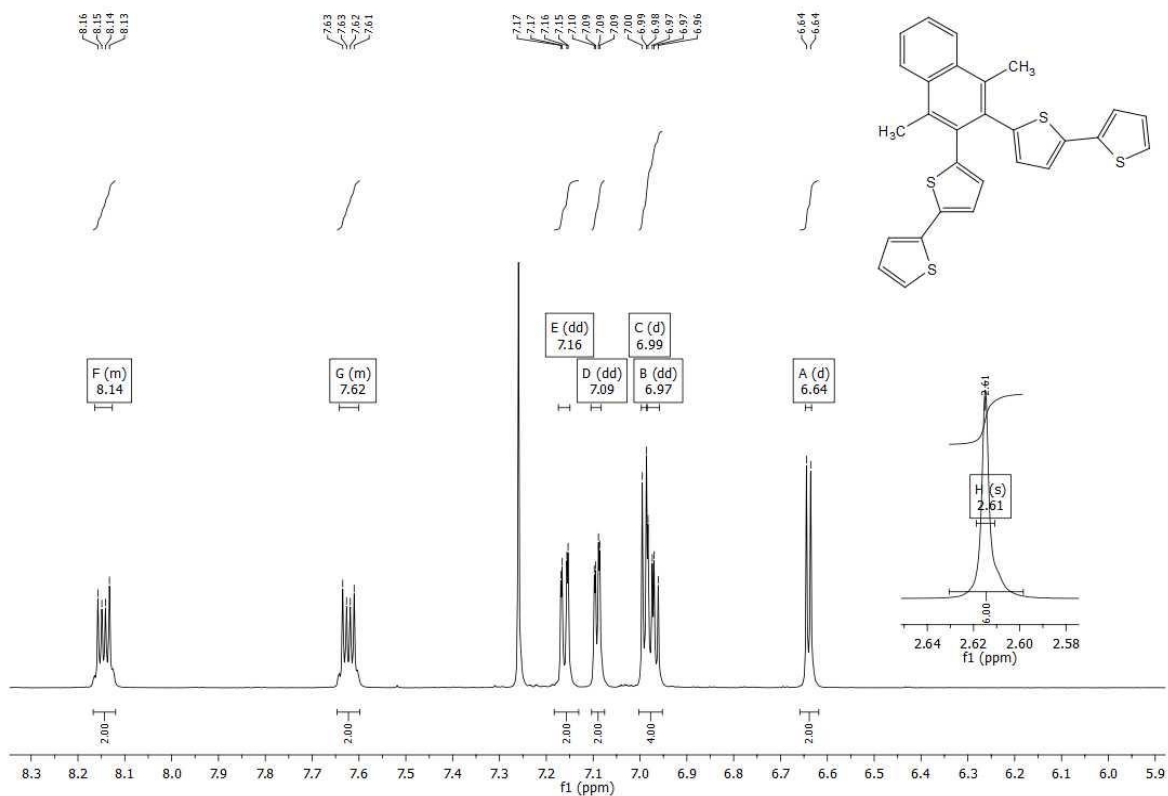
Widmo ^1H NMR 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu



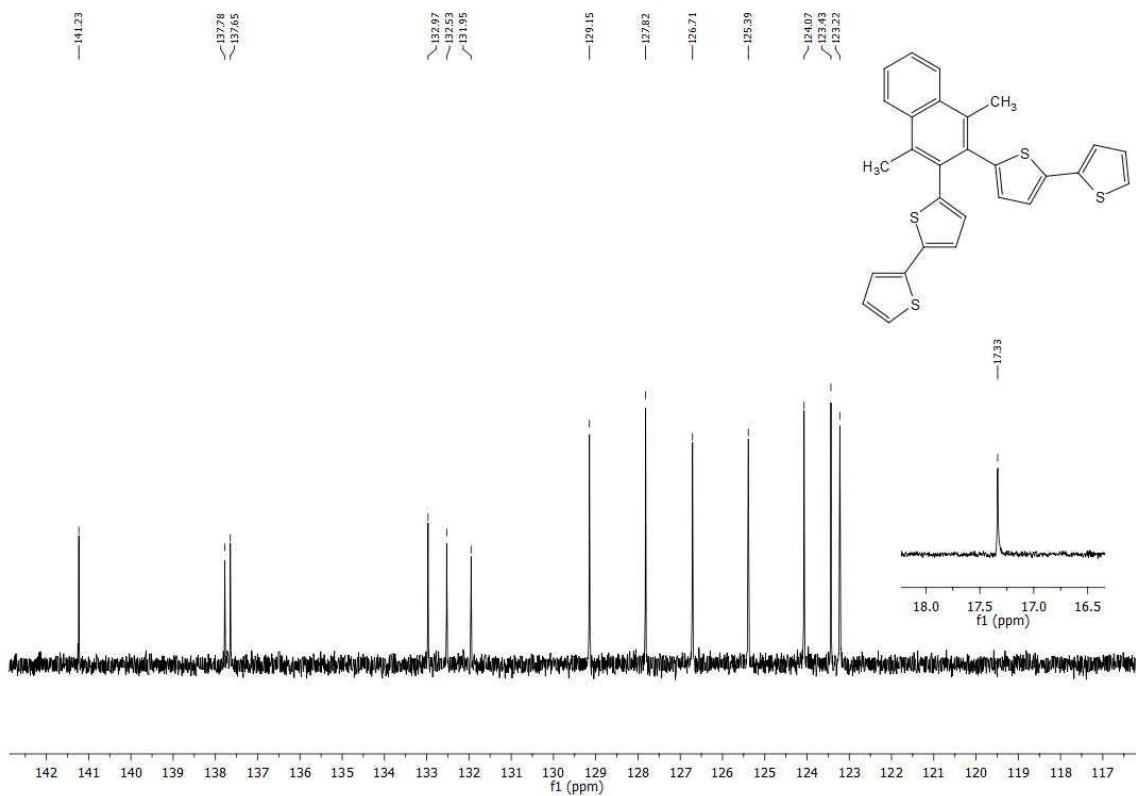
Widmo ^{13}C NMR 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalenu



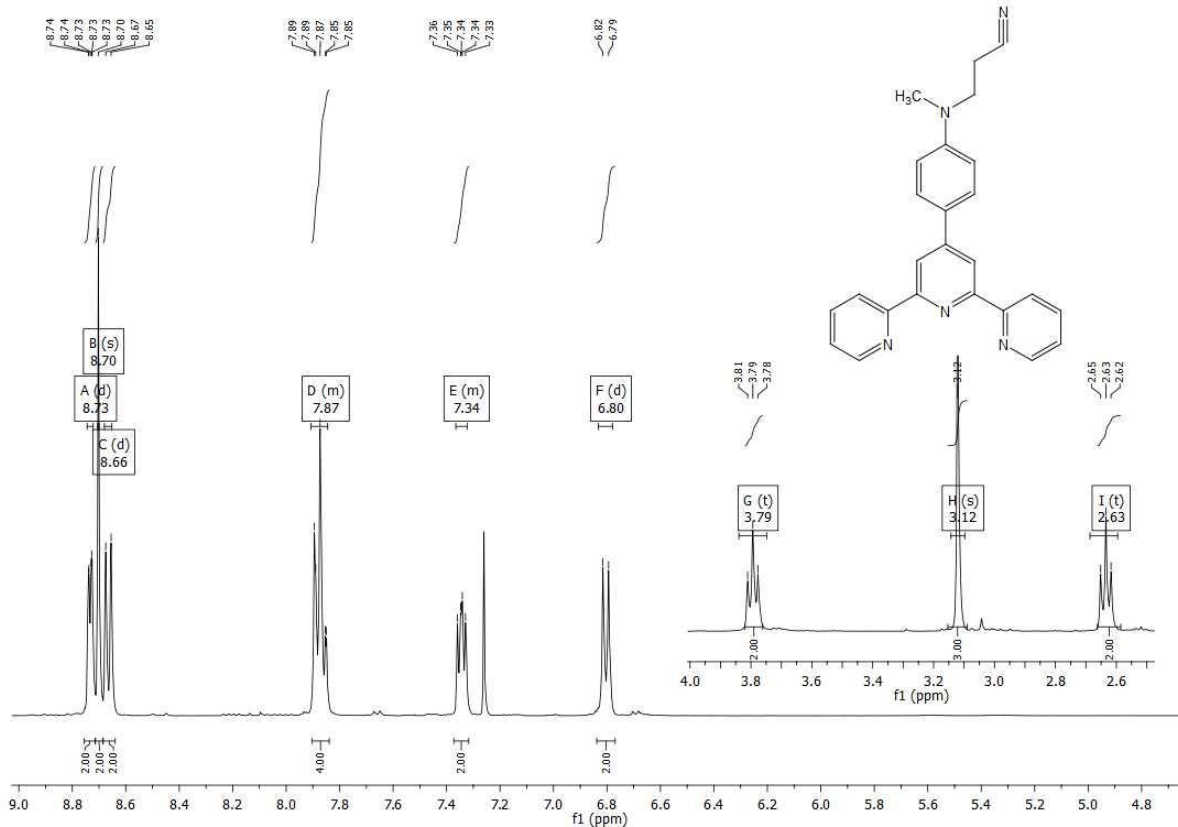
Widmo ¹H NMR 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu



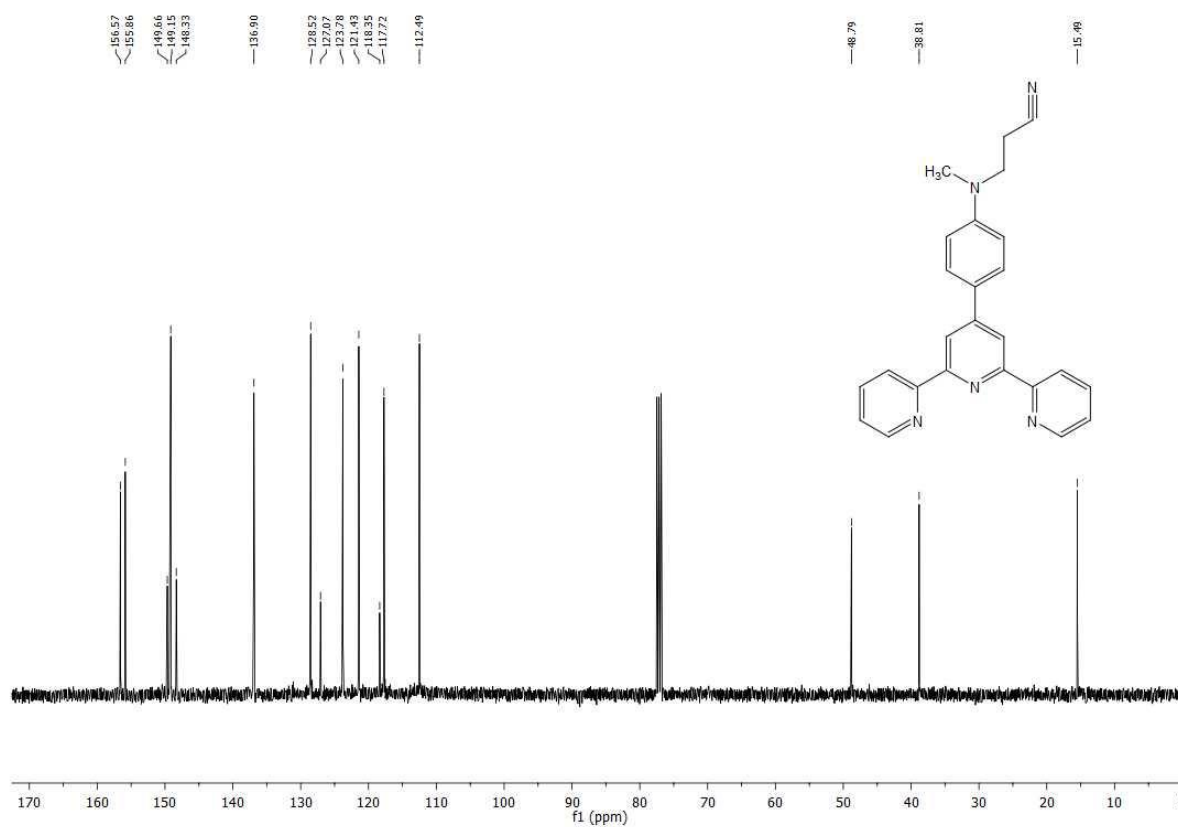
Widmo ¹³C NMR 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalenu



