

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk



mgr Krzysztof Górski

**Synteza i właściwości fizykochemiczne
pochodnych mono i diheterotruksenów**

promotor: prof. dr hab. Marek Pietraszkiewicz

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.520/20



80000000341468

Praca doktorska wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk;
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, w ramach Międzynarodowych Studiów
Doktoranckich Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Warszawa, październik 2019

A-21-6, K-C-130, K-S-160
<http://rcin.org.pl>

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk



mgr Krzysztof Górski

**Synteza i właściwości fizykochemiczne
pochodnych mono i diheterotruksenów**

promotor: prof. dr hab. Marek Pietraszkiewicz

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.520/20



Praca doktorska wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk;
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, w ramach Międzynarodowych Studiów
Doktoranckich Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Warszawa, październik 2019

A-21-6, K-C-130, K-g-180,

<http://rcin.org.pl>



B. 520/20

Pragnę serdecznie podziękować:

prof. dr hab. **Markowi Pietraszkiewiczowi** za możliwość wykonywania badań oraz ogromną swobodę pracy

mgr **Oksanie Pietraszkiewicz** za wykrystalizowanie niektórych substancji oraz cierpliwość

dr **Justynie Mech-Piskorz** za wykonanie pomiarów spektroskopowych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych

dr inż. **Krzysztofowi Noworycie** za wykonanie pomiarów elektrochemicznych

dr **Barbarze Leśniewskiej** za wykonanie analizy rentgenostrukturalnej

dr **Jakubowi Ostapko** za sugestie i rozmowy o szeroko rozumianej chemii

Abstract

Literature part of this work describes synthetic methods of truxene and its 5,10,15-triheteroderivatives along with paths for their further functionalization. The influence of the presence of three heteroatoms in the truxene π -electron system on its electronic structure and physicochemical properties was discussed along with presentation of potential applications areas, in particular within the optoelectronic industry.

The research part presents the novel and effective methodology for the synthesis of unsymmetrical heterotruxenes, namely 5-hetero and 5,10-diheterotruxenes, which contain nitrogen, oxygen or sulfur atoms in their structure. The influence of the presence of one heteroatom on the electronic structure, spectroscopy, thermochemistry and electrochemistry of the presented aromatic systems was discussed in detail. Changes in physicochemical properties resulting from the successive exchange of carbon atoms to heteroatoms were also observed. In order to assess the utility of unsymmetrical heterotruxene for optoelectronic purposes, the spectroscopic properties of five synthesized donor-acceptor systems based on the 5-thiatruxene derivative were investigated.

Keywords:

truxene, 5-heterotruxene, 5,10-diheterotruxene, 5,10,15-triheterotruxene, oxatruxene, azatruxene, thiatruxene, synthesis, photocyclization, functionalization, spectroscopy, emission, fluorescence, phosphorescence, thermochemistry, electrochemistry, structure

Streszczenie

W części literaturowej niniejszej pracy opisano metody syntezy truksenu jak i jego 5,10,15-triheteropochodnych wraz z ścieżkami ich dalszej funkcjonalizacji. Omówiono wpływ obecności trzech heteroatomów w systemie π -elektronowych truksenu na jego strukturę elektronową i właściwości fizykochemiczne wraz z przedstawieniem obszarów potencjalnych zastosowań, a w szczególności w przemyśle optoelektronicznym.

W części badawczej zaprezentowano nową i efektywną metodologię syntezy niesymetrycznych heterotruksenów, a mianowicie 5-hetero i 5,10-diheterotruksenów, zawierających w swojej strukturze atomy azotu, tlenu lub siarki. Szczegółowo omówiono wpływ obecności jednego heteroatomu na strukturę elektronową, spektroskopię, termochemię oraz elektrochemię prezentowanych układów aromatycznych. Prześlędzono także zmiany właściwości fizykochemicznych wynikające z sukcesywnej wymiany atomów węgla na heteroatom. W celu oszacowania użyteczności niesymetrycznych heterotruksenów do celów optoelektronicznych zsyntetyzowano i zbadano właściwości spektroskopowe pięciu układów donorowo-akceptorowych na bazie pochodnej 5-tiatruksenu.

Słowa kluczowe:

truksen, 5-heterotruksen, 5,10-diheterotruksen, 5,10,15-triheterotruksen, oksatruksen, azatruksen, tiatruksen, synteza, fotocyklizacja, funkcjonalizacja, spektroskopia, emisja, fluorescencja, fosforescencja, termochemia, elektrochemia, struktura

Wykaz skrótów

Ac	CH ₃ CO–, acetyl	LUMO	najniższy nieobsadzony orbital molekularny
Ar	aryl	Me	CH ₃ –, metyl
Bn	C ₆ H ₅ CH ₂ –, benzyl	MOF	Metal–Organic Framework
BODIPY	boro–dipirometan	NBS	N-bromosukcynoimid
n-Bu	CH ₃ (CH ₂) ₃ –, n–butyl	OFET	Organic Field–Effect Transistors
t-Bu	(CH ₃) ₃ C–, t–butyl	OLED	Organic Light Emitting Devices
CIE	przestrzeń barw stworzona w 1931r przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową	OPV	Organic Photovoltaics
COD	cyklookta–1,5–dien	Ph	C ₆ H ₅ –, fenyl
COF	Covalent Organic Framework	PIFA	[bis(trifluoroacetoksy)jodo]benzen
Cp	C ₅ H ₅ [–] , anion cyklopentadienyłowy	PPE	polifosforan etylu
m-CPBA	kwask m-chloronadbenzoesowy	R,	alkil
CT	charge–transfer	RISC	odwrócone przejście międzysystemowe
DDQ	2,3–dichloro–5,6–dicyjano–1,4–benzochinon	RX	odczynnik alkilujący termicznie aktywowana
DMF	dimetyloformamid	TADF	opóźniona fluorescencja
DMSO	dimetylosulfotlenek	TD DFT	czasowo zależna teoria funkcyjna gęstości
dppf	1,1'–bis(difenylofosfino)ferrocen	Tf	CF ₃ SO ₂ –, triflan
DSC	skaningowa kalorymetria różnicowa	TGA	analiza termogravimetryczna
E	elektrofil	THF	tetrahydrofuran
Et	C ₂ H ₅ –, etyl	TMS	(CH ₃) ₃ Si–, trimetylosilil
HD	high definition, telewizja wysokiej rozdzielczości	TMP	2,2,6,6–tetrametylopiperydyna
HOMO	najwyższy obsadzony orbital molekularny	Ts	p–CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ –, tosyl
ISC	przejście międzysystemowe	TTA	Triplet– Triplet Anihilation
LCD	wyświetlacze ciekłokrystaliczne	QY	wydajność kwantowa

Spis treści

1. Wstęp	8
2. Część literaturowa	10
2.1. Organiczne Diody Elektroluminescencyjne	10
2.2. Trukseny	13
2.2.1. Truksen.....	14
2.2.2. 5,10,15–Trisilatruksen.....	31
2.2.3. 5,10,15–Triazatruksen.....	33
2.2.4. 5,10,15–Trifosfatruksen	52
2.2.5. 5,10,15–Trioksatruksen.....	56
2.2.6. 5,10,15–Tritiatruksen	61
2.2.7. Niesymetryczne heterotrukseny	64
2.2.8. Podsumowanie części literaturowej	67
3. Cel pracy	68
4. Część badawcza	69
4.1. 5–Oksatruksen – synteza	70
4.2. 5–Tiatruksen – synteza.....	76
4.3. 5–Azatruksen – synteza.....	78
4.4. 5,10–Dioksatruksen – synteza.....	83
4.5. 5,10–Ditiatruksen – synteza	86
4.6. 5,10–Diazatruksen – synteza.....	90
4.7. Truksen, 5,10,15–triazatruksen, 5,10,15–tritiatruksen – synteza	92
4.8. Układy donorowo-akceptorowe – synteza.....	94

Spis treści

4.9. 5-Heterotrukseny – właściwości	97
4.10. 5,10-Diheterotrukseny – właściwości	115
4.11. Wpływ symetrii i liczby heteroatomów na właściwości truksenów	120
4.12. Układy donorowo–akceptorowe – właściwości	130
4.13. Podsumowanie części badawczej.....	137
5. Część eksperymentalna.....	139
6. Bibliografia	175
Spis diagramów.....	190
Spis równań.....	190
Spis rysunków	191
Spis schematów	192
Spis tabel.....	195
Spis wykresów	195

1. Wstęp

Obserwowany w ciągu ostatnich dekad gwałtowny wzrost zainteresowania rozbudowanymi układami π -elektronowymi, jest odpowiedzią na rosnące zapotrzebowanie przemysłu optoelektronicznego. Związki aromatyczne bowiem mogą znaleźć zastosowanie jako: materiały emisyjne w diodach lub laserach, sensory fluorescencyjne albo systemy biowizualizacyjne. Ponadto, mogą być wykorzystane w charakterze półprzewodników elektronowych, bądź dziurowych w diodach, czy też ogniwach fotowoltaicznych. Obecnie większość badań nad nowymi układami π -elektronowymi jest bezpośrednio związana z takimi technologiami jak Organic Field-Effect Transistors (OFET), Organic Light Emitting Devices (OLED) oraz organiczną fotowoltaiką (OPV).

Wykorzystywane współcześnie materiały, ze względu na stabilność, właściwości emisyjne lub przewodnictwo, nie zawsze spełniają swoje zadanie, stąd też urządzenia optoelektroniczne nadal wymagają optymalizacji. Zaobserwowano wiele przyczyn takiego stanu rzeczy; zaczynając od niskiej wydajności konwersji energii elektrycznej na światło, a kończąc na niestabilności mechanicznej, termicznej i elektrochemicznej warstw materiałów. Zastosowanie pochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych częściowo rozwiązuje problem wytrzymałości. Układy te często charakteryzują się wysoką trwałością termiczną zwiększając stabilność warstw półprzewodnikowych i emisyjnych podczas pracy urządzenia optoelektronicznego.

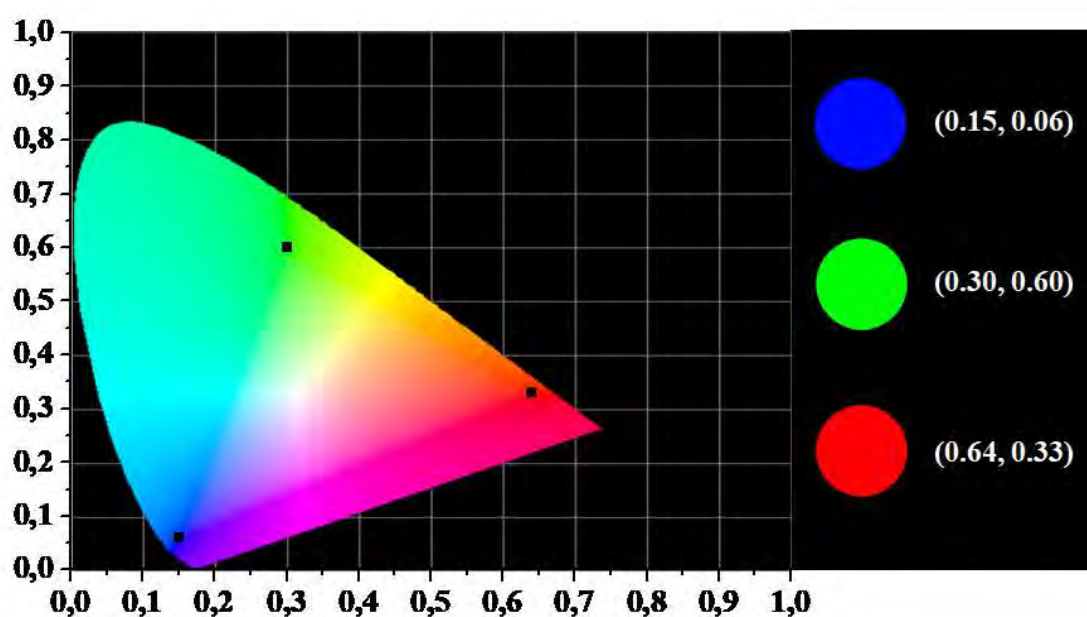


Diagram 1: Diagram CIE z zaznaczonymi koordynatami kolorów podstawowych, odpowiadającym wymaganiom dla telewizorów HD.

Z punktu widzenia technologii OLED, ważnym parametrem jest odpowiedni zakres emisji używanych materiałów. Poprzez addytywne mieszanie kolorów podstawowych tj. czerwonego, zielonego i niebieskiego, możemy uzyskać szerokie spektrum barw emitowanego światła (**Diagram 1**), niezbędne do właściwego wyświetlania obrazu. Obecnie, jako warstwy emisyjne stosowane są drogie kompleksy irydu, nie zapewniają one jednak optymalnej konwersji elektryczności na światło. Niebieskie emitery okazują się bardziej niestabilne w porównaniu z zielonymi lub czerwonymi, powodując znacznie szybszą degradację urządzenia, której konsekwencją jest przepalenie się wyświetlacza. Z tego względu, badania w obrębie technologii OLED w większej mierze skupiają się na syntezie nowych, trwałych termicznie i elektrochemicznie niebieskich emiterów.

Optymalizacja działania urządzeń optoelektronicznych w głównej mierze polega na zwiększeniu stopienia konwersji energii elektrycznej, pozwalając na jej znaczne zaoszczędzenie. Ze względu na fakt, że duży wkład w jej produkcję nadal mają paliwa kopalne, zmniejszenie zapotrzebowania energetycznego umożliwi ograniczenie emisji gazów do atmosfery, głównie dwutlenku węgla, co bezpośrednio przełoży się na czystość środowiska i jakość naszego życia.

2. Część literaturowa

2.1. Organiczne Diody Elektroluminescencyjne

Elektroluminescencja to zjawisko polegające na emisji światła przez substancję, w wyniku przepływu prądu elektrycznego. Stanowi ono podstawę działania między innymi Organicznych Diod Emitujących Światło (OLED), które są obecnie alternatywą dla stosowanych źródeł oświetlenia, takich jak świetlówki kompaktowe. Ponadto, są stosowane jako komponent współczesnych wyświetlaczy w telefonach i telewizorach.

Urządzenia te posiadają strukturę warstwową (**Rysunek 1**), z tego względu mogą być wytwarzane na drodze sublimacji w wysokiej próżni, bądź poprzez odparowywanie rozpuszczalnika z roztworu zawierającego materiał emisyjny lub półprzewodnikowy. Między dwoma elektrodami: katodą, którą jest metal o niskiej pracy wyjścia (Al, Ca), a anodą wykonaną z tlenku indowo–cynowego znajdują się organiczne warstwy półprzewodnikowe i emisyjne. Całość jest naniesiona na przezroczyste dla wygenerowanego światła podłoże, które zazwyczaj stanowi szkło czy też w przypadku urządzeń elastycznych – plastik.

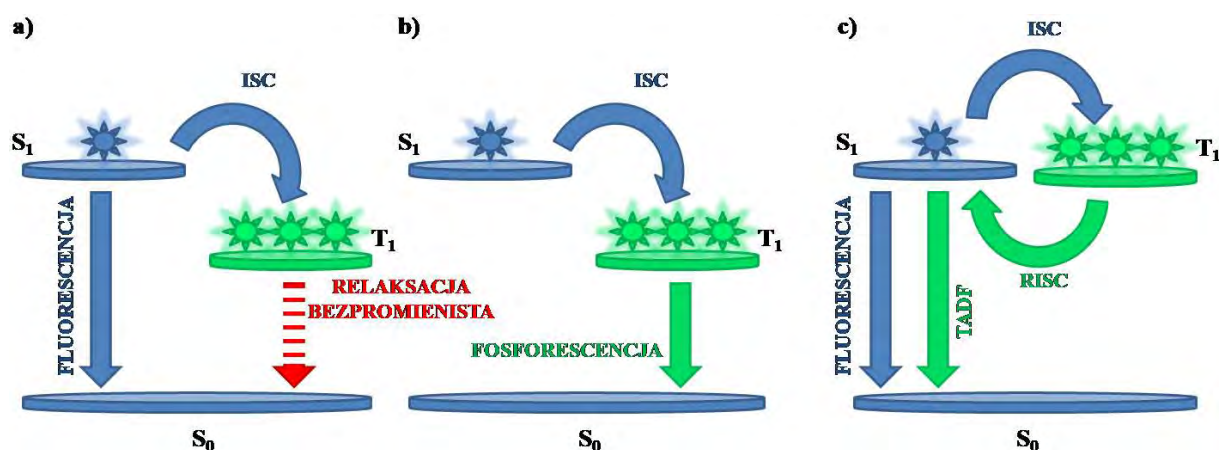


Rysunek 1: Warstwowa budowa OLED

W zależności od rodzaju diody, ilość wykorzystanych warstw organicznych może się znacząco różnić. Podczas pracy urządzenia, elektron zostaje przeniesiony z katody na warstwę przewodzącą elektrony tworząc anionorodnik. W tym samym czasie, w wyniku przeniesienia elektronu z warstwy przewodzącej dziury na anodę, powstaje kationorodnik. Następnie wygenerowane ładunki przeciwne migrują w głąb urządzenia, rekombinując w warstwie emisyjnej. Powstała w ten sposób cząsteczka w stanie wzbudzonym emituje światło w wyniku relaksacji promienistej. Sam proces rekombinacji kationorodnika

oraz anionorodnika wystąpiwszy poza warstwą emisyjną, może spowodować uszkodzenie urządzenia i doprowadzić do jego przedwczesnego przepalenia. W tym celu stosuje się zabiegi optymalizacyjne polegające na zwiększeniu grubości warstw obecnych już w urządzeniu, albo na wprowadzeniu dodatkowych, mających za zadanie blokowanie dziur lub elektronów.

W wyniku rekombinacji kationo– oraz anionorodników, zgodnie ze statystyką spinową, uzyskuje się 25% cząsteczek w stanie singletowym i 75% w stanie trypletowym.^[1] OLED pierwszej generacji posiadał fluorescencyjną warstwę emisyjną, stąd też w wyniku rekombinacji, 75% energii zmagazynowanej we wzbudzonych molekułach zostaje utracona (**Rysunek 2a**), powodując sukcesywny wzrost temperatury urządzenia podczas jego pracy. Zastosowanie układów fosforescencyjnych w OLED drugiej generacji takich jak kompleksy irydu, pozwala na wykorzystanie energii zgromadzonej w stanach trypletowych, a dzięki przejściu międzysystemowemu (ISC), także w stanach singletowych (**Rysunek 2b**). Istotnym procesem wpływającym na obniżenie konwersji prądu elektrycznego na światło w tego typu urządzeniach jest anihilacja stanów trypletowych (TTA). Aby zminimalizować wpływ opisanego zjawiska i zaprzestać stosowania drogich kompleksów irydu opracowano organiczne emitery trzeciej generacji. Ich działanie polega na przekazaniu energii ze wzbudzonego stanu trypletowego na stan singletowy S_1 (**Rysunek 2c**). Substancje w których zachodzi taka repopulacja stanów charakteryzują małą różnicą energii ΔE_{ST} , mniejszą niż 0,1 eV. W wyniku odwróconego przejścia międzysystemowego (RISC) energia zgromadzona w stanach trypletowych jest przenoszona na poziomy singletowe. Prawdopodobieństwo takiego zdarzenia rośnie wraz z temperaturą, czego konsekwencją jest występowanie tak zwanej Termicznie Aktywowanej Opóźnionej Fluorescencji (TADF).



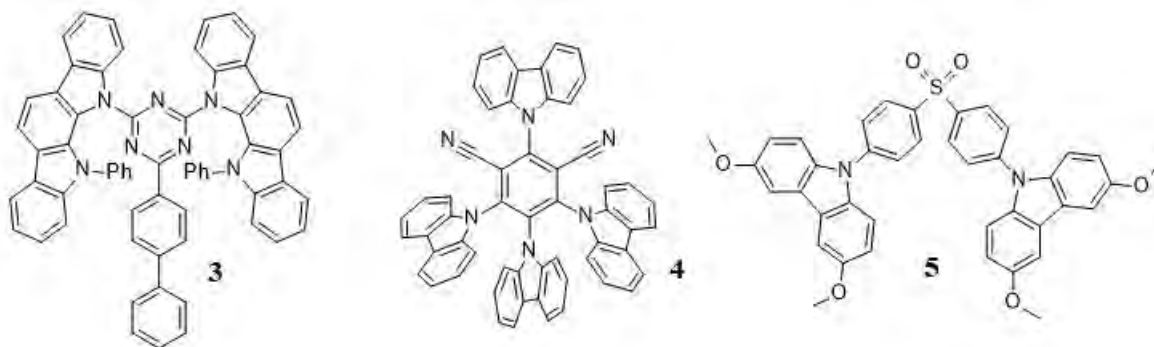
Rysunek 2: Uproszczony schemat przedstawiający przepływ energii po rekombinacji w emiterych: a) I generacji (fluorescencyjnych), b) II generacji (fosforescencyjnych), c) III generacji (TADF)

Początkowo relacja między strukturą, a właściwościami potencjalnych emiterów wykazujących TADF nie była jasna, dlatego substancji tego typu znano relatywnie mało. Pierwsze wzmianki na temat TADF pojawiły się w 1961 roku. Związkiem posiadającym te nietypowe właściwości była eozyna **1**.^[2] Kolejne informacje na temat TADF pojawiły się dopiero około 50 lat później, kiedy w grupie Adachiego zsyntetyzowano i przebadano serię porfiryńowych kompleksów cyny(IV) (**Schemat 1**).^[3]



Schemat 1: Struktura pierwszych emiterów TADF

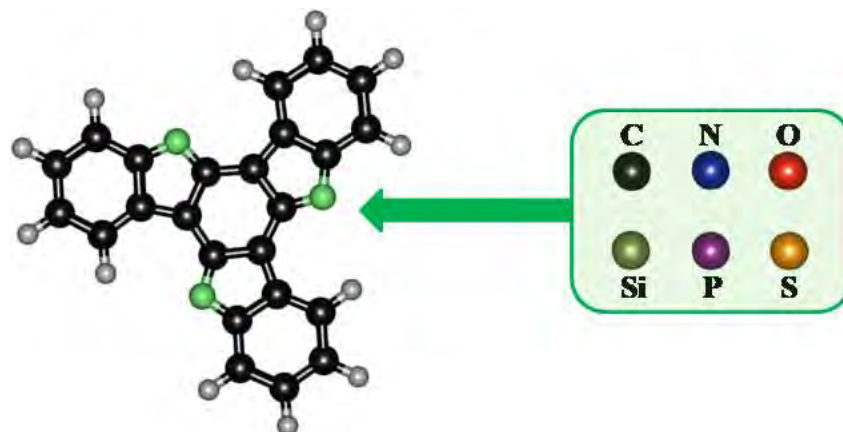
Wzrost zainteresowania układami wykazującymi TADF ostatecznie skutkowało poznaniem relacji między właściwościami, a strukturą tego typu emiterów. Obecnie, aby uzyskać pożądaną niską różnicę energii między wzbudzonymi stanami singletowym i trypletowym (ΔE_{ST}), tworzone są układy donorowo–akceptorowe. Często podjednostki bogate i zubożone w elektrony oddalone są od siebie poprzez wykorzystanie molekularnego separatora, który pozwala na odpowiedni rozkład ładunku we wzbudzonym stanie charge–transferowym. Małą różnicę energii ΔE_{ST} można także uzyskać wykorzystując odpowiednie skręcenie podjednostek donorowo–akceptorowych. Obecnie znanych jest wiele emiterów TADF posiadających jako układy donorowe pochodne difenylaminy lub karbazolu^[4], natomiast akceptorami często są triazyny **3**^[5], nityle **4** lub sulfony **5** (**Schemat 2**).



Schemat 2: Struktury przykładowych emiterów TADF

2.2. Trukseny

Truksen, to nazwa węglowodoru aromatycznego o symetrii C_{3h} posiadającego siedem skondensowanych pierścieni – trzy pięciocłonowe i cztery sześciocłonowe. Współcześnie tą nazwą określa się całą rodzinę związków aromatycznych będących heteroanalogami wyjściowego węglowodoru (**Rysunek 3**).



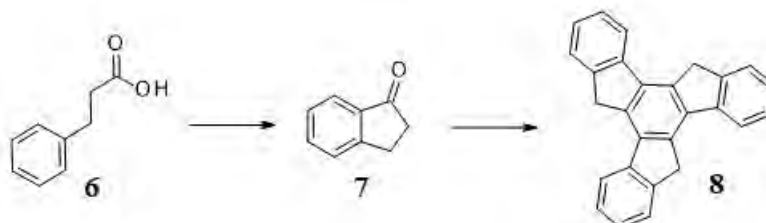
Rysunek 3: Struktura truksenu i jego 5,10,15-triheteroanalogów

Wprowadzanie heteroatomów do rdzenia truksenowego pozwala na selektywną modyfikację zarówno właściwości chemicznych jak i fizycznych. Dla przykładu, obecność atomu azotu czyni układ bardziej reaktywnym w reakcjach substytucji elektrofilowej. Ponadto powoduje zwiększenie właściwości donorowych systemu π -elektronowego, co skutkuje wzrostem przewodnictwa dziuowego. Z kolei wprowadzenie atomu krzemu obniża energię poziomu LUMO, wpływając na zwiększenie przewodnictwa elektronowego.

Badania prowadzone nad truksenami początkowo wynikały z możliwości zastosowania alkilowych pochodnych tych układów w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych. Jednak rozwój optoelektroniki ponownie wzmógł zainteresowanie tą klasą związków. Niestabilność termiczna lub elektryczna niskocząsteczkowych substancji, używanych jako półprzewodniki, bądź emitery, powodowała degradację urządzeń przy ich długotrwałym użyciu. Obecnie zsyntetyzowano szereg pochodnych truksenu i jego heteroanalogów, posiadających odpowiednie właściwości półprzewodnikowe, czy też pożądaną charakterystykę emisyjną. Ze względu na swoją wysoką stabilność termiczną, właściwości spektroskopowe oraz łatwość funkcjonalizacji, trukseny, między innymi, mogą znaleźć zastosowanie jako emitery lub materiały półprzewodnikowe w organicznych diodach elektroluminescencyjnych.

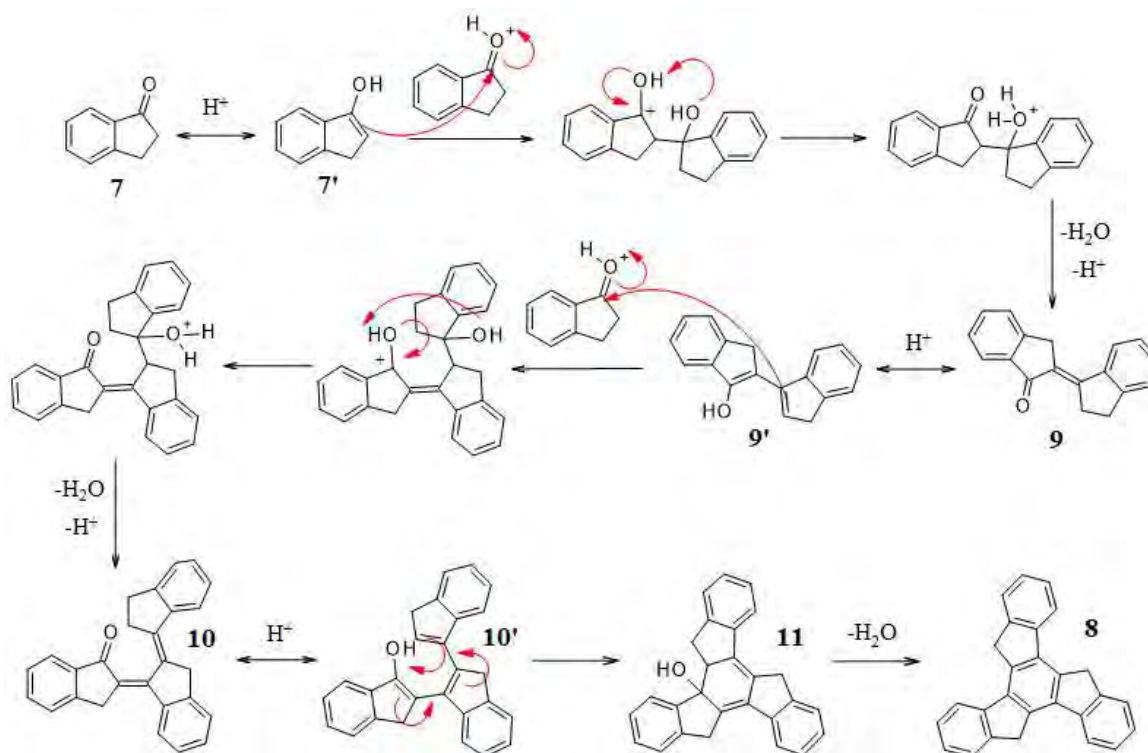
2.2.1. Truksen

Truksen **8** po raz pierwszy został przypadkowo otrzymany w 1889 roku przez Hausmanna podczas syntezy indan-1-onu **7** z kwasu 3-fenylopropanowego **6** (Schemat 3).^[6]



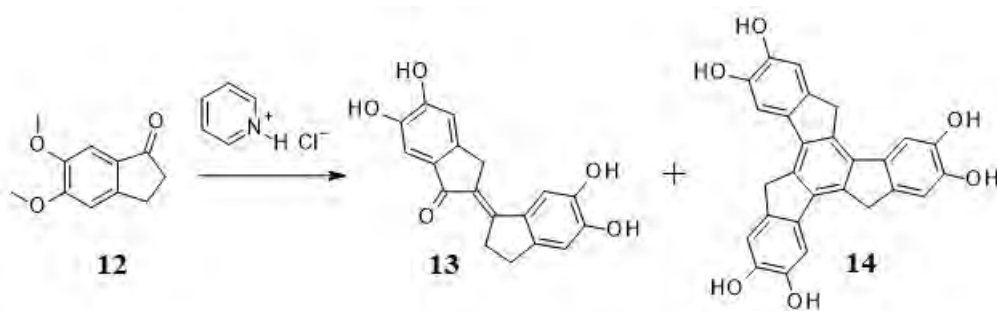
Schemat 3: Pierwsza synteza truksenu

Mechanizm reakcji (Schemat 4), prowadzącej do **8** z wykorzystaniem indan-1-onu **7**, obejmuje kilka kluczowych etapów. Pierwszym z nich jest kondensacja aldolowa dwóch cząsteczek ketonu **7** prowadząca do układu α,β -nienasyconego **9**, który w warunkach reakcji ulega kolejnej kondensacji z trzecią cząsteczką indan-1-onu tworząc **10**. W wyniku elektrocyklizacji formy enolowej **10'** powstaje alkohol **11**, którego następcza dehydratacja prowadzi do wytworzenia centralnego pierścienia benzenowego i ostatecznie truksenu **8**.



Schemat 4: Mechanizm tworzenia truksenu z indan-1-onu

Jak wynika z przedstawionego powyżej mechanizmu, obecność jonów wodorowych jest niezbędna do zainicjowania kondensacji, stąd też **8** powstaje w obecności silnego kwasu. Kwas 3-fenylopropanowy **6** poddany działaniu kwasu polifosforowego, w pierwszym etapie ulega reakcji Friedla – Craftsa prowadzącej do indan-1-onu **7**, który może reagować dalej prowadząc do truksenu **8**.^[7] Badania przeprowadzone przez Metza, wskazują, że wydajna konwersja ketonu do truksenu wymaga także wysokiej temperatury rzędu 150 °C. Uzyskanie pochodnych truksenu jest możliwe między innymi poprzez zastosowanie odpowiednio sfunkcjonalizowanych indan-1-onów. W celu zsyntetyzowania heksametoksylowej pochodnej keton **12** poddano kondensacji w różnych warunkach.^[8] Zastosowanie polifosforanu etylu w temperaturze 140–160 °C, w zależności od jego czystości, prowadzi do otrzymania truksenu z wydajnościami w przedziale 35–90%. Cyklotrimeryzacja prowadzona w mieszaninie eutektycznej bifenyli i eteru difenyłowego w obecności kwasu p-toluenosulfonowego w temperaturze 260 °C pozwala na uzyskanie truksenu z wydajnością około 50%. Jednak wydłużenie czasu reakcji prowadzi do praktycznie całkowitego rozkładu produktu. Natomiast ogrzewanie ketonu **12** w obecności chlorowodoru pirydyny w temperaturze 218 °C prowadzi do uzyskania zdemetylowanych produktów kondensacji. W tych warunkach otrzymuje się praktycznie równomolową mieszaninę odpowiedniego α,β -nienasyconego ketonu **13** i truksenu **14** (Schemat 5).



Schemat 5: Trimeryzacja **12** w obecności chlorowodoru pirydyny

Okazuje się, że metoksyłowe pochodne indan-1-onu ulegają także kondensacji w dużo łagodniejszych warunkach, a mianowicie poprzez zastosowanie kwasu p-toluenosulfonowego w mieszaninie toluenu i glikolu etylenowego. W ten sposób uzyskuje się produkt cyklotrimeryzacji z wydajnością 76,5%.^[9] Opisane środowisko reakcji jest charakterystyczne dla przekształcania związków karbonylowych w odpowiednie acetale, jednak indan-1-ony niechętnie ulegają tej przemianie.

Zastosowanie innych kwasów, takich jak kwas siarkowy(VI)^[10] czy mieszanina stężonego kwasu chlorowodorowego i octowego w temperaturze 100 °C^[11] pozwala uzyskać niepodstawiony truksen **8** z wydajnościami odpowiednio 81% i 98% (**Tabela 1**). Badania wskazują, że niezależnie od użytych warunków tj. kwasu polifosforowego czy mieszaniny kwasu chlorowodorowego oraz octowego, kondensacje sfunkcjonalizowanych indan-1-onów wymagają ostrzejszych warunków i są mniej wydajne.^[12] Jedną z przyczyn może być znikoma rozpuszczalność odpowiedniego α,β -nienasyconego ketonu, którego obecność w środowisku reakcji jest niezbędna do przeprowadzenia wydajnej cyklotrimeryzacji.

