



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

Title: Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu, osmu i irydu z cyklometalującymi ligandami pirenowymi i terpirydynowymi

Author: Dawid Zych

Citation style: Zych Dawid. (2019). Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu, osmu i irydu z cyklometalującymi ligandami pirenowymi i terpirydynowymi. 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 w Katowicach
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii**



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Dawid Zych

**Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu,
osmu i irydu z cyklometalującymi ligandami
pirenowymi i terpirydynowymi**

Promotor: dr hab. Jan Grzegorz Małecki prof. UŚ

Katowice 2019

„Jestem z tych, którzy wierzą, że Nauka jest czymś bardzo pięknym”

Maria Skłodowska-Curie

*Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi
Profesorowi Janowi Grzegorzowi Małeckiemu
za trud, poświęcenie, odwagę,
nieocenioną pomoc oraz wsparcie*

*Serdecznie dziękuję również
tym wszystkim którzy motywowali mnie
do ciężkiej pracy na każdym etapie mojej edukacji
oraz tym wszystkim bez których pomocy
nie powstałaby niniejsza praca doktorska*

Bardzo dziękuję mojej Rodzinie za wsparcie i pomoc

*Pracę dedykuję mojej Rodzinie oraz Przyjaciółom
w dowód mojej wdzięczności za Waszą wiarę we mnie*

*Składam również serdeczne podziękowania
za wsparcie finansowe, które umożliwiło mi realizację
badań będących przedmiotem niniejszej dysertacji*

*Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za sfinansowanie
Diamentowego Grantu nr umowy 0215/DIA/2015/44
„Binuklearne mono- i bimetaliczne związki kompleksowe
mostkowane pochodnymi pirenu - synteza i właściwości”
2015-2019*



Diamentowy
Grant



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

*Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie
stypendium doktorskiego w ramach
Projektu ETIUDA 6 nr umowy 2018/28/T/ST5/00005
„NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe oraz ligandy tridentne
w syntezie mono- i binuklearnych związków kompleksowych”
2018-2019*

*Dziękuję również Narodowemu Centrum Nauki za przyznanie
Grantu PRELUDIUM 15 nr umowy 2018/29/N/ST5/00172
„NCN-cyklometalujące, mostkujące ligandy pirenowe -
synteza, właściwości i zastosowania”
2019-2021*



NARODOWE CENTRUM NAUKI

*Dziękuję również Wrocławskiemu Centrum
Sieciowo-Superkomputerowemu (<http://www.wcss.pl>)
za możliwość wykonania obliczeń kwantowo-chemicznych
w ramach grantu obliczeniowego Nr 18*



Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów	8
1. Wstęp	9
2. Część literaturowa.....	10
2.1. NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe	10
2.1.1. Synteza NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych.....	11
2.2. Ligandy terpirydynowe	14
2.2.1. Proste pochodne 2,2':6',2"-terpirydyny	14
2.2.2. 4'-(4-Etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyna i jej pochodne.....	15
2.2.3. Pochodne terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolu	17
2.3. Związki koordynacyjne typu [(NNN)M(NCN-piren-NCN)M(NNN)] ⁿ oraz [(NNN)M(NCN-piren-NCN)] ^m	19
2.3.1. Właściwości związków koordynacyjnych rutenu	21
3. Cel i zakres pracy.....	25
4. Część eksperymentalna	27
4.3. Synteza 1,3,6,8-tetrabromopirenu	30
4.4. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)pirenu [73]	31
4.5. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(trimetylosililoetynylo)pirenu[74]	31
4.6. Synteza 1,3,6,8-tetracyjanopirenu	32
4.7. Synteza 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny	32
4.8. Synteza 4-decyloksypirydyny	33
4.9. Synteza 2-bromo-4-decyloksypirydyny	33
4.10. Synteza 4-pentylopirydyny [75].....	34
4.11. Synteza 2-bromo-4-pentylopirydyny [76]	35
4.12. Synteza azydków [77]	35
4.13. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(1H-pirazol-1-ylo)pirenu	36
4.14. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(2H-tetrazol-5-ylo)pirenu	37
4.15. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(2-butyl-2H-tetrazol-5-ylo)pirenu.....	37
4.16. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(4-podstawionych-2-pirydynylo)pirenów	38
4.17. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(1-podstawionych-1,2,3-triazol-4-ylo)pirenów	39
4.18. Synteza 4'-(4-podstawionychfenylo)-2,2':6',2"-terpirydyn i analogów	40
4.19. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny	43

4.20. Synteza 4'-(4-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)fenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny [78,79].....	44
4.21. Synteza 9-decyloksyantracenu	45
4.22. Synteza 9-bromo-10-decyloksyantracenu	45
4.23. Synteza pochodnych 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny.....	46
4.24. Synteza pochodnej 4'-fenylo-2,2':6',2"-terpirydyny.....	49
4.25. Synteza pochodnych 4'-(1-podstawionych-2,3-triazol-4-yl)fenylo-2,2':6',2"-terpirydyn.....	50
4.26. Synteza 4'-(4-podstawionych-2,3-triazol-1-yl)fenylo-2,2':6',2"-terpirydyn.....	54
4.27. Synteza ligandów N,N,N-donorowych zawierających motyw tetrazolu.....	58
4.28. Synteza jedno- i dwurdzeniowych symetrycznych związków koordynacyjnych rutenu	60
4.29. Synteza dwurdzeniowych niesymetrycznych związków koordynacyjnych rutenu	63
4.30. Synteza dwurdzeniowych symetrycznych związków koordynacyjnych osmu i irydu	65
4.31. Synteza jednordzeniowych związków koordynacyjnych osmu.....	66
5. Prezentacja i omówienie wyników badań własnych.....	70
5.1. NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe [80]	70
5.1.1. Synteza 1,3,6,8-tetrapodstawionych ligandów pirenowych.....	70
5.1.1.1. Synteza 2-bromo-4-podstawionych pirydyn.....	71
5.1.1.2. NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe zawierające motyw pirydynowy	73
5.1.1.3. NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe zawierające motyw 1,2,3-triazolu	74
5.1.1.4. NCN-cyklometalujący ligand pirenowy zawierający motyw tetrazolu	74
5.1.1.5. NCN-cyklometalujący ligand pirenowy zawierający motyw pirazolu	75
5.1.1.6. Obliczenia DFT	75
5.1.1.7. Charakterystyka i właściwości optyczne	77
5.1.1.8. Luminescencja w ciele stałym	81
5.2. Trójkleszczowe ligandy - pochodne 2,2':6',2"-terpirydyny i jej analogów	84
5.2.1. Pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny z mostkiem acetylenowym [82,83] ...	84
5.2.1.1. Synteza	84
5.2.1.2. Obliczenia DFT	86
5.2.1.3. Charakterystyka i właściwości optyczne	88
5.2.2. Luminescencja w ciele stałym	90

5.2.3.	Pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny - wpływ mostka acetylenowego	91
5.2.4.	Pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym	93
5.2.4.1.	Wariant I [91]	94
5.2.4.1.1.	Synteza	94
5.2.4.1.2.	Obliczenia DFT	94
5.2.4.1.3.	Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT	96
5.2.4.2.	Wariant II	100
5.2.4.2.1.	Synteza	100
5.2.4.2.2.	Obliczenia DFT	101
5.2.4.2.3.	Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT	103
5.2.5.	Pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny i jej analogów z motywem tetrazolowym.....	105
5.2.5.1.	Synteza	105
5.2.5.2.	Obliczenia DFT	106
5.2.5.3.	Charakterystyka i właściwości optyczne	107
5.3.	Związki koordynacyjne rutenu, osmu i irydu	109
5.3.1.	Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu [95]	109
5.3.1.1.	Synteza	109
5.3.1.2.	Obliczenia teoretyczne	111
5.3.1.3.	Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT	114
5.3.2.	Dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu, osmu oraz irydu [96]	117
5.3.2.1.	Synteza	117
5.3.2.2.	Obliczenia teoretyczne	118
5.3.2.3.	Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT	120
5.3.3.	Jednordzeniowe związki koordynacyjne osmu [97]	123
5.3.3.1.	Synteza	123
5.3.3.2.	Obliczenia teoretyczne	124
5.3.3.3.	Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT	127
6.	Podsumowanie	135
7.	Bibliografia	138
8.	Dorobek naukowy	150

Wykaz stosowanych skrótów

Ac	acetyl, $-\text{COCH}_3$
Ar	aryl
DCM	dichlorometan
DFT	teoria funkcjonałów gęstości (Density Functional Theory)
DME	dimetoksyetan
DMEA	dimetyloaminoetanol
DMF	dimetyloformamid
DMSO	dimetylosulfotlenek
dppf	1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen
hx	heksan
ITO	tlenek indowo-cynowy
M-TPY	związek koordynacyjny terpirydyny typu [(TPY)MC ₃], M= Ru, Os, Ir
NBS	N-bromosukcynoimid
n-BuLi	n-butylohit
NMR	Magnetyczny Rezonans Jądrowy (Nuclear Magnetic Resonance)
OLED	Organiczna dioda elektroluminescencyjna (Organic Light-Emitting Diode)
PCM	model kontinuum charakteryzowany stałą dielektryczną
PTC	katalizator przeniesienia międzyfazowego
TBAI	jodek tetrabutylamoniowy
TD-DFT	zależna od czasu teoria funkcjonałów gęstości (Time-Dependent Density Functional Theory)
THF	tetrahydrofuran
TMSA	trimetylosililoacetylen
tpy	2,2':6',2''-terpirydyna

1. Wstęp

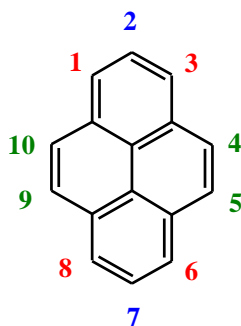
W obliczu bardzo dynamicznego rozwoju cywilizacyjnego, ciągłego polepszania jakości życia oraz zwiększania się konsumpcji wszelkich dóbr materialnych, poszukuje się nowych rozwiązań technologicznych, które będą bardziej wydajne, tańsze, a tym samym dostępne dla większej liczby ludzi. Wśród takich technologii możemy wyróżnić organiczne diody elektroluminescencyjne oraz ogniwa słoneczne (OPVs - organic photovoltaics, DSSC - dye-sensitized solar cell). Te i inne nowoczesne technologie wymagają nowych materiałów zaprojektowanych z myślą o konkretnych zastosowaniach. Poszukiwanie oczekiwanych materiałów, to jest projektowanie ich struktury, przewidywanie właściwości za pomocą metod obliczeniowych, synteza z wykorzystaniem narzędzi nowoczesnej syntezy organicznej, nieorganicznej i katalizy oraz wszechstronne badania właściwości, w tym testy aplikacyjne a finalnie badania mające na celu wdrożenie nowego rozwiązania to cele i obszary współczesnej nauki.

Grupą związków, które wpasowują się w wymienione powyżej nowoczesne trendy badawcze są heteroleptyczne, homometaliczne jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne których wzory można przedstawić w postaci $[(NNN)M(NCN-piren-NCN)M(NNN)]^n$ oraz $[(NNN)M(NCN-piren-NCN)]^m$, gdzie NCN-piren-NCN to podwójnie NCN-cyklometalujący ligand będący pochodną pirenu, a NNN to trójkleszczowe ligandy będące pochodnymi 2,2':6',2"-terpirydyny i jej analogów. Dotychczasowy stan wiedzy odnośnie do tego rodzaju związków to zaledwie pięć prac naukowych zespołu z Chińskiej Akademii Nauk pod kierownictwem profesora Yu-Wu Zhonga, w których jako metal zastosowano ruten [1–5]. Generalnie NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe są bardzo słabo poznane. Jest to obszar nauki, który zdecydowanie wymaga rozwinięcia i podjęcia dogłębnych badań, które pozwolą na lepsze zrozumienie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami związków.

2. Część literaturowa

2.1. NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe

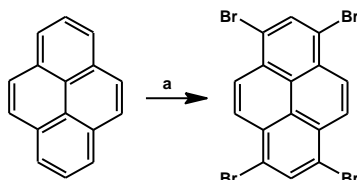
W ostatnich latach pochodne pirenu funkcjonalizowane w różnych pozycjach są przedmiotem badań wielu naukowców, o czym świadczy ilość doniesień literaturowych [6]. Generalnie, wprowadzenie podstawników w pozycjach 1, 3, 6 oraz 8 jest łatwiejsze niż w pozycjach 4, 5, 9 i 10 (czyli obszarze cząsteczki zwanym regionem K) oraz 2 i 7 (płaszczyzna węzłowa). Wynika to z uwarunkowań energetycznych, zgodnie z którymi pozycje 1, 3, 6 oraz 8 (region aktywny) mają niższe energie o 8,8 kcal/mol niż pozycje 2 i 7 w pierścieniu pirenowym. W związku z tym kolejność podstawiania pirenu jest następująca $1 > 8 > 6 > 3$ [7,8].



Szczególnym zainteresowaniem cieszą się badania mające na celu projektowanie, jak i syntezę pochodnych ukierunkowanych na zastosowania w organicznej elektronice, w urządzeniach typu OLED [9–14], OPV - ogniwa fotowoltaiczne [15], jak i OFET - organiczne tranzystory polowe [16–18]. Tak szeroki zakres potencjalnych aplikacji możliwy jest do osiągnięcia dzięki obecności nadmiarowych elektronów π pirenu, dobrej stabilności termicznej oraz zdolności do transportu ładunku jaki przejawia cząsteczka tego związku [19]. Tylko odpowiednio podstawione i rozbudowane piren, na przykład w wyniku substytucji elektrofilowej, mogą z powodzeniem pełnić rolę emiterów, ze względu na wyeliminowanie lub zminimalizowanie zjawiska oddziaływań warstwowych w ciele stałym [20]. Z tego względu niniejsza praca jest poświęcona otrzymywaniu odpowiednio zmodyfikowanych pochodnych pirenu i terpirydy, które zostały wykorzystane jako ligandy w syntezie związków koordynacyjnych rutenu, osmu i irydu. Podstawienie pirenu w pozycjach 1, 3, 6 oraz 8 przez odpowiednie grupy heteroarylowe uwidacznia kolejną jego właściwość, czyli zdolność do koordynowania metali, w której piren funkcjonuje jako ligand NCN-cyklometalujący [1].

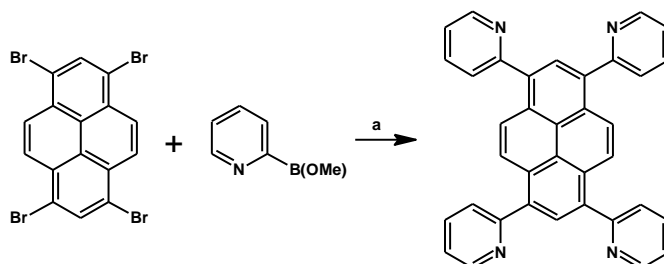
2.1.1. Synteza NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych

Pierwszy krok w syntezie 1,3,6,8-tetrapodstawionych pirenów oparty jest na bromowaniu handlowo dostępnego pirenu w wyniku którego otrzymywany jest 1,3,6,8-tetrabromopiren odpowiedni do dalszej funkcjonalizacji [21].



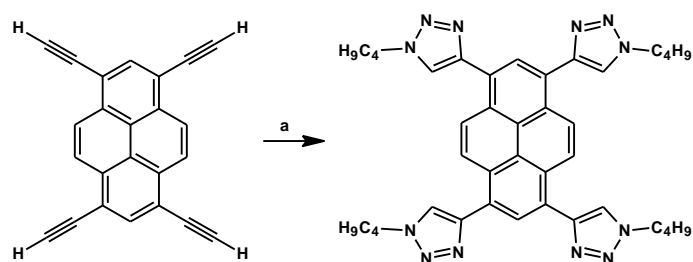
Schemat 1. Synteza 1,3,6,8-tetrabromopirenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) Br₂, PhNO₂, 160°C, 3 h.

Obecnie znane są tylko dwa NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe, które zawierają w swojej strukturze podstawniki pirydynylowe oraz 1-butylo-1,2,3-triazolylowe [1,2]. Reakcja otrzymywania pirenu z podstawnikami pirydynylowymi oparta jest na sprzęganiu Suzuki-Miyaura 1,3,6,8-tetrabromopirenu z 2-pirydyloboronianem dimetylu otrzymanym w reakcji 2-bromopirydyny poprzez pochodną litową z trimetoksyboranem. W ten sposób otrzymano 1,3,6,8-tetra(2-pirydylo)piren z 52% wydajnością.



Schemat 2. Synteza NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zawierającego motyw pirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) [Pd(OAc)₂], dppf, CuCl, Cs₂CO₃, DMF, 130°C, 40 h.

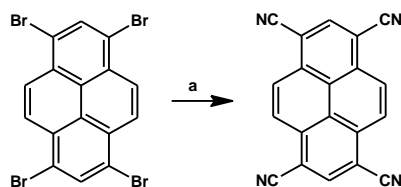
Z kolei 1,3,6,8-tetrakis(1-butylo-1H-1,2,3-triazol-4-yl)piren otrzymywany jest w wyniku reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji 1,3,6,8-tetraetylopirenu z azydkiem butylu [2].



Schemat 3. Synteza NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zawierającego motyw 1,2,3-triazolu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) azydek butylu, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, askorbinian sodu, THF/ H_2O (2:1), 70°C , 12 h.

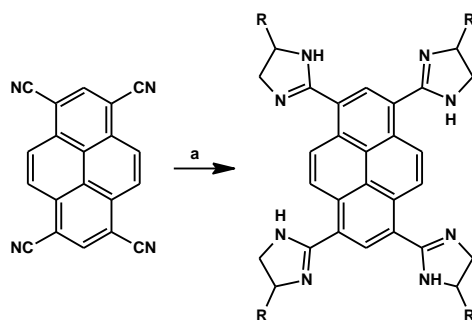
W literaturze brak innych doniesień na temat syntezy NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych, co więcej, brak informacji o potencjalnie aplikacyjnych właściwościach tego typu pochodnych pirenu.

Inną możliwością otrzymania 1,3,6,8-tetrapodstawionych pochodnych pirenu zawierających pierścienie heteroarylowe jest synteza 1,3,6,8-tetracyjanopirenu, który w literaturze opisywany jest już od lat 30. ubiegłego wieku [22]. Reakcja polega na substytucji grup CN^- w reakcji Rosenmunda von Brauna, która prowadzona jest w wysoko wrzących rozpuszczalnikach, takich jak toksyczny cyjanek benzylu [23] lub chinolina [24–27].

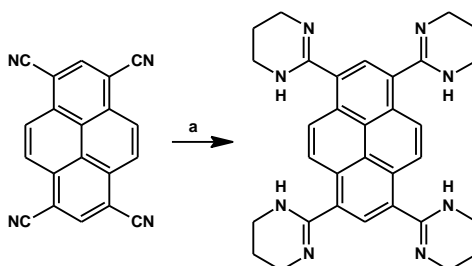


Schemat 4. Synteza 1,3,6,8-tetracyjanopirenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) metoda 1: CuCN , cyjanek benzylu, 100°C , 0,5 h oraz 234°C , 4 h; metoda 2: CuCN , chinolina, 230°C , 48 h.

W kolejnych etapach otrzymana cyjanopochodna pirenu stosowana jest w syntezie pochodnych zawierających podstawniki będące cyklicznymi amidynami, które to związki wykazują aktywność przeciwnowotworową [27,28].

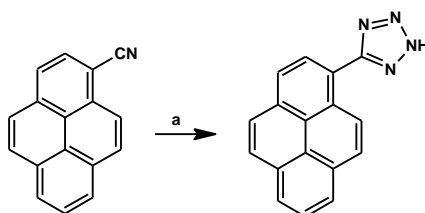


Schemat 5. Synteza tetrapodstawionych pirenów grupami amidynowymi. *Reagenty i warunki reakcji:* a) etylenodiamina (R = H) lub 1,2-diaminopropan (R = CH₃), H₂S, temp. wrzenia, 18 h.



Schemat 6. Synteza tetrapodstawionego pirenu grupami amidynowymi. *Reagenty i warunki reakcji:* a) H₂N(CH₂)₃NH₂-H₂S, temp. wrzenia, 18 h.

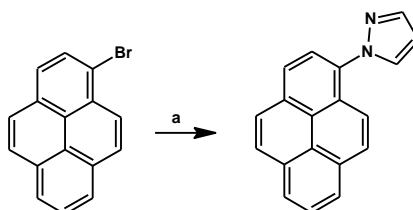
W literaturze można znaleźć informację na temat syntezy pirenu zawierającego w swojej strukturze motyw tetrazolu. Synteza rozpoczyna się od monopodstawionego pirenu grupą nitylową, który w pierwszym przypadku poddawany jest reakcji z azydkiem sodu w obecności chlorku tributyllocyny [29] lub w celu wyeliminowania toksycznej pochodnej cynowej, w innym doniesieniu literaturowym stosowany jest azyddek trimetylosililowy odbezpieczany *in situ* za pomocą TBAF [30].



Schemat 7. Synteza monopodstawionego pirenu grupą tetrazolylową. *Reagenty i warunki reakcji:* a) metoda 1: NaN₃, Bu₃SnCl, *m*-ksylen, temp. wrzenia, 24 h; metoda 2: TMS-N₃, TBAF·3H₂O, 85°C.

W wyniku reakcji kondensacji można otrzymać pochodną pirenu zawierającą podstawnik pirazolylowy. Yulia Borozdina i współpracownicy w roku 2012 zaproponowali syntezę monopodstawionego pirenu grupą pirazolylową przy użyciu handlowo dostępnego pirazolu w obecności silnej zasady - węglanu cezu oraz jodku

miedzi w DMF. Pochodna ta była związkiem pośrednim w syntezie materiałów mających zastosowanie jako sondy do wykrywania rodników [31].



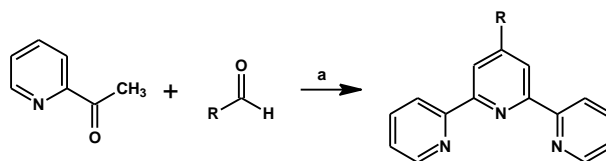
Schemat 8. Synteza monopodstawionego pirenu grupą pirazolyłową. *Reagenty i warunki reakcji:* a) 1H-pirazol, CuI, Cs₂CO₃, 120°C, 40 h.

2.2. Ligandy terpirydynowe

Od prawie dziewięćdziesięciu lat otrzymywanych jest wiele pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny sfunkcjonalizowanych w różnych pozycjach [32–34]. Związane jest to z różnorodnością wykazywanych właściwości fotofizycznych, a w szczególności ich wysokiego powinowactwa do koordynowania metali (ligand trójkleszczowy). Co więcej, łatwość syntezy sprawia, że pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny stały się często stosowanymi układami w zakresie chemii materiałowej związanej z organiczną elektroniką, medycyną, jak i katalizą [35–42].

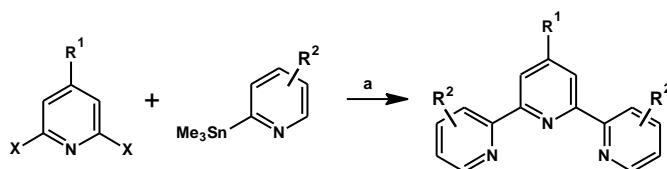
2.2.1. Proste pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny

Proste pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny można otrzymać w oparciu o reakcje Kröhnka z handlowo dostępnymi substratami w przyjaznym środowisku rozpuszczalników [43,44].



Schemat 9. Synteza pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny w oparciu o reakcje Kröhnka. *Reagenty i warunki reakcji:* a) EtOH, NH₃ aq, KOH, temp. pok., 48 h.

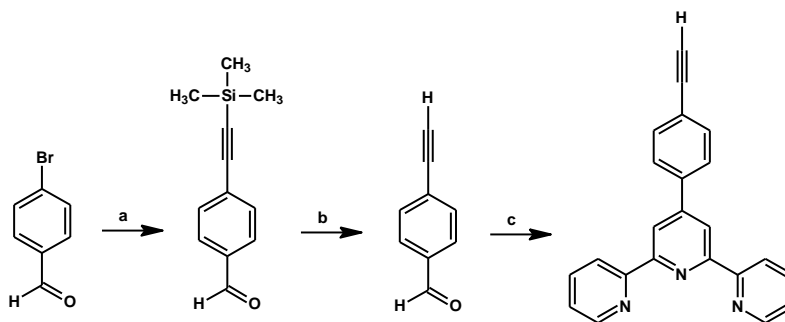
Inną alternatywną metodą do reakcji kondensacji aldolowej otrzymywania pochodnych terpirydyny jest reakcja sprzęgania Stillego np. podstawionej 2-trimetylostanylopirydyny z 2,6-dihalogenopirydyną ale kluczową wadą tej metody jest toksyczność związków cynoorganicznych [45].



Schemat 10. Synteza pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny w oparciu o reakcje sprzęgania Stillego. *Reagenty i warunki reakcji:* a) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, toluen, temp. wrzenia, 48 h.

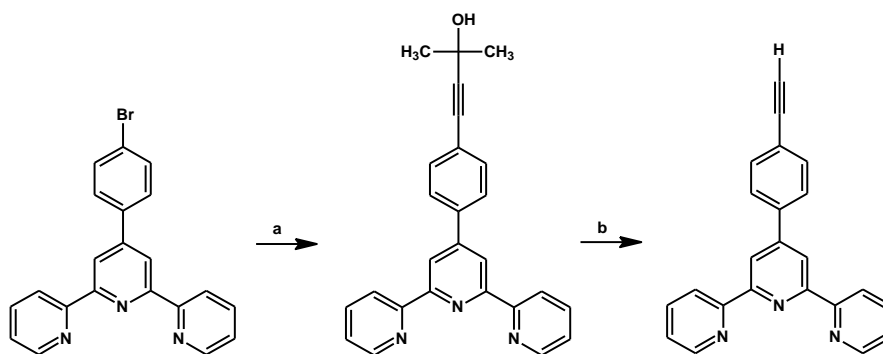
2.2.2. 4'-(4-Etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna i jej pochodne

Ważną i dość dobrze zbadaną grupą ligandów terpirydynowych są 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna i jej pochodne. Już sama reakcja otrzymywania struktury wiodącej przedstawiana jest w literaturze na kilka sposobów. Jeden ze sposobów polega na wieloetapowej reakcji, w której otrzymuje się etynylo pochodną benzaldehydu, którą to poddaje się reakcji kondensacji, otrzymując produkt z 31% wydajnością (Schemat 11) [46].



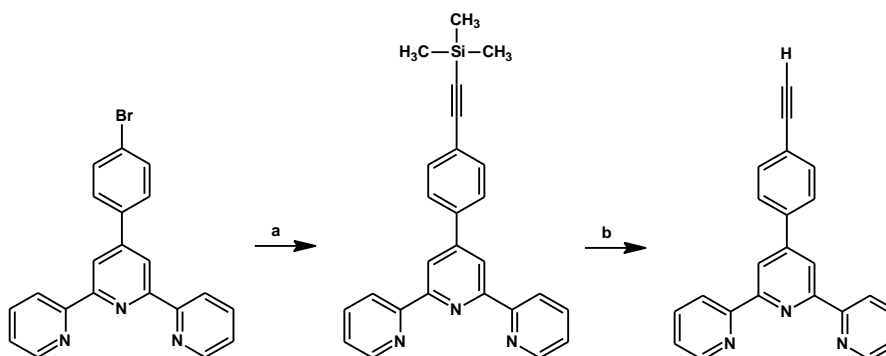
Schemat 11. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) TMSA, PPh_3 , $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , NEt_3 , 88°C , 2 h; b) K_2CO_3 , MeOH , temp. pok., 12 h; c) etap 1: NaOH , PEG-300, 2-acetylopirydyna, 0°C , 1 h, temp. pok., 2 h; etap 2: stężony NH_3 , temp. pok., 12 h.

Inną alternatywną metodą syntezy 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny jest otrzymanie jej w wyniku sprzęgania Sonogashiry 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny z 2-metylo-3-butyn-2-olem, a następnie odbezpieczeniu grupy etynylowej zasadą, w wyniku czego otrzymywany jest oczekiwany produkt z 72% wydajnością (Schemat 12) [47].



Schemat 12. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) 2-metylo-3-butyn-2-ol, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, PPh_3 , CuI , NEt_3 , THF, temp. wrzenia, 12 h; b) KOH , toluen, temp. wrzenia, 1 h.

4'-(4-Etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna może być również otrzymana w wyniku reakcji sprzęgania Sonogashiry 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny z TMSA, a następnie odbezpieczeniu grupy etynylowej za pomocą fluorku potasu. Metoda ta jest wydajniejsza, gdyż produkt otrzymywany jest z 92% wydajnością, co więcej oczyszczanie produktu po reakcji deprotekcji jest zdecydowanie łatwiejsze (Schemat 13). Istotnym problemem może być cena TMSA, który jest zdecydowanie droższy od 2-metylo-3-butyn-2-olu [48].

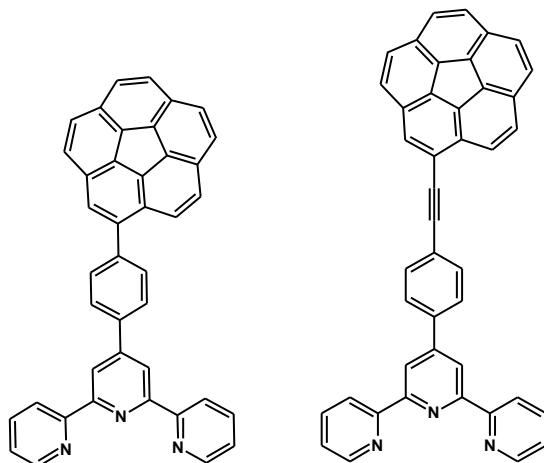


Schemat 13. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) TMSA, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , diizopropylamina, temp. wrzenia, 24 h; b) KF , THF, MeOH temp. wrzenia, 1 h.

Pochodne 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny otrzymywane są w wyniku reakcji sprzęgania Sonogashiry z halogeno(hetero)arylami [49,50]. Przedstawione w literaturze wyniki koncentrują się głównie na syntezie, podczas gdy badania fotofizyczne i potencjalne zastosowania samych ligandów są rzadko opisywane.

D. Wu i współpracownicy zbadali różnicę pomiędzy pochodnymi 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyny i 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny z podstawnikiem koranulenylowym (Schemat 14) [47]. Wykazali oni że, absorpcja związku z mostkiem

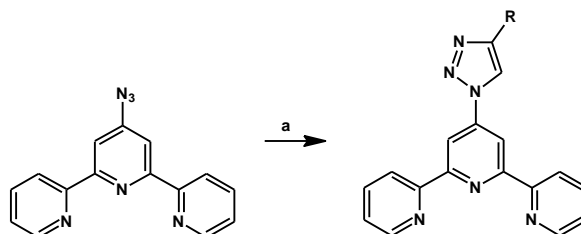
acetylenowym przesunięta jest batochromowo oraz charakteryzuje się on wyższą wydajnością kwantową fluorescencji w porównaniu do związku z podstawnikiem połączonym bezpośrednio z fenylem. Związki te wykorzystano do wykrywania metali jako potencjalne chemosensory i kolorymetryczne czujniki do zastosowań biologicznych w szczególności jonów Zn^{2+} oraz Fe^{2+} .



Schemat 14. Pochodne 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyny z podstawnikiem koranulenylowym.

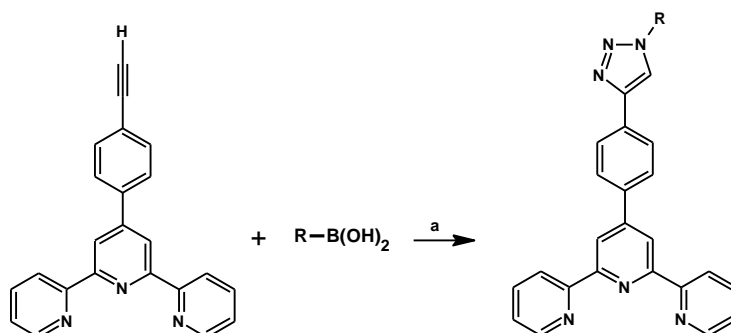
2.2.3. Pochodne terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolu

Pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny zawierające motyw 1,2,3-triazolu można otrzymać w reakcji cykloaddycji 1,3-dipolarnej katalizowanej Cu(I) tzw. click chemisty, co zostało przedstawione przez Ulricha S. Schuberta i współpracowników [51]. We wspomnianym doniesieniu literaturowym autorzy zaprezentowali syntezę pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny, w których 1,2,3-triazol podstawiony przez grupę: metoksy, fenyłową oraz 4-benzaldehydową, poly(2-etylo-2-oksazolinową) przyłączony jest bezpośrednio do szkieletu terpirydynowego w pozycji 4'.



Schemat 15. Synteza 4'-(1,2,3-triazol-1-yl)-2,2':6',2''-terpirydyn. *Reagenty i warunki reakcji:* a) etynylo pochodna, CuI, EtOH–H₂O (7:3), temp. pok., 12 h.

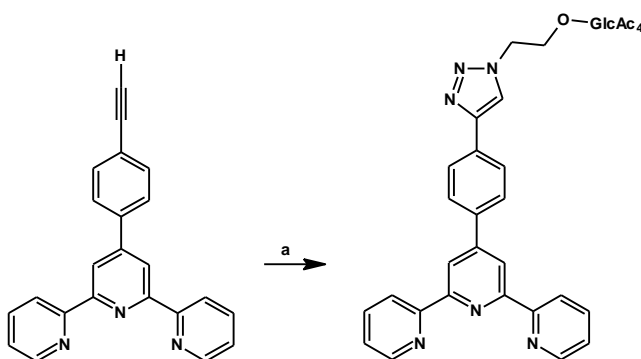
Co więcej, przedstawili oni również dwuetapową metodę syntezy pochodnych 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyny zawierających motyw 1,2,3-triazolowy podstawiony przez 4-bromofenyl, 10-bromoantracen-9-yl oraz 2,2':6',2''-terpirydyn-4'-yl



Schemat 16. Synteza 4'-(1,2,3-triazol-4-yl)fenylo-2,2':6',2''-terpirydyn. *Reagenty i warunki reakcji:* a) 1 etap: CuSO_4 , NaN_3 , MeOH, temp. pok., 20 h; 2 etap: CuI, askorbinian sodu, MeOH, MW, 1 h, 80°C .

Warto również nadmienić, że w literaturze brak jakichkolwiek informacji o właściwościach i zastosowaniach wyżej przedstawionych związków.

Kilka lat później A. Prokop i współpracownicy opublikowali pracę, w której przedstawili syntezę pochodnej 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyny zawierającej motyw 1,2,3-triazolowy podstawiony przez pochodną cukrową, tj. 2,3,4,6-tetra-O-acetylo-1-tio- β -D-glukopiranozę, która z kolei została użyta w syntezie związku koordynacyjnego irydu(III), który jest badany pod kątem aktywności przeciwnowotworowej i antyproliferacyjnej w komórkach chłoniaka, gruczolakoraka i białaczce [52].

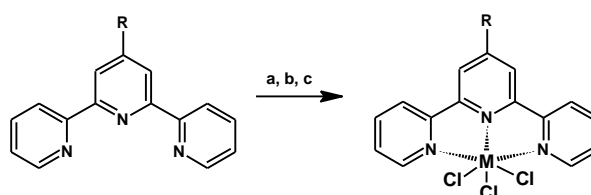


Schemat 17. Synteza monopodstawionego pirenu grupą pirazolyłową. *Reagenty i warunki reakcji:* a) CuBr, N,N,N,N,N''-pentametylodietylenotriamina (PMDETA), THF, temp. pok., 72 h.

Co ważne, w literaturze opisywane są związki koordynacyjne pochodnych terpirydyny wykazujące aktywność biologiczną, zawierające jony metali takich jak np. platyna [53], ruten [54], wanad [55], pallad [56], miedź [57], żelazo [58], podczas gdy

stan wiedzy na temat aktywności wolnych ligandów terpirydynowych jest stosunkowo niewielki [59].

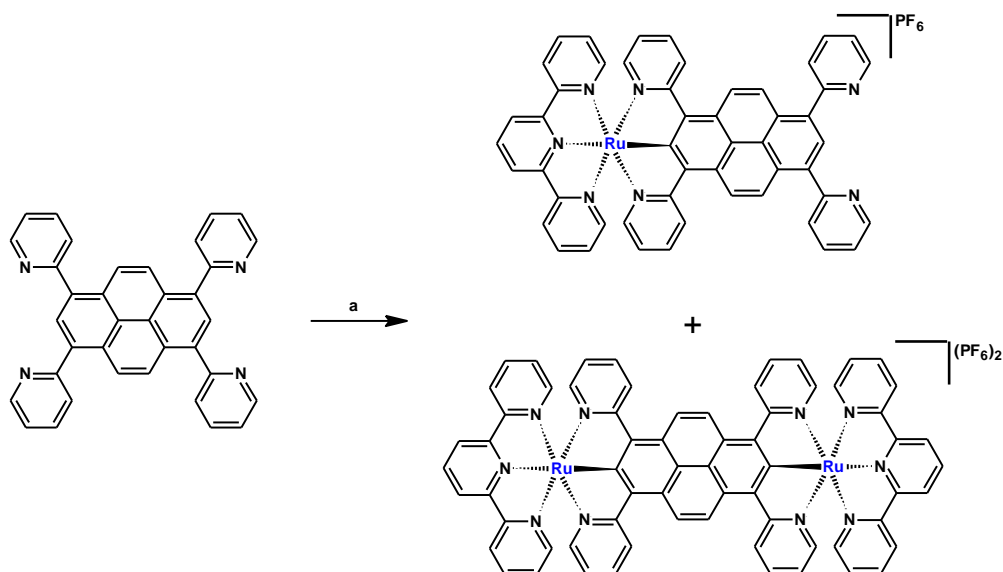
Z punktu widzenia niniejszej dysertacji koniecznym jest otrzymanie związków koordynacyjnych typu [(TPY)MCl₃], które to w kolejnych etapach zostaną wykorzystane w syntezie docelowych związków koordynacyjnych rutenu, osmu oraz irydu. W tym zakresie w literaturze można znaleźć wiele informacji na temat syntezy związków koordynacyjnych terpirydyny i jej pochodnych z rutenem [60], osmem [61] oraz irydem [62].



Schemat 18. Synteza związków koordynacyjnych typu [(TPY)MCl₃]. *Reagenty i warunki reakcji:* a) RuCl₃•3H₂O, etanol, temp. wrzenia; b) (NH₄)₂OsCl₆, DMF, temp. wrzenia; c) IrCl₃•3H₂O, glikol etylenowy, 160°C.

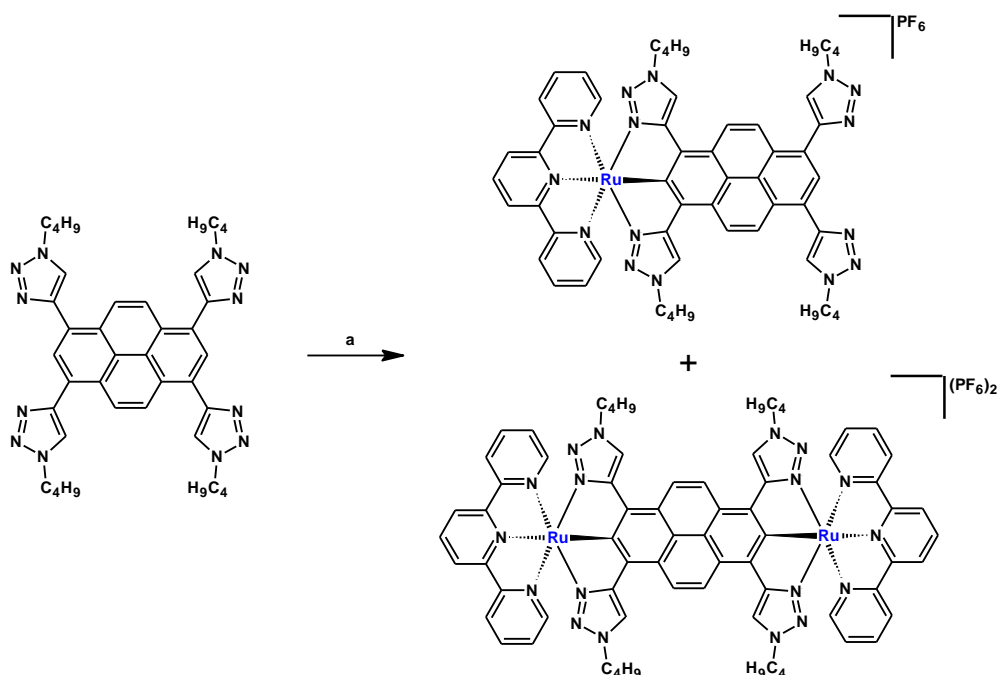
2.3. Związki koordynacyjne typu [(NNN)M(NCN-piren-NCN)M(NNN)]ⁿ oraz [(NNN)M(NCN-piren-NCN)]^m

Od roku 2010, kiedy to opublikowana została pierwsza praca C.-J. Yao i współpracowników z zakresu związków koordynacyjnych zawierających w swojej strukturze ligand mostkujący będący pochodną pirenu, zainteresowanie tego typu układami zyskało na znaczeniu [1]. Znane są tylko dwa rodzaje NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych, tj. zawierający podstawniki pirydynylowe (Schemat 19) oraz 1-butylo-1,2,3-triazol-4-yłowe (Schemat 20) (opisane w podrozdziale 2.1.1). Wszystkie dotychczas opublikowane związki koordynacyjne tego typu zawierają jako metal jedynie ruten, a wśród nich można wyróżnić dwa związki jednordzeniowe oraz osiem związków dwurdzeniowych [1–5].



Schemat 19. Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) etap 1: [(TPY)RuCl₃], AgOTf, aceton, 65°C, 3 h; etap 2: DMF, *t*-BuOH, 50 W, 30 min..

Związki koordynacyjne rutenu otrzymywane są w wyniku dwuetapowej syntezy, gdzie pierwszy etap polega na reakcji związku koordynacyjnego typu [(TPY)RuCl₃] z triflanem srebra (AgOTf) we wrzącym acetonie, co skutkuje otrzymaniem związku pośredniego zawierającego labilną grupę –OTf. W kolejnym kroku po odsączeniu osadu chlorku srebra, otrzymany produkt pośredni poddaje się reakcji z NCN-cyklometalującym ligandem pirenowym w mieszaninie *N,N*-dimetyloformamidu oraz *tert*-butanolu (1:1, v:v). Reakcje przeprowadza się na dwa sposoby, pierwszy polega na ogrzewaniu układu reakcyjnego w reaktorze mikrofalowym przez 30 minut (50 - 375 W), drugi wykorzystuje konwencjonalny sposób ogrzewania w łaźni o temperaturze 130°C w czasie od 16 do 48 godzin. Po zadany czasie odparowuje się rozpuszczalnik, a powstały osad rozpuszcza w niewielkiej ilości metanolu i dodaje heksafluorofosforanu potasu, a uzyskany osad przesącza się i przemywa wodą oraz eterem dietylowym. Surowy produkt oczyszcza się za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym z eluentem: CH₃CN/KNO₃_{aq}/H₂O, 100/1/5, a następnie docelowe produkty uzyskuje się w wyniku wymiany jonowej.



Schemat 20. Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) etap 1: [(TPY)RuCl₃], AgOTf, aceton, 65°C, 3 h; etap 2: DMF, *t*-BuOH, temp. wrzenia, 16 h.

W innych przypadkach, jednojądrowe związki koordynacyjne rutenu traktowane są jako produkty uboczne. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, iż związki dwujądrowe są zdecydowanie bardziej interesujące ze względu na oddziaływania pomiędzy centrami metalicznymi związane z przeniesieniem ładunku od metalu do metalu (MMCT) [63,64]. W zakresie dwujądrowych związków koordynacyjnych rutenu zbadany został wpływ ligandów terminalnych na właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne.

2.3.1. Właściwości związków koordynacyjnych rutenu

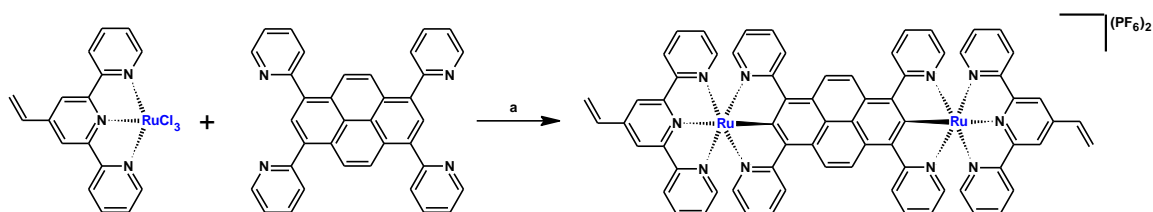
Pod względem właściwości optycznych, dwujądrowe związki koordynacyjne rutenu charakteryzują się szerokim zakresem absorpcji do ok. 850 nm w odróżnieniu od związków jednojądrowych, które absorbują z mniejszą intensywnością (efekt hipochromowy) w zakresie do 700-750 nm. Pasma absorpcji o najniższej energii przypisywane są przeniesieniu ładunku od metalu do liganda (MLCT), podczas gdy reszta pasm ma charakter przejść wewnątrzcząsteczkowych (IL).

W zakresie badań elektrochemicznych określone są oddziaływania pomiędzy centrami metalicznymi. W voltamperometrii cyklicznej (CV) związków dwujądrowych rutenu obserwowane są dwie pary pików utleniania-redukcji, co świadczy o istnieniu sprzężenia pomiędzy centrami koordynacji. Różnicowa pulsowa voltamperometria (DPV)

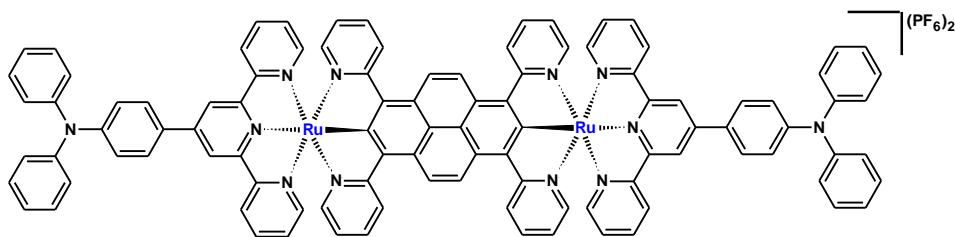
wykazuje również duży potencjał pomiędzy dwoma pikami utleniania na metalu. Potwierdza to obecność sprzężenia elektronowego pomiędzy dwoma atomami rutenu poprzez ligand mostkujący będący pochodną pirenu. Warto podkreślić, że związki koordynacyjne z ligandem mostkującym typu [NCN-NCN] wykazują znacznie silniejsze sprzężenie elektronowe w odniesieniu do ligandów mostkujących typu [NNN-NNN] lub [NNC-NNC] [65].

Co więcej, dwujądrowe związki koordynacyjne utleniano również chemicznie za pomocą roztworu bromu lub azotan(V) cerowo-amonowego, a zachodzące zmiany monitorowano za pomocą spektrofotometrii UV/Vis/NIR. Wytworzone w ten sposób układy o mieszanym stopniu utlenienia („mixed valance”) powodowały pojawienie się intensywnego pasma na widmie w zakresie NIR, co związane jest z przejściem IVCT (intervalence charge transfer). Zaobserwowano również pojawienie się intensywnego pasma w zakresie Vis, które można przypisać przeniesieniu ładunku od liganda do metalu (LMCT).

Wyniki badań w zakresie elektrochemii i optyki mogą wskazywać, że związki takiego typu znajdują potencjalne zastosowanie przy produkcji materiałów dedykowanych przechowywaniu danych [66], kamuflażowi lotniczemu [67], jak i drutów molekularnych [68] oraz materiałów elektrochromowych [69]. Dlatego też, w kolejnych latach ten sam zespół badawczy pod kierownictwem Prof. Yu-Wu Zhonga, kontynuował badania nad właściwościami i potencjalnymi zastosowaniami dwujądrowych związków koordynacyjnych rutenu (Schemat 21 oraz Schemat 22) [3,4].



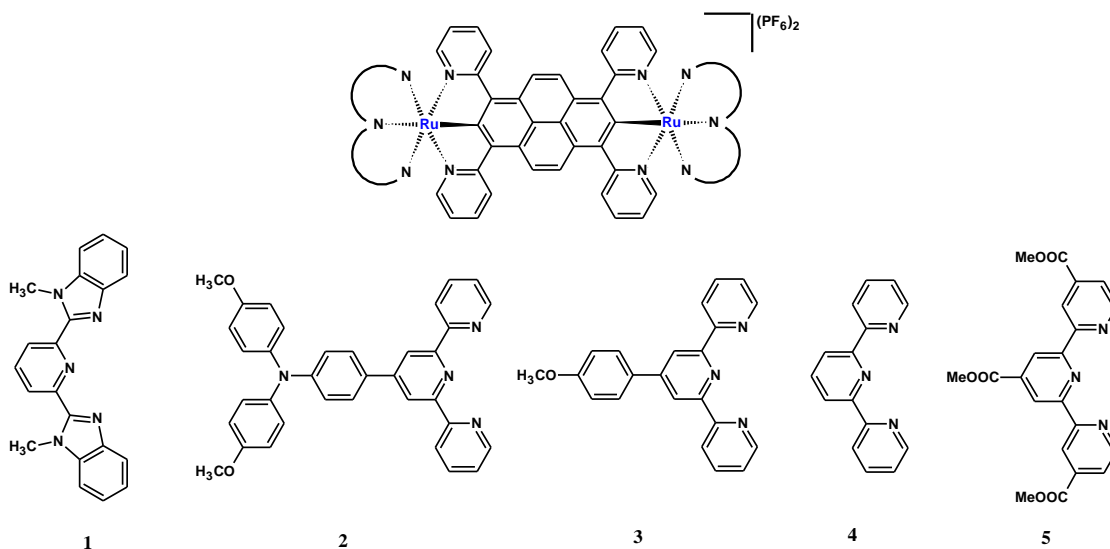
Schemat 21. Dwurdzeniowy związek koordynacyjny rutenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) etap 1: [(TPY)RuCl₃], AgOTf, aceton, 65°C, 5 h; etap 2: DMF, *t*-BuOH, 375 W, 30 min..



Schemat 22. Dwurdzeniowy związek koordynacyjny rutenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) *etap 1:* [(TPY)RuCl₃], AgOTf, aceton, 65°C, 3 h; *etap 2:* DMF, *t*-BuOH, 375 W, 30 min..

Struktury otrzymanych związków koordynacyjnych zaprojektowano w taki sposób, aby możliwa była ich elektropolimeryzacja, której efektem było jednoczesne tworzenie się warstw polimerowych i ich osadzanie na ITO. Zastosowanie takiej metody jest kluczowe ze względu na możliwość kontroli grubości warstwy poprzez zmianę parametrów elektrochemicznych. Otrzymane warstwy zbadano pod kątem ich stabilności oraz zmian spektralnych w zakresie UV/Vis/NIR. Określono również odwracalność zachodzących procesów utleniania i redukcji. Kolejny etap badań polegał na pomiarach za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Z otrzymanych danych wynika, że folie metalopolimerowe powiększają okno elektrochromowe o zakres powyżej 2000 nm, a odpowiadające zmiany spektralne zachodzą przy niskich potencjałach, charakteryzują się one również dobrym współczynnikiem kontrastu. Wyniki te świadczą, że związki tego typu są obiecującymi materiałami w produkcji urządzeń elektrochromowych.

Kolejne, a zarazem ostatnie doniesienie literaturowe w zakresie dwujądrowych związków koordynacyjnych rutenu zawierających w swojej strukturze ligand mostkujący będący pochodną pirenu, poświęcone jest zbadaniu różnic we właściwościach w zależności od zastosowanego liganda terminalnego [5]. Autorzy przedstawili pięć związków koordynacyjnych rutenu, (jeden jest tożsamy z pierwszym opublikowanym związkiem tego typu z ligandem terminalnym 2,2':6',2"-terpirydyną), w których zmianie ulegają ligandy terminalne, a co z tym związane charakter elektronowy: bis(*N*-metylobenzimidazolo)pirydyna, 4'-di-(*p*-metoksyfenylo)amino-2,2':6',2"-terpirydyna, 4'-*p*-metoksyfenylo-2,2':6',2"-terpirydyna oraz trimetylo-4,4',4"-trikarboksylano-2,2':6',2"-terpirydyna (Schemat 23).

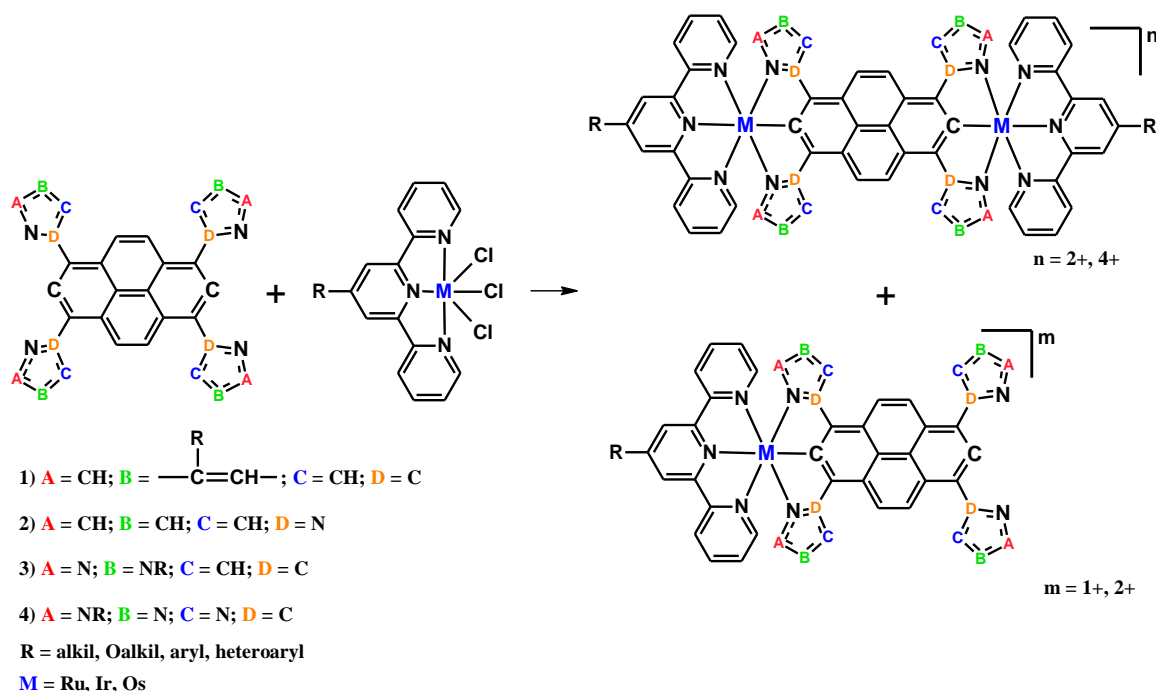


Schemat 23. Dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu.