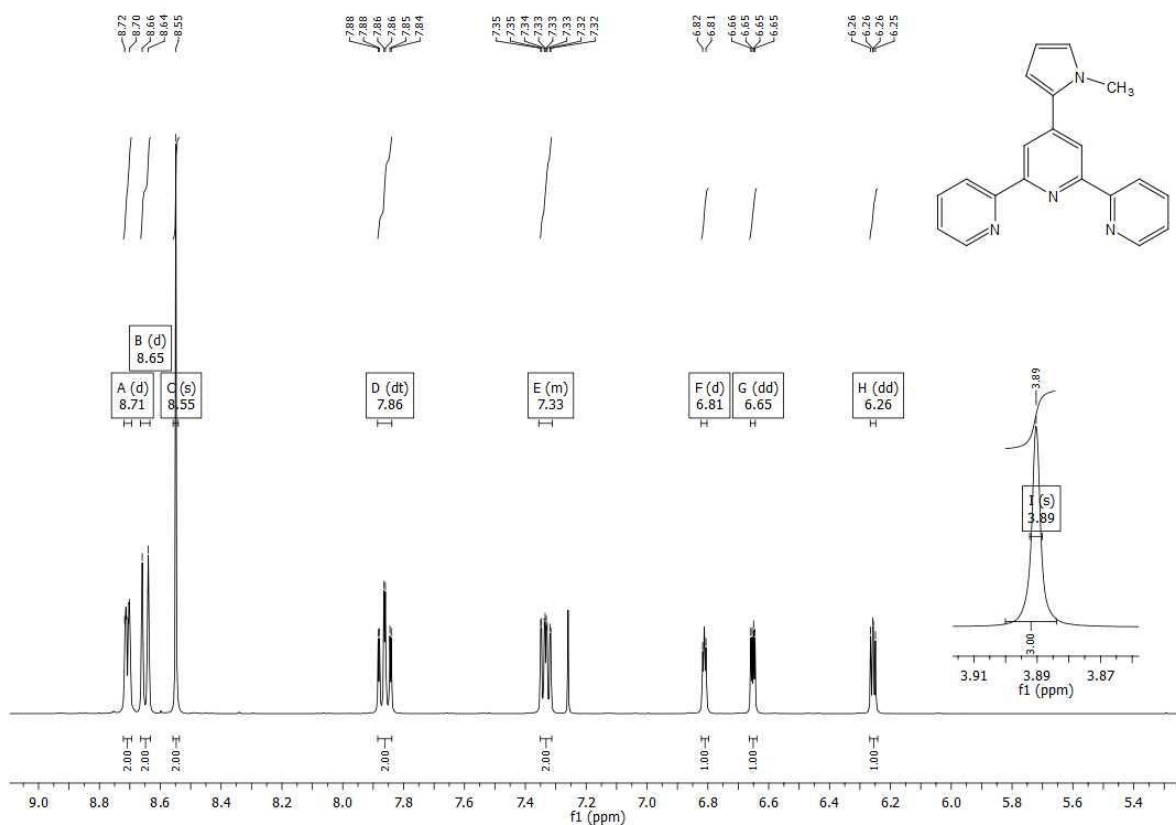
Widmo ¹H NMR 4'-(4-(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny



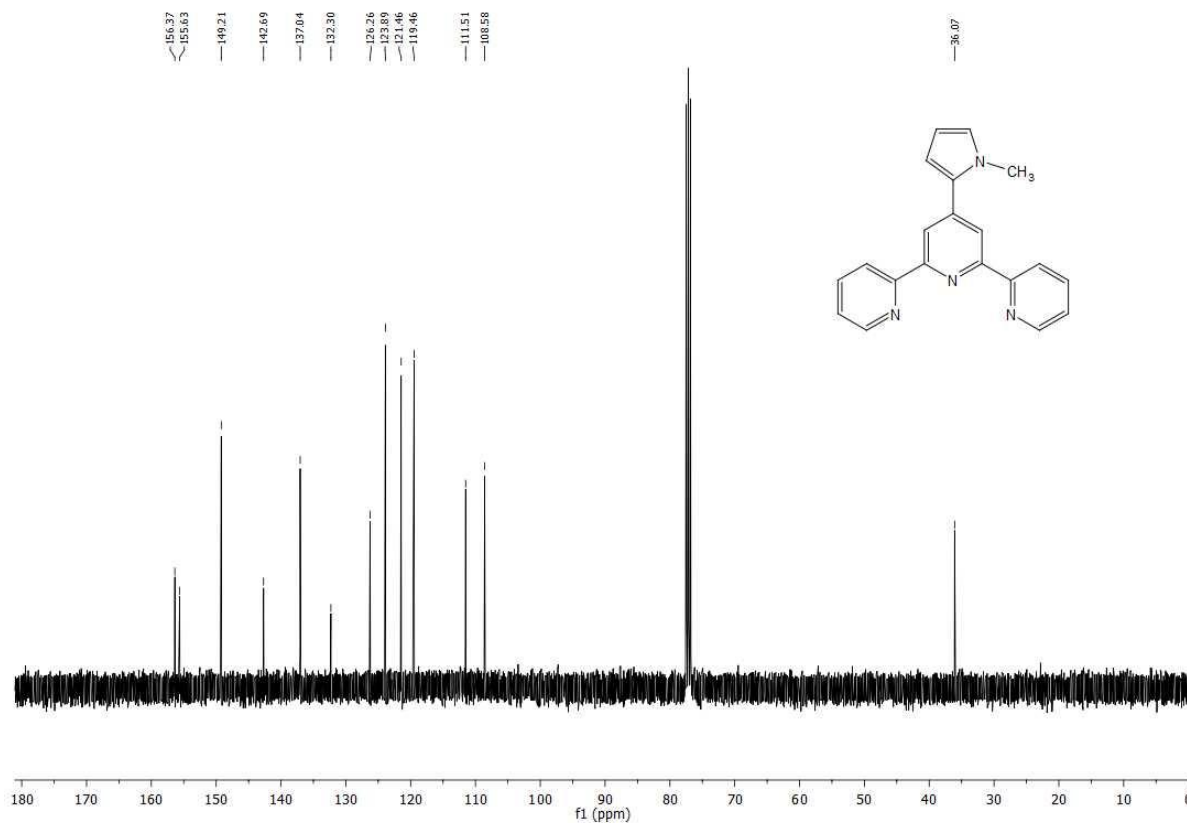
Widmo ¹³C NMR 4'-(4-(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny



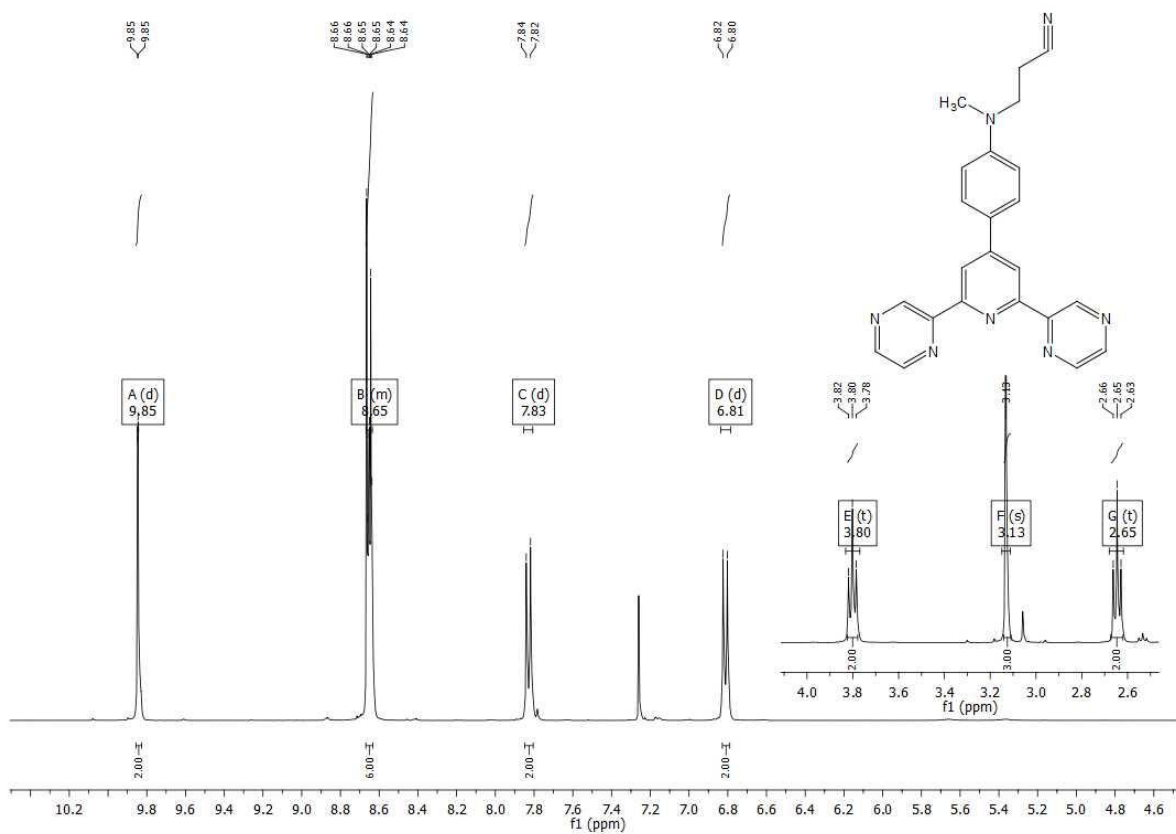
Widmo ^1H NMR 4'-(N-metylopirol-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyny



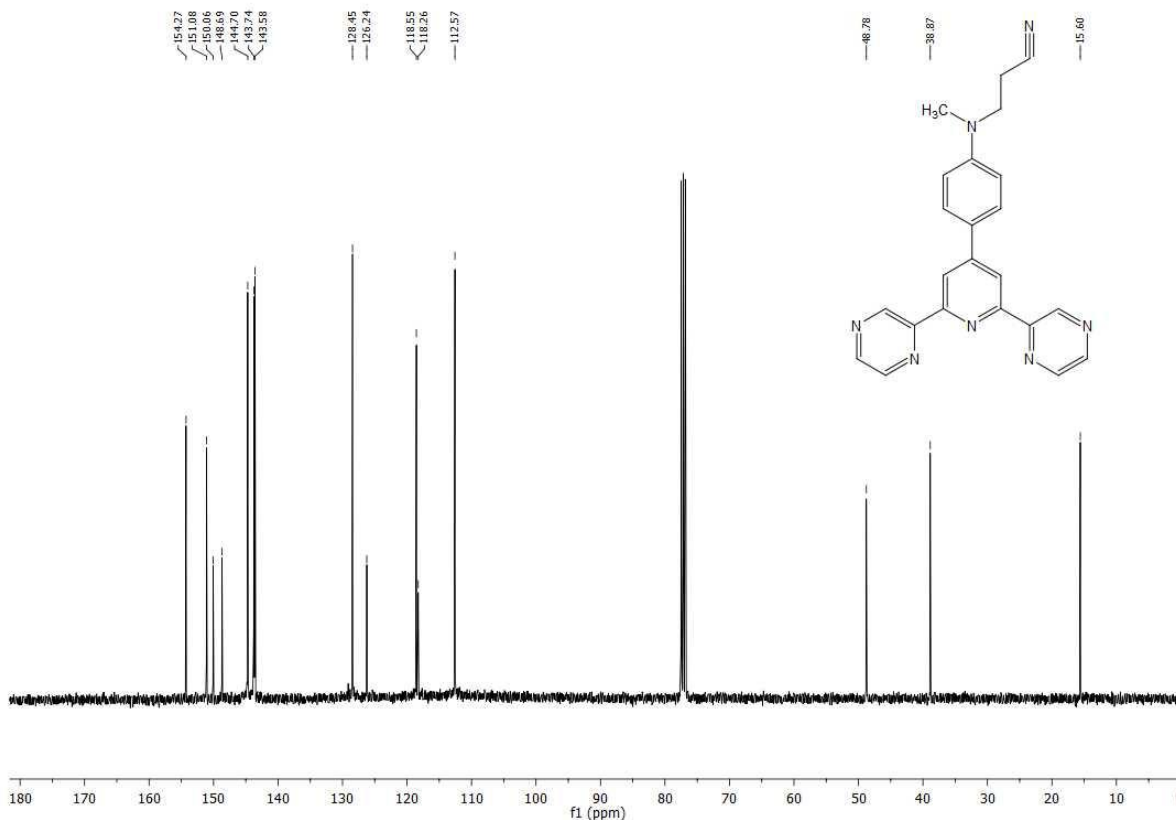
Widmo ^{13}C NMR 4'-(N-metylopirol-2-ylo)-2,2':6',2''-terpirydyny



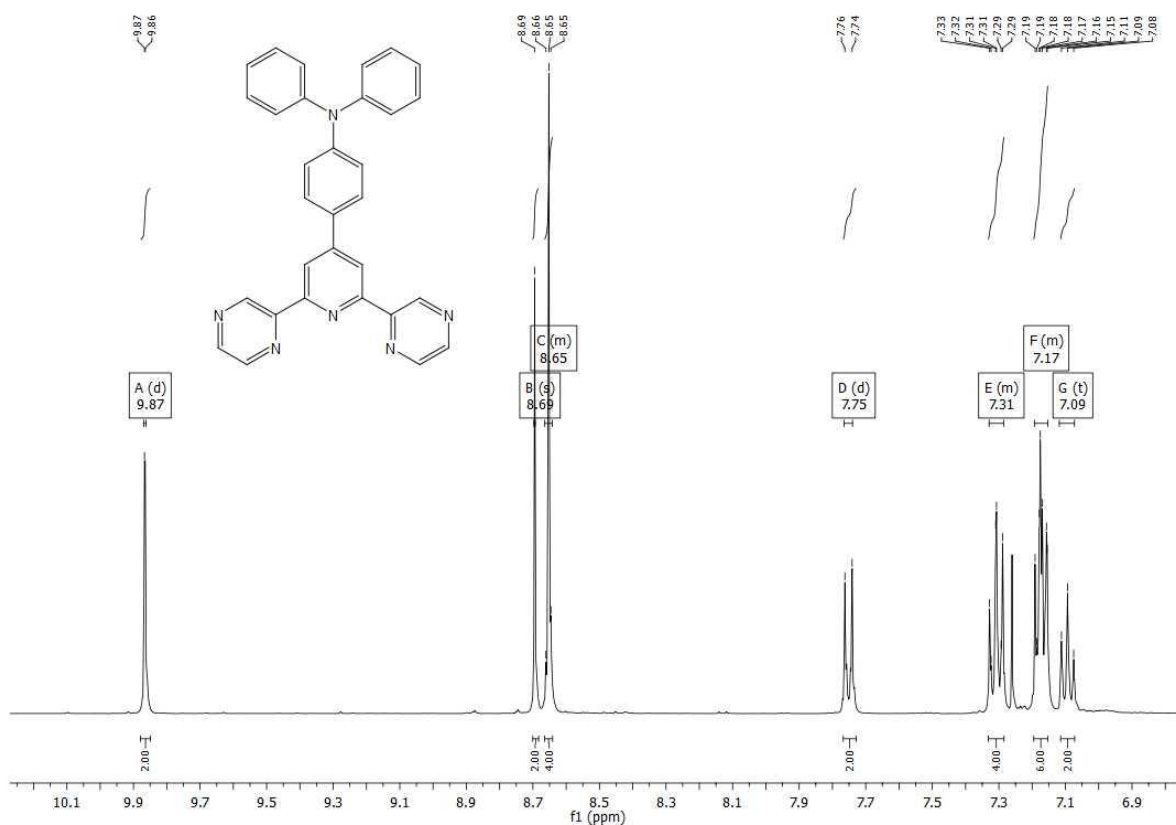
Widmo ^1H NMR 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny