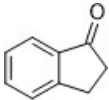
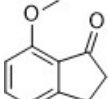
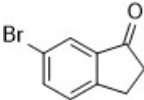
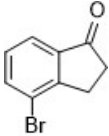
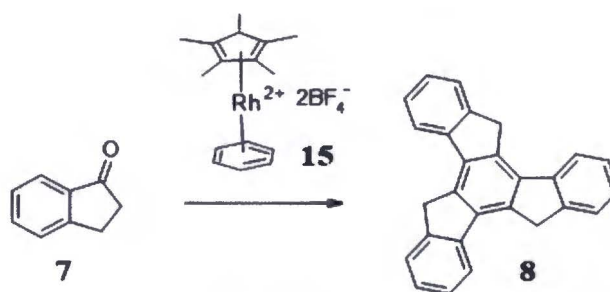
substrat	warunki	wydajność cyklotrimery
	kwas solny, kwas octowy, 100°C	98%
	kwas solny, kwas octowy, 140°C	28%
	kwas polifosforowy	24%
	kwas polifosforowy	43%

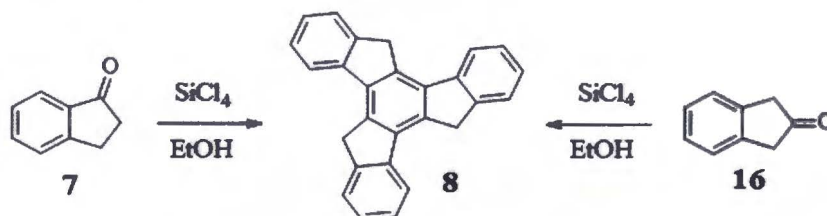
Tabela 1: Warunki i wydajności cyklotrimeryzacji indan-1-onów

Opisane metody wymagają użycia dużego nadmiaru kwasu w stosunku do ketonu ulegającego kondensacji, jednak nie jest to warunek konieczny do przeprowadzenia wydajnej cyklotrimeryzacji. Zastosowanie 3,5 ekwiwalentu kwasu *p*-toluenosulfonowego oraz kwasu propionowego w 1,2-dichlorobenzenie w temperaturze 105°C pozwala na kondensację indan-1-onu i jego pochodnych do odpowiednich truksenów z wydajnościami 59–89%.^[13] Natomiast użycie jednego ekwiwalentu kwasu metanosulfonowego w obecności tetraetoksylanu w 1,2-dichlorometanie pozwala na przeprowadzenie cyklotrimeryzacji już w temperaturze pokojowej z wydajnością 80%.^[14] Stosując kompleks rodu(III) **15** proces kondensacji można także przeprowadzić w warunkach katalitycznych (**Schemat 6**).^[15]



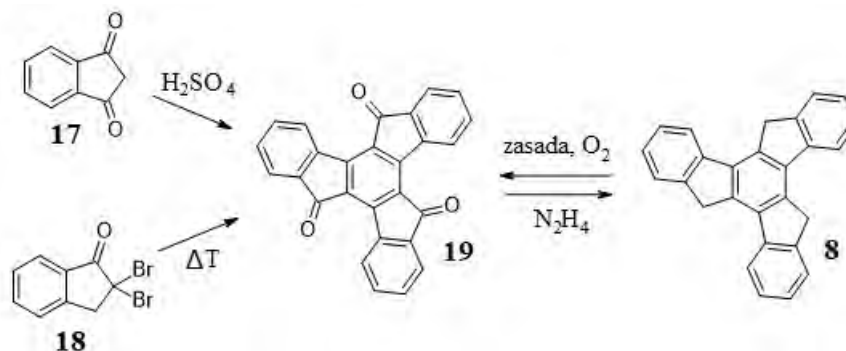
Schemat 6: Trimeryzacja indan-1-onu katalizowana kompleksem rodu(III)

Izomeryczny indan-2-on **16**, podobnie jak indan-1-on **7**, poddany reakcji cyklotrimeryzacji w obecności tetrachlorosilanu w etanolu^[16] także prowadzi do uzyskania **8** (Schemat 7). Niestety szersze wykorzystanie pochodnych indan-2-onu do syntezy sfunkcjonalizowanych truksenów jest jednak ograniczone, głównie ze względu na ich dostępność.

Schemat 7: Cyklotrimeryzacja w obecności SiCl₄/EtOH

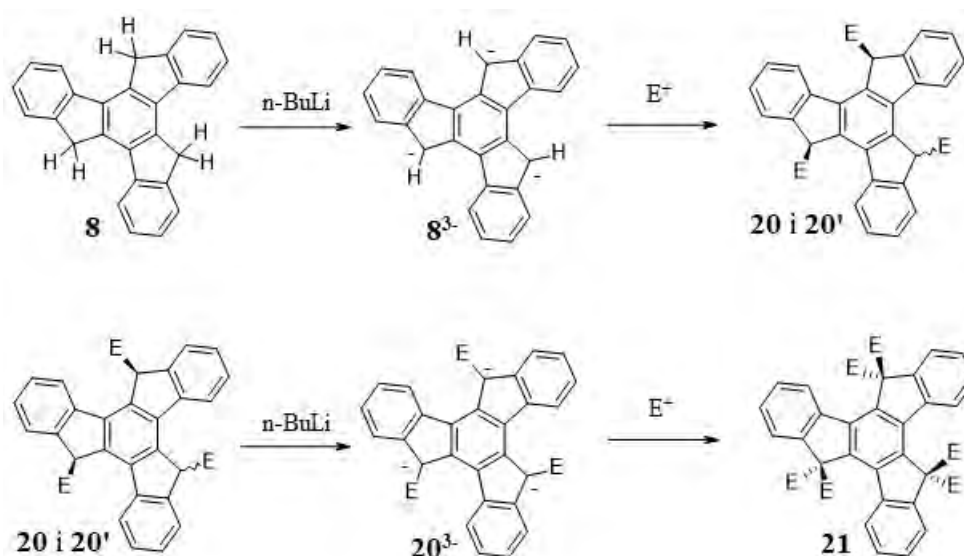
Opisane powyżej metody pozwalają otrzymać układy niesfunkcjonalizowane w pozycjach 5, 10, 15 truksenu. Indan-1,3-dion **17** w wyniku kondensacji w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) tworzy triketon; trukseno-5,10,15-trion **19** (Schemat 8).^[11] Cyklotrimeryzacja wspomagana mikrofalami pozwala na znaczne skrócenie czasu reakcji przy zachowaniu wysokiej wydajności rzędu 77%.^[17] Zaletą wykorzystania pochodnych indan-1,3-dionu jest bezpośrednie uzyskanie systemu truksenowego sfunkcjonalizowanego w pozycjach 5, 10 i 15. Warto wspomnieć o komplementarnej metodzie prowadzącej do wytworzenia **19** i jego pochodnych, w której 2,2-dibromoindan-1-ony **18** poddane pirolizie ulegają trimeryzacji (Schemat 8).^[18] Grupy karbonylowe w trukseno-5,10,15-trionie ulegają reakcjom charakterystycznym dla ketonów, stąd też dzięki zastosowaniu hydrazyny możliwa jest konwersja związku trikarbonylowego **19** w macierzysty węglowodór aromatyczny **8**.^[19] Odwrotna przemiana, a mianowicie utlenienie ugrupowań metylenowych obecnych w pozycjach 5, 10, 15 truksenu jest także możliwa. Zastosowanie kompozytu złożonego z wodorotlenku potasu i grafenu^[20] lub zawiesiny wodorotlenku potasu w tetrahydrofuranie^[21] w obecności tlenu z powietrza pozwala na wydajne utlenienie **8** do **19**.

Użyta w tym procesie zasada musi być wystarczająco mocna, aby zjonizować pozycje 5, 10, 15, dlatego wodorotlenek potasu może być zastąpiony przez wodorotlenek tetrametyloamoniowy lub węgiel potasu (**Schemat 8**).^[22]



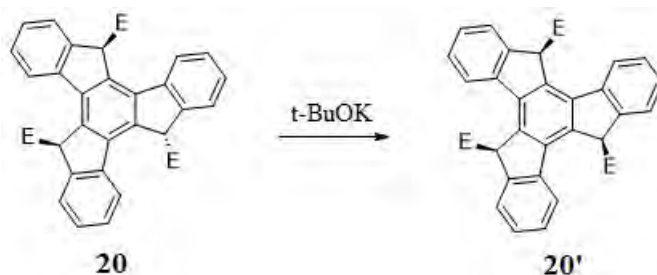
Schemat 8: Synteza trukseno-5,10,15-trionu

Niepodstawione trukseny charakteryzują się niską rozpuszczalnością będącą bezpośrednią konsekwencją silnych oddziaływań π -stackingowych. W celu obniżenia interakcji międzycząsteczkowych, rdzeń truksenowy modyfikuje się poprzez wprowadzenie w pozycje 5, 10, 15 podstawników alkilowych. Jest to możliwe ze względu na zbliżoną do fluorenu reaktywność truksenu. Atomy wodoru zlokalizowane na pierścieniu pięcioczołowym posiadają charakter kwasowy, stąd też oba węglowodory pod wpływem silnych zasad ulegają jonizacji. Wytworzone aniony aromatyczne 8^{3-} oraz 20^{3-} mogą posłużyć jako substraty na przykład w reakcji substytucji nukleofilowej (**Schemat 9**).



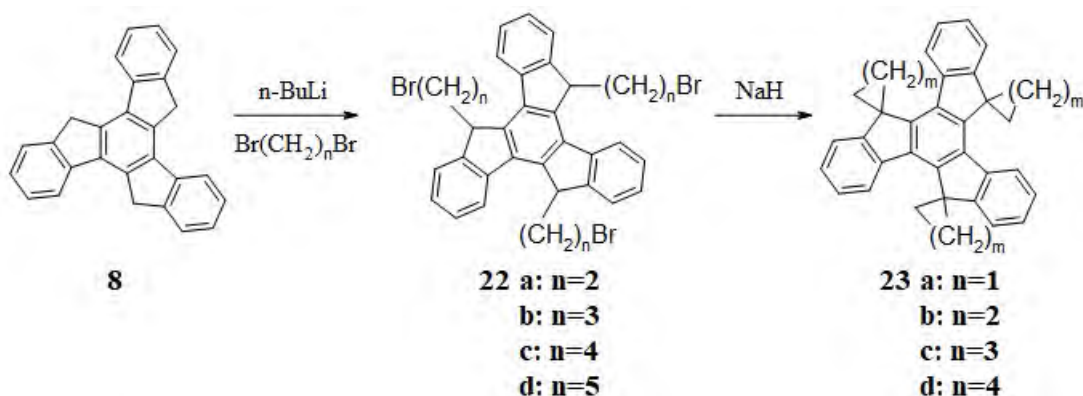
Schemat 9: Potrójne litowanie truksenu w pozycjach 5, 10 i 15

Zasadami najczęściej wykorzystywanymi do wygenerowania anionu truksenowego 8^{3-} są wodorki metali alkalicznych: NaH^[23] lub KH^[10] oraz związki litoorganiczne.^[24] Działając na **8** n-butyloitem powstaje trianion 8^{3-} ^[11], który poddany następczej reakcji, na przykład z halogenkiem alkilu, tworzy mieszaninę diastereoizomerów zawierającą głównie produkt *anti* **20**. W wyniku reakcji z *tert*-butanolanem potasu w *tert*-butanolu, związek **20** można łatwo przekształcić w izomer *syn* **20'** (Schemat 10).^[25] W przypadkach, gdy rozpuszczalność **20** okazuje się nieznaczna, w celu zwiększenia wydajności izomeryzacji dodawany jest dichlorometan.



Schemat 10: Izomeryzacja 5, 10, 15 trójpodstawionych truksenów

Mieszanina produktów potrójnej funkcjonalizacji, **20** oraz **20'**, poddana kolejnej jonizacji w warunkach zasadowych może zostać łatwo przekształcona w odpowiedni heksapodstawiony truksen **21** (Schemat 9). Najczęściej stosowanym czynnikiem elektrofilowym reagującym z wygenerowanym anionem truksenowym są halogenki alkilowe bądź benzylove. Natomiast wykorzystując odpowiednie dibromoalkany można uzyskać układy spiro **23** (Schemat 11).^[26]

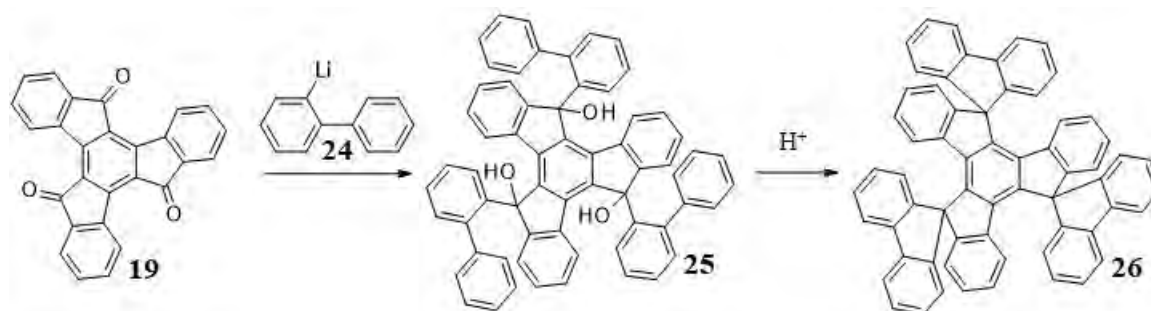


Schemat 11: Synteza cykloalkanospirotruksenów

Okazuje się, że wydzielenie kolejnych produktów alkilowania, z powodu zbliżonej polarności może być kłopotliwe. Ze względów praktycznych trukseny często poddaje się wyczerpującemu alkilowaniu poprzez zastosowanie nadmiaru zasady i czynnika

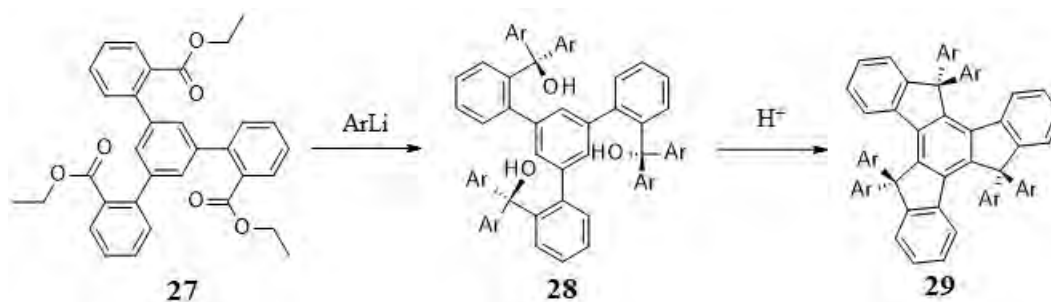
elektrofilowego. Sam proces alkilowania powinien być prowadzony w warunkach beztlenowych aby uniknąć utlenienia pozycji 5, 10 i 15. Wadą opisanego sposobu funkcjonalizacji jest brak możliwości bezpośredniego wprowadzenia układu aromatycznego w pozycje 5, 10 i 15.

Komplementarną metodą modyfikacji pozycji 5, 10, 15 truksenu jest odpowiednie przekształcenie grup karbonylowych obecnych w trukseno-5,10,15-trionie. W wyniku reakcji ze związkami zarówno litoorganicznymi^[27] jak i magnezoorganicznymi^[12] powstają odpowiednie pochodne trihydroksylowe (**Schemat 12**). Addycji do grupy karbonylowej ulegają zarówno proste związki metaloorganiczne takie jak fenyloolit oraz znacznie bardziej rozbudowane pochodne bifenyli,^[28] antracenu czy fenantrenu.^[29] Trukseno-5,10,15-trion ulega także kondensacji z malononitrylem^[30] i olefinacji Wittiga-Hornera.^[31]



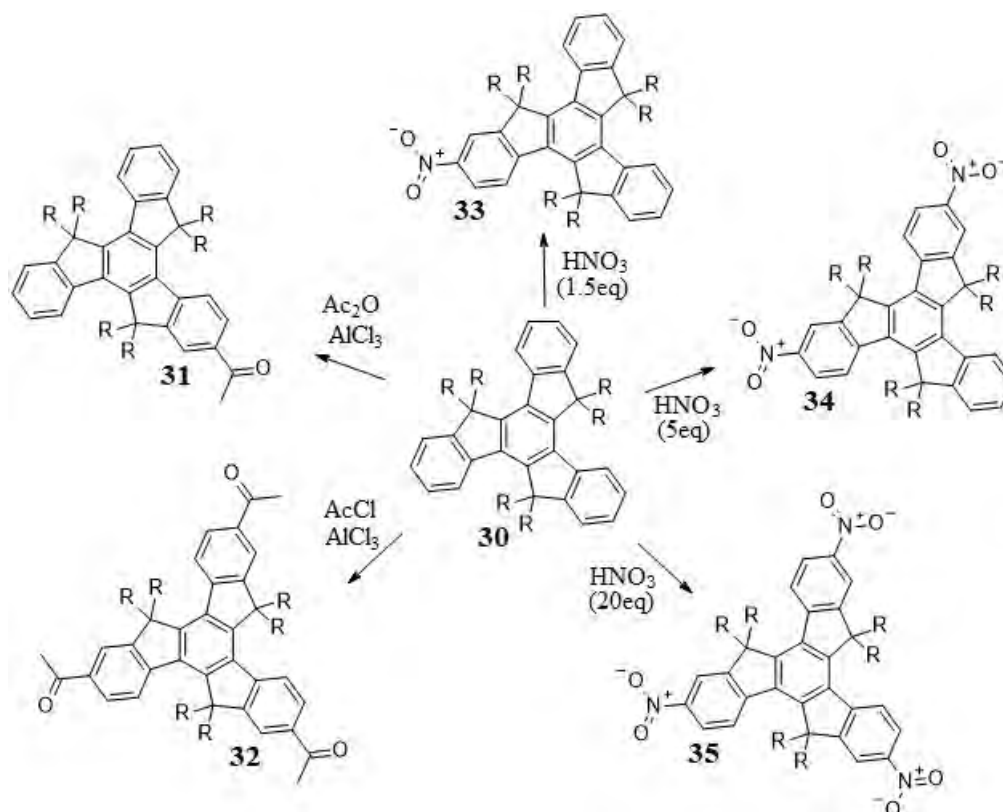
Schemat 12: Synteza fluorenospirotruksenu

Istotnym ograniczeniem opisanych sposobów funkcjonalizacji wykorzystujących jako substrat trukseno-5,10,15-trion jest jego znikoma rozpuszczalność. Z tego też względu niektóre modyfikacje mogą okazać się trudne do zrealizowania. Alternatywną metodą umożliwiającą wprowadzenie podstawnika aryłowego do pięciocłonowych pierścieni truksenu jest wyczerpująca addycja związku metaloorganicznego do potrójnego estru **27** (**Schemat 13**). Uzyskany w ten sposób związek trójhydroksylowy **28** w obecności kwasu ulega cyklizacji z wytworzeniem heksaarylotruksenu **29**.^[32] Należy wspomnieć, że **28** może brać udział w reakcjach, konkurencyjnych na przykład substytucji nukleofilowej. W wyniku zastosowania wodnego roztworu chlorowodoru w procesie cyklizacji, w mieszaninie poreakcyjnej mogą powstawać odpowiednie chloropochodne produkty uboczne. W celu zminimalizowania wpływu reakcji konkurencyjnych na ostateczną wydajność tworzenia **29**, stosowane są mocne kwasy, takie jak siarkowy(VI) czy metanosulfonowy. W odróżnieniu od trukseno-5,10,15-trionu (**19**), **27** i **28** charakteryzują się relatywnie dobrą rozpuszczalnością czyniąc tę metodę atrakcyjną z punktu widzenia funkcjonalizacji pozycji 5, 10 i 15 truksenu.



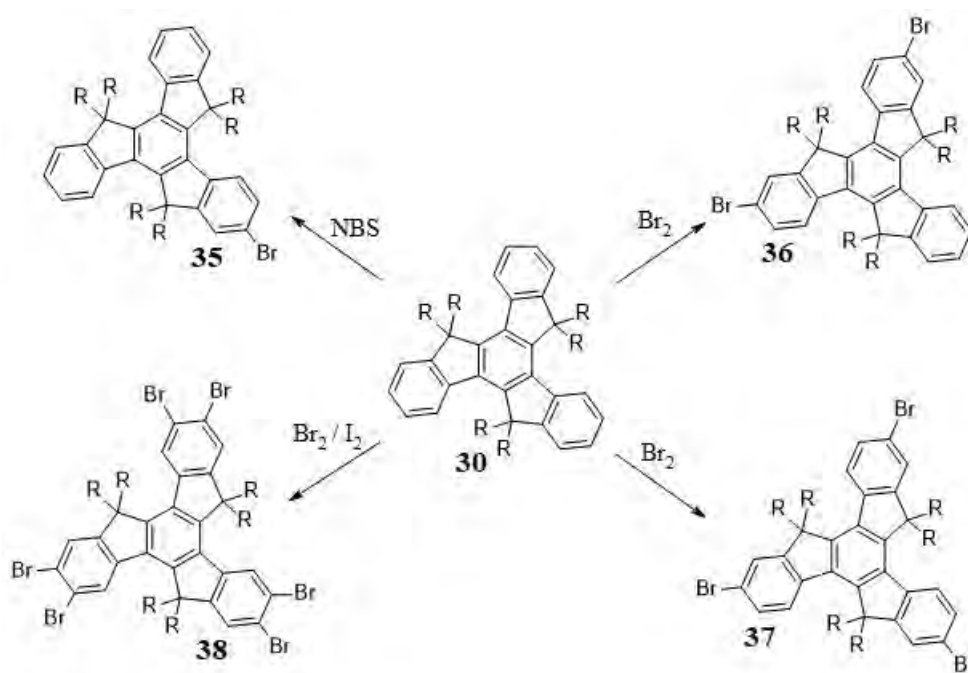
Schemat 13: Synteza heksaarylotruksenu

Truksen można także poddać funkcjonalizacji w pozycjach 2, 7, 12, w których to jest najbardziej podatny na atak elektrofila (**Schemat 14**). W obecności bezwodnika octowego i AlCl_3 **30** ulega reakcji Friedla – Craftsa tworząc 2-acetylo pochodną **31**,^[33] która okazała się cennym substratem wykorzystywanym w syntezach dendrymerów.^[34] Stosując nadmiar chlorku acetyl i AlCl_3 otrzymuje się 2,7,12-triacetylo pochodną **32**.^[35] Truksen ulega także innym reakcjom, charakterystycznym dla układów aromatycznych, a mianowicie działając kwasem azotowym(V) w 1,2-dichloroetanie następuje jego nitrowanie. Dobierając odpowiednią ilość czynnika nitrującego można uzyskać, z dobrą wydajnością, odpowiednio mono- (**33**), di- (**34**) i trinitropochodne (**35**).^[36]



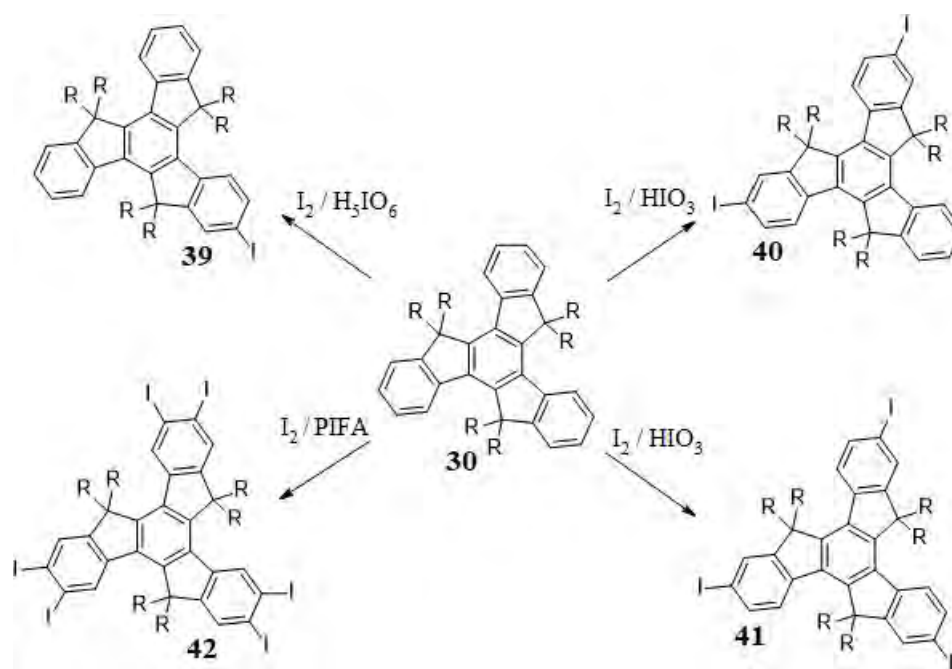
Schemat 14: Substytucja elektrofilowa w pozycjach 2, 7, 12 truksenu

Najczęściej wykorzystywaną metodą funkcjonalizacji truksenu **30** jest bezpośrednie halogenowanie pozycji 2, 7 i 12 (**Schemat 15**). Stosując N-bromosukcynoimid (NBS), węglowodór ulega monobromowaniu (**35**),^[37] natomiast użycie odpowiedniej ilości bromu pozwala otrzymać di- (**36**)^[38] oraz tribromopochodną (**37**).^[39] Obecność katalitycznej ilości jodu umożliwia przyłączenie aż sześciu atomów bromu do rdzenia truksenowego **38**.^[40]



Schemat 15: Bromowanie truksenu

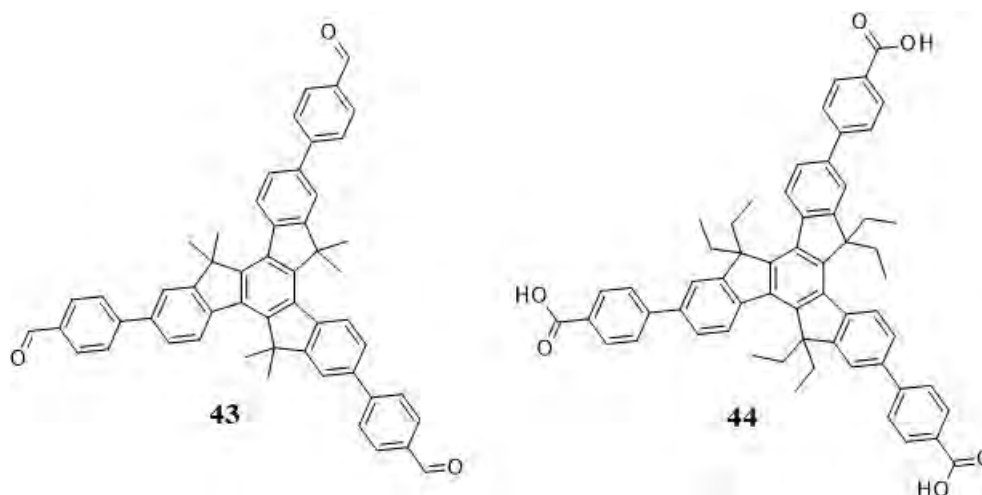
Bezpośrednie jodowanie jest także możliwe (**Schemat 16**), jednak ze względu na znacznie mniejszą reaktywność jodu wymaga obecności utleniacza. Produkty monojodowania **39** uzyskuje się poprzez zastosowanie mieszaniny $\text{I}_2/\text{H}_5\text{IO}_6$ ^[41] lub I_2/HIO_3 . Natomiast użycie nadmiaru I_2/HIO_3 w temperaturze 80 °C umożliwia wprowadzenie odpowiednio dwóch (**40**) lub trzech atomów jodu (**41**). Dzięki podwyższeniu temperatury jodowania do 115 °C można przeprowadzić sześciokrotne podstawienie prowadzące do otrzymania **42**.^[42] Związek **42** jest także produktem reakcji truksenu z jodem w obecności PIFA z wydajnością 91%.^[43] Uzyskanie mono- i dihalogenopochodnych truksenu jest osiągalne dzięki dobraniu odpowiedniej stechiometrii, niemniej jednak wyizolowanie pożądanego związku może być uciążliwe. Często produkt reakcji posiada właściwości bardzo zbliżone do produktów ubocznych halogenowania. Z tego względu wyizolowanie właściwego związku nierzadko wymaga wielokrotnego chromatografowania, krystalizacji lub zastosowania chromatografii o odwróconym układzie faz.



Schemat 16: Jodowanie truksenu

Ze względu na łatwość otrzymania, halogenopochodne truksenu są ważnymi reagentami wykorzystywanymi do dalszej funkcjonalizacji systemu π -elektronowego. Ulegają reakcjom charakterystycznym dla tej klasy związków na przykład litowaniu. Wymiana atomu bromu na atom litu umożliwia wprowadzenie grupy karboksylowej,^[44] aldehydowej czy konwersję bromopochodnych w odpowiednie kwasy boronowe.^[45] Wymianę atomu halogenu na ester boronowy przeprowadzono także katalitycznie stosując $Pd(dppf)_2Cl_2$.^[46] Atom boru można także wprowadzić bezpośrednio do rdzenia truksenowego poprzez wykorzystanie potrójnego borylowania w obecności dwurdzeniowego kompleksu irydu(I) – $[Ir(OCH_3)(COD)]_2$.^[47] Halogenotrukseny reagując z pochodnymi difenylaminy w warunkach reakcji Ulmana^[48] lub Buchwalda–Hartwiga^[49] ulegają konwersji w odpowiednie trzeciorzędowe aminy aromatyczne. Jednak najważniejszą klasą przemian, jakim poddawane są halogenopochodne, to sprzęgania katalizowane palladem. Reakcja Suzuki umożliwia peryferyjną funkcjonalizację truksenu, dzięki czemu można łatwo rozbudowywać układ π -elektronowy. Pochodne truksenu reagują zarówno z prostymi monocyklicznymi kwasami, takimi jak fenylo- czy pirydylborowy,^[50] oraz ze znacznie bardziej rozbudowanymi pochodnymi naftalenu,^[51] fenylkarbazolu,^[52] tryfenylaminy,^[53] antracenu,^[54] perylenu,^[55] tryfenylenu^[56] czy pirenu.^[57] Wspomniana przemiana umożliwiła uzyskanie żółtych^[58] i białych^[59] polimerycznych emiterów, mogących znaleźć zastosowanie

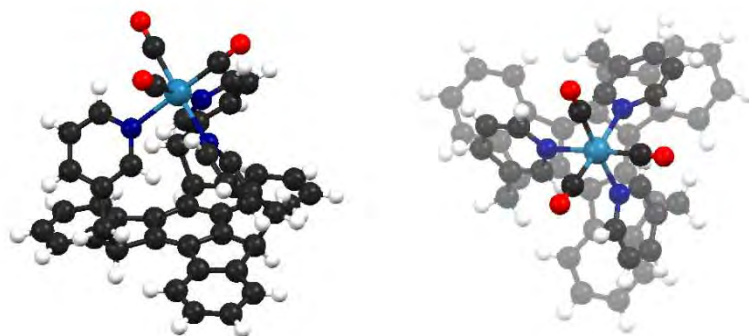
w urządzeniach elektroluminescencyjnych. Reakcja ta pozwoliła także połączyć między innymi kwas benzoowy oraz benzaldehyd^[60] z rdzeniem truksenowym dzięki czemu uzyskano podjednostki strukturalne wykorzystane do stworzenia dwuwymiarowych materiałów porowatych typu COF (ang. Covalent Organic Frameworks) **43**^[61] oraz trójwymiarowych MOFów (ang. Metal-Organic Framework) **44** (Schemat 17).^[62]



Schemat 17: Podjednostki strukturalne: **43** – COF, **44** – MOF

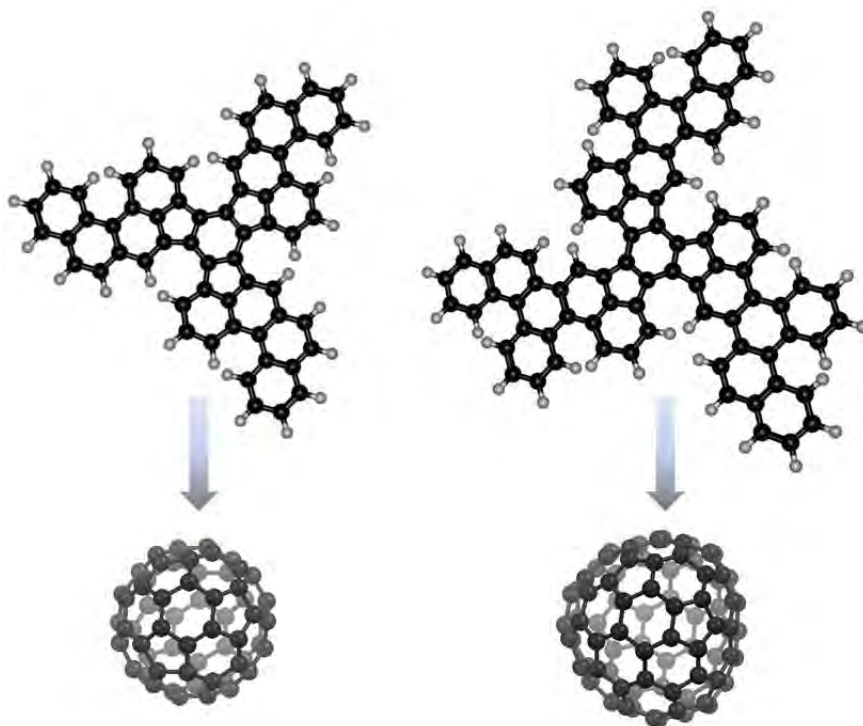
Sprzężanie halogenotruksenów z kwasami boronowymi, wspomagane mikrofalowo, pozwala na wprowadzenie z wysoką wydajnością do sześciu ugrupowań oligofluorenowych.^[63] Reakcja Suzuki okazała się także przydatna w przypadku łączenia ze sobą podjednostek truksenowych. Tym sposobem uzyskano nie tylko dendrymery^[64] ale także polimery^[65] posiadające wyłącznie rdzenie truksenowe. Alternatywnym sprzężaniem, często wykorzystywanym w celu rozbudowania systemu π -elektronowego truksenu, jest reakcja Sonogashiry. W ten sposób otrzymano pochodne acetylenowe zakończone trimetylosililem,^[66] fenylem,^[67] trifenyloaminą,^[68] ferrocenem^[69] czy pochodnymi BODIPY.^[70] Inne sprzężenia katalizowane palladem, takie jak reakcja Hecka^[37] czy Negishi,^[71] są sporadycznie wykorzystywane do funkcjonalizacji truksenów, a ta ostatnia zazwyczaj w przypadkach, gdy odpowiednie kwasy boronowe są nietrwałe w warunkach reakcji Suzuki.

Sfunkcjonalizowane trukseny, posiadające na peryferiach między innymi podjednostki bipirydyłowe^[72] lub terpirydyłowe,^[73] zostały wykorzystane w syntezie wielordzeniowych kompleksów osmu(II),^[74] rutenu(II) i platyny(II).^{[75][76]} Interesującym przykładem ligandu na bazie truksenu jest jego pochodna 5,10,15-tri(piryd-3-ylometylova), która dzięki swojej strukturze koordynuje jon renu(I) kierując go do środka molekuly (**Rysunek 4**).^[77]



Rysunek 4: Struktura karbonylowego kompleksu Re(I)

Naprzemienne ułożenie pierścieni pięcio- i sześciocłonowych w cząsteczce truksenu, łudząco przypomina fragment fullereanu. Z tego też względu węglowodór ten posłużył do syntezy prekursorów molekuł C_{60} i C_{84} (**Rysunek 5**).^[78] Skondensowane systemy π -elektronowe, w wyniku ablacji laserowej^[79] lub jonizacji elektronami,^[80] ulegają cyklodehydrogenacji do cząsteczki fullereanu C_{60} . Obiecujące wstępne wyniki były inspiracją do dalszych badań procesu cyklizacji, co ostatecznie umożliwiło syntezę sferycznych molekuł na powierzchni kryształu Pt(111) w podwyższonej temperaturze.^[81] Odpowiednio sfunkcjonalizowane trukseny mogą także służyć do syntezy krótkich nanorurek węglowych.^[82]



Rysunek 5: Synteza fullerenów z odpowiednich prekursorów: po lewej C_{60} , po prawej C_{84}

Cząsteczka truksenu posiada symetrię C_{3h} co ma ogromny wpływ na jego właściwości fotofizyczne. Poziomy HOMO i LUMO truksenu są podwójnie zdegenerowane (**Diagram 2**) czego konsekwencją jest fakt, że dwa pierwsze przejścia elektronowe, to jest $S_0 \rightarrow S_1$ i $S_0 \rightarrow S_2$, są zabronione ze względu na symetrię. Dzięki sprzężeniu między stanami elektronowymi i oscylacyjnymi cząsteczki możliwa jest obserwacja tych przejść w widmie absorpcji, jednak pasma odznaczają się bardzo małą intensywnością. Skutkiem tego wydajność kwantowa fluorescencji niepodstawionego truksenu jak i większości jego 5, 10, 15 alkilowych prostych arylopo pochodnych wynosi około 9%.