Wszystkie badane związki pod kątem elektrochemicznym wykazały dwie dobrze wykształcone pary pików utleniania-redukcji, z różnicami potencjałów wzrastającymi zgodnie z charakterem elektronowym ligandów terminalnych tj. od 1 do 5. Na podstawie badań EPR i obliczeń DFT udowodniono, że gęstość spinowa znajduje się na rdzeniu tj. pirenine oraz atomach metalu, podczas gdy udział ligandów terminalnych jest nieznaczący. W wyniku utleniania jednoelektronowego, powstałe związki wykazują intensywną absorpcję w szerokim zakresie między 1000 a 3000 nm, aczkolwiek brak jest znaczących różnic w zachowaniu związków w zależności od liganda terminalnego.

3. Cel i zakres pracy

Niniejsza praca doktorska poświęcona jest badaniom, o charakterze podstawowym, w zakresie syntezy i charakterystyki nowych, podwójnie NCN-cyklometalujących ligandów będących pochodnymi pirenu oraz trójkleszczowych ligandów będących pochodnymi 2,2':6',2"-terpirydyny i jej analogów. Ligandy te w kolejnych etapach badań wykorzystane zostały do otrzymania nowych, odpowiednio zaprojektowanych heteroleptycznych, homometalicznych jedno- i dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu, osmu i irydu (Schemat 24). Tak jak w przypadku ligandów, celem pracy jest charakterystyka otrzymanych związków koordynacyjnych obejmująca zbadanie trwałości termicznej oraz właściwości optycznych. Ponadto, na etapie planowania struktur syntezowanych ligandów i związków koordynacyjnych, jak i analiza ich właściwości były wspomagane technikami obliczeniowymi opartymi o metody DFT (density functional theory) i TD-DFT (time-dependent density functional theory).



Schemat 24. Ogólny schemat otrzymywania heteroleptycznych, homometalicznych jedno- i dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu, osmu i irydu.

Wobec powyższego zakres pracy obejmuje:

- zaprojektowanie i syntezę nowych podwójnie NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych zawierających w pozycjach 1,3,6,8 podstawniki heteroarylowe tj. podstawione pirydyny, 1,2,3-triazole, 1,2,3,4-tetrazole oraz pirazole w oparciu o reakcje sprzęgania, cykloaddycji oraz kondensacji;

- zaprojektowanie i syntezę ligandów NNN-donorowych tj. pochodnych 2,2':6',2"-terpirydyny, 2,6-di(pirazylo)pirydyny oraz 2,6-di(tiazol-2-yl)pirydyny w oparciu o reakcje sprzężania, cykloaddycji oraz kondensacji;
- syntezę odpowiednio zaprojektowanych jedno- i dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu, osmu oraz irydu;
- zbadanie właściwości fotofizycznych wszystkich otrzymanych związków docelowych tj. stabilności termicznej (metoda termogravimetryczna), optycznych czyli absorpcji i fluorescencji (w przypadku ligandów) w zakresie UV/Vis;
- określenie zależności pomiędzy budową chemiczną, a wybranymi właściwościami fotofizycznymi;
- wyłonienie związków o potencjalnym charakterze aplikacyjnym zarówno w obszarze ligandów jak i związków koordynacyjnych i przekazanie ich do współpracujących zespołów badawczych w celu dalszych badań.

Badania przedstawione w ramach niniejszej dysertacji finansowane były przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Diamentowego Grantu nr umowy 0215/DIA/2015/44 „*Binuklearne mono- i bimetaliczne związki kompleksowe mostkowane pochodnymi pirenu - synteza i właściwości*” 2015-2019 oraz Narodowe Centrum Nauki w ramach stypendium doktorskiego w ramach Projektu ETIUDA 6 nr umowy 2018/28/T/ST5/00005 „*NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe oraz ligandy tridentne w syntezie mono- i binuklearnych związków kompleksowych*” 2018-2019. Wszystkie obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu (<http://www.wcss.pl>) w ramach grantu obliczeniowego Nr 18.

4. Część eksperymentalna

4.1. Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych

Odczynnik	Stopień czystości	Producent
aceton	cz. d. a.	Chempur
acetonitryl	cz. d. a.	Chempur
alkohol neopentylowy	cz. d. a.	AcrosOrganics
antron	cz.	POCH
AcOH	cz. d. a.	Chempur
2-acetylopirydyna	98%	Sigma Aldrich
AgOTf	cz. d. a.	AcrosOrganics
askorbinian sodu	99%	Acros Organics
α -bromo-2,3,4,5,6-pentafluorotoluen	97%	Acros Organics
2,2'-bitiofen	98%	Atomole
N-bromosukcynoimid	98%	ABCR
bromek 2,4,6-trifluorobenzylu	97%	ABCR
bromek 2,4-difluorobenzylu	98%	Acros Organics
bis(pinakoliniano)dibor	cz. d. a.	CombiBlocks
bromek decylu	98%	AcrosOrganics
chlerek benzylu	cz.d.a.	POCH
chlerek 2,6-difluorobenzylu	99%	Acros Organics
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	cz. d. a.	Chempur
chlerek metylenu	cz. d. a.	Chempur
chloroform	cz. d. a.	Chempur
4-dietylaminobenzaldehyd	cz. d. a.	Sigma Aldrich
DMF	cz. d. a.	Chempur
DMSO	cz. d. a.	Acros
DME	cz. d. a.	AcrosOrganics
diizopropylamina	99%	ABCR
heksan	cz. d. a.	Chempur
eter dietylowy	cz. d. a.	Chempur
EtOH	cz. d. a.	Chempur
karbazol	96%	Acros Organics
KOH	cz. d. a.	Chempur
KI	cz. d. a.	Chempur
KPF_6	cz. d. a.	AcrosOrganics
KF	cz. d. a.	POCH
K_2CO_3	cz. d. a.	Chempur

KOAc	cz. d. a.	POCH
K ₃ PO ₄ •3H ₂ O	cz. d. a.	XENON Łódź
MeOH	cz. d. a.	Chempur
2-metylobut-3-yn-2-ol	cz. d. a.	Fluca Chemicals
MgSO ₄	cz. d. a.	Chempur
NaH	cz. d. a.	AcrosOrganics
NH ₃ r-r 25%	cz. d. a.	POCH
NaN ₃	99%	Acros Organics
NEt ₃	cz. d. a.	Chempur
octan etylu	cz. d. a.	Chempur
PPh ₃	cz. d. a.	Sigma Aldrich
piren	98%	Acros Organics
pirydyna	cz. d. a.	Chempur
p-bromobenzaldehyd	95%	SigmaAldrich
[PdCl ₂ (dppf)]	cz. d. a.	CombiBlocks
RuCl ₃ •3H ₂ O	cz. d. a.	IMN
TBAI	cz. d. a.	Sigma Aldrich
<i>t</i> -BuOH	cz. d. a.	Sigma Aldrich
THF	cz. d. a.	Chempur
TMSA	cz. d. a.	AcrosOrganics
<i>t</i> -BuOK	cz. d. a.	AcrosOrganics
toluen	cz. d. a.	Chempur
wodorosiarczan tetrabutylamoniowy	98%	Acros Organics

Wszystkie zastosowane odczynniki są handlowo dostępne i zostały użyte bez dalszego oczyszczania. Rozpuszczalniki destylowano zgodnie ze standardowymi metodami i przed użyciem przedmuchiowano argonem. Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze gazu obojętnego (azot lub argon), o ile nie wskazano inaczej. Chromatografię kolumnową wykonywano z zastosowaniem żelu krzemionkowym Merck. Chromatografię cienkowsarstwową (TLC) przeprowadzono z zastosowaniem żelu krzemionkowego naniesionego na płytki aluminiowe (MerckTLCSilicaGel60). Chromatografię wykluczenia wykonywano na kolumnie chromatograficznej wypełnionej pochodną dekstranu (Sephadex LH-20 GE Healthcare).

4.2. Metodyka badawcza

Widma NMR rejestrowano w rozpuszczalnikach deuterowanych za pomocą przyrządu Bruker Advance 400 MHz i 500 MHz (dla ^1H i ^{13}C NMR). Analizy MALDI-HRMS wykonano przy użyciu aparatu MALDI-TOF/TOF, ultrafleXtreme Bruker Daltonics z płytą MALDI 384 MTP Ground Steel. Zakres skanowania 700-3500 m/z, moc lasera 50%, kalibracja peptyd standard II, Bruker, Niemcy. Analizę elementarną przeprowadzono przy zastosowaniu analizatora CHNS/O Perkin Elmer II 2400 w trybie pracy CHN. Próbkę przed pomiarem suszono próżniowo przez 10 godzin (0,2 mbar, 60°C). Analizę spektroskopii masowej wysokiej rozdzielczości (HRMS) przeprowadzono za pomocą spektrometru masowego Waters Synapt G2-S HDMS Q-TOF (Waters Corporation) w Zespole Spektrometrii Mas Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk (część pomiarów) oraz za pomocą spektrometru Orbitrap Elite Hybrid Ion Trap-Orbitrap (Thermo Scientific).

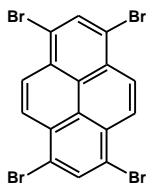
Widma spektroskopii w podczerwieni (FTIR) zarejestrowano za pomocą aparatu Nicolet iS5 w zakresie $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ z zastosowaniem pastylek KBr. Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono za pomocą analizatora termogravimetrycznego Pyris 1 TGA Perkin-Elmer z szybkością ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ w strumieniu azotu ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$). W ramach badań termicznych zbadano 5% oraz 10% ubytek masy próbki, co jest kluczowe w przewidywaniu potencjalnych obszarów zastosowania badanych związków i porównania ich trwałości ze związkami opisanymi w literaturze. Badania skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) przeprowadzono za pomocą przyrządu TA-DSC 2010, w atmosferze azotu z szybkością grzania/chłodzenia $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Struktura krystaliczna i cząsteczkowa związku **C3** opisanego w podrozdziale 5.2.5 została wyznaczona w oparciu o rentgenowską analizę strukturalną. Obraz dyfrakcyjny monokryształu związku zarejestrowano przy użyciu czteroosiowego dyfraktometru monokrystalicznego Rigaku XtaLAB Synergy-S, w którym wykorzystano promieniowanie miedziowe linii K_α (CuK_α) o długości $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ z zastosowaniem detektora CCD i refleksyjnego monochromatyzatora grafitowego. Pomiary wykonano w temperaturze $200.00(10) \text{ K}$. Poprawki, na czynnik Lorentza (polaryzacyjny) oraz na absorpcję uwzględniono stosując algorytm SCALE3 ABSPACK [70]. Wstępny model struktury uzyskano wykorzystując metodę bezpośrednią. Położenie wszystkich niewodorowych atomów udokładniano przy zastosowaniu pełnomacierzowej metody najmniejszych kwadratów opartej na F^2 . Natomiast atomy wodoru udokładniano jako

„jeżdżące” (riding atom/model), traktując ich przesunięcie w ten sam sposób co przesunięcie atomów, z którymi są związane. Temperaturowe czynniki izotropowe atomów wodoru określono jako 1,2-ekwiwalentnych czynników temperaturowych atomów związanych z danymi atomami wodoru ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}$). W obliczeniach wykorzystano programy Olex2 [71], SHELXS i SHELXL [72]. Dane krystalograficzne, wybrane długości wiązań, miary kątów oraz parametry geometryczne zestawiono w Materiałach Dodatkowych.

Widma UV/Vis rejestrowano przy użyciu spektrofotometru Perkin-Elmer Lambda Bio 40 UV/Vis w temperaturze pokojowej w rozpuszczalnikach do spektroskopii w kuwecie kwarcowej 1,0 cm. Widma fotoluminescencji (PL) mierzono za pomocą spektrometru Varian Carry Eclipse. Pomiary wydajności kwantowej (Φ) zostały wykonane przy użyciu sfery całkującej Avantes AvaSphere-80 spektrofotometrem FLS-980 (Edinburgh Instruments). Wydajności kwantowe określono metodą bezwzględną, stosując falę wzbudzenia o najintensywniejszej luminescencji.

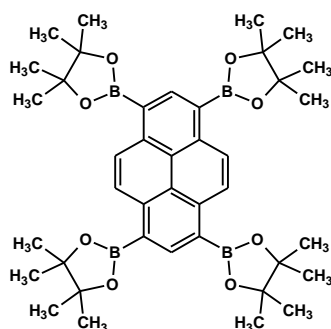
Pomiary elektrochemiczne wykonano za pomocą potencjostatu PARSTAT 2273 - model galwanostatyczny, a otrzymane wyniki analizowano za pomocą programu PAR (Princeton Applied Research). Pomiary wykonano w naczyniu z trzema elektrodami, a objętość próbki wynosiła 2,0 ml. Jako elektrodę roboczą użyto Pt (pole powierzchni równe 13,0 mm², drut Ag jako elektroda pseudoreferencyjna) Potencjał odniesiono do potencjału redoks ferrocenu (Fc/Fc^+). Pomiary wykonywano przy umiarkowanej prędkości skanowania równej 0,100 V/s.

4.3. Synteza 1,3,6,8-tetrabromopirenu



W trójzycznej kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml umieszczono piren (10 g, 49,4 mmol) i nitrobenzen (200 ml) a następnie dodano kroplami brom (11,2 ml, 218 mmol). Mieszaninę ogrzewano w 120°C przez 16 godzin. Po tym czasie układ ochłodzono do temperatury pokojowej, a osad przesączono i przemyto eterem dietylowym. Otrzymano jasnozielone ciało stałe, które ze względu na małą rozpuszczalność zastosowano w kolejnych reakcjach bez scharakteryzowania (25,10 g, wydajność 98%).

4.4. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)pirenu [73]

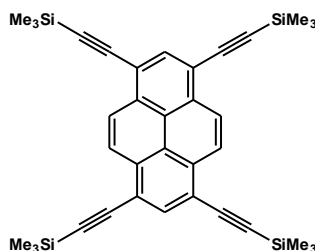


W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml umieszczono 1,3,6,8-tetrabromopiren (2,47 g, 4,79 mmol), bis(pinakoliniano)dibor (6,16 g, 23,9 mmol), KOAc (4,72 g, 48,08 mmol), [PdCl₂(dppf)] (0,567 g, 0,77 mmol) i toluen (25 ml). Mieszaninę nasycono argonem, a następnie ogrzewano w 90°C i mieszano przez 24 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę ekstrahowano dichlorometanem (3 × 50 ml) i wodą (3 × 50 ml). Połączone warstwy organiczne przemyto solanką (50 ml), suszono bezwodnym MgSO₄ i przesączono. Przesącz rozpuszczono w DCM, następnie dodano heksan i odparowano DCM. Pozostałość przesączono. Do przesączu dodano eter dietylowy, który schładzano przez 15 minut i ponownie filtrowano. Rozpuszczalnik odparowano i otrzymano brązową substancję stałą (2,54 g, wydajność 75%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9,16 (s, 4H), 8,99 (s, 2H), 1,50 (s, 48H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141,32, 137,98, 129,41, 128,32, 123,98, 83,81, 25,09.

4.5. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(trimetylosililoetynylo)pirenu[74]



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 150 ml umieszczono tetrahydrofuran (50 ml) i diizopropylaminę (30 ml). Roztwór nasycono argonem, a następnie dodano 1,3,6,8-tetrabromopiren (2,00 g, 3,86 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (0,578 g, 0,50 mmol), CuI (0,095 g, 0,50 mmol) i trimetylosililoacetylen (2,46 ml, 17,37 mmol). Mieszano i ogrzewano w temperaturze 76°C przez 16 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej odparowano lotne frakcje. Surowy produkt rozpuszczono

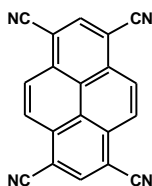
w dichlorometanie i oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, heksan). Otrzymano produkt w postaci pomarańczowo-czerwonego ciała stałego (1,63 g, wydajność 72%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,37 (s, 4H), 8,22 (s, 2H), 0,45 (s, 36H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 134,52, 131,80, 126,77, 123,08, 118,51, 103,13, 101,26, 0,35.

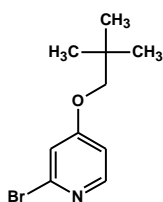
HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Si}_4$ [MH^+] 586,2359, eksperymentalne 586,2364.

4.6. Synteza 1,3,6,8-tetracyjanopirenu



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono 1,3,6,8-tetrabromopiren (2,00 g, 3,88 mmol), CuCN (1,736 g, 19,4 mmol) i N-metylo-2-pirolidon (30 ml). Mieszano i ogrzewano w 180°C przez 48 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodano wodny roztwór amoniaku a powstały osad przesączono i przemyto eterem dietylowym. Produkt otrzymano jako brązowe ciało stałe (1,12 g, wydajność 97%). Ze względu na niską rozpuszczalność otrzymany produkt użyto w kolejnych reakcjach bez scharakteryzowania.

4.7. Synteza 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny



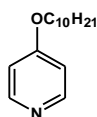
W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono wodorek sodu (0,97 g, 24,04 mmol) - 60% dyspersja w oleju mineralnym, a następnie dodano DMF (20 ml). Mieszano w atmosferze argonu przez 30 minut, a następnie dodano kroplami roztwór 2,2-dimetylopropanolu (1,81 ml, 16,83 mmol) w DMF (10 ml). Ogrzewano w temperaturze 35°C przez 2 godziny, a następnie wkroplono roztwór 2-bromo-4-nitropirydyny (2,50 g, 12,02 mmol) w DMF (10 ml). Mieszano w 50°C przez 4 godziny, a następnie w temperaturze pokojowej przez 16 godzin. Mieszanie reakcyjną ekstrahowano chloroformem (3×50 ml) i wodą (3×50 ml). Warstwy organiczne

połączono, suszono za pomocą bezwodnego MgSO_4 i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, chloroform). Otrzymano produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego (2,61 g, wydajność 89%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,14 (d, $J = 5,8$ Hz, 1H), 6,99 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H), 6,77 (dd, $J = 5,8, 2,3$ Hz, 1H), 3,62 (s, 2H), 1,02 (s, 9H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 166,77, 150,68, 143,10, 113,84, 110,65, 78,28, 31,93, 26,54.

4.8. Synteza 4-decyloksypirydyny

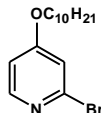


W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono chlorowodorek 4-decyloksypirydyny (4,00 g, 14,72 mmol) i wodę (25 ml). Następnie dodano 10% roztwór wodny NaOH (15 ml) i mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano heksanem (3×50 ml) i wodą (3×50 ml). Warstwy organiczne połączono, suszono za pomocą bezwodnego MgSO_4 , przesączono i odparowano lotne frakcje. Otrzymano produkt w postaci jasnej cieczy (2,60 g, wydajność 75%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,23 (dd, $J = 4,9, 1,5$ Hz, 2H), 6,61 (dd, $J = 4,9, 1,5$ Hz, 2H), 3,81 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 1,68 – 1,56 (m, 2H), 1,35 – 1,24 (m, 2H), 1,14 (d, $J = 11,2$ Hz, 14H), 0,73 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 164,85, 150,74, 110,01, 67,62, 31,69, 29,34, 29,12, 29,11, 28,69, 25,72, 22,46, 13,86.

4.9. Synteza 2-bromo-4-decyloksypirydyny



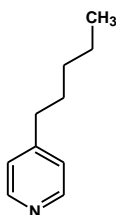
W trójzszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml umieszczono 2-(dimetyloamino)etanol (1,71 ml, 17,00 mmol) i heksan (20 ml). Mieszaninę schłodzono do -5°C i wkroplono n-butylohit 1,6 M (21,25 ml, 34,00 mmol) a następnie mieszano przez 30 minut, po czym dodano 4-decyloksypirydynę (2,00 g, 8,50 mmol). Kolbę ochłodzono do -78°C przy użyciu łaźni aceton/suchy lód. Roztwór tetrabromometanu (7,05 g,

21,25 mmol) w heksanie (40 ml) dodano kroplami w czasie 20 minut. Łażnię chłodzącą usunięto i po osiągnięciu przez mieszaninę 0°C dodano wodę (40 ml). Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano DCM (2 × 50 ml), eterem dietylowym (2 × 50 ml) i wodą (2 × 50 ml). Połączone warstwy organiczne suszono za pomocą bezwodnego MgSO₄, odsączono i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, octan etylu). Otrzymano produkt w postaci brązowego oleju (1,28 g, wydajność 48%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,11 (d, *J* = 5,8 Hz, 1H), 6,95 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H), 6,73 (dd, *J* = 5,8, 2,2 Hz, 1H), 3,96 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H), 1,85 – 1,69 (m, 2H), 1,40 (dd, *J* = 15,0, 7,0 Hz, 2H), 1,25 (s, 14H), 0,86 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 166,37, 150,52, 142,95, 113,66, 110,47, 68,56, 31,86, 29,49, 29,27, 29,23, 28,73, 25,82, 25,77, 22,65, 14,07.

4.10. Synteza 4-pentylopirydyny [75]

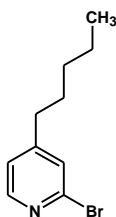


W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml umieszczono 4-metylopirydynę (5,4 ml, 55,01 mmol) i THF (25 ml). Mieszaninę schłodzono do –78°C przy użyciu łażni aceton/suchy lód i wkroplono n-butylohit 1,6 M (39,5 ml, 63,26 mmol). Następnie usunięto łażnię chłodzącą, a mieszaninę ogrzano do 45°C i mieszano przez 2 godziny. Następnie dodano THF (25 ml) i ochłodzono do 0°C. W tym czasie roztwór 1-bromobutanu (6,53 ml, 60,51 mmol) w THF (10 ml) ochłodzono do –78°C przy użyciu łażni aceton/suchy lód i dodano kroplami do mieszaniny reakcyjnej. Mieszano przez noc, a następnie dodano wodę (3 ml) i odparowano lotne frakcje. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, heksan:octan etylu (3:2)). Otrzymano produkt w postaci brązowego oleju (4,93 g, wydajność 60%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,38 (dd, *J* = 4,5, 1,5 Hz, 2H), 7,00 (d, *J* = 6,0 Hz, 2H), 2,52 – 2,45 (m, 2H), 1,58 – 1,47 (m, 2H), 1,30 – 1,16 (m, 4H), 0,80 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 151,67, 149,50, 123,81, 35,12, 31,26, 29,88, 22,35, 13,86.

4.11. Synteza 2-bromo-4-pentylopirydyny [76]



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml umieszczono 2-(dimetyloamino)etanol (3,06 ml, 30,42 mmol) i heksan (40 ml). Mieszaninę schłodzono do -5°C i wkroplono n-butylohit 1,6 M (38,03 ml, 60,84 mmol). Mieszano przez 30 minut, a następnie dodano 4-pentylopirydynę (2,27 g, 15,21 mmol). Kolbę ochłodzono do -78°C przy użyciu łaźni aceton/suchy lód. Roztwór tetrabromometanu (12,61 g, 38,03 mmol) w heksanie (80 ml) dodano kroplami w czasie 20 minut. Łażnię chłodzącą usunięto i po osiągnięciu przez mieszaninę 0°C dodano wodę (80 ml). Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano DCM (2×50 ml), eterem dietylowym (2×50 ml) i wodą (2×50 ml). Połączone warstwy organiczne suszono za pomocą bezwodnego MgSO_4 , odsączono i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, heksan:octan etylu (3:2)). Otrzymano produkt w postaci brązowego oleju (0,93 g, wydajność 27%).

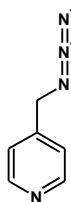
^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 8,23 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H), 7,43 (d, $J = 0,5$ Hz, 1H), 7,24 (dd, $J = 5,0, 1,4$ Hz, 1H), 2,66 – 2,58 (m, 2H), 1,67 – 1,56 (m, 2H), 1,38 – 1,24 (m, 4H), 0,91 – 0,82 (m, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, Aceton) δ 156,26, 150,79, 142,90, 128,71, 124,32, 35,26, 32,04, 30,66, 23,06, 14,28.

4.12. Synteza azydków [77]

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono bromek benzylu (2,38 ml, 20,00 mmol), benzen (8 ml) i roztwór azydku sodu (3,25 g, 50,00 mmol) w wodzie (8 ml). Mieszaninę nasycono argonem i dodano wodorosiarczan tetrabutylamoniowy (0,679 g, 2,00 mmol) a następnie ogrzewano w 80°C i mieszano przez 24 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę ekstrahowano benzenem. Warstwę wodną usunięto a warstwę organiczną przemyto wodą (3×50 ml), suszono za pomocą bezwodnego MgSO_4 i odparowano rozpuszczalnik.

- azydek benzylu

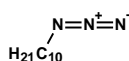


produkt otrzymano w postaci bezbarwnego oleju (2,31 g, wydajność 97%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7,49 – 7,34 (m, 5H), 4,37 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 135,45, 128,86, 128,32, 128,24, 54,80.

- azydek decylu

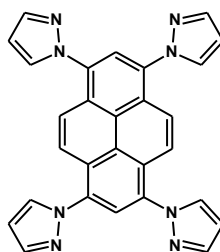


produkt otrzymano w postaci bezbarwnego oleju (3,22 g, wydajność 95%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3,24 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 1,66 – 1,53 (m, 2H), 1,44 – 1,18 (m, 14H), 0,88 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 51,60, 32,01, 29,63, 29,62, 29,42, 29,29, 28,98, 26,85, 22,79, 14,17.

4.13. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(1H-pirazol-1-ylo)pirenu

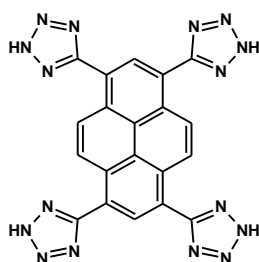


W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml umieszczono 1,3,6,8-tetrabromopirenu (0,520 g, 1 mmol), pirazol (0,380 g, 5,6 mmol), CuI (0,152 g, 0,8 mmol) i Cs_2CO_3 (2,610 g, 8,0 mmol) a następnie dodano DMF (6 ml) i mieszaninę nasycono argonem przez 25 minut. Otrzymany układ ogrzewano w 120°C i mieszano przez 40 godzin. Po tym czasie otrzymany osad przesączono i przemyto heksanem oraz eterem dietylowym. Produkt otrzymano w postaci szarego ciała stałego (0,433 g, wydajność 92%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 8,52 (s, 4H), 8,37 (s, 2H), 8,33 (s, 4H), 7,99 (s, 4H), 6,74 (s, 4H).

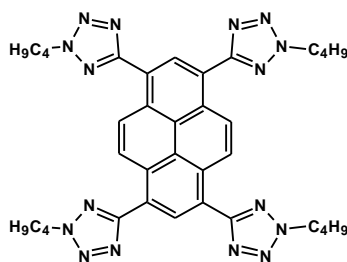
HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_8$ $[\text{MH}^+]$ 467,1727, eksperymentalne 467,1727.

4.14. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(2H-tetrazol-5-yl)pirenu



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono 1,3,6,8-tetracyjanopiren (0,412 g, 1,36 mmol), NaN_3 (3,54 g, 54,4 mmol) i NH_4Cl (2,91 g, 54,4 mmol) a następnie dodano DMF (60 ml). Mieszaninę ogrzewano w 120°C i mieszano przez 10 godzin. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, odsączono ciało stałe i przemyto je DMF. Przesącz zawierający produkt zateżono pod próżnią i zastosowano do kolejnej reakcji bez scharakteryzowania.

4.15. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(2-butyl-2H-tetrazol-5-yl)pirenu



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono 1,3,6,8-tetrakis(2H-tetrazol-5-yl)piren (0,645 g, 1,36 mmol), bromek butylu (0,757 ml), K_2CO_3 (1,122 g, 8,12 mmol) oraz dodano DMF (50 ml). Mieszaninę ogrzewano w 70°C i mieszano przez 16 godzin. Po zadanym czasie odparowano rozpuszczalnik, dodano wody i odsączono. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, DCM:octan etylu 9:1 v/v). Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (0,190 g, wydajność 20%).

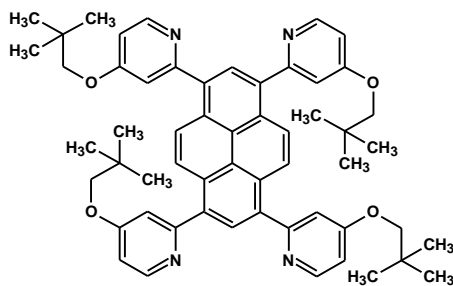
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9,55 (s, 2H), 9,50 (s, 4H), 4,84 (t, $J = 7,2$ Hz, 8H), 2,24 – 2,14 (m, 8H), 1,52 (dq, $J = 14,8, 7,4$ Hz, 8H), 1,06 (t, $J = 7,4$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 165,2, 129,9, 129,6, 127,3, 125,5, 122,6, 53,3, 31,5, 19,9, 13,6.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_{16}$ [MH^+] 699,3851, eksperymentalne 699,3849.

4.16. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(4-podstawionych-2-pirydynylo)pirenów

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono 1,3,6,8-tetrakis(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)piren (1,32 g, 1,87 mmol), 2-bromo-4-podstawioną pirydynę (8,30 mmol), trójwodny fosforan potasu (6,33 g, 23,76 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (0,350 g, 0,30 mmol) i 12 ml mieszaniny DME/H₂O (3:1 v/v). Mieszaninę nasycono argonem, ogrzewano w 105°C i mieszano przez 48 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę poreakcyjną ekstrahowano chloroformem (3 × 50 ml) i wodą (3 × 50 ml). Połączone warstwy organiczne suszono za pomocą bezwodnego MgSO₄, odsączono i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, DCM:octan etylu (2:1 v/v)).

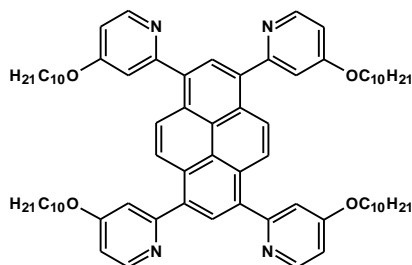


Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (994 mg, wydajność 62%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,63 (d, *J* = 5,4 Hz, 4H), 8,43 (s, 4H), 8,32 (s, 2H), 7,30 (s, 4H), 6,91 (d, *J* = 3,6 Hz, 4H), 3,73 (s, 8H), 1,06 (s, 36H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 165,94, 160,96, 150,78, 136,12, 129,22, 128,91, 126,02, 125,95, 112,37, 109,23, 77,98, 31,97, 26,65.

HRMS (ESI): obliczone dla C₅₆H₆₃N₄O₄ [MH⁺] 855,4849, eksperymentalne 855,4835.

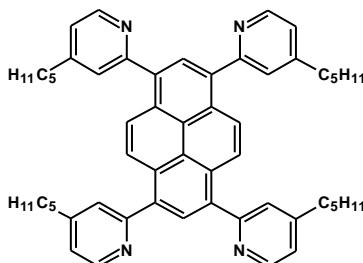


Otrzymano produkt w postaci żółtego oleju (510 mg, wydajność 24%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,61 (d, *J* = 5,7 Hz, 4H), 8,43 (s, 4H), 8,33 (s, 2H), 7,28 (d, *J* = 1,8 Hz, 4H), 6,86 (dd, *J* = 5,6, 2,1 Hz, 4H), 4,06 (t, *J* = 6,3 Hz, 8H), 1,87 – 1,74 (m, 8H), 1,50 – 1,39 (m, 8H), 1,25 (s, 46H), 0,84 (d, *J* = 7,0 Hz, 14H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 165,50, 160,85, 150,74, 136,03, 129,22, 128,82, 125,96, 125,85, 112,25, 109,05, 68,22, 31,89, 29,55, 29,54, 29,35, 29,31, 28,99, 25,97, 22,68, 14,11.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{76}\text{H}_{103}\text{N}_4\text{O}_4$ [MH^+] 1135,7997, eksperymentalne 1135,7979.



Otrzymano produkt w postaci ciemnożółtego oleju (725 mg, wydajność 49%).

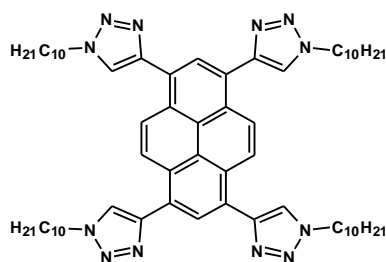
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,72 (d, $J = 5,1$ Hz, 4H), 8,41 (s, 4H), 8,36 (s, 2H), 7,63 (s, 4H), 7,19 (d, $J = 4,9$ Hz, 4H), 2,78 – 2,66 (m, 8H), 1,79 – 1,64 (m, 12H), 1,46 – 1,29 (m, 12H), 0,98 – 0,82 (m, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 159,25, 152,34, 149,68, 136,23, 129,63, 128,90, 126,37, 126,19, 125,91, 122,45, 35,55, 31,60, 30,33, 22,60, 14,13.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{56}\text{H}_{63}\text{N}_4$ [MH^+] 791,5053, eksperymentalne 791,5051.

4.17. Synteza 1,3,6,8-tetrakis(1-podstawionych-1,2,3-triazol-4-ylo)pirenów

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono 1,3,6,8-tetrakis(trimetylosililoetynylo)piren (0,10 g, 0,17 mmol), podstawiony azydek (0,82 mmol), alkohol *tert*-butylowy (7 ml) i wodę (7 ml). Mieszaninę nasycono argonem, a następnie dodano KF (0,048 g, 0,82 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,205 g, 0,82 mmol), askorbinian sodu (0,162 g, 0,82 mmol) i pirydynę (0,5 ml). Mieszano w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Następnie dodano DCM (20 ml) i 5% roztwór amoniaku (15 ml) i mieszano przez 30 minut. Mieszaninę ekstrahowano wodą (50 ml) i DCM (2 × 50 ml). Połączone warstwy organiczne suszono bezwodnym MgSO_4 , odsączono i odparowano lotne frakcje. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, DCM, octan etylu).

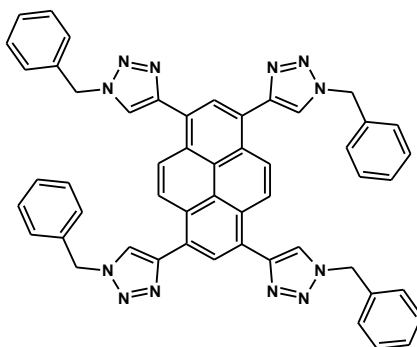


Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (151 mg, wydajność 86%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,71 (s, 4H), 8,54 (s, 2H), 8,02 (s, 4H), 4,52 (t, *J* = 7,3 Hz, 8H), 2,13 – 1,98 (m, 8H), 1,41 (t, *J* = 16,7 Hz, 20H), 1,27 (s, 36H), 0,87 (t, *J* = 6,8 Hz, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 147,11, 128,71, 128,60, 126,06, 125,83, 125,77, 123,27, 50,76, 32,00, 30,59, 29,65, 29,56, 29,41, 29,21, 26,78, 22,80, 14,23.

HRMS (ESI): obliczone dla C₅₆H₆₃N₄ [MH⁺] 1031,7803, eksperymentalne 1031,7817.



Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (81 mg, wydajność 57%).

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8,95 (s, 4H), 8,93 (s, 4H), 8,62 (s, 2H), 7,45 (dd, *J* = 18,9, 7,3 Hz, 16H), 7,38 (d, *J* = 6,8 Hz, 4H), 5,78 (s, 8H).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 146,01, 136,06, 128,94, 128,32, 128,12, 127,51, 125,80, 125,73, 125,43, 125,20, 53,26.

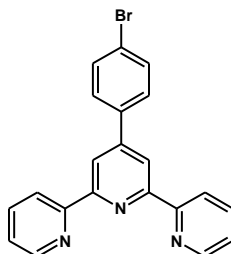
HRMS (ESI): obliczone dla C₅₂H₃₈N₁₂Na [M+Na] 853,3240, eksperymentalne 853,3235.

4.18. Synteza 4'-(4-podstawionychfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyn i analogów

W kolbie stożkowej o pojemności 1200 ml umieszczono odpowiedni aldehyd (108,1 mmol), 2-acetylopirydynę (24,25 ml, 216,2 mmol) lub 2-acetylotiazol (22,41 ml, 216,2 mmol) lub 2-acetylopirazyne (26,40 g, 216,2 mmol), etanol (680 ml) i mieszano przez 5 minut. Następnie dodano wodorotlenek potasu (24,26 g, 432,4 mmol) i stężony roztwór amoniaku (320 ml). Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej

przez 24 godziny. Odsączono wytrącony osad i przemyto wodą (50 ml) i etanolem (2 × 50 ml) oraz eterem dietylowym (50 ml).

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

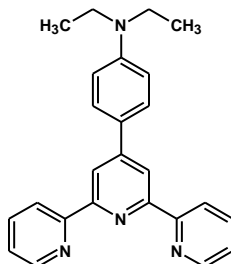


Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego (17,63 g, wydajność 42%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,74 – 8,71 (m, 2H), 8,70 (s, 2H), 8,66 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,88 (td, $J = 7,8, 1,8$ Hz, 2H), 7,80 – 7,74 (m, 2H), 7,66 – 7,61 (m, 2H), 7,35 (ddd, $J = 7,4, 4,8, 1,1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,25, 156,21, 149,29, 149,21, 137,58, 137,05, 132,25, 129,04, 124,07, 123,62, 121,53, 118,71.

- 4'-(4-N,N-dietylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna

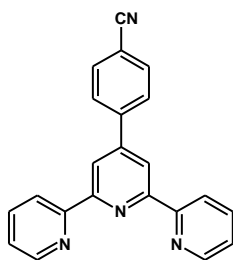


Otrzymano produkt w postaci ciemnozielonego ciała stałego (13,98 g, wydajność 34%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,73 (dd, $J = 4,8, 0,8$ Hz, 2H), 8,71 (s, 2H), 8,66 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,86 (ddd, $J = 9,6, 5,2, 2,4$ Hz, 4H), 7,33 (ddd, $J = 7,4, 4,8, 1,1$ Hz, 2H), 6,77 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 3,43 (q, $J = 7,1$ Hz, 4H), 1,22 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,90, 155,79, 150,13, 149,19, 148,67, 136,88, 128,42, 124,58, 123,69, 121,48, 117,46, 111,76, 44,54, 12,77.

- 4'-(4-cyjanofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna

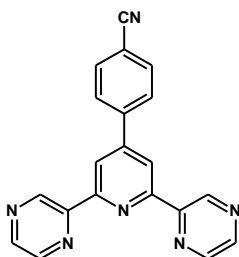


Otrzymano produkt w postaci beżowego ciała stałego (17,35 g, wydajność 48%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,72 – 8,70 (m, 2H), 8,70 (s, 2H), 8,65 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,99 – 7,92 (m, 2H), 7,88 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H), 7,81 – 7,74 (m, 2H), 7,39 – 7,33 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 156,44, 155,84, 149,30, 148,31, 143,16, 137,10, 132,83, 128,13, 124,24, 121,50, 118,90, 118,71, 112,77.

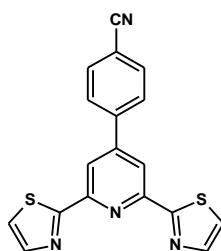
- 4-(4-cyjanofenylo)-2,6-di(pirazylo)pirydyna



Otrzymano produkt w postaci beżowego ciała stałego (15,27 g, wydajność 42%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9,89 (d, $J = 1,3$ Hz, 2H), 8,73 (s, 2H), 8,71 – 8,66 (m, 4H), 7,98 (dd, $J = 6,7, 1,8$ Hz, 2H), 7,85 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H).

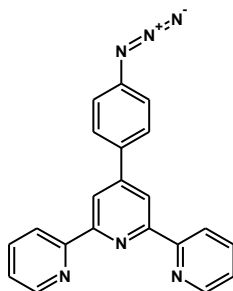
- 4-(4-cyjanofenylo)-2,6-di(tiazol-2-yl)pirydyna



Otrzymano produkt w postaci beżowego ciała stałego (14,98 g, wydajność 40%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,45 (s, 2H), 7,98 (d, $J = 3,1$ Hz, 2H), 7,94 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,83 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,54 (d, $J = 3,2$ Hz, 2H).

- 4'-(4-azydofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna



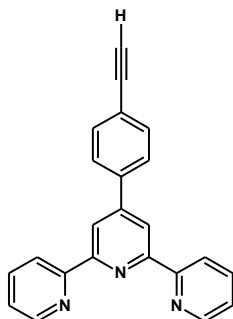
Otrzymano produkt w postaci jasnożółtego ciała stałego (19,70 g, wydajność 52%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,73 – 8,70 (m, 2H), 8,68 (d, $J = 4,5$ Hz, 2H), 8,67 – 8,63 (m, 2H), 7,91 – 7,82 (m, 3H), 7,78 – 7,74 (m, 1H), 7,33 (tdd, $J = 7,8, 4,8, 1,1$ Hz, 2H), 7,16 – 7,11 (m, 1H), 6,80 – 6,75 (m, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,66, 156,26, 156,13, 155,84, 150,08, 149,24, 149,17, 147,70, 141,02, 137,00, 136,90, 135,23, 128,85, 128,48, 124,00, 123,76, 121,49, 119,64, 118,54, 117,88, 115,33.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_6$ [MH^+] 351,1358; eksperymentalne 351,1352.

4.19. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny



W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6',2''-terpirydynę (2,00 g, 5,15 mmol) i trietyloaminę (140 ml). Mieszaninę nasycano argonem przez 15 minut, a następnie dodano $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0,60 g, 0,52 mmol), CuI (0,099 g, 0,52 mmol). Powstały roztwór mieszano, a następnie za pomocą strzykawki dodano TMSA (10,3 mmol, 1,46 g). Mieszaninę ogrzewano w 92°C przez 16 godzin. Po tym czasie odparowano lotne frakcje, a surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, $\text{DCM}:\text{octan etylu}$ (20:1 v/v)). Otrzymany związek pośredni rozpuszczono w mieszaninie metanolu (50 ml) i THF (80 ml) i nasycano argonem przez 15 minut, po czym dodano fluorek potasu (0,252 g, 4,34 mmol) i mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Odparowano lotne

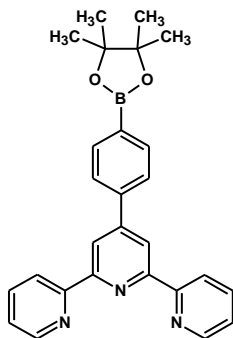
frakcje, a pozostałość rozpuszczono w DCM (50 ml) i ekstrahowano wodą (3 × 25 ml). Połączone warstwy organiczne suszono bezwodnym MgSO₄, przesączono i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, DCM:octan etylu (20:1 v/v)), otrzymując produkt w postaci beżowego ciała stałego (1,70 g, wydajność 98,8%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,73 (d, *J* = 2,1 Hz, 4H), 8,68 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 7,91 – 7,86 (m, 4H), 7,66 – 7,62 (m, 2H), 7,36 (ddd, *J* = 7,5, 4,8, 1,1 Hz, 2H), 3,18 (s, 1H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156,24, 156,22, 149,43, 149,29, 138,97, 137,02, 132,83, 127,38, 124,04, 122,95, 121,50, 118,85, 83,47, 78,67.

HRMS (ESI): obliczone dla C₂₃H₁₆N₃ [MH]⁺ 334,1344; eksperymentalne 334,1363.

4.20. Synteza 4'-(4-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)fenylo)-2,2',6',2''-terpirydyny [78,79]

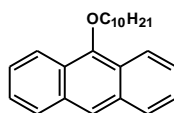


W naczyniu Schlenka o pojemności 150 ml umieszczono 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6',2''-terpirydynam (1,00 g, 2,58 mmol), bis(pinakoliniano)dibor (0,688 g, 2,71 mmol) [PdCl₂(dppf)] (0,059 g, 0,08 mmol) i octan potasu (0,760 g, 7,74 mmol). Następnie naczynie trzykrotnie odgazowano i wypełniono argonem, po czym dodano DMSO (10 ml). Mieszano w 80°C przez 6 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej, dodano 70 ml toluenu i ekstrahowano wodą. Odparowano rozpuszczalnik otrzymując produkt w postaci białego ciała stałego (0,370 g, wydajność 33%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,76 (s, 2H), 8,74 (d, *J* = 3,9 Hz, 2H), 8,67 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H), 7,94 (q, *J* = 7,9 Hz, 2H), 7,88 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,38 – 7,33 (m, 2H), 1,38 (s, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156,44, 156,15, 150,30, 149,31, 141,15, 137,02, 135,51, 126,73, 123,98, 121,56, 119,09, 84,12, 29,47, 25,07.

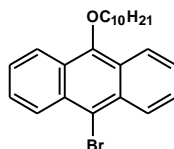
4.21. Synteza 9-decyloksyantracenu



W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono antron (2,73 g, 14,06 mmol), 1-bromodekan (4,42 ml, 21,16 mmol), TBAI (0,315 g, 0,85 mmol) oraz toluen (7 ml) i mieszano przez 5 minut. Po tym czasie dodano 48% wodny roztwór KOH (3,3 g). Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia przez 5 godzin. Po tym czasie rozdzielono fazy i fazę wodną ekstrahowano toluenem (3 × 25 ml). Połączone warstwy organiczne ekstrahowano wodą (3 × 25 ml) i suszono bezwodnym MgSO₄, przesączono i odparowano lotne frakcje. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, hx:DCM (7:3 v/v)), otrzymując produkt w postaci bezbarwnego oleju (4,01 g, wydajność 85%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,41 (dd, *J* = 7,5, 1,0 Hz, 2H), 8,25 (s, 1H), 8,03 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 7,61 – 7,53 (m, 4H), 4,28 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H), 2,12 – 2,06 (m, 2H), 1,75 – 1,64 (m, 2H), 1,56 – 1,26 (m, 12H), 0,99 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H).

4.22. Synteza 9-bromo-10-decyloksyantracenu



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono 9-decyloksyantracenu (4,01 g, 12 mmol) oraz DMF (20 ml) i ochłodzono do 5°C. Następnie dodano kroplami roztwór NBS (2,50 g, 14 mmol) w DMF (20 ml). Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik, a surowy produkt rozpuszczono w DCM i ekstrahowano wodą (3 × 25 ml), suszono bezwodnym MgSO₄, przesączono i odparowano lotne frakcje. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, hx:DCM (3:1 v/v)), otrzymując produkt w postaci czerwonopomarańczowego oleju (1,29 g, wydajność 26%).

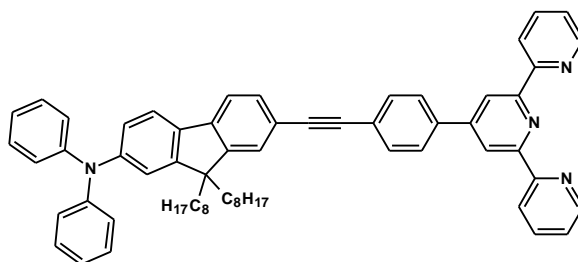
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,56 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 8,36 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,65 – 7,57 (m, 2H), 7,57 – 7,50 (m, 2H), 4,19 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 2,12 – 2,04 (m, 2H), 1,73 – 1,64 (m, 2H), 1,55 – 1,27 (m, 12H), 0,97 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 152,06, 131,21, 128,05, 127,38, 125,75, 125,43, 122,94, 116,99, 76,69, 32,07, 30,76, 29,80, 29,76, 29,73, 29,50, 26,35, 22,86, 14,29.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BrO}$ [MH^+] 413,1480; eksperymentalne 413,1485

4.23. Synteza pochodnych 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny

W naczyniu Schlenka o pojemności 150 ml umieszczono 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydynę (0,333 g, 1,0 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0,069 g, 0,06 mmol) i CuI (0,011 g, 0,06 mmol), a następnie trzykrotnie odgazowano i wypełniono argonem. W tym czasie rozpuszczono odpowiedni halogenek heteroarylu (1,2 mmol) w mieszaninie THF i NEt_3 (1:1, v/v) (50 ml), który dodano do naczynia Schlenka. Mieszano w 78°C przez 48 godzin. Po tym czasie, mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej i odparowano lotne frakcje. Pozostałość rozpuszczono w DCM, ekstrahowano wodą (2×50 ml) i solanką (2×50 ml) i suszono bezwodnym MgSO_4 , odsączono i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, $\text{DCM}:\text{EtOAc}$ (20:1 v/v)).

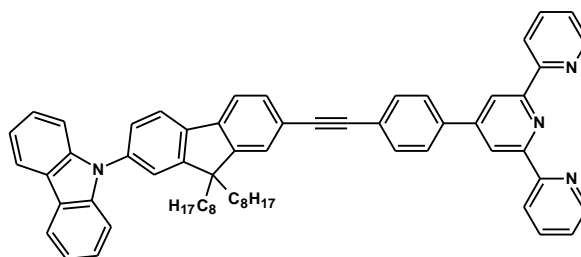


Otrzymano produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego (249 mg, wydajność 28%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,79 (s, 2H), 8,75 (d, $J = 3,8$ Hz, 2H), 8,69 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,94 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,90 – 7,83 (m, 2H), 7,72 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,64 – 7,52 (m, 4H), 7,35 (dd, $J = 6,5, 5,3$ Hz, 2H), 7,29 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 7,16 (d, $J = 7,3$ Hz, 5H), 7,04 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H), 2,02 – 1,79 (m, 4H), 1,33 – 1,00 (m, 16H), 0,87 (t, $J = 7,0$ Hz, 8H), 0,71 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,22, 156,09, 152,62, 150,82, 149,38, 149,20, 147,99, 147,74, 141,57, 137,98, 136,90, 135,52, 132,15, 130,92, 129,29, 127,33, 125,96, 124,42, 124,07, 123,92, 123,47, 122,78, 121,41, 120,86, 120,50, 119,16, 119,11, 118,67, 92,37, 89,18, 55,22, 40,33, 31,91, 29,39, 29,33, 23,94, 22,72, 14,21.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{64}\text{H}_{65}\text{N}_4$ [MH^+] 889,5209; eksperymentalne 889,5204.

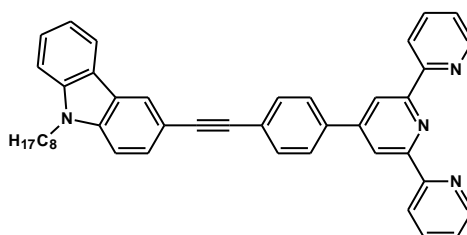


Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (683 mg, wydajność 77%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,83 (s, 2H), 8,78 (d, $J = 4,1$ Hz, 2H), 8,72 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,22 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,98 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,93 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,88 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,79 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,68 (d, $J = 9,7$ Hz, 2H), 7,61 (s, 2H), 7,54 – 7,45 (m, 4H), 7,42 – 7,31 (m, 5H), 2,15 – 2,04 (m, 4H), 1,26 (dd, $J = 27,7, 20,8$ Hz, 16H), 0,88 (t, $J = 6,9$ Hz, 14H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,19, 156,11, 153,05, 151,22, 149,33, 149,19, 141,06, 140,82, 139,73, 138,17, 136,93, 136,89, 132,22, 131,10, 127,37, 126,22, 126,04, 125,94, 124,24, 123,93, 123,52, 121,85, 121,41, 121,29, 120,48, 120,05, 120,01, 118,68, 109,84, 92,02, 89,68, 77,36, 55,60, 40,37, 31,88, 30,08, 29,39, 29,32, 24,06, 22,69, 14,18.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{64}\text{H}_{63}\text{N}_4$ [MH^+] 887,5053; eksperymentalne 887,5052.

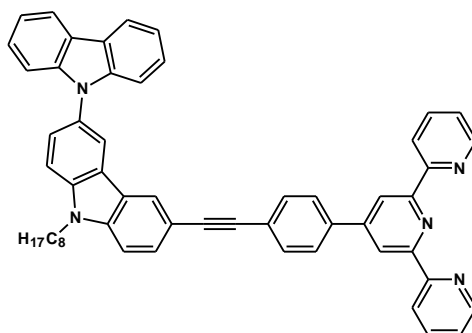


Otrzymano produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego (257 mg, wydajność 42%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,78 (s, 2H), 8,75 (d, $J = 4,3$ Hz, 2H), 8,68 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,34 (s, 1H), 8,12 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,93 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,88 (td, $J = 7,8, 1,6$ Hz, 2H), 7,72 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,67 (dd, $J = 8,4, 1,3$ Hz, 1H), 7,50 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,44 – 7,32 (m, 4H), 7,28 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 4,28 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,92 – 1,82 (m, 2H), 1,37 – 1,19 (m, 10H), 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,33, 156,14, 149,58, 149,27, 140,95, 140,34, 137,66, 136,98, 132,09, 129,44, 127,34, 126,24, 124,93, 124,28, 123,97, 123,03, 122,61, 121,48, 120,67, 119,50, 118,73, 113,13, 109,07, 108,90, 92,70, 87,52, 43,34, 31,90, 29,47, 29,29, 29,08, 27,42, 22,73, 14,19.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_4$ [MH^+] 611,3175; eksperymentalne 611,3176.

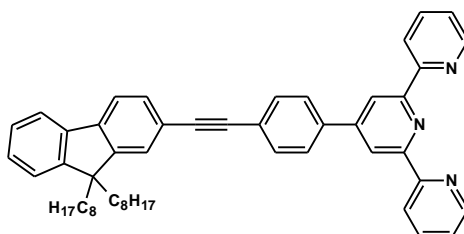


Otrzymano produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego (210 mg, wydajność 27%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,79 (s, 2H), 8,77 – 8,73 (m, 2H), 8,68 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H), 8,34 (s, 1H), 8,30 (s, 1H), 8,22 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,92 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,89 – 7,82 (m, 2H), 7,78 – 7,68 (m, 3H), 7,64 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,58 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,45 (t, *J* = 7,1 Hz, 5H), 7,34 (ddd, *J* = 5,9, 2,3, 1,0 Hz, 4H), 4,35 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H), 2,02 – 1,92 (m, 2H), 1,53 – 1,23 (m, 10H), 0,99 – 0,86 (m, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156,23, 156,08, 149,41, 149,19, 141,90, 140,89, 139,93, 137,67, 136,89, 132,05, 130,06, 129,53, 127,27, 125,99, 125,67, 124,70, 124,48, 123,91, 123,49, 123,26, 122,64, 121,41, 120,38, 119,76, 119,64, 118,64, 113,74, 110,06, 109,90, 109,26, 92,32, 87,87, 43,57, 31,88, 29,45, 29,28, 29,14, 27,41, 22,72, 14,20.

HRMS (ESI): obliczone dla C₅₅H₄₆N₅ [MH⁺] 776,3753; eksperymentalne 776,3762.