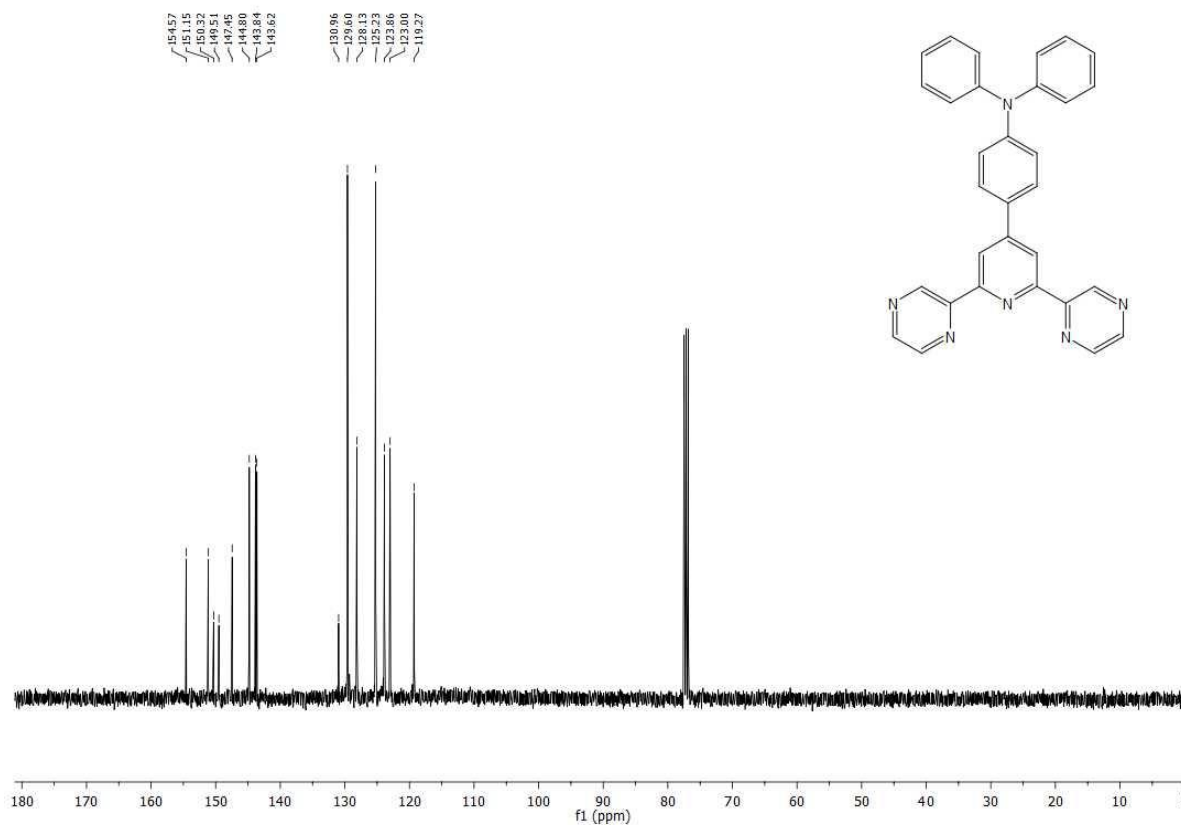
Widmo ^{13}C NMR 4-(4-[(2-cyanoetylo)metyloamino]fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny



Widmo ^1H NMR 4-(4-N,N-difenyloaminofenylo)- 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny



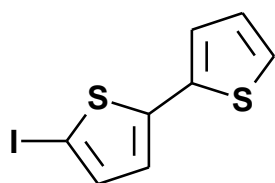
Widmo ^{13}C NMR 4-(4-N,N-difenyloaminofenylo)- 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny



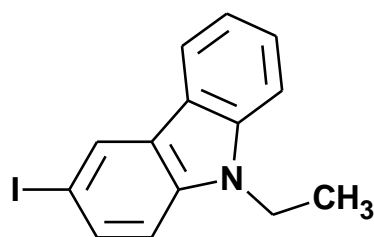
5. Podsumowanie

Niniejsza rozprawa doktorska była poświęcona syntezie materiałów organicznych z grupy wielopodstawionych pochodnych benzenu i naftalenu oraz ligandów N,N,N-donorowych - pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny i 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Opracowano metody syntezy tych związków, w tym szeregu półproduktów - także atrakcyjnych dla syntezy organicznej i organicznej elektroniki (np. dipodstawionych acetylenów). Wybór związków do syntezy był podyktowany analizą stanu wiedzy odnośnie do struktur wiodących (oraz grup funkcyjnych modyfikujących te struktury wiodące) materiałów molekularnych stosowanych i będących w fazie badań we współczesnej, organicznej elektronice. Wybór struktur ligandów N,N,N-donorowych był także motywowany współpracą z grupą kierowaną przez Panią Prof. Barbarę Machurę (posłyżyły one do badań nad kompleksami metali). Wybrane spośród zsyntezowanych związków poddano wszechstronnym badaniom - spektroskopowym i elektrochemicznym, co pozwoliło ocenić ich potencjalną przydatność dla organicznej elektroniki. Te wszechstronne badania fizykochemiczne pozwoliły także na poznanie relacji struktura a właściwości, a w konsekwencji na opublikowanie wyników pracy w renomowanych czasopismach naukowych. Co ważne analiza relacji struktura a właściwości była wspomagana obliczeniami metodą DFT. Wobec powyższego:

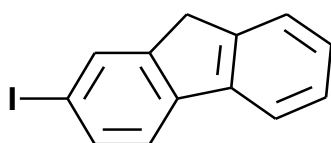
1. Otrzymano pochodne (jodo lub/i etynylo) 2,2'-bitiofenu, karbazolu i fluorenu - substraty do dalszych syntez. Niektóre z nich zsyntezowano według udoskonalonych metod literaturowych:



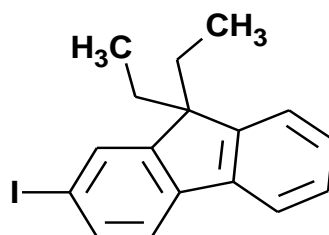
5-jodo-2,2'-bitiofen



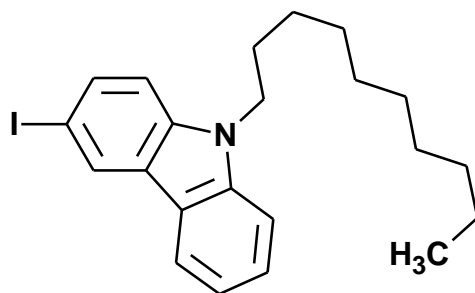
3-jodo-N-etylokarbazol



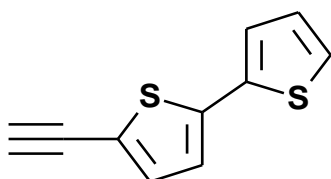
2-jodofluoren



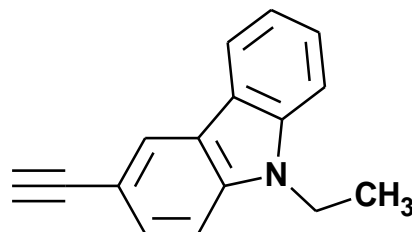
2-jodo-9,9-dietylofluoren



3-jodo-N-decylokarbazol

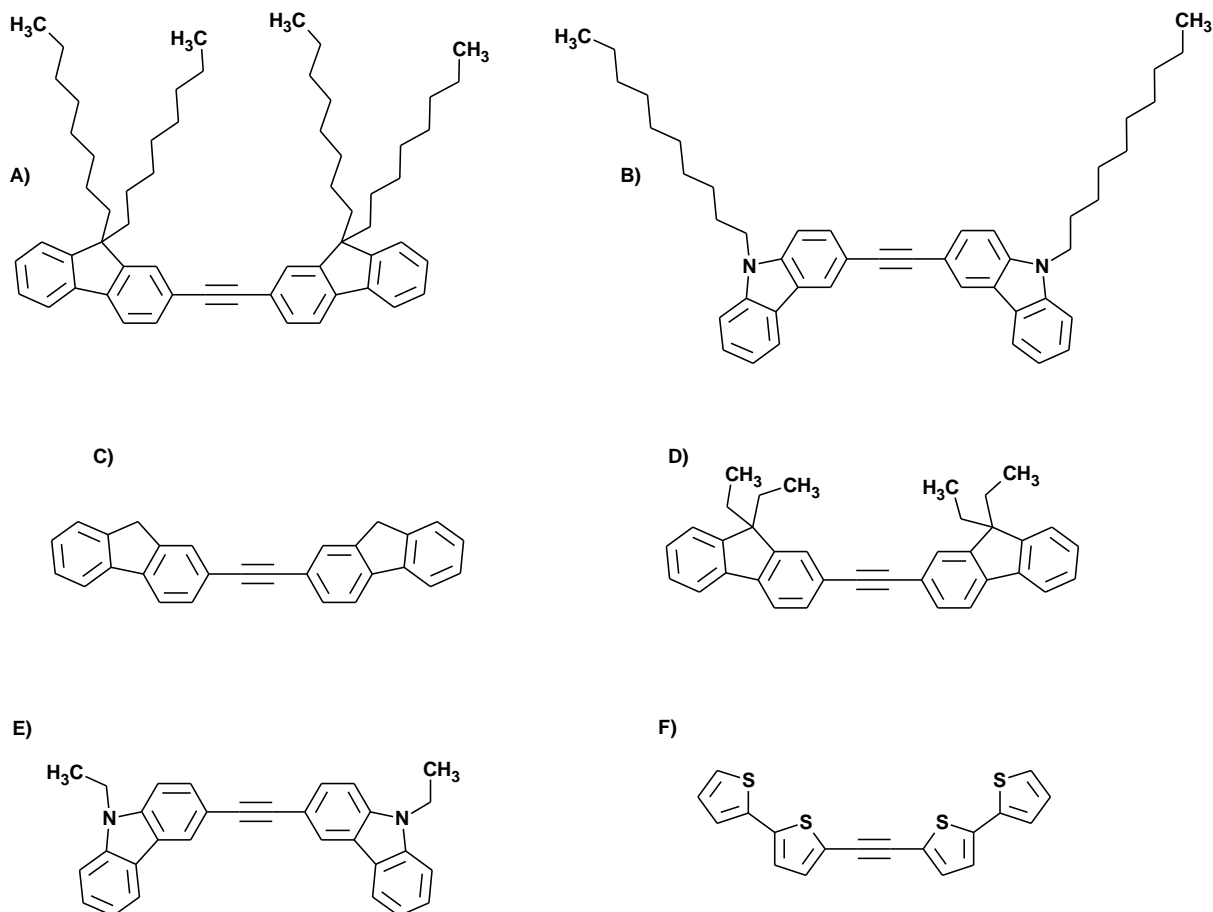


5-etynylo-2,2'-bitiofen



3-etynylo-N-etylokarbazol

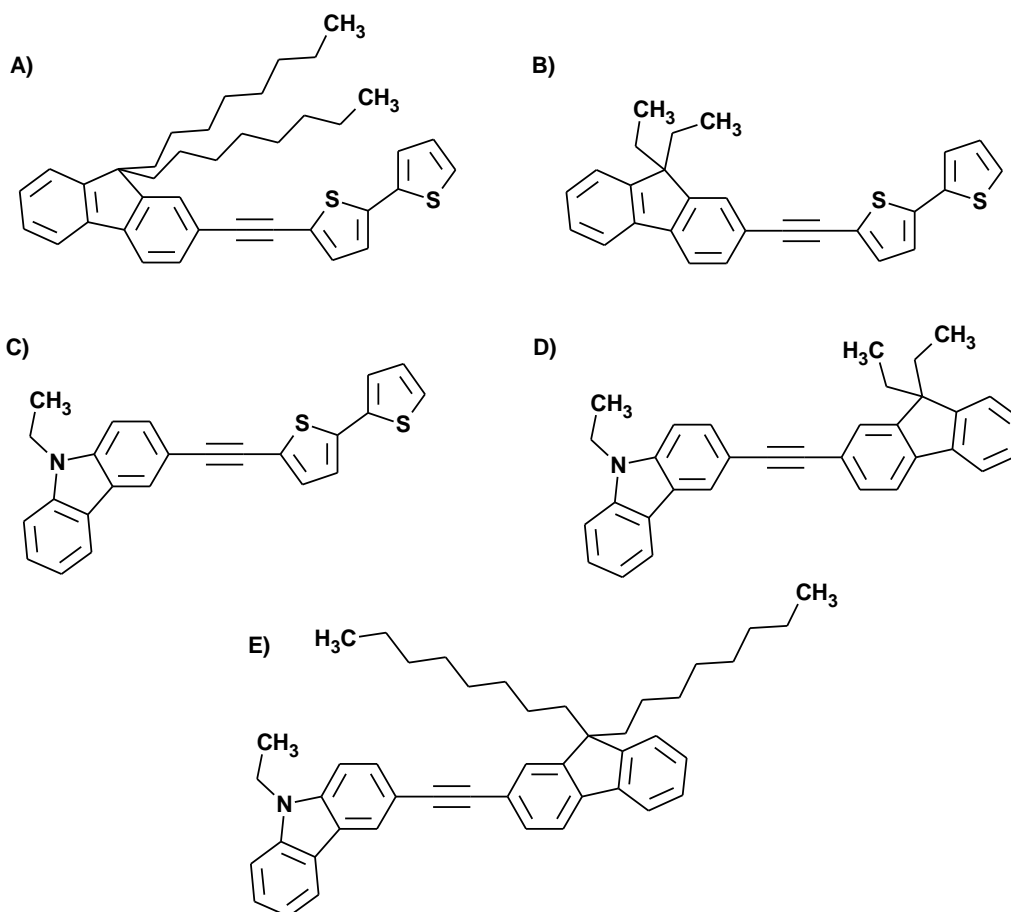
2. Opracowano metodę syntezy oraz zsyntezowano szereg symetrycznych, dipodstawionych pochodnych acetyleny typu $\text{Ar-C}\equiv\text{C-Ar}$. Motywy aryłowe i heteroaryłowe dobrano ze względu na przewidywane zastosowania produktów docelowych (jako materiałów luminescencyjnych lub/i monomerów polimerów przewodzących). Związki te otrzymano w reakcjach sprzęgania Sonogashiry (z wydajnością w zakresie od 53% do 65%):