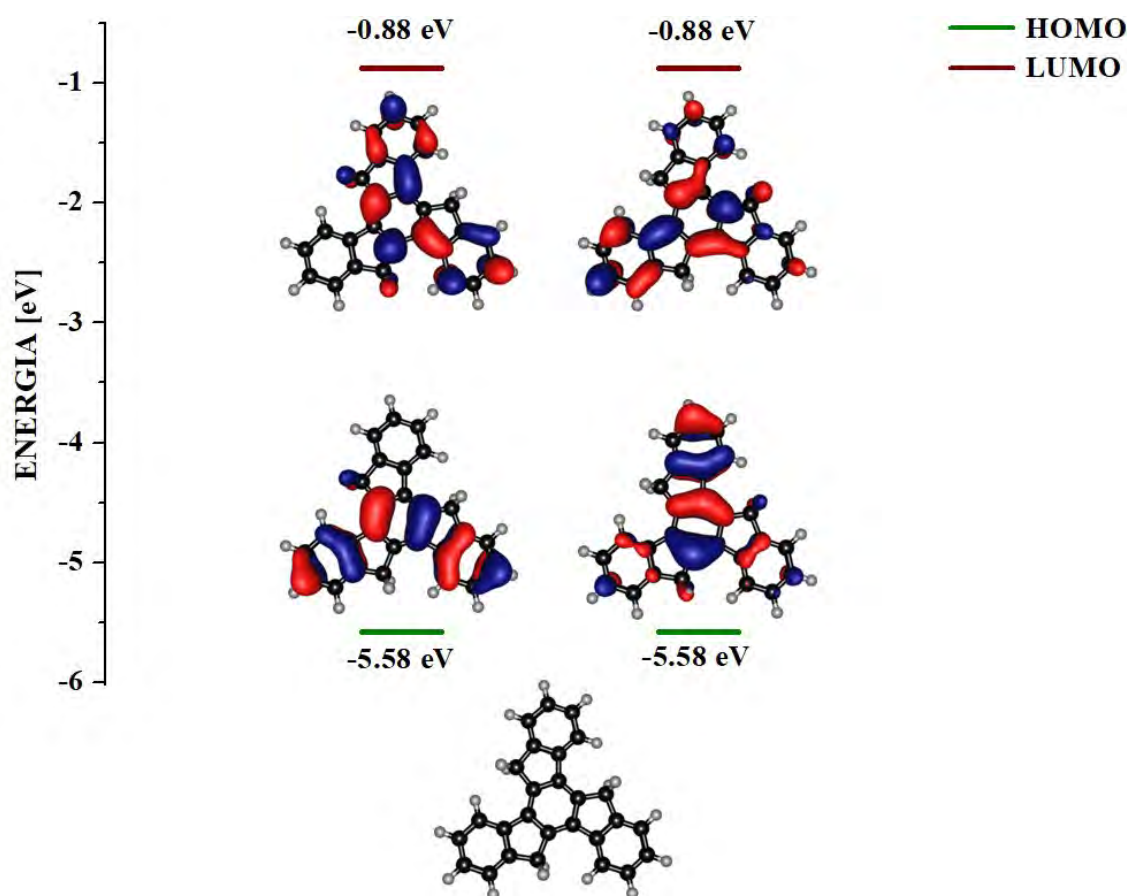
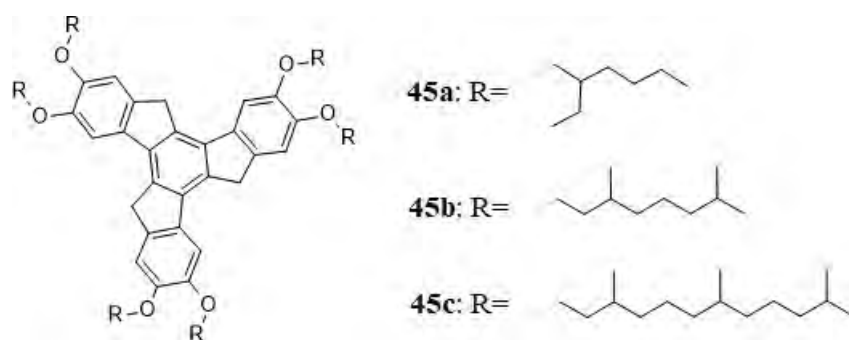


Diagram 2: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego truksenu

Kolejnym problemem zastosowania niesfunkcjonalizowanego truksenu, jako materiału emisyjnego w diodach elektroluminescencyjnych jest fakt, że charakterystyczna, o kształcie trójkąta, emisja rozciąga się w zakresie 360 – 400 nm. Truksen posiada także bardzo nietypowe widmo fosforescencji, w którym obserwuje się praktycznie jeden bardzo intensywny pik. Jest to wynik silnego sprzężenia między najniższym stanem oscylacyjnym T_1 , a wyższym stanem oscylacyjnym S_0 .^[83] Przejście $T_1 \rightarrow S_0$ jest zabronione nie tylko

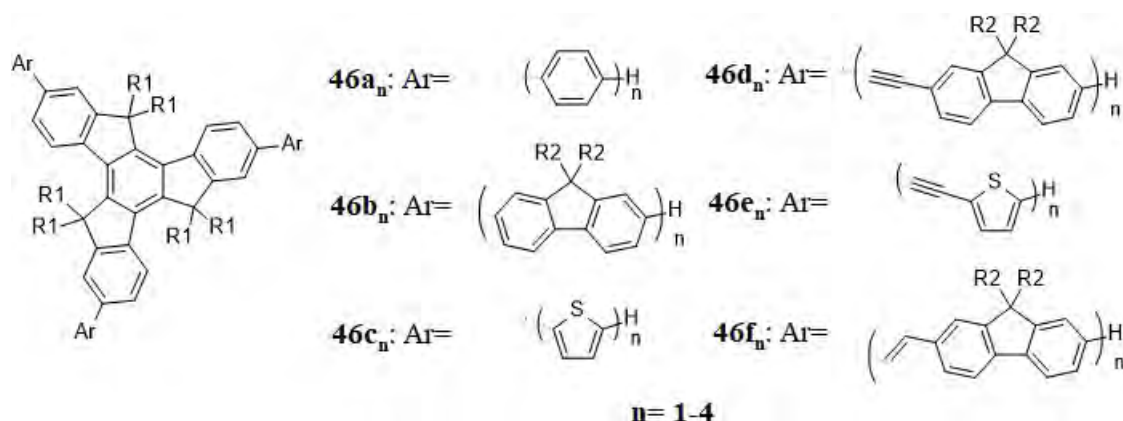
ze względu na multipletowość, ale także przez symetrię, czego konsekwencją jest bardzo długi czas życia fosforescencji wynoszący około 16 s.^[84]

Jednymi z pierwszych badanych pochodnych truksenu były układy peryferyjnie sfunkcjonalizowane długimi łańcuchami alkilowymi,^[85] głównie realizowane za pośrednictwem wiązań estrowych.^[86] Wspomniane związki charakteryzują się właściwościami ciekłokrystalicznymi, wykazując jednocześnie bardzo bogaty polimorfizm.^[87] Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, temperatury przejść fazowych sukcesywnie ulegają obniżeniu.^[88] Jak wskazują obliczenia kwantowo–chemiczne, za obserwowany polimorfizm bezpośrednio odpowiadają ugrupowania estrowe obecne w cząsteczkach ciekłokrystalicznych truksenów.^{[89][90]} Najnowsze badania sugerują także możliwość wykorzystania tego typu układów w optyce nieliniowej (**Schemat 18**).^[91]



Schemat 18: Ciekłokrystaliczne trukseny wykazujące nieliniowe właściwości optyczne

Peryferyjnie sfunkcjonalizowane trukseny, a zwłaszcza te, posiadające ugrupowania oligoarylowe, były obiektem wielu badań aplikacyjnych. Podjednostkami budującymi łańcuch aromatyczny przyłączony do rdzenia truksenowego są między innymi benzen,^[92] tiofen,^[24] tienyloacetylen,^[93] fluoren^[94] czy fluorenyloacetylen (**Schemat 19**).^[95] Niezależnie od rodzaju podstawnika, oligoarylowe pochodne truksenu **46** posiadają kilka cech wspólnych. Układy **46** często charakteryzują się wysokimi wydajnościami kwantowymi fluorescencji.^[96] Wzrost liczby jednostek aromatycznych, skutkuje rozbudową sprzężonego układu π -elektronowego,^[97] powodując przesunięcie widm absorpcji i emisji w stronę niższych energii.^[98] Wzrasta także temperatura zeszklenia oraz trwałość termiczna. Dzięki odwracalnym procesom redoks,^[99] układy te są stabilne elektrochemicznie, a niektóre z nich wykazują elektrochromizm lub indukowaną prądem elektrycznym chemiluminescencję.^[100] Opisanie właściwości pozwoliły na wykorzystanie tych substancji w prototypowych urządzeniach optoelektronicznych^[101] i fotowoltaicznych,^[102] jako półprzewodniki,^[103] emiterzy^[104] oraz barwniki absorbujące światło widzialne.^{[105][106]}



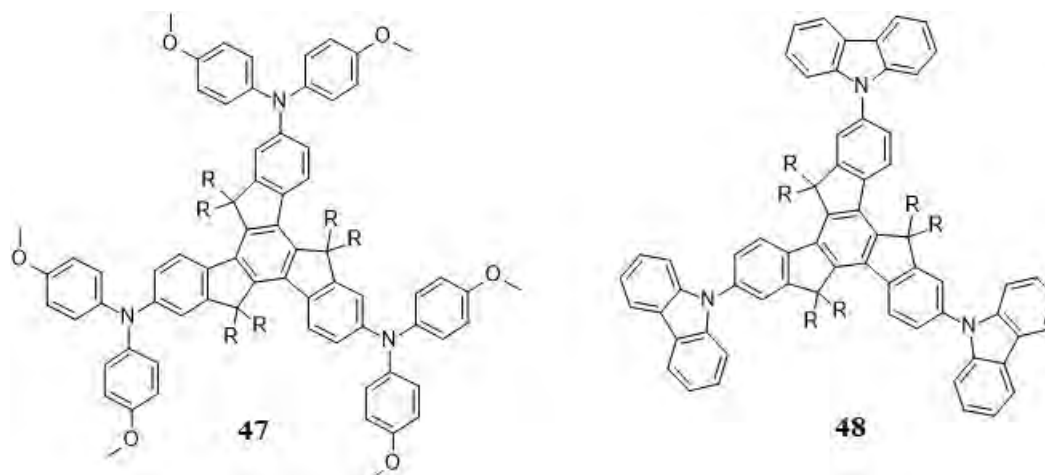
Schemat 19: Oligoarylowe pochodne truksenu

Niektóre pochodne także przebadano pod kątem wzmocnionej spontanicznej emisji.^[107] Jak się okazuje, trukseny posiadające podstawniki oligofluorenowe^[108] zakończone pirenem^[109] lub difenyloaminą,^[110] są materiałami mogącymi znaleźć zastosowanie w laserach jako niebieskie emitery. Inną, wartą uwagi, właściwością omawianych systemów π -elektronowych, jest ich zdolność do absorpcji dwufotonowej. Wraz ze wzrostem długości łańcucha fluorenowego^[111] czy winylofluorenowego^[112] zwiększa się prawdopodobieństwo wystąpienia tego zjawiska. Teoretyczne badania sugerują, że podobne właściwości powinny wykazywać także pochodne oligotienylowe.^[113] Poza zastosowaniami związanymi głównie z szeroko rozumianą optoelektroniką, zarówno proste trukseny posiadające na peryferiach łańcuchy tienylowe^[114] jak i zbudowane z nich struktury dendrymeryczne,^[115] znalazły zastosowanie jako fazy stacjonarne w chromatografii gazowej,^[116] pozwalające między innymi na doskonały rozdział izomerycznych substancji takich jak butylobenzeny.

Funkcjonalizację truksenu w celu uzyskania pożądanych właściwości można przeprowadzić nie tylko poprzez podstawienie łańcuchami oligoarylowymi. Obecność niewielkich podjednostek aromatycznych umożliwia kontrolowane dopasowywanie właściwości fizykochemicznych układu.^[117] Wprowadzenie układów donorowych takich jak pochodne difenyloaminy **47**,^[118] karbazolu **48**^[119] (Schemat 20) czy trifenyloaminy^[120] znacznie zwiększa gęstość elektronową w obrębie rdzenia truksenowego. Taka modyfikacja powoduje wzrost przewodnictwa dziurowego,^[121] dzięki czemu substancje te mogą być wykorzystane jako półprzewodniki w perowskitowych ogniwach słonecznych^[122] lub diodach elektroluminescencyjnych.^[123] Przewodnictwo dziurowe,^[124] a nawet ambipolarne^[125] nie zawsze jest wynikiem funkcjonalizacji truksenu podstawnikami donorowymi. Obecność na peryferiach ugrupowań alkoksylowych o długich łańcuchach alkilowych

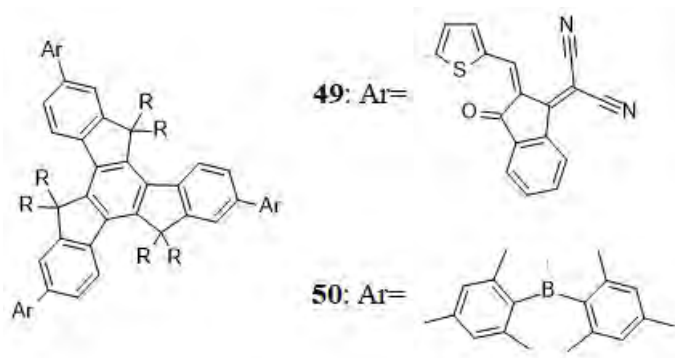
Truksen

zwiększa oddziaływania międzymolekularne, powodując wzrost przewodnictwa. Wprowadzenie podjednostek donorowych wpływa także na właściwości spektroskopowe, przesuując widma absorpcji i fluorescencji w stronę niższych energii, w porównaniu do truksenu.^[126] W konsekwencji, tego typu układy mogą być wykorzystane jako niebieskie emitory w organicznych diodach elektroluminescencyjnych^[127] lub laserach.^[128]



Schemat 20: Przykłady truksenów o właściwościach donorowych

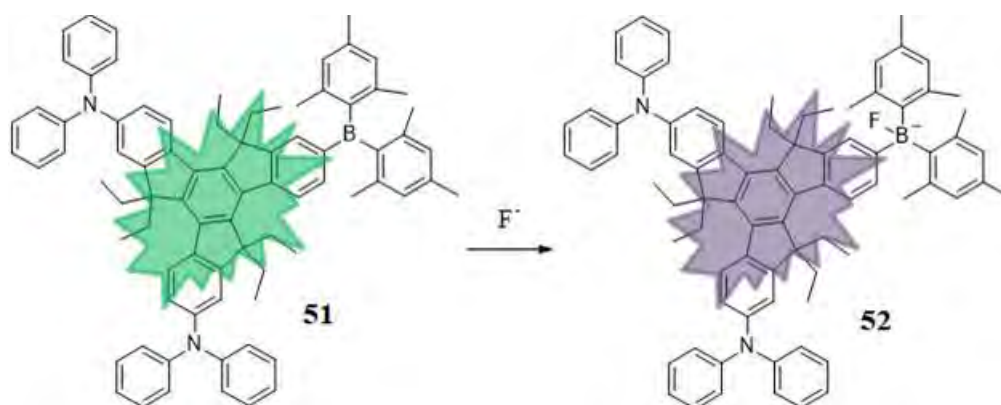
Obecność na peryferiach truksenu układów akceptorowych takich jak fulleren^[129] powoduje zwiększenie przewodnictwa elektronowego. Aktualnie, na potrzeby fotowoltaiki tworzone są systemy zubożone w elektrony, nie zawierające jednak cząsteczki fullereny.^{[130][131]} Wzrost właściwości akceptorowych to nie jedyna zaleta wprowadzenia tego rodzaju podstawników. Układy π -elektronowe posiadające podstawniki diaryloborylowe **50** charakteryzują się ponad 4-krotnie wyższą wydajnością kwantową fluorescencji w porównaniu do niepodstawionych truksenów (Schemat 21).^[132]



Schemat 21: Przykłady truksenów o właściwościach akceptorowych

Bardzo ważną klasą sfunkcjonalizowanych truksenów są układy donorowo–akceptorowe. Najczęściej wykorzystywanymi podstawnikami dostarczającymi elektrony są pochodne difenylaminy,^[133] lub ditienopirołu.^[134] Natomiast stosowanymi ugrupowaniami posiadającymi właściwości akceptorowe są głównie nityle,^[135] pochodne diaryloboranu,^[136] bądź kwas rodanino–3–octowy.^[137] Cechą wspólną tych układów jest solwatochromizm, będący bezpośrednią konsekwencją separacji ładunku w stanie wzbudzonym.^[138] Ze względu na obecność przejścia typu charge–transfer w widmach absorpcji obserwuje się szerokie pasma. Z tego powodu układy te mogą znaleźć zastosowanie jako substancje pochłaniające światło w barwnikowych ogniwach słonecznych.^{[139][140]} Wykazano także, że obecność podjednostek donorowo–akceptorowych w urządzeniach fotowoltaicznych wyraźnie hamuje rekombinację ładunków.^[141] Truksen w większości przypadków omawianych systemów pełni rolę matrycy–separatora ugrupowań bogatych i ubogich w elektrony. Ponadto, możliwość funkcjonalizacji pozycji 5, 10 i 15 łańcuchami alkilowymi zapewnia dobrą rozpuszczalność uzyskiwanych układów donorowo–akceptorowych.

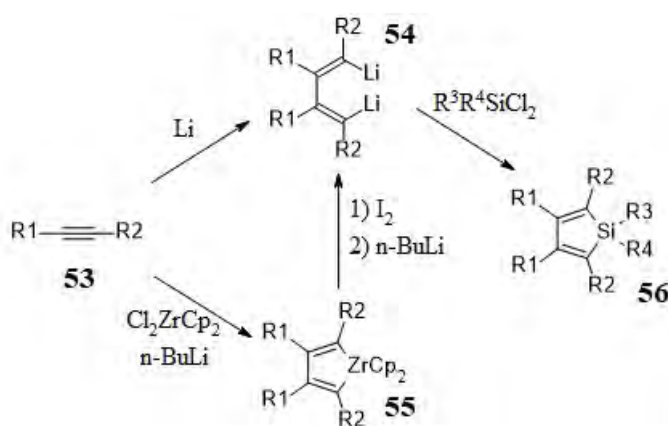
Ze względu na duże powinowactwo anionów fluorkowych do atomu boru, w związku **51** może on pełnić rolę przełącznika fluorescencyjnego. Wraz ze wzrostem stężenia jonów fluorkowych spada intensywność fluorescencji ze stanu CT na korzyść emisji lokalnej, powodując zmianę barwy emitowanego światła.^[142] Z tego względu pochodna **51** może znaleźć zastosowanie jako fluorescencyjny sensor jonów F⁻ (Schemat 22). Poza detekcją anionów, niektóre pochodne truksenu pozwalają na wykrycie także kationów,^[143] nitrozwiazków^{[144][145]} czy nawet białek posiadających podjednostkę metaloporfirynową.^[146]



Schemat 22: Sensor jonów fluorkowych

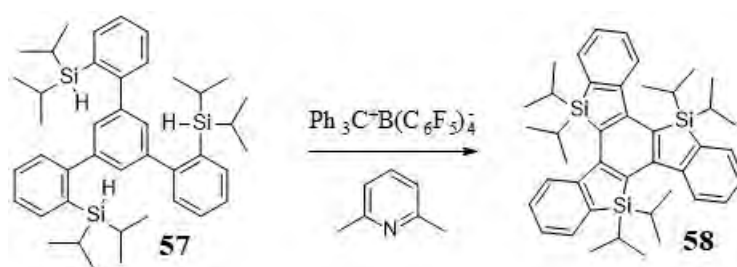
2.2.2. 5,10,15-Trisilatruksen

Uzyskanie cięższego analogu truksenu przez lata nie było możliwe. Głównym powodem są całkowicie odmienne właściwości atomu krzemu, które bezpośrednio przekładają się na zwiększoną energię lub odwrotną polaryzację wiązań chemicznych. Zatem zastosowanie metod syntetycznych znanych z chemii truksenu okazuje się niemożliwe. Silole **56** są głównie otrzymywane w wyniku reakcji dichlorosilanów z odpowiednimi związkami dilitoorganicznymi **54**. Pochodne metaloorganiczne **54** otrzymywane są między innymi w wyniku dimeryzacji podstawionych acetylenów **53** w obecności metalicznego litu^[147] albo pochodnych cyrkonioorganicznych (Schemat 23).^[148]



Schemat 23: Główne metody tworzenia pierścieni silolowych

Dopiero dalszy rozwój metodologii tworzenia pierścienia silolowego, między innymi reakcja Sila Friedla–Craftsa^[149] i katalityczne sililowanie,^[150] umożliwiły realne próby syntezy 5,10,15-trisilatruksenu. W 2017 roku Ogaki *et al.* po raz pierwszy zsyntetyzowali 5,5,10,10,15,15-heksa(prop-2-ylo)-5,10,15-trisilatruksen **58** z wydajnością 30%.^[84] Wykorzystali w tym celu potrójną reakcję Sila Friedla–Craftsa, która doprowadziła do utworzenia trzech pierścieni silolowych (Schemat 24).



Schemat 24: Synteza alkilowej pochodnej 5,10,15-trisilatruksenu

Wprowadzenie trzech atomów krzemu do rdzenia truksenowego nie powoduje zmiany symetrii układu, stąd też dwa pierwsze przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ i $S_0 \rightarrow S_2$, podobnie jak w truksenie, są zabronione. Poziom HOMO ulega nieznacznej stabilizacji, natomiast energia poziomu LUMO (**Diagram 3**), ze względu na oddziaływanie $\sigma^*-\pi^*$ obecne w obrębie pierścienia silolowego, jest znacznie obniżona w porównaniu do truksenu, co skutkuje przesunięciem widm absorpcji i emisji w stronę niższych energii.

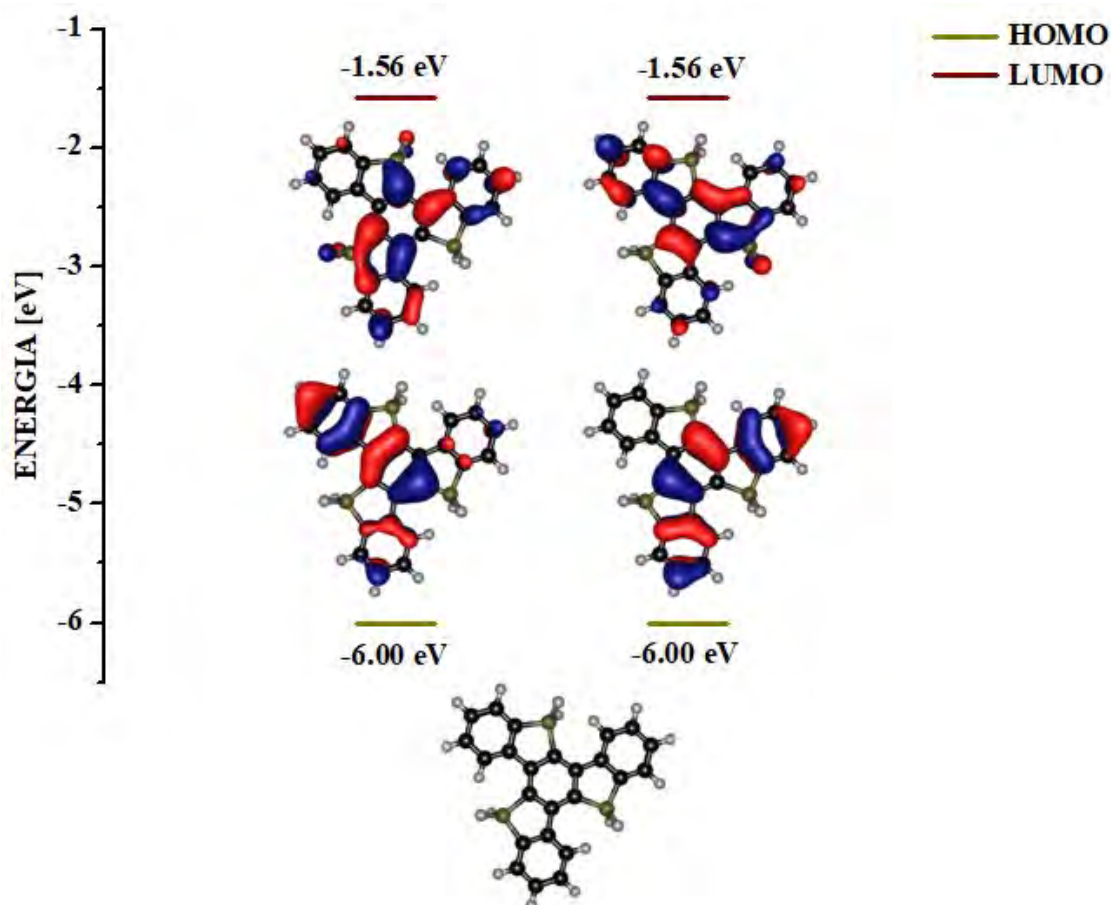
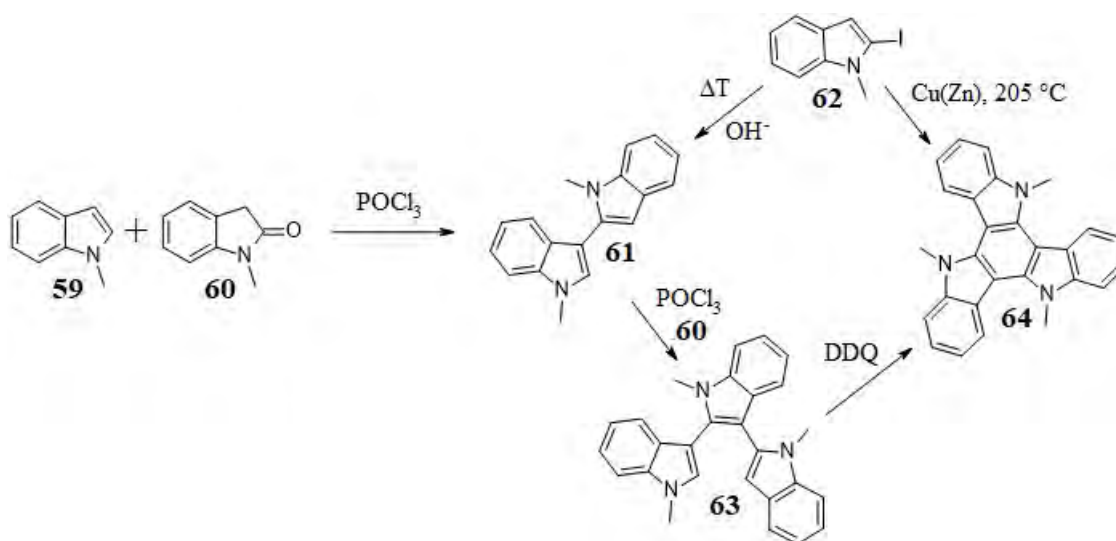


Diagram 3: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego 5, 10, 15-trisilatruksenu

Obecność atomów krzemu praktycznie nie wpływa na wydajność kwantową fluorescencji, jednak zmieniają one właściwości fosforescencyjne. W widmie obecne są dwa intensywne piki, a czas życia fosforescencji jest około czterokrotnie krótszy: $\tau_{\text{phos}} \approx 4$ s. Ze względu na stosunkowo wysoką energię stanu T_1 ($-2,58$ eV) układ ten można zastosować jako sensybilizator niebieskich emiterów fosforescencyjnych. Silole, w porównaniu do ich węglowych analogów, charakteryzują się lepszym przewodnictwem elektronowym,^[151] stąd też pochodne 5,10,15-trisilatruksenu mogą być wykorzystane jako półprzewodniki.

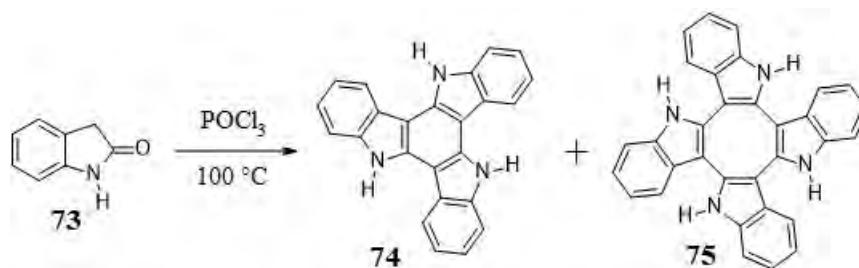
2.2.3. 5,10,15-Triazatruksen

Pochodna metylowa 5,10,15-triazatruksenu **64** po raz pierwszy pojawiła się w pracy Bergmana *et al.* poświęconej kondensacji indolu i 2-oksoindolu (**Schemat 25**).^[152] Związek **64** jest produktem kilkustopniowej syntezy, której pierwszym etapem jest wytworzenie bisindolu **61**, powstającego w wyniku termicznej dimeryzacji 2-jodo-N-metyloindolu **62** lub reakcji Vilsmeiera między indolem **59**, a 2-oksoindolem **60**. Następnie, w wyniku kolejnej reakcji Vilsmeiera między **60** i **61**, powstaje trimer **63**, który w wyniku kationo-rodnikowej cyklizacji jest przekształcany w pochodną 5,10,15-triazatruksenu **64**, z całkowitą wydajnością 30,6%. Dalsze badania nad reaktywnością 2-jodoindolu **62** skutkowały skróceniem ścieżki syntezy do jednego etapu. Zastosowanie aktywowanego brązu miedziowego w temperaturze 205 °C pozwoliło na syntezę **64** z wydajnością 81% (**Schemat 25**).^[153]



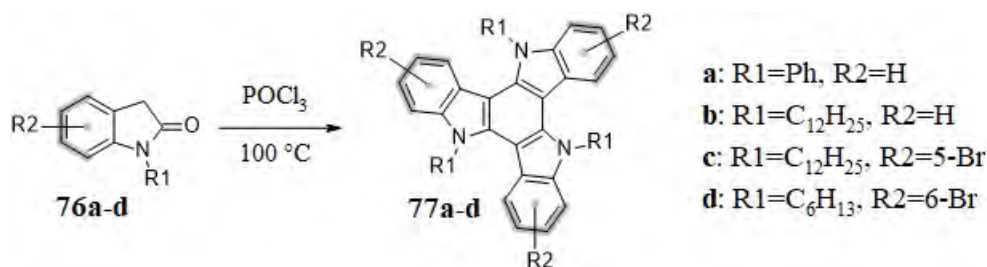
Schemat 25: Metody syntezy metylowej pochodnej 5,10,15-triazatruksenu

Bogate w elektrony pochodne 5,6-dihydroksyindolu **65** i 6-hydroksyindolu **68** poddane działaniu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[154] lub $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[155] ulegają oksydatywnej cyklotrimeryzacji prowadzącej do izomerycznych związków aromatycznych: triazatruksenu (**66**, **69**) i triazaizotruksenu (**67**, **70**) (**Schemat 26**). Trimeryzacja w obecności anionów nadsiarczanowych jest reakcją silnie zależną od pH roztworu, stąd też najlepsze wydajności reakcji (~30%) uzyskiwane są przy pH=1,4. Opisaną przemianę ulegają indole posiadające zarówno grupy alkoksylowe, jak i niezabezpieczone grupy hydroksylowe. Należy także



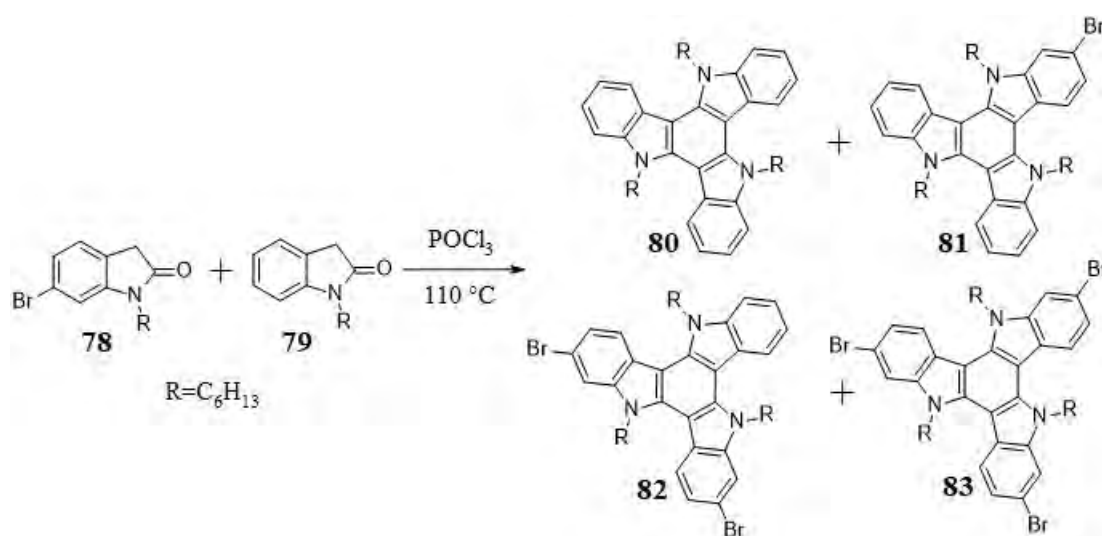
Schemat 27: Kondensacja 2-oksoindolu

Odkrycie to zainicjowało dalszy rozwój tej metody, która obecnie pozwala na przeprowadzenie kondensacji 2-oksoindoli **76**, sfunkcjonalizowanych atomami bromu na pierścieniu benzenowym w pozycjach 5^[158] i 6 lub posiadających podstawniki alkilowe^[159] lub aryłowe^[160] na atomie azotu (Schemat 28).



Schemat 28: Kondensacja 2-oksoindoli

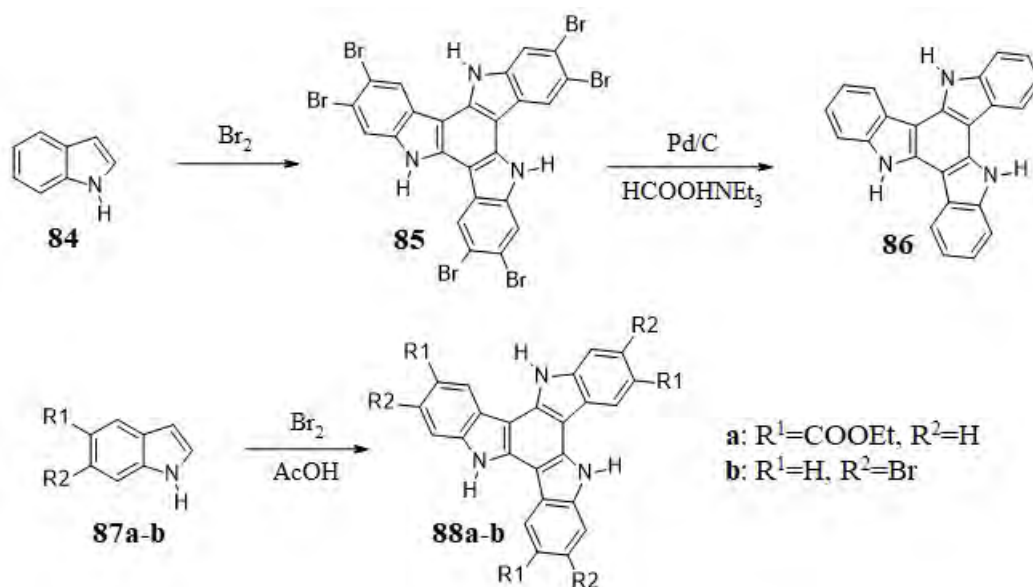
Interesującym przykładem kondensacji w obecności POCl₃, jest krzyżowa reakcja między 6-bromo-2-okso-N-heksyloindolem **78**, a 2-oksoindolem **79**^[159] prowadząca do odpowiedniej monobromopochodnej **81** z wydajnością 18% (Schemat 29).