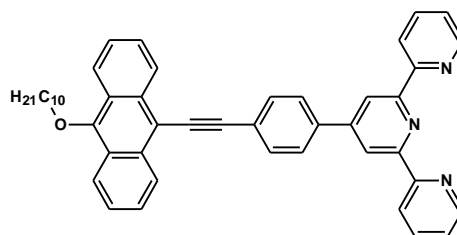


Otrzymano produkt w postaci ciemnożółtego oleju (433 mg, wydajność 60%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,77 (s, 2H), 8,75 (d, *J* = 4,0 Hz, 2H), 8,69 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H), 7,94 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,89 (td, *J* = 7,8, 1,7 Hz, 2H), 7,70 (dd, *J* = 9,7, 5,9 Hz, 4H), 7,57 (d, *J* = 1,2 Hz, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,39 – 7,32 (m, 5H), 2,03 – 1,94 (m, 4H), 1,28 – 0,96 (m, 16H), 0,82 (t, *J* = 7,1 Hz, 8H), 0,63 (d, *J* = 7,8 Hz, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156,02, 155,92, 151,00, 150,79, 149,02, 141,61, 140,36, 137,87, 136,67, 132,06, 130,75, 128,46, 128,34, 127,57, 127,17, 126,91, 125,99, 124,26, 123,75, 122,84, 121,33, 121,24, 120,04, 119,68, 118,46, 92,18, 89,25, 55,13, 40,35, 31,79, 30,02, 29,23, 23,75, 22,60, 14,10.

HRMS (ESI): obliczone dla C₅₂H₅₆N₃ [MH⁺] 722,4474; eksperymentalne 722,4466.



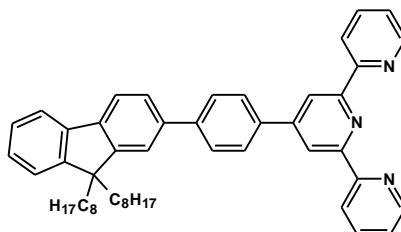
Otrzymano produkt w postaci pomarańczowego ciała stałego (173 mg, wydajność 26%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,80 (s, 2H), 8,76 (d, $J = 3,8$ Hz, 2H), 8,69 (dd, $J = 8,3$, 2,7 Hz, 4H), 8,34 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,00 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,89 (dd, $J = 11,7$, 5,1 Hz, 4H), 7,67 – 7,60 (m, 2H), 7,55 (dd, $J = 11,4$, 3,8 Hz, 2H), 7,36 (ddd, $J = 9,8$, 4,9, 2,5 Hz, 2H), 4,23 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 2,12 – 2,01 (m, 2H), 1,74 – 1,62 (m, 3H), 1,51 – 1,25 (m, 10H), 0,91 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,33, 156,23, 153,02, 149,56, 149,30, 138,29, 137,03, 133,81, 132,20, 127,54, 127,25, 127,00, 125,59, 124,82, 124,72, 124,03, 123,05, 121,54, 118,80, 112,93, 99,84, 88,12, 77,37, 32,06, 30,81, 29,80, 29,76, 29,74, 29,49, 26,37, 22,85, 14,27.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{MH}^+]$ 666,3484; eksperymentalne 666,3483.

4.24. Synteza pochodnej 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyny



W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono 4'-(4-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)fenylo)-2,2',6',2''-terpirydynę (0,36 g, 0,82 mmol), 2-jodo-9,9-dioktylo-9H-fluoren (0,35 g, 0,69 mmol), THF (15 ml) i roztwór Na_2CO_3 (0,30 g, 2,87 mmol) w H_2O (3 ml). Następnie zawartość kolby nasycano argonem po czym dodano $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0,05 g, 0,04 mmol). Mieszano w 80°C przez 30 godzin. Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej i odparowano lotne frakcje. Otrzymaną pozostałość rozpuszczono w DCM, ekstrahowano wodą (2×50 ml) i solanką (2×50 ml) i suszono bezwodnym MgSO_4 , odsączono i odparowano lotne frakcje. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, DCM, EtOAc). Otrzymano produkt w postaci żółtopomarańczowego oleju (256 mg, wydajność 55%).

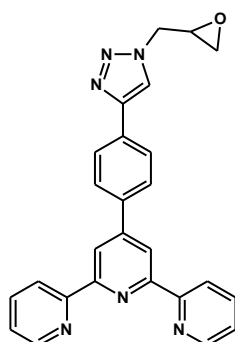
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,89 (s, 2H), 8,76 (d, $J = 4,4$ Hz, 2H), 8,71 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,05 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,87 – 7,80 (m, 4H), 7,80 – 7,69 (m, 2H), 7,66 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,40 – 7,28 (m, 5H), 2,17 – 1,98 (m, 4H), 1,35 – 1,01 (m, 16H), 0,91 – 0,83 (m, 8H), 0,79 (d, $J = 4,5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,24, 155,94, 151,51, 151,03, 149,58, 149,07, 142,25, 140,83, 140,68, 139,15, 137,02, 136,70, 128,82, 127,65, 127,57, 127,03, 126,86, 126,01, 123,73, 122,90, 121,31, 121,27, 120,07, 119,85, 118,57, 55,20, 40,38, 31,79, 30,05, 29,22, 23,85, 22,62, 14,11.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{N}_3$ $[\text{MH}]^+$ 698,4474; eksperymentalne 698,4464.

4.25. Synteza pochodnych 4'-(1-podstawionych-2,3-triazol-4-yl)fenylo-2,2':6',2''-terpirydyn

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydynę (0,10 g, 0,30 mmol), 1-podstawiony azydek (0,36 mmol), etanol (10 ml) i wodę (5 ml). Mieszaninę nasycano argonem przez 10 minut, a następnie dodano $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,090 g, 0,36 mmol), askorbinian sodu (0,071 g, 0,36 mmol) i pirydynę (0,25 ml). Mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Następnie dodano chloroform (20 ml) i 5% roztwór amoniaku (15 ml) i mieszano przez 30 minut. Mieszaninę ekstrahowano wodą (50 ml) i chloroformem (2×50 ml). Połączone warstwy organiczne suszono bezwodnym MgSO_4 , odsączono i odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt rozpuszczono w chloroformie (2 ml), a następnie dodano schłodzony heksan (20 ml). Otrzymany osad przesączono przez lejek ze spiekim szklanym o porowatości G3.



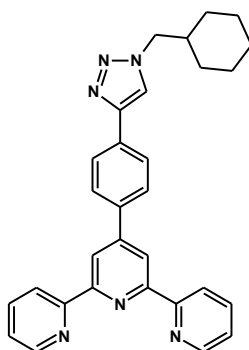
Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego (97 mg, wydajność 75%).

Temp. topnienia 250°C

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8,76 (s, 4H), 8,68 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), 8,63 (s, 1H), 8,12 – 7,99 (m, 6H), 7,54 (s, 2H), 4,58 (d, $J = 13,9$ Hz, 1H), 4,38 – 4,24 (m, 1H), 3,91 (s, 1H), 3,44 (s, 1H), 3,35 (s, 1H).

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3059 (w), 2107 (w), 1731 (m), 1603 (w), 1585 (m), 1567 (w), 1542 (w), 1502 (w), 1468 (m), 1440 (w), 1415 (w), 1391 (m), 1265 (w), 1228 (w), 1195 (w), 1149 (w), 1114 (w), 1039 (w), 990 (w), 828 (w), 840 (w), 790 (m), 744 (w), 660 (w), 622 (w), 521 (w).

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}$ $[\text{MH}^+]$ 433,1777; eksperymentalne 433,1773.



Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego (33 mg, wydajność 18%).

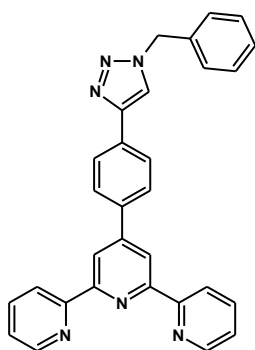
Temp. topnienia 230°C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,76 (d, $J = 15,3$ Hz, 4H), 8,68 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,99 (s, 4H), 7,89 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,80 (s, 1H), 7,39 – 7,32 (m, 2H), 4,25 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,96 (ddd, $J = 10,9, 7,4, 3,6$ Hz, 1H), 1,82 – 1,60 (m, 5H), 1,34 – 1,15 (m, 2H), 1,12 – 0,98 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,41, 156,17, 149,82, 149,30, 147,16, 138,10, 137,03, 131,61, 127,91, 126,29, 124,01, 121,54, 120,46, 118,77, 56,80, 39,00, 30,70, 26,23, 25,69.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3098 (w), 3051 (w), 3013 (w), 2926 (m), 2852 (m), 1602 (m), 1584 (m), 1566 (w), 1545 (w), 1523 (w), 1508 (w), 1466 (m), 1442 (w), 1415 (w), 1389 (m), 1266 (w), 1223 (w), 1198 (w), 1127 (w), 1109 (w), 1075 (w), 1038 (w), 999 (w), 976 (w), 891 (w), 832 (m), 790 (m), 743 (w), 660 (w), 621 (w), 524 (w).

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_6$ $[\text{MH}^+]$ 473,2454; eksperymentalne 473,2450.



Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego (122 mg, wydajność 69%).

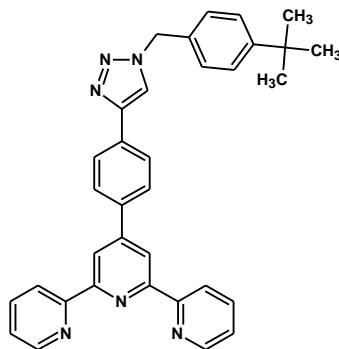
Temp. topnienia 253°C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,75 (d, $J = 6,4$ Hz, 4H), 8,68 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,97 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H), 7,88 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,75 (s, 1H), 7,45 – 7,31 (m, 7H), 5,61 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,39, 156,16, 149,30, 147,85, 138,24, 137,03, 134,77, 131,40, 129,37, 129,01, 128,27, 127,91, 126,33, 124,01, 121,54, 119,94, 118,78, 54,48.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3089 (w), 3055 (w), 3013 (w), 2987 (m), 1602 (m), 1544 (w), 1509 (w), 1495 (m), 1455 (w), 1414 (w), 1389 (m), 1352 (w), 1295 (w), 1266 (w), 1228 (w), 1205 (w), 1194 (w), 1134 (w), 1108 (w), 1098 (w), 1088 (w), 1074 (w), 1046 (w), 989 (w), 978 (w), 890 (w), 831 (m), 792 (w), 741 (w), 659 (w), 652 (w), 623 (w), 578 (w), 520 (w).

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_6$ [MH^+] 467,1984; eksperymentalne 467,1981.



Otrzymano produkt w postaci szarego ciała stałego (113 mg, wydajność 72%).

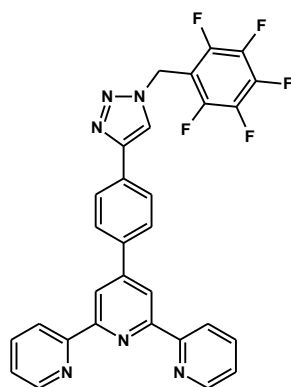
Temp. topnienia 209°C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,77 (s, 2H), 8,74 (d, $J = 4,6$ Hz, 2H), 8,68 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,97 (s, 4H), 7,88 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,76 (s, 1H), 7,44 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,36 (dd, $J = 6,6, 5,6$ Hz, 2H), 7,28 (t, $J = 9,6$ Hz, 2H), 5,57 (s, 2H), 1,34 (s, 9H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,33, 156,10, 152,10, 149,71, 149,24, 147,69, 138,09, 136,97, 131,71, 131,45, 128,04, 127,83, 126,27, 126,23, 123,95, 121,48, 119,93, 118,70, 54,12, 34,77, 31,37.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3058 (w), 2960 (m), 2866 (w), 1602 (w), 1583 (m), 1567 (w), 1545 (w), 1503 (w), 1467 (m), 1441 (w), 1414 (w), 1390 (m), 1351 (w), 1266 (w), 1225 (w), 1185 (w), 1109 (w), 1075 (w), 1039 (w), 994 (w), 972 (w), 840 (w), 820 (w), 792 (m), 773 (w), 739 (w), 660 (w), 621 (w), 516 (w).

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_6$ [MH^+] 523,2610; eksperymentalne 523,2607.



Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego (69 mg, wydajność 34%).

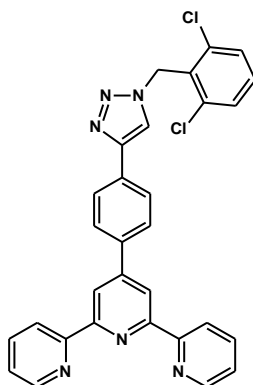
Temp. topnienia 222°C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,76 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 8,68 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,97 (s, 4H), 7,90 (d, $J = 7,6$ Hz, 3H), 7,36 (s, 2H), 5,71 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,25 (d, $J = 16,6$ Hz), 149,69, 149,28, 148,07, 138,55, 137,03, 130,87, 127,96, 126,41, 124,02, 121,53, 119,99, 118,78, 41,08, 31,04.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3111 (w), 3061 (w), 3014 (w), 1658 (m), 1603 (w), 1584 (m), 1567 (w), 1524 (w), 1507 (w), 1465 (w), 1442 (w), 1415 (w), 1390 (m), 1362 (w), 1306 (w), 1265 (w), 1231 (w), 1203 (w), 1155 (w), 1128 (m), 1077 (w), 1037 (w), 1012 (w), 990 (w), 966 (m), 893 (m), 851 (w), 827 (w), 790 (m), 744 (w), 733 (w), 660 (w), 650 (w), 621 (w), 519 (w).

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{F}_5$ [MH^+] 557,1513; eksperymentalne 557,1516.



Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego (91 mg, wydajność 46%).

Temp. topnienia 238°C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,74 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H), 8,67 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,95 (s, 4H), 7,88 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,78 (s, 1H), 7,44 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,34 (dd, $J = 14,1, 9,4$ Hz, 3H), 5,94 (s, 2H).

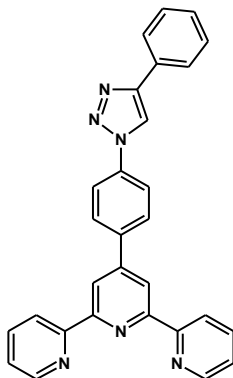
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,40, 156,15, 149,84, 149,29, 147,34, 138,20, 137,04, 137,02, 131,39, 131,31, 130,27, 129,14, 127,87, 126,35, 123,99, 121,54, 119,67, 118,78, 49,31.

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3104 (w), 3053 (w), 3013 (w), 1603 (w), 1584 (m), 1565 (w), 1544 (w), 1502 (w), 1468 (w), 1436 (w), 1415 (w), 1389 (m), 1342 (w), 1267 (w), 1225 (w), 1208 (w), 1184 (w), 1132 (m), 1107 (w), 1089 (w), 1035 (w), 1020 (w), 989 (w), 975 (m), 941 (w), 889 (w), 851 (w), 842 (w), 829 (w), 789 (w), 764 (w), 743 (w), 714 (w), 707 (w), 689 (w), 660 (m), 652 (w), 622 (w), 523 (m), 511 (w).

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2$ [MH^+] 535,1205; eksperymentalne 535,1204.

4.26. Synteza 4'-(4-podstawionych-2,3-triazol-1-yl)fenylo-2,2':6',2''-terpirydyn

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono 4'-(4-azydofenylo)-2,2':6',2''-terpirydynę (0,063 g, 0,18 mmol), etanol (7 ml) i wodę (3 ml). Mieszaninę nasycano argonem przez 10 minut, a następnie dodano odpowiedni etynyloaryl (0,22 mmol) (w przypadku pochodnych etynyłowych zabezpieczonych grupą trimetylosililową dodano KF (0,048 g, 0,22 mmol)), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,055 g, 0,22 mmol), askorbinian sodu (0,044 g, 0,22 mmol) i pirydynę (0,15 ml). Mieszano w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Następnie dodano chloroform (20 ml) i 5% roztwór amoniaku (15 ml) i mieszano przez 30 minut. Mieszaninę ekstrahowano wodą (50 ml) i chloroformem (2×50 ml). Połączone warstwy organiczne odparowano, a surowy produkt rozpuszczono w chloroformie (2 ml), dodano nadmiar heksanu (20 ml) i umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 5 minut, otrzymany osad przesączono przez lejek ze spiekem szklanym o porowatości G3 i przemyto wodą oraz eterem dietylowym.

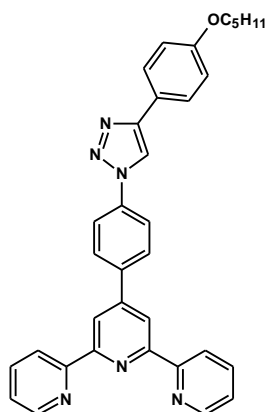


Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego (34 mg, wydajność 42%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,79 (s, 2H), 8,77 – 8,73 (m, 2H), 8,70 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 8,29 (s, 1H), 8,12 – 8,07 (m, 2H), 7,97 (dd, $J = 11,7, 4,8$ Hz, 4H), 7,91 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H), 7,49 (dd, $J = 10,3, 4,7$ Hz, 2H), 7,42 – 7,35 (m, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,38, 156,17, 149,35, 148,86, 148,78, 139,16, 137,59, 137,12, 130,33, 129,11, 128,93, 128,68, 126,10, 124,18, 121,58, 120,89, 118,86, 117,57.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_6$ [MH^+] 453,1828; eksperymentalne 453,1814.

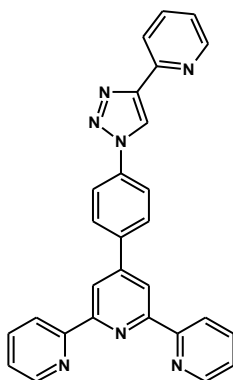


Otrzymano produkt w postaci beżowego ciała stałego (39 mg, wydajność 40%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,79 (s, 2H), 8,75 (ddd, $J = 4,8, 1,8, 0,8$ Hz, 2H), 8,72 – 8,70 (m, 1H), 8,70 – 8,68 (m, 1H), 8,19 (s, 1H), 8,10 (t, $J = 2,2$ Hz, 1H), 8,09 – 8,07 (m, 1H), 7,99 – 7,94 (m, 2H), 7,91 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H), 7,88 – 7,84 (m, 2H), 7,38 (ddd, $J = 7,6, 4,7, 1,2$ Hz, 2H), 7,03 – 6,98 (m, 2H), 4,02 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 1,87 – 1,77 (m, 2H), 1,52 – 1,36 (m, 4H), 0,95 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 159,67, 156,38, 156,19, 149,35, 148,91, 148,74, 139,03, 137,68, 137,13, 128,91, 127,38, 124,17, 122,78, 121,59, 120,83, 118,87, 116,68, 115,10, 68,29, 29,13, 28,37, 22,63, 14,18.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}$ [MH^+] 539,2559; eksperymentalne 539,2558.

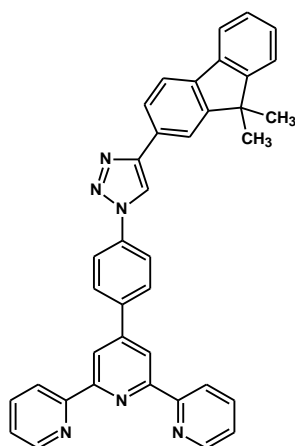


Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego (28 mg, wydajność 34%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,79 (s, 2H), 8,75 (dd, $J = 5,0, 2,0$ Hz, 2H), 8,71 – 8,68 (m, 3H), 8,66 – 8,63 (m, 1H), 8,29 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,12 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H), 8,10 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H), 8,01 (q, $J = 2,6$ Hz, 1H), 7,98 (dd, $J = 5,2, 2,5$ Hz, 1H), 7,90 (td, $J = 7,7, 1,9$ Hz, 2H), 7,84 (td, $J = 7,8, 1,9$ Hz, 1H), 7,38 (ddd, $J = 7,7, 4,7, 1,1$ Hz, 2H), 7,29 (ddd, $J = 7,7, 5,0, 1,2$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,39, 156,17, 150,07, 149,71, 149,35, 148,81, 139,28, 137,52, 137,20, 137,11, 128,98, 124,16, 123,33, 121,56, 120,84, 120,69, 120,01, 118,87.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_7$ [MH^+] 454,1780; eksperymentalne 454,1769.

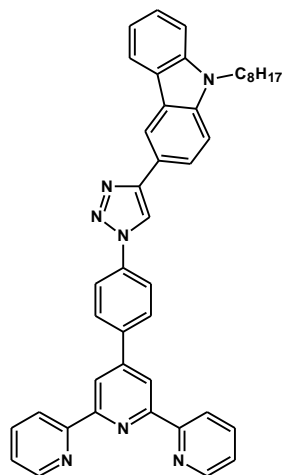


Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego (21 mg, wydajność 21%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,78 (s, 2H), 8,75 (d, $J = 4,0$ Hz, 2H), 8,69 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,32 (s, 1H), 8,11 – 8,05 (m, 3H), 7,97 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,93 – 7,85 (m, 3H), 7,80 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,76 (dd, $J = 5,8, 2,4$ Hz, 1H), 7,47 (dd, $J = 5,7, 2,5$ Hz, 1H), 7,40 – 7,32 (m, 4H), 1,57 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,34, 156,14, 154,57, 154,09, 149,32, 149,17, 148,80, 139,80, 139,05, 138,85, 137,58, 137,10, 129,17, 128,88, 127,65, 127,21, 125,06, 124,16, 122,81, 121,56, 120,83, 120,59, 120,39, 120,28, 118,81, 117,44, 47,19, 27,30.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_6$ [MH^+] 569,2454; eksperymentalne 569,2444.

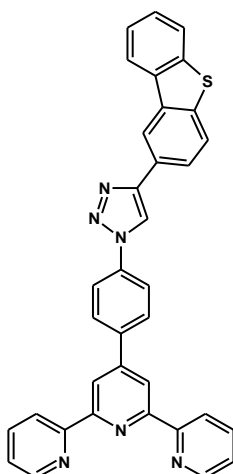


Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego (27 mg, wydajność 23%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,79 (s, 2H), 8,76 (d, $J = 4,0$ Hz, 2H), 8,70 (d, $J = 8,4$ Hz, 3H), 8,32 (s, 1H), 8,18 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 8,09 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 8,03 (dd, $J = 6,3$, 5,1 Hz, 1H), 7,99 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,90 (td, $J = 7,8$, 1,7 Hz, 2H), 7,49 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,43 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,41 – 7,36 (m, 2H), 7,28 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 4,32 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,94 – 1,85 (m, 2H), 1,45 – 1,30 (m, 4H), 1,27 (dd, $J = 16,7$, 5,0 Hz, 6H), 0,87 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 164,99, 157,27, 155,51, 154,46, 149,03, 148,23, 142,42, 137,84, 137,55, 136,13, 136,06, 133,72, 130,93, 129,35, 128,56, 128,36, 125,64, 125,59, 124,60, 124,30, 121,18, 120,63, 118,92, 118,18, 67,13, 38,21, 29,85, 28,29, 23,36, 22,25, 13,73, 10,79.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_7$ $[\text{MH}^+]$ 654,3345; eksperymentalne 654,3338.



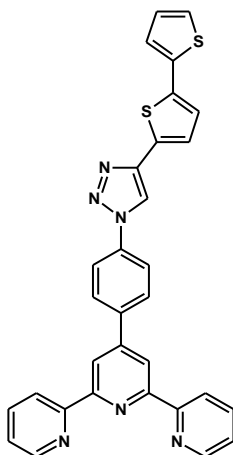
Otrzymano produkt w postaci beżowego ciała stałego (27 mg, wydajność 27%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,80 (s, 2H), 8,76 (d, $J = 3,9$ Hz, 2H), 8,70 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 8,39 (s, 1H), 8,30 (dd, $J = 5,5$, 3,3 Hz, 1H), 8,11 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,03 – 7,97 (m,

3H), 7,96 (s, 1H), 7,94 – 7,92 (m, 1H), 7,91 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H), 7,89 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H), 7,88 – 7,86 (m, 1H), 7,53 – 7,47 (m, 2H), 7,40 – 7,36 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156,38, 156,16, 149,34, 148,82, 148,79, 140,04, 139,73, 139,19, 137,57, 137,13, 136,37, 135,56, 128,95, 127,21, 126,82, 124,76, 124,70, 124,18, 123,41, 123,05, 122,08, 121,58, 120,88, 119,06, 118,85, 117,58.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{S}$ [MH^+] 559,1705; eksperymentalne 559,1699.



Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego (31 mg, wydajność 32%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,79 (s, 2H), 8,75 (d, $J = 4,0$ Hz, 2H), 8,70 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 8,19 (s, 1H), 8,10 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,95 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,91 (td, $J = 7,8$, 1,7 Hz, 2H), 7,42 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H), 7,38 (dd, $J = 6,5$, 4,9 Hz, 2H), 7,25 – 7,23 (m, 2H), 7,19 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H), 7,05 (dd, $J = 5,0$, 3,7 Hz, 1H).

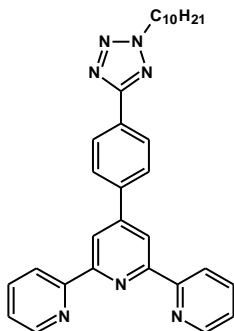
^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 155,76, 154,82, 149,09, 142,29, 142,10, 137,68, 137,24, 136,91, 136,07, 135,97, 130,88, 128,36, 128,19, 125,48, 124,47, 124,34, 124,30, 124,17, 120,85, 120,62, 118,83.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2$ [MH^+] 541,1269; eksperymentalne 541,1261.

4.27. Synteza ligandów N,N,N-donorowych zawierających motyw tetrazolu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczono cyjanopochodną (1,2 mmol), NaN_3 (0,78 g, 12 mmol) i NH_4Cl (0,64 g, 12 mmol) a następnie dodano DMF (25 ml). Mieszaninę ogrzewano w 120°C i mieszano przez 12 godzin. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, odsączono ciało stałe i przemyto je DMF. Przesącz zawierający produkt zateżono pod próżnią, a następnie do otrzymanej pozostałości dodano bromek decylu (0,32 ml), K_2CO_3 (0,22 g, 1,59 mmol) oraz DMF (25 ml). Mieszaninę ogrzewano w 70°C i mieszano przez 16 godzin.

Po zadanim czasie odparowano rozpuszczalnik, dodano wody i odsączono. Surowy produkt rozpuszczono w chloroformie (2 ml), dodano nadmiar heksanu (20 ml) i umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 5 minut, otrzymany osad przesączono przez lejek ze spiekim szklanym o porowatości G3 i przemyto eterem dietylowym.

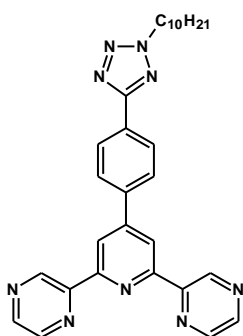


Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (209 mg, wydajność 28 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,78 (s, 2H), 8,76 – 8,71 (m, 2H), 8,68 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,33 – 8,26 (m, 2H), 8,06 – 8,00 (m, 2H), 7,88 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H), 7,35 (ddd, $J = 7,5, 4,8, 1,1$ Hz, 2H), 4,67 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 2,12 – 2,03 (m, 2H), 1,36 (t, $J = 8,8$ Hz, 4H), 1,33 – 1,19 (m, 10H), 0,90 – 0,83 (m, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 164,64, 156,16, 156,11, 149,36, 149,20, 140,21, 136,92, 128,20, 127,86, 127,40, 123,95, 121,43, 118,76, 53,36, 31,92, 29,52, 29,47, 29,42, 29,32, 28,97, 26,46, 22,73, 14,18.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_7$ [MH^+] 518,3027; eksperymentalne 518,3031.

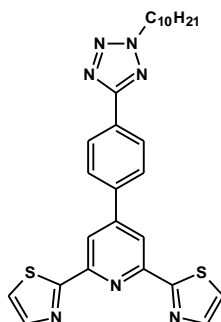


Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (187 mg, wydajność 30 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9,89 (s, 2H), 8,79 (s, 2H), 8,68 (s, 4H), 8,33 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 8,01 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 4,68 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 2,14 – 2,03 (m, 2H), 1,38 (s, 4H), 1,25 (d, $J = 13,6$ Hz, 10H), 0,87 (t, $J = 5,8$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 164,49, 154,66, 150,72, 149,94, 145,15, 144,99, 143,75, 143,69, 139,47, 129,61, 128,74, 128,18, 127,80, 127,63, 119,78, 53,46, 31,96, 29,52, 29,46, 29,35, 29,01, 26,50, 22,76, 14,20.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_9$ [MH^+] 520,2932; eksperymentalne 520,2936.



Otrzymano produkt w postaci żółtego ciała stałego (216 mg, wydajność 34%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,44 (s, 2H), 8,26 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,92 (dd, $J = 5,7$, 2,6 Hz, 4H), 7,46 (d, $J = 3,2$ Hz, 2H), 4,64 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 2,12 – 1,98 (m, 2H), 1,42 – 1,30 (m, 4H), 1,23 (s, 9H), 0,84 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H).

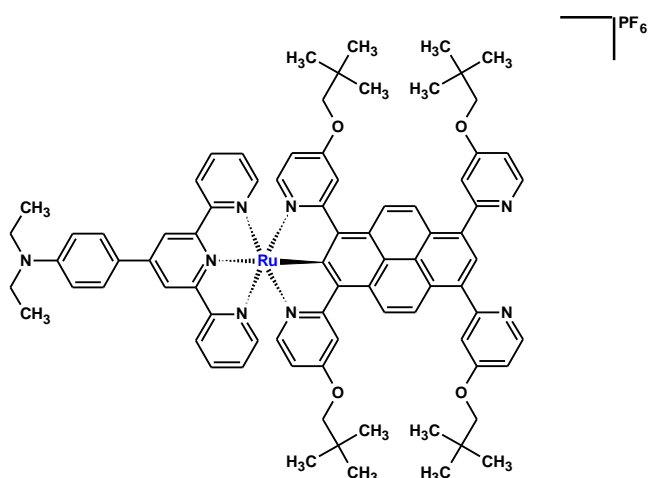
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168,64, 164,40, 151,73, 149,81, 144,20, 138,85, 128,79, 127,72, 127,56, 122,03, 117,67, 53,40, 31,91, 29,51, 29,46, 29,42, 29,31, 28,97, 26,45, 22,72, 14,17.

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{S}_2$ [MH^+] 530,2155; eksperymentalne 530,2165.

4.28. Synteza jedno- i dwurdzeniowych symetrycznych związków koordynacyjnych rutenu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszczono Ru-TPY (0,024 mmol dla związku jednordzeniowego lub 0,12 mmol dla dwurdzeniowego) i AgOTf (0,08 mmol dla związku jednordzeniowego lub 0,40 mmol dla dwurdzeniowego) oraz aceton (50 ml) i mieszano w 65°C przez 3 godz. Po tym czasie zawartość kolby schłodzono do temperatury pokojowej i przesączono przez warstwę Celitu, a otrzymany przesącz odparowano. Otrzymaną pozostałość, 1,3,6,8-tetrakis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)-2-pirydnylo)piren (0,026 g, 0,03 mmol), *t*-BuOH (8 ml) i DMF (8 ml) umieszczono w fiole o pojemności 20 ml i zabezpieczono kapslem. Mieszaninę nasycono argonem, ogrzewano do 130°C przez 48 godzin. Po tym czasie ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano przesycony wodny roztwór KPF_6 (10 ml), uzyskany osad odsączono i przemyto wodą. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy; $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{KPF}_{6(\text{aq})}$ (100:1:2 v/v)). Frakcje zawierające oczekiwany produkt połączone

i odparowano rozpuszczalnik, a następnie oczyszczano za pomocą chromatografii wykluczenia na kolumnie chromatograficznej wypełnionej pochodną dekstranu Sephadex LH-20 (CH₃CN:MeOH (2:1 v/v)). Frakcje z czystym produktem odparowano do sucha.



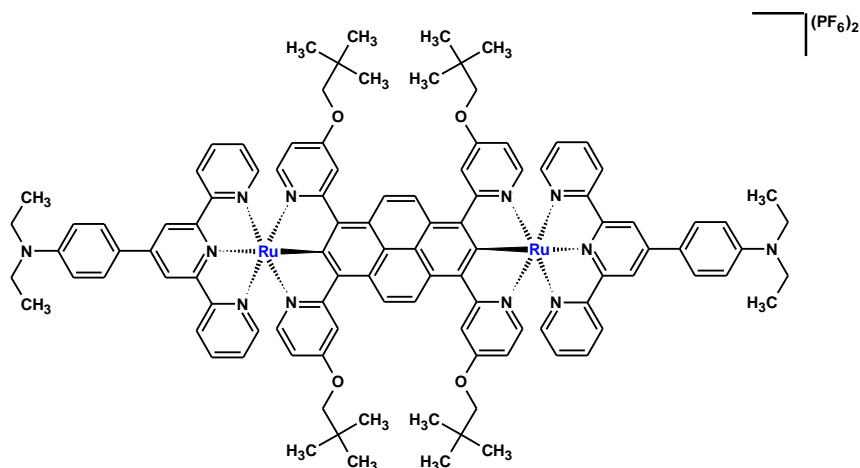
Otrzymano produkt w postaci czarnego ciała stałego (20 mg, wydajność 56%).

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,26 (s, 2H), 9,11 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H), 8,87 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 8,75 (d, *J* = 9,4 Hz, 2H), 8,36 (d, *J* = 2,7 Hz, 2H), 8,30 (s, 1H), 8,21 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 7,80 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,56 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H), 7,29 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H), 7,23 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H), 7,20 – 7,13 (m, 2H), 7,08 – 6,98 (m, 6H), 6,50 (dd, *J* = 6,5, 2,9 Hz, 2H), 3,97 (s, 4H), 3,81 (s, 4H), 3,66 – 3,54 (m, 4H), 1,28 (s, 6H), 1,11 (s, 18H), 1,00 (s, 18H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 170,79, 167,01, 166,02, 161,85, 160,39, 155,52, 154,01, 153,26, 151,63, 149,89, 145,60, 137,93, 136,80, 135,54, 129,34, 129,01, 128,58, 128,50, 128,03, 128,00, 127,13, 124,34, 124,32, 123,91, 118,90, 113,17, 112,91, 111,63, 110,00, 109,31, 78,66, 78,56, 68,03, 44,99, 32,41, 32,30, 26,74, 26,61.

HRMS (ESI): obliczone dla C₈₁H₈₅N₈O₄Ru [M]⁺ 1335,5737; eksperymentalne 1335,5769.

Anal. elem.: obliczone dla C₈₁H₈₅F₆N₈O₄PRu: C, 65,71; H, 5,79; N, 7,57; eksperymentalne: C, 65,50; H, 5,93; N, 7,41.

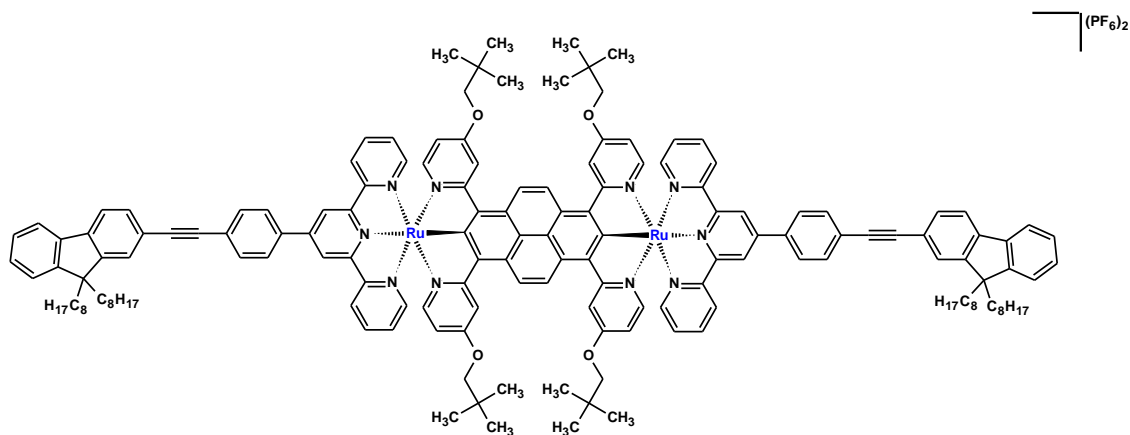


Otrzymano produkt w postaci czarnego ciała stałego (30 mg, wydajność 48%).

^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,37 (d, $J = 17,9$ Hz, 4H), 9,32 – 9,24 (m, 2H), 8,91 (d, $J = 8,1$ Hz, 6H), 8,52 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 8,26 (d, $J = 8,5$ Hz, 8H), 7,91 (dd, $J = 16,0$, 9,1 Hz, 8H), 7,29 – 7,15 (m, 8H), 7,04 (d, $J = 8,5$ Hz, 6H), 7,00 – 6,90 (m, 2H), 6,61 – 6,36 (m, 4H), 3,91 (s, 8H), 3,61 (dd, $J = 14,0$, 6,8 Hz, 14H), 1,05 (s, 36H).

HRMS (ESI): obliczone dla $\text{C}_{106}\text{H}_{108}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Ru}_2$ $[\text{M}]^{2+}$ 908,3352; eksperymentalne 908,3400.

Anal. elem.: obliczone dla $\text{C}_{106}\text{H}_{108}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$: C, 60,45; H, 5,17; N, 7,98; eksperymentalne: C, 60,55; H, 5,26; N, 7,86.

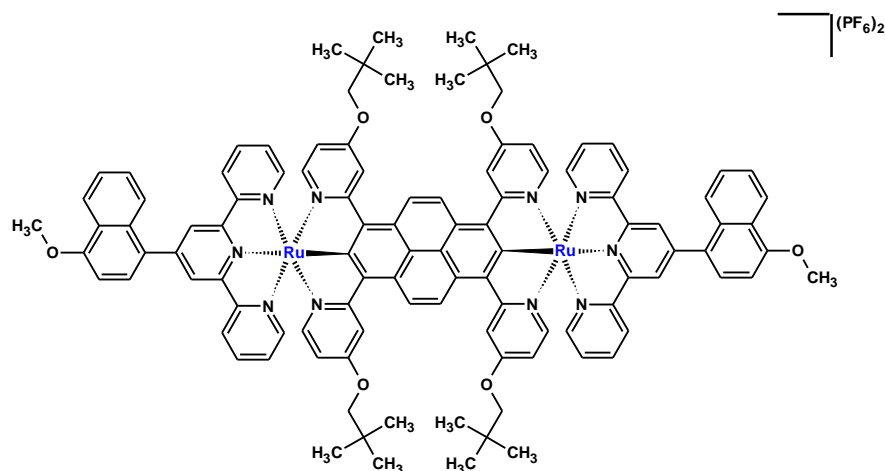


Otrzymano produkt w postaci czarnego ciała stałego (42 mg, wydajność 50%).

^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,40 (s, 4H), 9,36 (d, $J = 10,6$ Hz, 4H), 8,93 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 8,50 (s, 4H), 8,26 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H), 7,88 – 7,72 (m, 8H), 7,59 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 7,43 – 7,34 (m, 6H), 7,34 – 7,24 (m, 4H), 7,17 (d, $J = 6,5$ Hz, 4H), 7,11 – 7,05 (m, 4H), 6,90 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H), 6,81 (d, $J = 12,1$ Hz, 2H), 6,50 (d, $J = 7,2$ Hz, 4H), 3,85 (s, 8H), 1,35 (t, $J = 4,8$ Hz, 8H), 1,22 (s, 12H), 1,08 – 0,98 (m, 72H), 0,68 – 0,59 (m, 12H).

HRMS (ESI): obliczone dla $C_{160}H_{174}N_{10}O_4Ru_2$ $[M+4H]^{2+}$ 1251,5904; eksperymentalne 1251,5953.

Anal. elem.: obliczone dla $C_{160}H_{170}F_{12}N_{10}O_4P_2Ru_2$: C, 68,90; H, 6,14; N, 5,02; eksperymentalne: C, 68,99; H, 6,30; N, 4,98.



Otrzymano produkt w postaci czarnego ciała stałego (36 mg, wydajność 57%).

1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,39 (d, $J = 4,9$ Hz, 4H), 9,14 (s, 4H), 8,84 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H), 8,56 – 8,51 (m, 4H), 8,50 – 8,46 (m, 2H), 8,41 – 8,36 (m, 2H), 7,93 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,82 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,71 – 7,65 (m, 4H), 7,42 (d, $J = 5,7$ Hz, 4H), 7,33 (d, $J = 6,6$ Hz, 4H), 7,30 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,10 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 6,59 – 6,54 (m, 4H), 4,19 (s, 6H), 3,88 (s, 8H), 1,04 (s, 36H).

^{13}C NMR (101 MHz, Aceton) δ 171,04, 166,25, 160,48, 157,30, 155,29, 154,14, 153,66, 145,33, 137,60, 135,74, 132,94, 130,61, 129,60, 128,48, 127,92, 127,36, 126,90, 126,69, 126,19, 126,11, 126,06, 125,64, 124,67, 123,45, 112,25, 109,25, 104,97, 78,90, 56,46, 32,40, 26,71.

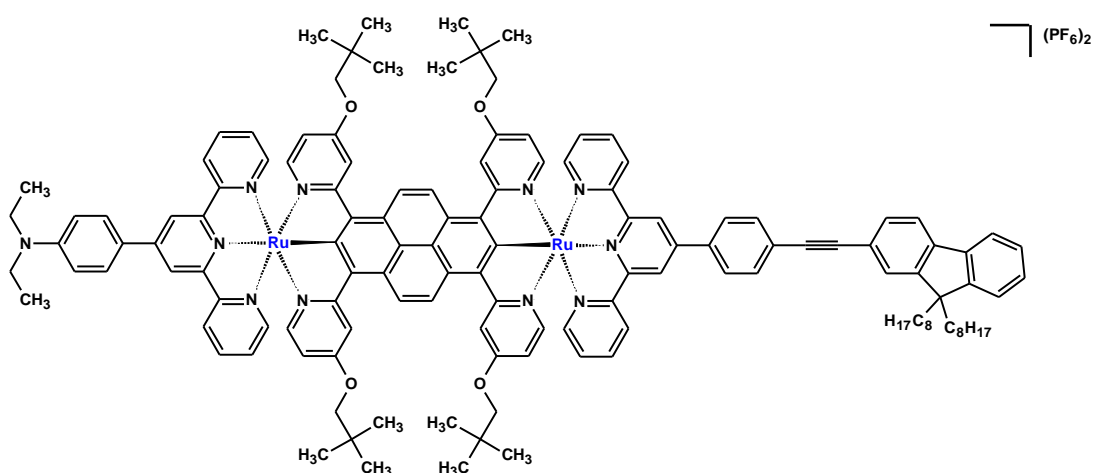
MALDI-HRMS: obliczone dla $C_{108}H_{98}N_{10}O_6Ru_2$: 1834,5798; eksperymentalne 1834,5391.

Anal. elem.: obliczone dla $C_{108}H_{98}N_{10}O_6P_2F_{12}Ru_2$: C, 61,07; H, 4,65; N, 6,59; eksperymentalne: C, 61,20; H, 4,74; N, 6,49.

4.29. Synteza dwurdzeniowych niesymetrycznych związków koordynacyjnych rutenu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 25 ml umieszczono Ru-TPY (0,023 g, 0,025 mmol), AgOTf (0,025 g, 0,10 mmol) oraz aceton (25 ml) i mieszano w 65°C przez 3 godz. Po tym czasie zawartość kolby schłodzono do temperatury pokojowej i przesączono przez warstwę Celitu, a otrzymany przesącz odparowano. Otrzymaną pozostałość, jednordzeniowy związek rutenu (0,033 g, 0,023 mmol), *t*-BuOH (5 ml)

i DMF (5 ml) umieszczono w fiolce o pojemności 20 ml i zabezpieczono kapslem. Mieszaninę nasycono argonem, ogrzewano do 130°C przez 48 godzin. Po tym czasie ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano przesycony wodny roztwór KPF₆ (10 ml), a uzyskany osad odsączono i przemyto wodą. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy; CH₃CN:H₂O:KPF_{6(aq)} (100:1:2 v/v)). Frakcje zawierające oczekiwany produkt połączono i odparowano rozpuszczalnik, a następnie oczyszczano za pomocą chromatografii wykluczenia na kolumnie chromatograficznej wypełnionej pochodną dekstranu Sephadex LH-20 (CH₃CN:MeOH (2:1 v/v)). Frakcje z czystym produktem odparowano do sucha.



Otrzymano produkt w postaci czarnego ciała stałego (10 mg, wydajność 17%).

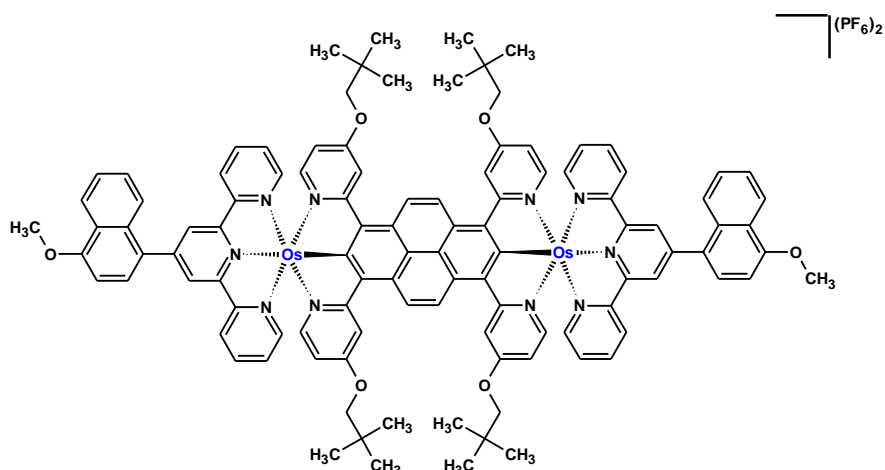
¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,51 (s, 1H), 9,45 – 9,40 (m, 4H), 9,32 (s, 2H), 9,03 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 8,95 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 8,56 (dd, *J* = 4,4, 2,5 Hz, 4H), 8,50 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 8,26 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 7,96 – 7,80 (m, 8H), 7,73 (s, 1H), 7,65 (dd, *J* = 8,1, 5,5 Hz, 2H), 7,54 – 7,50 (m, 1H), 7,44 (dd, *J* = 7,3, 4,8 Hz, 2H), 7,38 (dt, *J* = 7,3, 2,4 Hz, 4H), 7,29 (ddd, *J* = 9,1, 6,6, 3,2 Hz, 4H), 7,21 (dd, *J* = 7,2, 3,4 Hz, 1H), 7,14 (dd, *J* = 13,6, 6,3 Hz, 2H), 7,09 (dd, *J* = 10,1, 4,2 Hz, 1H), 7,04 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H), 6,59 (ddd, *J* = 8,8, 6,4, 2,4 Hz, 4H), 3,91 (s, 8H), 3,61 (dd, *J* = 14,1, 7,0 Hz, 4H), 1,42 – 1,38 (m, 6H), 1,35 – 1,26 (m, 14H), 1,14 – 1,09 (m, 8H), 1,09 – 1,04 (m, 36H), 0,91 – 0,78 (m, 8H), 0,74 – 0,61 (m, 4H).

HRMS (ESI): obliczone dla C₁₃₃H₁₄₀N₁₁O₄Ru₂ [M+H]²⁺ 1079,4589; eksperymentalne 1079,4600.

Anal. elem.: obliczone dla C₁₃₃H₁₃₉F₁₂N₁₁O₄P₂Ru₂: C, 65,26; H, 5,72; N, 6,30; eksperymentalne: C, 65,41; H, 5,77; N, 6,19.

4.30. Synteza dwurdzeniowych symetrycznych związków koordynacyjnych osmu i irydu

W fiołce o pojemności 10 ml umieszczono Os-TPY (0,055 g, 0,08 mmol) lub Ir-TPY (0,055 g, 0,08 mmol) oraz 1,3,6,8-tetrakis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)-2-pirydynylo)piren (0,026 g 0,03 mmol) i glikol etylenowy (2 ml) i zabezpieczono kapslem. Mieszaninę nasycono argonem przez 15 minut, ogrzewano do 200°C (związek Os) lub 180°C (związek Ir) przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano przesycony wodny roztwór KPF₆ (10 ml), a uzyskany osad odsączono i przemyto wodą i eterem dietylowym. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy; CH₃CN:H₂O:KPF_{6(aq)} (100:1:2 v/v)). Frakcje zawierające oczekiwany produkt połączono i odparowano rozpuszczalnik, a następnie oczyszczano za pomocą chromatografii wykluczenia na kolumnie chromatograficznej wypełnionej pochodną dekstranu Sephadex LH-20 (CH₃CN:MeOH (2:1 v/v)). Frakcje z czystym produktem odparowano do sucha.



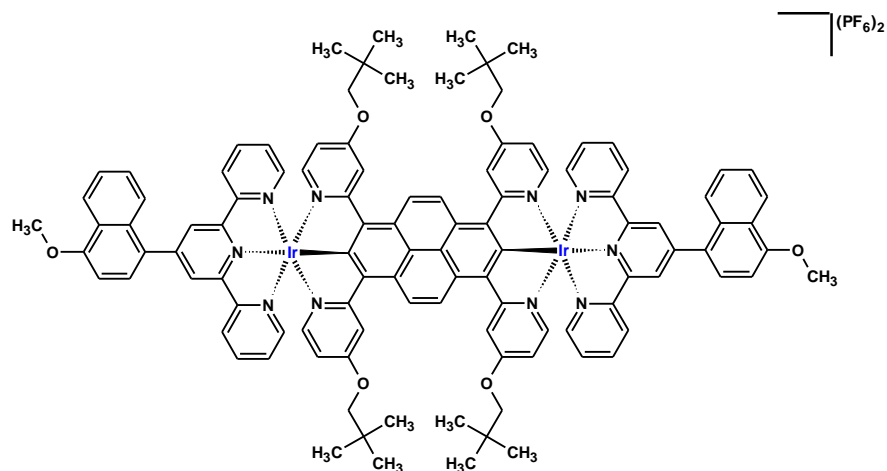
Otrzymano produkt w postaci ciemnofioletowego ciała stałego (46 mg, wydajność 67%).

¹H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,21 (s, 8H), 8,92 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H), 8,55 – 8,46 (m, 2H), 8,45 – 8,37 (m, 3H), 8,32 (s, 4H), 7,91 (d, *J* = 7,8 Hz, 3H), 7,85 (s, 2H), 7,77 (t, *J* = 7,6 Hz, 5H), 7,71 (dd, *J* = 6,5, 3,1 Hz, 5H), 7,33 (d, *J* = 8,0 Hz, 5H), 6,95 (s, 3H), 6,37 (s, 4H), 4,22 (s, 6H), 3,96 (s, 8H), 1,06 (s, 36H).

¹³C NMR (101 MHz, Aceton) δ 165,31, 162,81, 156,85, 155,13, 154,27, 143,65, 135,06, 132,89, 130,24, 129,51, 128,10, 126,56, 126,31, 125,96, 125,71, 124,23, 123,13, 122,62, 113,51, 109,59, 104,66, 78,51, 56,14, 32,08, 26,37.

MALDI-HRMS: obliczone dla C₁₀₈H₉₈N₁₀O₆Os₂: 2015,6938; eksperymentalne 2015,6954.

Anal. elem.: obliczone dla $C_{108}H_{98}N_{10}O_6P_2F_{12}Os_2$: C, 56,34; H, 4,29; N, 6,08; eksperymentalne: C, 56,49; H, 4,35; N, 5,96.



Otrzymano produkt w postaci bordowego ciała stałego (16 mg, wydajność 20%).

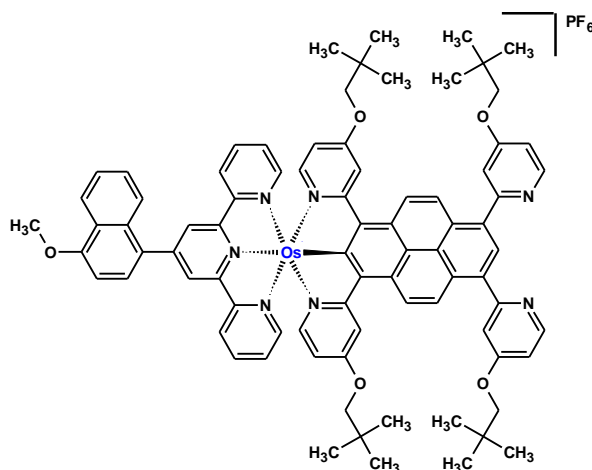
1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,61 (s, 2H), 9,36 (s, 2H), 9,07 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 8,60 (d, $J = 2,7$ Hz, 2H), 8,52 – 8,46 (m, 2H), 8,28 – 8,20 (m, 4H), 8,03 – 7,96 (m, 4H), 7,78 (d, $J = 5,6$ Hz, 4H), 7,75 – 7,71 (m, 4H), 7,71 – 7,63 (m, 4H), 7,62 – 7,42 (m, 8H), 7,34 (dd, $J = 12,2, 6,1$ Hz, 2H), 7,32 – 7,27 (m, 4H), 6,96 (dd, $J = 6,9, 2,7$ Hz, 2H), 6,86 (dt, $J = 6,0, 3,3$ Hz, 4H), 4,23 (s, 8H), 4,04 (s, 6H), 1,08 (s, 36H).

MALDI-HRMS: obliczone dla $C_{108}H_{98}N_{10}O_6Ir_2$: 2016,6940; eksperymentalne 2016,6790.

Anal. elem.: obliczone dla $C_{108}H_{98}N_{10}O_6P_4F_{24}Ir_2$: C, 56,24; H, 4,28; N, 6,07; eksperymentalne: C, 56,39; H, 4,47; N, 5,92.

4.31. Synteza jednordzeniowych związków koordynacyjnych osmu

W fiolece o pojemności 10 ml umieszczono Os-TPY (0,014 g, 0,02 mmol), odpowiedni NCN-cyklometalujący ligand pirenowy (0,06 mmol) i glikol etylenowy (5 ml). Mieszaninę nasyciono argonem przez 15 minut, ogrzewano do 199°C przez 24 godziny. Po tym czasie ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano przesycony wodny roztwór KPF_6 (15 ml), a uzyskany osad odsączono i przemyto wodą i eterem dietylowym. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy; $CH_3CN:H_2O:KPF_{6(aq)}$ (100:1:2 v/v)). Frakcje zawierające oczekiwany produkt połączono i odparowano rozpuszczalnik, a następnie oczyszczano za pomocą chromatografii wykluczenia na kolumnie chromatograficznej wypełnionej pochodną dekstranu Sephadex LH-20 ($CH_3CN:MeOH$ (8:3 v/v)). Frakcje z czystym produktem odparowano do sucha.



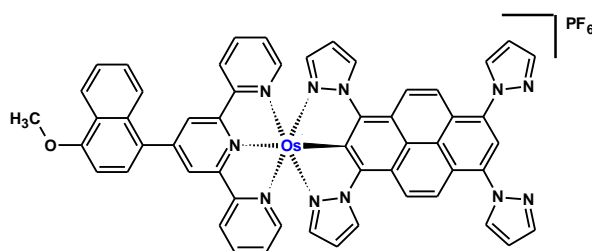
Otrzymano produkt w postaci czarnego ciała stałego (9 mg, wydajność 29%).

^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,16 (d, $J = 9,7$ Hz, 2H), 9,11 (s, 2H), 8,84 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 8,77 (d, $J = 9,5$ Hz, 2H), 8,74 (d, $J = 5,8$ Hz, 2H), 8,51 – 8,45 (m, 1H), 8,42 (t, $J = 4,6$ Hz, 2H), 8,40 – 8,36 (m, 1H), 8,30 (s, 1H), 7,89 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,72 – 7,63 (m, 4H), 7,57 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 7,39 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H), 7,31 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 7,18 (dd, $J = 5,8, 2,4$ Hz, 2H), 7,09 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H), 7,02 – 6,94 (m, 2H), 6,47 (dd, $J = 6,6, 2,6$ Hz, 2H), 4,20 (s, 3H), 3,97 (s, 4H), 3,88 (s, 4H), 1,11 (s, 18H), 1,01 (s, 18H).