A) 1,2-bis(9,9-dioktylofluoren-2-ylo)acetylen, B) 1,2-bis(N-decylokarbazol-3-ylo)acetylen, C) 1,2-bis(flouren-2-ylo)acetylen, D) 1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-ylo)acetylen, E) 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)acetylen, F) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen

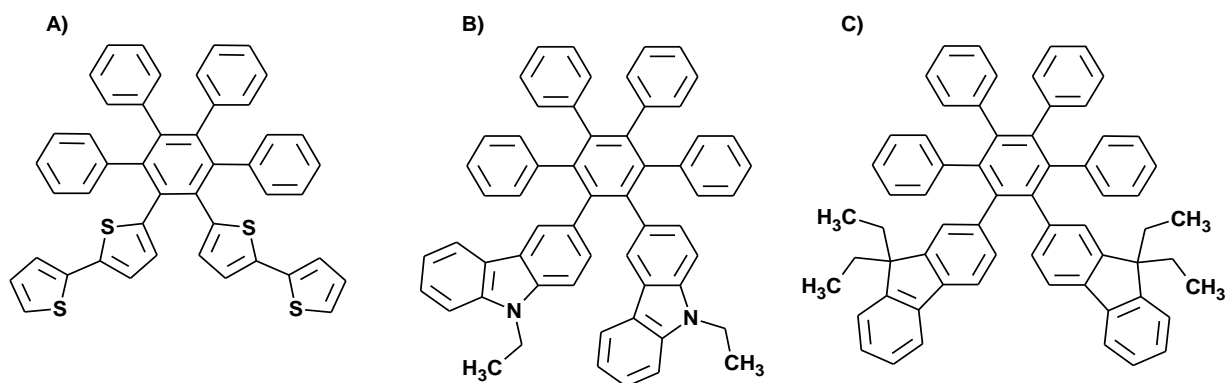
Procedury otrzymywania opisane w patencie Nr.P.411099 oraz patencie Nr.P.411100.

3. W reakcji sprzęgania Sonogashiry otrzymano także 5 wymienionych poniżej niesymetrycznych pochodnych acetyleny (z wydajnością w zakresie od 51% do 64%). Także w tym przypadku wybór motywów arylowych i heteroarylowych był podyktowany przewidywanymi zastosowaniami.



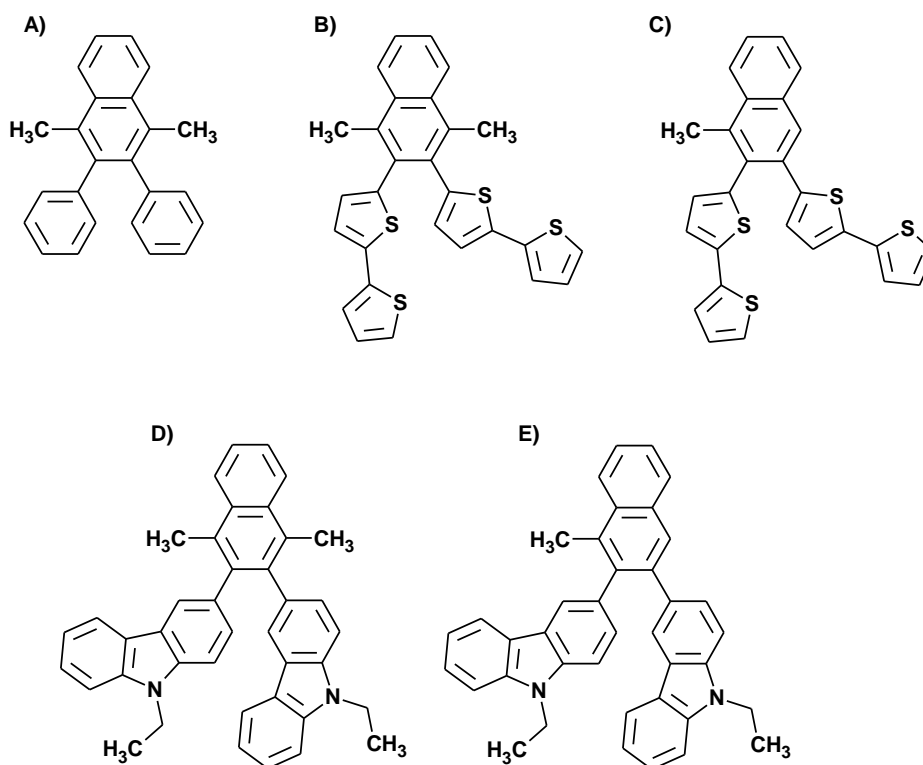
A) 5-[(9,9-Dioctylofluoren-2-ylo)etynylo]-2,2'-bitiofen, B) 5-[(9,9-dietylofluoren-2-ylo)etynylo]-2,2'-bitiofen, C) 3-[(2,2'-bitiofen-5-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol, D) 3-[(9,9-dietylofluoren-2-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol, E) 3-[(9,9-dioctylofluoren-2-ylo)etynylo]-N-etylokarbazol

4. W reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera pomiędzy tetrafenylocyklopentadienonem (pełnił rolę dienu), a dipodstawionymi, symetrycznymi acetylenami (dienofile), z następczą, termiczną ekstruzją CO, otrzymano 3 następujące, heksapodstawione pochodne benzenu (z wydajnościami - odpowiednio – 56%, 47% i 34%):



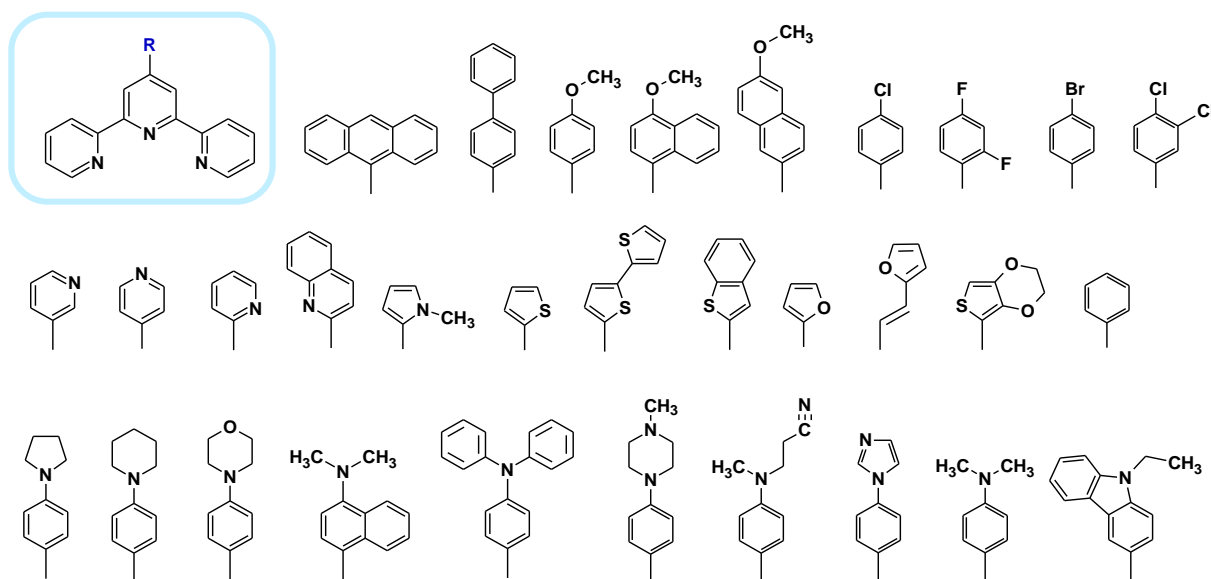
A) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzenu, B) 1,2-bis(N-etylokarbazol-3-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen, C) 1,2-bis(9,9-dietylofluoren-2-yl)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen

5. W reakcji cykloaddycji (pomiędzy odpowiednim 2-piranonem, a benzydem) z następczą ekstruzją CO₂, otrzymano 5 przedstawionych poniżej tri- i tetrapodstawionych pochodnych naftalenu (z wydajnościami w zakresie od 45% do 72%). Reakcje zrealizowano w wariacie one-pot: pochodne 2-piranonu, otrzymane w reakcji odpowiedniego β-ketoestru z dipodstawionymi acetylenami poddano reakcji z benzydem generowanym *in situ* z trifluorometanosulfonianu 2-(trimetylosililo)fenyłu. Wykorzystano tu zmodyfikowaną procedurę literaturową.



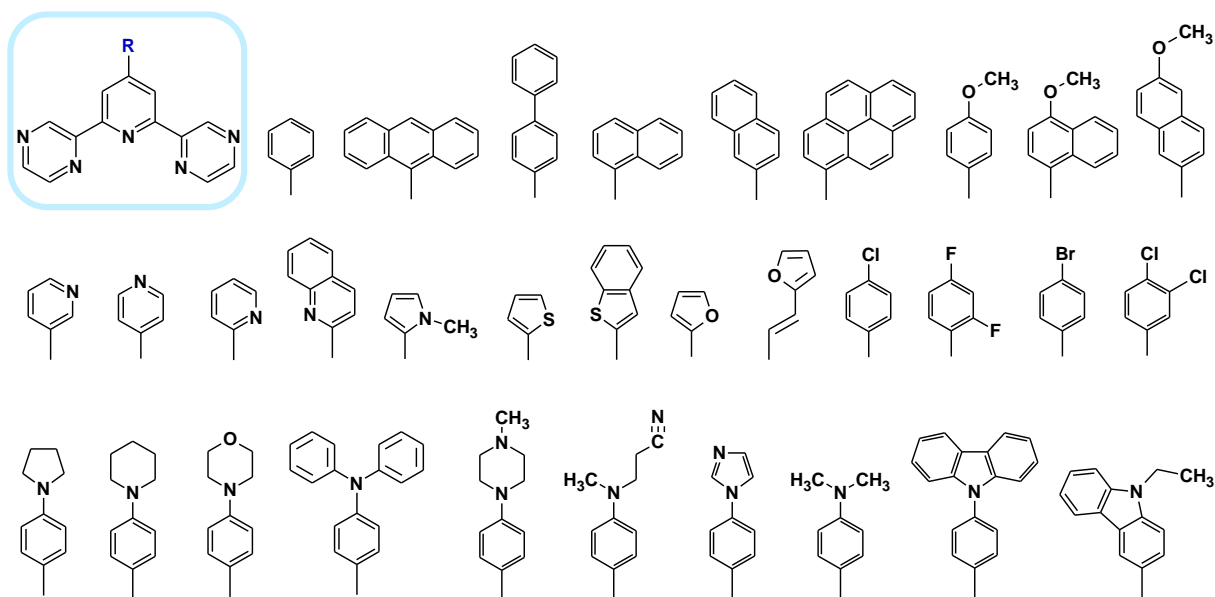
A) 1,4-dimetylo-2,3-difenylnaftalen, B) 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,4-dimetylnaftalen, C) 2,3-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1-metylnaftalen, D) 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1,4-dimetylnaftalen, E) 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1-metylnaftalen

6. W reakcji kondensacji Kröhnkego (pomiędzy 2-acetylopirydyną, a odpowiednim aldehydem, w obecności zasady oraz amoniaku) otrzymano 31 pochodnych 2,2':6',2"-terpirydyny (z wydajnością w zakresie od 22% do 47%):



W syntezach posłużono się procedurami literaturowymi - mniej lub bardziej zmodyfikowanymi. Ligandy te są aktualnie wykorzystywane w równolegle prowadzonych badaniach nad kompleksami metali przejściowych - ich właściwościami luminescencyjnymi i antynowotworowymi (badania te prowadzi zespół kierowany przez Panią prof. B. Machurę).