Schemat 29: Krzyżowa kondensacja 2-oksoindoli

Niska wydajność reakcji jest konsekwencją statystycznej natury tej przemiany, podczas której powstaje zarówno niez bromowany triazatruksen **80** oraz jego dibromo **82** i tribromopochodna **83** (Schemat 29). Zbliżona polarność produktów reakcji utrudnia ich efektywny rozdział chromatograficzny, stąd też wykorzystanie krzyżowej kondensacji w syntezach może okazać się kłopotliwe.

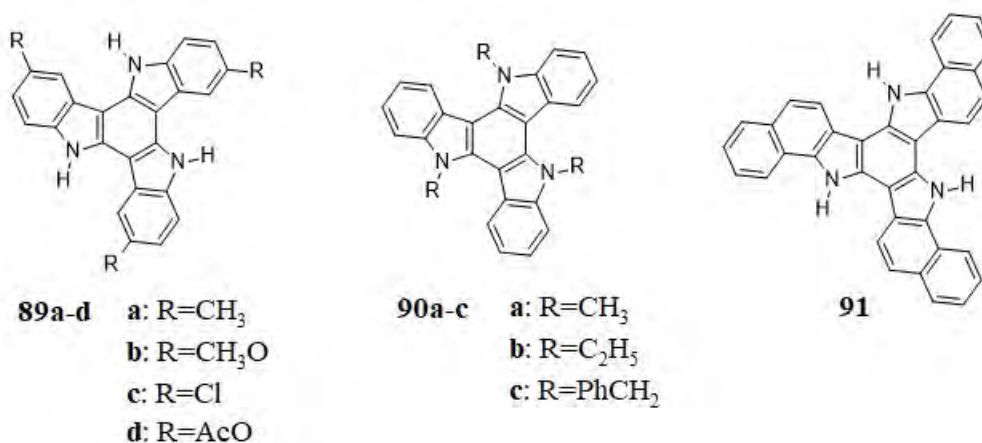
Indol **84** w obecności bromu ulega cyklotrimeryzacji prowadzącej do 5,10,15-triazatruksenu. Ze względu na konieczność użycia nadmiaru bromu oraz dużą aktywność rdzenia triazatruksenowego w reakcjach substytucji elektrofilowej, produktem tej reakcji jest heksabromopochodna **85**,^[161] która poddana debromowaniu w obecności Pd/C i mrówczanu trietyloaminy prowadzi do 5,10,15-triazatruksenu **86** (Schemat 30).^[162] Zastosowanie roztworu bromu w kwasie octowym umożliwia natomiast cyklotrimeryzację niektórych zdezaktywowanych indoli, przy czym dalsze bromowanie rdzenia triazatruksenowego nie następuje. Dla pochodnych formylowych, nitrylowych czy nitrowych indolu nie obserwuje się w tych warunkach powstawania odpowiednich cyklotrimerów.^[163]



Schemat 30: Kondensacja indoli w obecności bromu

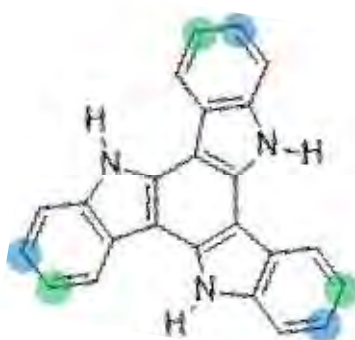
Alternatywą do przedstawionej metody jest trimeryzacja indoli inicjowana N-bromosukcynoimidem.^[164] W wyniku tej reakcji uzyskuje się polibromowane 5,10,15-triazatrukseny, które poddane debromowaniu prowadzą do pochodnych sfunkcjonalizowanych na peryferiach **89**, atomach azotu **90** lub posiadających znacznie rozbudowany układ π -elektronowy **91** (Schemat 31).

5,10,15-Triazatruksen



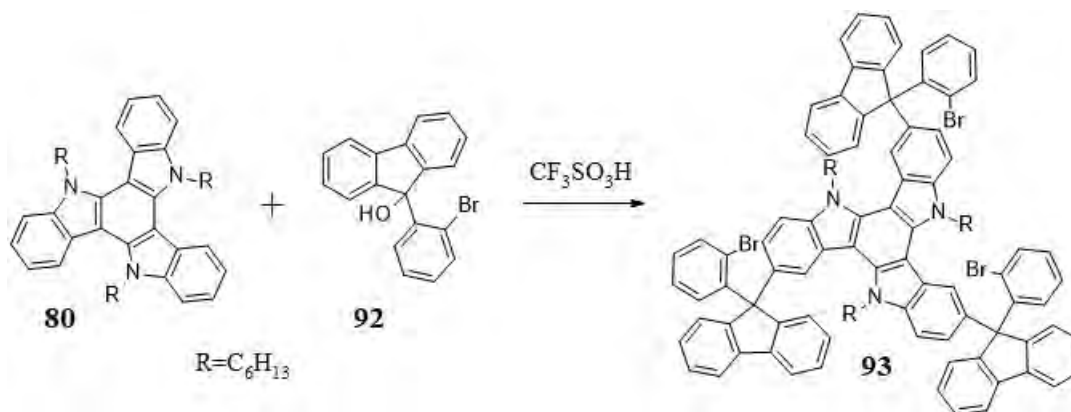
Schemat 31: Produkty kondensacji w obecności NBS

Obecność trzech podjednostek indolowych w cząsteczce 5,10,15-triazatruksenu czyni ten układ podatnym na atak elektrofila. W wyniku substytucji elektrofilowej możliwe jest uzyskanie układów posiadających od jednego aż do sześciu podstawników bezpośrednio przyłączonych do rdzenia truksenowego. Pozycje 5,10,15-triazatruksenu, które ulegają funkcjonalizacji w pierwszej kolejności, są zlokalizowane naprzeciw atomu azotu (3, 8, 13 – zielone punkty). Natomiast w obecności nadmiaru czynnika elektrofilowego substytucja może przebiegać dalej, w pozycjach 2, 7 i 12 (niebieskie punkty) (**Rysunek 4**), prowadząc ostatecznie do heksapodstawionej pochodnej. Ze względów praktycznych reakcje substytucji elektrofilowej 5,10,15-triazatruksenu często stosowane są do uzyskania odpowiednich trójpodstawionych układów.



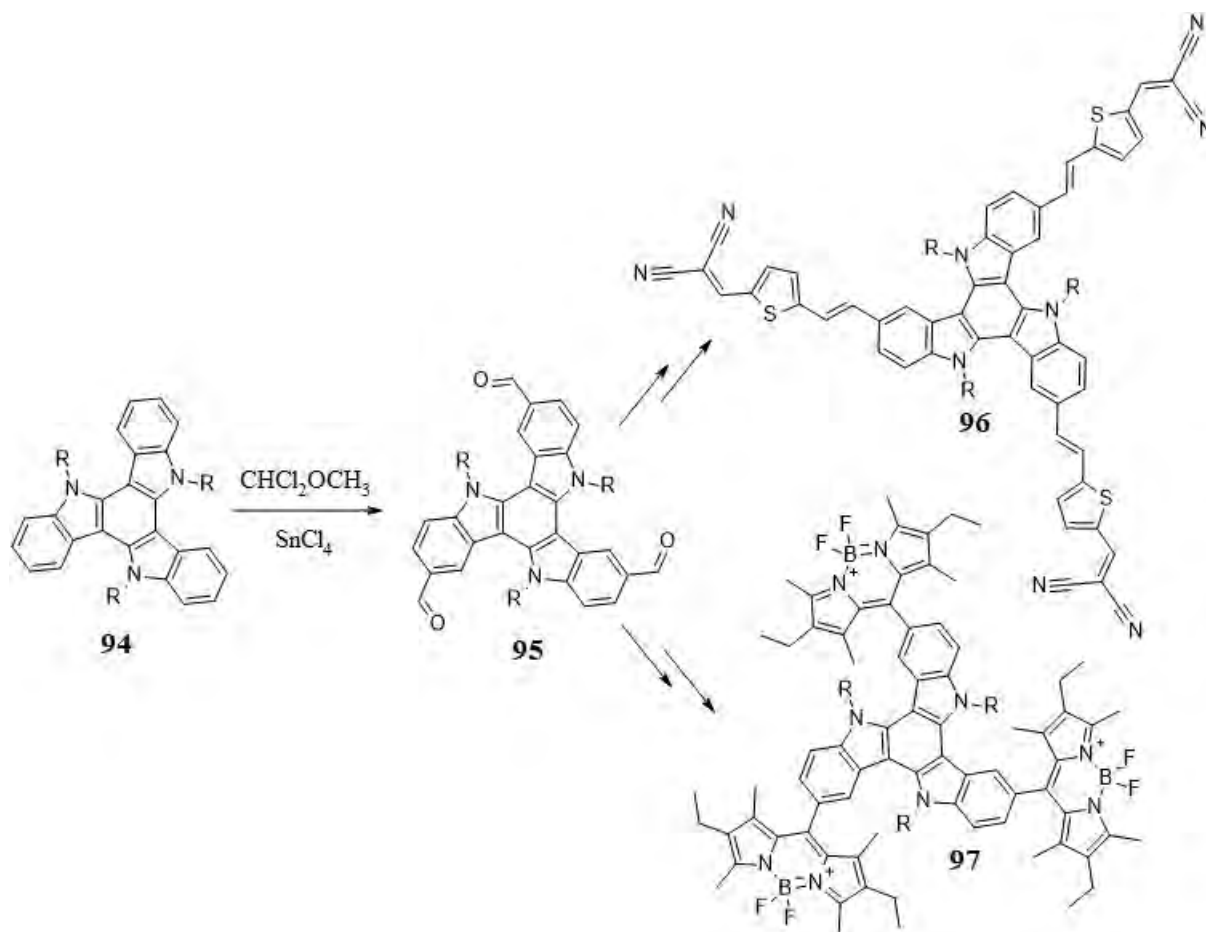
Rysunek 6: Pozycje 5,10,15-triazatruksenu podatne na atak elektrofilowy

5,10,15-Triazatruksen, w wyniku reakcji z trzeciorzędowym alkoholem aromatycznym w obecności CF₃SO₃H, ulega potrójnej substytucji elektrofilowej prowadzącej do bardziej rozbudowanego układu π-elektronowego (**Schemat 32**).^[165]



Schemat 32: Reakcja 5,10,15–triazatruxsenu z alkoholem w obecności mocnego kwasu

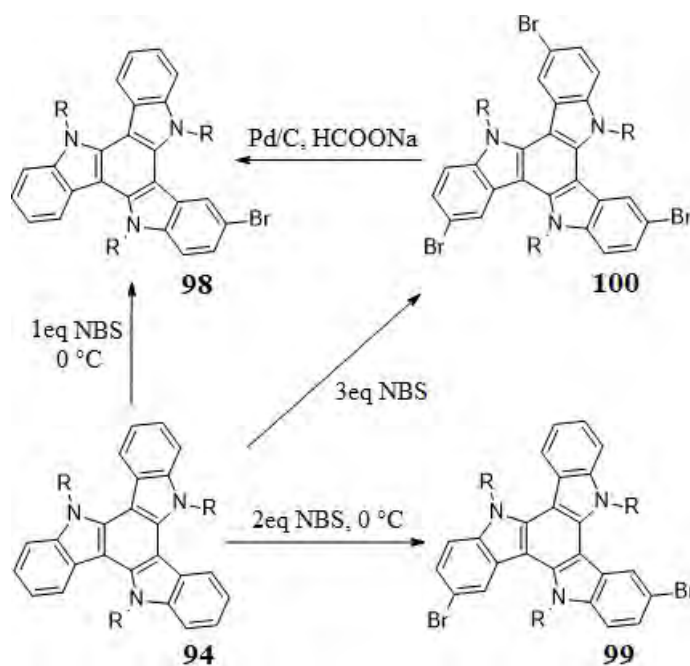
Obecność trzech atomów azotu znacząco wzbogaca 5,10,15–triazatruxsen w elektrony umożliwiając bezpośrednie wprowadzenie grupy aldehydowej. Zastosowanie SnCl_4 oraz $\text{CHCl}_2\text{OCH}_3$ jako prekursora czynnika elektrofilowego, pozwala otrzymać produkt potrójnego formylowania **95** z wydajnością 55%.^[166] Grupa aldehydowa może zostać wykorzystana do dalszej funkcjonalizacji, umożliwiając syntezę układów donorowo–akceptorowych **96** oraz pochodnych BODIPY i 5,10,15–triazatruxsenu **97** (Schemat 33).^[167]



Schemat 33: Synteza triformylowej pochodnej 5,10,15–triazatruxsenu i jej reaktywność

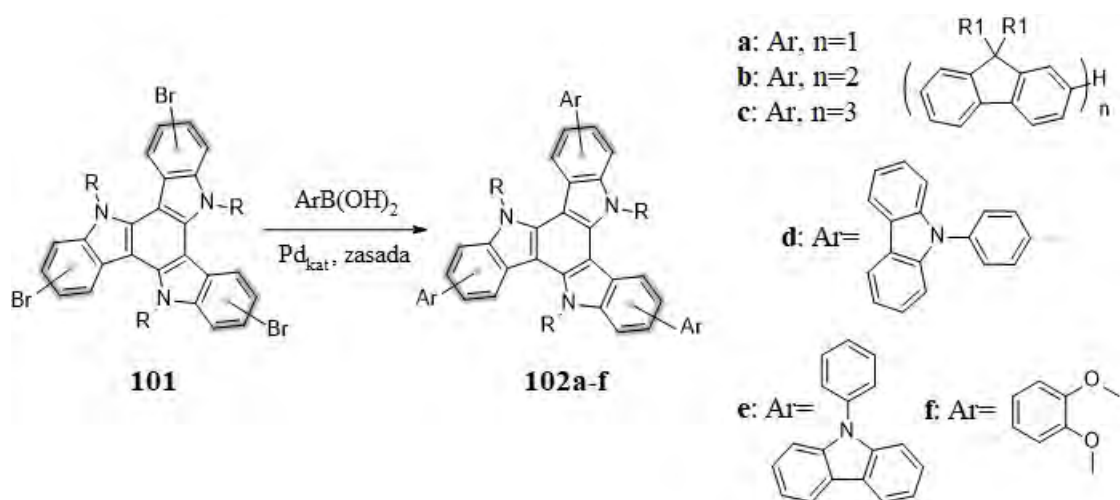
5,10,15-Triazatruksen

Rozwój metod katalitycznych, umożliwiających bezpośrednie łączenie podjednostek aromatycznych, a zwłaszcza chemii palladu, pozwolił na łatwą modyfikację znanych systemów π -elektronowych oraz syntezę nowych materiałów funkcjonalnych. Ze względu na fakt, iż jednym z substratów przemian katalizowanych palladem jest halogenek lub pseudohalogenek aryłu, oczywistym się staje, że główną reakcją substytucji elektrofilowej, jakiej poddawany jest 5,10,15-triazatruksen, jest bezpośrednie bromowanie. W celu uzyskania większej kontroli nad składem mieszaniny poreakcyjnej, poza zastosowaniem odpowiedniej stechiometrii, używanym czynnikiem bromującym jest NBS, a samą reakcję przeprowadza się w obniżonej temperaturze. Daje to możliwość wydzielenia, z całkiem dobrą wydajnością, odpowiedniej mono- (**98**),^[158] di- (**99**)^[168] lub tribromopochodnej (**100**).^[169] Monobromopochodną **98** uzyskuje się także wyniku częściowego debromowania **100** w obecności mrówczanu sodu i palladu (**Schemat 34**).



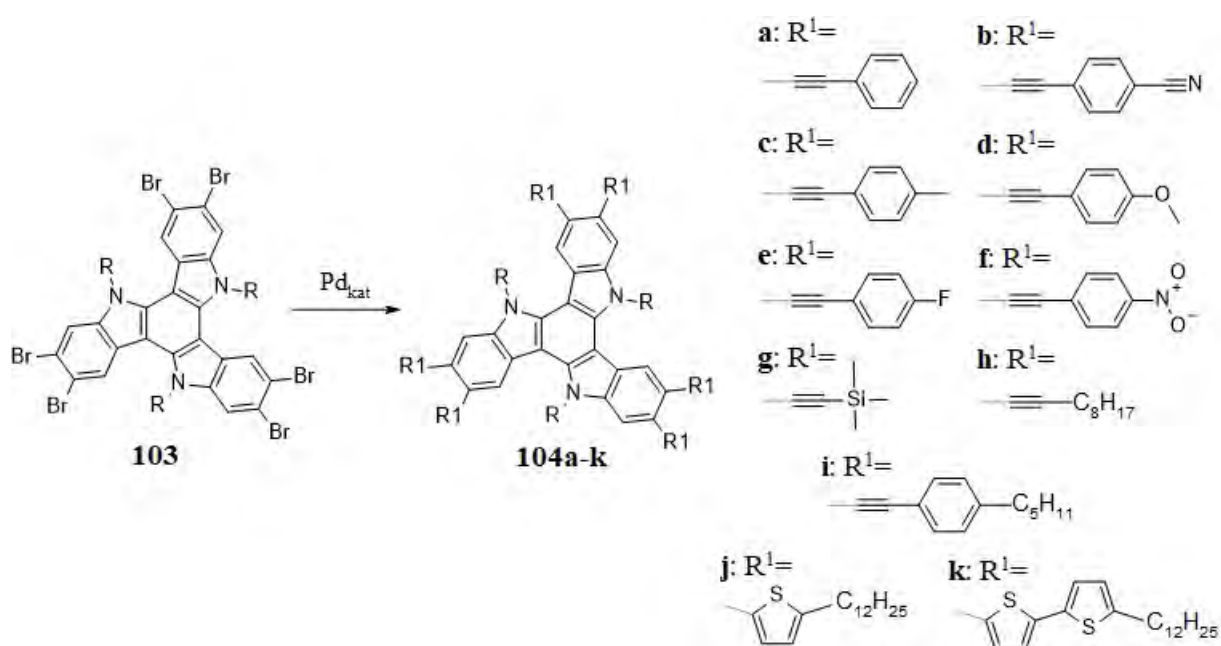
Schemat 34: Bromowanie 5,10,15-triazatruksenu

Bromotriazatrukseny **101** zazwyczaj poddawane są dalszej funkcjonalizacji przy użyciu metod katalitycznych. Najbardziej rozpowszechnioną przemianą wykorzystywaną w chemii triazatruksenu jest reakcja Suzuki. W wyniku sprzęgania bromotriazatruksenów **101** z kwasami boronowymi, będącymi pochodnymi dimetoksybenzenu,^[170] karbazolu,^[171] N-fenylokarbazolu^[172] i oligofluorenów,^[173] uzyskano rozbudowane π -elektronowo, wydajne niebieskie emitery (**Schemat 35**). Wspomniane sprzęganie można także przeprowadzić z zastosowaniem promieniowania mikrofalowego.^[169]



Schemat 35: Pochodne 5,10,15-triazatruksenu uzyskane w wyniku reakcji Suzuki

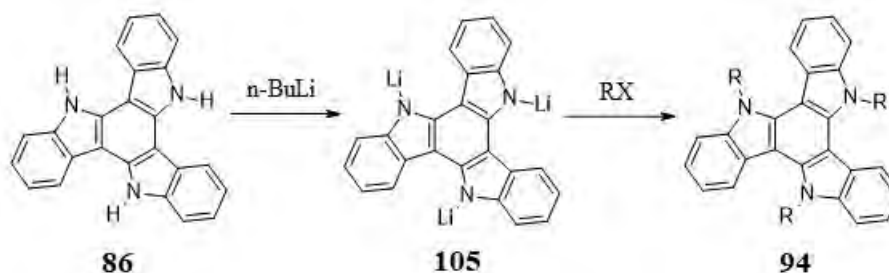
Bromopochodne triazatruksenu, dzięki wykorzystaniu katalitycznego boronowania^[174] ulegają konwersji do odpowiednich pochodnych boronowych. W celu uzyskania związków o pożądanych właściwościach spektroskopowych lub elektrycznych, rozbudowę systemu π -elektronowego można także przeprowadzić stosując alternatywne metody, jak reakcję Sonogashiry z monopodstawionymi alkilo^[175] i aryloacetylenami,^[176] czy wspomaganą mikrofalami sprzężenie Stille'a z cynowymi pochodnymi alkiłtiofenu i alkiłbistiofenu (Schemat 36).^[177]



Schemat 36: Pochodne 5,10,15-triazatruksenu uzyskane w wyniku reakcji Sonogashiry lub Stille'a

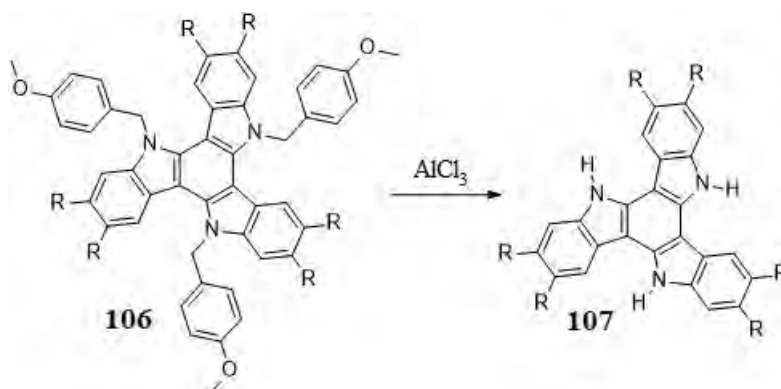
5,10,15-Triazatruksen

Bardzo ważną reakcją, jakiej ulega 5,10,15-triazatruksen **86**, jest N-alkilowanie w warunkach zasadowych, znane z chemii pirolu, indolu czy karbazolu, z którymi to układami jest on strukturalnie powiązany. Przemiana ta jest kluczowa w chemii triazatruksenu, ponieważ nie tylko umożliwia zabezpieczenie reaktywnych pozycji, ale także często wpływa na zwiększenie rozpuszczalności, ułatwiając dalszą funkcjonalizację. Jako czynniki jonizujące wykorzystuje się mocne zasady, takie jak KOH^[178], NaH^[175] czy n-butylolit (**Schemat 37**).^[176] N-alkilowanie można także przeprowadzić w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego stosując wodorosiarczan(VI) tetrabutylamoniowy jako katalizator.^[176] Powstający w wyniku jonizacji potrójny anion **105** jest niezwykle łatwo utleniany tlenem z powietrza – zmiana barwy roztworu na szafirową. Z tego względu deprotonowanie przeprowadzane jest w warunkach ściśle beztlenowych, w atmosferze argonu.



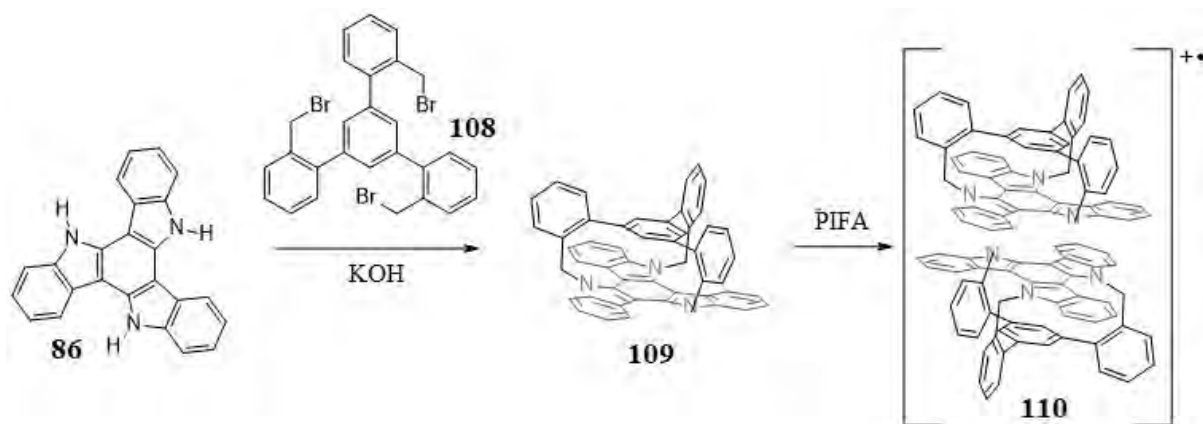
Schemat 37: N-alkilowanie 5,10,15-triazatruksenu

Odczynnikami alkilującymi są różnego rodzaju chlorki, bromki czy jodki, począwszy od jodometanu czy bromoetanu, przez proste halogenki benzytowe, aż do pochodnych antracenu czy chinoliny.^[179] Atrakcyjność stosowania ugrupowań benzytowych jako grup zabezpieczających wynika bezpośrednio z możliwości odblokowania ówczynie sfunkcjonalizowanych atomów azotu (**Schemat 38**).^[175]



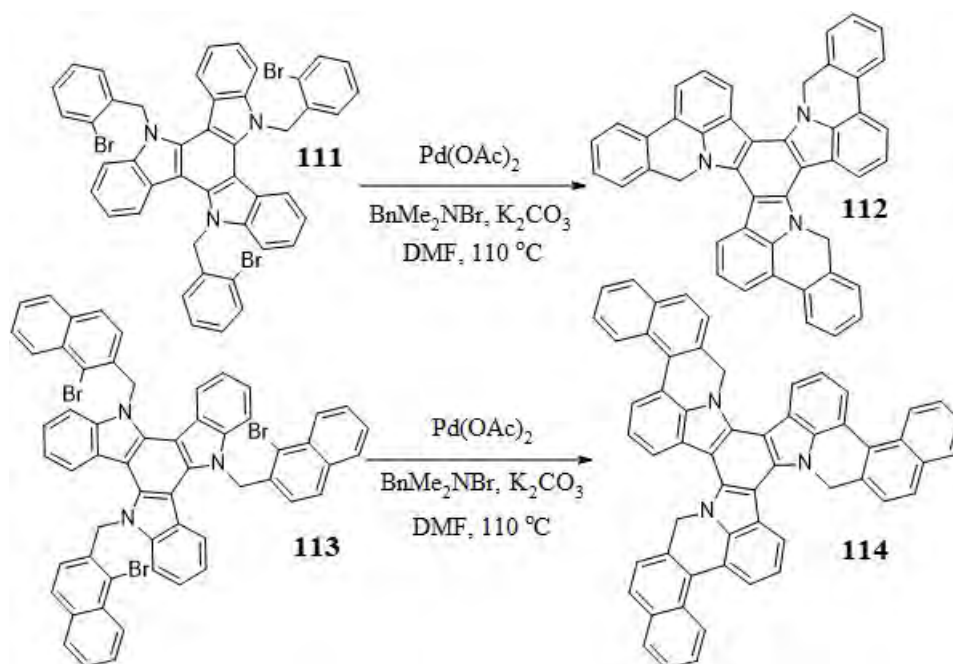
Schemat 38: Debenzylowanie pochodnych 5,10,15-triazatruksenu

Ciekawym przykładem wykorzystania N-alkilowania 5,10,15-triazatruksenu jest reakcja z potrójnym bromkiem benzylovym **108**, której produktem jest naprężony cyklofan **109**. W wyniku utleniania w obecności PIFA tworzy on stabilny kationorodnik **110** zlokalizowany na dwóch π -stackujących ze sobą podjednostkach triazatruksenowych (Schemat 39).^[178]



Schemat 39: Synteza cyklofanu i stabilnego kationorodnika

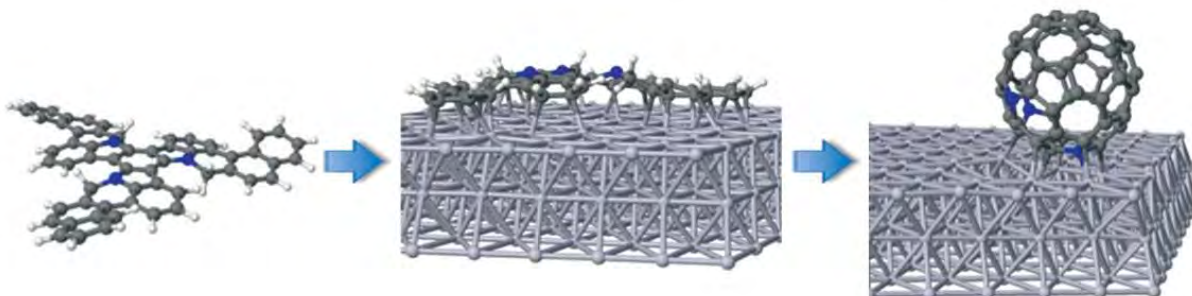
N-alkilowanie można wykorzystać nie tylko do zabezpieczenia atomów azotu lub zwiększenia rozpuszczalności substancji, ale także do rozbudowy układu aromatycznego. Związki **111** i **113**, w wyniku katalizowanego palladem wewnątrzcząsteczkowego arylowania przekształcane są w skondensowane systemy π -elektronowe **112** i **114** (Schemat 40).^[162]



Schemat 40: Synteza rozbudowanych π -elektronowo 5,10,15-triazatruksenów

5,10,15-Triazatruksen

Natomiast związek **114** wykorzystano w syntezie triazafullerenu. Węglowodór **114** zaadsorbowany na powierzchni platyny w temperaturze 750°C ulega stopniowej cyklodehydrogenacji z wytworzeniem sferycznej molekuly $C_{57}N_3$ (**Rysunek 7**).^[180]



Rysunek 7: Etapy powstawania triazafullerenu – $C_{57}N_3$

W 5,10,15-triazatruksenie, podobnie jak we wcześniej omawianych truksenach, dwa pierwsze przejścia elektronowe są zabronione ze względu na symetrię cząsteczki (C_{3h}), co jest jedną z przyczyn niskiej wydajności kwantowej fluorescencji (QY=3%).^[181]

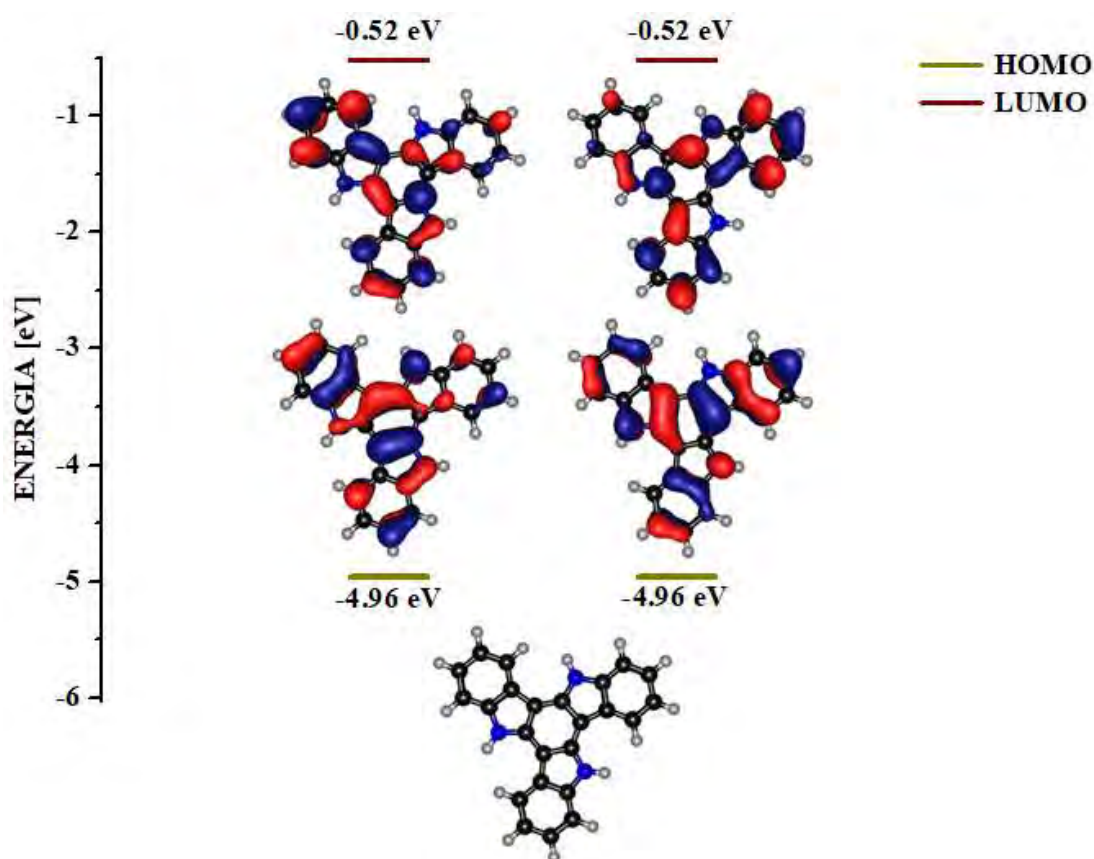
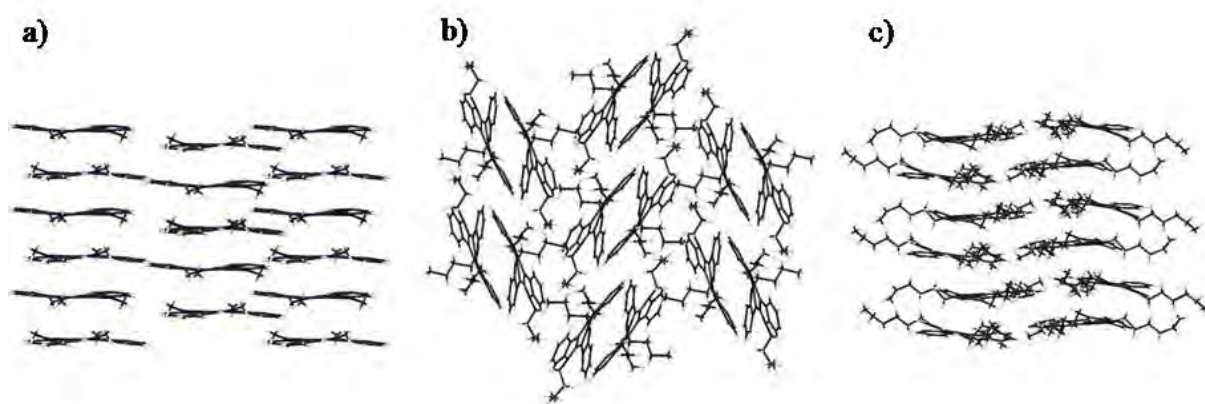


Diagram 4: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego 5,10,15-triazatruksenu

Obecność trzech atomów azotu w cząsteczce 5,10,15-triazatruksenu powoduje znaczną destabilizację poziomów HOMO i LUMO (**Diagram 4**), skutkiem czego jest wyraźne przesunięcie batochromowe widm absorpcji i emisji. Kolejną konsekwencją podwyższenia energii poziomu HOMO jest charakterystyczne dla tych układów dobre przewodnictwo dziurowe. Emisyjne badania niskotemperaturowe wskazują że stan T_1 5,10,15-triazatruksenu jest znacznie bardziej populowany, w przeciwieństwie do truksenu i 5,10,15-trisilatruksenu. Efektywniejsze przejście międzysystemowe $S_1 \rightarrow T_1$ jest zatem kolejnym czynnikiem obniżającym wydajność kwantową fluorescencji. W widmie fosforescencji możemy zaobserwować charakterystyczny pik przy 472 nm odpowiadający obecnemu, także w cząsteczce truksenu silnemu sprzężeniu stanów oscylacyjnych między stanami T_1 i S_0 .