^{13}C NMR (126 MHz, Aceton) δ 173,1, 166,8, 165,6, 161,7, 161,6, 157,0, 156,3, 153,6, 153,2, 151,5, 143,4, 138,2, 134,5, 134,3, 133,2, 130,0, 130,0, 129,9, 128,6, 128,4, 128,2, 128,0, 127,8, 127,7, 126,6, 126,4, 126,0, 124,6, 124,2, 123,8, 123,2, 122,5, 113,0, 111,0, 109,8, 109,4, 104,7, 78,6, 78,4, 56,2, 32,3, 32,2, 26,6, 26,4.

MALDI-MS: obliczone dla $\text{C}_{82}\text{H}_{80}\text{N}_7\text{O}_5\text{Os}$: 1434.5840; eksperymentalne 1434.5793.

Anal. elem.: obliczone dla $\text{C}_{82}\text{H}_{80}\text{N}_7\text{O}_5\text{OsPF}_6$: C, 62,38; H, 5,11; N, 6,21; eksperymentalne: C, 62,59; H, 5,30; N, 6,09.



Otrzymano produkt w postaci ciemnofioletowego ciała stałego (10 mg, wydajność 40%).

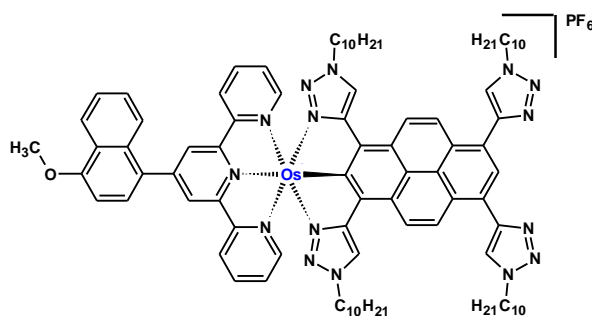
^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,45 (d, $J = 2,8$ Hz, 2H), 9,16 (d, $J = 9,6$ Hz, 2H), 9,02 (s, 2H), 8,79 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 8,47 (s, 2H), 8,45 (s, 1H), 8,42 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 8,37 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 8,22 (s, 1H), 8,01 (s, 2H), 7,88 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,68 (d, $J = 4,2$ Hz,

4H), 7,44 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H), 7,30 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,00 – 6,91 (m, 4H), 6,78 (s, 2H), 6,61 (s, 2H), 4,20 (s, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, Aceton) δ 174,0, 162,3, 157,0, 156,0, 155,7, 145,6, 142,5, 141,9, 137,2, 135,4, 134,1, 133,3, 133,1, 129,9, 129,8, 128,4, 128,2, 128,0, 126,5, 126,4, 126,0, 125,1, 124,6, 123,5, 123,4, 123,2, 122,3, 122,0, 120,2, 115,8, 108,1, 107,9, 104,6, 56,2.

MALDI-MS: obliczone dla $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{N}_{11}\text{O}$ s: 1046,2718; eksperymentalne 1046,2810.

Anal. elem.: obliczone dla $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{N}_{11}\text{O}$ s PF_6 : C, 54,50; H, 3,05; N, 12,95; eksperymentalne: C, 54,70; H, 3,23; N, 12,84.



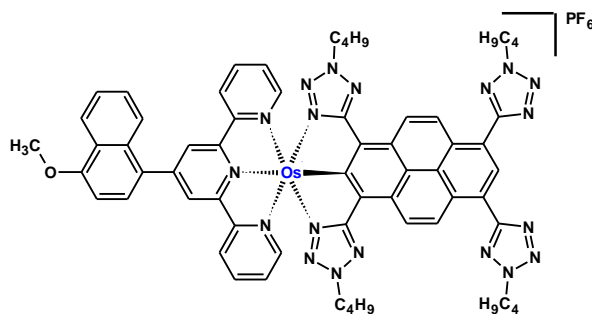
Otrzymano produkt w postaci ciemnofioletowego ciała stałego (10 mg, wydajność 30%).

^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,27 (d, $J = 9,4$ Hz, 2H), 9,25 (s, 2H), 8,97 (s, 2H), 8,84 (d, $J = 9,4$ Hz, 2H), 8,77 (s, 2H), 8,74 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 8,60 (s, 1H), 8,50 – 8,44 (m, 1H), 8,29 – 8,20 (m, 1H), 7,89 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,72 – 7,63 (m, 4H), 7,39 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H), 7,28 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 6,99 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H), 4,63 (t, $J = 7,1$ Hz, 4H), 4,31 (t, $J = 6,7$ Hz, 4H), 4,19 (s, 3H), 1,83 – 1,73 (m, 4H), 1,51 – 1,38 (m, 8H), 1,33 – 1,22 (m, $J = 3,6$ Hz, 20H), 1,22 – 1,11 (m, 14H), 1,12 – 1,03 (m, 12H), 1,02 – 0,93 (m, 4H), 0,83 (d, $J = 6,6$ Hz, 8H), 0,77 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, Aceton) δ 162,5, 161,2, 156,9, 156,1, 155,8, 147,7, 144,2, 134,7, 133,0, 129,8, 129,0, 128,1, 128,0, 127,9, 127,3, 126,9, 126,8, 126,5, 126,2, 125,6, 125,5, 124,9, 124,7, 124,2, 123,2, 122,9, 121,9, 121,6, 104,6, 56,1, 52,0, 50,7, 32,4, 32,3, 30,9, 27,1, 26,5, 23,1, 23,0, 14,1, 14,1.

MALDI-MS obliczone dla $\text{C}_{90}\text{H}_{112}\text{N}_{15}\text{O}$ s: 1610,8789; eksperymentalne 1610,9052.

Anal. elem.: obliczone dla $\text{C}_{90}\text{H}_{112}\text{N}_{15}\text{O}$ s PF_6 : C, 61,59; H, 6,43; N, 11,97; eksperymentalne: C, 61,78; H, 6,59; N, 11,79.



Otrzymano produkt w postaci ciemnofioletowego ciała stałego (7 mg, wydajność 25%).

^1H NMR (400 MHz, Aceton) δ 9,73 (d, $J = 9,4$ Hz, 2H), 9,58 (d, $J = 9,4$ Hz, 2H), 9,52 (s, 1H), 9,11 (s, 2H), 8,83 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 8,52 – 8,46 (m, 1H), 8,31 (dd, $J = 5,9, 3,7$ Hz, 1H), 7,95 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,76 (dd, $J = 11,1, 4,6$ Hz, 2H), 7,74 – 7,69 (m, 2H), 7,33 (s, 1H), 7,31 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 7,06 – 7,00 (m, 2H), 5,02 (t, $J = 7,1$ Hz, 4H), 4,70 (t, $J = 7,2$ Hz, 4H), 4,21 (s, 3H), 2,29 – 2,22 (m, 4H), 2,02 – 1,95 (m, 4H), 1,58 (dq, $J = 14,7, 7,4$ Hz, 4H), 1,22 (dq, $J = 14,7, 7,3, 7,2$ Hz, 4H), 1,08 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H), 0,81 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, Aceton) δ 178,9, 165,8, 162,4, 157,3, 156,2, 136,5, 130,4, 129,2, 128,6, 126,7, 126,4, 125,7, 125,0, 124,4, 123,6, 123,0, 104,9, 56,4, 55,5, 54,0, 32,2, 31,6, 20,4, 20,1, 13,8, 13,5.

MALDI-MS: obliczone dla $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_{19}\text{OOs}$: 1278,5362; eksperymentalne 1278,4843.

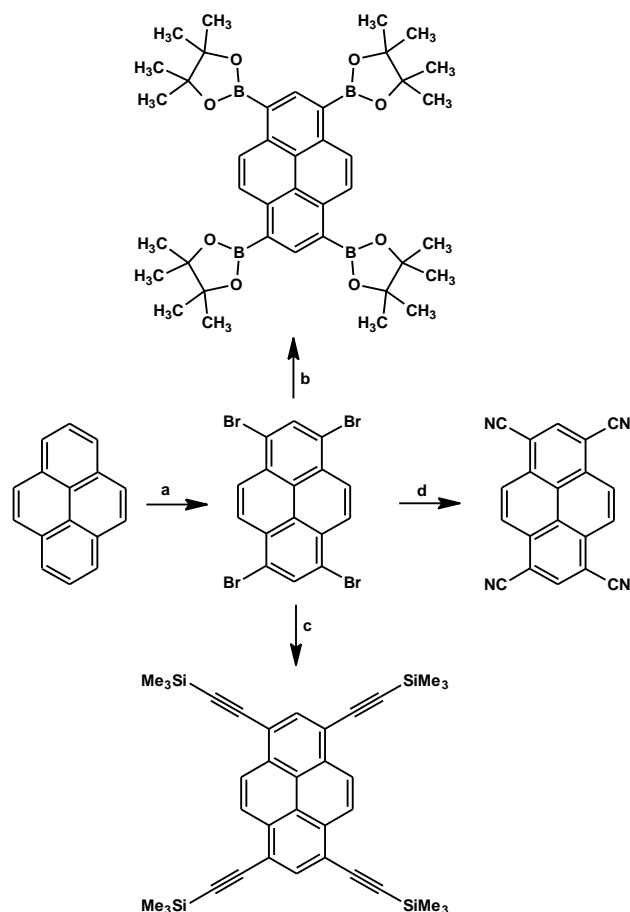
Anal. elem.: obliczone dla $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_{19}\text{OOsPF}_6$: C, 52,35; H, 4,25; N, 18,71; eksperymentalne: C, 52,51; H, 4,43; N, 18,63.

5. Prezentacja i omówienie wyników badań własnych

5.1. NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe [80]

5.1.1. Synteza 1,3,6,8-tetrapodstawionych ligandów pirenowych

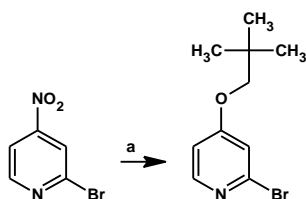
Substratami do reakcji otrzymywania podwójnie NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych były 1,3,6,8-tetrapodstawione pireny, które zostały otrzymane w reakcjach przedstawionych na Schemacie 25, gdzie punktem wyjścia była dobrze znana w literaturze reakcja bromowania handlowo dostępnego pirenu, co pozwoliło na otrzymanie 1,3,6,8-tetrabromopirenu z wydajnością 98% [21]. Kolejna pochodna pirenu to związek boroorganiczny, odpowiedni do reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura, otrzymany w wyniku reakcji 1,3,6,8-tetrabromopirenu z bis(pinakoliniano)diborem katalizowanej przez $[PdCl_2(dppf)]$ z wydajnością 75% [73]. Z kolei w wyniku reakcji sprzęgania Sonogashiry katalizowanej przez układ $[Pd(PPh_3)_4]/CuI$ otrzymano zabezpieczoną grupami trimetylosililowymi 1,3,6,8-tetraetylową pochodną pirenu z wydajnością 72% [74]. 1,3,6,8-Tetrabromopiren użyto również w reakcji Rosenmunda von Brauna, co pozwoliło na otrzymanie 1,3,6,8-tetracyjanopirenu w łagodniejszych warunkach niż opisane w literaturze, które wymagają wysokiej temperatury reakcji ze względu na zastosowanie wysokowrzących rozpuszczalników takich jak toksyczny cyjanek benzylu lub chinolina oraz wielokrotny nadmiar cyjanku miedzi(I) [24].



Schemat 25. Synteza 1,3,6,8-tetrapodstawionych pirenów - substratów do syntezy NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych. *Reagenty i warunki reakcji:* a) Br_2 , PhNO_2 , 120°C , 16 h; b) bis(pinakoliniano)dibor, KOAc, $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$, PhMe, 90°C , 24 h; c) TMSA, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, CuI, THF, *i*-Pr $_2$ NH, 76°C , 16 h; d) CuCN, NMP, 180°C , 48 h.

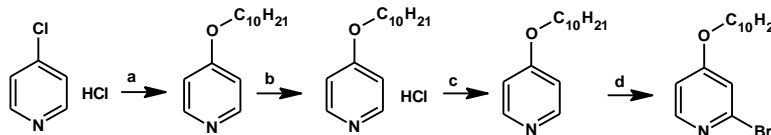
5.1.1. Synteza 2-bromo-4-podstawionych pirydyn

Synteza NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych zawierających motywy 2-pirydynylowe podstawione w pozycji czwartej przez grupy alkilowe lub alkoksyłowe wymagała otrzymania rozbudowanych pochodnych 2-bromopirydyny odpowiednich do reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura, których zadaniem było zapewnienie odpowiedniej rozpuszczalności produktów końcowych. 2-Bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydynę otrzymano w reakcji handlowo dostępnej 2-bromo-4-nitropirydyny z 2,2-dimetylopropanolem z 89% wydajnością (Schemat 26).



Schemat 26. Synteza 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) *etap 1:* NaH, DMF, 35°C, 2 h; *etap 2:* 2,2-dimetylopropanol, 50°C, 4 h; temp. pokojowa, 16 h.

Ze względu na wysoką cenę 2-bromo-4-nitropirydyny postanowiono w ramach niniejszej pracy doktorskiej opracować nową, wydajną, zdecydowanie tańszą od obecnie stosowanej, metodę syntezy 4-alkoksy-2-bromopirydyn. Zaproponowana droga syntezy na przykładzie 2-bromo-4-decyloksypirydyny przedstawiona jest na Schemacie 27. Koszt wyjściowego chlorowodoru 4-chloropirydyny jest niższy ok. 35 razy od powszechnie stosowanego substratu jakim jest 2-bromo-4-nitropirydyna. Metoda ta ze względu na swoją innowacyjność stała się przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych: D. Zych, S. Krompiec, A. Kurpanik, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, „*Nowe pochodne 4-alkoksy-2-bromopirydyny i sposób ich otrzymywania*”, zgłoszenie patentowe nr: P.420714, 2017 oraz D. Zych, S. Krompiec, A. Kurpanik, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, „*Nowe pochodne 4-alkoksy-2-bromopirydyny i sposób ich otrzymywania*”, zgłoszenie patentowe nr: P.420715, 2017.

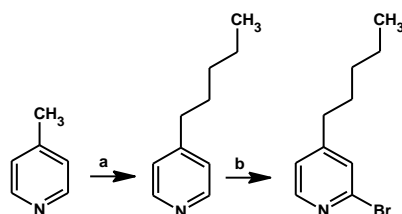


Schemat 27. Metoda syntezy 4-alkoksy-2-bromopirydyn na przykładzie 2-bromo-4-decyloksypirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) *etap 1:* NaOH, DMSO, 100°C, 1 h; *etap 2:* 1-dekanol, 100°C, 24 h; b) MeOH, HCl, temp. pok., 72 h; c) H₂O, 10% NaOH, temp. pok., 30 min; d) *etap 1:* n-BuLi, DMAE, hx, -5°C - 0°C, 30 min; *etap 2:* CBr₄, -78°C.

Opracowana metoda jest 4 etapowa, substratem wyjściowym jest handlowo dostępny chlorowodorek 4-chloropirydyny, który przekształcany jest w 4-decyloksypirydynę, a następnie w celu wyeliminowania nieprzereagowanego alkoholu strąca się sól 4-decyloksypirydyny. W ten sposób możliwe jest wyeliminowanie nieprzereagowanego 1-dekanolu poprzez jego wymycie rozpuszczalnikami organicznymi. Następnie poprzez dodanie roztworu wodorotlenku sodu otrzymany chlorowodorek 4-decyloksypirydyny przekształcany jest w 4-decyloksypirydynę z wydajnością 75% w przeliczeniu na wyjściowy chlorowodorek 4-chloropirydyny. Kolejny etap obejmuje

litowanie a następnie bromowanie przy użyciu tetrabromometanu, co pozwala na otrzymanie oczekiwanego produktu z wydajnością 48%. Metoda ta ma zastosowanie w przypadku alkoholi wysokowrzących, których oddestylowanie z układu poreakcyjnego jest utrudnione lub też wysoka temperatura podczas destylacji może powodować rozkład związku pośredniego.

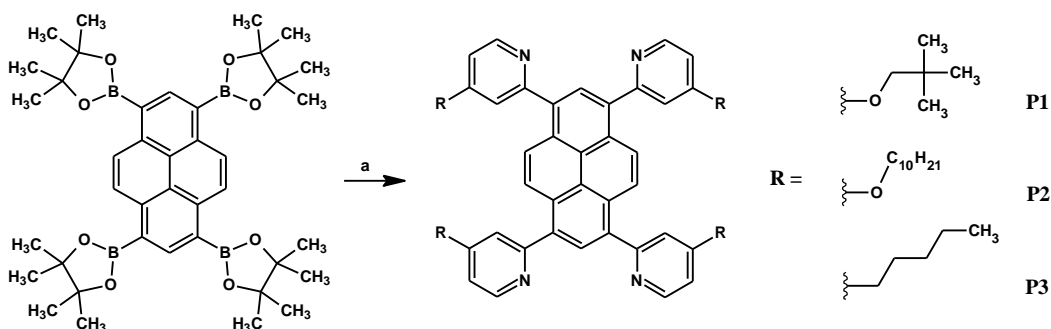
Pochodną 2-bromopirydyny zawierającą podstawnik alkilowy, 2-bromo-4-pentylopirydynę otrzymano w dwuetapowej reakcji. W pierwszym etapie przeprowadzono reakcję handlowo dostępną 4-metylopirydynę z 1-bromobutanem, co pozwoliło na otrzymanie 4-pentylopirydyny z wydajnością 60%, którą to następnie poddano reakcji bromowania, otrzymując 2-bromo-4-pentylopirydynę z wydajnością 27% (Schemat 28) [75,76].



Schemat 28. Synteza 2-bromo-4-pentylopirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) *etap 1:* n-BuLi, THF, -78°C - 45°C , 2 h; *etap 2:* temp. pok., n-C₄H₉Br, THF; b) *etap 1:* n-BuLi, DMAE, hx, -5°C - 0°C , 30 min; *etap 2:* CBr₄, -78°C .

5.1.2. NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe zawierające motywy pirydynowy

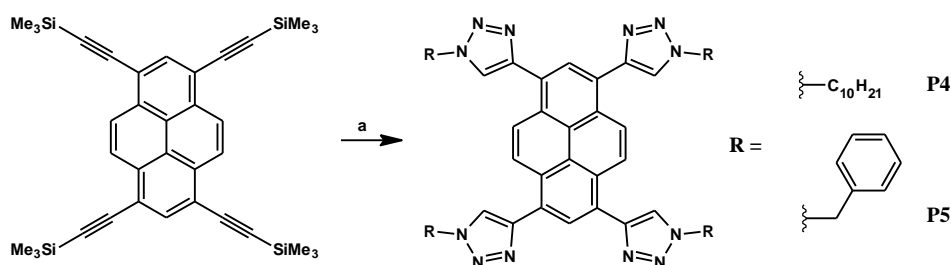
Związki docelowe będące pochodnymi 1,3,6,8-tetrakis(4-podstawione-2-pirydynyl)pirenu zostały otrzymane w wyniku reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaury katalizowanej palladem pomiędzy boroorganiczną pochodną pirenu a 2-bromo-4-podstawioną pirydyną w wyniku której otrzymano docelowe pochodne z wydajnościami: 62% (**P1**), 24% (**P2**) oraz 49% (**P3**).



Schemat 29. Synteza NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych zawierających motyw pirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) 2-bromo-4-podstawionapirydyna, $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$, $[Pd(PPh_3)_4]$, DME, H_2O , $105^\circ C$, 48 h.

5.1.3. NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe zawierające motyw 1,2,3-triazolu

Innym typem podstawników w pozycjach 1,3,6,8 pierścienia pirenowego były układy 1,2,3-triazolowe, funkcjonalizowane w pozycji 1 grupami alkilowymi, prostołańcuchowymi lub rozbudowanymi, syntezowane w reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji zabezpieczonej 1,3,6,8-tetraetylowej pochodnej pirenu z odpowiednim azydkiem, co pozwoliło na otrzymanie oczekiwanych produktów z wydajnością 86% (**P4**) oraz 57% (**P5**). Azydek decylu oraz azydek benzylu zostały otrzymane z wysokimi wydajnościami w wyniku dobrze znanej z literatury reakcji azydku sodu z odpowiednim bromkiem [77].

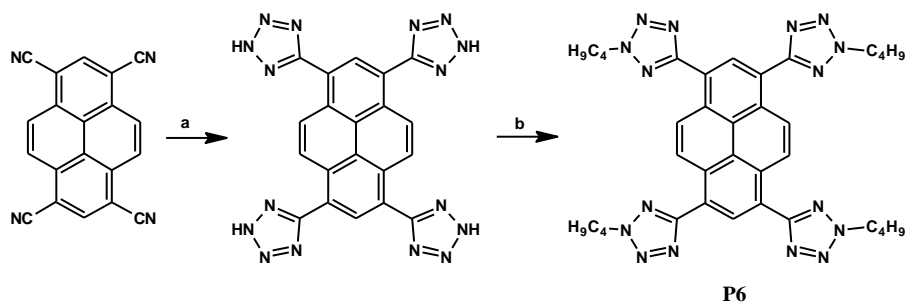


Schemat 30. Synteza NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych zawierających motyw 1,2,3-triazolu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) odpowiedni azydek, KF, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, askorbinian sodu, pirydyna, *t*-BuOH, H_2O , temp. pok., 48 h.

5.1.4. NCN-cyklometalujący ligand pirenowy zawierający motyw tetrazolu

1,3,6,8-Tetracyjanopiren użyto do syntezy innego typu NCN-cyklometalującego liganda pirenowego, który jako grupy heteroaryłowe posiada podstawioną pochodną tetrazolu. Pierwszy etap polegał na reakcji cykloaddycji [3+2] cyjanopochodnej

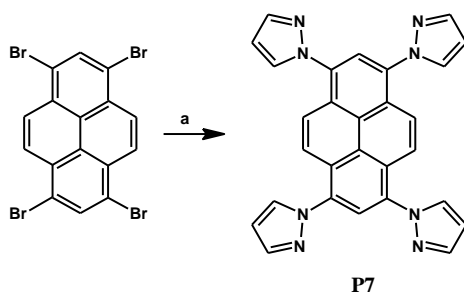
z azydkiem sodu, a następnie alkilowaniu otrzymanego związku pośredniego. Docelowy związek (**P6**) otrzymano z 20% wydajnością.



Schemat 31. Synteza NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zawierającego motyw tetrazolu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) CuCN, NMP, 180°C, 48 h; b) NaN₃ NH₄Cl, DMF, 120°C, 10 h; c) bromek butylu, K₂CO₃, DMF, 70°C, 24 h.

5.1.5. NCN-cyklometalujący ligand pirenowy zawierający motyw pirazolu

NCN-cyklometalujący ligand pirenowy zawierający motyw pirazolu (**P7**) otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 1,3,6,8-tetrabromopirenu z handlowo dostępnym *1H*-pirazolem w obecności węglanu cezu i jodku miedzi(I) z wydajnością 92% w sposób analogiczny do opisanego w literaturze dotyczącego syntezy monopodstawionego pirenu [31].



Schemat 32. Synteza NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zawierającego motyw pirazolu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) *1H*-pirazol, Cs₂CO₃, CuI, DMF, 120°C, 40 h.

Wszystkie opisane powyżej zsyntezowane związki zostały scharakteryzowane w oparciu o widma ¹H, ¹³C NMR oraz widma masowe jak to przedstawiono w poprzednim paragrafie i Materiałach dodatkowych.

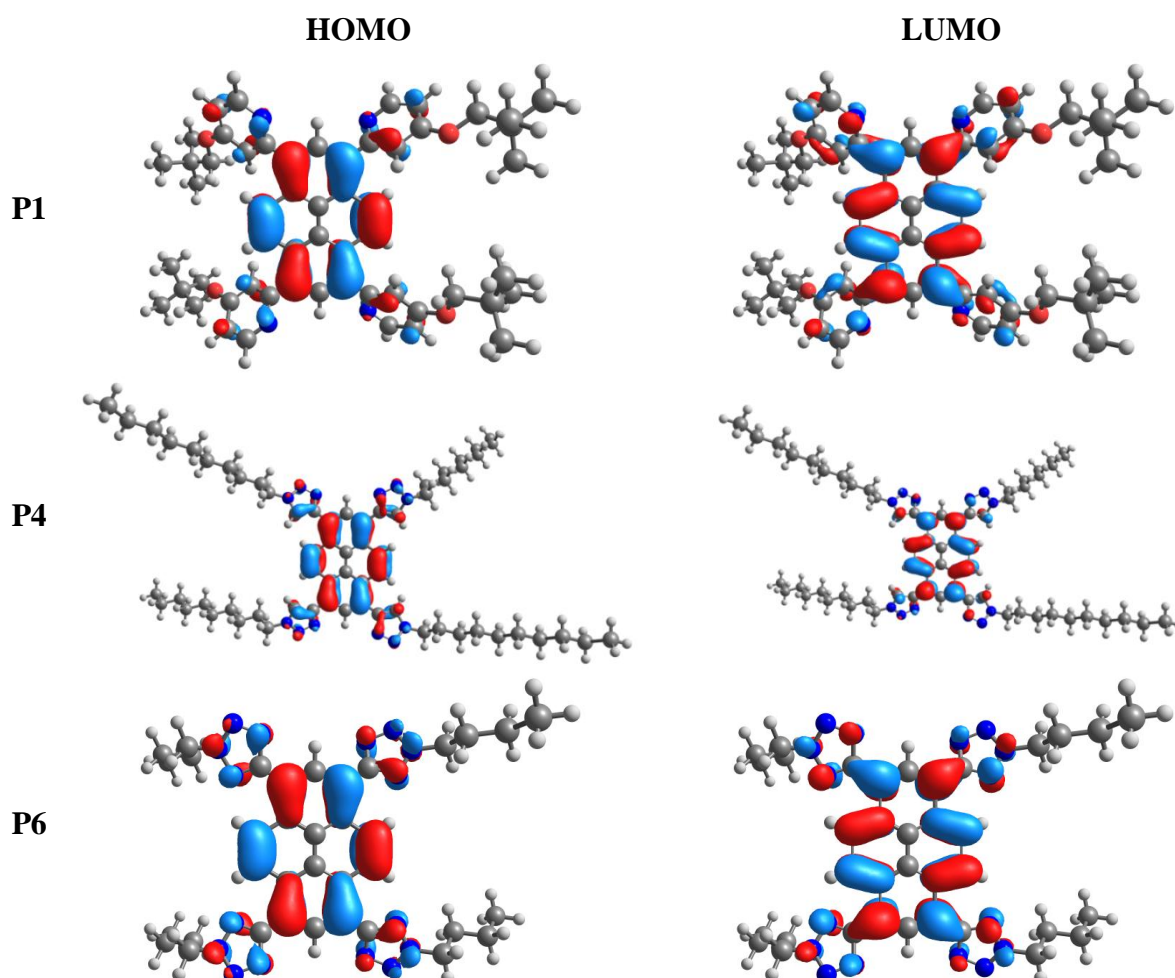
5.1.6. Obliczenia DFT

W celu określenia geometrii i analizy właściwości optycznych otrzymanych ligandów pirenowych, przeprowadzono obliczenia teoretyczne metodą DFT. W obliczeniach wykorzystano program Gaussian 09 z zastosowaniem potencjału

korelacyjno-wymiennego B3LYP w bazie 6-31G**. Geometrie cząsteczek związków zostały zoptymalizowane w dichlorometanie w modelu PCM [81], otrzymane wyniki dla **P1**, **P4**, **P6** oraz **P7** przedstawione są na Rysunku 1. Wartości energii orbitali granicznych oraz wartości kąta pomiędzy pirenem a podstawnikami w pozycjach 1,3,6 oraz 8 dla wszystkich związków przedstawione są w Tabeli 1.

Tabela 1. Energie HOMO i LUMO, kąt pomiędzy pirenem a podstawnikiem w pozycji 1,3,6 oraz 8 dla **P1–P7**.

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE [eV]	Kąt [°]
P1	-5.36	-2.14	3.22	44.67
P2	-5.28	-2.07	3.21	43.40
P3	-5.28	-2.05	3.23	44.89
P4	-5.22	-2.06	3.16	33.60
P5	-5.26	-2.08	3.18	36.29
P6	-5.53	-2.48	3.05	20.68
P7	-5.23	-2.24	2.99	0.00



P7



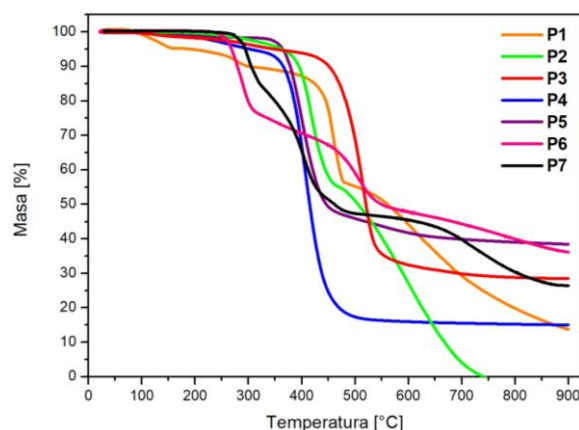
Rysunek 1. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla **P1**, **P4**, **P6** oraz **P7**.

Opierając się na zoptymalizowanych geometriach pirenowych związków **P1–P7** można stwierdzić, że podstawniki pirydynylowe, triazolyłowe oraz tetrazolyłowe nie znajdują się w tej samej płaszczyźnie co rdzeń pirenowy, jedynie w przypadku związku **P7** podstawnik pirazolowy jest współpłaszczyznowy z pirenem. Kąty pomiędzy podstawnikami pirydynylowymi a pirenem są większe o około 10° w porównaniu z podstawnikami triazolyłowymi i o około 14° większe od tetrazolyłowych. Wartości przerwy energetycznej (ΔE) pomiędzy najwyższym zajęтым orbitalem cząsteczkowym (HOMO) a najniższym niezająтым orbitalem LUMO znajdują się w zakresie 2,99–3,23 eV, przy czym najniższa wartość przerwy energetycznej została obliczona dla związku **P7**, natomiast najwyższe wartości ΔE posiadają pochodne pirenenu zawierające podstawniki pirydynylowe (**P1–P3**).

Rozkład orbitali granicznych przedstawiony dla związków **P1**, **P4**, **P6** oraz **P7** świadczy o tym, że są one zlokalizowane głównie na pirenieniu, udział orbitali podstawników wzrasta w kolejności podstawników: pirydynylowy, triazolyłowy, tetrazolyłowy i pirazolyłowy. Jest to spowodowane geometrią cząsteczki, na co wskazuje zmiana kąta pomiędzy pirenem i podstawnikiem, który maleje dokładnie w takim samym szeregu. Ponadto z obliczeń kwantowo-chemicznych wynika, że łańcuchy alkilowe w podstawnikach heteroaryłowych nie biorą udziału w tworzeniu orbitali granicznych ale ich obecność znacząco poprawia rozpuszczalność docelowych związków.

5.1.7. Charakterystyka i właściwości optyczne

Właściwości termiczne otrzymanych pochodnych zbadano za pomocą analizy termogravimetrycznej (do temperatury 900°C) w atmosferze azotu. Uzyskane widma TGA dla NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych **P1–P7** przedstawione są na Rysunku 2, a dane umieszczone są w Tabeli 2.



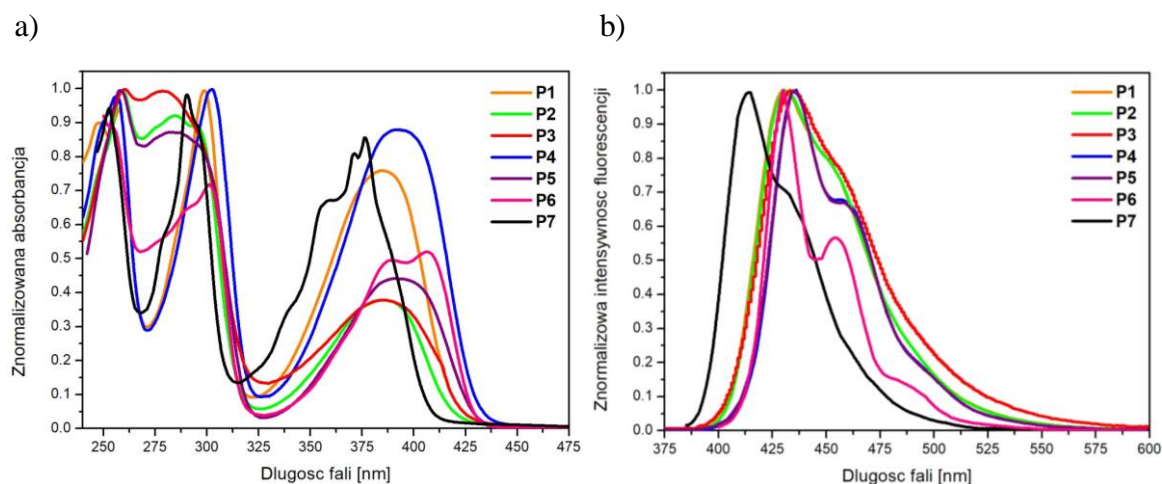
Rysunek 2. Widma TGA dla **P1–P7**.

Tabela 2. Właściwości termiczne dla **P1–P7**.

	TGA			
	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	Pozostałość w 900°C [%]
P1	194	300	461	14
P2	363	395	427	0
P3	351	451	518	28
P4	303	365	409	15
P5	364	378	400	38
P6	269	279	283, 505	36
P7	294	305	302, 403	26

Otrzymane wyniki świadczą, że **P2–P7** wykazują wysoką stabilność termiczną, 5% ubytek masy następuje powyżej 269°C. Związek **P1** charakteryzuje się najmniejszą stabilnością termiczną wśród badanych związków tj. 5% rozkład próbki następuje już w 194°C. Pozostałość stałej masy w 900°C jest największa dla **P5**, podczas gdy w tej temperaturze **P2** ulega całkowitemu rozkładowi. Widma DTG wykazały istnienie tylko jednego maksimum rozkładu dla **P1–P5** oraz dwóch maksimów w przypadku związków **P6** i **P7**.

W ramach badania właściwości optycznych otrzymanych NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych **P1–P7** zostały zmierzone widma absorpcji i emisji w zakresie UV/Vis w roztworze chlorku metylenu (Rysunek 3). Określono również wydajności kwantowe oraz czasy życia stanów wzbudzonych dla wszystkich badanych związków.



Rysunek 3. a) widma UV/Vis dla **P1–P7**; b) widma PL dla **P1–P7** w roztworze dichlorometanu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 3. Dane fotofizyczne dla **P1–P7**.

	$\lambda_{\max}[\text{nm}]^a$	PL $\lambda_{\text{em}} [\text{nm}]$	Φ	$\tau [\text{ns}]$
P1	258, 299, <u>384</u>	430	0.77	1.97
P2	259, 285, <u>385</u>	431	0.74	1.97
P3	260, 279, <u>385</u>	433	0.75	1.94
P4	256, 302, <u>391</u>	436, 458	0.72	2.25
P5	258, 283, <u>391</u>	436, 458	0.75	2.21
P6	254, 301, 390, <u>407</u>	430, 454	0.82	2.22
P7	253, 290, 360, 371, <u>377</u>	413	0.61	3.04

^a pokreśleniem zaznaczono długość fali wzbudzenia

Zarejestrowane widma absorpcji wszystkich pochodnych pirenu **P1–P7** są podobne do siebie z dobrze wykształconymi pasmami absorpcji. Pasma obserwowane w obszarze UV (279 nm - 302 nm) są związane z przejściem w obrębie pirenu. Szerokie pasma absorpcyjne z maksimami przy 384 nm (**P1**), 385 nm (**P2** i **P3**), 391 nm (**P4** i **P5**) oraz pasma dla **P6** (390, 407 nm) i **P7** (360, 371, 377 nm) można przypisać przejściom $n \rightarrow \pi^*$, gdzie maksimum absorpcji pochodnych zawierających podstawniki triazolyłowe oraz tetrazolyłowe **P4–P6** jest przesunięte w kierunku dłuższych fal w stosunku do związków **P1–P3**. Maksimum absorpcji w przypadku **P7** jest przesunięte w kierunku fal krótszych w porównaniu z pozostałymi związkami pirenowymi. Szerokie pasmo związane z przejściami $n \rightarrow \pi^*$ jest związane z wewnątrzcząsteczkowym przejściem w obrębie centralnego pierścienia pirenowego, co jasno pokazują wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych.

Uzyskane widma emisyjne badanych NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych są również bardzo podobne do siebie pod względem kształtu i zakresu emisji, co wskazuje na ten sam charakter stanu wzbudzonego. Wzbudzenie i emisja zachodzą w obrębie pirenu, zmiana podstawników w pozycjach 1,3,6 oraz 8 nie ma wpływu na właściwości luminescencyjne. Maksimum emisji w przypadku **P7** jest przesunięte hipsochromowo, maksymalnie o ok. 23 nm (1277 cm^{-1}), w odniesieniu do pirenów z podstawnikami pirydynylowymi, triazolyłowymi i tetrazolyłowymi. Wydajności kwantowe (Φ) **P1–P7** mieszczą się w zakresie 0,61–0,82, najniższa wartość uzyskana jest dla pochodnej zawierającej motyw pirazolowy **P7**, a największa dla **P6** z podstawnikiem tetrazolylowym. Czasy życia stanów wzbudzonych (τ) badanych pochodnych pirenu są porównywalne i zawierają się w zakresie od 1,94 do 3,04 ns, najniższe wartości zaniku fluorescencji otrzymano dla związków **P1–P3** zawierających podstawniki pirydynylowe. Opierając się na danych zawartych w Tabeli 3 można stwierdzić, że zmiany strukturalne w obrębie układów pirenowych nie wpływają na ich właściwości emisyjne, co sugeruje, że stany wzbudzone cząsteczek tych związków są głównie zlokalizowane na centralnym fragmencie pirenowym.

W ramach obliczeń teoretycznych przeprowadzono również obliczenia TD-DFT a otrzymane wyniki zestawione są w Tabeli 4 (każdemu pasmu zostało przyporządkowane odpowiednie przejście oraz jego charakter).

Tabela 4. Wyniki obliczeń TD-DFT dla **P1**, **P4**, **P6** oraz **P7**.

	$\lambda_{\text{eksperymentalne}}$	$\lambda_{\text{obliczone (f)}}$	przejście	charakter
P1	258	258 (0.1780)	H-14 \rightarrow LUMO (71%), H-1 \rightarrow L+1 (24%)	$\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$
	299	310 (1.0465)	H-1 \rightarrow LUMO (32%), HOMO \rightarrow L+1 (61%)	$\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$
	384	423 (0.8737)	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	$n^p \rightarrow \pi^{*p}$
P4	256	254 (0.3290)	H-10 \rightarrow LUMO (24%), H-6 \rightarrow LUMO (17%), H-1 \rightarrow L+1 (53%)	$\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$
	302	312 (0.9207)	H-1 \rightarrow LUMO (45%), HOMO \rightarrow L+1 (49%)	$\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$
	391	427 (0.8799)	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	$n^p \rightarrow \pi^{*p}$
	254	250 (0.6870)	H-10 \rightarrow LUMO (10%), H-1 \rightarrow L+1 (82%)	$\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$
P6	301	253 (0.1276)	H-5 \rightarrow LUMO (93%)	$\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$
	390	309 (0.8721)	H-1 \rightarrow LUMO (31%), HOMO \rightarrow L+1 (65%)	$\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^p \rightarrow \pi^{*p}$

	407	442 (0.8797)	HOMO → LUMO (98%)	$n^p \rightarrow \pi^{*p}$
	253	251 (0.1621)	H-9 → LUMO (28%), HOMO → L+5 (65%)	$\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^p \rightarrow \pi^{*s}$
P7	290	267 (0.3807)	H-1 → L+1 (92%)	$\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$
	360	331 (0.8250)	H-1 → LUMO (58%), HOMO → L+1 (39%)	$\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$ $\pi^s \rightarrow \pi^{*p}$
	371, 377	453 (1.0669)	HOMO → LUMO (98%)	$n^p \rightarrow \pi^{*p}$

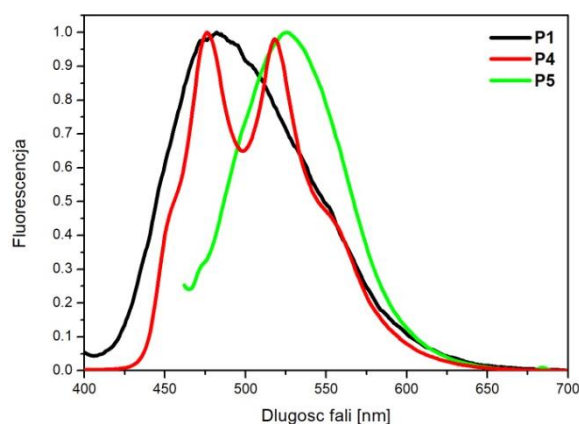
^p-piren; ^s-podstawnik

Obliczone widma absorpcyjne wskazują na trzy główne pasma absorpcji dla **P1** i **P4** oraz cztery dla **P6** i **P7**. Obserwowane rozbieżności wynikają z faktu, że obliczenia teoretyczne nie obejmują sił międzycząsteczkowych, takich jak oddziaływania van der Waalsa i wiązania wodorowe, które mają wpływ na wyniki eksperymentalne. Z danych zebranych w Tabeli 4 widać, że pasma absorpcyjne w zakresie niższych energii są zdominowane przejściami elektronowymi pomiędzy orbitalami pirenu, a wysokoenergetyczny zakres widma absorpcyjnego jest związany z procesami wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku pomiędzy pirenem i podstawnikami heteroaromatycznymi.

Związki **P1–P5** ze względu na wysokie wydajności kwantowe, dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, wysoką stabilność termiczną zostały zbadane pod kątem zastosowania jako materiały w warstwach aktywnych w technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED).

5.1.8. Luminescencja w ciele stałym

Związki **P1**, **P4** i **P5** naniesiono jako warstwy w układach jednowarstwowym i gość-gospodarz. Zastosowano poli(9-winylokarbazol) (PVK) i mieszaninę PVK z (2-tert-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazolem) (PBD) (50:50 m/m). Badania tego typu są niezbędne w celu wyselekcjonowania związków, które mogą być zastosowane w technologii OLED. Dane luminescencyjne zestawiono w Tabeli 5, widma fluorescencji zarejestrowane dla proszków przedstawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Widma fluorescencji w ciele stałym (proszki) dla **P1**, **P4** oraz **P5**.

Tabela 5. Luminescencja w ciele stałym dla **P1**, **P4** oraz **P5**.

		λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ	
P1	Proszek	275,	481	0.04	
		316,			
		362			
	Film	390	461, 533	0.03	
		300	461, 525	0.03	
	Blenda PVK	390	453	0.06	
		340	453	0.07	
		300	453	0.06	
		Blenda PVK:PBD^b	340	434	0.28
			300	434	0.25
Blenda PVK:PBD^c		390	445	0.06	
	340	378,445	0.08		
	300	378,445	0.10		
P4	Proszek	278,	476*, 518, 553 ^{sh}	0.44	
		329,			
		370			
	Film	300	447, 472, 512	0.09	
		Blenda PVK	340	450, 473	0.29
	300		450, 473	0.29	
	Blenda PVK:PBD^a	340	377, 441	0.05	
		300	441	0.09	
	Blenda PVK:PBD^b	340	442	0.32	
		300	442	0.40	
Blenda PVK:PBD^c	340	375, 448	0.30		
	300	375, 448	0.27		
P5	Proszek	273,	526	0.34	
		370			
	Film	320	496	0.09	
		300	496	0.06	
		Blenda PVK	340	508	0.36
320	508		0.34		

	300	508	0.33
Blenda PVK:PBD^a	340	377, 442	0.06
	320	377, 442	0.05
	300	377, 442	0.05
Blenda PVK:PBD^b	340	442	0.23
	320	376, 442	0.26
	300	376, 442	0.40
Blenda PVK:PBD^c	340	444	0.36
	320	444	0.27
	300	444	0.18

^a 1 % zawartość luminoforu

^b 2 % zawartość luminoforu

^c 15 % zawartość luminoforu

Widma fluorescencji dla proszków **P1**, **P4** i **P5** w porównaniu do widm emisji w roztworze wykazują przesunięcie batochromowe w kolejności **P4** > **P1** > **P5**. Co więcej, czasy życia wyznaczone dla proszków (Tabela 6) są większe w odniesieniu do wartości zarejestrowanych w roztworach. Przesunięcie batochromowe i wydłużone czasy życia wskazują na rolę oddziaływań warstwowych w procesach emisyjnych tych związków w ciele stałym.

Tabela 6. Wartości czasów życia stanów wzbudzonych w ciele stałym (proszek) dla **P1**, **P4** oraz **P5**.

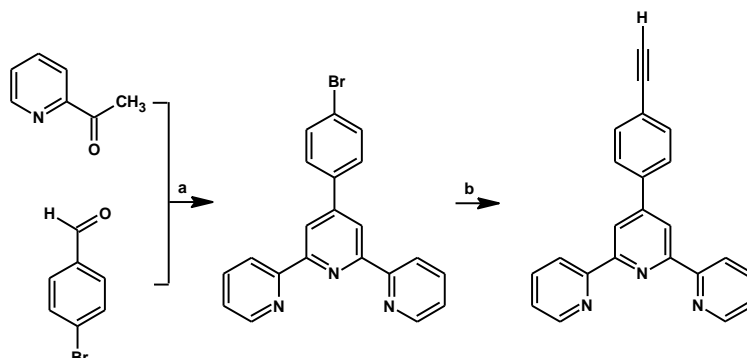
	τ [ns] (udział %)	χ^2
P1	0.34 (32.30%), 2.93 (40.42%)	1.150
P4	1.56 (74.71%), 7.66 (25.29%)	1.081
P5	4.68 (29.18%), 25.18 (70.82%)	0.932

5.2. Trójkleszczowe ligandy - pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny i jej analogów

5.2.1. Pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny z mostkiem acetylenowym [82,83]

5.2.1.1. Synteza

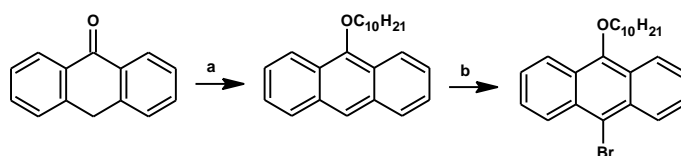
Syntezę pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny zawierających mostek acetylenowy rozpoczęto od otrzymania 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6':2''-terpirydyny. W tym celu wykorzystano reakcje kondensacji aldolowej 4-bromobenzaldehydu z 2-acetylopirydyną, w wyniku czego otrzymano 4'-(4-bromofenylo)-2,2':6':2''-terpirydynę [84], którą to kolejno zastosowano w reakcji sprzęgania Sonogashiry z TMSA, otrzymując zabezpieczoną grupą trimetylosililową etynyłową pochodną 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny. W wyniku hydrolizy usunięto grupę zabezpieczającą otrzymując 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6':2''-terpirydynę z wysoką wydajnością.



Schemat 33. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6':2''-terpirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) KOH, NH₃ aq, EtOH, temp. pok., 24 h; b) TMSA, [Pd(PPh₃)₄], CuI, NEt₃, temp. wrzenia, 16 h; c) KF, THF, MeOH, temp. pok., 24 h.

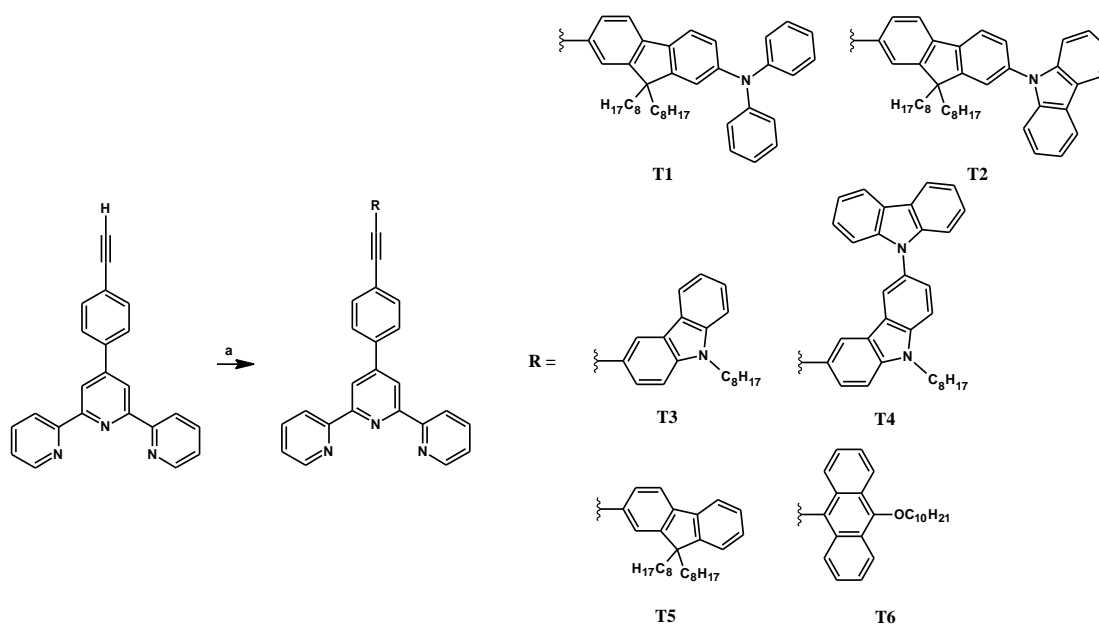
Kolejną grupą związków niezbędnych do syntezy rozbudowanych pochodnych liganda terpirydynowego były halogeno(hetero)aryle tj. 2-jodo-9,9-dioctylofluoren, 2-jodo-7-(N,N-difenylamino)-9,9-dioctylofluoren, 2-jodo-7-(karbaz-9-yl)-9,9-dioctylofluoren, 3-jodo-9-oktylokarbazol, 3-jodo-6-(karbaz-9-yl)-9-oktylokarbazol, 9-bromo-10-decyloksyantracenu. Pochodne fluorenu i karbazolu otrzymano w oparciu o dane literaturowe [85–90]. Wyjątek stanowiła synteza pochodnej antracenu, którą zrealizowano w oparciu o nową, innowacyjną metodę opracowaną w ramach niniejszej pracy doktorskiej, która stała się przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych: D. Zych, M. Matussek, S. Krompiec, K. Pożoga, A. Kurpanik, „*Pochodne antracenu w postaci 9-alkoksy-10-bromoantracenu oraz sposób ich otrzymywania*”, zgłoszenie patentowe nr: P.419490, 2016 oraz D. Zych, M. Matussek, S. Krompiec, K. Pożoga, A. Kurpanik,

„Pochodne antracenu w postaci 9-alkoksy-10-bromoantracenu oraz sposób ich otrzymywania”, zgłoszenie patentowe nr: P.419491, 2016. Na przykładzie 9-bromo-10-decyloksyantracenu, polega ona na użyciu handlowo dostępnego antronu i przekształceniu go w 9-decyloksyantracen z wydajnością 85%, a następnie poddaniu reakcji bromowania w pozycji 10 za pomocą NBS i otrzymaniu halogenoarylu z wydajnością 26%.



Schemat 34. Synteza 9-bromo-10-decyloksyantracenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) C₁₀H₂₁Br; TBAI, KOH, H₂O, toluen, temp. wrzenia, 5 h; b) NBS, DMF, temp. pok., 12 h.

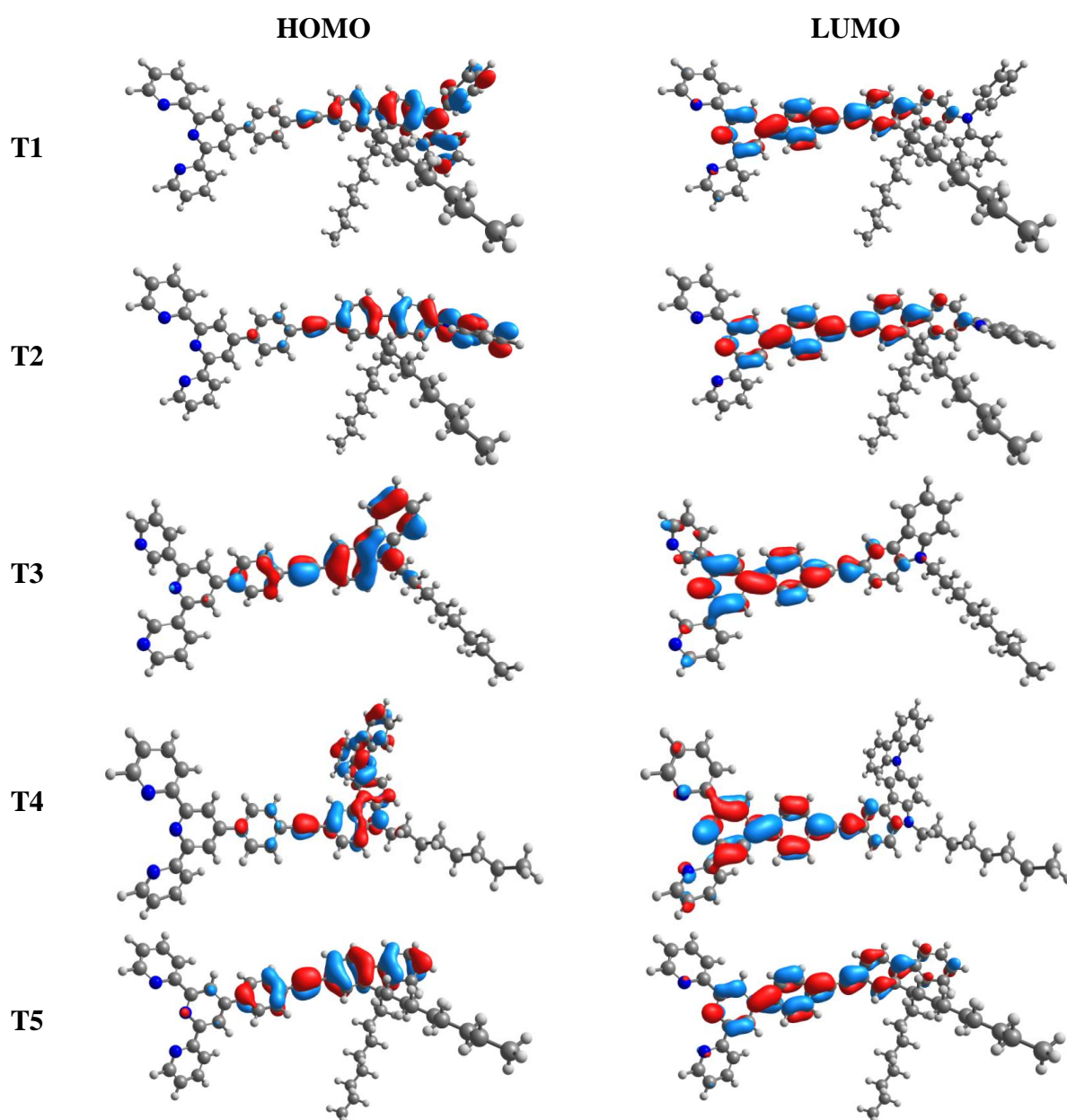
Docelowe pochodne 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny **T1–T6** otrzymano w wyniku reakcji sprzęgania Sonogashiry katalizowanej układem [Cu]/[Pd], co zostało przedstawione na Schemacie 35. Produkty otrzymano z wydajnościami w zakresie 26-77%.