7. W reakcji kondensacji Kröhnkego (pomiędzy 2-acetylopirazyną, a odpowiednim aldehydem, w obecności zasady oraz amoniaku) otrzymano 32 pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (z wydajnością w zakresie od 44% do 66%):



Podobnie, jak w przypadku pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny syntezy wykonano w oparciu o procedury literaturowe (opisane dla związków strukturalnie podobnych) - niekiedy znacznie zmodyfikowane przeze mnie. Ligandy te są aktualnie wykorzystywane w równolegle prowadzonych badaniach nad kompleksami metali przejściowych - ich właściwościami luminescencyjnymi i antynowotworowymi (badania te prowadzi zespół kierowany przez Panią prof. B. Machurę).

8. Dla wybranych związków (pochodnych benzenu, naftalenu orazpirydyny) przeprowadzono badania elektrochemiczne mające na celu wyznaczenie ich potencjałów utleniania i redukcji. Potencjały te posłużyły do obliczenia wartości energii orbitali HOMO, LUMO oraz przerw elektrochemicznych. W przypadku wielopodstawionych pochodnych benzenu nie udało się przeprowadzić elektrochemicznej redukcji (żadnego ze związków), gdyż nie mieściła się ona w oknie elektrochemicznym (w dichlorometanie). Co ciekawe, 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,4,5,6-tetrafenylobenzen (B1) zawierający dwa fragmenty elektropolimeryzowalne (2,2'-bitiofen-5-yłowe) udało się spolimeryzować. Otrzymano nowy politiofen - po przekroczeniu potencjału 1V (czyli dopiero za trzecim pikem utleniania). Pomiar elektrochemiczne z sukcesem przeprowadzono dla pochodnych naftalenu – wyznaczono wartości onsetów potencjałów utleniania i redukcji. Interesującym faktem okazał się brak wpływu wymiany podstawnika $-CH_3$ na $-H$ w przypadku pochodnych zawierających w swej strukturze dwa podstawniki N-etylokarbazol-3-yłowe (co potwierdzają wyniki obliczeń wykonane metodą DFT). Pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny oraz 2,6-di(pirazyń-2-ylo)pirydyny wykazywały podobieństwo, a mianowicie w obu grupach cząsteczek redukcja zachodziła na fragmencie

2,2':6',2"-terpirydyny lub 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny natomiast utlenianie silnie zależało od podstawnika w pozycji 4' lub 4. W przypadku niektórych pochodnych 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny (np. z podstawnikiem 2-pirydylowym) nie udało się przeprowadzić elektrochemicznego utleniania. Wszystkie uzyskane wyniki doświadczalne skonfrontowano z obliczeniami DFT, w celu wyjaśnienia przeprowadzonych eksperymentów elektrochemicznych. Obliczenia te były zgodne z opisanymi badaniami. Wykazano również, iż obliczenia DFT pozwalają w miarę precyzyjnie oszacować energię orbitalu HOMO, natomiast znacznie przeszacowują energię orbitalu LUMO.

9. Wybrane związki spośród otrzymanych pochodnych (naftalenu, 2,2':6',2"-terpirydyny oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny) przebadano pod kątem zastosowania w diodach OLED. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, iż w przypadku pochodnych naftalenu największym potencjałem aplikacyjnym charakteryzował się 2,3-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-1-metylnaftalen (N4) (wykazywał on największą intensywność emitowanego światła) natomiast biorąc pod uwagę ligandy najkorzystniejsze były 4-(fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna (P1) oraz 4-(4-(pirolidyn-1-ylo)fenylo)-2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyna (P16) (również wykazywały one największą intensywność emitowanego światła). Biorąc pod uwagę czynniki finansowe (koszt syntezy) oraz wieloetapowość otrzymywania finalnych związków najbardziej perspektywiczne do dalszych badań okazały się pochodne 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Ponadto - i to jest bardzo ważne - badania nad ligandami stanowią niezbędny wstęp do badań nad kompleksami (aktualnie prowadzonymi przez zespół Pani Prof. B. Machury).

6. Dorobek naukowy

Publikacje:

1. S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka-Flak, A. Słodek, S. Kula, J. G. Małecki, J. Malarz, G. Szafraniec-Gorol, M. Penkala, E. Schab-Balcerzak, M. Paluch, M. Mierzwa, M. Matussek, **A. Szlapa**, M. Pająk, D. Błach, B. Marcol, W. Danikiewicz, B. Boharewicz, A. Iwan, Multifaceted strategy for the synthesis of diverse 2,2'-bithiophene derivatives, *Molecules*, 2015, 20, 3, 4565-4593.
2. S. Kula, **A. Szlapa**, J.G. Malecki, A. Maroń, M. Matussek, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Domanski, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Filapek, Synthesis and photophysical properties of novel multisubstituted benzene and naphthalene derivatives with high 2D- π -conjugation, *Optical Materials*, 2015, 47, 118–128.
3. T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Mackowski, **A. Szlapa**, S. Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, Rhenium(I) terpyridine complexes – synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices, *Dalton Transactions*, 2016, 45, 1746-1762.
4. **A. Szlapa**, S. Kula, U. Błaszkiwicz, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, M. Filapek, Simple donor- π -acceptor derivatives exhibiting aggregation-induced emission characteristics for use as emitting layer in OLED, *Dyes and Pigments*, 2016, 129, 80-89.
5. A. Maroń, **A. Szlapa**, T. Klemens, S. Kula, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małecki, A. Świtlicka-Olszewska, K. Erfurt, A. Chrobok, Tuning the photophysical properties of 4'-substituted terpyridines - experimental and theoretical study, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, 14, 3793-3808.
6. B. Machura, T. Klemens, A. Świtlicka, M. Grucela, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, **A. Szlapa**, S. Kula, S. Krompiec, K. Smolarek, D. Kowalska, S. Mackowski, K. Erfurt, P. Lodowski, Synthesis, Photophysical Properties and Application in Organic Light Emitting Devices of Rhenium(I) Carbonyls incorporating Functionalized 2,2':6',2''-terpyridines, *RSC Advances*, 2016, 6, 56335-56352.

7. A. Maroń, **A. Szlapa**, K. Czerwińska, J. Malecki, S. Krompiec, B. Machura, Solid-state and solution photoluminescence of platinum(II) complexes with 4'-substituted terpyridine ligands - structural, spectroscopic and electrochemical studies, *CrystEngComm*, 2016, 18, 5528-5536.
8. A. Slodek, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, **A. Szlapa**, I. Grudzka-Flak, M. Szczurek, J. G. Malecki, A. Maron, E. Schab-Balcerzak, E. M. Nowak, J. Sanetra, M. Olejnik, W. Danikiewicz, S. Krompiec, Small Donor-Acceptor Molecules Based on a Quinoline-Fluorene System with Promising Photovoltaic Properties, *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, 2500-2508.
9. M. Filapek, M. Matussek, **A. Szlapa**, S. Kula, M. Pajak, The influence of experimental conditions and intermolecular interaction on the band gap determination. Case study of perylene diimide and carbazole-fluorene derivatives, *Electrochimica Acta*, 2016, 216, 449-456.
10. A. Maroń, K. Czerwińska, J. G. Małeck, B. Machura, **A. Szlapa-Kula**, S. Krompiec, Chloride Platinum(II) Coordination Compounds with 4'-Substituted Terpyridine Ligands as Donor-Acceptor-Donor Systems - Structural, Electrochemical and Luminescence Studies, *ChemistrySelect*, 2017, 2, 1071-1078.
11. A. Maroń, S. Kula, **A. Szlapa-Kula**, A. Świtlicka, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małeck, R. Kruszyński, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, H. Janeczek, M. Libera, 2,2':6',2''-Terpyridine Analogues: Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties of 2,6-Di(thiazol-2-yl)pyridine Derivatives, *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 2730-2745.
12. K. Czerwińska, M. Golec, M. Skonieczna, J. Palion, D. Zygałło, **A. Szlapa**, S. Krompiec, B. Machura, A. Szurko, Cytotoxic gold(III) complexes incorporating 2,2':6',2''-terpyridine ligand framework - the impact of the substituent in 4'-position of terpy ring, *Dalton Transactions*, 2017, 46, 3381-3392.
13. T. Klemens, K. Czerwińska, **A. Szlapa-Kula**, S. Kula, A. Świtlicka, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, S. Krompiec, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz,

Ewa Schab-Balcerzak, B. Machura, Synthesis, spectroscopic, electrochemical and computational studies of rhenium(I) tricarbonyl complexes based on bidentate-coordinated 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine derivatives, *Dalton Transactions*, 2017, 46, 9605-9620.

14. **A. Szłapa-Kula**, S. Kula, M. Filapek, A. Fabianczyk, K. Bujak, M. Siwy, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Maćkowski, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, Synthesis, electrochemistry and optical properties with electroluminescence ability of new multisubstituted naphthalene derivatives with thiophene and carbazole motifs, *Journal of Luminescence*, 2018, 196, 244-255.
15. S. Kotowicz, S. Kula, M. Filapek, **A. Szłapa-Kula**, M. Siwy, H. Janeczek, J. G. Małecki, K. Smolarek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, 2,2-Dicyanovinyl derivatives - thermal, photophysical, electrochemical and electroluminescence investigations, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 209, 249-261.

Zgłoszenia patentowe:

1. S. Krompiec, B. Marcol, J. Janowicz, P. Obrat, J. Malarz, **A. Szłapa**, *Sposób otrzymywania związków 1-propenylowych*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.406411, (06.12.2013)**.
2. S. Krompiec, B. Marcol, J. Janowicz, P. Obrat, J. Malarz, **A. Szłapa**, *Sposób otrzymywania związków 1-propenylowych*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.406413, (06.12.2013)**.
3. S. Krompiec, **A. Szłapa**, S. Kula, M. Matussek, M. Filapek, D. Zych, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol, *Sposób otrzymywania 1,2-bis(fluorenowych) pochodnych acetyleny*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.411099, (02.02.2015)**.
4. S. Krompiec, **A. Szłapa**, S. Kula, M. Filapek, D. Zych, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol, *Sposób otrzymywania 1,2-bis(N-alkilokarbazol-3-ylo)acetylenów*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.411100, (02.02.2015)**.
5. S. Krompiec, S. Kula, M. Filapek, A. Szłapa, D. Matuszczyk, P. Wesołowska, Z. Mitreǵa, J. Szlagor, E. Wójcik „*Sposób otrzymywania 2,2'-bis(3,4-etylenodioksytiofenu)*”, **Nr. P. 416237, (23.02.2016)**.

6. G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, S. Krompiec, A. Szłapa, S. Kula, M. Matussek, M. Ciszewski, J. Malarz, G. Machelska, K. Witman, P. Żak, C. Pietraszuk, „*Sposób odzysku palladu z przetworzonych katalizatorów*”, **Nr. P. 417336**, (31.05.2016)
7. G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, D. Zych, M. Matussek, A. Szłapa-Kula, S. Kula, C. Pietraszuk, P. Żak, „*Sposób otrzymywania renianu(VII) tetraaminapalladu(II)*”, **Nr. P.419866**, (19.12.2016).
8. K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, S. Krompiec, A. Szłapa-Kula, S. Kula, „*Sposób wytwarzania bezwodnego renianu(VII) miedzi (II)*”, **Nr. P.419868**, (19.12.2016).

Patenty:

1. S. Krompiec, B. Marcol, J. Janowicz, P. Obrat, J. Malarz, **A. Szłapa**, *Sposób otrzymywania związków 1-propenylowych*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.406411**, (06.12.2013). Decyzja o przyznaniu patentu przez Urząd Patentowy z dnia 01 grudnia 2015.
2. S. Krompiec, B. Marcol, J. Janowicz, P. Obrat, J. Malarz, **A. Szłapa**, *Sposób otrzymywania związków 1-propenylowych*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.406413**, (06.12.2013). Decyzja o przyznaniu patentu przez Urząd Patentowy z dnia 02 grudnia 2015.
3. S. Krompiec, **A. Szłapa**, S. Kula, M. Matussek, M. Filapek, D. Zych, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol, *Sposób otrzymywania 1,2-bis(fluorenowych) pochodnych acetyleny*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.411099**, (02.02.2015). Decyzja o przyznaniu patentu przez Urząd Patentowy z dnia 02 listopada 2017.
4. S. Krompiec, **A. Szłapa**, S. Kula, M. Filapek, D. Zych, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol, *Sposób otrzymywania 1,2-bis(N-alkilokarbazol-3-ylo)acetylenów*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.411100**, (02.02.2015). Decyzja o przyznaniu patentu przez Urząd Patentowy z dnia 02 listopada 2017.
5. G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, D. Zych, M. Matussek, **A. Szłapa-Kula**, S. Kula, C.

Pietraszuk, P. Żak, *Sposób otrzymywania renianu(VII) tetraaminapalladu(II)*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.419866, (19.12.2016)**. Decyzja o przyznaniu patentu przez Urząd Patentowy z dnia 12 grudnia 2017.

6. K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, S. Krompiec, **A. Szłapa-Kula**, S. Kula, *Sposób wytwarzania bezwodnego renianu(VII) miedzi (II)*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.419868, (19.12.2016)**. Decyzja o przyznaniu patentu przez Urząd Patentowy z dnia 13 grudnia 2017.