Funkcjonalizacja rdzenia 5,10,15-triazatruksenu podstawnikami alkilowymi na atomach azotu nieznacznie wpływa na właściwości spektroskopowe oraz elektrochemiczne w roztworze, powoduje jednak wyraźne zmiany strukturalne w ciele stałym. Obecność podstawnika alkilowego indukuje odkształcenie rdzenia 5,10,15-triazatruksenowego od planarności,^[182] zwiększając odległości międzycząsteczkowe, co ogranicza efektywne oddziaływania π -stackingowe. Wynikiem dalszego wzrostu długości łańcucha alkilowego obserwuje się efekt odwrotny. Rosnący udział oddziaływań między łańcuchami alkilowymi, a gęstością elektronową układu aromatycznego ($C-H - \pi$) powoduje stabilizację kolumnowego ułożenia molekuł (**Rysunek 8**).^[183] Interesującym przykładem obrazującym wzrost agregacji w miarę wydłużania podstawnika alkilowego, będącym jednocześnie bezpośrednim dowodem, jest zwiększenie generowania fotoprądu w wyniku samoorganizacji pochodnej tri(n-oktylowej), o cztery rzędy wielkości,^[184] w porównaniu do pochodnych posiadających krótsze łańcuchy alkilowe.



Rysunek 8: Struktury krystalograficzne pochodnych 5,10,15-triazatruksenu;
a) 5,10,15-trimetylo, b) 5,10,15-tri(n-butyl), c) 5,10,15-tri(n-heksyl)

5,10,15-Triazatruksen

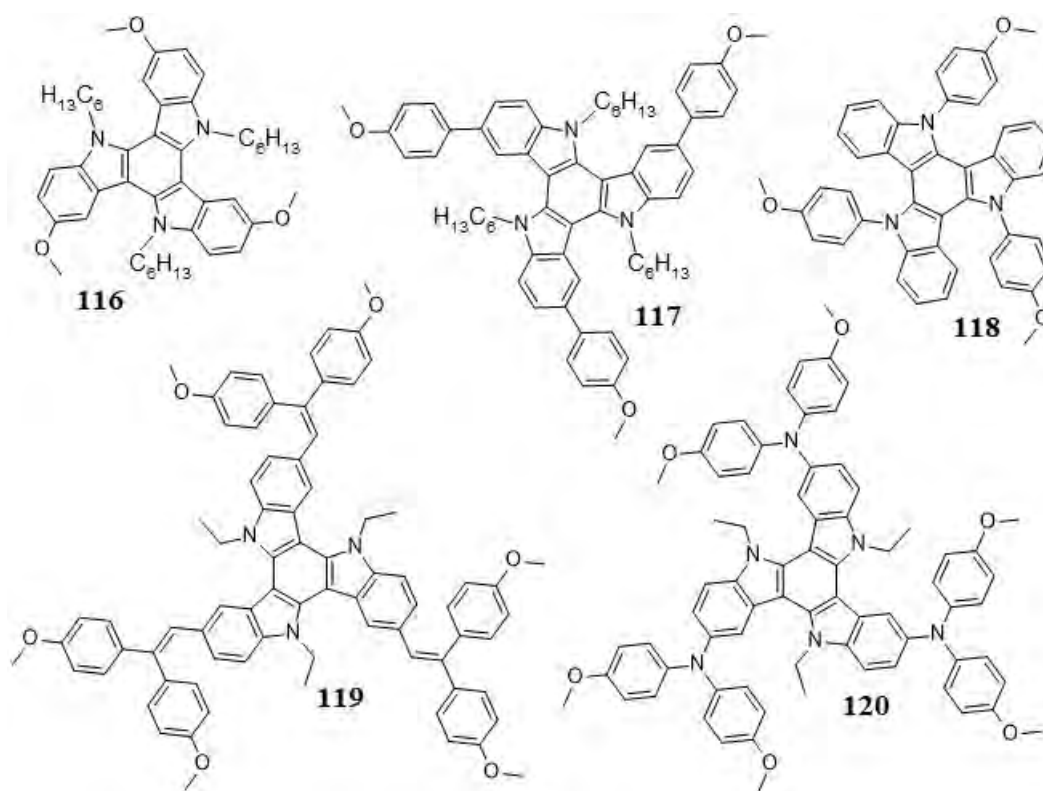
Natomiast wprowadzenie rozgałęzionego podstawnika węglowodorowego powoduje wzrost rozpuszczalności substancji, jednak znacznie ogranicza oddziaływania π -stackingowe, co skutkuje spadkiem przewodnictwa dziurowego o dwa rzędy wielkości.^[185] Funkcjonalizacja atomów azotu długimi podstawnikami alkilowymi jednak nie zawsze prowadzi do zmniejszenia odległości między rdzeniami 5,10,15-triazatruksenu. Jeżeli układ jest już sfunkcjonalizowany peryferyjnie (**115**) obserwuje się efekt przeciwny – wraz ze skracaniem długości łańcucha alkilowego zmniejszają się odległości międzycząsteczkowe zwiększając tym samym przewodnictwo (**Rysunek 9**).^[186]



Rysunek 9: Wzrost przewodnictwa pochodnych 5,10,15-triazatruksenu

Tendencja 5,10,15-triazatruksenu i jego pochodnych do samoorganizacji^[187] została wykorzystywana podczas projektowania nowych materiałów półprzewodnikowych użytych w prototypowych cienkowarstwowych organicznych tranzystorach (OTFT)^[188] lub organicznych ogniwach fotowoltaicznych (OPV). W przypadku ogniw słonecznych zastosowanie 5,10,15-triazatruksenu, albo jego trimetylowej pochodnej **64** warstwach przewodzących dziury, powoduje wzrost wydajności o 26%, w porównaniu do urządzeń wzorcowych.^[189] Pożądane właściwości pochodnych 5,10,15-triazatruksenu wynikają bezpośrednio z jego struktury elektronowej. Stosunkowo niska energia poziomu HOMO około -5,2 eV, pozwala na efektywne przewodnictwo dziurowe,^[190] natomiast zbyt wysoka energia poziomu LUMO, około -2,0 eV, ogranicza przewodnictwo elektronowe.^[191] Pochodne sfunkcjonalizowane m.in. ugrupowaniami fenyłowymi^[192] czy też benzyłowymi^[193] mogą być wykorzystane jako tanie materiały półprzewodnikowe w ogniwach fotowoltaicznych, powstałych zarówno przy użyciu metod wykorzystujących przetwarzanie z roztworu, np. spin-coating, lub poprzez sublimację. Właściwości półprzewodnikowe

5,10,15-triazatruksenu można modulować poprzez zwiększenie stopnia zagregowania układu w wyniku funkcjonalizacji obszarów peryferyjnych aryloacetylenami^[176] lub rozbudowanymi węglowodorami aromatycznymi, takimi jak piren,^[194] trifenylen^[170] czy diazatrifenylen.^[195] Alternatywną metodą jest zwiększenie właściwości donorowych poprzez wprowadzenie ugrupowań alkoksyłowych **116**^[196] albo alkoksylaryłowych (**117**, **118**) (Schemat 41).^{[197][198]} Urządzenia na bazie sfunkcjonalizowanych w ten sposób układów mogą osiągać wydajności generowania fotoprądu rzędu 18,8%.^[199]



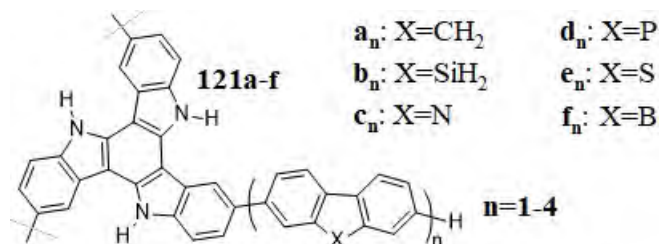
Schemat 41: Pochodne 5,10,15-triazatruksenu wykazujące przewodnictwo dziurowe

Zastosowanie pochodnych 5,10,15-triazatruksenu w ogniwach fotowoltaicznych nie ogranicza się tylko do wykorzystania ich przewodnictwa dziurowego. Połączenie podjednostek BODIPY z rdzeniem truksenowym skutkuje uzyskaniem niebieskich barwników o molowym współczynniku absorpcji rzędu $10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, z tego też względu układy te mogą służyć jako substancje efektywnie absorbujące światło z zakresu widzialnego.^[158] Wprowadzenie podjednostek akceptorowych takich jak nityryl,^[200] rodanina,^[201] pochodne porfiryny^[202] albo benzotiadiazolu^[203] skutkuje nie tylko zwiększeniem absorpcji światła widzialnego, ale także zwiększa przewodnictwo elektronowe pozwalając na bardziej zbalansowany przepływ ładunków wewnątrz urządzenia.

5,10,15-Triazatruksen

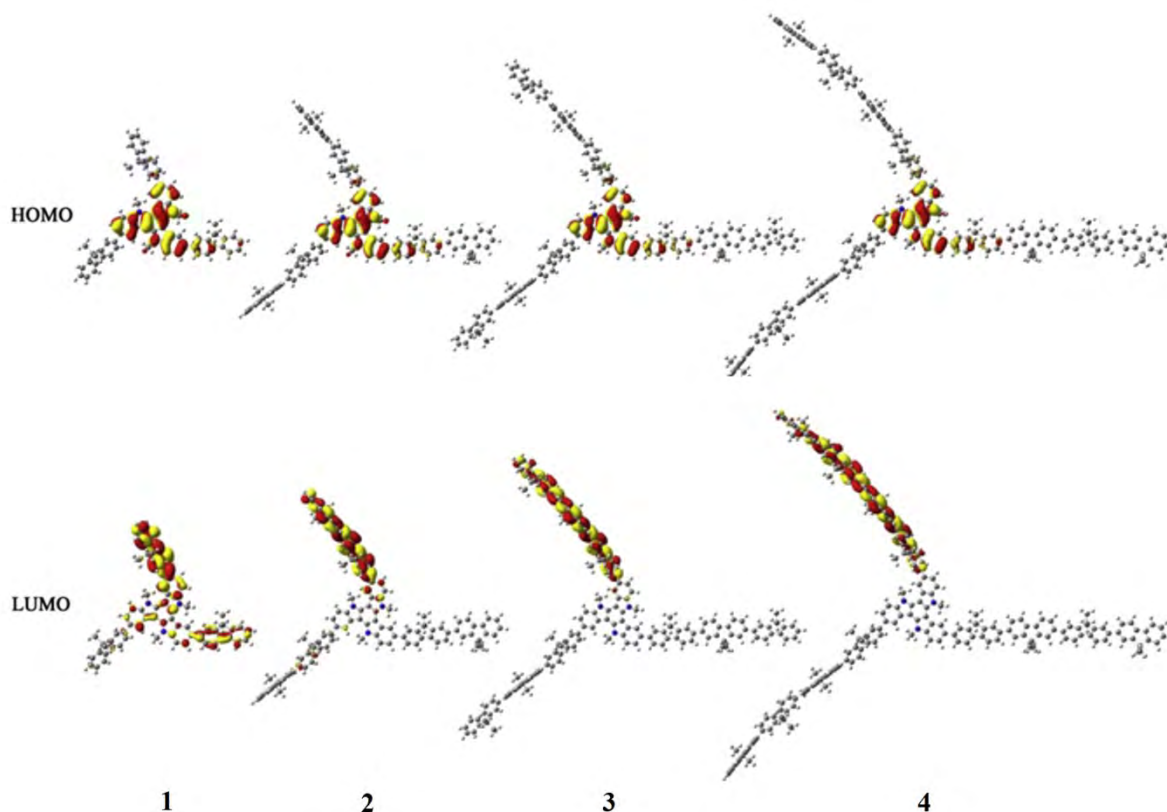
Ze względu na zakres emisji, znajdujący się na granicy światła niebieskiego i ultrafioletu, 5,10,15-triazatruksen posłużył jako rdzeń nowych stabilnych niebieskich emiterów. W tym celu przeprowadzono funkcjonalizację obszarów peryferyjnych wprowadzając różne podjednostki oligoarylowe. Niezależnie od wprowadzonego układu aromatycznego, uzyskane substancje charakteryzują się emisją znacznie przesuniętą w stronę niższych energii w porównaniu do związku macierzystego. Funkcjonalizacja 5,10,15-triazatruksenu podjednostkami oligotiofenowymi skutkuje uzyskaniem niebieskich emiterów^[177] charakteryzujących się dobrym przewodnictwem dziurowym.^[204] Wprowadzenie ugrupowań oligofluorenowych powoduje wzrost wydajności kwantowej fluorescencji do 88% w roztworze.^[173] Oligofluorenowe pochodne 5,10,15-triazatruksenu wykazują także solwatochromizm,^[169] a ich właściwości spektroskopowe praktycznie nie zależą od liczby podjednostek oligofluorenowych przyłączonych do rdzenia.^[205] Funkcjonalizacja rdzenia triazatruksenowego pochodnymi karbazolu wywiera podobne skutki na właściwości spektroskopowe jak podstawienie oligofluorenami. Wspomniane substancje charakteryzują się niebieską emisją,^[171] wydajnością kwantową fluorescencji rzędu ~70%^[172] oraz zwiększoną stabilnością termiczną, w porównaniu do fluorenowych odpowiedników.^[206]

Spadek energii emisji związany ze wzrostem długości ugrupowań oligoarylowych został zbadany na gruncie teoretycznym przez Zhanga *et al.* (**Schemat 42**).^[207] Obliczenia dotyczyły układów posiadających od 1 do 4 podjednostek oligoheterofluorenowych **121**.



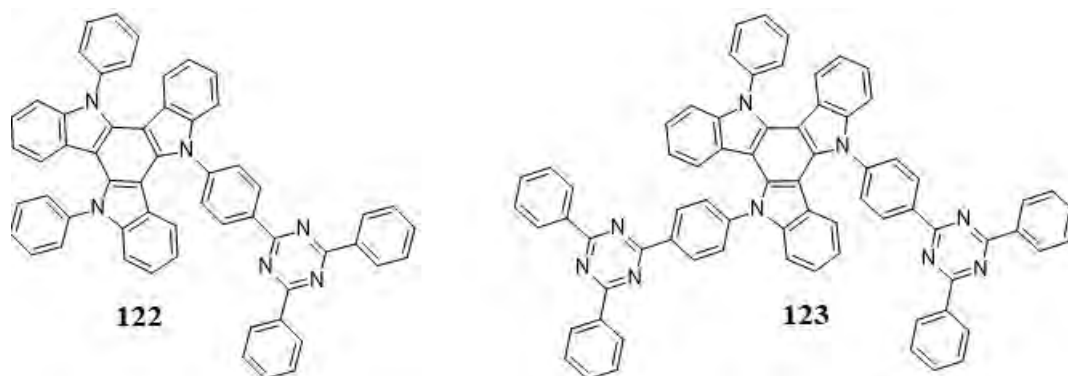
Schemat 42: Tri(oligoheterofluorenowe) pochodne 5,10,15-triazatruksenu

Niezależnie od wprowadzonego heteroatomu gęstość elektronowa poziomu HOMO jest zlokalizowana głównie na rdzeniu triazatruksenowym, a jego energia praktycznie nie ulega zmianie w miarę wydłużania podstawnika. Wydłużenie łańcucha oligoarylowego powoduje obniżenie energii poziomu LUMO, z jednoczesnym przesunięciem gęstości elektronowej z rdzenia truksenowego na podstawnik peryferyjny. Separacja poziomów HOMO i LUMO jest wytłumaczeniem solwatochromizmu obserwowanego w oligofluorenowych pochodnych 5,10,15-triazatruksenu (**Rysunek 10**).



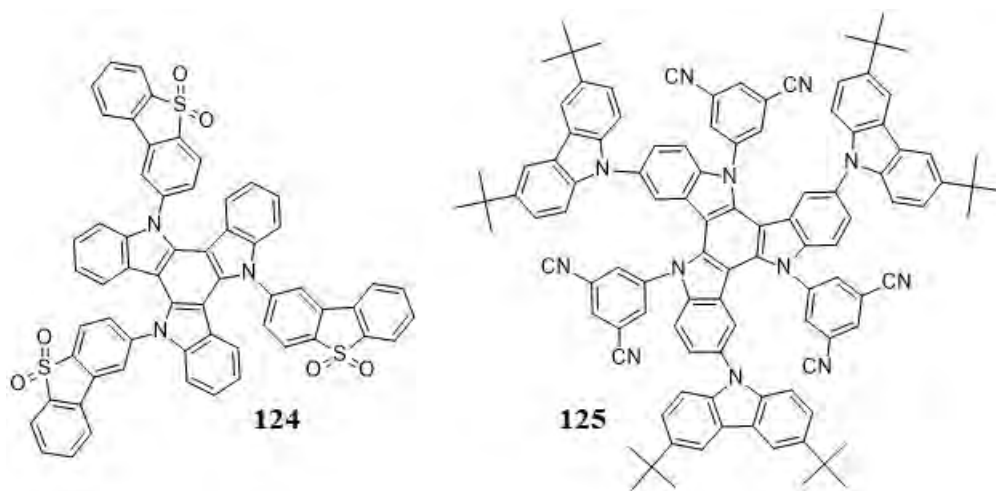
Rysunek 10: Rozkład gęstości elektronicznej poziomów HOMO i LUMO oligofluorenowych pochodnych 5,10,15-triazatruksenu (n=1, 2, 3, 4)

5,10,15-Triazatruksen, ze względu na swoje właściwości donorowe, został wykorzystany do stworzenia układów donorowo–akceptorowych wykazujących zjawisko opóźnionej termicznie aktywowanej fluorescencji – TADF – mogących znaleźć zastosowanie jako materiały emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Cechą wspólną tej klasy związków jest występowanie solwatochromizmu, który jest konsekwencją separacji gęstości elektronicznej znajdującej się na poziomach HOMO i LUMO. Obecność podjednostek triazynowych w systemach **122** i **123** skutkuje przesunięciem emisji w stronę niższych energii, z zakresu niebieskiego na zielony (**Schemat 43**).^[208] Co ciekawe, właściwości spektroskopowe tych związków praktycznie nie zależą od liczby układów akceptorowych bezpośrednio połączonych z donorowym rdzeniem triazatruksenowym. Układy te charakteryzują się wysoką wydajnością kwantową fotoluminescencji, rzędu 87%, oraz różnicą energii między wzbudzonymi stanami singletowym i trypletowym równą 0,023 eV. Zielone diody elektroluminescencyjne zawierające te substancje w warstwie emisyjnej, charakteryzują się zewnętrzną wydajnością kwantową rzędu 31,4%.



Schemat 43: Triazynowe układy donorowo–akceptorowe

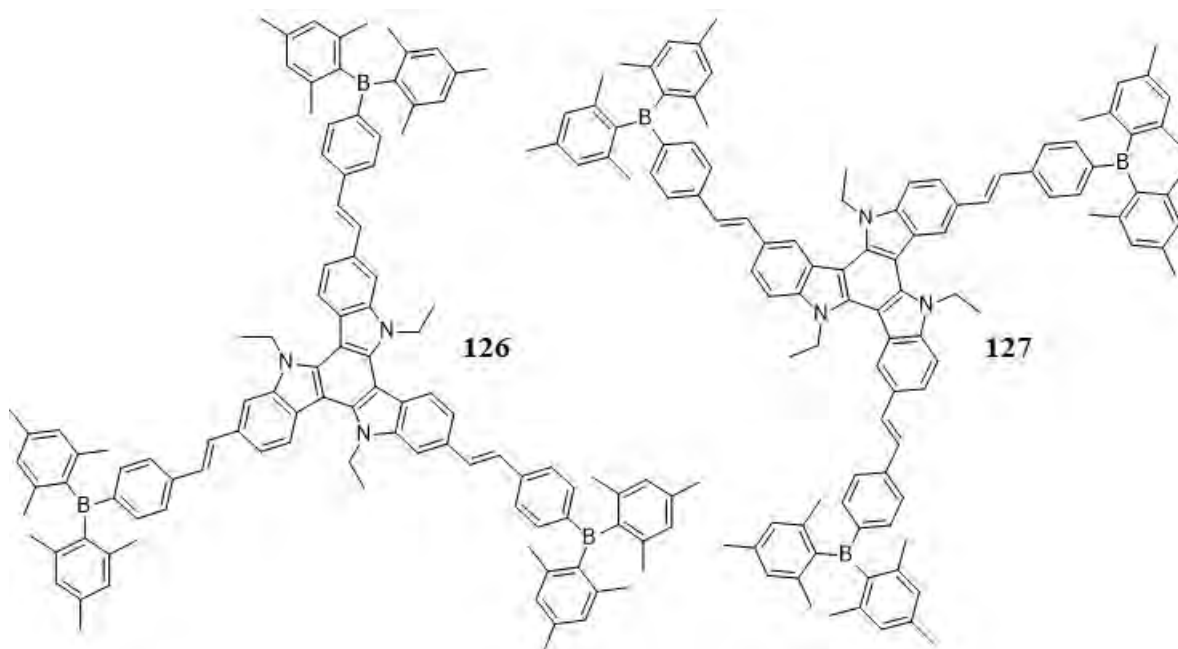
Przyłączenie sulfonu dibenzo[b,d]tiofenowego do 5,10,15-triazatruksenu skutkuje otrzymaniem układu **124** (Schemat 44), o bardzo interesującej charakterystyce spektroskopowej. Czas zaniku opóźnionej fluorescencji, zazwyczaj będący rzędu >1000 ns, zostaje skrócony około dziesięciokrotnie do wartości 103,9 ns.^[209] Wynik ten jest bezpośrednią konsekwencją występowania około 30 różnych sprzężeń między stanami oscylacyjnymi wzbudzonych poziomów S_1 i T_1 . Bardzo szybka konwersja $T_1 \rightarrow S_1$ powoduje nieznaczne straty energii, dzięki czemu wydajność kwantowa fotoluminescencji jest bliska 100%.



Schemat 44: Układy donorowo–akceptorowe

Zwiększenie właściwości donorowych rdzenia 5,10,15-triazatruksenowego poprzez sfunkcjonalizowanie peryferyjnych pierścieni benzenowych pochodnymi karbazolu w związku **125**, powoduje znaczne przesunięcie emisji układu donorowo–akceptorowego, aż do zakresu światła czerwonego (Schemat 44).^[210]

Układy donorowo–akceptorowe mogą zostać wykorzystane nie tylko jako warstwy emisyjne, charakteryzujące się opóźnioną termicznie aktywowaną fluorescencją, ale także jako substancje posiadające nieliniowe właściwości optyczne. W tym celu zbadano systemy posiadające jako podjednostkę akceptorową malonodinitryl,^[166] benzotiazol i benzonitryl^[211] Związki te wykazywały zwiększoną zdolność do absorpcji dwufotonowej, będącej bezpośrednią konsekwencją, między innymi bardzo dobrej separacji ładunków w stanie wzbudzonym. Okazuje się, że wartość przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową pochodnych 5,10,15–triazatruksenu zależy także od miejsca przyłączenia podjednostki akceptorowej. Wprowadzenie układu trifenyloboranowego w pozycje 2, 7, 12 (**126**) powoduje wzrost przekroju czynnego w porównaniu do związku posiadającego podstawniki akceptorowe w pozycjach 3, 8, 13 (**127**) (Schemat 45).^[212]



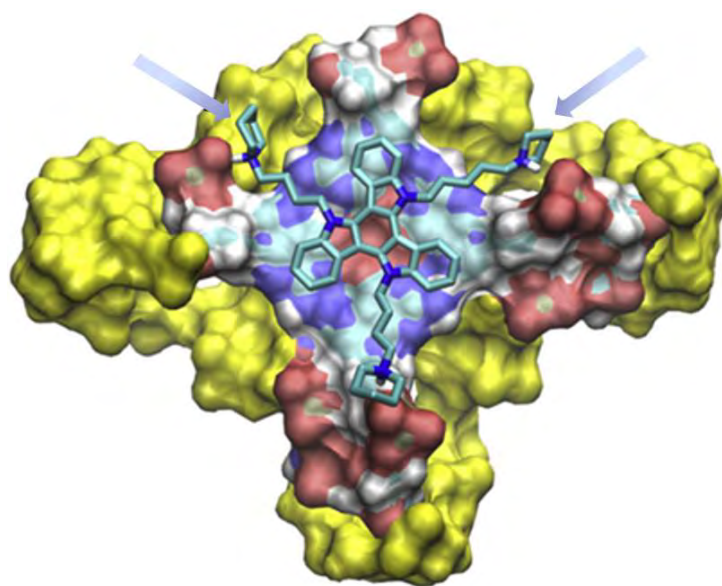
Schemat 45: Izomeryczne układy donorowo–akceptorowe

Pochodne 5,10,15–triazatruksenu posłużyły także do stworzenia układów makromolekularnych takich jak COFy czy polimery. COFy wytworzone na bazie 5,10,15–triazatruksenu mogą zostać wykorzystane jako materiały kondensatorowe.^[213] Niektóre z nich natomiast wykazują dużą selektywność adsorpcji dwutlenku węgla w porównaniu do azotu.^[214] Co więcej, substancje te, wchodząc w interakcje z parami związków bogatych w elektrony, wzmacniają fluorescencję, a oddziałując z układami zubożonymi elektronowo powodują jej wygaszenie. Ta ostatnia właściwość była inspiracją do stworzenia niskocząsteczkowych pochodnych fluorenowych i karbazolowych^[215]

5,10,15-Triazatruksen

oraz polimerów,^[216] mających za zadanie detekcję par związków wybuchowych. Odpowiednie sfunkcjonalizowanie obszarów peryferyjnych 5,10,15-triazatruksenu pozwala także na bezpośrednią detekcję chlorowodoru^[217] czy par hydrazyny.^[218] 5,10,15-Triazatruksen, ze względu na swoje właściwości półprzewodnikowe, został wykorzystany w syntezie nowych, stabilnych termicznie,^[219] polimerycznych przewodników dziurowych^[220] na potrzeby elastycznej elektroniki.^[221]

5,10,15-Triazatruksen znalazł także zastosowanie w badaniach biochemicznych. W wyniku funkcjonalizacji obszarów peryferyjnych mannozą^[222] lub laktozą^[223] uzyskuje się substancje wykazujące wysokie powinowactwo do konkanawaliny A. Oddziaływanie 5,10,15-triazatruksenu z białkiem powoduje wzrost intensywności fluorescencji, umożliwiając ilościowe oznaczenie substancji biologicznie czynnej w badanej próbce. 5,10,15-Triazatruksen podstawiony na atomach azotu łańcuchami alkilopiperydynowymi^[156] wykazuje w zależności od pH właściwości zarówno hydrofobowe jak i hydrofilowe, czyniąc go rozpuszczalnym w wodzie.^[224] Substancje te posiadają także ogromne powinowactwo i selektywność do G-kwadrupleksów DNA, co może posłużyć do opracowania nowej generacji leków przeciwnowotworowych.^[225] Badania teoretyczne wskazują, że specyficzne wiązanie tego typu pochodnych 5,10,15-triazatruksenu do G-kwadrupleksów to wynik występowania dwóch efektów (**Rysunek 11**). Pierwszym z nich jest tworzenie wiązań wodorowych między peryferyjnymi grupami piperydynowymi i resztami fosforanowymi polinukleotydu. Natomiast drugim efektem jest oddziaływanie π -stackingowe pomiędzy rdzeniem triazatruksenowym, a tetradą guanidynową.^[226]

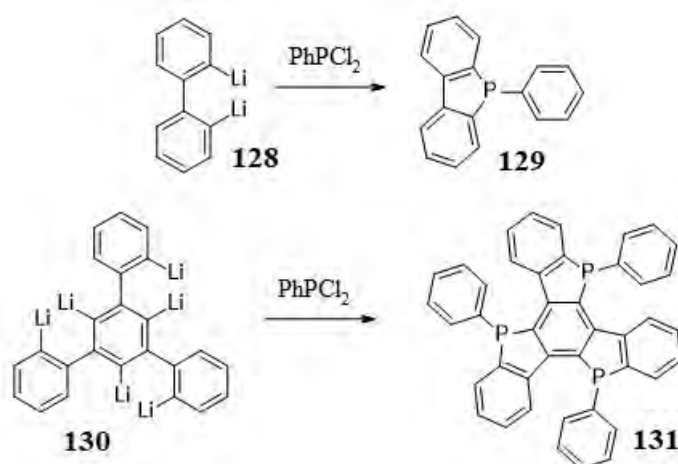


Rysunek 11: Struktura kompleksu G-kwadrupleksu DNA z pochodną 5,10,15-triazatruksenu.

Strzałkami oznaczono reszty piperydynowe tworzące wiązania wodorowe.

2.2.4. 5,10,15-Trifosfatruksen

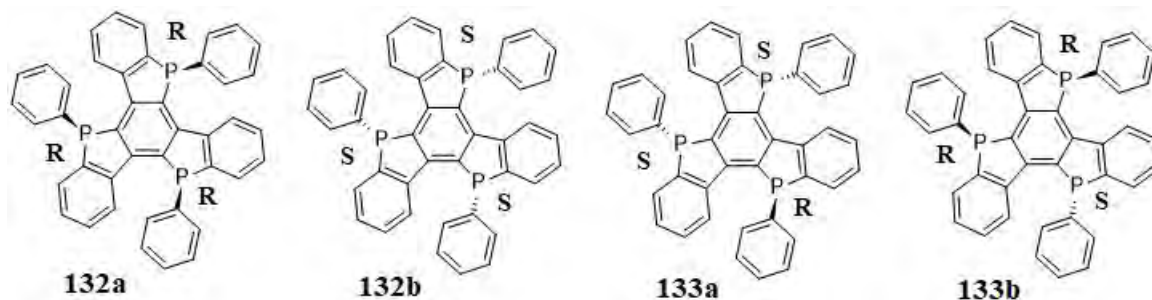
5,10,15-Trifosfatruksen, cięższy analog 5,10,15-triazatruksenu, mimo ogromnego rozwoju chemii fosforu, przez lata był nieosiągalny syntetycznie. Główną metodą wprowadzania atomu fosforu do układu aromatycznego jest reakcja między polimetalowanym prekursorem systemu π -elektronowego, a syntonami zawierającymi fosfor, np. pochodnymi chlorofosfin (**Schemat 46**).^[227]



Schemat 46: Synteza dibenzo[*b,d*]fosfolu i teoretyczna droga syntezy pochodnej 5,10,15-trifosfatruksenu

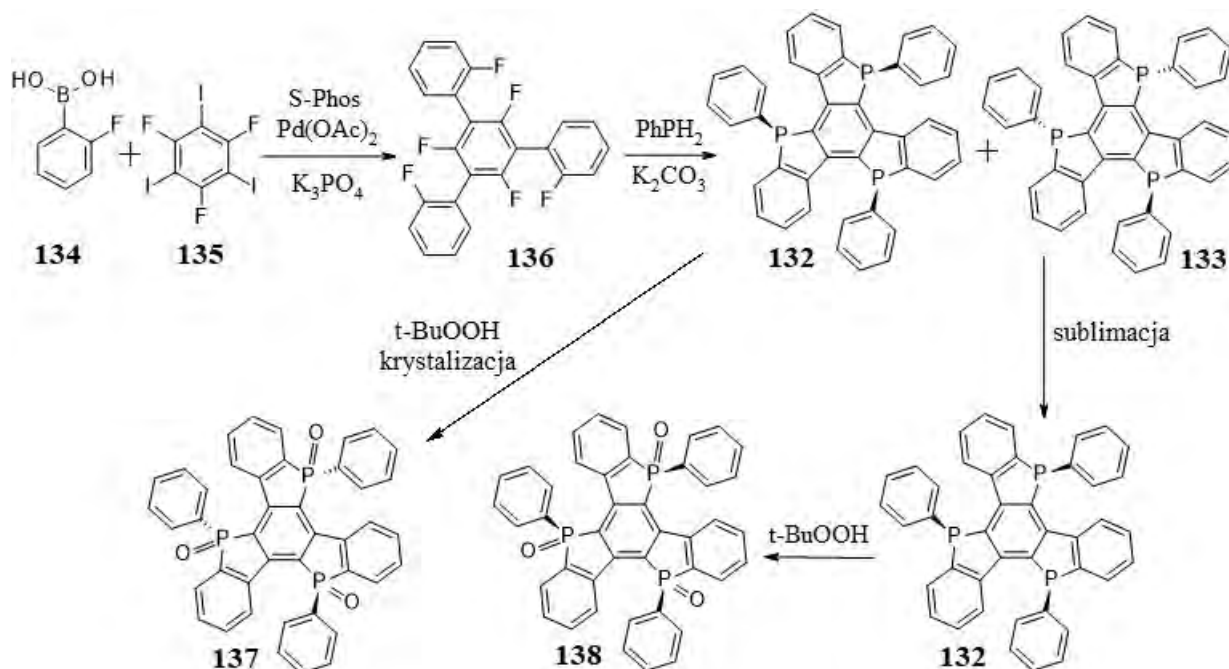
Metoda ta jednak nie może zostać efektywnie wykorzystana do syntezy 5,10,15-trifosfatruksenu. Jednoczesne wprowadzenie trzech atomów fosforu wymaga bowiem obecności aż sześciu atomów litu. Wygenerowanie litopochodnej **130** może być bardzo trudne zarówno ze względów sterycznych jak i termodynamicznych (**Schemat 46**).

Kolejnym problemem pojawiającym się podczas tworzenia pierścienia fosfolowego jest fakt, że używane w tym celu metody nie są stereoselektywne. Ma to ogromne znaczenie, ponieważ atom fosforu obecny w pierścieniu fosfolowym, w odróżnieniu od atomu azotu w piroлу, posiada hybrydyzację sp^3 – stając się tym samym potencjalnym centrum stereogenicznym. W przypadku syntezy stosunkowo prostych podstawionych fosfoli bądź dibenzo[*b,d*]fosfoli możemy uzyskać dwa związki będące enancjomerami. Cząsteczka 5,10,15-trifosfatruksenu posiada jednak aż trzy atomy fosforu, będące jednocześnie centrami stereogenicznymi. Ze względu na symetrię molekuly, liczba możliwych stereoizomerów 5,10,15-trifosfatruksenu ostatecznie zostaje zredukowana do czterech (**Schemat 47**).



Schemat 47: Stereoizomery 5,10,15-trifosfatruksenu

W 2014 roku Kojima *et al.*^[228] podjęli owocną próbę syntezy tego skomplikowanego układu. Wykorzystali w tym celu sześciokrotną, aromatyczną substytucję nukleofilową uzyskując mieszaninę izomerów *syn* **132** i *anti* **133** w stosunku około 1:15. Ze względu na bardzo zbliżone właściwości diastereoizomerów, ich bezpośredni rozdział jest skomplikowany, dlatego też surową mieszaninę poddano następczemu utlenieniu, dzięki czemu możliwe było wykrystalizowanie czystego utlenionego izomeru *anti* **137** z wydajnością 43% (Schemat 48).



Schemat 48: Synteza pochodnych 5,10,15-trifosfatruksenu

Natomiast poddając surową mieszaninę produktów **132** i **133** sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem (290 °C/0,02Tr) następuje całkowita konwersja **133** w trwalszy termodynamicznie izomer **132**, który w wyniku utlenienia zostaje przekształcony w **138** z wydajnością 52%.