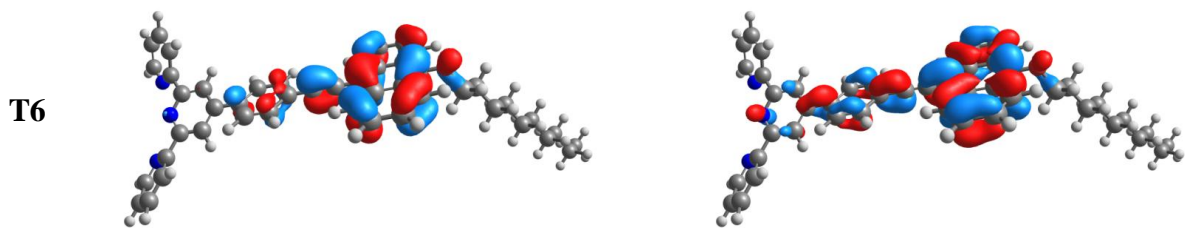


Schemat 35. Synteza pochodnych 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny **T1–T6**. *Reagenty i warunki reakcji:* a) halogeno(hetero)aryl, [Pd(PPh₃)₄], CuI, THF, NEt₃, 78°C, 16 h.

5.2.1.2. Obliczenia DFT

W celu uzyskania informacji o geometrii związków **T1–T6** wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne DFT. Zastosowano funkcję korelacyjno-wymienną B3LYP z bazą 6-31G** zaimplementowaną w programie Gaussian 09. Obliczenia wykonano w roztworze dichlorometanu w modelu PCM. Zoptymalizowane struktury wraz z konturami orbitali granicznych przedstawiono na Rysunku 5, wartości energii orbitali granicznych zestawiono w Tabeli 7.





Rysunek 5. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla **T1–T6**.

Tabela 7. Energie HOMO i LUMO oraz wartości przerwy energetycznej **T1–T6**.

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE [eV]
T1	-4.96	-1.92	3.04
T2	-5.38	-1.97	3.41
T3	-5.32	-1.85	3.47
T4	-5.30	-1.80	3.50
T5	-5.56	-1.93	3.63
T6	-5.11	-2.21	2.79

We wszystkich związkach **T1–T6** pierścień fenyłowy połączony z centralnym pierścieniem pirydynowym znajduje się w płaszczyźnie skróconej o około 35°. Podstawniki (hetero)arylowe połączone wiązaniem potrójnym z pierścieniem fenyłowym znajdują się w tej samej płaszczyźnie co pierścień fenyłowy. Orbitale HOMO w związkach **T1–T6** zlokalizowane są głównie na podstawnikach (hetero)arylowych, mostku acetylenowym i częściowo na pierścieniu fenyłowym, podczas gdy orbitale LUMO znajdują się na mostku acetylenowym, pierścieniu fenyłowym oraz częściowo na terpirydynie i podstawnikach (hetero)arylowych. Łańcuchy alkilowe podstawników nie uczestniczą w tworzeniu orbitali granicznych, ich zadaniem jest wpływanie na rozpuszczalność związków. Wartości przerwy energetycznej dla **T1–T6** mieszczą się w zakresie od 2,79 do 3,63 eV. Najmniejsza wartość osiągnięta jest przez związek zawierający podstawnik decyloksyantracenyłowy. Co więcej, warto również nadmienić, iż w wyniku obliczeń dla pochodnych terpirydyny otrzymuje się zoptymalizowane struktury, w których układ pierścieni pirydynowych w stosunku do centralnego pierścienia pirydynowego występuje w układzie Syn-Syn, nie oznacza to jednak braku możliwości obrotu (przypadek Anti-Anti).

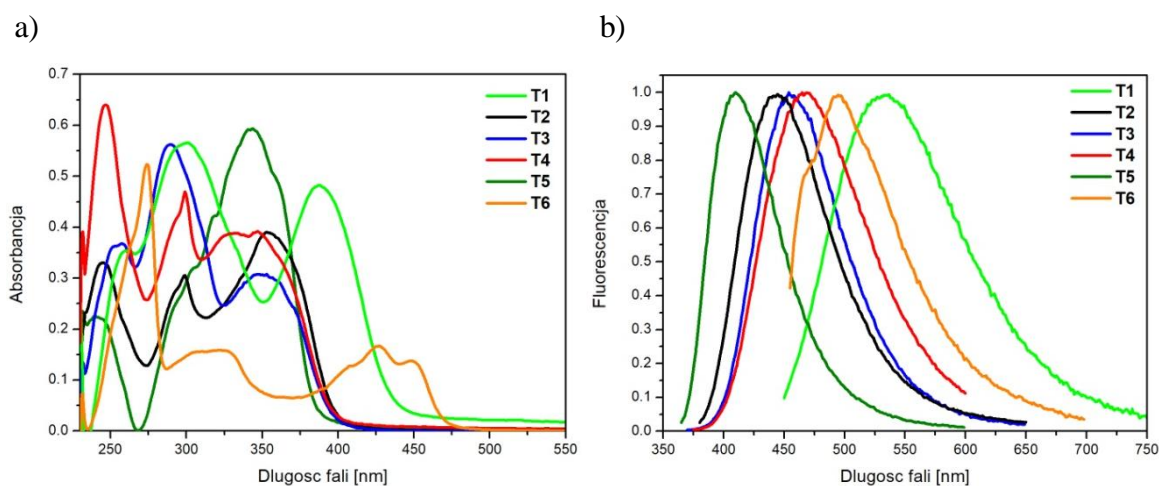
5.2.1.3. Charakterystyka i właściwości optyczne

Właściwości termiczne związków **T1–T6** zbadano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA). Uzyskane dane dotyczące trwałości termicznej przedstawiono w Tabeli 8. Związki **T1–T4** wykazują wysoką stabilność termiczną, 5% ubytek masy próbki następuje w temperaturach powyżej 359°C. Związek **T6** charakteryzuje się również dobrą stabilnością termiczną $T_{5\%} = 286^\circ\text{C}$. Tylko związek **T5** zawierający podstawnik fluorenylowy ulega degradacji w zdecydowanie niższej temperaturze $T_{5\%} = 137^\circ\text{C}$, tak niska temperatura może ograniczać zakres potencjalnych zastosowań związku **T5**.

Tabela 8. Właściwości termiczne dla **T1–T6**.

	TGA		
	$T_{5\%}$ [$^\circ\text{C}$]	T_{max} [$^\circ\text{C}$]	Pozostałość w 900°C [%]
T1	359	459	37
T2	379	466	42
T3	383	502	45
T4	382	502	46
T5	137	460	28
T6	286	348, 394	38

Określono również właściwości optyczne związków **T1–T6**, w tym celu zmierzono widma absorpcji w zakresie UV/Vis oraz fluorescencji w roztworze chlorku metylenu ($c = 10^{-5}$ mol/L). Otrzymane dane fotofizyczne zestawiono w Tabeli 9 oraz na Rysunku 6.



Rysunek 6. a) widma UV/Vis dla **T1–T6**; b) widma PL dla **T1–T6** w roztworze dichlorometanu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 9. Dane fotofizyczne dla **T1–T6**.

	λ_{\max} [nm]	PL λ_{ex} [nm]	PL λ_{em} [nm]	Φ	τ [ns]
T1	260, 301, 388	345	533	0.88	2.95
T2	246, 299, 353	350	444	0.77	1.64
T3	258, 290, 348	343	456	0.89	1.84
T4	247, 299, 332, 347	338	468	0.81	3.49
T5	239, 286, 343	338	410	0.84	1.02
T6	274, 325, 427, 449	421	495	0.55	2.73

Widma absorpcji badanych pochodnych 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny **T1–T6** wykazują co najmniej trzy grupy pasm absorpcyjnych w zakresie 246 - 449 nm, które są głównie związane z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$. Co więcej, pasma najniższe energetycznie można określić jako wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ICT) z podstawnika (hetero)arylowego na terpirydynę. Maksima absorpcji w przypadku związków **T1** oraz **T6** przesunięte są w kierunku dłuższych fali w stosunku do związków **T2–T5**. Jest to spowodowane charakterem elektronodonorowym grup (hetero)arylowych tj. difenyloaminy połączonej z fluorenem oraz decyloksyantracenu. Widma fluorescencji wykazały intensywną emisję związków **T1–T6** w zakresie od 410 do 533 nm, co oznacza emisję od barwy niebieskiej do pomarańczowej. Związki **T2–T4** wykazują prawie takie same maksimum emisji, co związane jest najprawdopodobniej z tożsamym charakterem elektronowym grup (hetero)arylowych. Emisja **T1** zawierającego grupę difenyloaminową oraz **T6** z podstawnikiem antracenyowym jest znacząco przesunięta w kierunku fal czerwonych, co potwierdzają również obliczenia kwantowo-chemiczne i wartości energii orbitali granicznych HOMO i LUMO. Maksimum emisji dla związku **T5** jest przesunięte w kierunku fal krótszych (410 nm), co również odpowiada teoretycznie wyznaczonej wartości przerwy energetycznej, która wśród badanych związków jest największa. Zmierzono również wydajności kwantowe dla **T1–T6**, otrzymane wartości mieszczą się w zakresie od 55 do 89%. Najniższa wydajność kwantowa osiągnięta jest przez związek posiadający w swojej strukturze motyw antracenu **T6**, wydajności pozostałych są porównywalne. Tak wysokie wartości wydajności kwantowych mogą być spowodowane współpłaszczyznową geometrią i obecnością mostku acetylenowego zwiększającego sprzężenie elektronów π w obrębie cząsteczki. Czasy życia stanów wzbudzonych dla związków **T1–T6** wahają się w zakresie od 1,02 do 3,49 ns.

Związki **T1–T4** oraz **T6** ze względu na wysokie wydajności kwantowe, dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, wysoką stabilność termiczną zostały zbadane pod kątem zastosowania jako materiały w warstwach aktywnych w technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED).

5.2.2. Luminescencja w ciele stałym

Właściwości luminescencyjne związków **T1–T4** oraz **T6** w ciele stałym zostały zbadane w układach jednowarstwowym i gość-gospodarz. Zastosowano poli(9-winylokarbazol) (PVK) i mieszaninę PVK z (2-tert-butylofenylo-5-bifenylo-1,3,4-oksadiazolem) (PBD) (50:50 m/m). Otrzymane dane przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Luminescencja w ciele stałym dla **T1–T4** oraz **T6**.

		PL λ_{ex} [nm]	PL λ_{em} [nm]	Φ
T1	Film	310	459	0.12
		340	459	0.11
	Blenda PVK:PBD ^a	310	440	0.58
	Blenda PVK:PBD ^b	310	442	0.50
T2	Film	310	429,524	0.05
		350	423	0.04
	Blenda PVK:PBD ^b	310	405	0.29
T3	Film	310	369	0.02
		340	409	0.02
	Blenda PVK:PBD ^b	310	413	0.42
T4	Film	310	434	0.05
		340	434	0.05
	Blenda PVK:PBD ^b	310	409	0.22
T6	Film	310	377, 467, 531	1.75, -, 1.81
		340	414, 513	-
		350	414, 437, 520	-
		380	439, 522 ^{sh}	2.05
	Blenda PVK:PBD ^b	310	404, 464	11.41, 8.74
		340	404, 464	-
		350	411	-

^a 1 % zawartość luminoforu

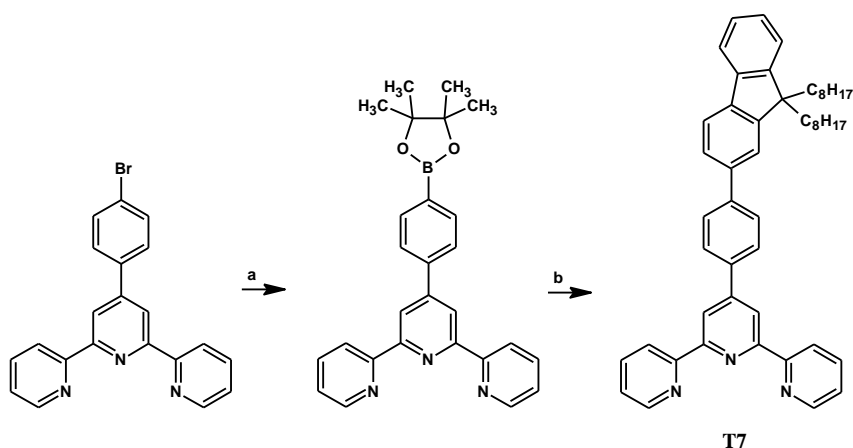
^b 2 % zawartość luminoforu

Widma fotoluminescencji zarejestrowano dla różnych długości fali wzbudzenia. Maksymalne pasma emisji w filmie, jak i układzie gość-gospodarz są przesunięte hipsochromowo w porównaniu do roztworu. Największą wydajność kwantową PL zmierzono dla związku **T1**. We wszystkich przypadkach wydajności kwantowe Φ były wyższe dla układów gość-gospodarz niż dla folii. Hipsochromowe przesunięcie

maksimum emisji w cieple stałym w stosunku do roztworu może wskazywać na tworzenie się H-agregatów, co dodatkowo potwierdzają niższe wydajności kwantowe emisji próbek w postaci filmów w porównaniu z roztworami.

5.2.3. Pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny - wpływ mostka acetylenowego

Kolejnym elementem niniejszej dysertacji było sprawdzenie różnicy we właściwościach pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny połączonych bezpośrednio lub przez mostek acetylenowy z podstawnikiem aromatycznym. W tym celu otrzymano pochodną terpirydyny **T7** zawierającą podstawnik 9,9-dioktylofluoren-2-ylowy połączony bezpośrednio z 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyną, produkt otrzymano w wyniku reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura z 55% wydajnością



Schemat 36. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny. *Reagenty i warunki reakcji:* a) bis(pinakoliniano)dibor, $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$, KOAc, DMSO, 80°C, 6 h; b) 2-jodo-9,9-dioktylofluoren, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Na_2CO_3 , THF, H_2O , 80°C, 16 h.

Jako pierwsze sprawdzono różnice w trwałości termicznej związku z mostkiem acetylenowym **T5** oraz bez mostka **T7**. Jak wynika z otrzymanych danych mostek acetylenowy nie wpływa na zwiększenie trwałości termicznej, 5% ubytek masy próbki następuję w temperaturze porównywalnej, jedyna różnica obserwowana jest w ilości pozostałości po spalaniu, która dla związku z mostkiem acetylenowym jest zdecydowanie wyższa.

Tabela 11. Właściwości termiczne dla **T5** oraz **T7**.

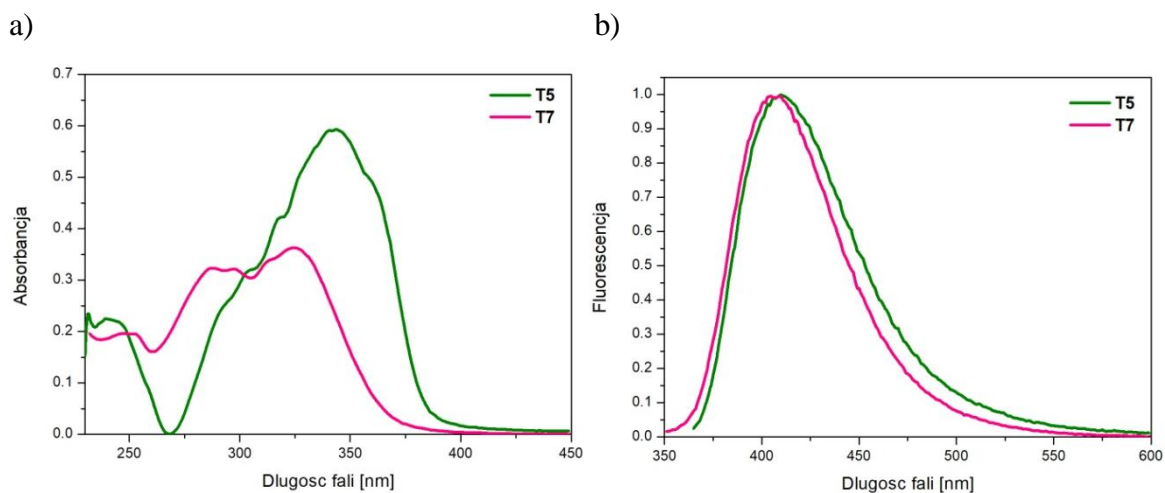
	TGA		
	$T_{5\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	Pozostałość w 900°C [%]
T5	137	460	28
T7	145	468, 507	10

Porównano również wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych dla związków **T5** i **T7**, w przypadku **T5** orbital HOMO zlokalizowany jest głównie na podstawniku arylovym, mostku acetylenowym oraz fenylu, podczas gdy w przypadku **T7** znajduje się on na arylu i fenylu. Najniższy niezajęty orbital cząsteczkowy dla związku **T5** znajduje się na mostku acetylenowym, pierścieniu fenylowym oraz częściowo centralnym pierścieniu pirydynowym oraz podstawniku arylovym. Lokalizacja LUMO w przypadku **T7** jest podobna, aczkolwiek ze względu na brak potrójnego wiązania większa część orbitalu LUMO znajduje się na terpirydynie. W obu przypadkach łańcuchy alkilowe nie uczestniczą w tworzeniu orbitali granicznych. Wprowadzenie mostka acetylenowego nie ma wpływu na lokalizację orbitali granicznych. W związku **T7** motyw fluorenowy znajduje się w płaszczyźnie skróconej o około 35° w stosunku do fenylu, czego nie obserwuje się w przypadku związku **T5** z mostkiem acetylenowym.

Tabela 12. Energie HOMO i LUMO oraz wartości przerwy energetycznej **T5** oraz **T7**.

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE [eV]
T5	-5.56	-1.93	3.63
T7	-5.67	-1.69	3.98

Porównano również właściwości optyczne otrzymanych związków **T5** i **T7**. Maksima absorpcji **T7** przesunięte są w kierunku krótszych długości fal o około 19 nm w porównaniu ze związkiem **T5** zawierającym mostek acetylenowy.



Rysunek 7. a) widma UV/Vis dla **T5** oraz **T7**; b) widma PL dla **T5** oraz **T7** w roztworze dichlorometanu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

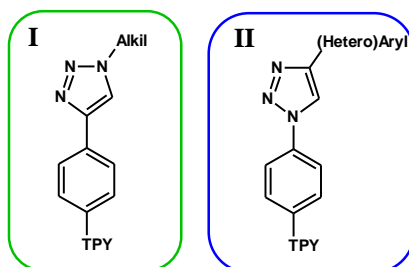
Tabela 13. Dane fotofizyczne dla **T5** oraz **T7**.

	λ_{\max} [nm]	PL λ_{ex} [nm]	PL λ_{em} [nm]	Φ	τ [ns]
T5	239, 343	338	410	0.84	1.02
T7	248, 288, 297, 324	327	407	0.62	1.24

Wydajność kwantowa dla **T5** i **T7** różni się o 22%, wyższa wartość osiągnięta jest przez związek **T5** zawierający mostek acetylenowy, co oznacza, że obecność mostka acetylenowego powoduje zwiększenie wartości Φ . Tymczasem bezpośrednie połączenie podstawnika fluorenylowego z terpirydyną w **T7** skutkuje dłuższym czasem życia stanu wzbudzonego ($\tau = 1,24$ ns) niż w przypadku **T5** ($\tau = 1,02$ ns). Różnice w czasach życia i wydajności kwantowej wynikają z geometrii tych związków, **T5** ze względu na koplanarność wykazuje wyższą wydajność kwantową w porównaniu ze związkiem z podstawnikiem połączonym bezpośrednio z fenylem **T7**. Potrójne wiązanie, usztywniające cząsteczkę i zwiększające sprzężenie elektronów π powoduje szybszy i bardziej efektywny transfer energii.

5.2.4. Pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym

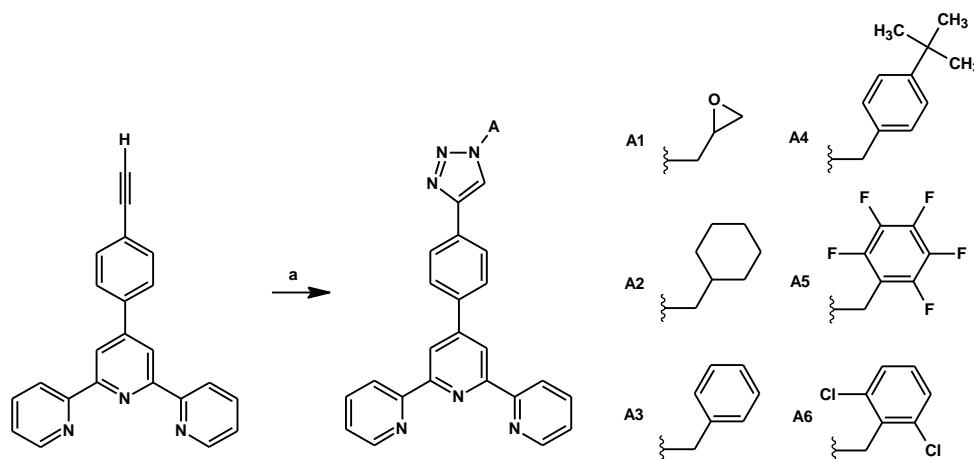
W ramach wątku dotyczącego syntezy i badania właściwości pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym podzielono zadania na dwa wątki. Pierwszy dotyczy pochodnych, w których pierścień 1,2,3-triazolowy połączony jest z fenyloterpirydyną poprzez wiązanie węgiel-węgiel, drugi wątek dedykowany jest również pochodnym tego typu aczkolwiek z zasadniczą różnicą, tj. wiązanie pomiędzy 1,2,3-triazolem a fenyloterpirydyną to wiązanie azot-węgiel.



5.2.4.1. Wariant I [91]

5.2.4.1.1. Synteza

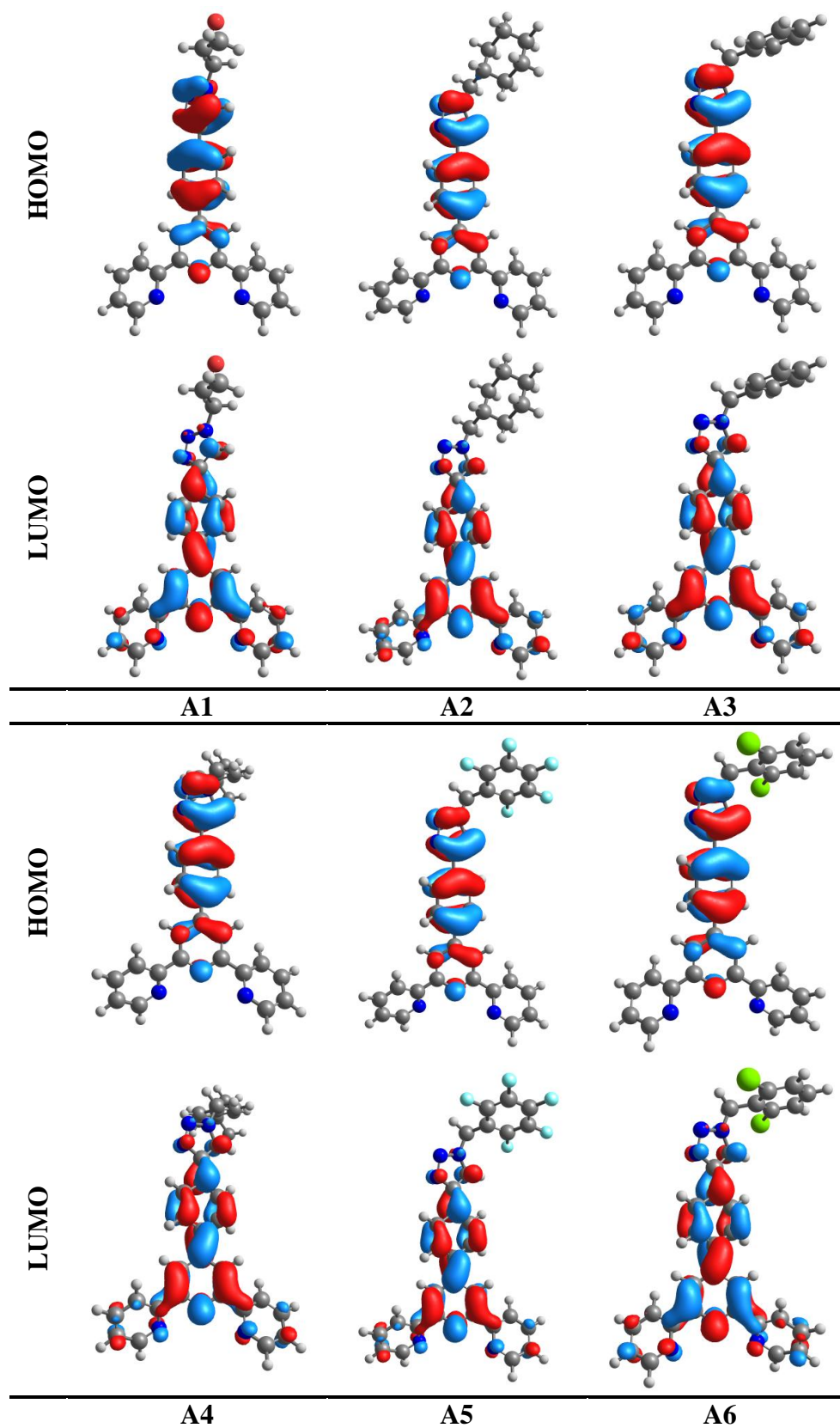
Docelowe związki **A1–A6** otrzymano w wyniku 1,3-dipolarnej reakcji cykloaddycji 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny z odpowiednim azydem katalizowanej solą miedzi(I). Czyste produkty otrzymano poprzez strącenie produktów heksanem z wydajnościami w zakresie 18-69% (Schemat 37).



Schemat 37. Synteza pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym. *Reagenty i warunki reakcji:* a) (A1–A6)N₃⁻, CuSO₄·5H₂O, askorbinian sodu, pirydyna, EtOH, H₂O, temp. pok., 48 h.

5.2.4.1.2. Obliczenia DFT

W celu uzyskania informacji na temat geometrii i właściwości optycznych otrzymanych pochodnych **A1–A6** wykonano obliczenia teoretyczne stosując ten sam funkcjonal i bazę jak poprzednio. Obliczenia wykonano w roztworze dichlorometanu w modelu PCM, zoptymalizowane geometrie związków **A1–A6** z konturami orbitali granicznych przedstawiono na Rysunku 8. Uzyskane wyniki wykazały, że fenyl i pierścień triazolowy znajdują się w tej samej płaszczyźnie, a podstawniki w pozycji 1 pierścienia 1,2,3-triazolowego znajdują się w płaszczyźnie prostopadłej względem heteroarylu. Rozkład orbitali granicznych jest taki sam w przypadku wszystkich związków. Orbital HOMO zlokalizowany jest głównie na pierścieniu fenylovym i 1,2,3-triazolowym, podczas gdy orbital LUMO zlokalizowany jest na fenylu i centralnej pirydynie. Podstawniki w pozycji 1 pierścienia triazolowego nie uczestniczą w tworzeniu orbitali granicznych. Wartości przerwy energetycznej (ΔE) dla związków **A1–A6** zestawiono w Tabeli 14.



Rysunek 8. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla A1–A6.

Tabela 14. Energje HOMO i LUMO oraz wartości przerwy energetycznej dla **A1–A6**.

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE [eV]
A1	-6.15	-1.66	4.49
A2	-6.08	-1.63	4.45
A3	-6.12	-1.65	4.47
A4	-6.11	-1.65	4.46
A5	-6.17	-1.67	4.50
A6	-6.13	-1.65	4.48

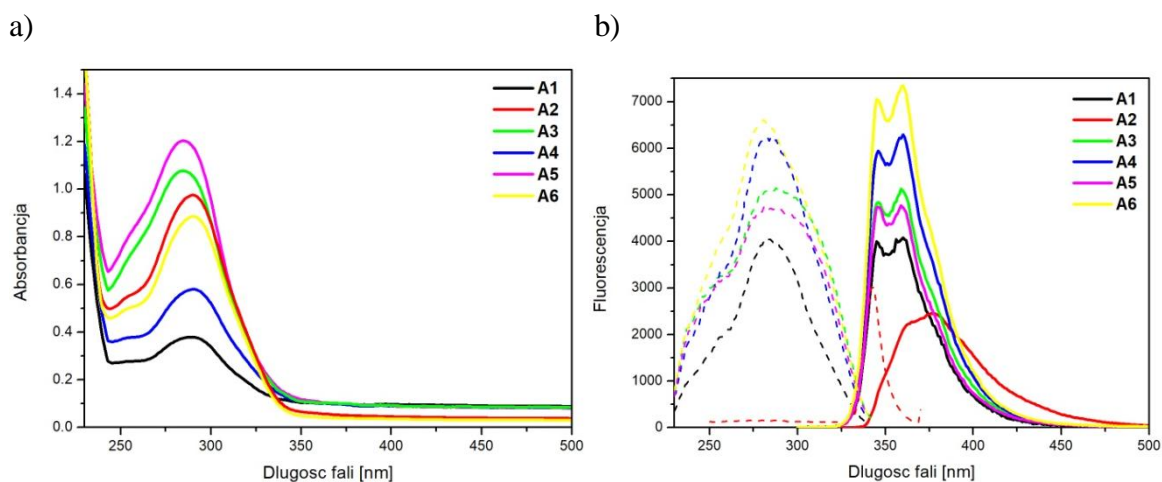
5.2.4.1.3. Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT

Właściwości termiczne związków **A1–A6** zbadano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Uzyskane dane przedstawiono w Tabeli 15. Wszystkie otrzymane związki wykazują stabilność termiczną do około 300°C, powyżej tej temperatury następuje 5% ubytek masy próbki. Pozostałość po spaleniu ściśle zależy od rodzaju podstawnika w pierścieniu triazolowym, obecność fluorowców, w szczególności fluoru zwiększa ilość pozostałości w temperaturze 900°C. Co więcej, wykonane badania różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) nie wykazały żadnych zmian w zakresie od -145°C do 275°C, zarejestrowano tylko temperaturę topnienia związków.

Tabela 15. Właściwości termiczne dla **A1–A6**.

	DSC			TGA	
	T_m [°C]	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	Pozostałość w 900°C [%]
A1	250	307	340	382, 662	2
A2	230	361	394	431	17
A3	253	356	382	420	8
A4	209	324	385	429	11
A5	222	298	340	347	65
A6	238	358	376	405	23

Widma absorpcji w zakresie UV/Vis oraz fluorescencji zarejestrowano w roztworze CH_2Cl_2 ($c = 10^{-5}$ mol/L), a wyniki pomiarów fotofizycznych zestawiono w Tabeli 16 oraz na Rysunku 9.



Rysunek 9. a) widma UV/Vis dla **A1–A6**; b) widma PL dla **A1–A6** w roztworze dichlorometanu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 16. Dane fotofizyczne dla **A1–A6**.

	λ_{\max} [nm]	λ_{ex} [nm]	PL λ_{em} [nm]	Φ	τ [ns] (udział %)
A1	289	283	345, 360	0.36	2.46
A2	290	343	364 ^{sh} , 376	0.20	0.04 (24.89), 1.82 (75.11)
A3	285	288	346, 359	0.37	2.44
A4	290	283	346, 360	0.42	2.35
A5	285	285	346, 359	0.34	2.64
A6	290	281	345, 360	0.51	2.41

Wszystkie zarejestrowane widma absorpcji mają podobny kształt i zbliżone wartości maksimów występujących przy około 290 nm. Zmiana podstawników w pierścieniu 1,2,3-triazolowym nie wpływa na widma absorpcyjne związków **A1–A6**, a wyjaśnienie tego zjawiska zostało oparte na wynikach obliczeń TD-DFT (Tabela 17). Kontury orbitali cząsteczkowych zaangażowanych w powstawanie poszczególnych pasm absorpcji przedstawiono dla związku **A6**. Zaobserwowane pasma absorpcyjne są związane z procesami przeniesienia ładunku pomiędzy pierścieniami pirydyny, fenylu oraz triazolu, podczas gdy podstawnik w pierścieniu triazolowym nie uczestniczy w tworzeniu żadnego pasma.

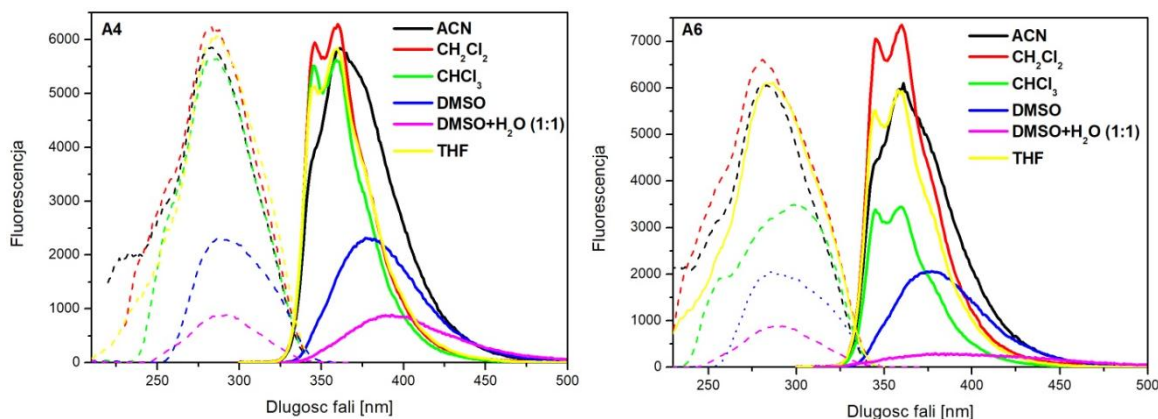
Tabela 17. Obliczone długości fali absorpcji, moce oscylatora oraz przejścia dla **A6**.

$\lambda_{\text{obliczone}} \text{ (f)}$	Przejście	$\lambda_{\text{obliczone}} \text{ (f)}$	Przejście
308 (0.9908)	 HOMO → LUMO (97%)	252 (0.1143)	 H-4 → LUMO (28%),
283 (0.2109)	 H-1 → LUMO (45%),		 HOMO → L+4 (50%)
	 HOMO → L+1 (51%)	248 (0.1908)	 H-4 → L+1 (24%),
263 (0.3835)	 H-1 → L+1 (76%)		 H-1 → L+4 (31%)

Dane z pomiarów fluorescencyjnych wskazują, że związki **A1–A6** emitują promieniowanie o barwie niebieskiej, co więcej wartości maksimów są bardzo zbliżone do siebie w odróżnieniu do intensywności emisji. W przypadku związku **A2** zaobserwowano przesunięcie w kierunku fal dłuższych w odniesieniu do związków **A1** i **A3–A6**. Co więcej, **A2** wykazuje najniższą intensywność fluorescencji, jak i również tylko 20% wydajność kwantową i czas życia 1,82 ns. Wydajności kwantowe badanych związków **A1–A6** mieszczą się w zakresie od 20 do 51%, gdzie najwyższa wartość osiągnięta jest przez **A6**.

Zarejestrowano również widma fluorescencji związków **A4** i **A6** w różnych rozpuszczalnikach tj. dichlorometanie (CH_2Cl_2), chloroformie (CHCl_3), tetrahydrofuranie

(THF), acetonitrylu (ACN), dimetylosulfotlenku (DMSO) i DMSO + H₂O (1:1). Otrzymane dane przedstawiono na Rysunku 10 oraz w Tabeli 18.



Rysunek 10. Widma PL dla **A1** oraz **A4** w różnych rozpuszczalnikach ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 18. Dane fotofizyczne dla **A4** oraz **A6** w różnych rozpuszczalnikach.

	λ_{ex} [nm]		PL λ_{em} [nm]	
	A4	A6	A4	A6
ACN	283	283	346 ^{sh} , 361	346 ^{sh} , 361
CH₂Cl₂	283	281	346, 360	345, 360
CHCl₃	283	301	345, 359	345, 360
DMSO	288	287	377	377
DMSO + H₂O (1:1)	292	288	393	379
THF	284	285	346, 360	345, 358

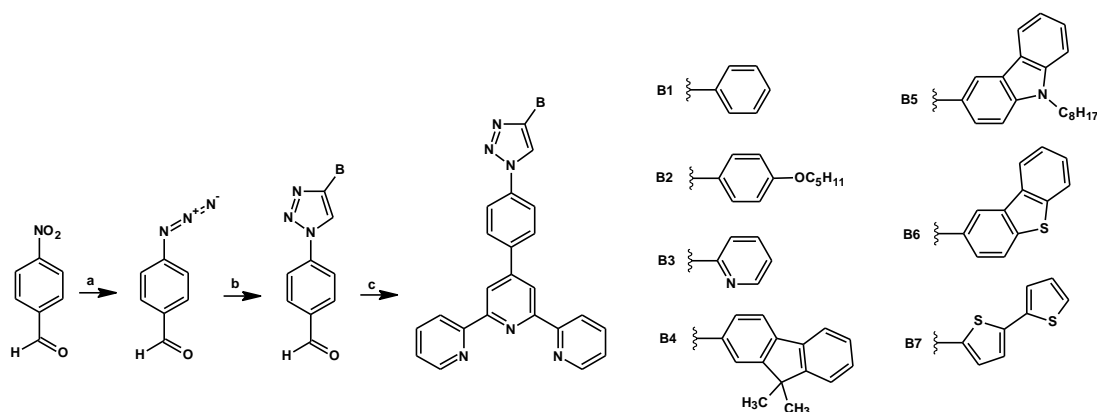
Z otrzymanych widm wynika, że wraz ze zwiększeniem polarności rozpuszczalnika następuje batochromowe przesunięcie maksimum emisji. Największe przesunięcie w kierunku fal czerwonych zostało zaobserwowane dla roztworów w DMSO i DMSO-H₂O (1:1 v/v), co może mieć związek ze zmianami polarności stanów wzbudzonych.

Związki **A1–A6** zostały zbadane również pod kątem aktywności biologicznej na liniach komórkowych raka piersi, jelita grubego, płuc oraz mózgu. Ogólnie badane pochodne terpirydyny wykazały dobrą aktywność przeciwnowotworową na poziomie nanomolowym w połączeniu z dobrym indeksem selektywności. Dane dotyczące aktywności tych związków zostały zamieszczone w Materiałach dodatkowych.

5.2.4.2. Wariant II

5.2.4.2.1. Synteza

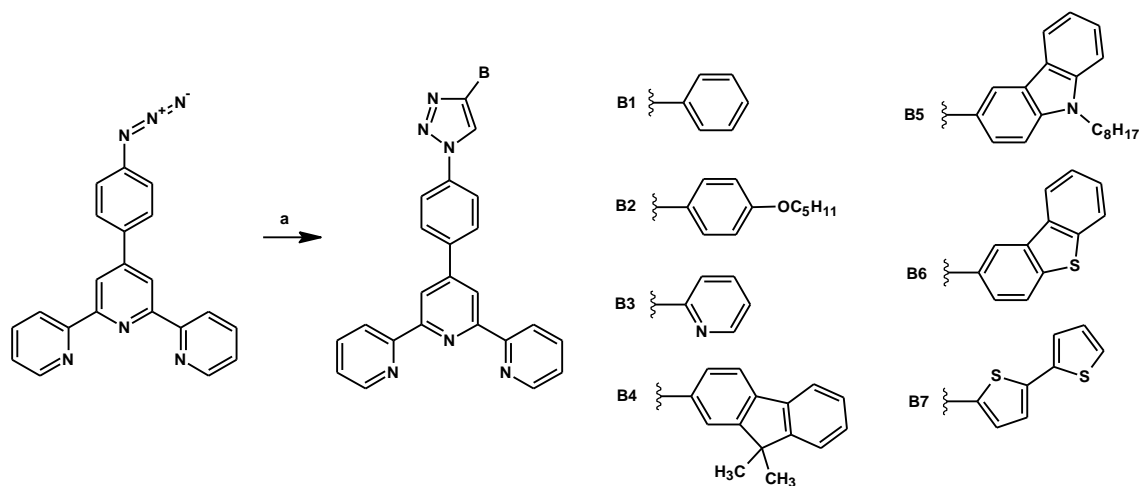
Pierwsze próby syntezy docelowych pochodnych 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyny zawierających pierścień 1,2,3-triazolowy podstawiony przez różne grupy aryłowe lub heteroaryłowe rozpoczęto od podstawienia grupy nitrowej w 4-nitrobenzaldehydzie przez anion azydkowy, co pozwoliło na otrzymanie pochodnej aldehydu z 90% wydajnością [92], którą to w następnym etapie poddano reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji, dzięki temu otrzymano pochodną zawierającą podstawiony pierścień 1,2,3-triazolowy. Otrzymany produkt użyto jako substrat w następnym etapie syntezy, tj. reakcji kondensacji aldolowej, uzyskując docelowe związki **B1–B7** z wydajnościami w granicach 10-15%.



Schemat 38. Synteza pochodnych 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym. *Reagenty i warunki reakcji:* a) NaN_3 , HMPA, temp. pok., 72 h; b) etynylo(**B1–B7**), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, askorbinian sodu, pirydyna, EtOH, H_2O , temp. pok., 24 h; c) 2-acetylopirydyna, KOH, NH_3aq , EtOH, temp. pok. 24 h.

Ze względu na niskie wydajności poszczególnych etapów i straty etynylowych pochodnych aryli i heteroaryli, problemów z oczyszczaniem związków pośrednich za pomocą chromatografii żelowej, polarność związków i ich powinowactwo do fazy stacjonarnej, postanowiono opracować nową, wydajniejszą oraz łatwiejszą drogę syntezy związków **B1–B7**. Nowa droga syntezy polegała na zminimalizowaniu strat substratów w szczególności etynylowych pochodnych aryli i heteroaryli poprzez wprowadzenie ich do struktury związku w ostatnim etapie syntezy. Dlatego też podjęto próby syntezy 4'-(4-azydofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny przez podstawienie atomu bromu lub grupy nitrowej przez podstawnik azydkowy - analogicznie do reakcji znanych w literaturze [93,94], aczkolwiek nie otrzymano oczekiwanego produktu.

W oparciu o przedstawione wyniki opracowano nową drogę syntezy, w której jako wyjściowy substrat użyto 4-azydobenzaldehyd otrzymany w wyniku substytucji nukleofilowej azydku sodu do 4-nitrobenzaldehydu, który to w następnym etapie użyto w reakcji Kröhnka w celu otrzymania 4'-(4-azydofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny. Otrzymaną pochodną terpirydyny poddano reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji z odpowiednimi etynyłowymi pochodnymi aryli i heteroaryli. W rezultacie otrzymano oczekiwane związki **B1–B7** z zadowalającymi wydajnościami w zakresie od 21 do 42%, tym samym eliminując procesy oczyszczania, takie jak chromatografia kolumnowa. Surowy produkt oczyszczono przez rozpuszczenie w małej ilości CHCl_3 i dodanie nadmiaru heksanu, a następnie umieszczenie w łaźni ultradźwiękowej na 5 min. Otrzymany osad przesączono przez lejek ze spiekim szklanym G3 i przemyto wodą oraz eterem dietylowym.

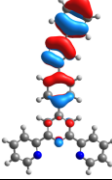
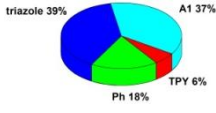
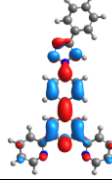
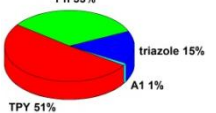

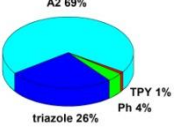
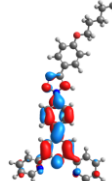
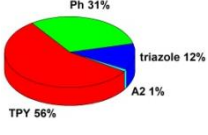
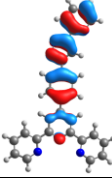
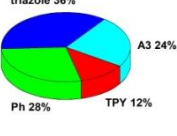
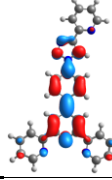


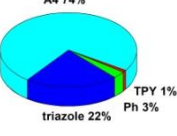
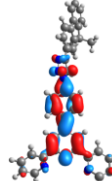
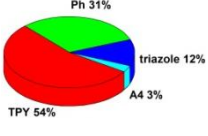
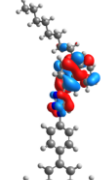
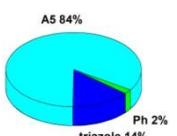
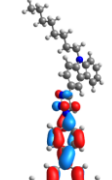
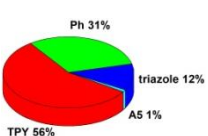
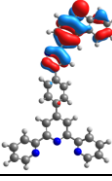
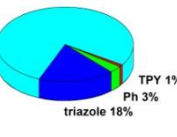
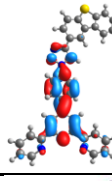
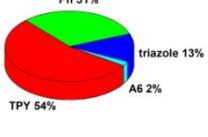
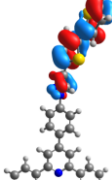
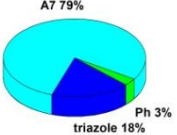
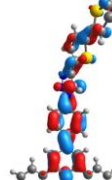
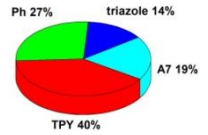


Schemat 39. Synteza pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym. *Reagenty i warunki reakcji:* a) etynylo(**B1–B7**), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, askorbinian sodu, pirydyna, EtOH, H_2O , temp. pok., 24 h.

5.2.4.2.2. Obliczenia DFT

Postępując analogicznie jak w przypadku innych pochodnych terpirydyny wykonano obliczenia teoretyczne. Zastosowano funkcję korelacyjno-wymienną B3LYP i bazę 6-31G**. Obliczenia wykonano w roztworze chloroformu w modelu PCM, zoptymalizowane geometrie związków **B1–B7** z konturami orbitali granicznych z udziałami poszczególnych części molekuł (na wykresach kołowych wartości opisane jako A1-A7 odpowiadają podstawnikowi w 1,2,3-triazolu) w ich tworzeniu oraz wartościami energii orbitali granicznych i przerw energetycznych przedstawiono w Tabeli 19.

Tabela 19. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych, udziałami poszczególnych części molekuł w ich tworzeniu oraz wartościami energii orbitali granicznych i przerw energetycznych dla **B1–B7**.

	HOMO	Udział	E [eV]	LUMO	Udział	E [eV]	ΔE [eV]
B1		 triazole 39% Ph 18% TPY 6% A1 37%	-6.11		 Ph 33% TPY 51% triazole 15% A1 1%	-1.99	4.12
B2		 A2 69% triazole 26% Ph 4% TPY 1%	-5.68		 Ph 31% TPY 56% triazole 12% A2 1%	-1.78	3.90
B3		 triazole 36% Ph 28% TPY 12% A3 24%	-6.28		 Ph 32% TPY 49% triazole 16% A3 3%	-2.00	4.28
B4		 A4 74% triazole 22% TPY 1% Ph 3%	-5.66		 Ph 31% TPY 54% triazole 12% A4 3%	-1.79	3.87
B5		 A5 84% triazole 14% Ph 2%	-5.35		 Ph 31% TPY 56% triazole 12% A5 1%	-1.77	3.58
B6		 A6 78% triazole 18% TPY 1% Ph 3%	-5.80		 Ph 31% TPY 54% triazole 13% A6 2%	-1.81	3.99
B7		 A7 79% triazole 18% Ph 3%	-5.45		 Ph 27% TPY 40% triazole 14% A7 19%	-1.86	3.59

Wartości przerwy energetycznej (ΔE) mieszczą się w zakresie od 3,58 do 4,28 eV. Orbitale HOMO zlokalizowane są głównie na podstawnikach aryłowych bądź heteroaryłowych pierścienia 1,2,3-triazolowego, a w przypadku **B1** i **B3** najwyższy zajęty

orbital cząsteczkowy znajduje się również na pierścieniu fenylowym, który jest bezpośrednio połączony z centralnym pierścieniem pirydynowym terpirydyny. W przypadku związków **B1–B6** rozkład orbitali LUMO jest podobny obejmując pierścień 1,2,3-triazolowy, fenyl, a także centralny pierścień pirydynowy, udział zewnętrznych pierścieni pirydynowych terpirydyny jest niewielki. W przypadku **B7**, gdzie jako grupa heteroarylowa znajduje się podstawnik 2,2'-bitienylowy, orbital LUMO zlokalizowany jest również na tym podstawniku, jest to związane z silnym charakterem elektronodonorowym bitiofenu.

5.2.4.2.3. Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT

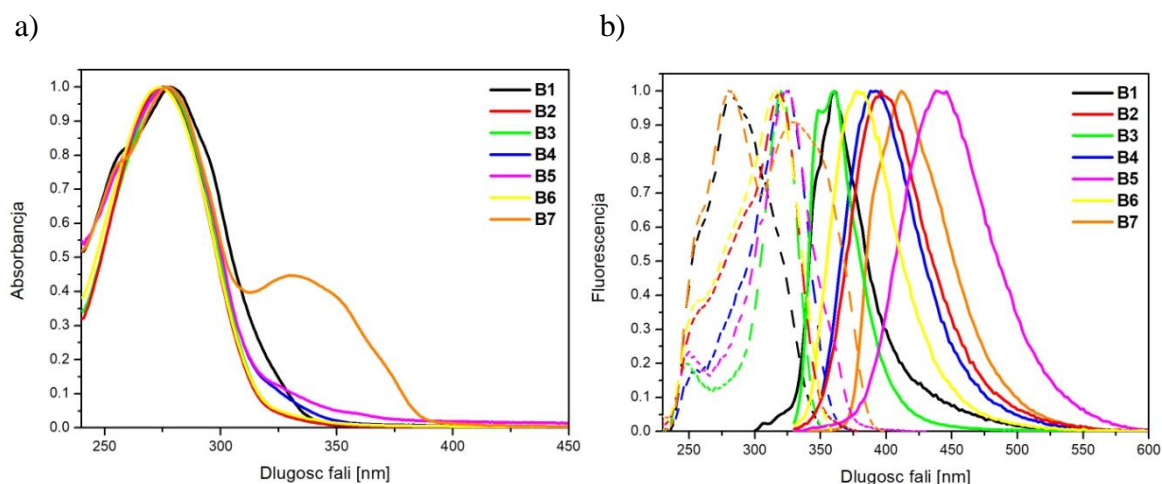
Właściwości termiczne otrzymanych związków zbadano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) Uzyskane dane przedstawiono w Tabeli 20.

Tabela 20. Właściwości termiczne dla **B1–B7**.

	TGA			
	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{max} [°C]	Pozostałość w 900°C [%]
B1	325	358	416	25
B2	348	388	471	33
B3	318	343	373	36
B4	327	353	498	29
B5	333	372	496	29
B6	389	421	519	42
B7	317	346	376, 471	39

Związki **B1–B7** charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną. Temperatura rozkładu, która odpowiada 5% utracie masy próbki podczas ogrzewania jest wyższa niż 315°C, najwyższa w przypadku **B6**, związku zawierającego podstawnik dibenzotiofenylowy. Co więcej, stała pozostałość w 900°C dla wszystkich badanych związków jest wyższa od 25%.

W celu zbadania właściwości optycznych otrzymanych związków **B1–B7** i określenia wpływu podstawnika w 1,2,3-triazolu, zarejestrowano widma absorpcji w zakresie UV/Vis oraz fluorescencji w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/L). Otrzymane dane fotofizyczne zestawiono w Tabeli 21 oraz na Rysunku 11.



Rysunek 11. a) widma UV/Vis dla **B1–B7**; b) widma PL dla **B1–B7** w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 21. Dane fotofizyczne dla **B1–B7**.

	λ_{\max} [nm]	λ_{ex} [nm]	PL λ_{em} [nm]	Φ [%]	τ [ns] (udział %)	χ^2
B1	278	280	360	6.53	0.60 [0.24 (74.09) 1.64 (25.91)]	0.906
B2	274	318	396	20.19	0.73	0.972
B3	276	320	348, 360	20.66	2.03 [1.32 (50.87) 2.77 (49.13)]	0.902
B4	275	326	392	25.54	0.63	1.159
B5	276	324	442	40.56	4.21 [0.11 (5.92) 4.47 (94.08)]	0.998
B6	274	316	378	13.11	0.41 [0.28 (72.69) 0.76 (27.31)]	0.991
B7	277, 330	280, 330	412	29.04	0.66 [0.31 (44.80) 0.94 (55.20)]	0.951

Związki **B1–B7** wykazują prawie identyczne maksima absorpcji przy około 275 nm, tylko w przypadku związku **B7** pojawia się dodatkowe pasmo przy 330 nm, którego występowanie można wyjaśnić w oparciu o obliczenia kwantowo-chemiczne TD-DFT. Jest to związane z lokalizacją gęstości elektronowej orbitalu LUMO na 2,2'-bitiofenu, pasmo absorpcji o najniższej energii można opisać jako przeniesienie ładunku wewnątrz cząsteczki (ICT) z silnego donora - bitiofenu do terpirydyny.

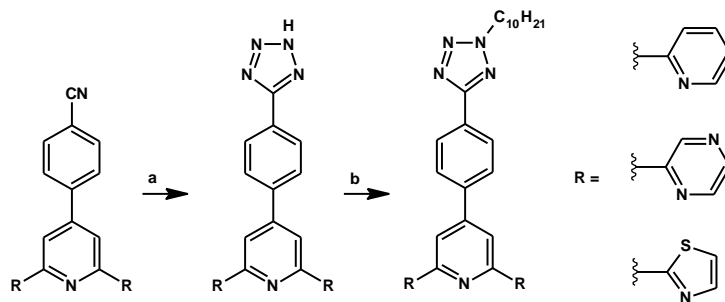
Widma fluorescencji związków **B1–B7** wskazują, że wpływ na właściwości emisyjne mają właściwości elektronowe podstawników w pierścieniu 1,2,3-triazolowym. Z obliczeń TD-DFT wynika, że emisja ma charakter przeniesienia ładunku z orbitalu HOMO na LUMO. Maksima emisji dla związków **B1** i **B3** występują przy tej samej długości fali, ale obserwowana jest znaczna różnica w wydajnościach kwantowych i czasach życia stanów wzbudzonych. Znacznie wyższa wydajność kwantowa i czas życia

zarejestrowane dla **B3** wynikają z wpływu wolnej pary elektronowej atomu azotu w pierścieniu pirydynowym na strukturę elektronową cząsteczki. Udział podstawnika pirydynowego w poziomie LUMO jest znacznie wyższy (3,3%) niż udział podstawnika fenyloвого w przypadku **B1** (1%). Maksymalne przesunięcie batochromowe maksimum emisji, jak i największą wydajność kwantową oraz czas życia stanu wzbudzonego zarejestrowano dla pochodnej **B5** zawierającej podstawnik karbazolyłowy, którego udział w HOMO jest dominujący. Wydajności kwantowe fluorescencji dla **B1–B7** znajdują się w zakresie od 7 do 41% i różnią się w zależności od podstawnika. Związki **B5** i **B7** wykazują najwyższe wydajności kwantowe ($\Phi = 30\text{--}41\%$). Zmierzone wartości czasu życia stanu wzbudzonego wynoszą od 0,41 do 4,21 ns.