Postery na konferencjach (łącznie 36) – poniżej przedstawiono te, w których byłam pierwszym autorem :

1. **A. Szłapa**, S. Kula, M. Matussek, M. Filapek, S. Krompiec, [4 +2] Cycloaddition reactions - new hexasubstituted benzene derivative, The XXXVIIth symposium "Chromatographic methods of investigating the organic compounds" Szczyrk 11.06.2014 - 13.06.2014.
2. **A. Szłapa**, S. Kula, M. Matussek, M. Filapek, S. Krompiec, Tetrapodstawione pochodne naftalenu – reakcje cykloaddycji katalizowane kompleksowymi związkami rodu lub renu, "57 Zjazd PTChem i SITPChem" Częstochowa 14.09.2014 - 18.09.2014.
3. **A. Szłapa**, S. Kula, M. Matussek, A. Jędrzejowska, S. Krompiec, Reakcje cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów – nowe możliwości w syntezie wielopodstawionych pochodnych naftalenu "58 Zjazd PTChem i SITPChem" Gdańsk 21.09.2015 - 25.09.2015.

Udział w projektach naukowych

1. NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309, „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych poltiofenów o oczekiwanych właściwościach”, Uniwersytet Śląski, 2011-2014 (360 000 PLN).

2. NCBiR, Nr grantu: PBS2/A5/40/2014, „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”. Konsorcjum realizujące: Instytut Metali Nieżelaznych z Gliwic (Lider), Uniwersytet Śląski (4 zespoły z Instytutu Chemii i 1 zespół z Instytutu Fizyki), UAM w Poznaniu (jeden zespół), UMK w Toruniu (jeden zespół), Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych w Zabrze (jeden zespół), Partner Przemysłowy: Firma Syntal Chemicals Sp. z o.o. z Gliwic. Realizacja: 2014-2017. Wartość projektu: 8 550 000 PLN. Wartość zadania, w którym mieści się niniejszy doktorat: 600 000 PLN.

Stypendia:

1. Stypendium DoktoRIS – Program Stypendialny na Rzecz Innowacyjnego Śląska, 2014-2015.
2. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla doktorantów za wybitne osiągnięcia w roku akademickim 2016/2017.

7. Bibliografia

- [1] E. Menard, M. A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D. J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, J. A. Rogers, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1117-1160.
- [2] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 8449–8503.
- [3] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1605444.
- [4] N. T. Kalyani, S. J. Dhoble, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, *44*, 319–347.
- [5] M.-C. Tang, A. K.-W. Chan, M.-Y. Chan, V. W.-W. Yam, *Top Curr. Chem.*, **2016**, *374*, 46.
- [6] Y. Chi, T.-K. Chang, P. Ganesan, P. Rajakannu, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *346*, 91–100.
- [7] D. Zhao, Z. Qin, J. Huang, J. Yu, *Org. Electron.*, **2017**, *51*, 220-242.
- [8] J. Feng, Y.-F. Liu, Y.-G. Bi, H.-B. Sun, *Laser Photonics Rev.*, **2017**, *11*, 1600145.
- [9] M.-K. Fung, Y.-Q. Li, L.-S. Liao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10381–10408.
- [10] X. Cao, D. Zhang, S. Zhang, Y. Tao, W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 7699-7714.
- [11] S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. S. Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu, S. Prasanna, *Int. J. Energy Res.*, **2016**, *40*, 1303–1320.
- [12] C.-P. Lee, C.-T. Li, K.-C. Ho, *Mater. Today*, **2017**, *20*, 267-283.
- [13] M. A. M. Al-Alwani, A. B. Mohamad, N. A. Ludin, Abd. A. H. Kadhum, K. Sopian, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2016**, *65*, 183–213.
- [14] A. Venkateswararao, S.-W. Liu, K.-T. Wong, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2018**, *124*, 1–57.
- [15] S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, M. Iwamoto, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2018**, *84*, 43–53.
- [16] O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 13279–13412.
- [17] D. M. Stoltzfus, J. E. Donaghey, A. Armin, P. E. Shaw, P. L. Burn, P. Meredith, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 12920–12955.
- [18] M. A. Green, A. Ho-Baillie, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 822–830.
- [19] X. Zhao, M. Wang, *Mater. Today Energ.*, **2018**, *7*, 208-220.
- [20] Q. Wali, N. K. Elumalai, Y. Iqbal, A. Uddin, R. Jose, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2018**, *84*, 89–110.
- [21] W. H. Lee, Y. D. Park, *Polymers*, **2014**, *6*, 1057-1073.
- [22] B. Lüssem, A. Günther, A. Fischer, D. Kasemann, K. Leo, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2015**, *27*, 443003.
- [23] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, W. Hu, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 422-500.
- [24] Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541–5549.

- [25] Y. Gong, X. Zhan, Q. Li, Z. Li, *Sci. China Chem.*, **2016**, *59*, 1623–1631.
- [26] H. Shen, C.-A. Di1, D. Zhu, *Sci. China Chem.*, **2017**, *60*, 437–449.
- [27] S. Holliday, J. E. Donaghey, I. McCulloch, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 647–663.
- [28] B. Shan, Q. Miao, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *58*, 1903–1911.
- [29] B. Lüssem, C.-M. Keum, D. Kasemann, B. Naab, Z. Bao, K. Leo, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 13714–13751.
- [30] G. Turkoglu, M. E. Cinar, T. Ozturk, *Top Curr Chem.*, **2017**, *375*, 84.
- [31] D. H. Shin, C. W. Jang, H. S. Lee, S. W. Seo, S.-H. Choi, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2018**, *10*, 3596–3601.
- [32] Z. Ni, H. Dong, H. Wang, S. Ding, Y. Zou, Q. Zhao, Y. Zhen, F. Liu, L. Jiang, W. Hu, *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1704843.
- [33] Zdjęcie przedstawiające telefon komórkowy OLED, https://www.oled-info.com/oled_devices/mobile_phones, [data dostępu : 11-04-2018], Oled-info.
- [34] Zdjęcie przedstawiające tablet OLED, <https://www.oled-info.com/oled-tablets>, [data dostępu : 11-04-2018], Oled-info.
- [35] Zdjęcie przedstawiające telewizor OLED, <https://www.oled-info.com/oled-tv>, [data dostępu : 11-04-2018], Oled-info.
- [36] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **1954**, *173*, 168-169.
- [37] A. Bernanose, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1955**, *6*, S54-S55.
- [38] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2042-2043.
- [39] R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.*, **1963**, *16*, 1056-1075.
- [40] B. A. Bolto, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.*, **1963**, *16*, 1076-1089.
- [41] B. A. Bolto, R. McNeill, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.*, **1963**, *16*, 1090-1103.
- [42] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948-949.
- [43] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098-1101.
- [44] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, *16*, 578-580.
- [45] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913-915.
- [46] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 183-185.
- [47] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, *258*, 1474-1476.

- [48] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.*, **1989**, *72*, 381-384.
- [49] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, *14*, 229-231.
- [50] G. G. Roberts, M. McGinnity, W. A. Barlow, P. S. Vincett, *Solid State Commun.*, **1979**, *32*, 683-686.
- [51] R.H. Partridge, *Polymer*, **1983**, *24*, 733-738.
- [52] R.H. Partridge, *Polymer*, **1983**, *24*, 739-747.
- [53] R.H. Partridge, *Polymer*, **1983**, *24*, 748-754.
- [54] R.H. Partridge, *Polymer*, **1983**, *24*, 755-762.
- [55] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539-541.
- [56] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burns, A. B. Holmes, A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *61*, 2793-2795.
- [57] Z. Wu, D. Ma *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2016**, *107*, 1-42.
- [58] M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 233-248.
- [59] G. M. Farinola, R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3467-3482.
- [60] G. Zhou, W.-Y. Wong, S. Suo, *J. Photoch. Photobio. C*, **2010**, *11*, 133-156.
- [61] C. W. Joo, J.-W. Shin, J. Moon, J. W. Huh, D.-H. Cho, J. Lee, S. K. Park, N. S. Cho, J.-H. Han, H. Y. Chu, J.-I. Lee, *Org. Electron.*, **2016**, *29*, 72-78.
- [62] D. Zhao, H. Liu, Y. Miao, H. Wang, B. Zhao, Y. Hao, F. Zhu, B. Xu, *Org. Electron.*, **2016**, *32*, 1-6.
- [63] X. Jin, X. Zhang, H. Fang, W. Deng, X. Xu, J. Jie, X. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1705189.
- [64] X. Dai, Y. Deng, X. Peng, Y. Jin, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1607022.
- [65] J. T. Lim, H. Lee, H. Cho, B.-H. Kwon, N. S. Cho, B. K. Lee, J. Park, J. Kim, J.-H. Han, J.-H. Yang, B.-G. Yu, C.-S. Hwang, S. C. Lim, J.-I. Lee, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 17748.
- [66] Zdjęcie przedstawiające urządzenie (SONY Clie VZ90), <https://www.mobiletechreview.com/feature/sony-clie-VZ90.htm> [data dostępu : 11-04-2018], MobileTechReview.
- [67] Zdjęcie przedstawiające architekturę telewizora LCD i OLED, <http://najlepsze telewizory.com/telewizor-oled-rewolucja-marketing/> [data dostępu : 11-04-2018], Najlepsze telewizory.
- [68] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 8449-8503.
- [69] Y. Karzazi, *J. Mater. Environ. Sci.*, **2014**, *5*, 1-12.

- [70] H. Sasabe, J. Kido, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 621-630.
- [71] A. Elangovan, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1841-1844.
- [72] C.-H. Lee, T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3993-3996.
- [73] M. Inouye, K. Takahashi, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 341-345.
- [74] S. H. Chanteau, J. M. Tour, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3057-3060.
- [75] T. Fukutani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 2867-2874.
- [76] L. Adak, N. Yoshikai, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 5167-5171.
- [77] C. J. Martin, B. Gil, S. D. Perera, S. M. Draper, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 3491-3499.
- [78] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5084-5121.
- [79] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874-922.
- [80] R. Chinchilla, C. Nájera, **2015**, *Modern Alkyne Chemistry: Catalytic and Atom-Economic Transformations*, ch: The Sonogashira Reaction, Wiley, ISBN: 978-3527335053
- [81] M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 3199-3202.
- [82] H. Zhong, J. Wang, L. Li, R. Wang, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 2098-2103.
- [83] B. Liang, M. Dai, J. Chen, Z. Yang, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 391-393.
- [84] T. Suzuka, Y. Okada, K. Ooshiro, Y. Uozumi, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1064-1069.
- [85] Z. Gu, Z. Li, Z. Liu, Y. Wang, C. Liu, J. Xiang, *Catal. Commun.*, **2008**, *9*, 2154-2157.
- [86] S. Handa, J. D. Smith, Y. Zhang, B. S. Takale, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 542-545.
- [87] G. Ashwathanarayana, J. Litwin, J. Nithin, P. Reji, R. Pratibha, K. Sandeep, *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 2047-2057.
- [88] W. Fan, Y. Wang, Q. Zhang, A. Kirchon, Z. Xiao, L. Zhang, F. Dai, R. Wang, D. Sun, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 2137 - 2143.
- [89] M. Ratushnyy, M. Parasram, Y. Wang, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 2712 -2715.
- [90] M. A. A. Aleixo, T. M. Garcia, D. B. Carvalho, L. H. Viana, M. S. Amaral, N. M. Kassab, M. C. Cunha, I. C. Pereira, P. G. Guerrero Jr., R. T. Perdomo, M. F. C. Matos, A. C. M. Baroni, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2018**, *29*, 109-124.
- [91] N. Balsukuri, I. Gupta, *Dyes Pigments*, **2017**, *144*, 223-233.
- [92] T. Sasaki, Y. Yoshida, Y. Mawatari, M. Tabata, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 889-897.
- [93] B. Zhao, W. Zhao, L. Yu, J. Li, Y. Zhao, T. Wang, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 13156-13165.

- [94] A. Assadieskandar, C. Yu, P. Maisonneuve, X. Liu, Y.-C. Chen, G.K. S. Prakash, I. Kurinov, F. Sicheri, C. Zhang, *Eur. J. Med. Chem.*, **2018**, *146*, 519-528.
- [95] P. Meti, Y.-D. Gong, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 2004–2014.
- [96] W. Huang, H. Zhu, Y. Huang, J. Yang, W. Wang, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 40343–40353.
- [97] S. Qiu, C. Zhang, R. Qiu, G. Yin, J. Huang, *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, *360*, 313 – 321.
- [98] P. Chuentragool, K. Vongnam, P. Rashatasakhon, M. Sukwattanasinitt, S. Wacharasindhu, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 8177-8182.
- [99] A. Biswas, D. Giri, D. Das, A. De, S. K. Patra, R. Samanta, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 10989-10996.
- [100] R. Matake, Y. Niwa, H. Matsubara, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 2354–2357.
- [101] N. Sharma, R. Saha, N. Parveen, G. Sekar, *Adv. Synth. Catal.*, **2017**, *359*, 1947 – 1958.
- [102] Y. Kozhemyakin, A. Kretschmar, M. Krämer, F. Rominger, A. Dreuw, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 9908 – 9918.
- [103] K. Kranthiraja, K. Gunasekar, M. Song, Y.-S. Gal, J. W. Lee, S.-H. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2014**, *35*, 1485-1490.
- [104] Y. Cao, M. O. Wolf, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8985–8993.
- [105] F. Xue, H. Deng, C. Xue, D. K. B. Mohamed, K. Y. Tang, J. Wu, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 3623–3627.
- [106] T. Nishida, S. Ohta, F. Xu, K. Shinohara, T. Kamada, H. Akashi, M. Takezaki, K. Wakamatsu, A. Orita, *Org.Lett.*, **2016**, *18*, 3988–3991.
- [107] R. Rathore, C. L. Burns, S. A. Abdelwahed, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 1689-1692.
- [108] S. Rieckhoff, T. Hellmuth, R. Peters, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 6822–6830.
- [109] O. Soares do Rêgo Barros, A. Favero, C. W. Nogueira, P. H. Menezes, G. Zeni, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 2179–2182.
- [110] R. Matake, Y. Niwa, H. Matsubara, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2354–2357.
- [111] H. Christensen, C. Schj rth-Eskesen, M. Jensen, S. Sinning, H. H. Jensen, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 10618 – 10627.
- [112] E. K. Yum, J. W. Son, S. K. Kim, S. N. Kim, K. M. Kim, C. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, *31*, 2097-2099.
- [113] H. Sashida, S. Yasuike, *J. Heterocyclic Chem.* **1998**, *35*, 725.
- [114] T. Oyama, Y. S. Yang, K. Matsuo, T. Yasuda, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3814-3817.
- [115] T. M. McCormick, A. A. Jahnke, A. J. Lough, D. S. Seferos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 3542–3548.