5,10,15-Trifosfatruksen występuje w dwóch formach *syn* i *anti*, które bezpośrednio różnią się od siebie symetrią cząsteczki. Izomer *syn* posiada symetrię C_3 natomiast *anti* C_1 . Z tego też względu można spodziewać się odmiennych właściwości spektroskopowych, będących bezpośrednią konsekwencją różnic w strukturze elektronowej obu układów. Obliczenia kwantowo-chemiczne wskazują, że dwa pierwsze przejścia elektronowe w izomerze *syn*, podobnie jak w innych opisanych do tej pory truksenach, ze względu na symetrię orbitali są zabronione. Obecność trzech atomów fosforu powoduje znaczną stabilizację zarówno poziomu HOMO jak i LUMO o około 1 eV w porównaniu do 5,10,15-triazatruksenu (**Diagram 5**). Obniżenie energii orbitali jest konsekwencją znacznie słabszych właściwości donorowych atomu fosforu, wynikających bezpośrednio z mniejszego oddziaływania pomiędzy wolną parą elektronową, zlokalizowaną na atomie fosforu, a systemem π -elektronowym. Ze względu na praktycznie identyczną stabilizację obu poziomów, zakres emitowanego promieniowania przez pochodną fosforową truksenu powinien być podobny, jak w przypadku analogu azotowego.

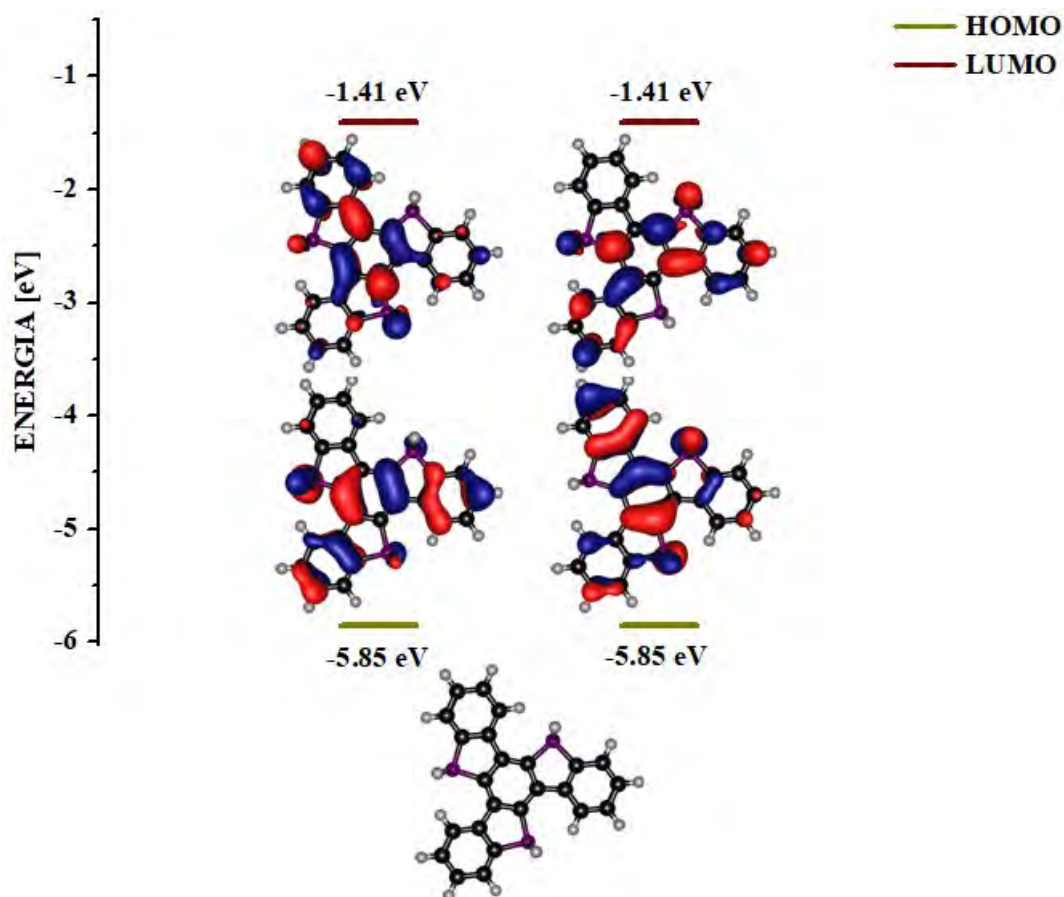


Diagram 5: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego *syn*-5,10,15-trifosfatruksenu

5,10,15-Trifosfatruksen

Zbliżona energia poziomu LUMO (-1,41 eV) 5,10,15-trifosfatruksenu do energii poziomu LUMO (-1,56 eV) 5,10,15-trisilatruksenu wskazuje, że układ ten może charakteryzować się dobrym przewodnictwem elektronowym, tym samym mógłby zostać wykorzystany jako półprzewodnik w urządzeniach optoelektronicznych.

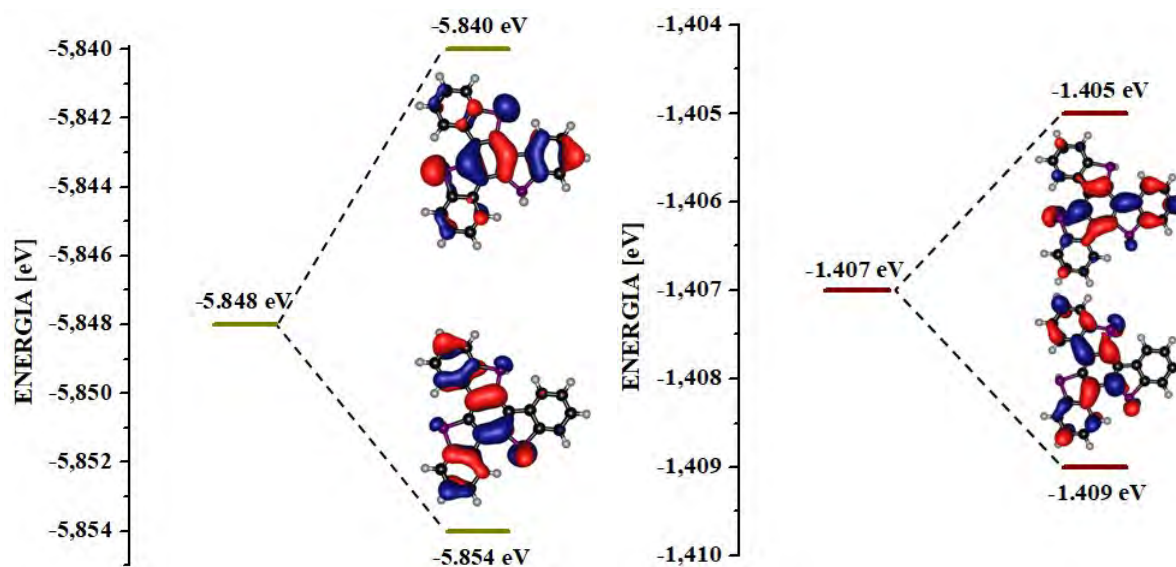
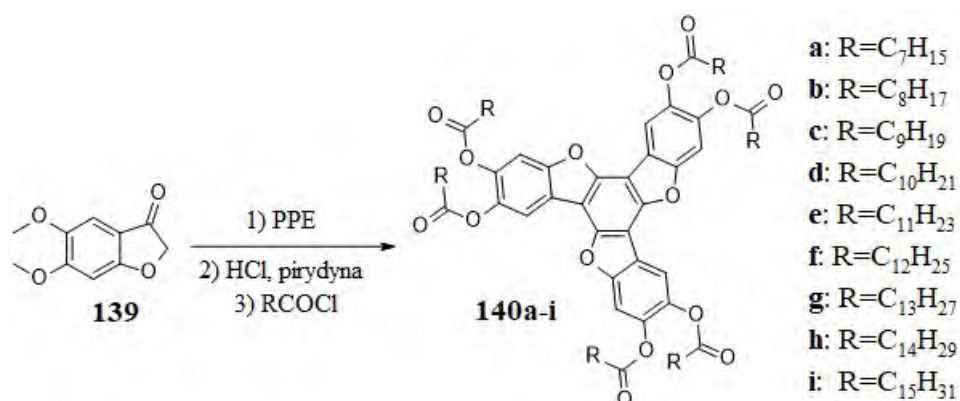


Diagram 6: Zniesienie degeneracji w izomerze *anti*; na lewo poziomy HOMO, na prawo poziomy LUMO

Złamanie symetrii z $C_3 \rightarrow C_1$ w przypadku izomeru *anti* powoduje zniesienie degeneracji zarówno poziomu HOMO jak i LUMO (**Diagram 6**), obecnej w izomerze *syn*. Obliczenia kwantowo-chemiczne wskazują, że w tym przypadku wszystkie przejścia elektronowe są dozwolone, z tego względu można spodziewać się wzrostu wydajności kwantowej fluorescencji w porównaniu do izomeru *syn*. Różnica energii między poziomami HOMO-LUMO jest nieznacznie mniejsza, stąd też fluorescencja będzie w niewielkim stopniu przesunięta w stronę niższych energii w porównaniu do izomeru *syn*.

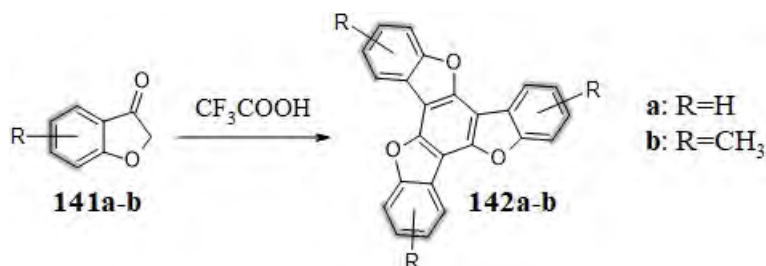
2.2.5. 5,10,15-Trioksatruksen

Pierwsze doniesienia na temat syntezy pochodnych 5,10,15-trioksatruksenu sięgają 1984 roku w którym Destwde *et al.* zsyntetyzowali szereg pochodnych tego układu.^[229] Metodologia syntezy nie różni się od sposobów znanych z chemii truksenu, to jest kwasowej kondensacji odpowiednio podstawionych ketonów. Związki **140** uzyskano w wyniku trimeryzacji sfunkcjonalizowanego benzo[*b*]furan-3-onu **139** w środowisku polifosforanu etylu (Schemat 49). Po odbezpieczeniu ugrupowań hydroksylowych, uzyskano związek, który można poddać dalszym modyfikacjom w celu między innymi zwiększenia rozpuszczalności układu. Wadą tej metody jest konieczność chromatograficznego oczyszczania uzyskanych produktów.



Schemat 49: Synteza estrowych pochodnych 5,10,15-trioksatruksenu

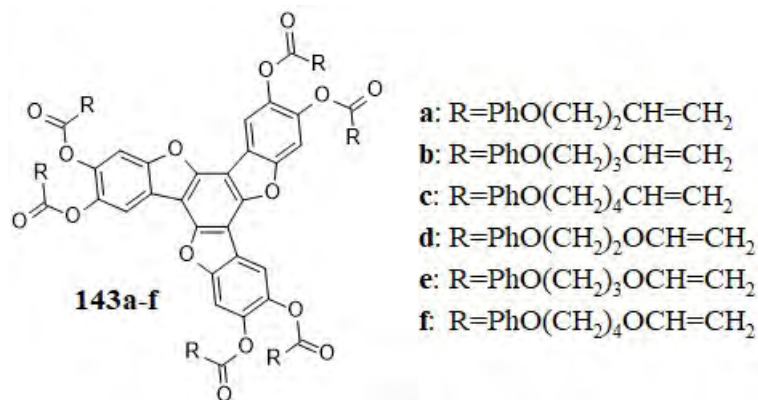
Niepodstawiony 5,10,15-trioksatruksen, jak i jego pochodne metylowe (**142**) zostały zsyntetyzowane poprzez zastosowanie podobnej procedury. W celu przeprowadzenia cyklotrimeryzacji benzo[*b*]furan-3-onów **141**, w odróżnieniu od wcześniejszej metody, wykorzystano kwas trifluorooctowy^[230] zamiast polifosforanu etylu (Schemat 50).



Schemat 50: Synteza 5,10,15-trioksatruksenu i jego metylo pochodnych

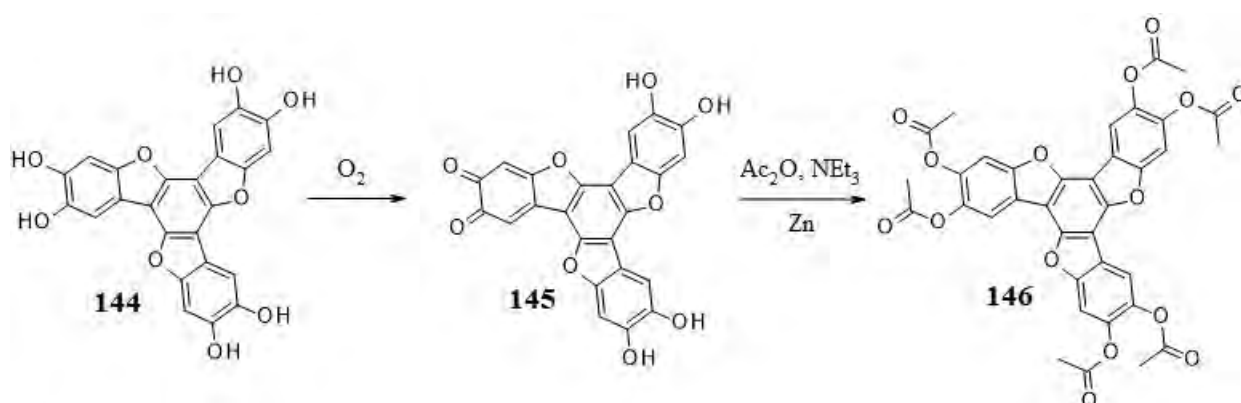
5,10,15-Trioksatruksen

Opisane metody zostały wykorzystane do syntezy szeregu związków **143**, zawierających na peryferiach ugrupowania ulegające polimeryzacji (**Schemat 51**), umożliwiając wytworzenie usieciowanego polimeru posiadającego w swojej strukturze podjednostki 5,10,15-trioksatruksenu.^[231]



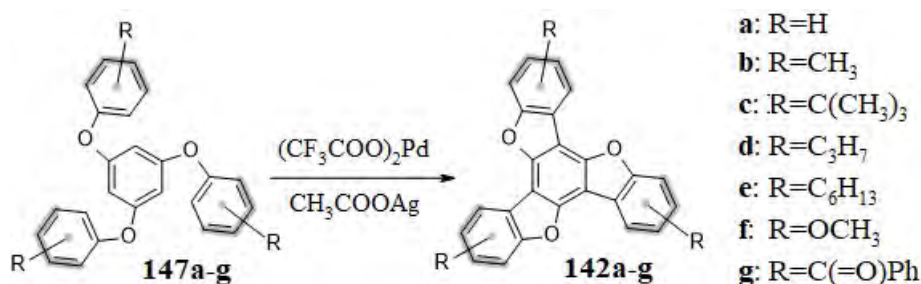
Schemat 51: Struktura monomerów zawierających podjednostkę 5,10,15-trioksatruksenu

Sato *et al.* dopracowali syntezę pochodnych heksahydroksi-5,10,15-trioksatruksenu **144**, co umożliwiło wydzielenie produktów kondensacji z ominięciem chromatografii, czyniąc tę metodę atrakcyjną pod kątem zastosowania w przemyśle.^[232] Zaobserwowali oni, że podczas odbezpieczania grup hydroksylowych dochodzi do częściowego utlenienia heksafenolu **144** do chinonu **145**, około 16%, co skutkuje uzyskaniem czarnego materiału. Surową mieszaninę poreakcyjną poddano następczej reakcji acylowania w środowisku redukującym, prowadząc do acetylowej pochodnej **146** w postaci bledożółtego ciała stałego o czystości powyżej 99% (**Schemat 52**).



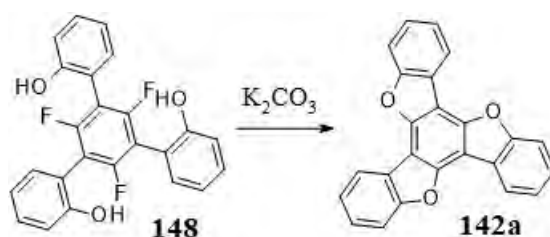
Schemat 52: Synteza heksaacetyloksy-5,10,15-trioksatruksenu

1,3,5-Tri(aryloksy)benzeny **147**, w wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji utleniającego sprzężenia w obecności $(CF_3COO)_2Pd / CH_3COOAg$, prowadzą do otrzymania z wysoką wydajnością pochodnych 5,10,15-trioksatruksenu **142** (Schemat 53).^[233] Reakcja ta praktycznie nie zależy od miejsca, w którym obecny jest podstawnik alkilowy, z wyjątkiem układów wprowadzających dużą zawadę steryczną w obrębie centrum reakcyjnego. Dla pochodnych zawierających ugrupowania donorowe bądź akceptorowe, wydajność utleniającego sprzężenia jest stosunkowo niska.



Schemat 53: Cyklizacja 1,3,5-triaryloksybenzenów

Interesującym przykładem wydajnej syntezy niepodstawionego 5,10,15-trioksatruksenu jest zastosowanie aromatycznej substytucji nukleofilowej,^[84] po raz pierwszy wykorzystanej w chemii truksenu podczas syntezy już wcześniej wspomnianej pochodnej fosforowej **132**. Związek **148** w obecności węgla potasu, w podwyższonej temperaturze, ulega potrójnej cyklizacji prowadzącej do **142a** (Schemat 54).



Schemat 54: Wewnątrzcząsteczkowa aromatyczna substytucja nukleofilowa

Dwa pierwsze przejścia elektronowe w 5,10,15-trioksatruksenie, podobnie jak we wcześniej opisywanych układach, są zabronione ze względu na symetrię.^[84] Obecność trzech elektroujemnych atomów tlenu w cząsteczce powoduje nieznaczną stabilizację poziomu HOMO, natomiast ich właściwości donorowe wpływają na destabilizację poziomu LUMO (Diagram 7). Konsekwencją opisanego zjawiska jest przesunięcie widm absorpcji i emisji w stronę wyższych energii w porównaniu do truksenu.

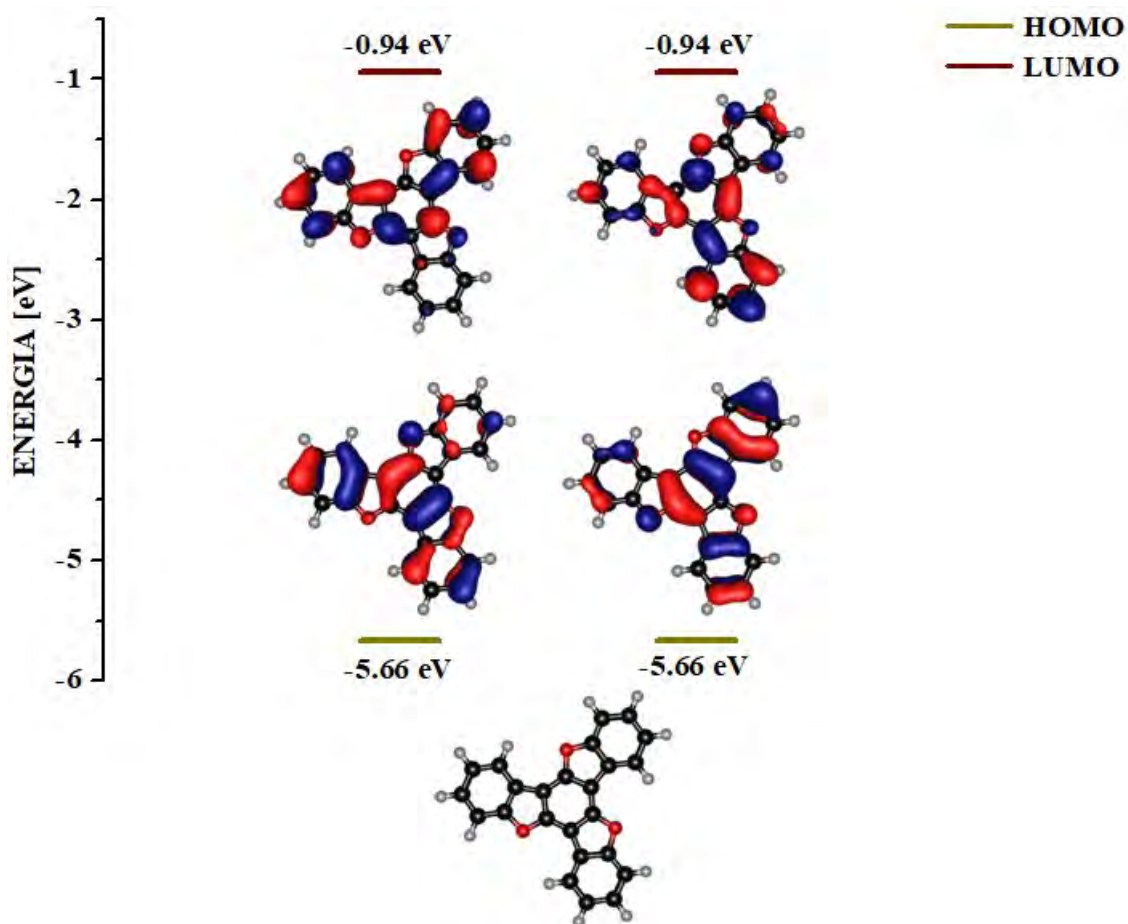
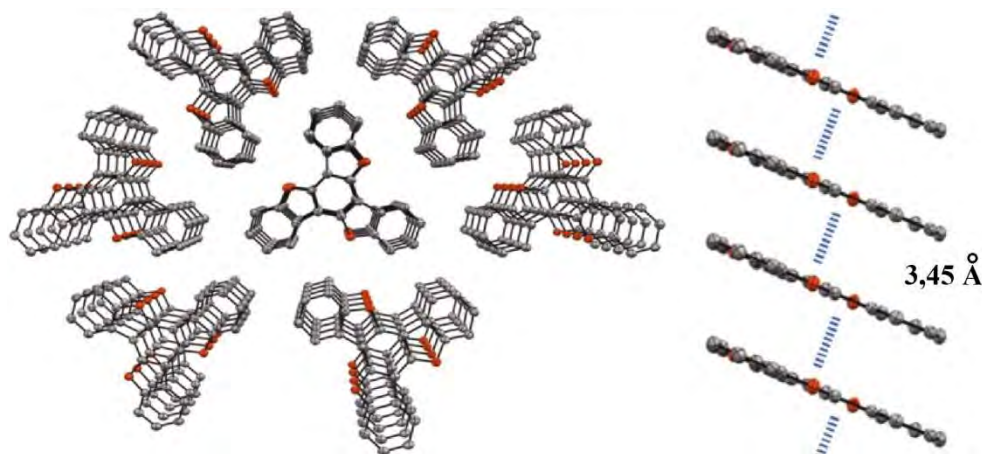


Diagram 7: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego 5,10,15-trioksatruksenu

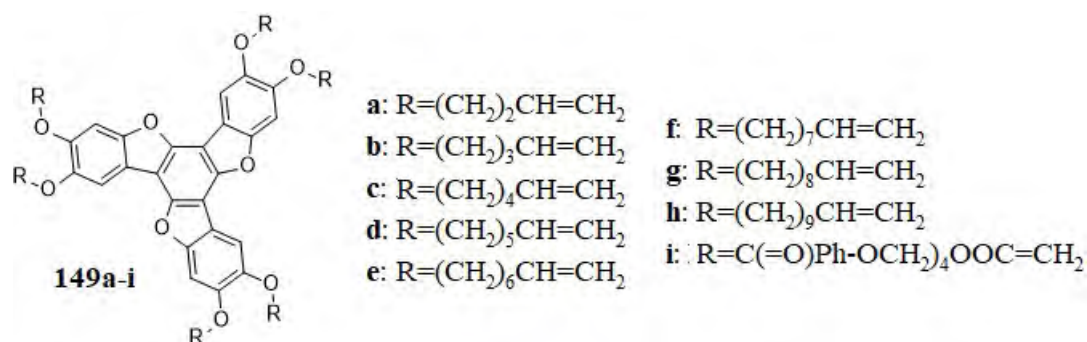
5,10,15-Trioksatruksen charakteryzuje się stosunkowo niską wydajnością kwantową fluorescencji, rzędu $\sim 17\%$ ($\tau_{\text{flu}} = 7$ ns). Kształt widma fosforescencji sugeruje obecność silnych sprzężeń oscylacyjnych między stanami T_1 i S_0 , występujących także w węglowym odpowiedniku **8**. Czas życia fosforescencji wynoszący około 5,4 s świadczy o zabronionym charakterze przejścia T_1 i S_0 nie tylko ze względu na multipletowość, ale także ze względu na symetrię orbitali. Wyznaczona energia stanu T_1 (2,97 eV) sugeruje, że trioksatruksen mógłby być znakomitym materiałem wzbudzającym w fosforescencyjnych diodach elektroluminescencyjnych. Zwiększenie oddziaływań międzycząsteczkowych w ciele stałym powoduje znaczny wzrost udziału relaksacji bezpromienistej ($k_{\text{nr}} = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$), skutkując dwukrotnym obniżeniem wydajności kwantowej emisji w porównaniu do fluorescencji w roztworze. Struktura krystalograficzna ujawnia gęste upakowanie cząsteczek, które ze względu na swoją planarną strukturę tworzą π -stackingowe kolumny. Stosunkowo mała odległość międzycząsteczkowa (3,45 Å) (**Rysunek 12**), sugeruje potencjalne zastosowanie tego materiału w charakterze przewodnika ładunków elektrycznych.



Rysunek 12: Struktura krystalograficzna 5,10,15-trioksatruksenu (atomy wodoru pominięto)

Obecność ugrupowań *tert*-butylowych w cząsteczce 5,10,15-trioksatruksenu ogranicza oddziaływania międzymolekularne, zwiększając rozpuszczalność układu, jednak nie wpływa znacząco na właściwości spektroskopowe. Ze względu na zabezpieczenie pozycji zewnętrznych podstawnikiem wprowadzającym znaczną zawadę steryczną, utlenianie staje się procesem odwracalnym.^[233]

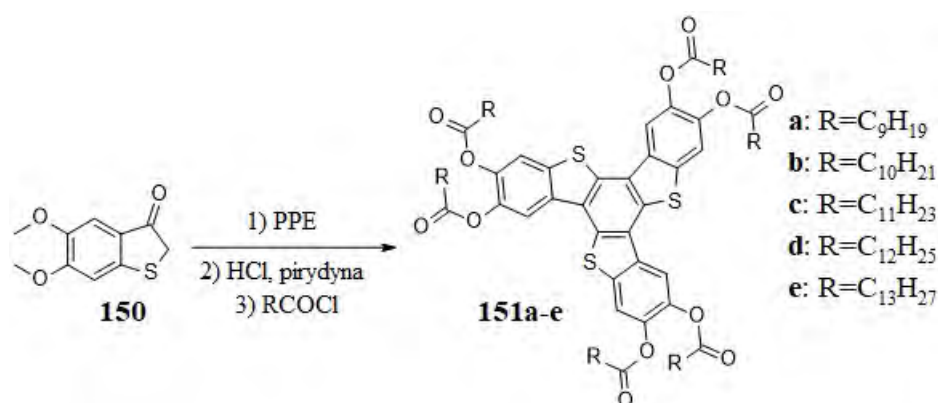
Peryferyjnie sfunkcjonalizowane długimi łańcuchami alkilowymi pochodne 5,10,15-trioksatruksenu posiadają właściwości ciekłokrystaliczne i wykazują bogaty polimorfizm. Różnorodność form krystalicznych częściowo tłumaczy się zwiększeniem oddziaływań między rdzeniami 5,10,15-trioksatruksenu.^[229] Zarówno właściwości ciekłokrystaliczne jak i termiczne podstawionych 5,10,15-trioksatruksenów, zawierających wiązania podwójne na peryferyjnych łańcuchach alkilowych, zostały wykorzystane do opracowania usieciowanego polimeru.^[231] Warstwa wytworzona z tego materiału ma za zadanie poszerzyć kąt widzenia w wyświetlaczach LCD. Natomiast pochodne **149**, zawierające między innymi reszty akrylowe, zostały zastosowane jako czynniki fotopolimeryzacyjne w ekranach LCD (Schemat 55). Ich obecność umożliwiła stworzenie tzw. „samoleczących” się wyświetlaczy.^[234]



Schemat 55: Fotopolimeryzacyjne monomery

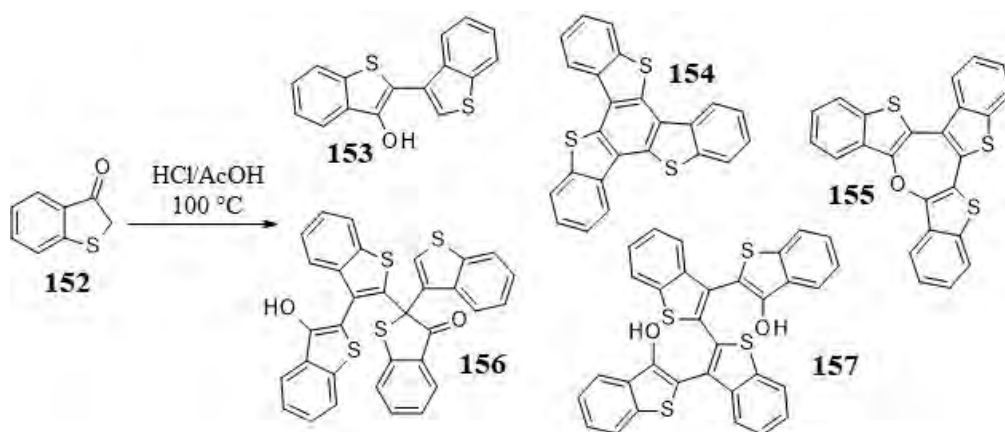
2.2.6. 5,10,15-Tritiatruksen

Peryferyjnie heksapodstawione pochodne 5,10,15-tritiatruksenu (**151**) po raz pierwszy zostały opisane w 1985 roku przez Destwde *et al.*^[235] Do ich syntezy wykorzystali oni znaną już z chemii 5,10,15-trioksatruksenu, kwasową kondensację odpowiedniego podstawionego benzo[*b*]tiofen-3-onu **150** w obecności polifosforanu etylu (**Schemat 56**). Tym sposobem otrzymano szereg pochodnych zawierających łańcuchy alkilowe ze średnią wydajnością 15%.



Schemat 56: Synteza estrowych pochodnych 5,10,15-tritiatruksenu

Proces kwasowej trimeryzacji benzo[*b*]tiofen-3-onu **152** był także wnikliwie badany przez Eggestad *et al.* Wykazali oni, że w środowisku HCl_{stęż}/AcOH poza pożądanym 5,10,15-tritiatruksenem **154** powstają także układy dimeryczne **153**, trimeryczne **155** i tetrameryczne **156**, **157** obniżając wydajność tworzenia **154** (**Schemat 57**).^[236] Ta sama grupa badawcza poddała cyklotrimeryzacji 3-acetoksybenzo[*b*]tiofen w środowisku kwasu trifluorooctowego, co skutkowało uzyskaniem **154** z wydajnością 13% w postaci jasnoróżowego, wysokotopliwego ($T_m > 360^\circ\text{C}$), słabo rozpuszczalnego ciała stałego.^[230]

Schemat 57: Produkty kondensacji benzo[*b*]tiofen-3-onu

Charakterystyka fizykochemiczna 5,10,15-tritiatruksenu jest nieznaną, jednak ze względu na duże podobieństwo właściwości spektroskopowych między 5,10,15-triheterotruksenami można spodziewać się, że dwa pierwsze przejścia elektronowe w cząsteczce 5,10,15-tritiatruksenu są także zabronione ze względu na symetrię orbitali. Przypuszczenie to potwierdzają obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzone dla tego układu.

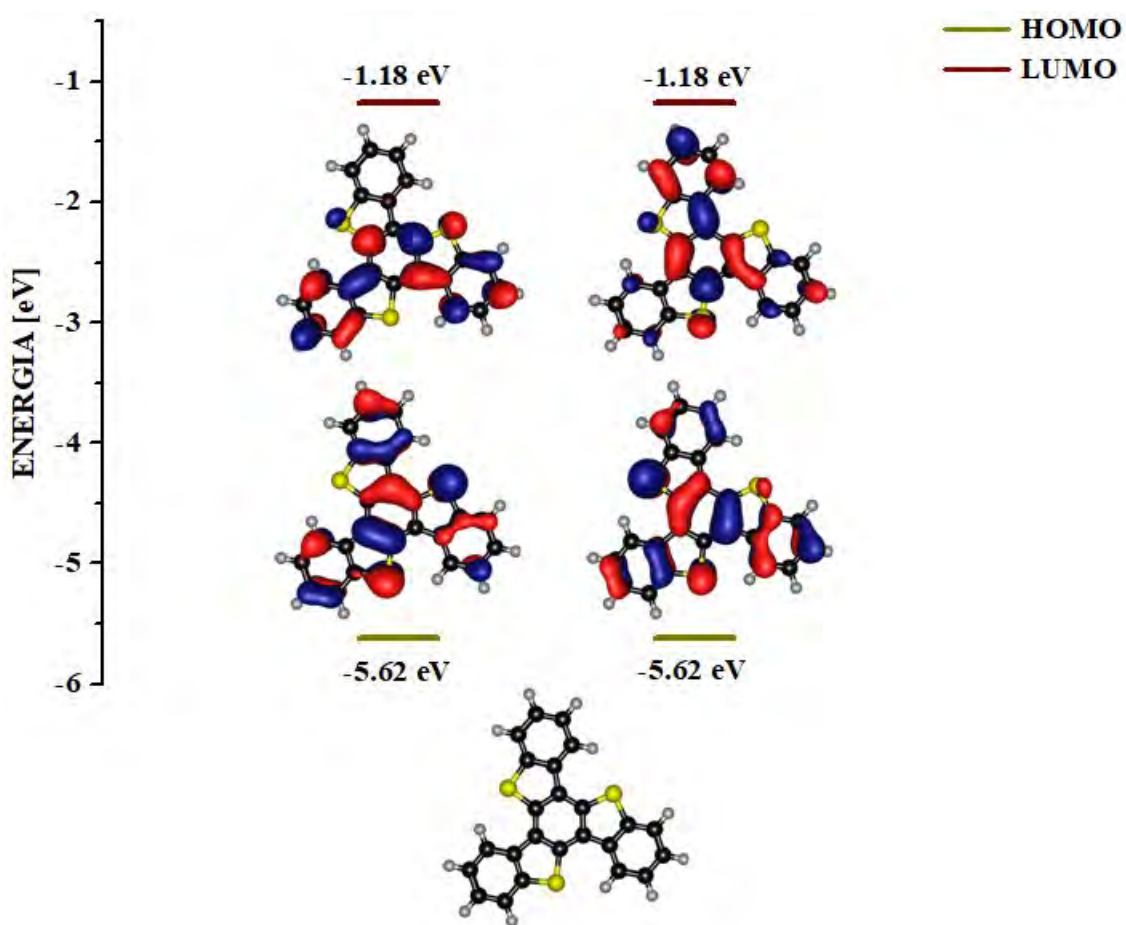
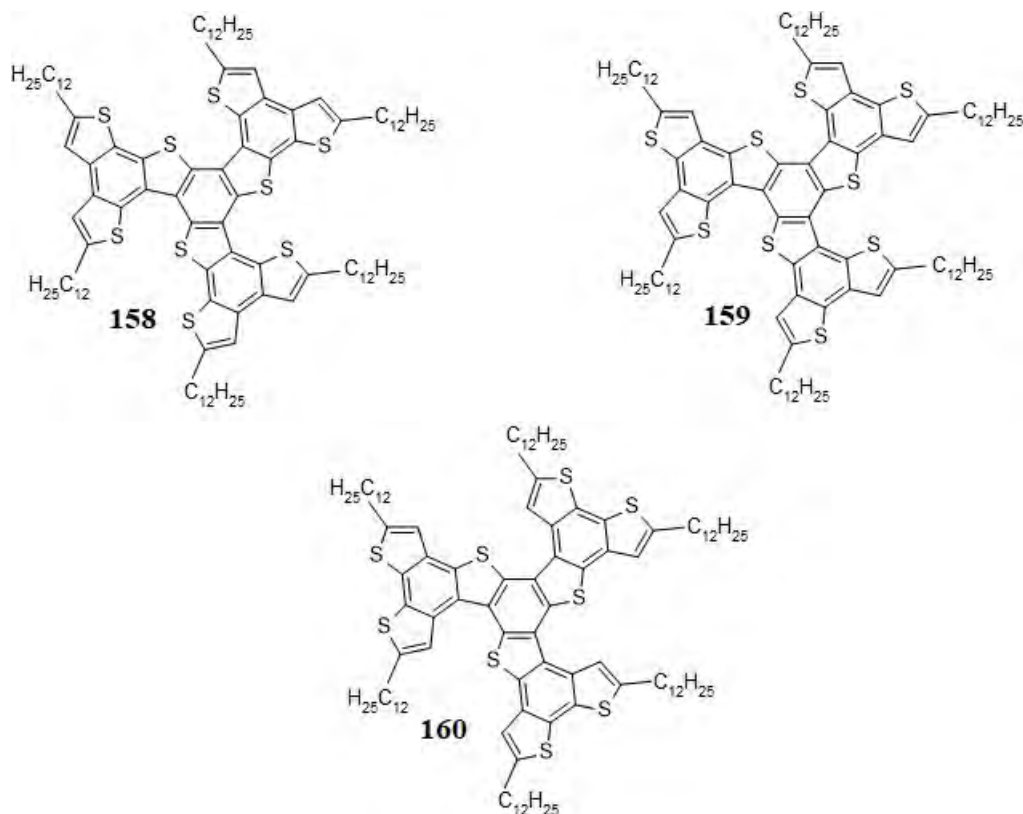


Diagram 8: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego 5,10,15-tritiatruksenu

Energia poziomu HOMO nie ulega praktycznie zmianie (**Diagram 8**), natomiast poziom LUMO jest nieznacznie bardziej stabilizowany w porównaniu do 5,10,15-trioksatruksenu. Obecność trzech atomów siarki w rdzeniu truksenowym zwiększa prawdopodobieństwo przejścia międzysystemowego $S_1 \rightarrow T_1$. Zwiększone populowanie stanu T_1 odbywa się kosztem stanu S_1 co może skutkować znacznym obniżeniem wydajności kwantowej fluorescencji w porównaniu do tlenowego analogu.