5.2.5. Pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny i jej analogów z motywem tetrazolowym

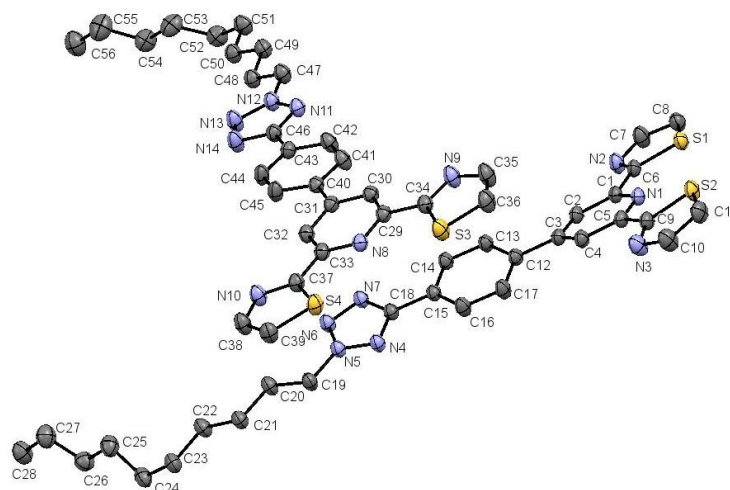
5.2.5.1. Synteza

4'-(4-Cyjanofenylo)-2,2':6':2''-terpirydynam lub jej analogi zawierające motyw pirazynowy lub tiazolowy użyto do syntezy innego typu liganda trójkleszczowego posiadającego podstawioną pochodną tetrazolu. Pierwszy etap polegał na reakcji cykloaddycji [3+2] cyjanopochodnej z azydkiem sodu, a następnie alkilowaniu za pomocą bromku decylu otrzymanego związku pośredniego. Docelowe związki **C1–C3** otrzymano z wydajnościami od 28-34%.



Schemat 40. Synteza pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2''-terpirydyny i jej analogów z motywem tetrazolowym **C1–C3**. *Reagenty i warunki reakcji:* a) NaN_3 , NH_4Cl , DMF, 120°C , 24 h, b) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, Na_2CO_3 , DMF, temp. wrzenia, 24 h.

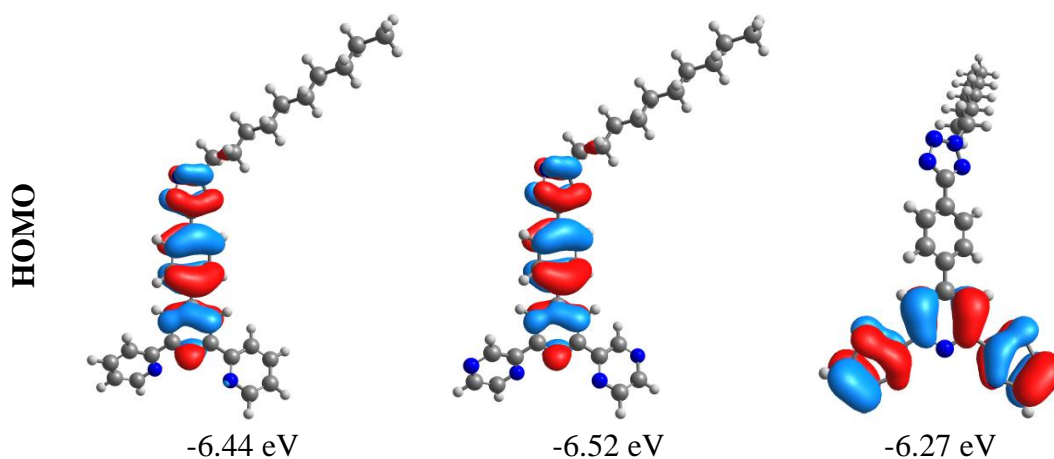
W przypadku **C3** wyznaczono strukturę krystaliczną i cząsteczkową, którą przedstawiono na Rysunku 12. (dane krystalograficzne oraz wybrane długości wiązań i kątów zostały zebrane w Materiałach dodatkowych)

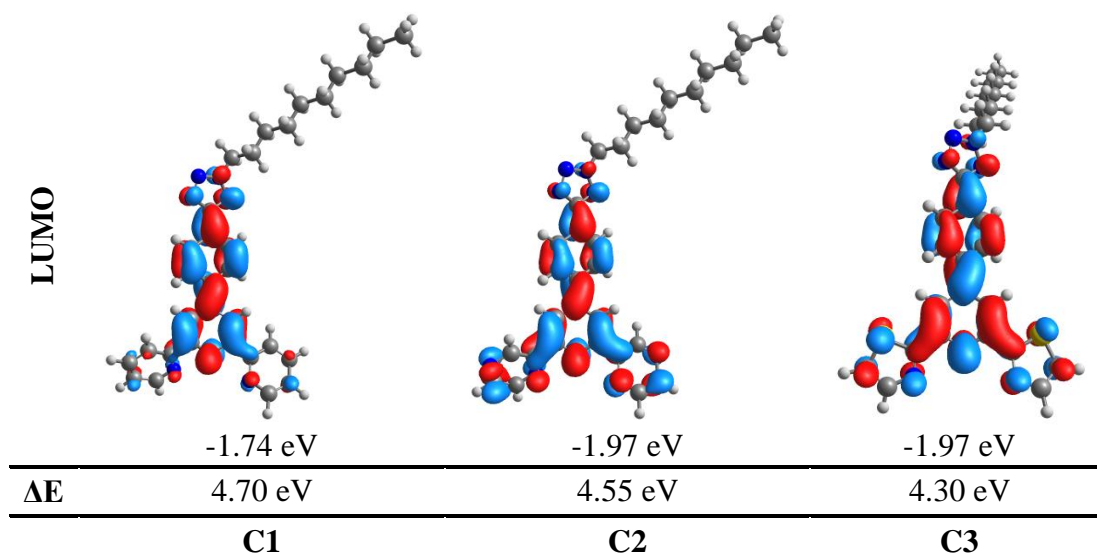


Rysunek 12. Diagram ORTEP dla **C3**.

5.2.5.2. Obliczenia DFT

Wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne stosując funkcję korelacyjno-wymienną B3LYP i bazę 6-31G**. Obliczenia wykonano w roztworze chloroformu w modelu PCM, zoptymalizowane geometrie związków **C1–C3** z konturami orbitali granicznych wraz z wartościami energii orbitali granicznych i przerw energetycznych przedstawiono na Rysunku 13.





Rysunek 13. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla C1–C3.

Uzyskane wyniki okazały się być analogiczne do danych dla pochodnych 4'-fenylo-2,2':6',2"-terpirydyny zawierających motyw 1,2,3-triazolowy połączony wiązaniem węgiel-węgiel opisanych w podrozdziale 5.2.4.1. Pierścień tetrazolowy i fenyl znajdują się w tej samej płaszczyźnie. W przypadku C1 i C2 rozkład poziomów HOMO jest taki sam, podczas gdy HOMO dla związku C3 jest zlokalizowany na pirydynie i tiazolu. W przypadku LUMO obserwuje się różnicę udziału podstawników centralnego pierścienia pirydynowego w jego tworzeniu, co ma wpływ na wartości przerwy energetycznej (ΔE), które dla związków C1–C3 wynoszą odpowiednio 4,70 eV, 4,55 eV oraz 4,30 eV.

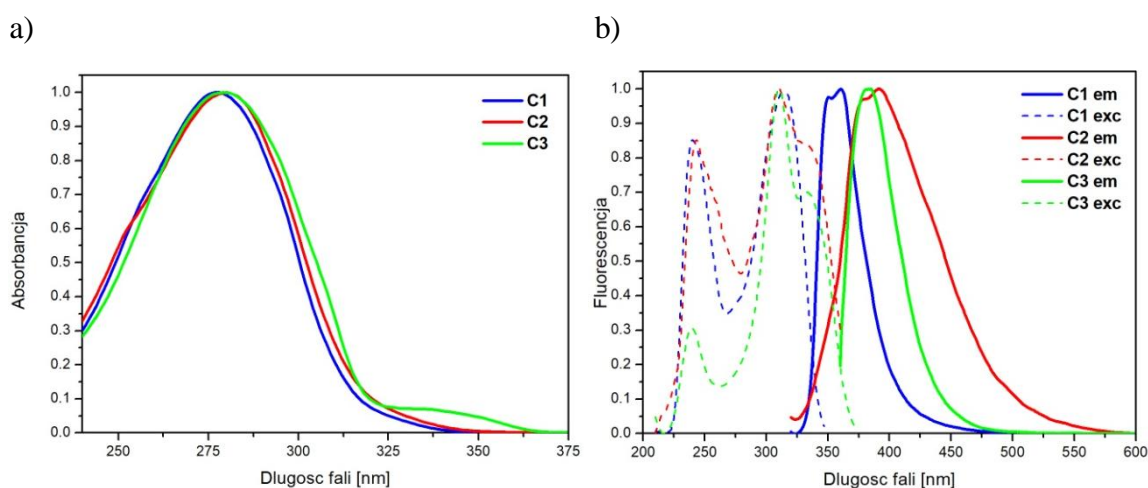
5.2.5.3. Charakterystyka i właściwości optyczne

Właściwości termiczne związków C1–C3 zbadano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA). Uzyskane dane dotyczące trwałości termicznej przedstawiono w Tabeli 22. Związki C1–C3 wykazują bardzo zbliżoną stabilność termiczną, 5% ubytek masy próbki następuje w temperaturach powyżej 282°C. Wśród badanej grupy związków najstabilniejszy jest związek zawierający motyw pirazyny C2.

Tabela 22. Właściwości termiczne dla **C1–C3**.

	TGA			
	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	Pozostałość w 900°C [%]
C1	287	300	295, 503,	23
C2	296	348	295, 384, 489, 706	29
C3	282	297	300, 378, 492,	12

Zbadano właściwości optyczne otrzymanych związków **C1–C3**, widma absorpcji w zakresie UV/Vis oraz fluorescencji zarejestrowane w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/L). Otrzymane dane fotofizyczne zestawiono w Tabeli 23 oraz na Rysunku 14.



Rysunek 14. a) widma UV/Vis dla **C1–C3**; b) widma PL dla **C1–C3** w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 23. Dane fotofizyczne dla **C1–C3**.

	λ_{max} [nm]	λ_{ex} [nm]	PL λ_{em} [nm]	Φ [%]	τ [ns] (udział %)	χ^2
C1	278	240, 314	351, 361	11.2	2.99	0.984
C2	280	243, 311	392	1.1	0.22 (46.16) 3.61 (53.84)	1.136
C3	279	239, 310	385	14.5	1.66	0.997

Wszystkie zarejestrowane widma absorpcji mają podobny kształt i maksima przy około 279 nm. Zmiana podstawników centralnego pierścienia pirydynowego nie ma wpływu na widma absorpcyjne tych związków. W przypadku widm emisyjnych obserwuje się przesunięcie maksimum emisji pochodnej liganda terpirydynowego **C1** w kierunku fal krótszych w stosunku do związków **C2** i **C3**, których maksimum emisji jest zbliżone,

co jest zgodne z wartościami teoretycznie wyznaczonych przerw energetycznych. Co więcej, zaobserwowano zdecydowane różnice w wydajnościach kwantowych i czasach życia stanów wzbudzonych wśród badanych związków, najwyższa wyznaczona wydajność kwantowa osiągnięta jest przez związek **C3**, w którym udział podstawników przy centralnym pierścieniu pirydynowym tak w HOMO jak i LUMO jest najwyższy. Natomiast najdłuższy czas życia stanu wzbudzonego określono dla **C1**, charakteryzującego się najmniejszym udziałem orbitali terminalnych pierścieni pirydynowych.

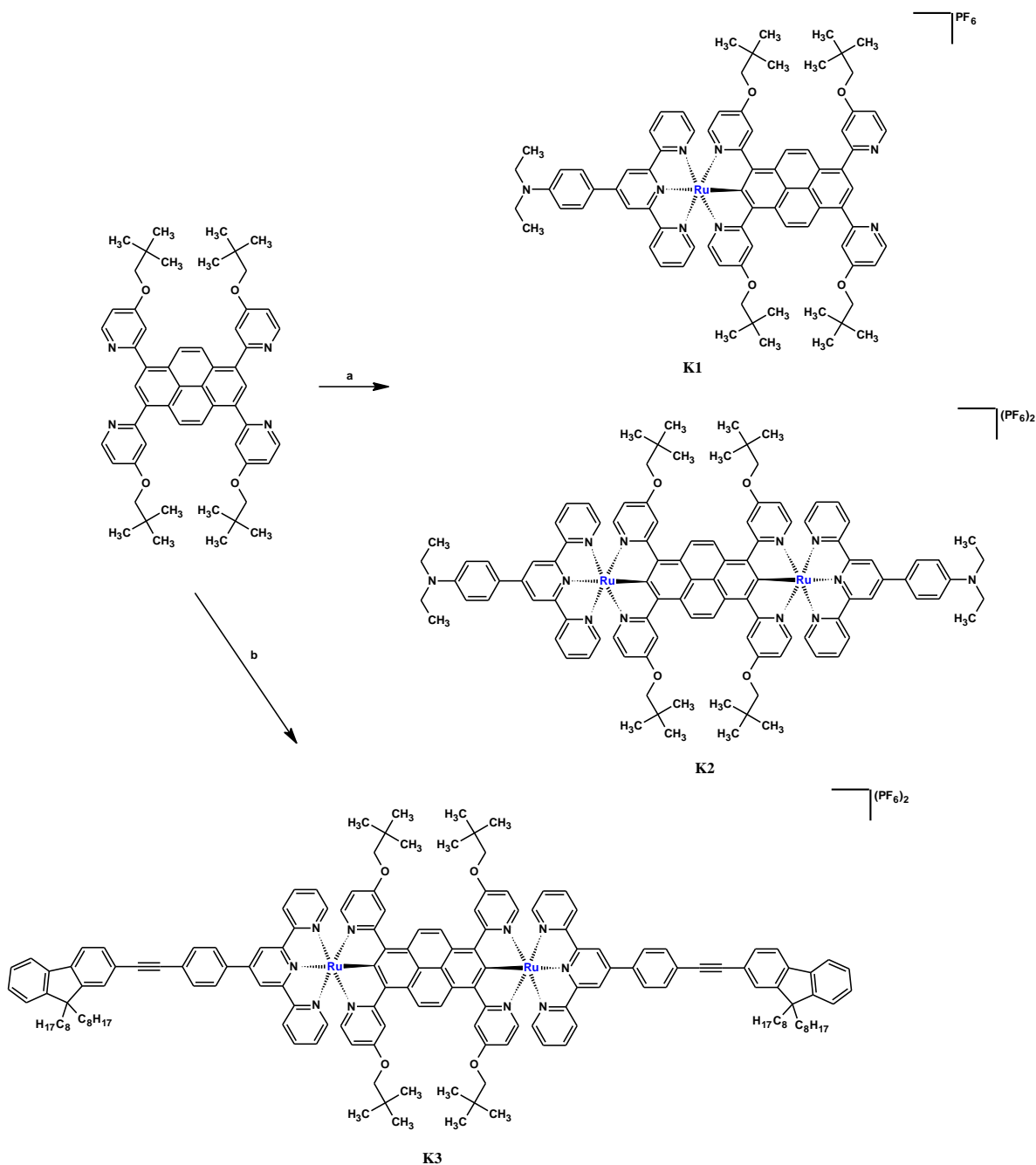
5.3. Związki koordynacyjne rutenu, osmu i irydu

5.3.1. Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu [95]

5.3.1.1. Synteza

Otrzymany wcześniej [(TPY)RuCl₃] zastosowano bez jakiegokolwiek oczyszczania w reakcji z trifluorometanosulfonianem srebra (AgOTf) we wrzącym acetonie, co pozwoliło na otrzymanie produktu z labilną grupą trifluorometanosulfonianową. Uzyskany w ten sposób związek pośredni poddano reakcji z odpowiednią ilością 1,3,6,8-tetrakis(4-(2,2-dimetylopropyloksy)-2-pirydynylo)pirenu (0,8 eq w przypadku związku jednurdzeniowego lub 4 eq w przypadku dwurdzeniowego) w mieszaninie *t*-BuOH i DMF w 130°C przez 48 godzin. Reakcje przeprowadzono w fiolce o pojemności 20 mL dedykowanej reakcjom w reaktorze mikrofalowym. W ramach pracy badawczej sprawdzano inne możliwości przeprowadzania reakcji m.in. w naczyniach Schlenka, w kolbach okrągłodennych pod chłodnicą zwrotną, aczkolwiek próby te nie przyniosły lepszych rezultatów. Docelowe związki koordynacyjne **K1–K3** otrzymano poprzez strącenie ich za pomocą przesyconego roztworu wodnego KPF₆ z mieszaniny poreakcyjnej. Do wyizolowania czystego produktu wymagana była sekwencja chromatografii: chromatografia kolumnowa (żel krzemionkowy; CH₃CN:H₂O:KPF_{6(aq)} (100:1:2 v/v)), a następnie chromatografia wykluczenia (Sephadex LH-20; CH₃CN:MeOH (2:1 v/v)). Odpowiednie proporcje reagentów pozwoliły na uzyskanie związku koordynacyjnego rutenu **K1** z wydajnością 56% oraz dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu **K2** i **K3** z wydajnościami odpowiednio 48% oraz 50% w postaci czarnych ciał stałych. Należy również wspomnieć, że tę samą fazę stacjonarną w chromatografii wykluczenia (Sephadex LH-20) stosowano

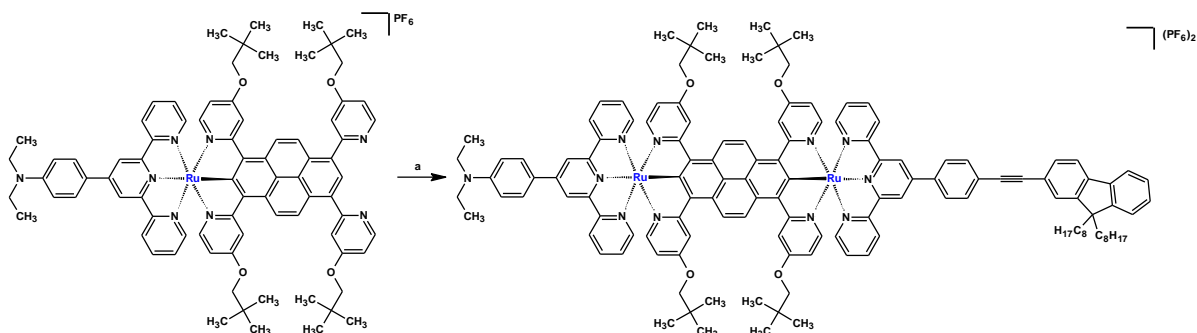
wielokrotnie do oczyszczania różnych związków koordynacyjnych, po każdorazowym użyciu oczyszczano ją 0,01% roztworem azydu sodu w eluencie.



Schemat 41. Synteza jedno- i dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) *etap 1:* [(TPY1)RuCl₃] (0,8 eq lub 4 eq), AgOTf, aceton, 65°C, 3 h; *etap 2:* DMF, *t*-BuOH, 130°C, 48 h; b) *etap 1:* [(TPY2)RuCl₃] (4 eq), AgOTf, aceton, 65°C, 3 h; *etap 2:* DMF, *t*-BuOH, 130°C, 48 h.

Ponadto otrzymano niesymetryczny dwurdzeniowy związek koordynacyjny rutenu **K4** w oparciu o nieco zmodyfikowaną procedurę opisaną powyżej, w której zamiast NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zastosowano jednordzeniowy związek

koordynacyjny rutenu **K1**. Produkt **K4** otrzymano z 17% wydajnością jako czarne ciało stałe.

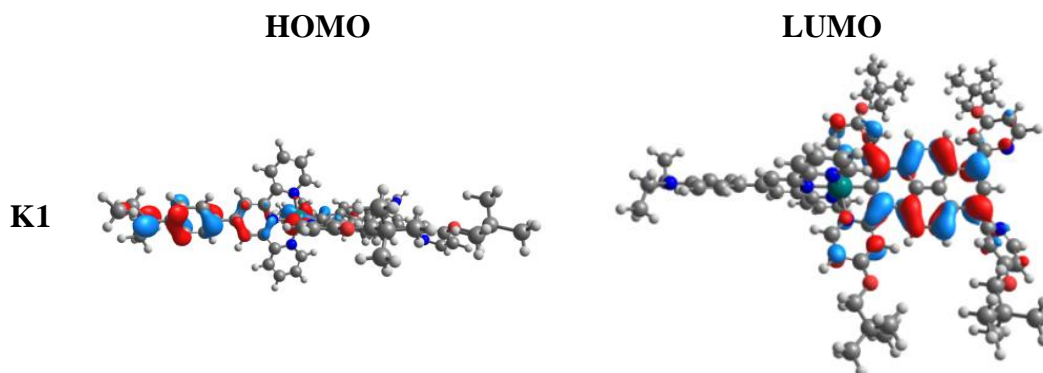


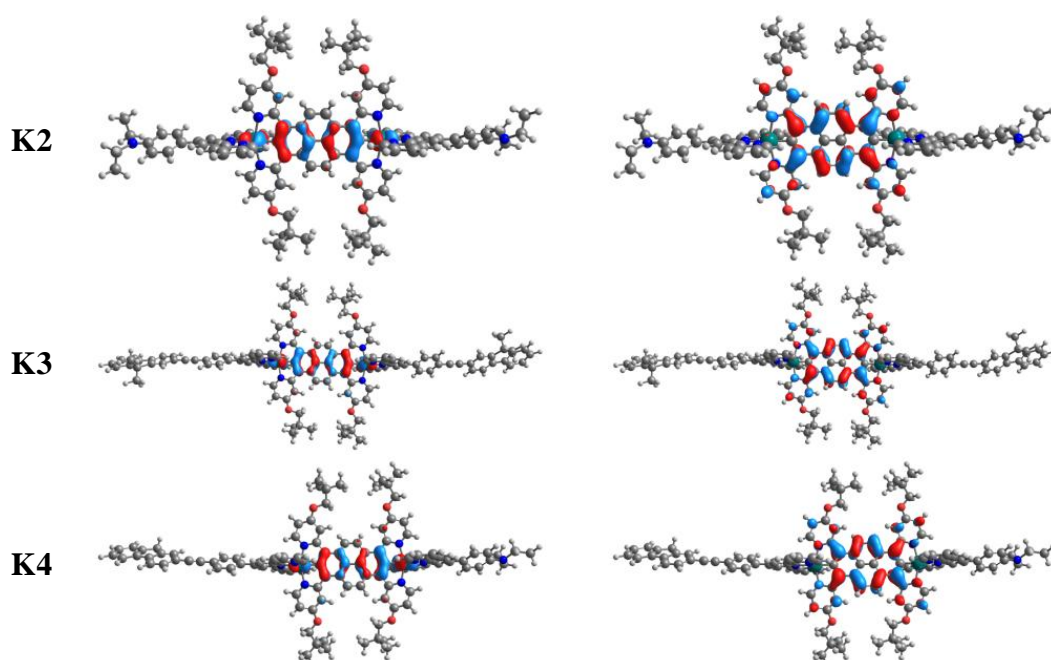
Schemat 42. Synteza niesymetrycznego dwurdzeniowego związku koordynacyjnego rutenu. *Reagenty i warunki reakcji:* a) *etap 1:* [(TPY2)RuCl₃] (1,5 eq), AgOTf, aceton, 65°C, 3 h; *etap 2:* DMF, *t*-BuOH, 130°C, 48 h.

Wszystkie związki koordynacyjne, podobnie jak ligandy, zostały scharakteryzowane w oparciu o spektroskopię rezonansu magnetycznego, spektroskopię mas, a czystość próbek dodatkowo określono na podstawie analizy elementarnej. Dane te zostały przedstawione w części eksperymentalnej pracy, a odpowiednie widma zamieszczono w Materiałach dodatkowych.

5.3.1.2. Obliczenia teoretyczne

W celu określenia geometrii i własności optycznych otrzymanych związków wykonano obliczenia teoretyczne oparte o metody DFT i TD-DFT za pomocą programu Gaussian 09. Zastosowano funkcjonał korelacyjno-wymienny B3LYP z bazą Def2-TZVP dla rutenu i 6-31G(d) dla pozostałych atomów. Wszystkie obliczenia przeprowadzono w acetonitrylu jako rozpuszczalniku w modelu PCM. Zoptymalizowane geometrie **K1–K4** wraz z konturami orbitali granicznych zostały przedstawione Rysunku 15.





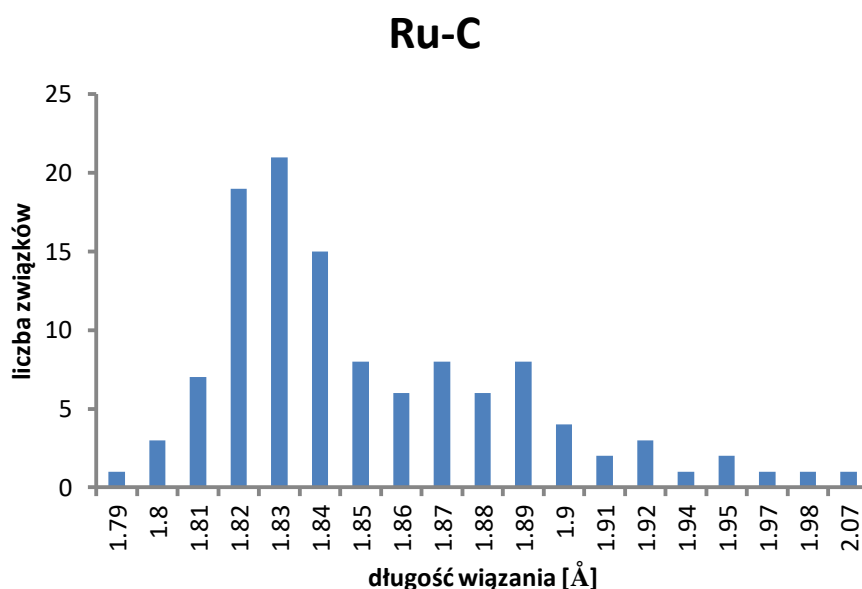
Rysunek 15. Z optymalizowanych geometrii wraz z konturami orbitali granicznych dla **K1–K4**.

Z obliczeń wynika, że ligandy terminalne znajdują się w płaszczyźnie prostopadłej do liganda mostkującego. Podstawniki w ligandach terpirydynowych nie są koplanarne w stosunku do centralnego pierścienia pirydynowego. W przypadku związku koordynacyjnego **K1**, najwyższy zajęty orbital cząsteczkowy (HOMO) zlokalizowany jest głównie na ligandzie terpirydynowym i atomie rutenu, podczas gdy najniższy niezajęty LUMO znajduje się na ligandzie pirenowym, świadczy to o separacji orbitali granicznych w przypadku jednordzeniowych związków koordynacyjnych tego typu. W przypadku niesymetrycznego dwurdzeniowego związku koordynacyjnego **K4**, HOMO i LUMO są zlokalizowane na rdzeniu cząsteczki tj. ligandzie mostkującym, a najwyższy zajęty orbital cząsteczkowy jest częściowo zlokalizowany na jonie rutenu. Ten sam rozkład orbitali granicznych występuje również w przypadku symetrycznych związków **K2** i **K3**. Podstawniki pirydynylowe w mostkującym ligandzie pirenowym biorą niewielki udział w tworzeniu orbitali granicznych, podczas gdy łańcuchy alkoksylowe w ogóle w nich nie uczestniczą. Energii orbitali granicznych, wartości przerwy energetycznej (ΔE) oraz długości wiązań między rutenem i węglem w badanych związkach przedstawiono w Tabeli 24.

Tabela 24. Energie HOMO i LUMO, wartości przerwy energetycznej oraz długości wiązań Ru-C dla **K1–K4**.

	K1	K2	K3	K4
HOMO [eV]	-5.01	-4.83	-4.90	-4.87
LUMO [eV]	-2.40	-2.61	-2.64	-2.63
ΔE [eV]	2.61	2.22	2.26	2.24
Ru-C [\AA]	1.985	1.987	1.989	1.986/1.989

Obliczone długości wiązania Ru-C odpowiadają wartościom eksperymentalnym jak widać z Rysunku 16, na którym zobrazowano rozkład eksperymentalnych wartości długości wiązań ruten-węgiel dla 112 związków metaloorganicznych rutenu wybranych z krystalograficznej bazy danych CSD 2018.

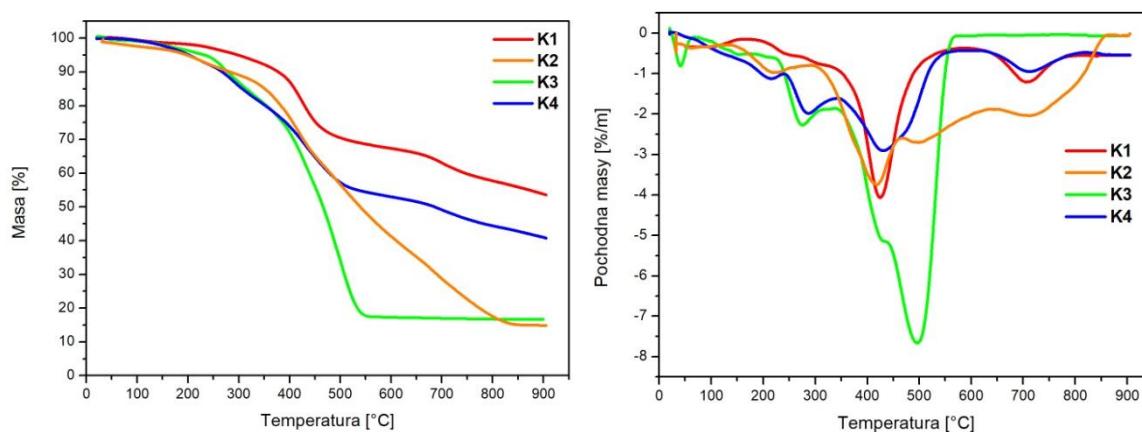


Rysunek 16. Eksperymentalne długości wiązań Ru-C na podstawie krystalograficznej bazy danych CSD 2018.

Wartość ΔE dla **K1–K4** wynosi odpowiednio 2,61 eV, 2,22 eV, 2,26 eV i 2,24 eV. Wartość przerwy energetycznej dla związku **K1** jest najwyższa, podczas gdy różnica między HOMO i LUMO dla dwujądrowego niesymetrycznego związku koordynacyjnego **K4** znajduje się między wartościami dla symetrycznych związków koordynacyjnych **K2** i **K3**, które zbudowane są z tych samych ligandów terminalnych.

5.3.1.3. Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT

Właściwości termiczne badanych związków **K1–K4** określono za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) w atmosferze azotu. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 25 oraz Rysunku 17.



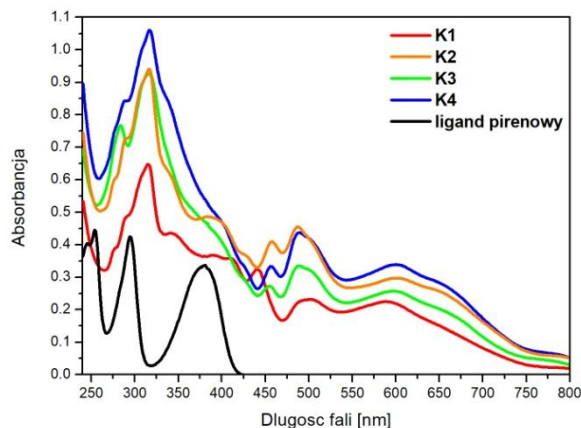
Rysunek 17. Widma TGA i DTG związków **K1–K4**.

Tabela 25. Właściwości termiczne związków **K1–K4**.

	TGA			
	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	Pozostałość w 900°C [%]
K1	299	378	425, 705	54
K2	198	282	220, 416, 499, 716	15
K3	233	278	272, 431, 496	17
K4	202	268	209, 286, 429, 713	41

Wyniki analizy TGA wykazały, że badane związki charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, temperatura odpowiadająca 5% utracie masy próbki ($T_{5\%}$) dla jednojądrowego związku koordynacyjnego rutenu **K1** jest wyższa w porównaniu do dwujądrowych związków **K2–K4** i wynosi 299°C. Temperatura 5% rozkładu dla **K2–K4** mieści się w zakresie 198–223°C, co więcej $T_{5\%}$ dla niesymetrycznego dwujądrowego związku koordynacyjnego **K4** znajduje się pomiędzy temperaturami dla związków symetrycznych **K2** i **K3** zbudowanych z tych samych ligandów terminalnych. Pozostałość w temperaturze 900°C jest najwyższa w przypadku związku **K1**, a następnie w przypadku **K4**. Symetryczne związki koordynacyjne **K2** i **K3** charakteryzują się podobną pozostałością w 900°C.

Widma UV/Vis związków **K1–K4** zmierzono w roztworach acetonitrylowych (CH_3CN) w temperaturze pokojowej. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rysunku 18. Wartości absorbancji przedstawiono w Tabeli 26. Przyporządkowanie poszczególnych pasm omówiono na podstawie wyników badań teoretycznych TD-DFT.

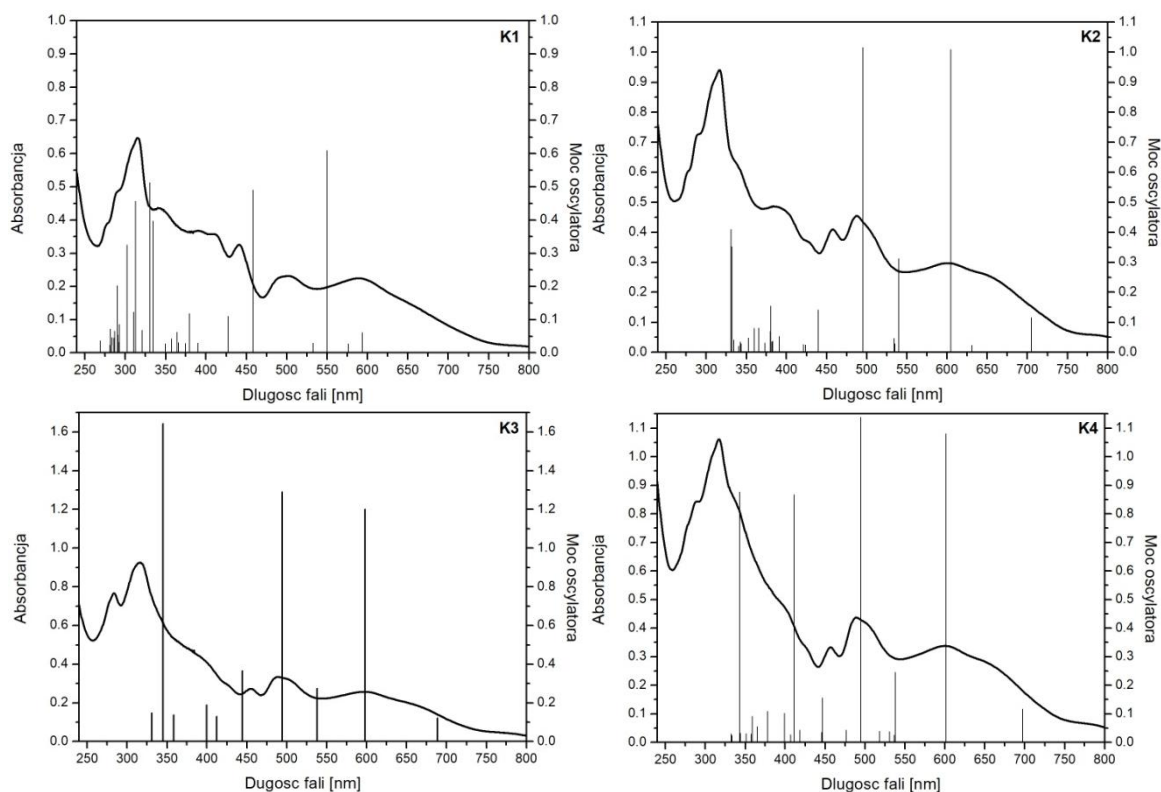


Rysunek 18. Widma UV/Vis dla związków koordynacyjnych **K1–K4** oraz liganda pirenowego w roztworze acetonitrylu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 26. Dane dotyczące absorpcji dla **K1–K4** oraz liganda pirenowego.

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
K1	593 (0.22), 502 (0.23), 441 (0.33), 409 (0.36), 391 (0.37), 343 (0.44), 316 (0.65), 290 (0.49), 277 ^{sh} (0.39)
K2	652 ^{sh} (0.26), 602 (0.30), 488 (0.46), 458 (0.41), 427 (0.37), 384 (0.49), 339 ^{sh} (0.63), 317 (0.94), 289 ^{sh} (0.72), 277 ^{sh} (0.60)
K3	657 ^{sh} (0.20), 601 (0.26), 490 (0.33), 455 (0.27), 396 ^{sh} (0.42), 316 (0.93), 284 (0.77)
K4	651 ^{sh} (0.28), 602 (0.34), 489 (0.44), 457 (0.33), 404 ^{sh} (0.45), 338 ^{sh} (0.85), 317 (1.06), 289 (0.84)
ligand pirenowy	381 (0.34), 295 (0.43), 254 (0.45)

Obliczone przejścia elektronowe dla **K1–K4** w porównaniu z widmami eksperymentalnymi przedstawiono na Rysunku 19. Obliczone pasma absorpcji, moce oscylatora (f) i charakter dominujących przejść dla **K1** i **K4** podano w Tabeli 27.



Rysunek 19. Widma UV/Vis dla związków koordynacyjnych **K1–K4** oraz widma teoretyczne (B3LYP/Def2-TZVP; 6-31G(d)/CH₃CN).

Tabela 27. Wybrane obliczone długości fali w widmach absorpcji, moce oscylatora (f) i charakter dominujących przejść dla **K1** i **K4**.

	Eksperymentalne [nm]	Obliczone [nm] (moc oscylatora)	Dominujące przejścia
K1	593	593.8 (0.0612)	H-1→LUMO (29%), HOMO→LUMO (67%)
	502	549.9 (0.6135)	H-2→LUMO (52%), H-1→L+1 (10%), HOMO→L+1 (22%)
	441	458.3 (0.4848)	H-3→LUMO (77%), H-2→LUMO (15%)
	409	427.5 (0.1056)	H-4→L+1 (57%), H-3→L+2 (24%), H-2→L+2 (12%)
	391	379.6 (0.1185)	H-1→L+3 (41%), HOMO→L+3 (41%)
	343	334.4 (0.3969)	H-1→L+8 (11%), HOMO→L+8 (67%)
	316	330.9 (0.5122)	H-1→L+8 (74%)
	290	312.9 (0.4565)	H-3→L+5 (25%), H-2→L+9 (25%)
K4	277	310.4 (0.1238)	H-13→LUMO (11%), H-10→LUMO (13%), H-3→L+6 (36%)
	651	697.3 (0.1179)	HOMO→LUMO (98%)
	602	601.5 (1.0810)	H-2→LUMO (83%)
	489	538.1 (0.2455)	H-4→L+3 (12%), H-3→L+1 (34%), H-2→L+3 (15%), H-1→L+2 (13%)
	457	494.7 (1.1389)	H-6→LUMO (65%), H-2→L+4 (10%)

404	447.1 (0.1553)	H-6→L+3 (19%), H-4→L+3 (44%), H-2→L+3 (22%)
338	411.4 (0.8670)	H-8→L+1 (69%), H-3→L+5 (16%)
317, 289	343.1 (0.8768)	H-8→L+5 (79%), HOMO→L+14 (14%)

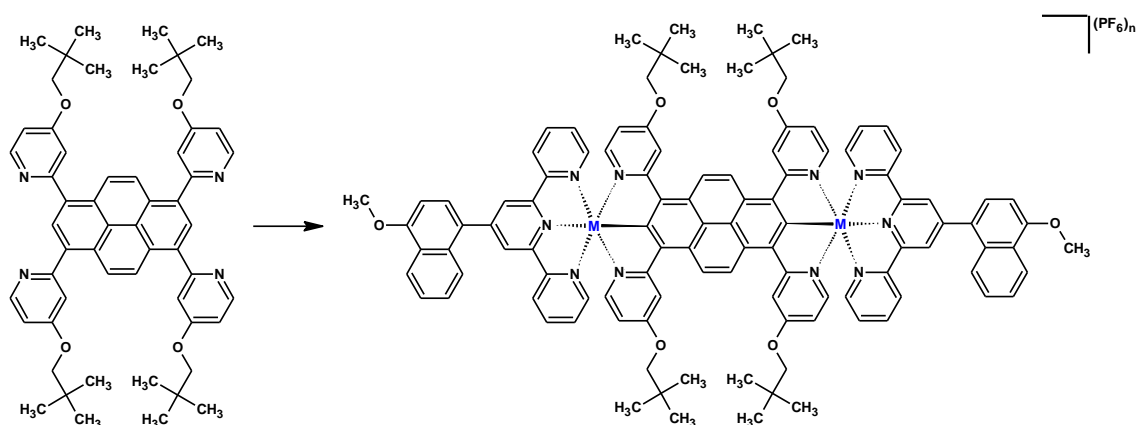
Generalnie, obliczone pasma absorpcji są zgodne z danymi doświadczalnymi z różnicami do 50 nm, co dla tak dużych układów jest bardzo dobrym wynikiem. Dla wszystkich związków pasma absorpcji w obszarze od 240 do 427 nm są związane z przejściami wewnątrzcząsteczkowymi $\pi \rightarrow \pi^*$ NCN-cyklometalującego liganda pirenowego i ligandów terpirydynowych. W zakresie widzialnym występują cztery pasma absorpcji dla **K2–K4** i trzy pasma dla **K1**. Intensywność absorpcji jednojądrowego związku koordynacyjnego **K1** w porównaniu z dwujądrowymi związkami koordynacyjnymi **K2–K4** jest mniejsza nawet o połowę. Pasma absorpcji o najniższej energii dla **K2–K4** są słabo rozdzielone. W przypadku jednojądrowego związku koordynacyjnego **K1**, pasmo przy długości fali 593 nm jest związane z przejściami H-1→LUMO i HOMO→LUMO (593,8 nm), czyli ma charakter przeniesienia ładunku pomiędzy metalem a ligandem (MLCT) tj. z rutenu do liganda mostkującego oraz w części z liganda terpirydynowego do pirenu. Pozostałe pasma można określić jako przejścia wewnątrzligandowe, jak również przejścia między ligandami terpirydynowymi i pirenowymi. Podobnie pasma przy 391 nm (379,6 nm, HOMO→L+3) i 343 nm (334,4 nm, HOMO→L+8) mają również częściowo charakter MLCT. W niesymetrycznym związku koordynacyjnym **K4** pasmo z maksimum przy 651 nm jest związane z przejściami HOMO→LUMO (697,3 nm), co odpowiada przeniesieniu ładunku od rutenu do pirenu i wewnątrzcząsteczkowym przejściom na pireninie. Pozostałe pasma absorpcji można opisać jako przejścia wewnątrzligandowe i przejścia między różnymi częściami cząsteczki tj. TPY1→TPY2 oraz piren→TPY. Pasma na widmach UV/Vis związków **K2** i **K3** mają taką samą interpretację co związek **K4**, brak symetrii nie ma wpływu na poszczególne pasma absorpcji.

5.3.2. Dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu, osmu oraz irydu [96]

5.3.2.1. Synteza

Dwurdzeniowy związek koordynacyjny rutenu został otrzymany w sposób opisany w podrozdziale 5.3.1.1. Metoda ta okazała się być bezskuteczna w przypadku związków zawierających jako metal osm lub iryd, co wymagało opracowania nowej, wydajnej metody syntezy tego typu cząsteczek. Otrzymane wcześniej związki koordynacyjne osmu

[(TPY)OsCl₃] oraz irydu [(TPY)IrCl₃] użyto w reakcji z ligandem pirenowym w glikolu etylenowym w 200°C w przypadku osmu i 180°C w przypadku związku koordynacyjnego irydu w czasie 24 godzin, warunki reakcji zostały dobrane na podstawie szeregu przeprowadzonych eksperymentów.



Schemat 43. Synteza dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu, osmu i irydu. *Reagenty i warunki reakcji:* 1) M = Ru – etap 1: [(TPY)RuCl₃], AgOTf, aceton, 65°C, 3 h; etap 2: DMF, *t*-BuOH, 130°C, 48 h, (n = 2); 2) M = Os – [(TPY)OsCl₃], glikol etylenowy, 200°C, 24 h, (n = 2); 3) M = Ir – [(TPY)IrCl₃], glikol etylenowy, 180°C, 24 h, (n = 4).

Docelowe związki koordynacyjne otrzymano poprzez strącenie przesyconym wodnym roztworem KPF₆, a następnie oczyszczano stosując sekwencję chromatografii, taką sama jak w przypadku związków koordynacyjnych rutenu. W rezultacie otrzymano związki koordynacyjne: **Ru** jako czarne ciało stałe z 57% wydajnością, **Os** jako ciemnofioletowe ciało stałe z 67% wydajnością oraz **Ir** jako bordowe ciało stałe z 20% wydajnością.

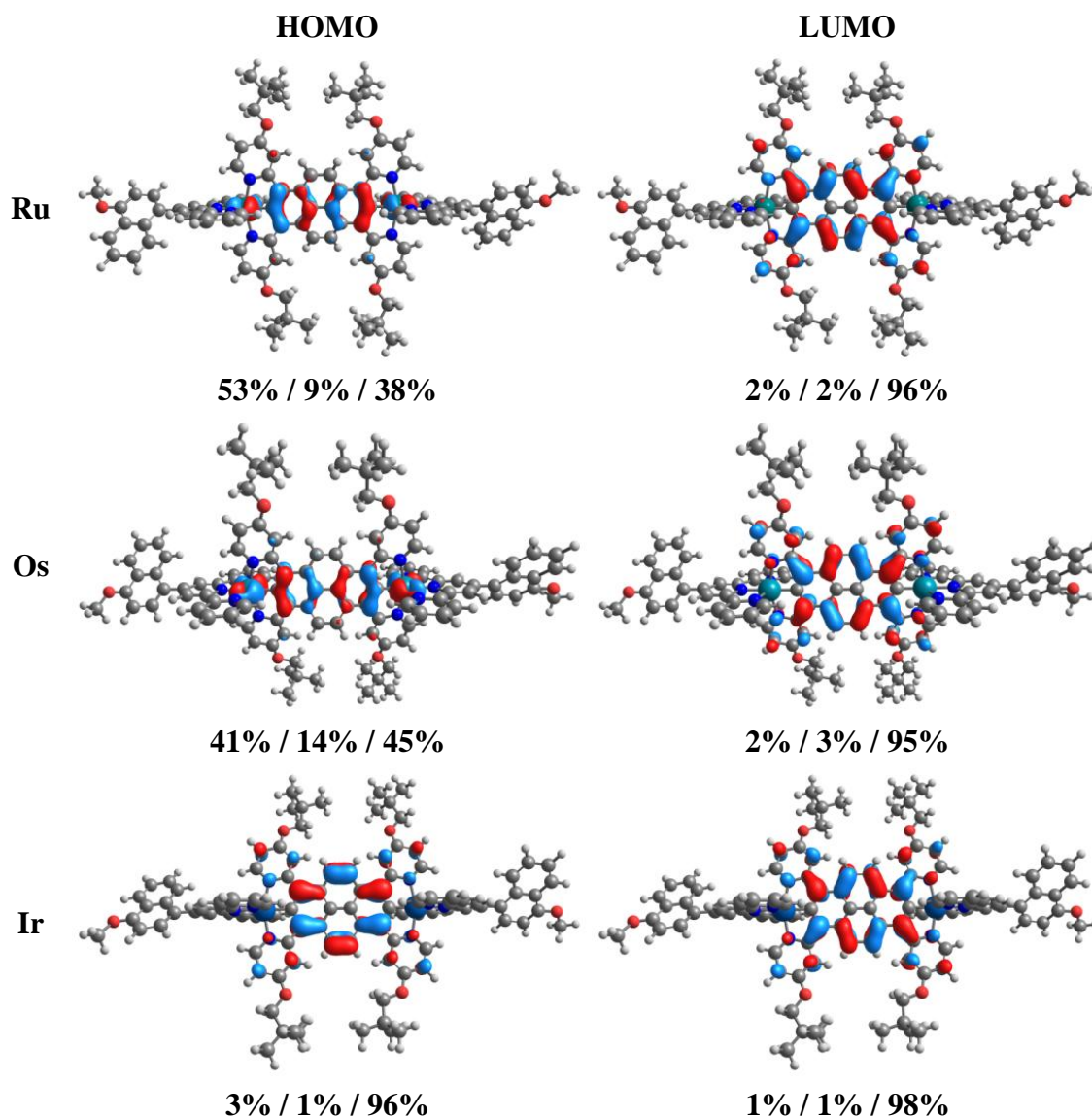


Rysunek 20. Roztwory związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir** w CH₃CN (*c* = 10⁻⁵ mol/L).

5.3.2.2. Obliczenia teoretyczne

Pierwszym elementem badań mających na celu pokazanie różnic pomiędzy dwujądrowymi związkami koordynacyjnymi rutenu, osmu oraz irydu zbudowanych z tych samych ligandów było określenie ich geometrii w oparciu o obliczenia teoretyczne DFT. Zastosowano funkcjonal korelacyjno-wymienny B3LYP z bazą Def2-TZVP dla rutenu,

osmu oraz irydu i 6-31G(d) dla pozostałych atomów. Wszystkie obliczenia przeprowadzono w acetonitrylu jako rozpuszczalniku w modelu PCM. Zoptymalizowane struktury związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir** wraz z konturami orbitali granicznych oraz udziałami poszczególnych części cząsteczek w ich tworzeniu, zostały przedstawione na Rysunku 21.



Rysunek 21. Zoptymalizowane geometrie związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir** wraz z konturami orbitali granicznych i udziałami procentowymi poszczególnych części molekuł w ich tworzeniu: metal/terpirydina/NCN-piren-NCN.

Orbitale HOMO zlokalizowane są głównie na pireninie i metalu, ale wkład metalu w każdym z badanych związków jest inny. W przypadku związku koordynacyjnego **Ru** oraz **Os** udział metalu wynosi odpowiednio 53% i 41%, podczas gdy udział irydu w tworzeniu orbitalu HOMO dla związku koordynacyjnego **Ir** wynosi 3%, ta znaczna

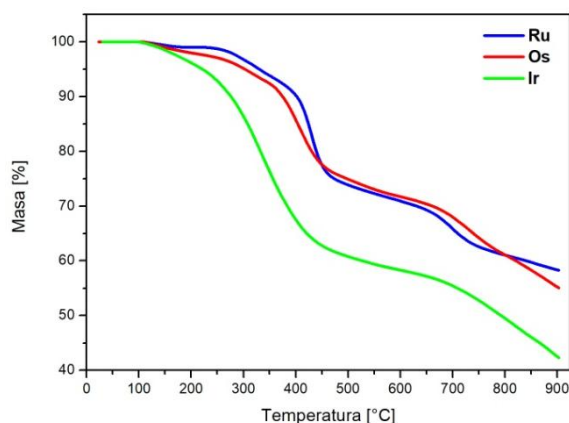
różnica ma wpływ na właściwości fotofizyczne badanych związków. Orbitale LUMO znajdują się w szczególności na pireninie i podstawnikach pirydynowych (95-98%). Ponadto wyznaczono również wartości przerwy energetycznej (ΔE) oraz długości wiązań metal-węgiel, które przedstawiono w Tabeli 28. Wartość ΔE dla związku koordynacyjnego irydu jest największa i wynosi 2,64 eV. Długość wiązania węgiel - metal jest najdłuższa dla związku koordynacyjnego osmu, a najkrótsza dla związku irydu.

Tabela 28. Energie HOMO i LUMO, wartości przerwy energetycznej oraz długości wiązań M-C dla związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir**.

	Ru	Os	Ir
HOMO [eV]	-4.88	-4.71	-5.88
LUMO [eV]	-2.63	-2.67	-3.24
ΔE [eV]	2.25	2.04	2.64
M-C [\AA]	1.988	1.995	1.979

5.3.2.3. Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT

Właściwości termiczne związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir** zbadano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) w atmosferze azotu. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 29 oraz na Rysunku 22.



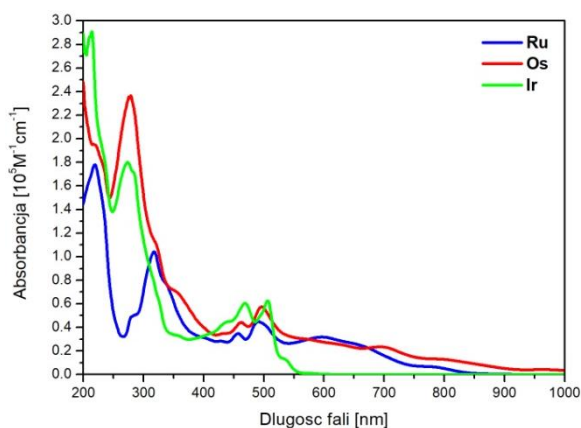
Rysunek 22. Widma TGA związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir**.

Tabela 29. Właściwości termiczne związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir**.

	TGA			
	T_{5%} [°C]	T_{10%} [°C]	T_{max} [°C]	Pozostałość w 900°C [%]
Ru	306	388	428	57
Os	262	359	410	53
Ir	221	276	335	42

Wyniki analizy TGA wykazały, że badane związki charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, aczkolwiek zmiana metalu ma znaczący wpływ na temperaturę odpowiadającą 5% i 10% ubytkowi masy. Najstabilniejszy termicznie jest związek koordynacyjny rutenu ($T_{5\%} > 300^\circ\text{C}$), podczas gdy najniższa temperatura odpowiadająca 5% utracie masy próbki została zaobserwowana dla związku irydu (221°C).

Widma absorpcji w zakresie UV/Vis związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir** zarejestrowano w roztworach acetonitrylu w temperaturze pokojowej. Uzyskane dane przedstawiono na Rysunku 23 oraz w Tabeli 30.