- [116] S. K. Albert, I. Sivakumar, M. Golla, H. V. P. Thelu, N. Krishnan, K. L. J. Libin, Ashish, R. Varghese, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 17799–17802.
- [117] H. Wang, Y. Liang, H. Xie, H. Lu, S. Zhao, S. Feng, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 745–750.
- [118] S. Kaur, V. Bhalla, V. Vij, Manoj Kumar, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 3936–3941.
- [119] W. W. H. Wong, D. J. Jones, C. Yan, S. E. Watkins, S. King, S. A. Haque, X. Wen, K. P. Ghiggino, A. B. Holmes, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 975–978.
- [120] R. Kurata, K. Kaneda, A. Ito, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 392–395.
- [121] D. J. Roberts, D. Nolan, G. M. Ó Máille, G. W. Watson, A. Singh, I. Ledoux-Rakb, S. M. Draper, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 8850–8860.
- [122] D. J. Gregg, C. M. A. Ollagnier, C. M. Fitchett, S. M. Draper, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 3043 – 3052.
- [123] F. A. Murphy, S. M. Draper, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 1862–1870.
- [124] L. R. Marrison, J. M. Dickinson, R. Ahmed, I. J. S. Fairlamb, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 8853–8857.
- [125] L. P. Wijesinghe, B. S. Lankage, G. M. Ó Máille, S. D. Perera, D. Nolan, L. Wang, S. M. Draper, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 10637–10640.
- [126] S. Kaur, V. Bhalla, M. Kumar, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 526–529.
- [127] M. Kaur, S. Pramanik, M. Kumar, V. Bhalla, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 2007–2021.
- [128] S. Kaur, V. Bhalla, M. Kumar, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 9725–9728.
- [129] S. Pramanik, V. Bhalla, M. Kumar, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 4806–4813.
- [130] Y. Tanaka, T. Koike, M. Akita, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4529–4531.
- [131] G. Singh, V. Bhalla, M. Kumar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 22079–22089.
- [132] R. G. D. Taylor, C. G. Bezzu, M. Carta, K. J. Msayib, J. Walker, R. Short, B. M. Kariuki, N. B. McKeown, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 2466–2472.
- [133] Y. Yang, L. Yuan, B. Shan, Z. Liu, Q. Miao, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 18620 – 18627.
- [134] J. Yu, Y. Chen, J.-J. Li, Y. Liu, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 799–802.
- [135] A. C. Sale, A. H. Murray, D. Prenzel, F. Hampel, L. De Luca, R. R. Tykwinski, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 2274–2283.
- [136] J. Yin, Y. Hu, D. Zhang, X. Li, W. Jin, *Tetrahedron*, **2017**, *73*, 5794–5799.
- [137] J. N. Smith, J. M. Hook, N. T. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 1131–1141.
- [138] T. Kobayashi, T. Arai, *B. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 820–825.
- [139] M. C. Haberecht, J. M. Schnorr, E. V. Andreitchenko, C. G. Clark, Jr., M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1662–1667.

- [140] F. L. Geyer, V. Brosius, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 12166–12176.
- [141] J. Pei, W.-Y. Zhang, J. Mao, X.-H. Zhou, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 1551–1554.
- [142] S. M. Draper, D. J. Gregg, R. Madathil, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3486–3487.
- [143] S. P. Jeong, C. J. Boyle, D. Venkataraman, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 6107–6110.
- [144] H. K. Gupta, S. Brydges, M. J. McGlinchey, *Organometallics*, **1999**, *18*, 115–122.
- [145] J. Freudenberg, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 8740–8744.
- [146] J. M. Englert, J. Malig, V. A. Zamolo, A. Hirsch, N. Jux, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4827–4829.
- [147] D. He, I. T. Horváth, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *847*, 263–269.
- [148] X. Wang, H. Wang, Q. Jiang, Y.-I. Lee, S. Feng, H.-G. Liu, *Spectrochim. Acta A*, **2018**, *188*, 202–207.
- [149] K. R. J. Thomas, M. Velusamy, J. T. Lin, C. H. Chuen, Y-T. Tao, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4453–4459.
- [150] J. Li, B. Hu, G. Hu, X. Li, P. Lu, Y. Wang, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 8848–8859.
- [151] Y. Yang, L. Yuan, B. Shan, Z. Liu, Q. Miao, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 18620–18627.
- [152] Y. Kuninobu, H. Takata, A. Kawata, K. Takai, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3133–3135.
- [153] Y. Kuninobu, M. Nishi, A. Kawata, H. Takata, Y. Hanatani, S. Yudha, A. Iwai, K. Takai, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 334–341.
- [154] S. Escudero, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 5375–5378.
- [155] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1983**, *12*, 1211–1214.
- [156] A. V. Dubrovskiy, N. A. Markina, R. C. Larock, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 191–218.
- [157] P.-P. Yeh, D. S. B. Daniels, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, A. D. Smith, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 964–967.
- [158] J. Huang, L. Li, H. Chen, T. Xiao, Y. He, L. Zhou, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 9204–9209.
- [159] Q. Miao, X. Chi, S. Xiao, R. Zeis, M. Lefenfeld, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1340–1345.
- [160] F. H. Burstall, G. T. Morgan, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 20–30.
- [161] S. G. Shepard, S. M. Fatur, A. K. Rappé, N. H. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2949–2952.
- [162] S. M. Fatur, S. G. Shepard, R. F. Higgins, M. P. Shores, N. H. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 4493–4505.
- [163] C. M. Moore, B. Bark, N. K. Szymczak, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 1981–1990.

- [164] M. Wałęsa-Chorab, M. Kubicki, V. Patroniak, *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 805-809.
- [165] J. Veliks, J.-C. Tseng, K. I. Arias, F. Weissnar, A. Linden, J. S. Siegel, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 4317–4327.
- [166] A. R. Stefankiewicz, M. Wałęsa-Chorab, J. Harrowfield, M. Kubicki, Z. Hnatejko, M. Korabik, V. Patroniak, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 1743–1751.
- [167] Y. Numata, A. Islam, K. Sodeyama, Z.-H. Chen, Y. Tateyama, L. Han, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 11033–11042.
- [168] A. Abbotto, F. Sauvage, C. Barolo, F. De Angelis, S. Fantacci, M. Graetzel, N. Manfredi, C. Marinzi, M. K. Nazeeruddin, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 234–242.
- [169] M. Wałęsa-Chorab, A. R. Stefankiewicz, A. Gorczyński, M. Kubicki, J. Kłak, M. J. Korabik, V. Patroniak, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 233–240.
- [170] A. R. Stefankiewicz, M. Wałęsa, P. Jankowski, A. Ciesielski, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. M. Harrowfield, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2910–2920.
- [171] P. N. W. Baxter, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5011-5022.
- [172] C. Grave, D. Lentz, A. Schäfer, P. Samori, J. P. Rabe, P. Franke, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6907-6918.
- [173] H.-L. Yeung, K.-C. Sham, C.-S. Tsang, T.-C. Lau, H.-L. Kwong, *Chem. Commun.*, **2008**, 3801–3803.
- [174] C. Coluccini, N. Manfredi, M. M. Salamone, R. Ruffo, M. G. Lobello, F. De Angelis, A. Abbotto, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 7945–7956.
- [175] G. D. Harzmann, M. Neuburger, M. Mayor, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3334–3347.
- [176] T. Vitvarová, J. Svoboda, M. Hissler, J. Vohlídal, *Organometallics*, **2017**, *36*, 777–786.
- [177] P. Štenclová, K. Šichová, I. Šloufová, J. Zedník, J. Vohlídal, J. Svoboda, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 1208–1224.
- [178] J. Du, S. Yu, Z. Huang, L. Chen, Y. Xu, G. Zhang, Q. Chen, X. Yu, L. Pu, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 25319–25329.
- [179] P. Wrzolek, M. Schwalbe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 4373–4378.
- [180] M. Schwalbe, R. Metzinger, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 15449–15458.
- [181] N. V. Nair, R. Zhou, R. P. Thummel, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, *454*, 27–39.
- [182] H.-J. Park, Y. K. Chung, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 5678–5686.
- [183] S. Korom, P. Ballester, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 12109–12112.
- [184] S.-H. Yang, K.-L. Wu, Y. Chi, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8270–8274.

- [185] K.-L. Wu, C.-H. Li, Y. Chi, J. N. Clifford, L. Cabau, E. Palomares, Y.-M. Cheng, H.-A. Pan, P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 7488–7496.
- [186] K. Kamata, A. Suzuki, Y. Nakai, H. Nakazawa, *Organometallics*, **2012**, *31*, 3825–3828.
- [187] L. J. Charbonnière, S. Mameri, D. Flot, F. Waltz, C. Zandanel, R. F. Ziessel, *Dalton Trans.*, **2007**, 2245–2253.
- [188] U. Lehmann, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 3483–3487.
- [189] S. Aroua, T. K. Todorova, P. Hommes, L.-M. Chamoreau, H.-U. Reissig, V. Mougél, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 5930–5940.
- [190] M. Heller, U. S. Schubert, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 8269–8272.
- [191] A. N. Kharat, A. Bakhoda, S. Zamanian, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 1134–1142.
- [192] S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 137–150.
- [193] Q.-P. Qin, T. Meng, M.-X. Ta, Y.-C. Liu, X.-J. Luo, B.-Q. Zou, H. Liang, *Eur. J. Med. Chem.*, **2018**, *143*, 1387–1395.
- [194] R. Jia, Y. Zhu, L. Hu, Q. Xiong, M. Zhao, M. Zhang, X. Tian, *Spectrochim. Acta A*, **2018**, *188*, 633–639.
- [195] B. N. Mongal, A. Pal, T. K. Mandal, J. Datta, S. Naskar, *Polyhedron*, **2015**, *102*, 615–626.
- [196] S. Vaduvescu, P. G. Potvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1763–1769.
- [197] D. J. Mercer, S. J. Loeb, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 6385–6387.
- [198] S. Sahana, G. Mishra, S. Sivakumar, P. K. Bharadwaj, *J. Photoch. Photobio A*, **2018**, *351*, 231–239.
- [199] A. Mandal, A. Maity, S. Bag, P. Bhattacharya, A. K. Das, A. Basak, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 7163–7169.
- [200] A. Kumar, M. Chhatwal, P. C. Mondal, V. Singh, A. K. Singh, D. A. Cristaldi, R. D. Gupta, A. Gulino, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3783–3785.
- [201] P. C. Mondal, *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 7403–7408.
- [202] S. Tu, T. Li, F. Shi, Q. Wang, J. Zhang, J. Xu, X. Zhu, X. Zhang, S. Zhu, D. Shi, *Synthesis*, **2005**, *18*, 3045–3050.
- [203] P. C. Mondal, A. K. Manna, *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 5775–5781.
- [204] M. M. Khodaei, K. Bahrami, F. S. Meibodi, *Appl. Organomet. Chem.*, **2017**, *31*, 3714.
- [205] K. Bahrami, M. M. Khodaei, F. S. Meibodi, *Appl. Organomet. Chem.*, **2017**, *31*, 3627.

- [206] D. Toledo, F. Brovelli, J. Soto-Delgado, O. Peña, J.-Y. Pivan, Y. Moreno, *J. Mol. Struct.*, **2018**, *1153*, 282-291.
- [207] A. N. Kharat, A. Bakhoda, T. Hajiashrafi, *J. Mol. Catal. A- Chem.*, **2010**, *333*, 94–99.
- [208] C. Kong, M. Peng, H. Shen, Y. Wang, Q. Zhang, H. Wang, J. Zhang, H. Zhou, J. Yang, J. Wu, Y. Tian, *Dyes Pigments*, **2015**, *120*, 328-334.
- [209] X. Zhang, D. Li, X.-P. Zhou, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 706-711.
- [210] E. M. Njogu, V. O. Nyamori, B. Omondi, *J. Mol. Struct.*, **2018**, *1153*, 202-211.
- [211] C.-L. Liu, C.-J. Zheng, X.-K. Liu, Z. Chen, J.-P. Yang, F. Li, X.-M. Oua, X.-H. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 1068–1076.
- [212] Z. Zhang, H. Wang, X. Wang, Y. Li, B. Song, O. Bolarinwa, R. A. Reese, T. Zhang, X.-Q. Wang, J. Cai, B. Xu, M. Wang, C. Liu, H.-B. Yang, X. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 8174–8185.
- [213] X. Tian, Y. Zhu, Q. Zhang, R. Zhang, J. Wu, Y. Tian, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7941-7944.
- [214] R. Lakshmanan, N. C. Shivaprakash, S. Sindhu, *J. Fluoresc.*, **2018**, *28*, 173–182.
- [215] Z. Meng, G. Li, N. Zhu, C.-L. Ho, C.-W. Leung, W.-Y. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *849-850*, 10-16.
- [216] S. Tu, R. Jia, B. Jiang, J. Zhang, Y. Zhang, C. Yao, S. Ji, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 381–388.
- [217] M. S. Goodman, V. Jubian, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 2551-2554.
- [218] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *79*, 1643-1650.
- [219] A. C. Benniston, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8279-8282.
- [220] A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12114-12124.
- [221] E. C. Constable, F. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5606-5617.
- [222] R.-A. Fallahpour, *Synthesis*, **2003**, *2*, 155-184
- [223] U. S. Sampath, W. C. Putnam, T. A. Osiek, S. Touami, J. Xie, D. Cohen, A. Cagnolini, P. Droege, D. Klug, C. L. Barnes, A. Modak, J. K. Bashkin, S. S. Jurisson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2049–2058.
- [224] K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3961-3967.
- [225] K. T. Potts, K. A. C. Raiford, M. Keshavarz-K, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2793-2807.