5,10,15–Tritiatruksen

Heksapodstawione 5,10,15–triatrukseny **151**, tak jak ich tlenowe analogi, charakteryzują się bogatym polimorfizmem.^{[235][237]} Właściwość ta została wykorzystana podczas opracowywania żywic epoksydowych, posiadających podjednostki ciekłokrystaliczne, zastosowanych przy tworzeniu trwałych, termicznie regulowanych powłok, stosowanych w enkapsulacji lub jako elektroniczne i strukturalne laminaty.^[238]

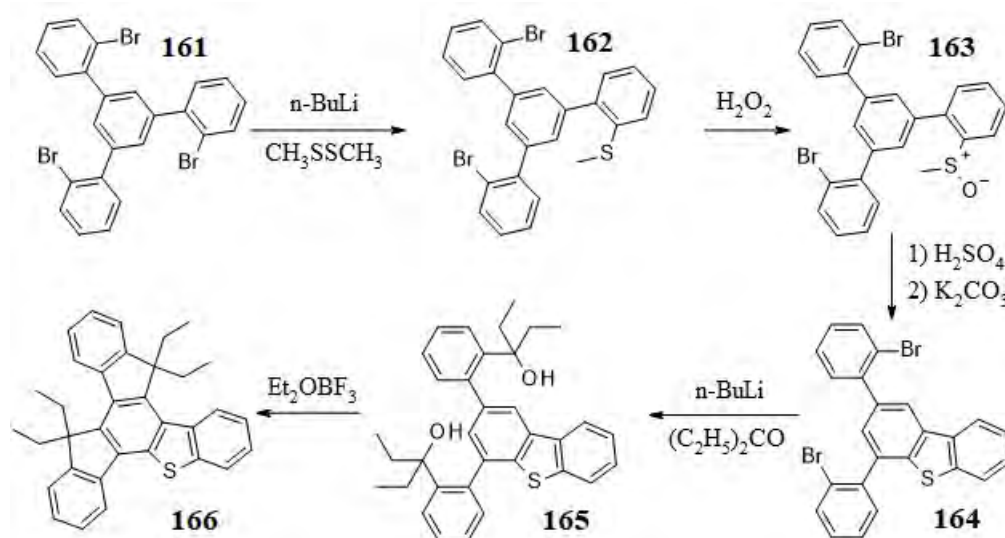


Schemat 58: Pochodne 5,10,15–triatruksenu wykazujące ambipolarne przewodnictwo

Obecnie, ze względu na prężny rozwój optoelektroniki, niektóre pochodne 5,10,15–triatruksenu mogą znaleźć zastosowanie jako materiały: emisyjne lub wzbudzające w organicznych diodach elektroluminescencyjnych,^{[239][240]} półprzewodnikowe w organicznych tranzystorach^[241] lub w fotowoltaice.^[242] Opracowane przez T. Aida *et al.* rozbudowane, ciekłokrystaliczne pochodne 5,10,15–triatruksenu **158**, **159** i **160** charakteryzują się wysokim, zbalansowanym oraz ambipolarnym przewodnictwem rzędu 0,18 cm²/Vs (Schemat 58). Z tego względu układy te zostały zastosowane do stworzenia prototypowego urządzenia fotowoltaicznego.^[243]

2.2.7. Niesymetryczne heterotrukseny

Niesymetryczne trukseny, to klasa substancji posiadających w pozycjach 5, 10 i 15 przynajmniej jeden różny heteroatom. Jednym z przedstawicieli tej grupy związków jest 5-tiatruksen, którego synteza została opublikowana po raz pierwszy w 2017 roku. Pochodna etylowa **166** jest produktem 5 etapowej syntezy o całkowitej wydajności równej ~17,5% (Schemat 59).^[244] Wprowadzenie jednego atomu siarki do rdzenia truksenowego wymagało zastosowania naprzemiennych sekwencji litowania i cyklizacji.

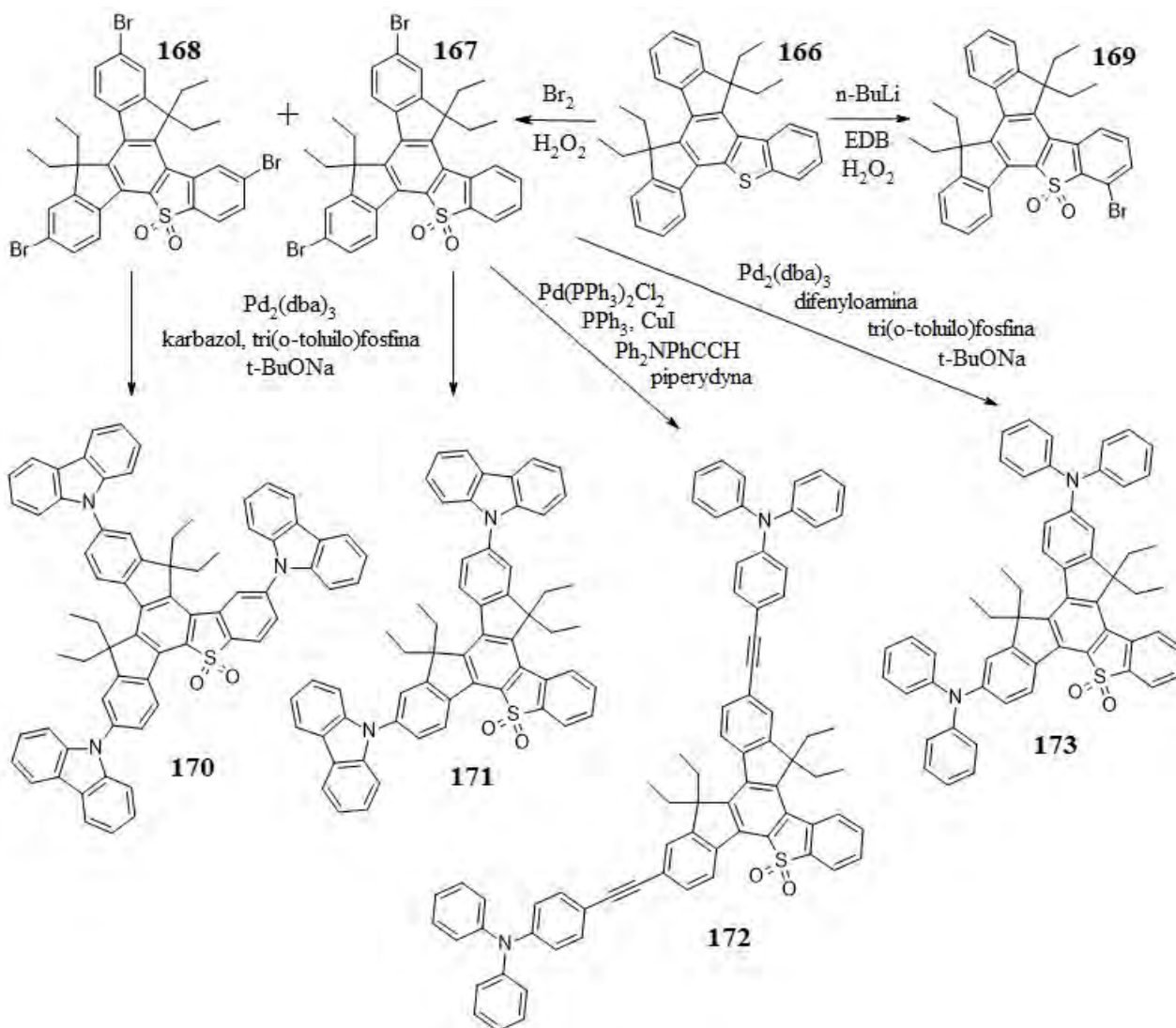


Schemat 59: Synteza etylowej pochodnej 5-tiatruksenu

5-tiatruksen **166** ulega reakcji bromowania, jednak efektywny rozdział produktów tej reakcji możliwy jest dopiero po przeprowadzeniu ich w odpowiednie sulfony. W pierwszej kolejności substytucja elektrofilowa przebiega na pierścieniach benzenowych połączonych z podjednostkami cyklopentadienylowymi tworząc dibromopochodną **167**, a dopiero potem na pierścieniu połączonym bezpośrednio z podjednostką tioenową. W obecności nadmiaru bromu powstaje odpowiednia tribromopochodna **168** (Schemat 60). Atom bromu można także wprowadzić w pozycję sąsiednią do atomu siarki, stosując bezpośrednie litowanie i następczą reakcją z 1,2-dibromoetanem, po utlenieniu otrzymując monobromosulfon **169**. Pochodne **167** i **168** zostały użyte w syntezie układów donorowo-akceptorowych, w których to wykorzystano akceptorowe właściwości utlenionego rdzenia 5-tiatruksenowego. Związki **170-174** (Schemat 60) zastosowano w warstwach emisyjnych prototypowych diod elektroluminescencyjnych, które charakteryzowały się nietypową dla niebieskich emiterów

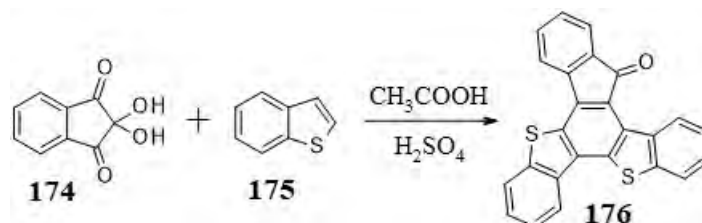
Niesymetryczne heterotrukseny

wysoką stabilnością przy dużych jasnościach rzędu 10 kcd/m^2 .^[245] Warto także wspomnieć o czystości koloru niebieskiego światła wytwarzanego przez te urządzenia. Okazuje się, że dwa z spośród czterech emiterów posiadają wartości współrzędnych CIE odpowiednio; dla **170** (0,16; 0,10) i **171** (0,17; 0,10), które są zbliżone do tych wymaganych od niebieskich emiterów wykorzystywanych w produkcji wyświetlaczy o rozdzielczości HD (0,15; 0,06).



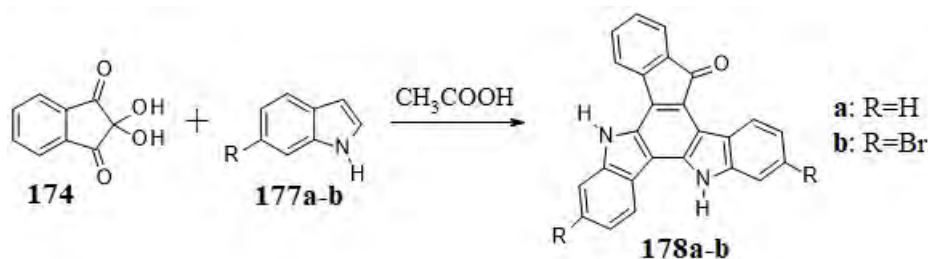
Schemat 60: Synteza pochodnych 5-tiatriuksenu

Pochodna 5,10–ditiatriuksenu została zsyntetyzowana po raz pierwszy w 2009 roku. W tym celu wykorzystano krzyżową kondensację (Schemat 61) między ninhydryną **174**, a benzo[*b*]tiefenem **175** we wrzącym kwasie octowym, z dodatkiem kwasu siarkowego(VI). W wyniku tej reakcji otrzymuje się słabo rozpuszczalny keton **176**, z wydajnością 68%.^[246]



Schemat 61: Synteza 5,10-ditiatruksen-15-onu

Zastąpienie benzo[*b*]tiofenu indolem pozwala na otrzymanie odpowiedniej pochodnej 5,10-diazatruksenu **178**. Ze względu na dużo wyższą reaktywność **177a** w porównaniu do **175** w reakcjach substytucji elektrofilowej, kondensacja następuje w łagodniejszych warunkach.^[247] Wyniki kolejnych badań prowadzonych nad tą przemianą wskazują, iż omawianej kondensacji ulegają także bromopochodne indolu **177b** (Schemat 62).^[248]



Schemat 62: Synteza 5,10-diazatruksen-15-onów

Keton **178a**, ulega typowym reakcjom znanym z chemii 5,10,15-triazatruksenu, a mianowicie N-alkilowaniu i N-acylowaniu w warunkach zasadowych, wykorzystywanych głównie w celu zwiększenia rozpuszczalności układu π -elektronowego. Obecność atomów bromu w pochodnej **178b** umożliwia także funkcjonalizację 5,10-diazatruksenu z wykorzystaniem przemian katalizowanych palladem. Jednoczesne występowanie ugrupowań akceptorowych (grupa karbonylowa) oraz donorowych (podjednostki indolowe) w cząsteczce **178a** skutkuje odwracalnością procesów utlenienia i redukcji. Fakt ten, w połączeniu z odpowiednią strukturą elektronową, sugeruje wykorzystanie pochodnych 5,10-diazatruksen-15-onu w urządzeniach optoelektronicznych w charakterze ambipolarnych materiałów półprzewodnikowych.

2.2.8. Podsumowanie części literaturowej

Trukseny to klasa substancji aromatycznych o szerokim wachlarzu potencjalnych zastosowań. Modyfikacje polegające na wprowadzeniu podstawników alkilowych umożliwiają zwiększenie rozpuszczalności układów lub wyidukowanie właściwości ciekłokrystalicznych. Funkcjonalizacja podstawnikami aromatycznymi pozwala na subtelne zmiany, mające na celu jak najlepsze dopasowanie właściwości fizykochemicznych do potencjalnych zastosowań. Na szczególną uwagę zasługują modyfikacje polegające na wprowadzeniu trzech heteroatomów, których obecność powoduje zmianę struktury elektronowej, znacząco wpływając zarówno na właściwości chemiczne jak i fizyczne (**Diagram 9**). Obecność atomów azotu zwiększa przewodnictwo dziurowe oraz właściwości donorowe, natomiast wprowadzenie atomów krzemu powoduje wzrost przewodnictwa elektronowego. Poza zmianami wynikającymi bezpośrednio z obecności różnych heteroatomów układy te posiadają także kilka cech wspólnych. Wszystkie niepodstawione trukseny, między innymi ze względu na występujące w ciele stałym oddziaływania π -stackingowe, charakteryzują się raczej znikomą rozpuszczalnością w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Ponadto, ze względu na fakt, że cząsteczki truksenów posiadają symetrię C_3 lub C_{3h} , dwa pierwsze przejścia elektronowe są zabronione, czego konsekwencją są między innymi niskie wydajności kwantowe fluorescencji.

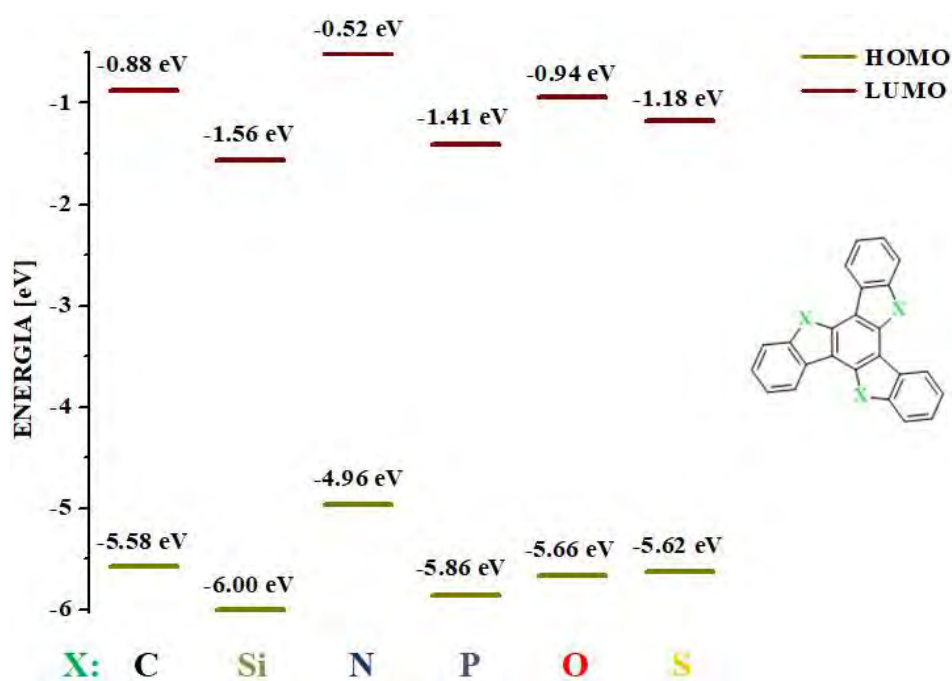
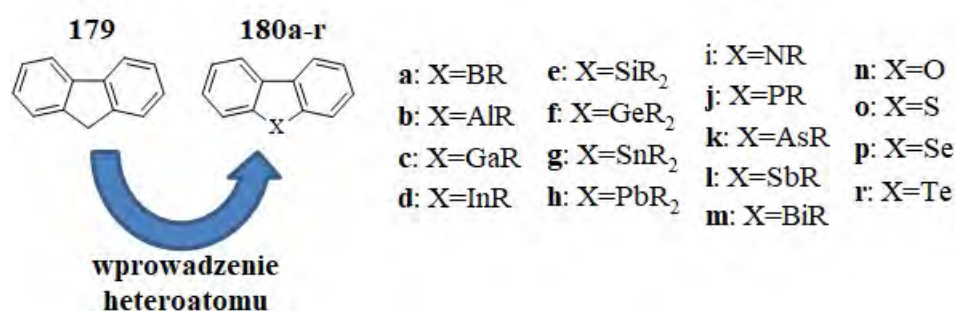


Diagram 9: Poziomy HOMO i LUMO niepodstawionych symetrycznych truksenów obrazujące wpływ wprowadzenia trzech identycznych heteroatomów na strukturę elektroniczną

3. Cel pracy

Truksen i jego symetryczne triheteroanalogi to obecnie dobrze poznana klasa związków aromatycznych. Pochodne tych układów mogą być wykorzystane w optoelektronice jako emitory lub półprzewodniki, ale także jako sensory materiałów wybuchowych, jonów czy substancji biologicznie czynnych. Niewiele jednak wiadomo na temat całej rodziny substancji, jakimi są niesymetryczne trukseny.

Celem przeprowadzonych przeze mnie badań było opracowanie efektywnych metod syntetycznych umożliwiających otrzymanie rozpuszczalnych pochodnych 5–heterotruksenu oraz 5,10–diheterotruksenu. Wpływ obecności heteroatomu na właściwości fizykochemiczne był wielokrotnie badany, między innymi w szeregu 9–heterofluorenów,^{[249][250]} ale ograniczał się do układów posiadających jeden heteroatom (**Rysunek 13**).

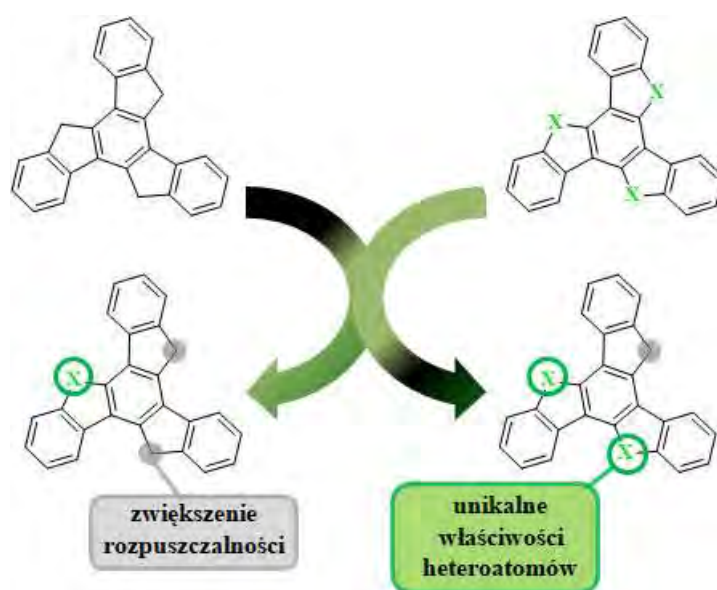


Rysunek 13: Struktury badanych 9-heterofluorenów

Według mojej wiedzy, wprowadzanie mniej niż trzech heteroatomów do wysokosymetrycznego systemu aromatycznego, jakim jest truksen, jest skomplikowane i nie było systematycznie badane. W mojej pracy skoncentrowałem się na skutecznej syntezie i poznaniu właściwości fizykochemicznych, pochodnych truksenu, zawierających jeden lub dwa atomy azotu, siarki oraz tlenu. Kolejnym zadaniem było zsyntetyzowanie serii pochodnych donorowo-akceptorowych na bazie 5–tiatruksenu, w celu przebadania wpływu długości separatora, jego rodzaju oraz liczby podjednostek donorowych na właściwości spektroskopowe. Wiedza uzyskana z przeprowadzonych badań może zostać wykorzystana podczas projektowania nowych, rozpuszczalnych, stabilnych termicznie i elektrochemicznie emiterów OLED trzeciej generacji.

4. Część badawcza

Ogromnym problemem występującym podczas pracy z wielopierścieniowymi, skondensowanymi systemami aromatycznymi jest ich słaba rozpuszczalność. To samo zagadnienie dotyczy także truksenów. Oczywiście pochodne węglowe lub azotowe mogą zostać zalkilowane w obrębie 5-członowych pierścieni, co znacząco zwiększa ich rozpuszczalność, jednakże procedura ta nie może być wykorzystana w przypadku układów zawierających atom tlenu lub siarki. Tą komplikację częściowo rozwiązuje funkcjonalizacja podstawnikami alkilowymi na peryferiach systemu π -elektronowego. Zabieg ten jednak znacząco utrudnia dalszą modyfikację truksenów pod kątem aplikacyjnym. Rozwiązaniem powyższych problemów, związanych zarówno z rozpuszczalnością jak i wykorzystaniem specyficznych właściwości, wynikających z obecności heteroatomu, jest koncepcja 5-monohetero i 5,10-diheterotruksenów (**Rysunek 14**).

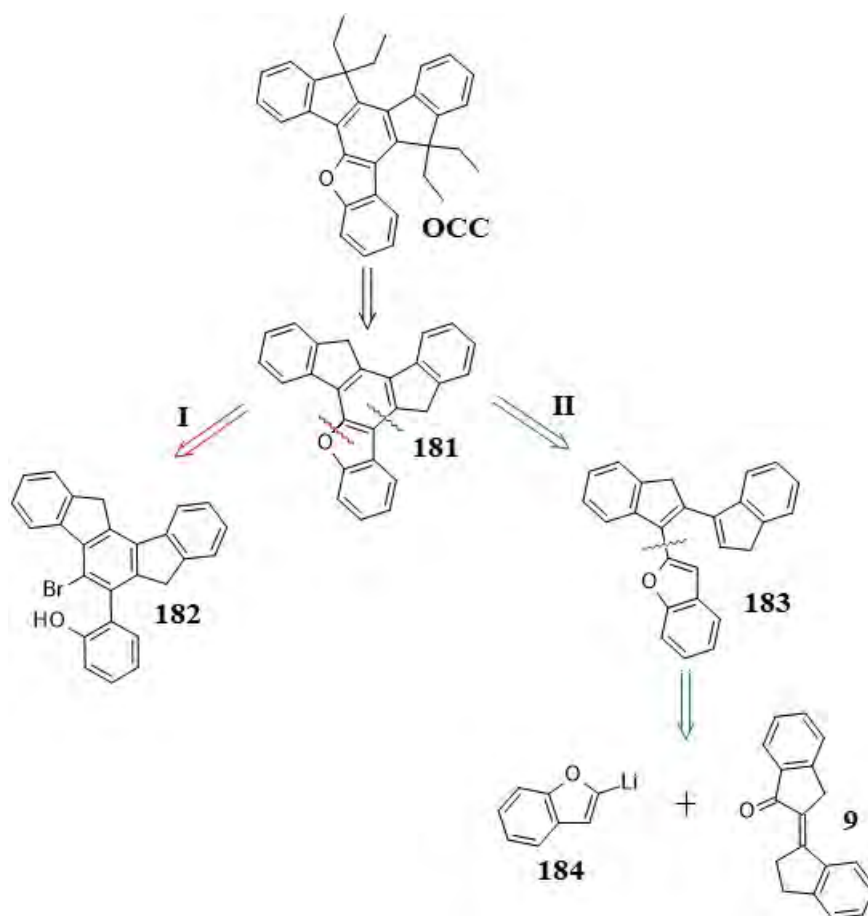


Rysunek 14: Mono i diheterotrukseny jako hybrydy symetrycznych układów

Zaletą przedstawionych niesymetrycznych systemów π -elektronowych, jest przede wszystkim ich rozpuszczalność, wynikająca z możliwości umieszczenia podstawników alkilowych w obrębie pierścienia cyklopentadienylowego. Drugim atutem jest możliwość wprowadzenia jednego lub dwóch heteroatomów przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej rozpuszczalności. Warto także wspomnieć, że złamanie symetrii systemu aromatycznego znacząco wpłynie na jego reaktywność. Umożliwi to bardziej selektywną, dalszą funkcjonalizację rdzeni, prowadzącą na przykład do monopodstawionych pochodnych, gdzie pojedyncza modyfikacja truksenu czy 5,10,15-triazatruksenu jest zadaniem bardzo wymagającym.

4.1. 5-Oksatruksen – synteza

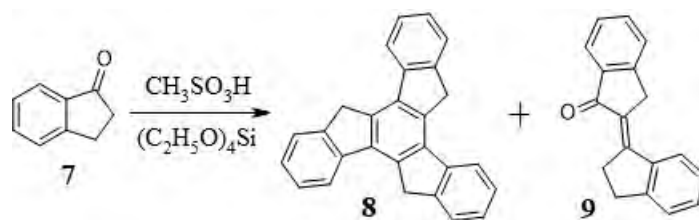
Badania nad niesymetrycznymi heterotruksenami rozpoczęłem od zaprojektowania syntezy tetraetylowej pochodnej 5-oksatruksenu OCC (Schemat 63). Wybór ten był nieprzypadkowy, ponieważ wytworzenie układu dibenzo[*b,d*]furanowego nie należy do najprostszych zadań. Retrosynteza I bazująca na opisanej metodzie prowadzącej do otrzymania 5-tiatruksenu 166 (Schemat 59), wymagałaby wykorzystania substratu 182. Teoretycznie, cyklizacja umożliwiająca wytworzenie pierścienia furanowego może być zrealizowana poprzez O-arylowanie,^[251] wykorzystywane między innymi podczas syntezy prostszych układów heterocyklicznych. Jednakże otrzymanie prekursora, bromofenolu 182, jest zadaniem nietrywialnym. O ile wprowadzenie grupy hydroksylowej można zrealizować w wyniku utlenienia związku boroorganicznego,^[252] to selektywna substytucja elektrofilowa umożliwiająca połączenie atomu bromu z centralnym pierścieniem benzenowym jest mało prawdopodobna. Konieczne zatem było opracowanie alternatywnej ścieżki retrosyntetycznej II, pozwalającej na wytworzenie pierścienia furanowego w obrębie rdzenia truksenowego.



Schemat 63: Retrosynteza 10,10,15,15-tetraetylo-5-oksatruksenu OCC

5-Oksatruksen – synteza

Dyskonekcja cząsteczki 5-oksatruksenu **181** prowadzi do dwóch układów aromatycznych. Pierwszy z nich jest litopochodną benzo[*b*]furanu **184**, natomiast drugi to α,β -nienasycony keton **9** (Schemat 63). Na podstawie wstępnej analizy opracowano szlak syntetyczny pozwalający otrzymać OCC. Pierwszym jego etapem, wymagającym optymalizacji, była dimeryzacja indan-1-onu **7** prowadząca do związku karbonylowego **9**. Obecne w literaturze metody syntetyczne^[253] okazują się trudne do powtórzenia, prowadząc głównie do truksenu **8** kosztem wydajności tworzenia **9**. Z tego względu przeprowadziłem własne badania nad kondensacją aldolową indan-1-onu **7**, prowadzącą do układu α,β -nienasyconego **9**. Reakcję przeprowadzono w różnych rozpuszczalnikach, w temperaturze pokojowej przez okres 48 godzin, stosując jako czynnik kondensujący mieszaninę jednego ekwiwalentu kwasu metanosulfonowego i dwóch ekwiwalentów tetraetoksyilanu (Tabela 2).

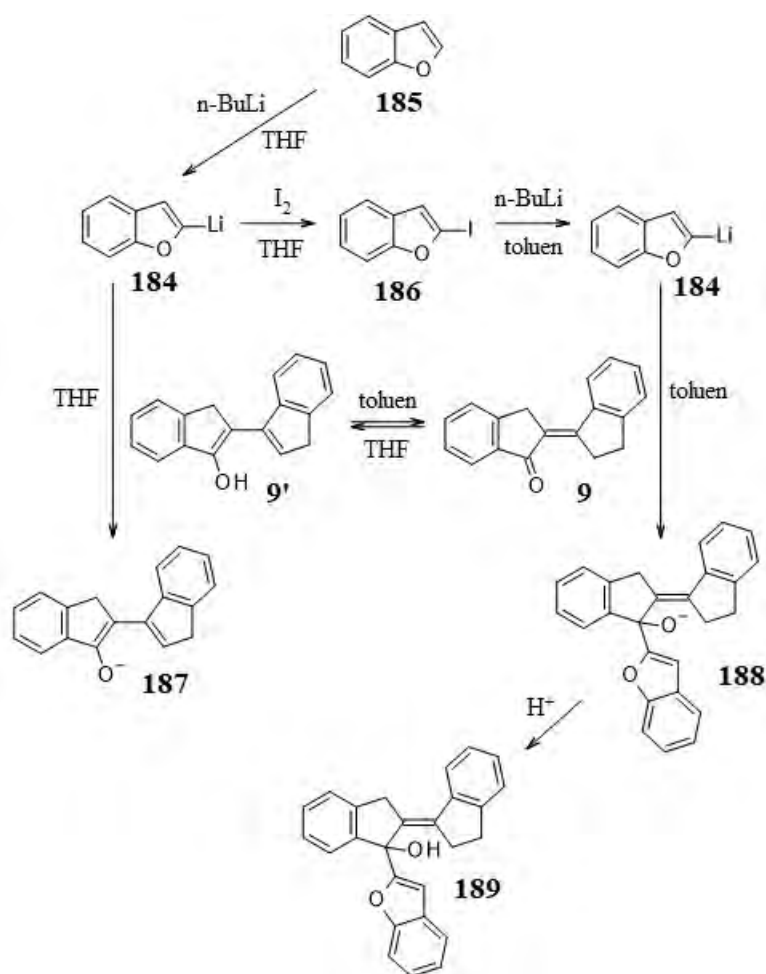


rozpuszczalnik	8	9
toluen	43%	8%
dichlorometan	45%	5%
propan-2-ol	7%	11%
etanol	5%	15%
metanol	2%	21%

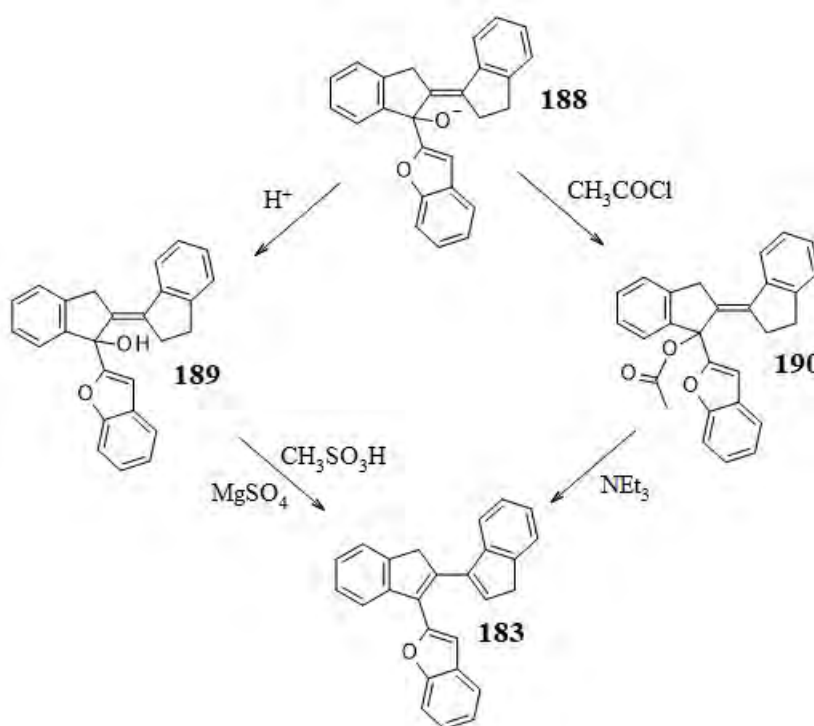
Tabela 2: Optymalizacja syntezy ketonu **9**

Zbliżone wydajności reakcji uzyskane dla dichlorometanu i toluenu wynikają z faktu, iż przejściowy dimer **9** charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w tych rozpuszczalnikach umożliwiając przebieg dalszej kondensacji prowadzącej do **8**. Natomiast zastosowanie jako medium reakcyjnego alkoholi, pozwala na zwiększenie wydajności tworzenia **9** przy niskim udziale truksenu **8** w mieszaninie poreakcyjnej. Najlepsze wyniki uzyskuje się dla metanolu, w którym rozpuszczalność α,β -nienasyconego ketonu **9** jest najniższa. Wydłużenie czasu prowadzenia kondensacji do 5 dób powoduje wzrost wydajności aż do 50%.