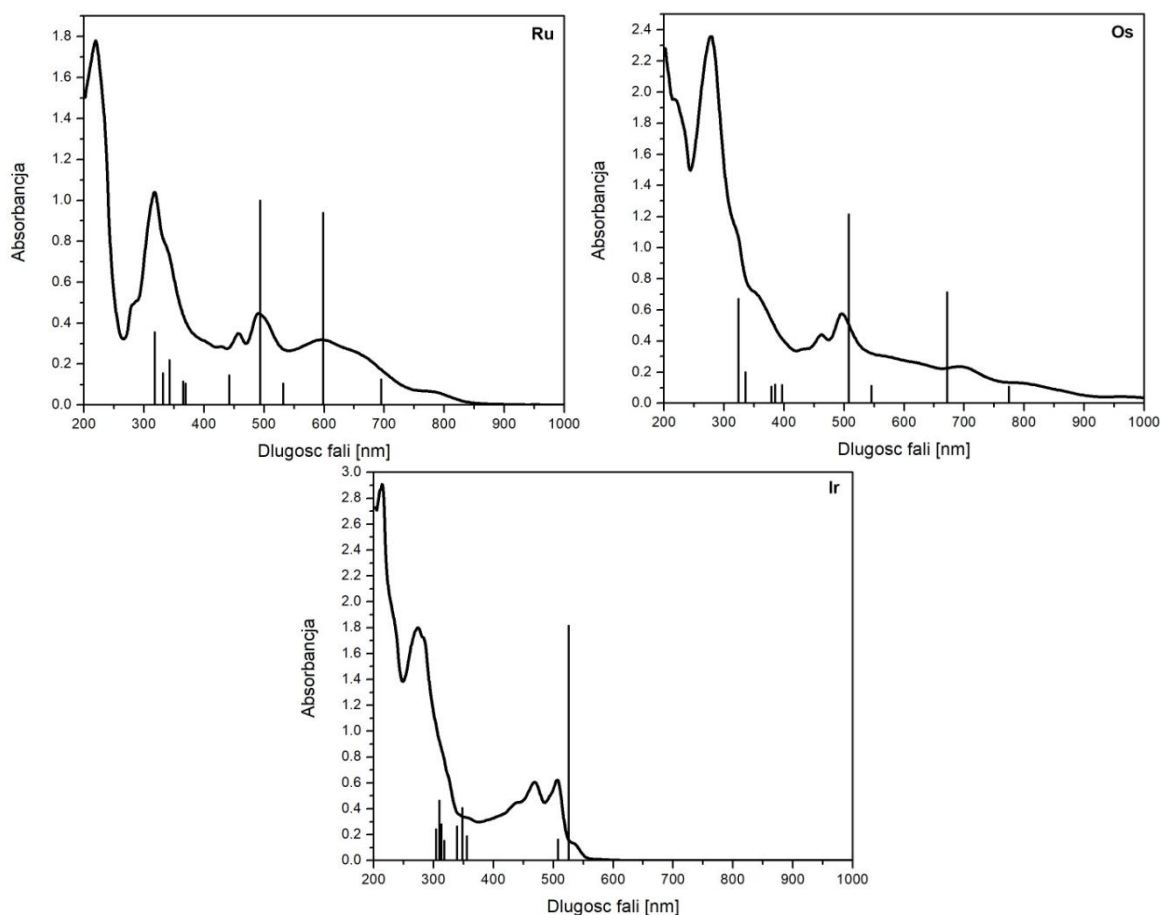


Rysunek 23. Widma UV/Vis związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir** w roztworze acetonitrylu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 30. Dane dotyczące absorpcji związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir**.

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Ru	219 (1.78), 282 (0.49), 317 (1.04), 338 ^{sh} (0.79), 457 (0.35), 491 (0.45), 598 (0.32), 643 ^{sh} (0.27)
Os	217 (1.95), 279 (2.37), 322 ^{sh} (1.09), 351 (0.71), 462 (0.44), 497 (0.57), 704 (0.23)
Ir	214 (2.91), 274 (1.80), 440 (0.45), 469 (0.61), 506 (0.63), 534 ^{sh} (0.13)

Analiza otrzymanych widm oparta jest na wynikach obliczeń kwantowo-chemicznych TD-DFT. Obliczone przejścia elektronowe dla związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir** w porównaniu z widmami eksperymentalnymi przedstawiono na Rysunku 24. Obliczone pasma absorpcji, moce oscylatora (f) i charakter dominujących przejść w odniesieniu do danych eksperymentalnych w zakresie od 400 nm przedstawiono w Tabeli 31.



Rysunek 24. Widma UV/Vis dla związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir** oraz widma teoretyczne (B3LYP/Def2-TZVP; 6-31G(d)/CH₃CN).

Tabela 31. Wybrane obliczone długości fali w widmach absorpcji, moce oscylatora (f) i charakter dominujących przejść związków koordynacyjnych **Ru**, **Os** oraz **Ir**.

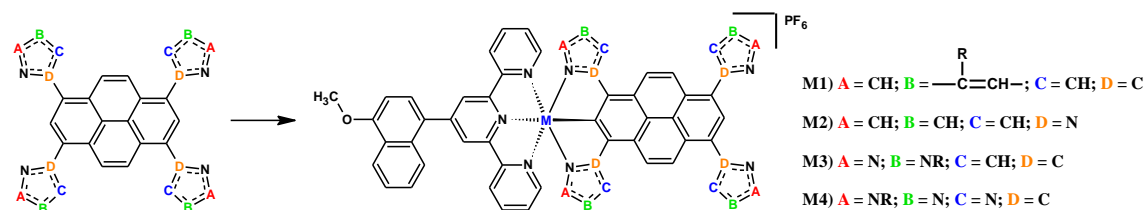
	Eksperymentalne [nm]	Obliczone [nm] (moc oscylatora)	Dominujące przejścia
Ru	643	694.6 (0.1184)	HOMO→LUMO (98%)
	598	598.1 (0.8843)	H-1→LUMO (86%), H-6→LUMO (6%)
	491	493.6 (0.9414)	H-6→LUMO (74%), H-1→L+4 (12%)
	457	442.2 (0.1364)	H-6→L+4 (19%), H-4→L+3 (46%), H-1→L+4 (24%)
Os	704	774.6 (0.1051)	HOMO→LUMO (99%)
	497	671.7 (0.7125)	H-1→LUMO (93%)
	462	507.4 (1.2129)	H-6→LUMO (52%), H-1→L+4 (20%)
Ir	534	525.9 (1.8130)	HOMO→LUMO (87%)
	506	507.3 (0.1621)	H-3→LUMO (83%), H-1→LUMO (14%)
	469	355.7 (0.1865)	HOMO→L+6 (87%)
	440	347.8 (0.4052)	H-10→L+1 (10%), H-10→L+2 (17%), H-9→L+1 (17%), H-9→L+2 (11%), H-5→L+4 (11%), H-4→L+3 (17%)

Zarejestrowane widma absorpcji pokazały znaczące różnice właściwości optycznych w przypadku związków koordynacyjnych zbudowanych z tych samych ligandów z różnymi metalami przejściowymi bloku d, tj. rutenu, osmu oraz irydu. Widma związków koordynacyjnych **Ru** i **Os** mają bardzo podobny przebieg w badanym zakresie, podczas gdy związek koordynacyjny **Ir** absorbuje światło w obszarze UV i części widzialnej do 550 nm. Pasma absorpcji w zakresie ultrafioletu dla wszystkie badanych związków związane są z przejściami wewnątrzcząsteczkowymi (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ z liganda mostkującego i ligandów terpirydynowych; najmniejsza intensywność przejść IL zaobserwowana jest dla związku koordynacyjnego **Ru**. W zakresie widzialnym pasma absorpcji związane są z przeniesieniem ładunku pomiędzy ligandami (LLCT). Co więcej, związki koordynacyjne **Ru** i **Os** w odróżnieniu do **Ir** absorbują światło w zdecydowanie szerszym zakresie tj. do 850 (**Ru**) i 1000 nm (**Os**). Pasma o najniższej energii mają charakter przejścia HOMO \rightarrow LUMO, dla związku koordynacyjnego **Ru** 694,6 nm, **Os** 774,6 nm oraz **Ir** 525,9 nm. W przypadku **Ru** i **Os** pasmo to obserwowane jest jako szeroki garb, podczas gdy dla **Ir** jest to słabo wykształcony, wąski pik; są to przejścia związane z przeniesieniem ładunku od metalu do liganda mostkującego (MLCT). Udział metalu, a tym samym charakter MLCT jest zdecydowanie większy dla **Ru** i **Os**, ze względu na duży udział tych metali w tworzeniu orbitali HOMO (**Ru** (53%) i **Os** (41%)), podczas gdy pasmo przy 526 nm dla związku koordynacyjnego **Ir** jest zdominowane przez piren. W związku z tym najniższe energetyczne przejście ma charakter IL (96%) z niewielkim udziałem przejścia MLCT, ze względu na 3% udział irydu w tworzeniu orbitalu HOMO.

5.3.3. Jednordzeniowe związki koordynacyjne osmu [97]

5.3.3.1. Synteza

Metoda otrzymywania docelowych jednojądrowych związków koordynacyjnych osmu **M1–M4** jest analogiczna do zastosowanej i opisanej metody syntezy dwujądrowych związków koordynacyjnych osmu (5.3.2.1), aczkolwiek posiada ona kluczową modyfikację, polegającą na zastosowaniu odpowiedniego stosunku molowego substratów (1 mol liganda pirenowego: 0,33 mola [(TPY1)OsCl₃]) oraz zwiększeniu objętości rozpuszczalnika (glikolu etylenowego). Ze względu na zastosowanie nadmiaru liganda pirenowego jego częściowa pozostałość po reakcji została usunięta poprzez dodatkowe przemycie osadu niewielką ilością chloroformu.

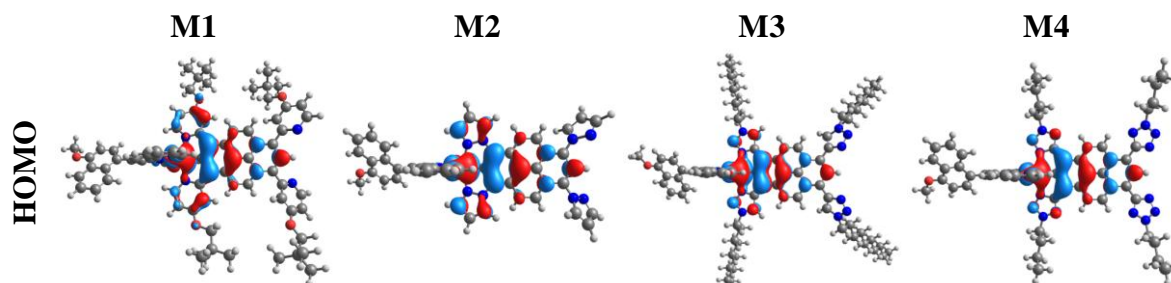


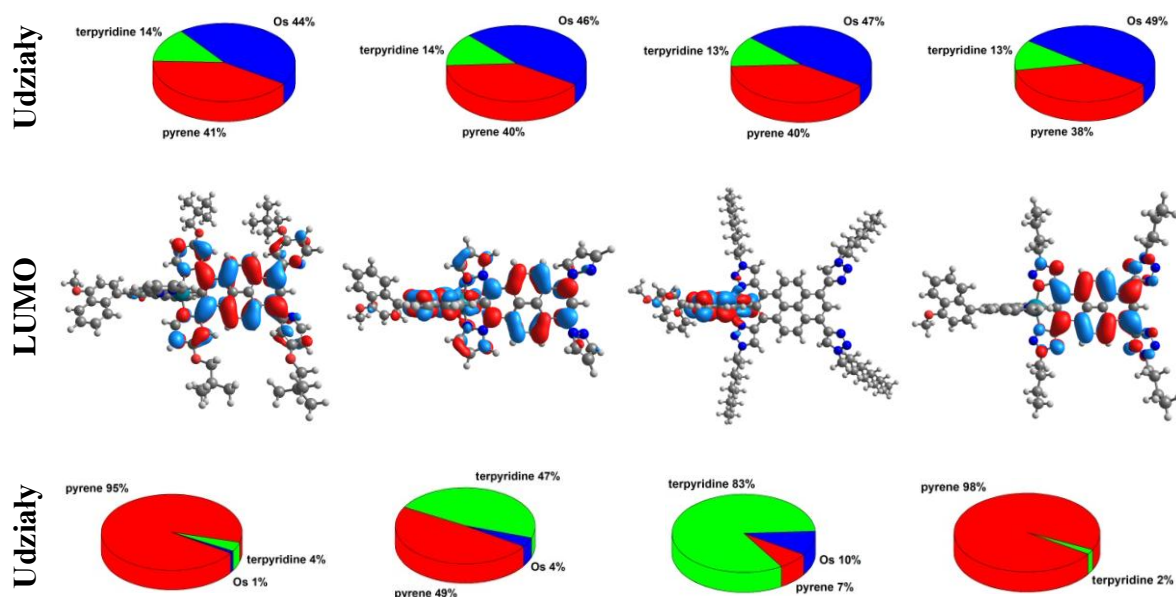
Schemat 44. Synteza jednordzeniowych związków koordynacyjnych osmu **M1–M4**.
Reagenty i warunki reakcji: a) [(TPY1)OsCl₃], glikol etylenowy, 199°C, 24 h.

Otrzymaną pozostałość oczyszczano za pomocą sekwencji chromatografii: chromatografia kolumnowa (żel krzemionkowy; CH₃CN:H₂O:KPF_{6(aq)} (100:1:2 v/v)), a następnie chromatografia wykluczenia (Sephadex LH-20; CH₃CN:MeOH (8:3 v/v)). W wyniku reakcji otrzymano jednojądrowe związki koordynacyjne osmu z następującymi wydajnościami: **M1** (29%), **M2** (40%), **M3** (30%) oraz **M4** (25%).

5.3.3.2. Obliczenia teoretyczne

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono w programie Gaussian 09 z takim samym potencjałem korelacyjno-wymiennym oraz bazą co dla dwujądrowego związku koordynacyjnego osmu, co zostało opisane w podrozdziale 5.3.2.2. Zoptymalizowane struktury badanych związków wraz z konturami orbitali granicznych i udziałem poszczególnych fragmentów cząsteczek w ich tworzeniu dla związków **M1–M4** przedstawiono na Rysunku 25. Obliczenia teoretyczne wykazały, że orbitale HOMO zlokalizowane są głównie na atomach osmu, których udział procentowy wynosi od 44% dla **M1** do 49% dla **M4**, podczas gdy udział liganda pirenowego znajduje się w zakresie od 38% dla **M4** do 41% dla **M1**. Orbitale LUMO zlokalizowane są na ligandach, w przypadku **M1** i **M4** znajdują się one prawie wyłącznie na pirenieniu, podczas gdy dla **M2** udział terpirydyny w tworzeniu LUMO wynosi 47%, a dla **M3** nawet 83%.





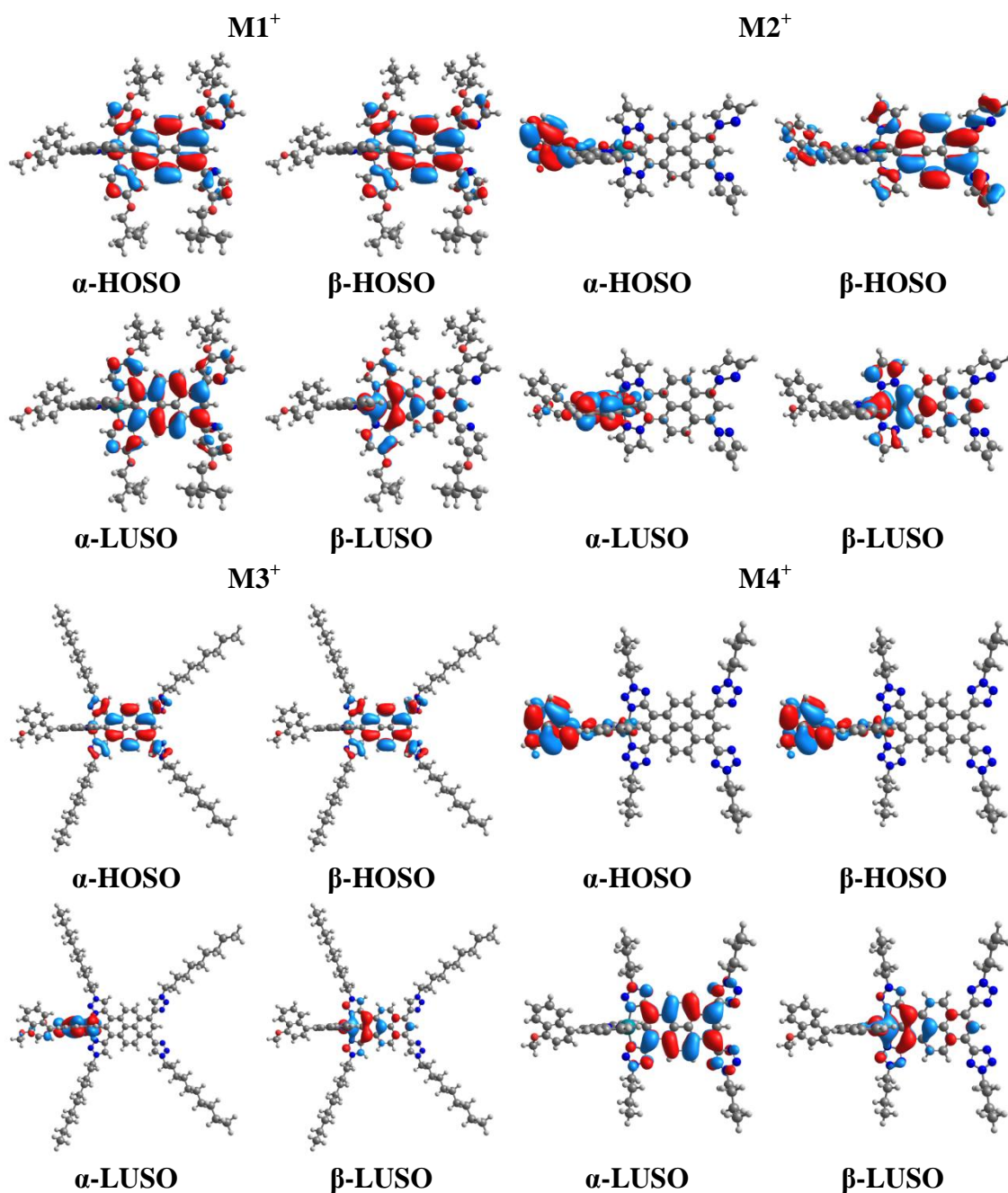
Rysunek 25. Kontury orbitali granicznych z udziałami poszczególnych części molekuł w ich tworzeniu **M1–M4**.

Długość wiązania Os(II)-C, energie orbitali granicznych i wartości przerwy energetycznych (ΔE) przedstawiono w Tabeli 32. Na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych stwierdzono, że długość wiązania węgiel-osm(II) wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów azotu w grupach heteroarylowych podstawionych w pozycjach 1,3,6 oraz 8 pirenu.

Tabela 32. Obliczone wartości energii orbitali granicznych, przerwy energetycznej i długości wiązań Os(II)-C dla związków koordynacyjnych **M1–M4**.

	M1	M2	M3	M4
HOMO [eV]	-4.93	-5.04	-4.98	-5.24
LUMO [eV]	-2.43	-2.31	-2.20	-2.59
ΔE [eV]	2.50	2.73	2.78	2.65
Os(II)-C [\AA]	1.994	1.998	2.024	2.025

Kolejnym etapem obliczeń teoretycznych była optymalizacja kationów **M1⁺–M4⁺** otrzymanych w wyniku jednoelektronowego utleniania związków **M1–M4**. Obliczenia wykonano w oparciu o zoptymalizowane struktury związków **M1–M4** przy zastosowaniu tych samych parametrów obliczeniowych (B3LYP/Def2-TZVP; 6-31G(d)). Kontury najwyższych zajętych orbitali α i β -spinowych (α -HOSO i β -HOSO) i najniższych niezajętych orbitali α i β -spinowych (α -LUSO i β -LUSO) przedstawiono na Rysunku 26.



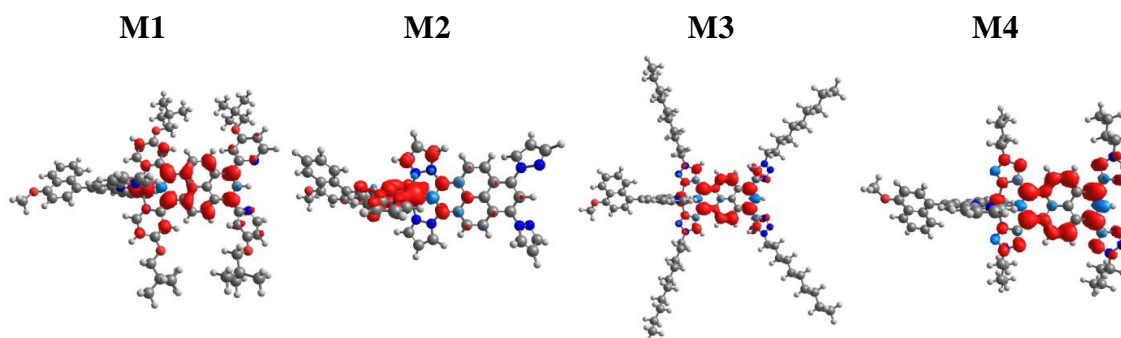
Rysunek 26. Kontury orbitali α -HOSO, β -HOSO i α -LUSO, β -LUSO dla związków koordynacyjnych $M1^+ - M4^+$.

Z wyników obliczeń przeprowadzonych dla kationów $M1^+ - M4^+$ wynika, że w przypadku $M1^+$ i $M2^+$ najniższe niezajęte β -spinoorbitale (β -LUSO) są analogiczne pod względem lokalizacji do najwyższych zajętych orbitali cząsteczkowych $M1$ i $M2$. Długości wiązania pomiędzy Os(III) i węglem, energie spinoorbitali przedstawione są w Tabeli 33. Długości wiązań węgiel-osm(III) w porównaniu z wiązaniami węgiel-osm(II) są krótsze, co jest spowodowane usunięciem elektronów w wyniku utleniania.

Tabela 33. Obliczone wartości energii spinoorbitali (α -HOSO, β -HOSO i α -LUSO, β -LUSO) i długość wiązania Os(III)-C dla związków koordynacyjnych **M1**⁺–**M4**⁺ otrzymanych w wyniku jednoelektronowego utlenienia.

		M1 ⁺	M2 ⁺	M3 ⁺	M4 ⁺
HOSO [eV]	α	-5.75	-5.82	-5.64	-5.84
	β	-5.63	-5.78	-5.54	-5.82
LUSO [eV]	α	-2.82	-2.87	-2.80	-3.02
	β	-4.10	-4.26	-4.19	-4.45
Os(III)-C [Å]		1.975	1.977	1.997	2.011

Jednoelektronowe utlenianie jednojądrowych związków koordynacyjnych osmu **M1**–**M4** można opisać jako usuwanie elektronów z orbitali HOMO, analizę tego procesu oparto również o wyniki obliczeń rozkładu gęstości spinowej najniższego stanu trypletowego



Rysunek 27. Rozkład gęstości spinowej najniższego stanu trypletowego dla **M1**–**M4** ($0,002 \text{ e/bohr}^3$). Rozkład gęstości spinowej Os dla **M1** = 0,826; **M2** = 0,849; **M3** = 0,075; **M4** = 0,215.

Na podstawie uzyskanych danych można przewidzieć powinowactwo metali do zmian zachodzących w wyniku utlenienia. Ze względu na najwyższy rozkład gęstości spinowej na jonie osmu dla **M1** i **M2**, związki te mogą wykazywać najbardziej znaczące różnice między stanem przed i po utlenieniu (**M1** względem **M1**⁺ i **M2** w stosunku do **M2**⁺), co zostało przedstawione w podrozdziale 5.3.3.3.

5.3.3.3. Charakterystyka, właściwości optyczne i obliczenia TD-DFT

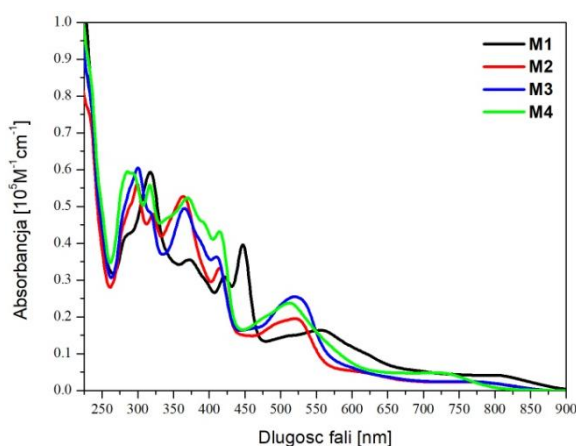
Tak jak w poprzednich przypadkach, charakterystykę otrzymanych związków rozpoczęto od zbadania ich trwałości termicznej. Otrzymane dane analizy termogravimetrycznej zestawiono w Tabeli 34.

Tabela 34. Właściwości termiczne jednojądrowych związków koordynacyjnych osmu **M1–M4**.

	TGA			
	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	Pozostałość w 900°C [%]
M1	250	294	261, 458	32
M2	299	370	348, 457	61
M3	263	347	397	31
M4	226	270	363	36

Uzyskane wyniki dowiodły, że wszystkie związki koordynacyjne osmu są stabilne termicznie, ale zaobserwowano istotne różnice w temperaturze rozkładu w odniesieniu do zastosowanego liganda pirenowego. W przypadku pirenów zawierających grupy heteroarylowe podstawione przez łańcuchy alkilowe tj. w związkach koordynacyjnych **M1**, **M3** i **M4**, temperatura 5% i 10% rozkładu jest niższa niż w przypadku związku **M2**, który zbudowany jest z pirenu z motywem pirazolowym. Co więcej, pozostałość w 900°C dla **M2** jest znacznie wyższa niż dla reszty badanych związków. Może to być również spowodowane rodzajem wiązań pomiędzy grupami heteroaryłowymi a pirenem, które w przypadku związku **M2** to wiązanie węgiel-azot. Porównanie związku koordynacyjnego osmu **M1** z jego analogiem rutenowym opisanym w podrozdziale 5.3.1, wykazuje wyższą stabilnością związku, który jako skoordynowany metal posiada ruten.

Zarejestrowano również widma absorpcji w zakresie UV/Vis w roztworach acetonitrylu w temperaturze pokojowej. Uzyskane dane przedstawiono na Rysunku 28 oraz w Tabeli 35.



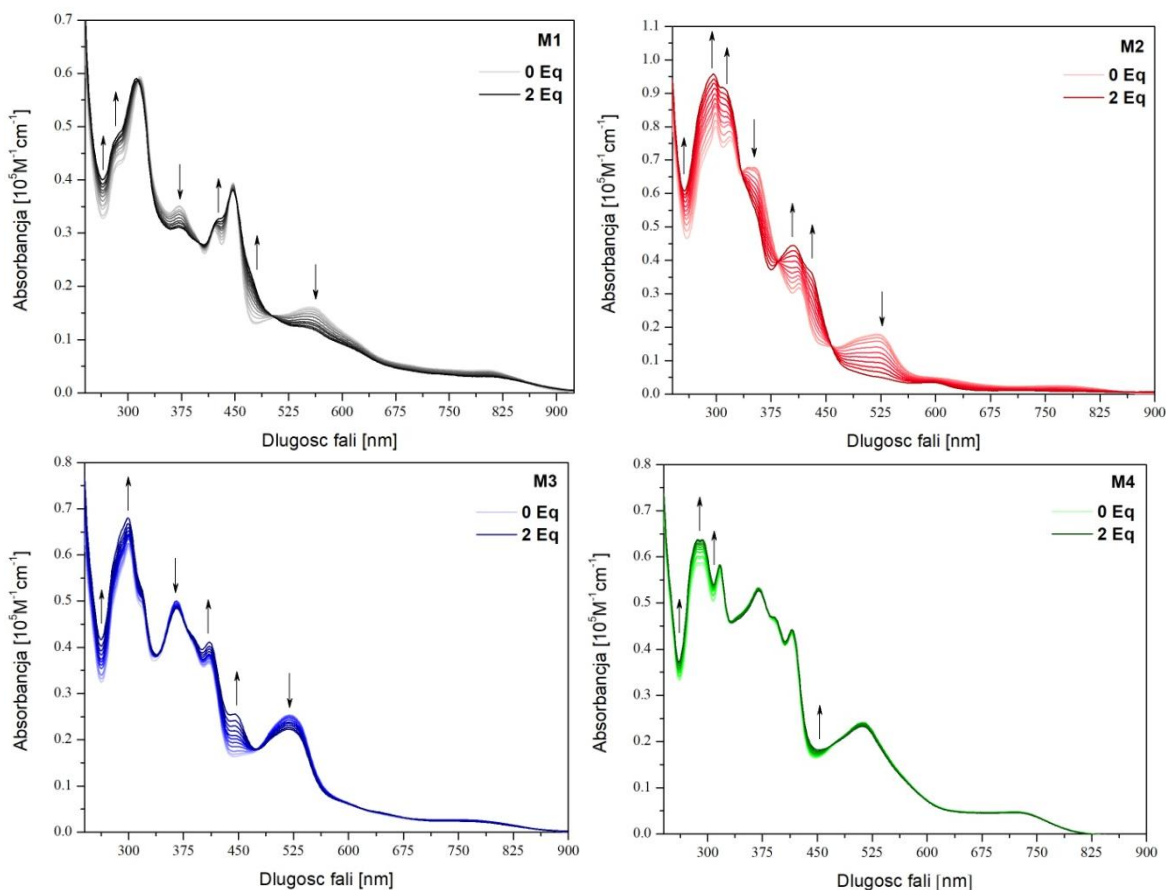
Rysunek 28. Widma UV/Vis związków koordynacyjnych **M1–M4** w roztworze acetonitrylu ($c = 10^{-5}$ mol/L).

Tabela 35. Dane dotyczące absorpcji związków koordynacyjnych **M1–M4**.

	λ_{\max}/nm ($\epsilon/10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
M1	556 (0.16), 447 (0.40), 421 (0.31), 372 (0.36), 317 (0.59), 282 ^{sh} (0.41)
M2	521 (0.20), 415 (0.33), 364 (0.53), 321 (0.48), 299 (0.56), 288 ^{sh} (0.50)
M3	519 (0.26), 410 (0.37), 366 (0.50), 318 ^{sh} (0.48), 300 (0.61)
M4	513 (0.24), 414 (0.43), 392 ^{sh} (0.46) 370 (0.53), 317 (0.56), 292 (0.59), 286 (0.59)

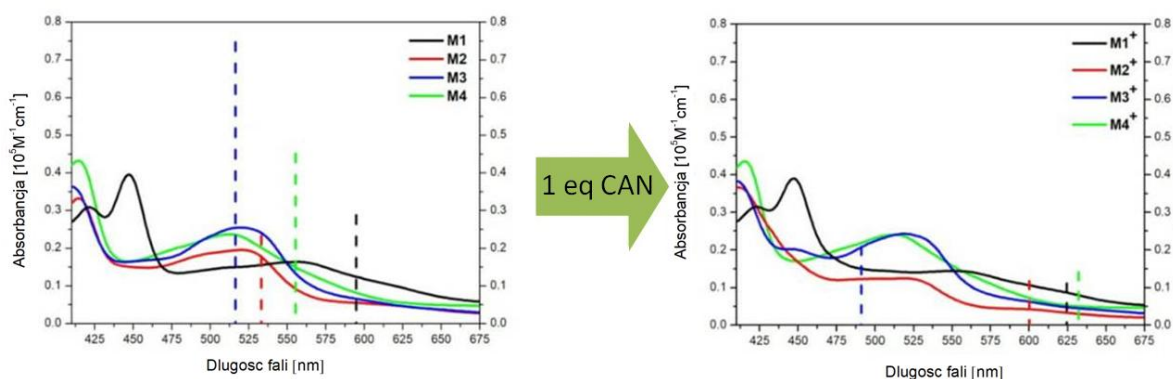
Widma absorpcji badanych związków **M1–M4** w zakresie ultrafioletu charakteryzują się intensywnymi pasmami pomiędzy 282 i 372 nm, których charakter to wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku na piren i ligandzie terpirydynowym. W obszarze widzialnym obserwuje się dwa intensywne pasma, jedno między 410 a 447 nm w wyniku przejścia ILCT, i drugie od 513 do 556 nm związane z przejściem MLCT. Pasma o najniższej energii, o charakterze MLCT, dla **M2–M4** mają przybliżone maksima absorpcji około 517 nm, w odróżnieniu do pasma MLCT dla **M1**, które jest znacznie przesunięte w kierunku fal dłuższych (556 nm). Zgodnie z wynikami obliczeń TD-DFT, przejścia elektronów dla pasm o najniższej energii (MLCT) odbywają się głównie pomiędzy orbitalami HOMO-1→LUMO (92%) dla **M1** i **M4** oraz HOMO-1→LUMO+1 w przypadku **M2** (38%) i **M3** (67%). Analogiczne związki rutenu, opublikowane w literaturze, w których ligandy pirenowe zawierają podstawniki pirydynylowe [1] oraz 1-butylo-1,2,3-triazolytowe [2], a ligandem terminalnym jest terpirydyna, wykazują pasma MLCT przy 504 i 561 nm. Co więcej, w przypadku związku z podstawnikami triazolyłowymi wspomniane przejście ma również częściowy charakter przejścia LLCT. Podobnie w przypadku związku **A1** opisanego w podrozdziale 5.3.1, który w swojej strukturze posiada piren podstawiony grupami 4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydynylowymi, pasmo przy długości fali 593 nm ma charakter mieszany LLCT i MLCT. Wskazuje to, że podstawniki w ligandach pirenowych mają wpływ na pasma mające charakter przejść MLCT.

Kolejnym etapem badań było stopniowe utlenianie związków **M1–M4** przy użyciu roztworu azotanu(V) cerowo-amonowego (CAN) w acetonitrylu ($c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Widma zarejestrowane w trakcie stopniowego utleniania w zakresie od 0 do 2 eq przedstawione są na Rysunku 29. W wyniku zwiększania ilości CAN w trakcie stopniowego utleniania, intensywność pasm związanych z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$ w obszarze 250-475 nm wzrastała. Tylko jedno pasmo we wspomnianym zakresie dla **M1** - 372 nm i dla **M2** - 364 nm stopniowo maleje. Jest to spowodowane znacznym udziałem metalu w tworzeniu tych pasm.



Rysunek 29. Zmiany widm absorpcji związków **M1–M4** podczas utleniania chemicznego za pomocą roztworu CAN.

Ponadto zaobserwowano również zmiany w pasmach absorpcji o niskiej energii pomiędzy 510-560 nm. Te zmiany pasma omawiane są szczegółowo dla widm uzyskanych po sumarycznym dodaniu 1 eq roztworu CAN na podstawie wyników obliczeń TD-DFT, szczegółowe widma przedstawiono na Rysunku 30.

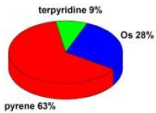
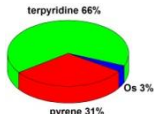
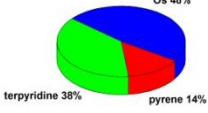
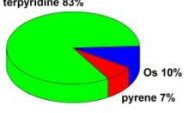
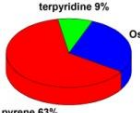
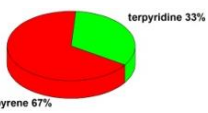
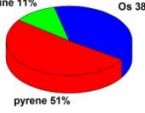
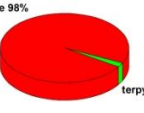


Rysunek 30. Zmiany pasm o najniższej energii na widmach absorpcji związków **M1–M4** podczas utleniania chemicznego za pomocą roztworu CAN oraz wartości obliczone (linia przerywana).

Intensywność pasm absorpcji o najniższej energii ulegała zmniejszeniu w odniesieniu do zwiększającej się ilości utleniacza, aczkolwiek zachodzące zmiany są różne dla grupy badanych związków koordynacyjnych. W wyniku obliczeń kwantowo-chemicznych otrzymano informacje na temat udziału ligandów i metalu w tworzeniu orbitali cząsteczkowych odpowiadających pasmom o najniższej energii. Obliczono średnie ważone udziały osmu bazując na dominujących przejściach (udział większy od 5%) dla związków koordynacyjnych **M1–M4**. Największy udział metalu w tworzeniu pasma niskoenergetycznego jest dla związku koordynacyjnego **M2** (51,52%), który zawiera ligand pirenowy z motywem pirazolowym, następny dla **M1** z udziałem 44,00%, **M4** 38,00% i **M3** z udziałem 33,65% (Tabela 36).

Tabela 36. Obliczone udziały osmu w tworzeniu pasm absorpcji o najniższej energii dla **M1–M4**.

	Wartość eksperymentalna [nm]	Wartość obliczona [nm]	Moc oscylatora	Dominujące przejścia (udział)	
M1	556	596.4	0.2881	HOMO-1→LUMO (92%)	
Średnia ważona udziału Os				44.00%	1.00%
M2	521	533.2	0.2335	HOMO-1→LUMO+2 (9%)	
				HOMO-2→LUMO (9%)	
				HOMO-1→LUMO (37%)	
HOMO-1→LUMO+1 (38%)					

				Średnia ważona udziału Os	51.52%	4.41%
					HOMO-1→LUMO+2 (9%)	
						
					HOMO-2→LUMO (16%)	
M3	519	516.4	0.7474			
					HOMO-1→LUMO+1 (67%)	
						
				Średnia ważona udziału Os	33.65%	2.03%
					HOMO-1→LUMO (92%)	
M4	513	555.4	0.4517			
				Średnia ważona udziału Os	38.00%	0.00%

Zaobserwowana tendencja zmiany intensywności najniższej energetycznych pasm absorpcji dla **M1–M4** jest skorelowana ze zmianą udziału osmu w ich tworzeniu. Intensywność wspomnianego pasma dla **M2** zmalała w największym stopniu wśród badanych związków. Co więcej, zmiany intensywności pasm w przypadku związków **M3** i **M4** były niewielkie.

Ponadto, wykonano obliczenia TD-DFT dla utlenionych związków koordynacyjnych **M1⁺–M4⁺**. Obliczone wartości długości fali z mocami oscylatora i dominującymi przejściami (udział większy od 10%) przedstawiono w Tabeli 37.

Tabela 37. Obliczone pasma absorpcji o najniższej energii dla **M1⁺–M4⁺**.

	Wartość obliczona [nm]	Moc oscylatora	Dominujące przejścia (udział)
M1⁺	624.4	0.1108	HOSO-9(β)→LUSO(β) (11%), HOSO-4(β)→LUSO(β) (65%)
M2⁺	600.2	0.1175	HOSO-9(β)→LUSO(β) (24%), HOSO-4(β)→LUSO(β) (48%)

M3⁺	491.0	0.2084	HOSO-2(α) \rightarrow LUSO(α) (33%), HOSO-1(α) \rightarrow LUSO+1(α) (11%), HOSO-3(β) \rightarrow LUSO+1(β) (14%), HOSO-2(β) \rightarrow LUSO+1(β) (14%)
M4⁺	632.2	0.1411	HOSO-5(β) \rightarrow LUSO(β) (77%)

Z otrzymanych danych wynika, że w tworzeniu pasm absorpcji o najniższej energii dla **M1⁺**–**M4⁺** biorą udział zajęte β -spinoorbitale, a w przypadku **M3⁺** również orbitale α -HOSO. Obliczone pasmo dla **M3⁺** jest przesunięte w kierunku krótszych długości fal, podczas gdy dla pozostałych związków obliczone pasma są przesunięte w kierunku fal dłuższych. Moce oscylatora dla **M1⁺** (0,1108) i **M2⁺** (0,1175) są niższe w porównaniu z **M3⁺** (0,2084), jest to spowodowane przez dominujący udział osmu w tworzeniu pasm dla **M1** i **M2**. Co więcej, uzyskane dane są zgodne z rozkładem gęstości spinowej najniższego stanu trypletowego na metalu, który dla **M1** = 0,826, a **M2** = 0,849 oraz zdecydowanie niższym dla **M3** = 0,075. Co więcej, zmiany w zakresie mocy oscylatora dla utlenionych form związków są również zgodne z tendencją zmian średnich ważonych udziału osmu w tworzeniu pasm absorpcji o najniższej energii, który jest wysoki dla **M2** (51,52%) i **M1** (44,00%), a o wiele niższy dla **M3** (33,65%).

Ostatnim elementem badań były pomiary elektrochemiczne, które wykonano w celu wyznaczenia potencjałów utleniania i redukcji i porównania eksperymentalnie wyznaczonych wartości przerw energetycznych z wartościami teoretycznymi uzyskanymi w wyniku obliczeń DFT.

Tabela 38. Dane elektrochemiczne dla **M1**–**M4** zarejestrowane w roztworze DMF.

	$E^{\text{ox}}_{(\text{CV})}$	$E^{\text{ox}}_{\text{onset}(\text{CV})}$	HOMO [eV] ¹	$E^{\text{red}}_{(\text{CV})}$	$E^{\text{red}}_{\text{onset}(\text{CV})}$	LUMO [eV] ²	$E_{\text{g el}}$ [eV] ³
M1	0.14	-0.02	-5.08	-1.67	-1.66	-3.45	1.63
M2	0.22	0.08	-5.18	-1.65	-1.64	-3.46	1.72
M3	0.14	0.00	-5.10	-1.72	-1.71	-3.40	1.71
M4	0.37	0.23	-5.33	-1.42	-1.41	-3.69	1.64

$${}^1E_{\text{HOMO}} = -5.1 - E^{\text{ox}}_{\text{onset}(\text{CV})}; {}^2E_{\text{LUMO}} = -5.1 - E^{\text{red}}_{\text{onset}(\text{CV})}; {}^3E_{\text{g el}} = E^{\text{ox}}_{\text{onset}(\text{CV})} - E^{\text{red}}_{\text{onset}(\text{CV})} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$

Przeprowadzone badania woltamperometrii cyklicznej dla wszystkich otrzymanych związków **M1**–**M4** wykazały, że redukują i utleniają się one dwustopniowo Os^{2+/3+}. $E^{\text{ox}}_{\text{onset}(\text{CV})}$ znajduje się w zakresie od -0,02 do 0,23 V w stosunku do Fc/Fc⁺, podczas gdy $E^{\text{ox}}_{\text{max}}$ w zakresie od 0,14 do 0,37 V w odniesieniu do Fc/Fc⁺. Dla wszystkich związków koordynacyjnych różnica potencjałów jest równa około 0,060 V (**M1** = 0,058,

M3 = 0,069 V, **M2** = 0,059 V, **M4** = 0,062 V), co świadczy o jednoelektronowym utlenieniu próbki. Zmierzone przerwy elektrochemiczne w porównaniu do wartości obliczonych wykazują różnicę $\sim 0,85$ eV. Wartości eksperymentalne są niższe w porównaniu do uzyskanych w wyniku obliczeń teoretycznych, różnice mogą wynikać z interakcji z cząsteczkami rozpuszczalnika. Natomiast wartości przerwy elektrochemicznej i te obliczone teoretycznie wzrastają z tą samą tendencją **M1**, **M4**, **M3** i **M2**.

6. Podsumowanie

Badania przeprowadzone w ramach przedstawionej pracy doktorskiej dotyczyły opracowania metod syntezy związków pirenowych i terpirydynowych zawierających podstawniki heteroarylowe oraz związków koordynacyjnych rutenu, osmu i irydu z tymi ligandami. Ta grupa związków, wykazujących interesujące właściwości fotofizyczne, jest słabo zbadana, a podjęta przeze mnie tematyka miała na celu, poza opracowaniem metod otrzymywania, określenie ich stabilności i właściwości optycznych, co jest kluczowe przy dalszych badaniach w kierunkach aplikacyjnych w zakresie szeroko pojętej optoelektroniki.

W ramach pierwszego etapu prac badawczych otrzymałem siedem NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych będących pochodnymi pirenu zawierających w pozycjach 1,3,6 oraz 8 podstawniki pirydynylowe, triazolylowe, tetrazolylowe oraz pirazolylowe w oparciu o reakcje sprzęgania, cykloaddycji i kondensacji. W celu syntezy pochodnych zawierających motyw pirydynynowy, opracowałem nową, tańszą i bardziej wydajną metodę syntezy 2-bomo-4-alkoksypirydyn, która była niezbędna do otrzymania pochodnych pirenu zawierających podstawniki pirydynylowe. Metoda ta stała się przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych. Otrzymane związki zostały zbadane pod względem trwałości termicznej oraz właściwości optycznych. W oparciu o obliczenia kwantowo-chemiczne udowodniono, że wpływ podstawników heteroarylowych na właściwości optyczne tych związków jest niewielki, ze względu na lokalizację orbitali granicznych na rdzeniu cząsteczek (pierścieniu pirenowym), podczas gdy udział podstawników w ich tworzeniu wzrasta w kolejności: pirydynylowy, triazolylowy, tetrazolylowy i pirazolylowy.

W obrębie związków terpirydynowych otrzymałem sześć pochodnych 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydiny zawierających podstawniki 9,9-dioctylofluoren-2-yłowe, 7-(N,N-difenylamino)-9,9-dioctylofluoren-2-yłowe, 7-(karbaz-9-yl)-9,9-dioctylofluoren-2-yłowe, 9-oktylokarbazol-3-yłowe, 6-(karbaz-9-yl)-9-oktylokarbazol-3-yłowe, 10-decyloksyantracen-9-yłowe w oparciu o reakcje sprzęgania Sonogashiry. Związki zbadano pod względem trwałości termicznej i właściwości optycznych. Stwierdzono, że modyfikacja podstawnika zdecydowanie wpływa na zmianę w całym zakresie badanych właściwości. Zbadano różnice we właściwościach pochodnych 4'-fenylo-2,2':6',2''-terpirydiny połączonych bezpośrednio oraz przez mostek acetylenowy z podstawnikiem aromatycznym. W tym celu otrzymano pochodną 4'-fenylo-2,2':6',2''-

terpirydyny z podstawnikiem 9,9-dioctylofluoren-2-ylowym w oparciu o reakcje sprzężania Suzuki-Miyaura. Wykazano, że związek zawierający mostek acetylenowy wykazuje przesunięcie batochromowe absorpcji i emisji oraz wyższą wydajność kwantową w stosunku to związku bez mostku acetylenowego. Uzyskane wyniki sugerują, że mostek acetylenowy wzmacnia efektywny transfer ładunku w cząsteczce.

W kolejnym etapie prac zsyntezowano pochodne 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny z podstawionym motywem 1,2,3-triazolowym w oparciu o reakcje 1,3-dipolarnej cykloaddycji; sześć pochodnych, w których pierścień 1,2,3-triazolowy połączony jest z fenyloterpirydyną poprzez wiązanie węgiel-węgiel oraz siedem pochodnych tego typu z wiązaniem azot-węgiel. Zbadano ich właściwości fotofizyczne oraz termiczne. Pokazano zdecydowane różnice pomiędzy grupami związków w zależności od rodzaju wiązania węgiel-węgiel lub azot-węgiel. W przypadku pierwszej grupy związki wykazują identyczne maksima absorpcji i emisji, aczkolwiek wartości czasów życia stanów wzbudzonych i wydajności kwantowych są różne. W grupie związków, w których podstawiony pierścień triazolowy przez grupy (hetero)arylowe połączony jest z fenyloterpirydyną za pomocą wiązania azot-węgiel, zaobserwowano zdecydowane różnice we właściwościach optycznych. Jest to związane z lokalizacją orbitali granicznych na podstawnikach, co determinuje widma absorpcji oraz emisji. W grupie ligandów terpirydynowych i ich analogów posiadających w swojej strukturze pierścienie tetrazolowe otrzymano pochodne zawierające różne podstawniki w centralnym pierścieniu pirydynowym tj. pirydynylowe, pirazynylowe oraz tiazolylowe. Na podstawie badań w zakresie właściwości optycznych i termicznych określono, że zmiana podstawnika w pierścieniu pirydynowym nie wpływa na zmianę właściwości termicznych, widma absorpcji mają podobną budowę i zbliżone maksima. Zaobserwowano zdecydowane różnice w wydajnościach kwantowych i czasach życia stanów wzbudzonych, najwyższe osiągnięte są przez związek będący pochodną terpirydyny. Co więcej, strukturę związku zawierającego podstawnik tiazolylowy potwierdzono za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Dodatkowo przeprowadzono badania aktywności biologicznej pochodnych terpirydynowych stwierdzając, że badane związki wykazują dobrą aktywność przeciwnowotworową na poziomie nanomolowym w połączeniu z dobrym indeksem selektywności.

W zakresie związków koordynacyjnych otrzymano i przedstawiono skuteczny sposób oczyszczania jedno- i dwujądrowych związków koordynacyjnych rutenu mostkowanych przez pochodną pirenu zawierającą podstawnik 4-neopentylloksy-pirydyn-

2-yłowy z ligandami terminalnymi będącymi pochodnymi terpirydyny. Otrzymano również związek koordynacyjny dwujądrowy niesymetryczny. Na podstawie badań eksperymentalnych i teoretycznych wykazano znaczne różnice między związkami koordynacyjnymi jedno- i dwujądrowymi oraz praktycznie brak różnic pomiędzy związkami koordynacyjnymi dwujądrowymi symetrycznymi i niesymetrycznymi. Widma absorpcji interpretowano w oparciu o wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych.

Opracowano metody syntezy związków koordynacyjnych osmu oraz irydu z ligandem mostkującym będącym pochodną pirenu, dzięki czemu możliwe było zbadanie różnic we właściwościach w zależności od skoordynowanego metalu. Związek zawierający skoordynowany iryd ma najniższą stabilność termiczną. Połączenie badań spektroskopowych i teoretycznych (DFT i TD-DFT) wykazało, że najniższe energetycznie pasma absorpcji mają charakter przejść MLCT, przy czym charakter ten jest dominujący w przypadku związków koordynacyjnych Os i Ru, podczas gdy w przypadku Ir metal bierze udział tylko w nieznacznym stopniu w tworzeniu orbitalu HOMO, dlatego też charakter tego przejścia jest zdominowany przez przejścia typu IL na pirenie. Znaczny udział Ru i Os w tworzeniu orbitali HOMO w porównaniu z Ir znajduje odzwierciedlenie w znaczących różnicach we właściwościach fotofizycznych związku koordynacyjnego Ir względem Ru, Os, a z drugiej strony wiele podobieństw między związkami koordynacyjnymi Ru i Os.

Otrzymano cztery jednojądrowe związki koordynacyjne osmu z różnymi ligandami pirenowymi zawierającymi podstawniki pirydynylowe, pirazolyłowe, triazolyłowe oraz tetrazolyłowe. Wszystkie otrzymane związki dokładnie scharakteryzowano, ze szczególnym naciskiem na wpływ liganda pirenowego na właściwości docelowych związków koordynacyjnych. Wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne DFT i TD-DFT, określono wkład poszczególnych części cząsteczek w tworzenie orbitali granicznych. Na podstawie uzyskanych danych przypisano charakter przejść na widmach absorpcji, charakter pasm o najniższej energii określono jako przeniesienie ładunku z metalu na ligand (MLCT). Utleniono chemicznie związki koordynacyjne osmu za pomocą roztworu CAN, a zaobserwowane zmiany interpretowano w oparciu o wyniki obliczeń TD-DFT. Uzyskane wyniki wykazały znaczne różnice między jednojądrowymi związkami koordynacyjnymi osmu w odniesieniu do grup heteroaryłowych w ligandach pirenowych. Uzyskana wiedza jest niezbędna do projektowania nowych dwujądrowych homo- lub heterometalicznych związków koordynacyjnych.

7. Bibliografia

- [1] C.J. Yao, L.Z. Sui, H.Y. Xie, W.J. Xiao, Y.W. Zhong, J. Yao, Electronic coupling between two cyclometalated ruthenium centers bridged by 1,3,6,8-Tetra(2-pyridyl)pyrene (tppyr), *Inorg. Chem.* 49 (2010) 8347–8350. doi:10.1021/ic100857y.
- [2] L. Wang, W.-W. Yang, R.-H. Zheng, Q. Shi, Y.-W. Zhong, J. Yao, Electronic Coupling between Two Cyclometalated Ruthenium Centers Bridged by 1,3,6,8-Tetrakis(1-butyl-1 *H* -1,2,3-triazol-4-yl)pyrene, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 7074–7079. doi:10.1021/ic2005776.
- [3] C.-J. Yao, J. Yao, Y.-W. Zhong, Metallopolymeric Films Based on a Biscyclometalated Ruthenium Complex Bridged by 1,3,6,8-Tetra(2-pyridyl)pyrene: Applications in Near-Infrared Electrochromic Windows, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 6259–6263. doi:10.1021/ic3004646.
- [4] C.-J. Yao, Y.-W. Zhong, J. Yao, Five-Stage Near-Infrared Electrochromism in Electropolymerized Films Composed of Alternating Cyclometalated Bisruthenium and Bis-triarylamine Segments, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10000–10008. doi:10.1021/ic401288g.
- [5] C.-J. Yao, H.-J. Nie, W.-W. Yang, J. Yao, Y.-W. Zhong, Combined Experimental and Computational Study of Pyren-2,7-diyl-Bridged Diruthenium Complexes with Various Terminal Ligands, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 4688–4698. doi:10.1021/ic503117k.
- [6] X. Feng, J.-Y. Hu, C. Redshaw, T. Yamato, Functionalization of Pyrene To Prepare Luminescent Materials-Typical Examples of Synthetic Methodology, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 11898–11916. doi:10.1002/chem.201600465.
- [7] M.J.S. Dewar, R.D. Dennington, DEWAR-PI study of electrophilic substitution in selected polycyclic fluoranthene hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3804–3808. doi:10.1021/ja00193a007.
- [8] H. Cerfontain, K. Laali, H.J.A. Lambrechts, Aromatic sulfonation 86. Sulfonation of pyrene, 1-methylpyrene and perylene, *Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas.* 102 (2010) 210–214. doi:10.1002/recl.19831020404.
- [9] J. Hu, M. Era, M.R.J. Elsegood, T. Yamato, Synthesis and Photophysical Properties of Pyrene-Based Light-Emitting Monomers: Highly Pure-Blue-Fluorescent, Cruciform-Shaped Architectures, *European J. Org. Chem.* 2010 (2010) 72–79. doi:10.1002/ejoc.200900806.
- [10] J. N. Moorthy, P. Natarajan, P. Venkatakrishnan, D.-F. Huang, T. J. Chow, Steric Inhibition of π -Stacking: 1,3,6,8-Tetraarylpyrenes as Efficient Blue Emitters in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), (2007). doi:10.1021/OL7023136.
- [11] H.-Y. Oh, C. Lee, S. Lee, Efficient blue organic light-emitting diodes using newly-developed pyrene-based electron transport materials, *Org. Electron.* 10 (2009) 163–169. doi:10.1016/J.ORGEL.2008.10.015.
- [12] J.-Y. Hu, X. Feng, H. Tomiyasu, N. Seto, U. Rayhan, M.R.J. Elsegood, C. Redshaw, T. Yamato, Synthesis and fluorescence emission properties of 1,3,6,8-

- tetraarylpyrenes, *J. Mol. Struct.* 1047 (2013) 194–203.
doi:10.1016/J.MOLSTRUC.2013.04.074.
- [13] R. Zhang, Y. Zhao, T. Zhang, L. Xu, Z. Ni, A series of short axially symmetrically 1,3,6,8-tetrasubstituted pyrene-based green and blue emitters with 4-tert-butylphenyl and arylamine attachments, *Dye. Pigment.* 130 (2016) 106–115.
doi:10.1016/J.DYEPIG.2016.03.020.
- [14] Y. Liu, Q. Bai, J. Li, S. Zhang, C. Zhang, F. Lu, B. Yang, P. Lu, Efficient pyrene-imidazole derivatives for organic light-emitting diodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 17239–17245. doi:10.1039/C5RA25424H.
- [15] N.J. Jeon, J. Lee, J.H. Noh, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Il Seok, Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells Based on Pyrene Arylamine Derivatives as Hole-Transporting Materials, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 19087–19090. doi:10.1021/ja410659k.
- [16] A.R.M. and, J.M.J. Fréchet, Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors, (2007). doi:10.1021/CR0501386.
- [17] J.E. Anthony, The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 452–483. doi:10.1002/anie.200604045.
- [18] C.-C. Yu, K.-J. Jiang, J.-H. Huang, F. Zhang, X. Bao, F.-W. Wang, L.-M. Yang, Y. Song, Novel pyrene-based donor–acceptor organic dyes for solar cell application, *Org. Electron.* 14 (2013) 445–450. doi:10.1016/J.ORGEL.2012.12.013.
- [19] W.-L. Jia, T. McCormick, Q.-D. Liu, H. Fukutani, M. Motala, R.-Y. Wang, Y. Tao, S. Wang, Diarylamino functionalized pyrene derivatives for use in blue OLEDs and complex formation, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3344. doi:10.1039/b410330k.
- [20] T.M. Figueira-Duarte, K. Müllen, Pyrene-Based Materials for Organic Electronics, *Chem. Rev.* 111 (2011) 7260–7314. doi:10.1021/cr100428a.
- [21] S. Bernhardt, M. Kastler, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, Pyrene as Chromophore and Electrophore: Encapsulation in a Rigid Polyphenylene Shell, *Chem. - A Eur. J.* 12 (2006) 6117–6128. doi:10.1002/chem.200500999.
- [22] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, Beiträge zur Kenntnis des Pyrens und seiner Derivate, *Justus Liebig's Ann. Der Chemie.* 531 (1937) 1–159.
doi:10.1002/jlac.19375310102.
- [23] K. Ogino, S. Iwashima, H. Inokuchi, Y. Harada, Photoelectric Emission and Electrical Conductivity of the Cesium Complex with Pyrene Derivatives, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 473–477. doi:10.1246/bcsj.38.473.
- [24] Y.-L. Huang, Y.-N. Gong, L. Jiang, T.-B. Lu, A unique magnesium-based 3D MOF with nanoscale cages and temperature dependent selective gas sorption properties, *Chem. Commun.* 49 (2013) 1753. doi:10.1039/c3cc38730e.
- [25] Y.-L. Huang, L. Jiang, T.-B. Lu, Modulation of Gas Sorption Properties through Cation Exchange within an Anionic Metal–Organic Framework, *Chempluschem.* 81 (2016) 780–785. doi:10.1002/cplu.201600121.