- [226] K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 3027-3038.
- [227] E. C. Constable, F. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5606-5617.
- [228] J. S. Choi, C. W. Kang, K. Jung, J. W. Yang, Y.-G. Kim, H. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8606-8607.
- [229] A. Stublla, P. G. Potvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3040–3050.
- [230] J.-W. Dai, Z.-Y. Li, Y.-L. Chen, B. Cai, J.-Z. Wu, Y. Yu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, *636*, 2475–2480.
- [231] F. A. Al-mutlaq, P. G. Potvin, A. I. Philippopoulos, P. Falaras, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2121–2128.
- [232] G. C. Vougioukalakis, T. Stergiopoulos, G. Kantonis, A. G. Kontos, K. Papadopoulos, A. Stublla, P. G. Potvin, P. Falaras, *J. Photoch. Photobio. A*, **2010**, *214*, 22–32.
- [233] S. Li, Li X. Sun, J. C. Ni, Z. Shi, Y. H. Xing, D. Shang, F. Y. Bai, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 3073-3081.
- [234] L. Li, E. Liu, H. Xiong, C. Chan, D. R. Manke, J. A. Golen, G. Zhang, *Polyhedron*, **2017**, *132*, 64–69.
- [235] L. Li, Y. Z. Zhang, C. Yang, E. Liu, J. C. Fettinger, G. Zhang, *J. Mol. Struct.*, **2016**, *1110*, 19-23.
- [236] Z. Yin, G. Zhang, T. Phoenix, S. Zheng, J. C. Fettinger, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 36156–36166.
- [237] F. Yuan, L. Zhang, H.-M. Hu, C. Bai, G. Xue, *J. Mol. Struct.*, **2017**, *1128*, 385-390.
- [238] R. G. Miller, S. Brooker, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5398–5409.
- [239] R. G. Miller, P. D. Southon, C. J. Kepert, S. Brooker, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 6195–6200.
- [240] L. J. K. Cook, F. Tuna, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 2254–2265.
- [241] M. Darabantu, L. Bouilly, A. Turck, N. Plé, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 2897–2905.
- [242] U. Ziener, E. Breuning, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, G. Baum, D. Fenske, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4132-4139.
- [243] I. R. Márquez, N. Fuentes, C. M. Cruz, V. Puente-Muñoz, L. Sotorrios, M. L. Marcos, D. Choquesillo-Lazarte, B. Biel, L. Crovetto, E. Gómez-Bengoia, M. T. González, R. Martín, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 1068–1074.
- [244] Y. Xu, X. Yang, X. Zhou, L. Kong, X. Li, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 4307–4310.

- [245] N. S. Upadhyay, V. H. Thorat, R. Sato, P. Annamalai, S.-C. Chuang, C.-H. Cheng, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 3219–3224.
- [246] L. Kong, S. Yu, X. Zhou, X. Li, *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 588–591.
- [247] L.-H. Li, Z.-J. Niu, Y.-M. Liang, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 15300–15304.
- [248] F. Zhu, Z. Wang, Y. Li, X.-F. Wu, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 3276–3279.
- [249] Z. Long, Y. Yang, J. You, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 2781–2784.
- [250] X. Yu, K. Chen, Q. Wang, S. Guo, S. Zha, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 5222–5226.
- [251] J. M. Villar, J. Suárez, J. A. Varela, C. Saá, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 1702–1705.
- [252] X. Li, J. Pan, H. Wu, N. Jiao, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 6266–6273.
- [253] M. Reig, C. Gozávez, R. Bujaldón, G. Bagdziunas, K. Ivaniuk, N. Kostiv, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, D. Velasco, *Dyes Pigments*, **2017**, *137*, 24–35.
- [254] L. Wang, L. Yin, L. Wang, B. Xie, C. Ji, Y. Li, *Dyes Pigments*, **2017**, *140*, 203–211.
- [255] A. Słoddek, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, J. G. Malecki, A. Jedrzejowska, G. Szafraniec-Gorol, A. Chrobok, B. Marcol, S. Krompiec, M. Matussek, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 4020–4031.
- [256] G. Szafraniec-Gorol, A. Słoddek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, M. Siwy, M. Filapek, M. Matussek, D. Zych, S. Mackowski, D. Buczynska, J. Grzelak, K. Erfurt, A. Chrobok, S. Krompiec, *Opt. Mater.*, **2016**, *62*, 543–552.
- [257] D. Zych, A. Słoddek, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, S. Kotowicz, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, K. Bednarczyk, M. Libera, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, *Chemistryselect*, **2017**, *2*, 8221–8233.
- [258] S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka, S. Kula, A. Słoddek, Ł. Skórka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Lapkowski, *Synthetic Met.*, **2013**, *165*, 7–16.
- [259] Y. Jin, A. Zhang, Y. Huang, W. Zhang, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8258–8260.
- [260] L. Li, Y. Wu, Q. Zhou, C. He, *J. Phys. Org. Chem.*, **2012**, *25*, 362–372.
- [261] K. P. Divya, S. Sreejith, C. H. Suresh, A. Ajayaghosh, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8392–8394.
- [262] S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 2005–2007.
- [263] S. Krompiec, S. Kula, M. Filapek, T. Flak, I. Grudzka, „Nowa pochodna acetyleny oraz sposób jej otrzymywania” - patent na wynalazek, Nr. P.402458, (**2014r**).
- [264] S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka-Flak, A. Słoddek, S. Kula, J. G. Małecki, J. Malarz, G. Szafraniec-Gorol, M. Penkala, E. Schab-Balcerzak, M. Paluch, M. Mierzwa, M. Matussek,

- A. Szłapa, M. Pająk, D. Błach, B. Marcol, W. Danikiewicz, B. Boharewicz, A. Iwan, *Molecules*, **2015**, *20*, 4565-4593.
- [265] S. Kato, H. Noguchi, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 9120–9133.
- [266] X. Zhan, A. Haldi, C. Risko, C. K. Chan, W. Zhao, T. V. Timofeeva, A. Korlyukov, M. Y. Antipin, S. Montgomery, E. Thompson, Z. An, B. Domercq, S. Barlow, A. Kahn, B. Kippelen, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 3157–3166.
- [267] D. Kumar, K. R. J. Thomas, C.-P. Lee, K.-C. Ho, *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 3159–3172.
- [268] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5133–5136.
- [269] Y. Wang, C. G. F. Cooper, B. S. Luisi, B. Moulton, J. C. MacDonald, *J. Chem. Crystallogr.*, **2007**, *37*, 299-308.
- [270] A. Coskun, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14474-14475.
- [271] P. K. Lo, K. F. Li, M. S. Wong, K. W. Cheah, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 6672-6679.
- [272] J. T. Guan, T. Q. Weng, G.-A. Yu, S. H. Liu, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 7129–7133.
- [273] G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, S. Krompiec, A. Szłapa, S. Kula, M. Matussek, M. Ciszewski, J. Malarz, G. Machelska, K. Witman, P. Żak, C. Pietraszuk, „Sposób odzysku palladu z przepracowanych katalizatorów”, zgłoszenie patentowe, 31.05.2016, Nr. P.417336.
- [274] G. P. Shevchenko, I. Y. Piskunovich, V. A. Zhuravkov, Y. V. Bokshits, *Inorg. Mater.*, **2012**, *48*, 630–634.
- [275] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature*, **2012**, *492*, 234-238.
- [276] V. Vij, V. Bhalla, M. Kumar, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 9565–9627.
- [277] K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 5362-5367.
- [278] D. A. Loginov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, J. Laskova, A. R. Kudinov, *J. Mol. Catal. A – Chem.*, **2017**, *426*, 393–397.
- [279] S. Yoshida, K. Uchida, T. Hosoya, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 116–118.
- [280] D. Lehnherr, C. Chen, Z. Pedramrazi, C. R. DeBlase, J. M. Alzola, I. Keresztes, E. B. Lobkovsky, M. F. Crommie, W. R. Dichtel, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 6357–6364.
- [281] X. Zhang, X. Xie, Y. Liu, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 5815–5820.
- [282] T. Fukutani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 5198-5201.
- [283] S. Kula, A. Szłapa, J. G. Malecki, A. Maroń, M. Matussek, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Domanski, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Filapek, *Opt. Mater.*, **2015**, *47*, 118–128.

- [284] A. Szłapa-Kula, S. Kula, M. Filapek, A. Fabianczyk, K. Bujak, M. Siwy, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Maćkowski, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, *J. Lumin.*, **2018**, *196*, 244-255.
- [285] A. Maroń, A. Szłapa, T. Klemens, S. Kula, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małecki, A. Świtlicka-Olszewska, K. Erfurt, A. Chrobok, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 3793-3808.
- [286] T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Mackowski, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 1746-1762.
- [287] K. Czerwińska, M. Golec, M. Skonieczna, J. Palion, D. Zygałło, A. Szłapa, S. Krompiec, B. Machura, A. Szurko, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 3381-3392.
- [288] B. Machura, T. Klemens, A. Świtlicka, M. Grucela, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, K. Smolarek, D. Kowalska, S. Mackowski, K. Erfurt, P. Lodowski, *RSC Advances*, **2016**, *6*, 56335-56352.
- [289] A. Maroń, K. Czerwińska, J. G. Małecki, B. Machura, A. Szłapa-Kula, S. Krompiec, *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 1071-1078.
- [290] A. Maroń, A. Szłapa, K. Czerwińska, J. Malecki, S. Krompiec, B. Machura, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 5528-5536.
- [291] P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8895-8999.
- [292] A. Szłapa, S. Kula, U. Błaszkiwicz, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, M. Filapek, *Dyes Pigments*, **2016**, *129*, 80-89.
- [293] J. Vura-Weis, M.A. Ratner, M.R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1738-1739.
- [294] M. Filapek, M. Matussek, A. Szłapa, S. Kula, M. Pająk, *Electrochim. Acta*, **2016**, *216*, 449-456.
- [295] A. Slodek, M. Filapek, G. Szafraniec, I. Grudzka, W. A. Pisarski, J. G. Malecki, L. Zur, M. Grela, W. Danikiewicz, S. Krompiec, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 5256-5264.
- [296] Y. Venkatesh, Y. Rajesh, S. Karthik, A. C. Chetan, M. Mandal, A. Jana, N. D. P. Singh, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 11168-11175.
- [297] Q. Zhang, P. Jiang, K. Wang, G. Song, H. Zhu, *Dyes Pigments*, **2011**, *91*, 89-97.
- [298] P. Bruck, *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 2222-2227.
- [299] E. A. Krasnokutskaya, M. E. Trusova, V. D. Filimonov, *Russ. J. Org. Chem.*, **2005**, *41*, 1750-1751.
- [300] J. Wang, G. S. Hanan, *Synlett*, **2005**, *8*, 1251-1254.

- [301] E. C. Constable, E. L. Dunphy, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, F. Schaper, S. R. Batten, *Dalton Trans.*, **2007**, 4323–4332.
- [302] Z. Song, X. Huang, W. Yi, W. Zhang, *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 5640-5643.
- [303] P. Singh, P. J. S. Rana, P. Kar, *J. Photoch. Photobio. A*, **2017**, *340*, 170–180.
- [304] Q. Hu, Y. Tan, M. Liu, J. Yu, Y. Cui, Y. Yang, *Dyes Pigments*, **2014**, *107*, 45-50.
- [305] M. N. Patel, D. S. Gandhi, P. A. Parmar, *Spectrochim. Acta A*, **2011**, *84*, 243–248.
- [306] A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, V. Shanmugaiah, N. Mathivanan, *Dalton Trans.*, **2008**, 2136–2143.
- [307] M. N. Patel, D. S. Gandhi, P. A. Parmar, H. N. Joshi, *J. Coord. Chem.*, **2012**, *65*, 1926-1936.
- [308] T. Mutai, J.-D. Cheon, S. Arita, K. Araki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1045–1050.
- [309] K. Tummalapalli, C. S. Vasavi, P. Munusami, M. Pathak, M. M Balamurali, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2017**, *95*, 1254-1266.
- [310] B.-S. Jeong, H. Choi, Y.-S. Kwak, E.-S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2011**, *32*, 3566-3570.
- [311] K. Banerjee, K. Biradha, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 4264–4274.
- [312] L.-X. Zhao, T. S. Kim, S.-H. Ahn, T.-H. Kim, E.-K. Kim, W.-J. Cho, H. Choi, C.-S. Lee, J.-A. Kim, T. C. Jeong, C.-J. Chang, E.-S. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, *11*, 2659–2662.