- [26] Y.-L. Huang, D.-C. Zhong, L. Jiang, Y.-N. Gong, T.-B. Lu, Two Li–Zn Cluster-Based Metal–Organic Frameworks: Strong H₂/CO₂ Binding and High Selectivity to CO₂, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 705–708. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02407.
- [27] J. Sychała, The usefulness of cyclic diamidines with different core-substituents as antitumor agents, *Bioorg. Chem.* 36 (2008) 183–189. doi:10.1016/J.BIOORG.2008.05.002.
- [28] J. Sychała, A general synthesis of diaryl cyclic diamidines, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 2841–2844. doi:10.1016/S0040-4039(99)00307-X.
- [29] S. Chidirala, H. Ulla, A. Valaboju, M.R. Kiran, M.E. Mohanty, M.N. Satyanarayan, G. Umesh, K. Bhanuprakash, V.J. Rao, Pyrene–Oxadiazoles for Organic Light-Emitting Diodes: Triplet to Singlet Energy Transfer and Role of Hole-Injection/Hole-Blocking Materials, *J. Org. Chem.* 81 (2016) 603–614. doi:10.1021/acs.joc.5b02423.
- [30] S.S. Bag, S. Talukdar, S.J. Anjali, Regioselective and stereoselective route to N2-β-tetrazolyl unnatural nucleosides via SN₂ reaction at the anomeric center of Hoffer's chlorosugar, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 26 (2016) 2044–2050. doi:10.1016/J.BMCL.2016.02.078.
- [31] Y.B. Borozdina, V. Kamm, F. Laquai, M. Baumgarten, Tuning the sensitivity of fluorophore–nitroxide radicals, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13260. doi:10.1039/c2jm31390a.
- [32] A.M.W. Cargill Thompson, The synthesis of 2,2':6',2''-terpyridine ligands — versatile building blocks for supramolecular chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 160 (1997) 1–52. doi:10.1016/S0010-8545(96)01283-0.
- [33] R.-A. Fallahpour, Synthesis of 4'-Substituted-2,2':6',2''-Terpyridines, *Synthesis (Stuttg.)* (2003) 0155–0184. doi:10.1055/s-2003-36811.
- [34] J.C. Adrian, L. Hassib, N. De Kimpe, M. Keppens, A new approach to symmetric 2,2':6',2''-terpyridines, *Tetrahedron.* 54 (1998) 2365–2370. doi:10.1016/S0040-4020(98)00005-2.
- [35] H. Sasabe, Y. Hayasaka, R. Komatsu, K. Nakao, J. Kido, Highly Luminescent π-Conjugated Terpyridine Derivatives Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 114–119. doi:10.1002/chem.201604303.
- [36] S.D. Cummings, Platinum complexes of terpyridine: Synthesis, structure and reactivity, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 449–478. doi:10.1016/J.CCR.2008.04.013.
- [37] Q. Sun, W. Liu, W. Shang, H. Zhang, S. Xue, W. Yang, Improved colorimetric dual-emission and endued piezofluorochromism by inserting a phenyl between 9-anthryl and terpyridine, *Dye. Pigment.* 128 (2016) 124–130. doi:10.1016/J.DYEPIG.2016.01.019.
- [38] S. Karmakar, S. Mardanya, S. Das, S. Baitalik, Efficient Deep-Blue Emittier and Molecular-Scale Memory Device Based on Dipyrindyl–Phenylimidazole–Terpyridine Assembly, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 6793–6805.

doi:10.1021/jp512583m.

- [39] M. Zheng, H. Tan, Z. Xie, L. Zhang, X. Jing, Z. Sun, Fast Response and High Sensitivity Europium Metal Organic Framework Fluorescent Probe with Chelating Terpyridine Sites for Fe³⁺, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 1078–1083. doi:10.1021/am302862k.
- [40] J. Tan, R. Li, D. Li, Q. Zhang, S. Li, H. Zhou, J. Yang, J. Wu, Y. Tian, Thiophene-based terpyridine and its zinc halide complexes: third-order nonlinear optical properties in the near-infrared region, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 1473–1482. doi:10.1039/C4DT02933J.
- [41] H. Ozawa, Y. Yamamoto, H. Kawaguchi, R. Shimizu, H. Arakawa, Ruthenium Sensitizers with a Hexylthiophene-Modified Terpyridine Ligand for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Photo- and Electrochemical Properties, and Adsorption Behavior to the TiO₂ Surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 3152–3161. doi:10.1021/am507442s.
- [42] S. Bhowmik, B.N. Ghosh, V. Marjomäki, K. Rissanen, Nanomolar Pyrophosphate Detection in Water and in a Self-Assembled Hydrogel of a Simple Terpyridine-Zn²⁺ Complex, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5543–5546. doi:10.1021/ja4128949.
- [43] I. Sasaki, Recent Uses of Kröhnke Methodology: A Short Survey, *Synthesis (Stuttg.)*. 48 (2016) 1974–1992. doi:10.1055/s-0035-1561974.
- [44] S. Tu, R. Jia, B. Jiang, J. Zhang, Y. Zhang, C. Yao, S. Ji, Kröhnke reaction in aqueous media: one-pot clean synthesis of 4'-aryl-2,2':6',2''-terpyridines, *Tetrahedron*. 63 (2007) 381–388. doi:10.1016/J.TET.2006.10.069.
- [45] G. Ulrich, S. Bedel, C. Picard, P. Tisnès, Synthesis of bisfunctionalized-oligopyridines bearing an ester group, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 6113–6115. doi:10.1016/S0040-4039(01)01195-9.
- [46] K. Ackermann, A. Giannoulis, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, B.E. Bode, Assessing dimerisation degree and cooperativity in a biomimetic small-molecule model by pulsed EPR, *Chem. Commun.* 51 (2015) 5257–5260. doi:10.1039/C4CC08656B.
- [47] D. Wu, T. Shao, J. Men, X. Chen, G. Gao, Superaromatic terpyridines based on corannulene responsive to metal ions, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 1753–1761. doi:10.1039/C3DT52013G.
- [48] V. Grosshenny, R. Ziessel, Novel ditopic terpyridine and phenylterpyridine ligands bridged by one or two ethynyl bonds: syntheses of rigid rod-like multinuclear complexes, *J. Organomet. Chem.* 453 (1993) C19–C22. doi:10.1016/0022-328X(93)83132-F.
- [49] H. Hofmeier, U.S. Schubert, Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine–metal complexes, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 373–399. doi:10.1039/B400653B.
- [50] D. Trawny, V. Kunz, H.-U. Reissig, Modular Syntheses of Star-Shaped Pyridine, Bipyridine, and Terpyridine Derivatives by Employing Sonogashira Reactions, *European J. Org. Chem.* 2014 (2014) 6295–6302. doi:10.1002/ejoc.201402778.

- [51] A. Winter, A. Wild, R. Hoogenboom, M. Fijten, M. Hager, R.-A. Fallahpour, U. Schubert, Azido- and Ethynyl-Substituted 2,2':6',2''-Terpyridines as Suitable Substrates for Click Reactions, *Synthesis (Stuttg)*. 2009 (2009) 1506–1512. doi:10.1055/s-0028-1088159.
- [52] A. Prokop, J.A. Czaplewska, M. Clausen, M. König, A. Wild, R. Thorwirth, B. Schulze, K. Babiuch, D. Pretzel, U.S. Schubert, M. Gottschaldt, Iridium(III) Complexes of Terpyridine- and Terpyridine-Analogous Ligands Bearing Sugar Residues and Their in vitro Activity, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016 (2016) 3480–3488. doi:10.1002/ejic.201600325.
- [53] D.-L. Ma, T.Y.-T. Shum, F. Zhang, C.-M. Che, M. Yang, Water soluble luminescent platinum terpyridine complexes with glycosylated acetylde and arylacetylde ligands: photoluminescent properties and cytotoxicities, *Chem. Commun.* 0 (2005) 4675. doi:10.1039/b507114c.
- [54] A. Rilak, I. Bratsos, E. Zangrando, J. Kljun, I. Turel, Ž.D. Bugarčić, E. Alessio, New Water-Soluble Ruthenium(II) Terpyridine Complexes for Anticancer Activity: Synthesis, Characterization, Activation Kinetics, and Interaction with Guanine Derivatives, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 6113–6126. doi:10.1021/ic5005215.
- [55] M.A. Fik, A. Gorczyński, M. Kubicki, Z. Hnatejko, A. Wadas, P.J. Kulesza, A. Lewińska, M. Giel-Pietraszuk, E. Wyszko, V. Patroniak, New vanadium complexes with 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine in terms of structure and biological properties, *Polyhedron*. 97 (2015) 83–93. doi:10.1016/J.POLY.2015.05.021.
- [56] E.I. Ikitimur-Armutak, E. Gurel-Gurevin, H.T. Kiyan, S. Aydinlik, V.T. Yilmaz, K. Dimas, E. Ulukaya, Anti-angiogenic effect of a Palladium(II)-Saccharinate Complex of Terpyridine in vitro and in vivo, *Microvasc. Res.* 109 (2017) 26–33. doi:10.1016/j.mvr.2016.09.002.
- [57] S. Roy, S. Saha, R. Majumdar, R.R. Dighe, A.R. Chakravarty, DNA photocleavage and anticancer activity of terpyridine copper(II) complexes having phenanthroline bases, *Polyhedron*. 29 (2010) 2787–2794. doi:10.1016/J.POLY.2010.06.028.
- [58] K. Mitra, U. Basu, I. Khan, B. Maity, P. Kondaiah, A.R. Chakravarty, Remarkable anticancer activity of ferrocenyl-terpyridine platinum(ii) complexes in visible light with low dark toxicity, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 751–763. doi:10.1039/C3DT51922H.
- [59] L.-X. Zhao, T.S. Kim, S.-H. Ahn, T.-H. Kim, E. Kim, W.-J. Cho, H. Choi, C.-S. Lee, J.-A. Kim, T.C. Jeong, C. Chang, E.-S. Lee, Synthesis, topoisomerase I inhibition and antitumor cytotoxicity of 2,2':6',2''-, 2,2':6',3''- and 2,2':6',4''-Terpyridine derivatives, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 11 (2001) 2659–2662. doi:10.1016/S0960-894X(01)00531-5.
- [60] B.P. Sullivan, J.M. Calvert, T.J. Meyer, Cis-trans isomerism in (trpy)(PPh₃)RuC₁₂. Comparisons between the chemical and physical properties of a cis-trans isomeric pair, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1404–1407. doi:10.1021/ic50207a066.
- [61] K.D. Demadis, E.-S. El-Samanody, T.J. Meyer, P.S. White, Structural and redox chemistry of osmium(III) chloro complexes containing 2,2':6',2''-terpyridyl and tris-pyrazolyl borate ligands, *Polyhedron*. 18 (1999) 1587–1594. doi:10.1016/S0277-5387(99)00033-9.

- [62] D. Goldstein, J. Peterson, Y. Cheng, R. Clady, T. Schmidt, P. Thordarson, D.C. Goldstein, J.R. Peterson, Y.Y. Cheng, R.G.C. Clady, T.W. Schmidt, P. Thordarson, Synthesis and Luminescence Properties of Iridium(III) Azide- and Triazole-Bisterpyridine Complexes, *Molecules*. 18 (2013) 8959–8975. doi:10.3390/molecules18088959.
- [63] Z.-L. Gong, C.-J. Yao, J.-Y. Shao, H.-J. Nie, J.-H. Tang, Y.-W. Zhong, Redox-responsive carbometalated ruthenium and osmium complexes, *Sci. China Chem.* 60 (2017) 583–590. doi:10.1007/s11426-016-0341-5.
- [64] J.-Y. Shao, Z.-L. Gong, Y.-W. Zhong, Bridged cyclometalated diruthenium complexes for fundamental electron transfer studies and multi-stage redox switching, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 23–29. doi:10.1039/C7DT04168C.
- [65] Y.-W. Zhong, Z.-L. Gong, J.-Y. Shao, J. Yao, Electronic coupling in cyclometalated ruthenium complexes, *Coord. Chem. Rev.* 312 (2016) 22–40. doi:10.1016/J.CCR.2016.01.002.
- [66] B.-B. Cui, Z. Mao, Y. Chen, Y.-W. Zhong, G. Yu, C. Zhan, J. Yao, Tuning of resistive memory switching in electropolymerized metallopolymeric films, *Chem. Sci.* 6 (2015) 1308–1315. doi:10.1039/C4SC03345K.
- [67] R.J. Mortimer, Electrochromic materials, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 147. doi:10.1039/cs9972600147.
- [68] H.-M. Wen, Y. Yang, X.-S. Zhou, J.-Y. Liu, D.-B. Zhang, Z.-B. Chen, J.-Y. Wang, Z.-N. Chen, Z.-Q. Tian, T. Wandlowski, C. Schönenberger, M. Calame, Electrical conductance study on 1,3-butadiyne-linked dinuclear ruthenium(ii) complexes within single molecule break junctions, *Chem. Sci.* 4 (2013) 2471. doi:10.1039/c3sc50312g.
- [69] C.-J. Yao, Y.-W. Zhong, H.-J. Nie, H.D. Abruña, J. Yao, Near-IR Electrochromism in Electropolymerized Films of a Biscyclometalated Ruthenium Complex Bridged by 1,2,4,5-Tetra(2-pyridyl)benzene, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 20720–20723. doi:10.1021/ja209620p.
- [70] CrysAlisPro 1.171.39.16b, Rigaku Oxford Diffraction, 2015, (n.d.). <https://www.rigaku.com/en/rigakuoxford> (accessed January 25, 2019).
- [71] O. V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, IUCr, *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339–341. doi:10.1107/S0021889808042726.
- [72] G.M. Sheldrick, IUCr, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8. doi:10.1107/S2053229614024218.
- [73] B.A.G. Hammer, M. Baumgarten, K. Müllen, Covalent attachment and release of small molecules from functional polyphenylene dendrimers, *Chem. Commun.* 50 (2014) 2034–2036. doi:10.1039/C3CC48741E.
- [74] A. Llanes-Pallas, C.-A. Palma, L. Piot, A. Belbakra, A. Listorti, M. Prato, P. Samorì, N. Armaroli, D. Bonifazi, Engineering of Supramolecular H-Bonded Nanopolygons via Self-Assembly of Programmed Molecular Modules, *J. Am.*

- Chem. Soc. 131 (2009) 509–520. doi:10.1021/ja807530m.
- [75] J.M. Howell, K. Feng, J.R. Clark, L.J. Trzepakowski, M.C. White, Remote Oxidation of Aliphatic C–H Bonds in Nitrogen-Containing Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 14590–14593. doi:10.1021/jacs.5b10299.
- [76] T. Yagyu, M. Tonami, K. Tsuchimoto, C. Takahashi, K. Jitsukawa, Preparation of palladium(II) complexes with long alkyl chain ligand incorporated in micelle, *Inorganica Chim. Acta.* 392 (2012) 428–432. doi:10.1016/J.ICA.2012.05.015.
- [77] V. Malnuit, M. Duca, A. Manout, K. Bougrin, R. Benhida, Tandem Azide-Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition/Electrophilic Addition: A Concise Three-Component Route to 4,5-Disubstituted Triazolyl-Nucleosides, *Synlett.* 2009 (2009) 2123–2126. doi:10.1055/s-0029-1217560.
- [78] C.J. Aspley, J.A. Gareth Williams, Palladium-catalysed cross-coupling reactions of ruthenium bis-terpyridyl complexes: strategies for the incorporation and exploitation of boronic acid functionality, *New J. Chem.* 25 (2001) 1136–1147. doi:10.1039/b103062k.
- [79] W. Goodall, K. Wild, K.J. Arm, J.A.G. Williams, The synthesis of 4'-aryl substituted terpyridines by Suzuki cross-coupling reactions: substituent effects on ligand fluorescence, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 0 (2002) 1669–1681. doi:10.1039/B205330F.
- [80] D. Zych, A. Kurpanik, A. Slodek, A. Maroń, M. Pajak, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, NCN-Coordinating Ligands based on Pyrene Structure with Potential Application in Organic Electronics, *Chem. - A Eur. J.* (2017). doi:10.1002/chem.201703324.
- [81] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999–3094. doi:10.1021/cr9904009.
- [82] D. Zych, A. Slodek, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Maślanka, S. Krompiec, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Maćkowski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, 4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine derivatives-synthesis, potential application and the influence of acetylene linker on their properties, *Dye. Pigment.* (2017). doi:10.1016/j.dyepig.2017.07.030.
- [83] D. Zych, A. Slodek, 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, Highly Luminescent 4'-(4-ethynylphenyl)-2,2':6',2''-Terpyridine Derivatives as Materials for Potential Applications in Organic Light Emitting Diodes, *ChemistrySelect.* 2 (2017). doi:10.1002/slct.201701415.
- [84] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, Construction of Preorganized Polytopic Ligands via Palladium-Promoted Cross-Coupling Reactions, (1997). doi:10.1021/JO962068W.
- [85] S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, Synthesis and Characterization of Oligo(9,9-dihexyl-2,7-fluorene ethynylene)s: For Application as Blue Light-Emitting Diode,

- (2001). doi:10.1021/OL010069R.
- [86] X. Ma, J. Jiao, J. Yang, X. Huang, Y. Cheng, C. Zhu, Large Stokes shift chiral polymers containing (R,R)-salen-based binuclear boron complex: Synthesis, characterization, and fluorescence properties, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 3894–3899. doi:10.1016/J.POLYMER.2012.07.003.
- [87] Y. Wu, H. Guo, T.D. James, J. Zhao, Enantioselective Recognition of Mandelic Acid by a 3,6-Dithiophen-2-yl-9 *H*-carbazole-Based Chiral Fluorescent Bisboronic Acid Sensor, *J. Org. Chem.* 76 (2011) 5685–5695. doi:10.1021/jo200675j.
- [88] W. Zeng, S. Liu, H. Zou, L. Wang, R. Beuerman, D. Cao, Synthesis of cationic diacetylene-co-carbazole-co-fluorene polymers and their sensitive fluorescent quenching properties with DNA, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48 (2010) 4168–4177. doi:10.1002/pola.24197.
- [89] Y. Lin, Y. Chen, T.-L. Ye, Z.-K. Chen, Y.-F. Dai, D.-G. Ma, Oligofluorene-based push-pull type functional materials for blue light-emitting diodes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 230 (2012) 55–64. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2011.12.008.
- [90] J.-W. Park, P. Kang, H. Park, H.-Y. Oh, J.-H. Yang, Y.-H. Kim, S.-K. Kwon, Synthesis and properties of blue-light-emitting anthracene derivative with diphenylamino-fluorene, *Dye. Pigment.* 85 (2010) 93–98. doi:10.1016/J.DYEPIG.2009.10.009.
- [91] D. Zych, A. Slodek, S. Krompiec, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musiol, 4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine Derivatives Containing 1-Substituted-2,3-Triazole Ring: Synthesis, Characterization and Anticancer Activity, *ChemistrySelect*. 3 (2018). doi:10.1002/slct.201801204.
- [92] A. Herner, I. Nikić, M. Kállay, E.A. Lemke, P. Kele, A new family of bioorthogonally applicable fluorogenic labels, *Org. Biomol. Chem.* 11 (2013) 3297. doi:10.1039/c3ob40296g.
- [93] V. Gracias, D. Darczak, A.F. Gasiiecki, S.W. Djuric, Synthesis of fused triazolo-imidazole derivatives by sequential van Leusen/alkyne-azide cycloaddition reactions, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 9053–9056. doi:10.1016/J.TETLET.2005.10.090.
- [94] W. Zhu, D. Ma, Synthesis of aryl azides and vinyl azides via proline-promoted CuI-catalyzed coupling reactions Electronic supplementary information (ESI) available: experimental procedures. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b4/b400878b/>, *Chem. Commun.* 0 (2004) 888. doi:10.1039/b400878b.
- [95] D. Zych, A. Slodek, M. Pająk, S. Krompiec, G. Spólnik, W. Danikiewicz, Mono- and Diruthenium, Symmetrical and Unsymmetrical Complexes Bridged by Pyrene Derivatives: Experimental and Theoretical Studies, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 (2017). doi:10.1002/ejic.201700621.
- [96] D. Zych, A. Slodek, S. Golba, S. Krompiec, Cyclometalated Ruthenium, Osmium, and Iridium Complexes Bridged by an NCN-Pyrene-NCN Derivative - Synthesis and Comparison of Optical, Thermal, and Electrochemical Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018) 1581–1588. doi:10.1002/ejic.201800011.

- [97] D. Zych, A. Słodek, D. Matuszczyk, S. Golba, Comprehensive Study of Mononuclear Osmium Complexes with Various Pyrene Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018) 5117–5128. doi:10.1002/ejic.201801199.

Wykaz schematów, tabel i rysunków zamieszczonych w pracy

Schemat 1. Synteza 1,3,6,8-tetrabromopirenu.....	11
Schemat 2. Synteza NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zawierającego motyw pirydyny..	11
Schemat 3. Synteza NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zawierającego motyw 1,2,3-triazolu.....	12
Schemat 4. Synteza 1,3,6,8-tetracyjanopirenu.....	12
Schemat 5. Synteza tetrapodstawionych pirenów grupami amidynowymi.....	13
Schemat 6. Synteza tetrapodstawionego pirenenu grupami amidynowymi.	13
Schemat 7. Synteza monopodstawionego pirenenu grupą triazolyłową.....	13
Schemat 8. Synteza monopodstawionego pirenenu grupą pirazolyłową.....	14
Schemat 9. Synteza pochodnych 2,2':6',2"-terpirydyny w oparciu o reakcje Kröhnka.	14
Schemat 10. Synteza pochodnych 2,2':6',2"-terpirydyny w oparciu o reakcje sprzęgania Stillego..	15
Schemat 11. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny.	15
Schemat 12. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny.	16
Schemat 13. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny.	16
Schemat 14. Pochodne 4'-fenylo-2,2':6',2"-terpirydyny z podstawnikiem koranulenylowym.	17
Schemat 15. Synteza 4'-(1,2,3-triazol-1-yl)-2,2':6',2"-terpirydyn.....	17
Schemat 16. Synteza 4'-(1,2,3-triazol-4-yl)fenylo-2,2':6',2"-terpirydyn.....	18
Schemat 17. Synteza monopodstawionego pirenenu grupą pirazolyłową.....	18
Schemat 18. Synteza związków koordynacyjnych typu [(TPY)MCl ₃].....	19
Schemat 19. Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu.	20
Schemat 20. Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu..	21
Schemat 21. Dwurdzeniowy związek koordynacyjny rutenu... ..	22
Schemat 22. Dwurdzeniowy związek koordynacyjny rutenu.	23
Schemat 23. Dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu.....	24
Schemat 24. Ogólny schemat otrzymywania heteroleptycznych, homometalicznych jedno- i dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu, osmu i irydu.....	25
Schemat 25. Synteza 1,3,6,8-tetrapodstawionych pirenów - substratów do syntezy NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych.....	71
Schemat 26. Synteza 2-bromo-4-(2,2-dimetylopropyloksy)pirydyny..	72
Schemat 27. Metoda syntezy 4-alkoksy-2-bromopirydyn na przykładzie 2-bromo-4-decyloksypirydyny.....	72
Schemat 28. Synteza 2-bromo-4-pentylopirydyny.	73
Schemat 29. Synteza NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych zawierających motyw pirydyny.....	74
Schemat 30. Synteza NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych zawierających motyw 1,2,3-triazolu.....	74
Schemat 31. Synteza NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zawierającego motyw tetrazolu.....	75
Schemat 32. Synteza NCN-cyklometalującego liganda pirenowego zawierającego motyw pirazolu.....	75

Schemat 33. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny.	84
Schemat 34. Synteza 9-bromo-10-decyloksyantracenu.	85
Schemat 35. Synteza pochodnych 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny T1–T6	85
Schemat 36. Synteza 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2"-terpirydyny.	91
Schemat 37. Synteza pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym.	94
Schemat 38. Synteza pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym.	100
Schemat 39. Synteza pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny z motywem 1,2,3-triazolowym.	101
Schemat 40. Synteza pochodnych 4'-fenylo-2,2':6':2"-terpirydyny i jej analogów z motywem tetrazolowym C1–C3	105
Schemat 41. Synteza jedno- i dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu.	110
Schemat 42. Synteza niesymetrycznego dwurdzeniowego związku koordynacyjnego rutenu.	111
Schemat 43. Synteza dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu, osmu i irydu.	118
Schemat 44. Synteza jednordzeniowych związków koordynacyjnych osmu M1–M4 . ..	124

Tabela 1. Energie HOMO i LUMO, kąt pomiędzy pirenem a podstawnikiem w pozycji 1,3,6 oraz 8 dla P1–P7	76
Tabela 2. Właściwości termiczne dla P1–P7	78
Tabela 3. Dane fotofizyczne dla P1–P7	79
Tabela 4. Wyniki obliczeń TD-DFT dla P1, P4, P6 oraz P7	80
Tabela 5. Luminescencja w ciele stałym dla P1, P4 oraz P5	82
Tabela 6. Wartości czasów życia stanów wzbudzonych w ciele stałym (proszek) dla P1, P4 oraz P5	83
Tabela 7. Energie HOMO i LUMO oraz wartości przerwy energetycznej T1–T6	87
Tabela 8. Właściwości termiczne dla T1–T6	88
Tabela 9. Dane fotofizyczne dla T1–T6	89
Tabela 10. Luminescencja w ciele stałym dla T1–T4 oraz T6	90
Tabela 11. Właściwości termiczne dla T5 oraz T7	91
Tabela 12. Energie HOMO i LUMO oraz wartości przerwy energetycznej T5 oraz T7 . .	92
Tabela 13. Dane fotofizyczne dla T5 oraz T7	93
Tabela 14. Energie HOMO i LUMO oraz wartości przerwy energetycznej dla A1–A6 . ..	96
Tabela 15. Właściwości termiczne dla A1–A6	96
Tabela 16. Dane fotofizyczne dla A1–A6	97
Tabela 17. Obliczone długości fali absorpcji, moce oscylatora oraz przejścia dla A6	98
Tabela 18. Dane fotofizyczne dla A4 oraz A6 w różnych rozpuszczalnikach.	99
Tabela 19. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych, udziałami poszczególnych części molekuł w ich tworzeniu oraz wartościami energii orbitali granicznych i przerw energetycznych dla B1–B7	102
Tabela 20. Właściwości termiczne dla B1–B7	103
Tabela 21. Dane fotofizyczne dla B1–B7	104
Tabela 22. Właściwości termiczne dla C1–C3	108
Tabela 23. Dane fotofizyczne dla C1–C3	108
Tabela 24. Energie HOMO i LUMO, wartości przerwy energetycznej oraz długości wiązań Ru-C dla K1–K4	113
Tabela 25. Właściwości termiczne związków K1–K4	114

Tabela 26. Dane dotyczące absorpcji dla K1–K4 oraz liganda pirenowego.	115
Tabela 27. Wybrane obliczone długości fali w widmach absorpcji, moce oscylatora (f) i charakter dominujących przejść dla K1 i K4	116
Tabela 28. Energie HOMO i LUMO, wartości przerwy energetycznej oraz długości wiązań M-C dla związków koordynacyjnych Ru , Os oraz Ir	120
Tabela 29. Właściwości termiczne związków koordynacyjnych Ru , Os oraz Ir	120
Tabela 30. Dane dotyczące absorpcji związków koordynacyjnych Ru , Os oraz Ir	121
Tabela 31. Wybrane obliczone długości fali w widmach absorpcji, moce oscylatora (f) i charakter dominujących przejść związków koordynacyjnych Ru , Os oraz Ir	122
Tabela 32. Obliczone wartości energii orbitali granicznych, przerwy energetycznej i długości wiązań Os(II)-C dla związków koordynacyjnych M1–M4	125
Tabela 33. Obliczone wartości energii spinoorbitali (α -HOSO, β -HOSO i α -LUSO, β -LUSO) i długość wiązania Os(III)-C dla związków koordynacyjnych M1⁺–M4⁺ otrzymanych w wyniku jednoelektronowego utlenienia.	127
Tabela 34. Właściwości termiczne jednojądrowych związków koordynacyjnych osmu M1–M4	128
Tabela 35. Dane dotyczące absorpcji związków koordynacyjnych M1–M4	129
Tabela 36. Obliczone udziały osmu w tworzeniu pasm absorpcji o najniższej energii dla M1–M4	131
Tabela 37. Obliczone pasma absorpcji o najniższej energii dla M1⁺–M4⁺	132
Tabela 38. Dane elektrochemiczne dla M1–M4 zarejestrowane w roztworze DMF.	133
Rysunek 1. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla P1 , P4 , P6 oraz P7	77
Rysunek 2. Widma TGA dla P1–P7	78
Rysunek 3. a) widma UV/Vis dla P1–P7 ; b) widma PL dla P1–P7 w roztworze dichlorometanu ($c = 10^{-5}$ mol/L).	79
Rysunek 4. Widma fluorescencji w ciele stałym (proszki) dla P1 , P4 oraz P5	82
Rysunek 5. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla T1–T6	87
Rysunek 6. a) widma UV/Vis dla T1–T6 ; b) widma PL dla T1–T6 w roztworze dichlorometanu ($c = 10^{-5}$ mol/L).	88
Rysunek 7. a) widma UV/Vis dla T5 oraz T7 ; b) widma PL dla T5 oraz T7 w roztworze dichlorometanu ($c = 10^{-5}$ mol/L).	92
Rysunek 8. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla A1–A6	95
Rysunek 9. a) widma UV/Vis dla A1–A6 ; b) widma PL dla A1–A6 w roztworze dichlorometanu ($c = 10^{-5}$ mol/L).	97
Rysunek 10. Widma PL dla A1 oraz A4 w różnych rozpuszczalnikach ($c = 10^{-5}$ mol/L).	99
Rysunek 11. a) widma UV/Vis dla B1–B7 ; b) widma PL dla B1–B7 w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/L).	104
Rysunek 12. Diagram ORTEP dla C3	106
Rysunek 13. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla C1–C3	107
Rysunek 14. a) widma UV/Vis dla C1–C3 ; b) widma PL dla C1–C3 w roztworze chloroformu ($c = 10^{-5}$ mol/L).	108
Rysunek 15. Zoptymalizowane geometrie wraz z konturami orbitali granicznych dla K1–K4	112

Rysunek 16. Eksperymentalne długości wiązań Ru-C na podstawie krystalograficznej bazy danych CSD 2018.....	113
Rysunek 17. Widma TGA i DTG związków K1–K4	114
Rysunek 18. Widma UV/Vis dla związków koordynacyjnych K1–K4 oraz liganda pirenowego w roztworze acetonitrylu ($c = 10^{-5}$ mol/L).....	115
Rysunek 19. Widma UV/Vis dla związków koordynacyjnych K1–K4 oraz widma teoretyczne (B3LYP/Def2-TZVP; 6-31G(d)/CH ₃ CN).	116
Rysunek 20. Roztwory związków koordynacyjnych Ru, Os oraz Ir w CH ₃ CN ($c = 10^{-5}$ mol/L).....	118
Rysunek 21. Zoptymalizowane geometrie związków koordynacyjnych Ru, Os oraz Ir wraz z konturami orbitali granicznych i udziałami procentowymi poszczególnych części molekuł w ich tworzeniu: metal/terpirydyna/NCN-piren-NCN.....	119
Rysunek 22. Widma TGA związków koordynacyjnych Ru, Os oraz Ir	120
Rysunek 23. Widma UV/Vis związków koordynacyjnych Ru, Os oraz Ir w roztworze acetonitrylu ($c = 10^{-5}$ mol/L).....	121
Rysunek 24. Widma UV/Vis dla związków koordynacyjnych Ru, Os oraz Ir oraz widma teoretyczne (B3LYP/Def2-TZVP; 6-31G(d)/CH ₃ CN).	122
Rysunek 25. Kontury orbitali granicznych z udziałami poszczególnych części molekuł w ich tworzeniu M1–M4	125
Rysunek 26. Kontury orbitali α -HOSO, β -HOSO i α -LUSO, β -LUSO dla związków koordynacyjnych M1⁺–M4⁺	126
Rysunek 27. Rozkład gęstości spinowej najniższego stanu trypletowego dla M1–M4 (0,002 e/bohr ³). Rozkład gęstości spinowej Os dla M1 = 0,826; M2 = 0,849; M3 = 0,075; M4 = 0,215.....	127
Rysunek 28. Widma UV/Vis związków koordynacyjnych M1–M4 w roztworze acetonitrylu ($c = 10^{-5}$ mol/L).	128
Rysunek 29. Zmiany widm absorpcji związków M1–M4 podczas utleniania chemicznego za pomocą roztworu CAN.....	130
Rysunek 30. Zmiany pasm o najniższej energii na widmach absorpcji związków M1–M4 podczas utleniania chemicznego za pomocą roztworu CAN oraz wartości obliczone (linia przerywana).	130

8. Dorobek naukowy

Publikacje naukowe

- 2019 A. Slodek, **D. Zych**, A. Maroń, J. G. Małecki, S. Golba, G. Szafraniec-Gorol, M. Pająk, „*Does the length matter? - Synthesis, photophysical, and theoretical study of novel quinolines based on carbazoles with different length of alkyl chain*”, *Dyes and Pigments*, 160, 604-613, 2019, doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.048. (IF = 3.767)
- 2018 **D. Zych***, A. Slodek, D. Matuszczyk, S. Golba, „*Comprehensive Study of Mononuclear Osmium Complexes with Various Pyrene Ligands*”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 47, 5117-5128, 2018, doi.org/10.1002/ejic.201801199. (IF = 2.507)
- 2018 **D. Zych***, A. Slodek, S. Krompiec, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musioł, „*4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine Derivatives Containing 1-Substituted-2,3-Triazole Ring: Synthesis, Characterization and Anticancer Activity*”, *ChemistrySelect*, 3, 7009-7017, 2018, doi.org/10.1002/slct.201801204. (IF = 1.505)
- 2018 **D. Zych***, A. Slodek, S. Golba, S. Krompiec, „*Cyclometalated ruthenium, osmium and iridium complexes bridged by an NCN-pyrene-NCN derivative - synthesis and comparison of optical, thermal, and electrochemical properties*”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 14, 1581-1588, 2018, doi:10.1002/ejic.201800011. (IF = 2.507)
- 2017 **D. Zych***, A. Kurpanik, A. Slodek, A. Maroń, M. Pająk, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, „*New NCN-coordinating ligands based on pyrene structure with potential application in organic electronics*”, *Chemistry - A European Journal*, 23, 15746-15758, 2017, doi:10.1002/chem.201703324. (IF = 5.160)
- 2017 **D. Zych***, A. Slodek, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorola, S. Krompiec, S. Kotowicz, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, K. Bednarczyk, M. Libera, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, „*Highly Luminescent 4'-(4-ethynylphenyl)-2,2':6',2''-Terpyridine Derivatives as Materials for Potential Applications in Organic Light Emitting Diodes*”, *ChemistrySelect*, 2, 8221-8233, 2017, doi:10.1002/slct.201701415. (IF = 1.505)
- 2017 S. Krompiec, B. Marcol, **D. Zych**, A. Kurpanik, W. Danikiewicz, M. Matussek, N. Kuźnik, „*Crown Ether Base: Highly Active, Regioselective and Reusable Catalytic Systems for Double Bond Migration in Allylic Compounds*”, *ChemistrySelect*, 2, 6717-6727, 2017, doi:10.1002/slct.201700904. (IF = 1.505)
- 2017 **D. Zych***, A. Slodek, M. Pająk, S. Krompiec, G. Spólnik, W. Danikiewicz, „*Mono- and diruthenium, symmetrical and unsymmetrical complexes bridged by pyrene derivative - experimental and theoretical studies*”,

European Journal of Inorganic Chemistry, 33, 3868-3877, 2017, doi:10.1002/ejic.201700621. (IF = 2.507)

- 2017 **D. Zych***, A. Słoddek, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorola, S. Maślanka, S. Krompiec, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Maćkowski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, „*4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine derivatives-synthesis, potential application and the influence of acetylene linker on their properties*”, Dyes and Pigments, 146, 331-343, 2017, doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.07.030. (IF = 3.767)
- 2017 **D. Zych***, Ł. Stańczyk, I. Kalisz, K. Żak, E. Pankalla, „*New methods for determination of composition of urea-ammonium nitrate solution - control of the final product*”, International Journal of Research in Chemistry and Environment, 7, 4, 23-27, 2017.
- 2017 P. Zassowski, S. Golba, Ł. Skorka, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, **D. Zych**, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Łapkowski, A. Słoddek, W. Domagała, „*Spectroelectrochemistry of alternating ambipolar copolymers of 4,4'- and 2,2'-bipyridine isomers and quaterthiophene*”, Electrochimica Acta, 231, 437-452, 2017, doi:10.1016/j.electacta.2017.01.076. (IF = 5.116)
- 2016 G. Szafraniec-Gorol, A. Słoddek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, M. Siwy, M. Filapek, M. Matussek, **D. Zych**, S. Maćkowski, D. Buczyńska, J. Grzelak, K. Erfurt, A. Chrobok, S. Krompiec, „*Cyclometalated NCN platinum(II) acetylide complexes - Synthesis, photophysics and OLEDs fabrication*”, Optical Materials, 62, 543-552, 2016, doi:10.1016/j.optmat.2016.11.021. (IF = 2.238)

Patenty

- 2013 *Sposób otrzymywania 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu*
PAT.223098
S. Krompiec, I. Grudzka, **D. Zych** (30%)
data udzielenia patentu: 02.12.2015
- 2015 *Sposób otrzymywania 1,2-bis(fluorenowych) pochodnych acetylenu*
PAT.230876
S. Krompiec, A. Szłapa, S. Kula, M. Matussek, M. Filapek, **D. Zych** (10%),
K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol
data udzielenia patentu: 02.11.2017
- 2015 *Sposób otrzymywania 1,2-bis(N-alkilokarbazol-3-ylo)acetylenów*
PAT.228388
S. Krompiec, A. Szłapa, S. Kula, M. Filapek, **D. Zych** (15%), K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol
data udzielenia patentu: 02.11.2017
- 2016 *Sposób wytwarzania bezwodnego renianu(VII) chromu(III)*

PAT.228983

Zasięg rejestracji: krajowy

K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, S. Krompiec, **D. Zych** (5%), M. Filapek

data udzielenia patentu: 11.12.2017

- 2016 *Sposób wytwarzania renianu(VII) tetraaminapalladu(II)*
PAT.228987
Zasięg rejestracji: krajowy
G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, **D. Zych** (3,5%), M. Matussek, A. Szłapa-Kula, S. Kula, C. Pietraszuk, P. Żak
data udzielenia patentu: 11.12.2017
- 2016 *Sposób otrzymywania (E)-1,4-dipodstawionych symetrycznych 1,3-enynów*
nr: P.417697
Zasięg rejestracji: krajowy
P. Żak, M. Bolt, J. Lorkowski, C. Pietraszuk, G. Benke, K. Leszczyńska-Szojda, A. Słodek, **D. Zych** (7,5%)
data udzielenia patentu: 19.12.2018

Zgłoszenia patentowe

- 2018 *Sposób otrzymywania 1',2'-bis(metoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu lub 1',2'-bis(etoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu*
nr: P.424414
Zasięg rejestracji: krajowy
M. Pająk, A. Kurpanik, **D. Zych** (20%), S. Krompiec, M. Matussek, B. Marcol, M. Filapek,
- 2017 *Pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie do wytwarzania leków przeznaczonych do leczenia nowotworów*
nr: P.423491
Zasięg rejestracji: krajowy
D. Zych (35%), A. Słodek, S. Krompiec, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musioł
- 2017 *Sposób otrzymywania związków 1-propenylowych typu $QCH=CHCH_3$, zwłaszcza wysokowrzęcych*
nr: P.421736
Zasięg rejestracji: krajowy
S. Krompiec, B. Marcol, **D. Zych** (10%), A. Kurpanik, K. Leszczyńska-Sejda
- 2017 *Nowe pochodne 4-alkoksy-2-bromopirydyny i sposób ich otrzymywania*
nr: P.420714
Zasięg rejestracji: krajowy
D. Zych (50%), S. Krompiec, A. Kurpanik, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke,

J. Malarz

- 2017 *Nowe pochodne 4-alkoksy-2-bromopirydyny i sposób ich otrzymywania*
nr: P.420715
Zasięg rejestracji: krajowy
D. Zych (50%), S. Krompiec, A. Kurpanik, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz
- 2017 *Jednoetapowy sposób otrzymywania 3,4,5-tripodstawionych izoksazolin*
nr: P.420669
Zasięg rejestracji: krajowy
S. Krompiec, B. Marcol, **D. Zych** (25%), K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz
- 2016 *Pochodne antracenu w postaci 9-alkoksy-10-bromoantracenów oraz sposób ich otrzymywania*
nr: P.419490
Zasięg rejestracji: krajowy
D. Zych (45%), M. Matussek, S. Krompiec, K. Pożoga, A. Kurpanik
- 2016 *Pochodne antracenu w postaci 9-alkoksy-10-bromoantracenów oraz sposób ich otrzymywania*
nr: P.419491
Zasięg rejestracji: krajowy
D. Zych (45%), M. Matussek, S. Krompiec, K. Pożoga, A. Kurpanik
- 2016 *Nowe kompleksy platyny(0) zawierające N-heterocykliczne kompleksy karbenowe*
nr: P.417696
Zasięg rejestracji: krajowy
P. Żak, M. Bolt, J. Lorkowski, C. Pietraszuk, G. Benke, K. Leszczyńska-Szojda, A. Słodek, **D. Zych** (7,5%)

Granty badawcze

- 2019 - 2021 PRELUDIUM 15 finansowany przez Narodowe Centrum Nauki nr umowy 2018/29/N/ST5/00172
„NCN-cyklometalujące, mostkujące ligandy pirenowe - synteza, właściwości i zastosowania”
Kierownik projektu: mgr inż. Dawid Zych
- 2018 - 2019 ETIUDA 6 finansowana przez Narodowe Centrum Nauki nr umowy 2018/28/T/ST5/00005
„NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe oraz ligandy tridentne w syntezie mono- i binuklearnych związków kompleksowych”
Kierownik projektu: mgr inż. Dawid Zych
- 2015 - 2019 Grant badawczy „Diamentowy Grant” finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr umowy 0215/DIA/2015/44

„Binuklearne mono- i bimetaliczne związki kompleksowe mostkowane pochodnymi pirenu - synteza i właściwości”

Kierownik projektu: mgr inż. Dawid Zych

- 2016 - 2018 Udział w grantie badawczym finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki nr umowy 2016/21/B/ST5/00805
„Cykloaddycja Dielsa-Aldera pod wysokim ciśnieniem: nowe reakcje, nowe zastosowania”
Kierownik projektu: prof. zw. dr hab. inż. Stanisław Krompiec
- 2014 - 2016 Udział w grantie badawczym finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju nr umowy PBS2/A5/40/2014
„Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”
Kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec

Referaty

1. 15-16.09.2016 Wrocław - III Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych „Wkraczając w świat nauki 2016”, **D. Zych**, *„Synteza i właściwości pochodnych 2,2':6',2"-terpirydyny oraz binuklearnych związków kompleksowych mostkowanych pochodnymi pirenu”* - **I. miejsce w konkursie na najlepszy referat**
2. 21-23.10.2016 Szklarska Poręba - IV Konferencja Laureatów Diamentowego Grantu, **D. Zych**, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, K. Pożoga, A. Kurpanik, S. Krompiec, *„Synteza i właściwości pochodnych 2,2':6',2"-terpirydyny oraz monometalicznych mono- i binuklearnych związków kompleksowych mostkowanych pochodnymi pirenu”*
3. 01-02.04.2017 Wrocław - VI Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych Puzzel, **D. Zych**, K. Pożoga, A. Kurpanik, A. Frankowska, D. Zimny, S. Krompiec, *„Synteza i właściwości monometalicznych mono- i binuklearnych związków kompleksowych mostkowanych pochodnymi pirenu”* - **II. miejsce w konkursie na najlepszy referat**
4. 28-30.06.2017 Toruń - XI Copernican International Young Scientists Conference, konferencja międzynarodowa, **D. Zych**, *„Synthesis and properties of biscyclometalated ruthenium, osmium and iridium complexes bridged by 1,3,6,8-tetrasubstituted pyrenes”*
5. 12-14.10.2017 Macedonia, Skopje - EastWest Chemistry Conference, **D. Zych**, *„Synthesis and properties of ruthenium, osmium and iridium complexes bridged by new NCN-coordinating ligands based on pyrene structure”*
6. 12-14.10.2017 Macedonia, Skopje - XII Students' Congress of Society of Chemists and Technologists of Macedonia, **D. Zych**, *„4'-Phenyl-2,2';6',2"-terpyridine*

derivatives - synthesis, potential application and the influence of acetylene linker on their properties”

7. 18.11.2017 Poznań - IV Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców, **D. Zych**, A. Frankowska, D. Zimny, Z. Małyjurek, D. Matuszczyk, S. Krompiec, „*Mono- i bimetaliczne, symetryczne i niesymetryczne kompleksy mostkowane pochodnymi pirenu - synteza i właściwości*”
8. 10-11.05.2018 Łódź - VI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, **D. Zych**, A. Frankowska, D. Zimny, D. Matuszczyk, S. Krompiec, „*NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe oraz ligandy tridentne w syntezie mono- i binuklearnych związków kompleksowych*”
9. 04-07.09.2018 Portugalia, Lizbona - 7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands, **D. Zych**, „*NCN-coordinating ligands based on pyrene structure and NNN-ligands in the synthesis of mono- and binuclear complexes*”
10. 19-22.09.2018 Macedonia, Ohrid - 25th Congress of Society of Chemists and Technologists of Macedonia, **D. Zych**, „*Symmetrical and unsymmetrical NCN-coordinating ligands based on pyrene structure - synthesis and characterization*”
11. 10-11.10.2018 Ukraina, Lwów - Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference, **D. Zych**, „*Disubstituted pyrene derivatives - differences caused by the way of substitution: experimental and theoretical studies*” - **nagroda za najlepszy referat**

Postery (jako autor prezentujący)

1. 27.09.2013 Chorzów - II ogólnopolska konferencja naukowa pt. „Pomiędzy Naukami – zjazd fizyków i chemików”, **D. Zych**, I. Grudzka, S. Krompiec, „*Nowe materiały molekularne i makromolekularne dla organicznej elektroniki zawierające motywy bitiofenowy*”
2. 07.12.2013 Łódź - Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem, **D. Zych**, I. Grudzka, M. Filapek, S. Krompiec, J. G. Małecki, „*Wykorzystanie reakcji sprzęgania Sonogashiry w syntezie monomerów nowych politiofenów*”
3. 11-12.09.2014 Wrocław - I Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych "Wkraczając w świat nauki 2014", **D. Zych**, I. Grudzka, „*Synteza 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-1,3-butadiynu, czyli od pomysłu do zgłoszenia patentowego*”
4. 14-18.09.2014 Częstochowa - 57. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, **D. Zych**,

I. Grudzka, S. Krompiec, „Wykorzystanie reakcji sprzęgania Sonogashiry w syntezie nowych pochodnych zawierających motyw bitiofenowy”

5. 26.09.2014 Chorzów - III ogólnopolska konferencja naukowa pt. „Pomiędzy Naukami – zjazd fizyków i chemików”, **D. Zych**, M. Penkala, S. Krompiec, „*Synteza tetrapodstawionych fluorantenu z motywem bitiofenowym na drodze cykloaddycji [2+2+2]*”
6. 13.12.2014 Wrocław - Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem, **D. Zych**, A. Szłapa, S. Kula, I. Grudzka, S. Krompiec, „*Dipodstawione motywami bitiofenowymi pochodne acetyleny i 1,3-butadienu otrzymywane na drodze sprzęgania Sonogashiry*”
7. 25-28.03.2015 Niemcy, Münster - 17th Frühjahrssymposium – spring symposium, **D. Zych**, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, „*New substituted acetylene derivatives and an innovative method of their synthesis*”
8. 24.09.2015 Niemcy, Berlin - Conference in Zentrum für Materialien und Energie GmbH, **D. Zych**, D.T. Maimone, A. Petsch, B. Willenberg, K. Meier-Kirchner, K. Habicht, „*Synthesis and characterization of candidate thermoelectric zinc aluminate and derivatives*”
9. 12-13.05.2016 Łódź - IV Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, **D. Zych**, G. Szafraniec-Gorol, M. Dyja, A. Szłapa, S. Krompiec, „*Binuklearne monometaliczne związki kompleksowe mostkowane pochodną pirenu*”
10. 16.09.2016 Chorzów - V ogólnopolska konferencja naukowa pt. „Pomiędzy Naukami – zjazd fizyków i chemików”, **D. Zych**, K. Pożoga, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, „*Monometaliczne mono- i binuklearne związki kompleksowe mostkowane pochodnymi pirenu*”
11. 19-23.09.2016 Poznań - 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, **D. Zych**, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, „*Binuklearne monometaliczne związki kompleksowe typu [(tpy)M(NCN-piren-NCN)M(tpy)]*”
12. 17.12.2016 Lublin - Zjazd Zimowy SSPTChem 2016, **D. Zych**, M. Matussek, K. Pożoga, A. Kurpanik, S. Krompiec, „*Synteza i właściwości nowych pochodnych 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny*”
13. 28-30.06.2017 Toruń - XI Copernican International Young Scientists Conference, konferencja międzynarodowa, **D. Zych**, „*Highly luminescence 4'-(4-etynylofenylo)-2,2':6',2''-terpirydyny - synthesis and properties*”

14. 15.09.2017 Chorzów - VI ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami”,
D. Zych, A. Frankowska, D. Zimny, Z. Małjurek, S. Krompiec, „*Binuklearne związki kompleksowe rutenu, osmu i irydu mostkowane pochodnymi pirenu*”
15. 09-10.11.2017 Bydgoszcz - Zjazd Zimowy SSPTChem 2017, **D. Zych**,
A. Frankowska, D. Matuszczyk, D. Zimny, Z. Małjurek, S. Krompiec, „*NCN-
cyklometalujące ligandy pirenowe jako mostki w kompleksach metali*”
16. 14.09.2018 Chorzów - VII ogólnopolska konferencja naukowa „Pomiędzy Naukami”,
D. Zych, A. Słodek, A. Frankowska, „*Dipodstawione pireny - synteza oraz
właściwości*”

Uzyskane nagrody, stypendia i wyróżnienia

Nagrody

- 2018 Wyróżnienie JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego za działalność naukową w X edycji Konkursu Wyróżnień JM Rektora UŚ
- 2015 Wyróżnienie w konkursie "Studencki Nobel 2015" organizowanym przez Niezależne Zrzeszenie Studentów Politechniki Warszawskiej
- 2015 Laureat I edycji konkursu o staż "Budujemy wartość polskiej gospodarki. Pracuj dla nas!" organizowanego przez Ministerstwo Skarbu Państwa
- 2014 Laureat konkursu Złoty Medal Chemii 2014 organizowanego przez Państwową Akademię Nauk Instytut Chemii Fizycznej w Warszawie oraz firmę DuPont (wyróżnienie oraz nagroda finalistów)

Stypendia

- 2018/2019 Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla doktorantów za wybitne osiągnięcia
- 2015/2016 Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla studentów za wybitne osiągnięcia
- 2014/2015
- 2012/2013
- 2017/2018 Stypendium Rektora Uniwersytetu Śląskiego dla najlepszego doktoranta
- 2015/2016
- 2018/2019 Stypendium doktoranckie wraz z dotacją projakościową
- 2017/2018
- 2016/2017
- 2015/2016

- 2015/2016
 - 2014/2015
 - 2013/2014
 - 2012/2013
- Stypendium Rektora Uniwersytetu Śląskiego dla najlepszych studentów
- 2018/2019
 - 2017/2018
 - 2015/2016
- Stypendium Starosty Powiatu Tarnogórskiego dla najlepszych studentów

**Stáže naukowo-
badawcze**

- 01.10.2015-
31.12.2015
- Staż w ramach programu "Budujemy wartość polskiej gospodarki. Pracuj dla nas!" w Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn Koźle S.A.
- 03.08.2015-
25.09.2015
- Staż zagraniczny w ramach letniego programu studenckiego w Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie GmbH w Berlinie (Niemcy)
- 28.01.2015-
27.02.2015
- Staż zagraniczny w ramach programu Partnerstwo-Aktywizacja-Stáže (PAS) w UBICHEM Research Ltd. w Budapeszcie (Węgry)