Dalsze wydłużanie czasu reakcji nie wpływa znacząco na ilość otrzymanego związku karbonylowego. Kolejnym etapem szlaku syntetycznego prowadzącego do uzyskania OCC jest reakcja między związkiem metaloorganicznym **184** i dimerem **9** (Schemat 64). Litopochodną **184** można uzyskać w wyniku bezpośredniego litowania benzo[*b*]furanu **185** *n*-butylolitem w tetrahydrofuranie.^[254] Następca reakcja addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej związku **9** prowadzi do uzyskania alkoholu **189**. Niską wydajność opisanej przemiany (18%) można wytłumaczyć występowaniem reakcji ubocznej między litopochodną **184** a formą enolową **9'**. Częściowym rozwiązaniem opisanego problemu jest przesunięcie równowagi keto–enolowej w stronę formy ketonowej **9**, które można zrealizować dzięki zastosowaniu niepolarnego rozpuszczalnika, na przykład toluenu.^[255] Zabieg ten co prawda zwiększa stężenie formy **9**, jednak znacząco utrudnia bezpośrednie litowanie benzo[*b*]furanu **185**. W tym celu konieczne było wydłużenie ścieżki syntetycznej o etap tworzenia jodopochodnej **186**, którą następnie poddaje się reakcji litowania w toluenie.

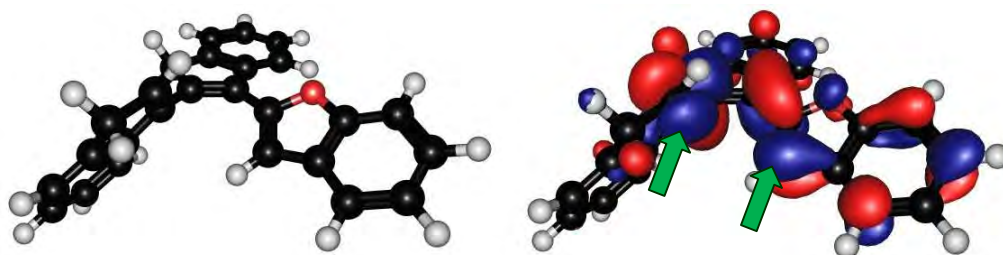
Schemat 64: Reakcja benzo[*b*]fur-2-ylolitu z ketonem **9**

Wyizolowanie alkoholu **189** okazuje się zadaniem kłopotliwym. Ze względu na obecność rozbudowanego systemu π -elektronowego, grupa hydroksylowa stosunkowo łatwo ulega eliminacji, na przykład podczas chromatografii, prowadząc do produktu dehydratacji **183**. Z tego powodu zaniechałem wydzielenia związku **189**, przeprowadzając go w octan **190**, który poddany działaniu trietyloaminy eliminuje, prowadząc do związku **183**. Dalsze badania nad dehydratacją alkoholu **189** doprowadziły do udoskonalenia procesu odwodnienia poprzez zastosowanie kwasu metanosulfonowego i siarczanu(VI) magnezu we wrzącym dichlorometanie (**Schemat 65**).



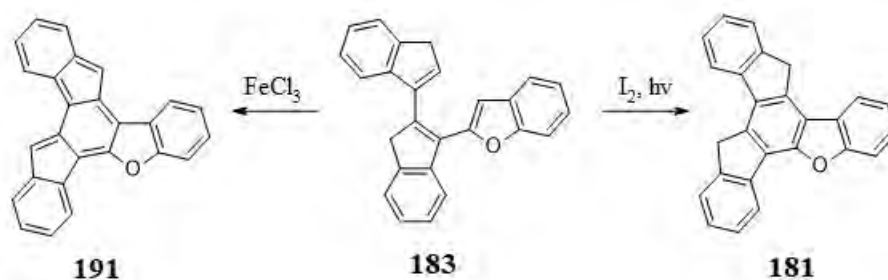
Schemat 65: Synteza trimeru **183**

Następny etap syntezy wymaga cyklizacji trimeru **183**, którą teoretycznie można przeprowadzić stosując oksydacyjne sprzężanie. W wyniku działania na **183** roztworem chlorku żelaza(III) w nitrometanie uzyskuje się żółte, nierozpuszczalne ciało stałe, które nie ulega reakcji alkilowania (**Schemat 66**). Spektrometria mas sugeruje powstanie związku **191**. Alternatywną metodą prowadzącą do uzyskania **181** jest fotocyklizacja trimeru **183**. W tym celu przeprowadziłem wstępne obliczenia kwantowo-chemiczne, aby uzyskać informacje na temat rozkładu gęstości elektronowej w stanie wzbudzonym w cząsteczce **183**. Analizując poziom LUMO można dostrzec parę orbitali o tej samej symetrii, które są bezpośrednio odpowiedzialne za proces fotocyklizacji (**Rysunek 15**).



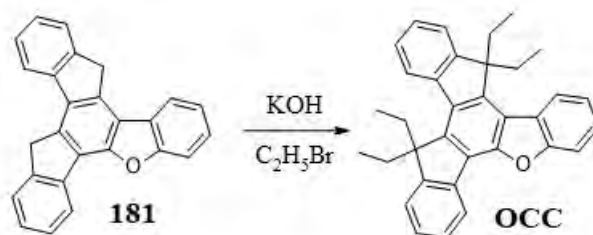
Rysunek 15: Rozkład gęstości elektronowej poziomu LUMO w cząsteczce 183

Fotocyklizację przeprowadzono przy użyciu lampy UV-C, uzyskując zanieczyszczony 5-oksatruksen **181** w postaci brązowego ciała stałego. Niezależnie od użytych warunków, to jest katalitycznej ilości jodu w obecności tlenu z powietrza czy stechiometrycznej ilości jodu w obecności tlenku propylenu, uzyskuje się **181** o zbliżonej do siebie czystości i wydajności (Schemat 66).



Schemat 66: Cyklizacja trimeru 183

Ostatnim etapem syntezy rozpuszczalnej pochodnej 5-oksatruksenu **OCC** jest alkilowanie ugrupowań metylenowych, obecnych w obrębie karbocyklicznych pierścieni pięcioczłonowych. W celu wygenerowania anionu na obszarze systemu π -elektronowego 5-oksatruksenu niezbędne jest zastosowanie zasady. Typowe warunki jonizacji, to jest zawiesina KOH w DMSO w obecności bromoetanu, prowadzą do powstania śladowych ilości **OCC** (Schemat 67). W mieszaninie poreakcyjnej obecne są polarne substancje, które można zaobserwować dzięki cienkowarstwowej chromatografii cieczowej, prawdopodobnie będące pochodnymi hydroksylowymi i karbonyłowymi 5-oksatruksenu.

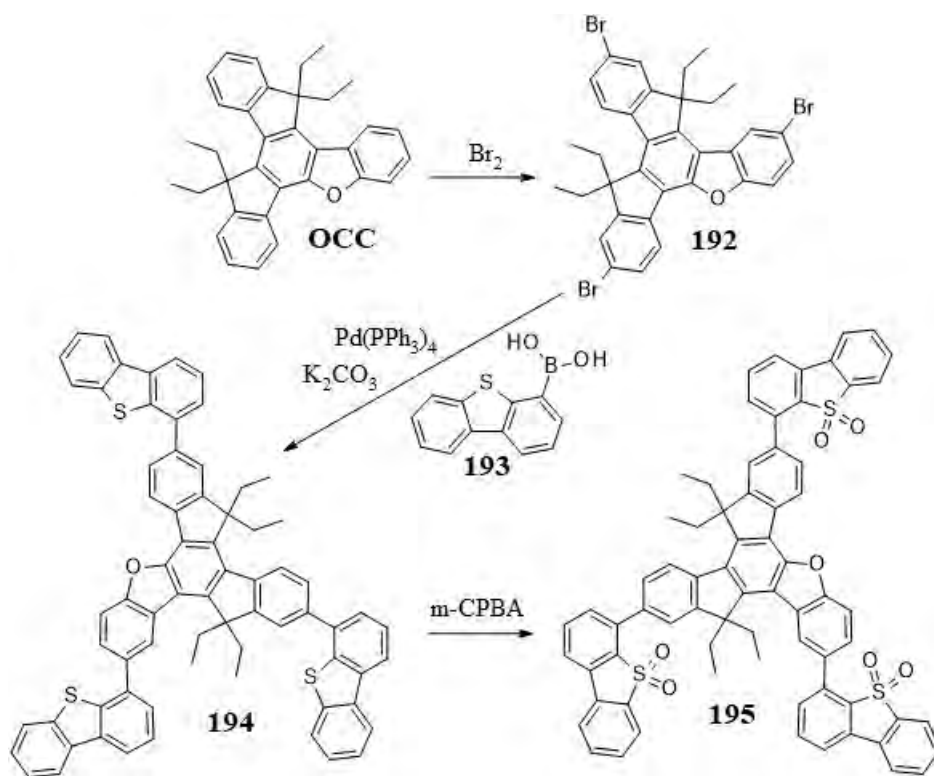


Schemat 67: Etylowanie 5-oksatruksenu

5-Oksatruksen – synteza

Odtlenienie rozpuszczalnika tuż przed rozpoczęciem reakcji pomaga w nieznacznym stopniu, umożliwiając wydzielenie OCC z wydajnością po dwóch etapach około 25%. Dopiero zamiana dimetylosulfotlenku na dimetyloformamid w połączeniu z nasycaniem roztworu argonem w temperaturze 0 °C pozwala na zwiększenie wydajności reakcji do ~50%. Uzyskana tetraetylowa pochodna 5-oksatruksenu OCC charakteryzuje się bardzo dobrą rozpuszczalnością w większości rozpuszczalników organicznych o niskiej i średniej polarności. Natomiast w niższych alkoholach, dimetyloformamidzie czy dimetylosulfotlenku rozpuszczalność jest dużo niższa.

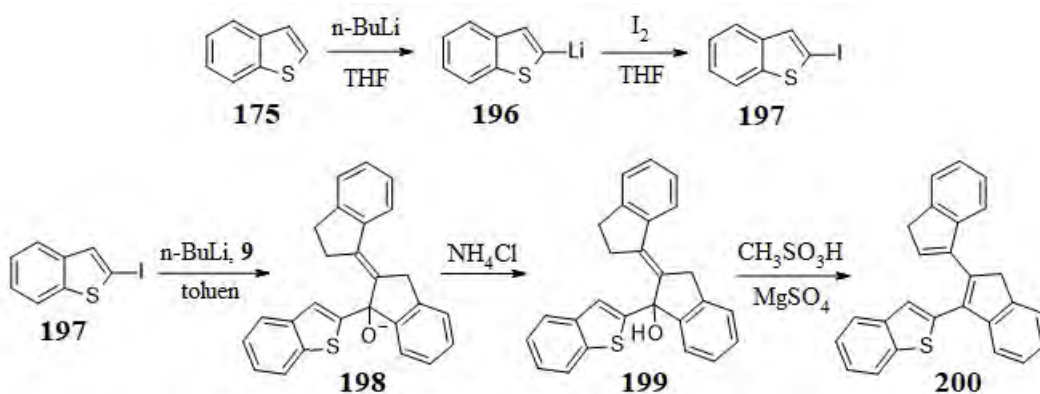
OCC ulega reakcjom charakterystycznym dla związków aromatycznych, czyli substytucji elektrofilowej. W obecności bromu możliwe jest wprowadzenie do układu 5-oksatruksenowego do trzech atomów halogenu (Schemat 68). Pochodna 192 następnie może być poddana dalszej funkcjonalizacji, na przykład przy użyciu przemian katalizowanych palladem. Reakcja Suzuki między 192, a kwasem borowym 193 pozwala na znaczną rozbudowę systemu π -elektronowego. Tak duże układy aromatyczne często charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w typowych rozpuszczalnikach organicznych, jednak obecność czterech grup etylowych w obrębie rdzenia 5-oksatruksenu pozwala zachować dobrą rozpuszczalność pochodnych 194 i 195.



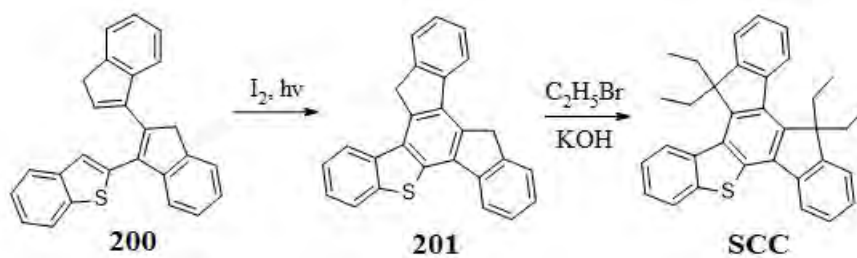
Schemat 68: Reaktywność 5-oksatruksenu

4.2. 5-Tiatruksen – synteza

Głównym powodem prowadzenia badań nad 5-tiatruksenem było sprawdzenie ogólności podejścia syntetycznego, wykorzystanego podczas syntezy OCC. Zastosowanie tej procedury do syntezy SCC umożliwiłoby skrócenie ścieżki syntetycznej, obniżenie kosztów reakcji oraz zwiększenie jej wydajności. Pierwszym etapem, w analogii do metody prowadzącej do OCC, jest oczywiście bezpośrednio litowanie benzo[*b*]tiofenu **175** w tetrahydrofurane, w celu uzyskania jodopochodnej **197** (Schemat 69). Proces ten, dzięki zastosowaniu niewielkiego nadmiaru *n*-butylolitu przebiega ilościowo, w przeliczeniu na użyty benzo[*b*]tiefen. 2-Jodobenzo[*b*]tiefen **197** poddaje się następnie litowaniu w toluenie, a wygenerowana litopochodna **196** reaguje z ketonem **9**. Alkohol **199** podobnie jak **189** łatwo ulega dehydratacji, z tego też względu surową mieszaninę poreakcyjną poddaje się reakcji odwodnienia uzyskując trimer **200**. Warto wspomnieć, że rozpuszczalność **200** jest nieznacznie niższa w porównaniu do jego tlenowego odpowiednika **183**.

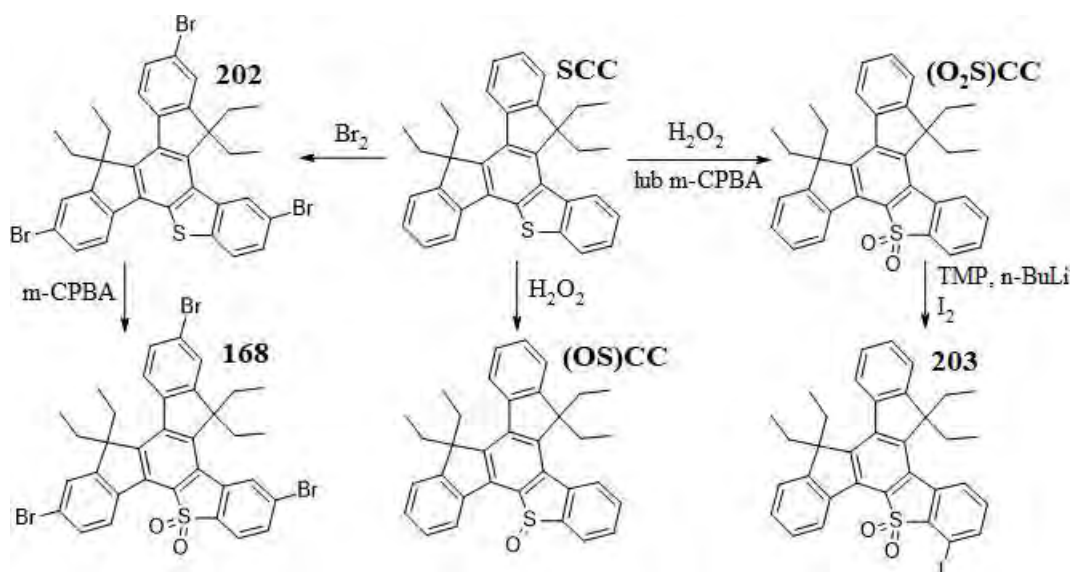
Schemat 69: Synteza trimeru **200**

Kolejnym etapem na drodze do uzyskania SCC jest fotocyklizacja. Naświetlanie promieniowaniem UV-C w obecności jodu powoduje konwersję trimeru **200** w **201**, prowadząc do otrzymania nierozpuszczalnego brązowego ciała stałego (Schemat 70). Uzyskany 5-tiatruksen **201** bez dalszego oczyszczania poddawany jest czterokrotnemu etylowaniu. Ostatecznie SCC wydzielany jest z mieszaniny poreakcyjnej przy zastosowaniu chromatografii cieczowej. Rozpuszczalność SCC w rozpuszczalnikach organicznych jest zbliżona do OCC. Całkowita wydajność syntezy SCC jest wyższa o 5% od metody literaturowej^[244] i wynosi 22,6%. Kolejną jej zaletą jest zmniejszenie liczby etapów wymagających oczyszczania poprzez zastosowanie chromatografii cieczowej z 5 do 2.



Schemat 70: Synteza 10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksenu SCC

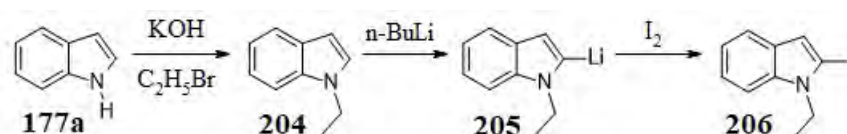
SCC ulega reakcjom charakterystycznym zarówno dla układów aromatycznych jak i sulfidów (Schemat 71). W obecności bromu do systemu 5-tiatruksenowego zostają wprowadzone trzy atomy halogenu, natomiast stosując utleniacze takie jak nadtlenek wodoru lub nadkasy organiczne atom siarki ulega utlenieniu. Przyłączenie atomów bromu nie wpływa znacząco na rozpuszczalność pochodnej 202. Jednak przeprowadzenie 202 w sulfon 168 powoduje jej znaczne obniżenie, negatywnie wpływając na wydajność reakcji. Straty produktu mogą być zniwelowane poprzez przemycie środka suszącego gorącym toluenem. SCC można selektywnie utlenić do sulfotlenku (OS)CC lub sulfonu (O₂S)CC. Wprowadzenie atomu tlenu powoduje, że sam układ staje się ambipolarny. Grupy etylowe zapewniają cząsteczce właściwości hydrofobowe, natomiast obecność silnie elektroujemnego atomu, jakim jest atom tlenu, umożliwia interakcję z polarnymi rozpuszczalnikami. Z tego względu zarówno (OS)CC i (O₂S)CC dobrze rozpuszczają się w układach o szerokim spektrum polarności, takimi jak heksan czy metanol. Zjawisko to może przysporzyć kłopotów podczas wydzielania substancji, powodując obniżeniem wydajności. Sulfon (O₂S)CC można także poddać bezpośredniemu litowaniu, co umożliwi wydajną monofunkcjonalizację, na przykład wprowadzenie jednego atomu jodu 203.



Schemat 71: Reaktywność 5-tiatruksenu

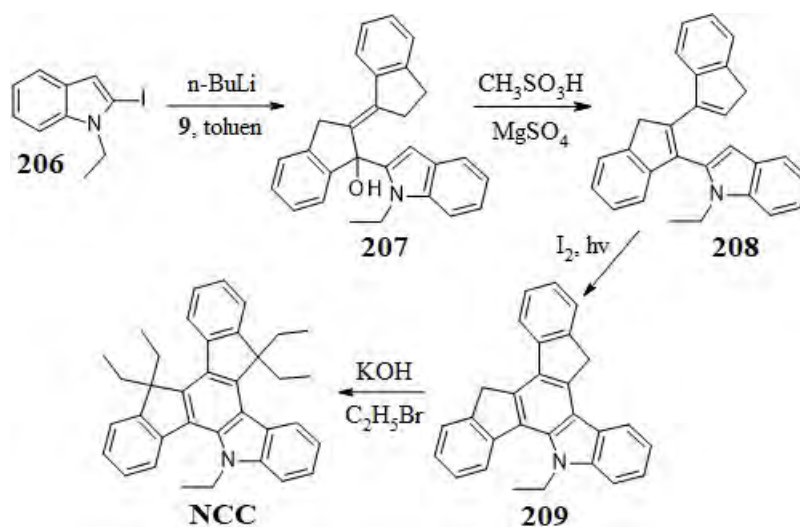
4.3. 5-Azatruxsen – synteza

Próba otrzymania kolejnej, nieznannej dotąd, niesymetrycznej pochodnej truksenu, a mianowicie 5-azatruxsenu, bazowała na dotychczasowych wynikach, uzyskanych podczas syntezy OCC i SCC. Indol **177a**, ze względu na obecność reaktywnego atomu wodoru, został na wstępie poddany N-alkilowaniu. Z powodu niższej reaktywności **204** w reakcji bezpośredniego litowania w porównaniu do **185** czy **175**, wprowadzenie atomu litu odbywa się we wrzącym eterze, w obecności nadmiaru n-butyliolitu. Następnie wygenerowana pochodna **205** reaguje z jodem, tworząc **206** (Schemat 72).



Schemat 72: Synteza 2-jodo-N-etyloindolu

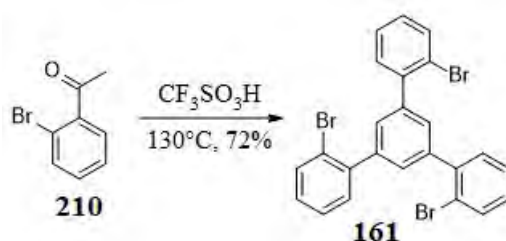
Addycję związku metaloorganicznego **205** do ketonu **9** przeprowadzono w analogiczny sposób, w toluenie (Schemat 73). Uzyskany alkohol **207** wykazuje znacznie większą tendencję do dehydratacji w porównaniu do opisanych wcześniej analogów. Powstały w wyniku odwodnienia trimer **208** okazuje się stosunkowo niestabilny, powoli czerniejąc na powietrzu. Wysoka reaktywność **208** wynika bezpośrednio z obecności atomu azotu, którego właściwości donorowe zwiększają gęstość elektronową systemu π-elektronowego, znacząco destabilizując poziom HOMO, czynią tym samym **208** podatnym na utlenienie. Fotocyklizacja trimeru **208**, przeprowadzona bezpośrednio po wyizolowaniu, prowadzi do uzyskania czarnej substancji, której etylowanie umożliwia otrzymanie śladowych ilości NCC.



Schemat 73: Synteza NCC z zastosowaniem fotocyklizacji

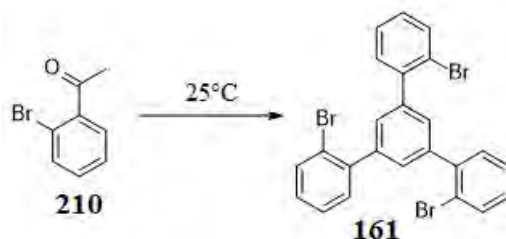
Ze względu na wysoką reaktywność trimeru **208** wydajna synteza NCC z wykorzystaniem fotocyklizacji okazuje się niemożliwa. Z tego też względu niezbędne było opracowanie alternatywnej ścieżki syntetycznej, pozwalającej na wytworzenie układu 5-azatruxsenowego.

W porównaniu do dibenzo[*b,d*]furanu, znanych metod otrzymywania karbazolu jest znacznie więcej. Wprowadzenie atomu azotu do systemu aromatycznego można zrealizować na przykład w wyniku katalitycznego N-arylowania,^[256] redukcji nitrozwiązków^[257] lub rozkładu azydków arylowych.^[258] Grupę azydkową można wprowadzić stosując reakcję aryloplitu z azydkiem tosyłu, dlatego pierwszym etapem nowego szlaku syntetycznego była cyklotrimeryzacja 2'-bromoacetofenonu **210**, prowadząca do **161** (Schemat 74).



Schemat 74: Literaturowa synteza **161**

Niestety, mimo wielu prób, przepis literaturowy^[259] okazuje się trudny do powtórzenia, pozwalając na uzyskanie produktu **161** z maksymalną wydajnością około 40%, o połowę niższą niż literaturowa. Z tego też względu podjąłem próbę optymalizacji procesu cyklotrimeryzacji **210** (Tabela 5).

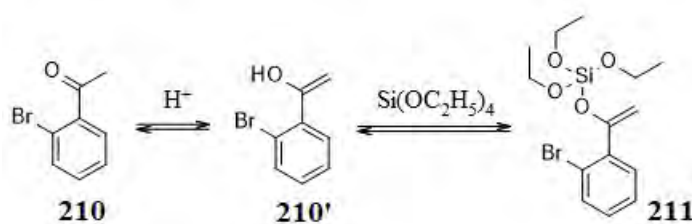


warunki	161
chlorowódór, ortomrówczanu etylu (1,2eq), benzen	5%
kwas chlorosiarkowy, dichlorometan	0%
kwas chlorosiarkowy, tetraetoksylan (1eq), dichlorometan	32%
kwas chlorosiarkowy, tetraetoksylan (2eq), dichlorometan	75%

Tabela 3: Optymalizacja syntezy **161**

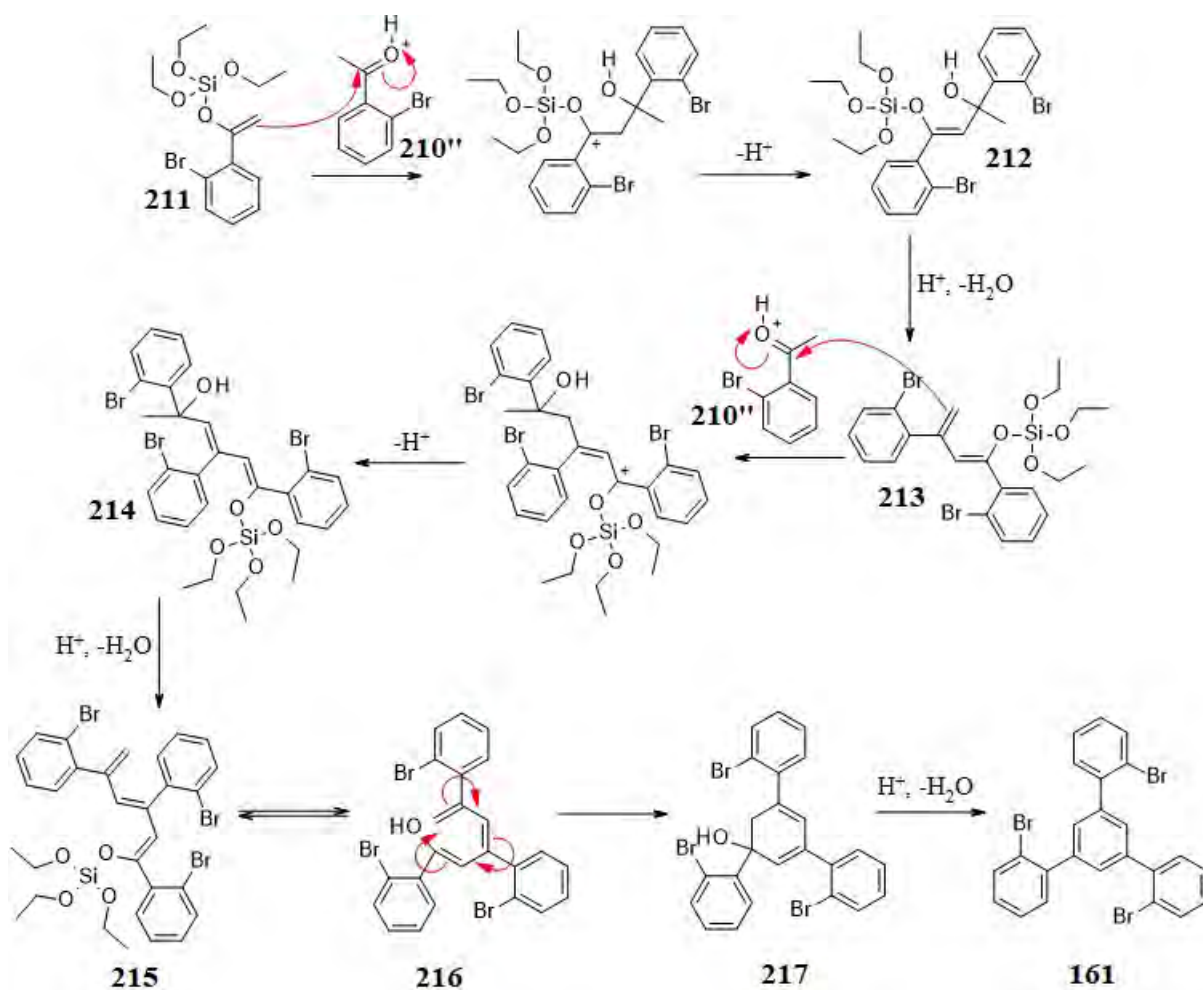
Przeprowadzone badania wskazują, że kondensację **210** prowadzącą do **161** można zrealizować bez wykorzystania bardzo mocnego kwasu trifluorometanosulfonowego, przy jednoczesnym obniżeniu temperatury reakcji. Bezpośrednie zastosowanie metod używanych podczas cyklotrimeryzacji acetofenonu, jak na przykład kondensacja w obecności ortomrówczanu etylu i chlorowodoru,^[260] nie daje dobrych efektów (Tabela 5). Jednym z czynników wpływających na wynik reakcji jest niższa reaktywność ketonu **210** w porównaniu do acetofenonu, dlatego też użycie mocniejszego kwasu powinno skutkować wygenerowaniem formy enolowej **210'** w wystarczająco dużym stężeniu, umożliwiając wydajną kondensację. Kwas chlorosiarkowy odgrywa podwójną rolę w reakcji cyklotrimeryzacji. Jako mocny kwas umożliwia przesunięcie równowagi keto–enolowej i kondensację **210**, natomiast obecność reaktywnego wiązania Cl–S czyni go zarazem substancją silnie wiążącą wodę, wydzielającą się podczas cyklotrimeryzacji. Niestety sam kwas chlorosiarkowy w temperaturze pokojowej nie indukuje kondensacji **210**, jednak wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej tetraetoksylanu pozwala na uzyskanie **161** z wydajnością sięgającą 75%.

Jak się okazuje, zadaniem tetraetoksylanu obecnego w środowisku reakcji jest nie tylko wychwyt powstającej wody. Obniżenie temperatury prowadzenia kondensacji z 130 °C do 25 °C sugeruje znaczne obniżenie energii aktywacji całego procesu. Zastosowanie tetraetoksylanu niewątpliwie musi także wpływać na zwiększenie reaktywności **210** w reakcji kondensacji. W wyniku oddziaływania między **210'**, a tetraetoksylanem powstaje eter sililowy formy enolowej **211** (Schemat 75).



Schemat 75: Tworzenie eteru sililowego 211

Tego typu układy bardzo łatwo ulegają reakcji z czynnikami elektrofilowymi, co zawdzięczają zdolnościom atomu krzemu do stabilizacji kationu w pozycji β .^[261] W wyniku reakcji pomiędzy eterem **211**, a sprotonowanym ketonem **210''** powstaje dimer **213**, po czym cały proces zostaje powtórzony, a mianowicie wygenerowany eter **213** ulega reakcji z protonowaną formą **210''** tworząc trimer **215**. W wyniku następczej elektrocyklizacji i dehydratacji ostatecznie powstaje **161** (Schemat 76).



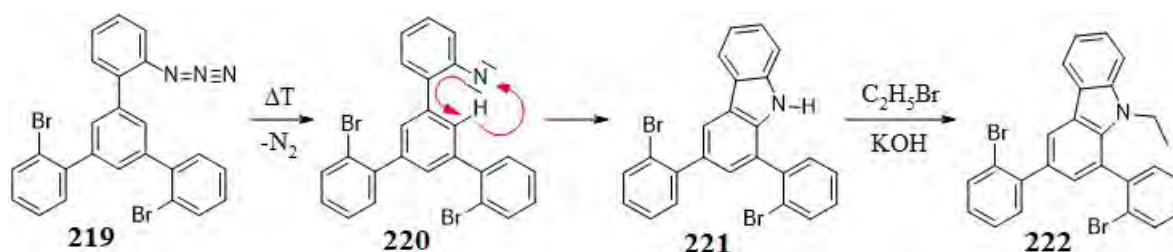
Schemat 76: Mechanizm cyklotrimeryzacji 210 w obecności tetraetoksylianu

Kolejnym etapem reakcji jest pojedyncze litowanie **161**, prowadzące do związku metaloorganicznego **218**, który reagując z azydkiem tosyłu zostaje ostatecznie przekształcony w monoazydopochodną **219** (Schemat 77). Wyizolowanie produktu przy użyciu chromatografii kolumnowej okazuje się kłopotliwe, ponieważ zarówno substraty jak i produkty uboczne posiadają zbliżoną polarność do **219**. Z tego też względu **219**, bez dalszego oczyszczania, poddano termolizie we wrzącym 1,2-dichlorobenzenie.



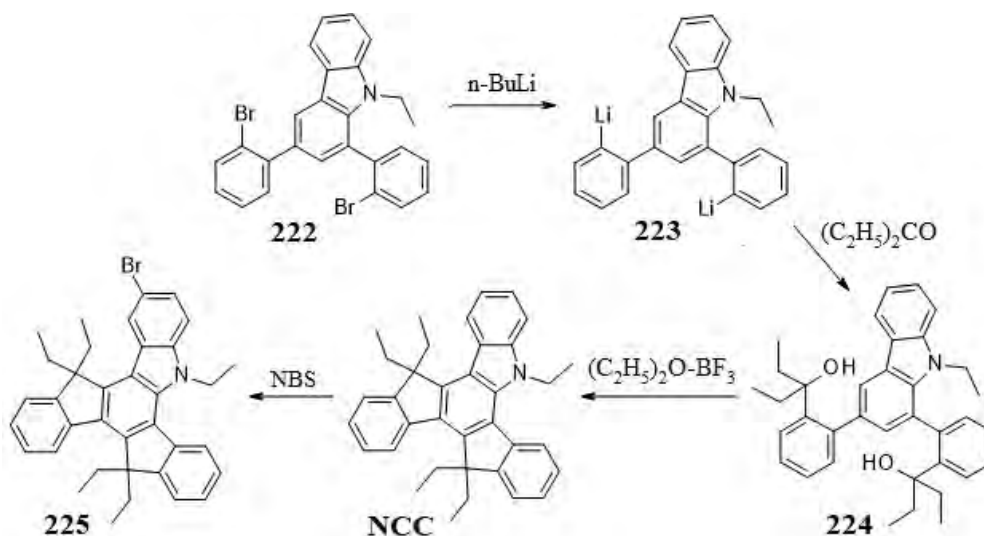
Schemat 77: Synteza azydku 219

Powstały w wyniku termolizy **219** nitren **220** ulega insercji do wiązania C–H centralnego pierścienia benzenowego tworząc pochodną karbazolu **221** (Schemat 78). Produkt termicznego rozkładu **221**, oddzielono od zanieczyszczeń poprzedniej reakcji, a po wstępnym oczyszczeniu zalkilowano, otrzymując ostatecznie N-etylo pochodną **222**.



Schemat 78: Insercja nitrenu prowadząca do wytworzenia pochodnej karbazolu **222**

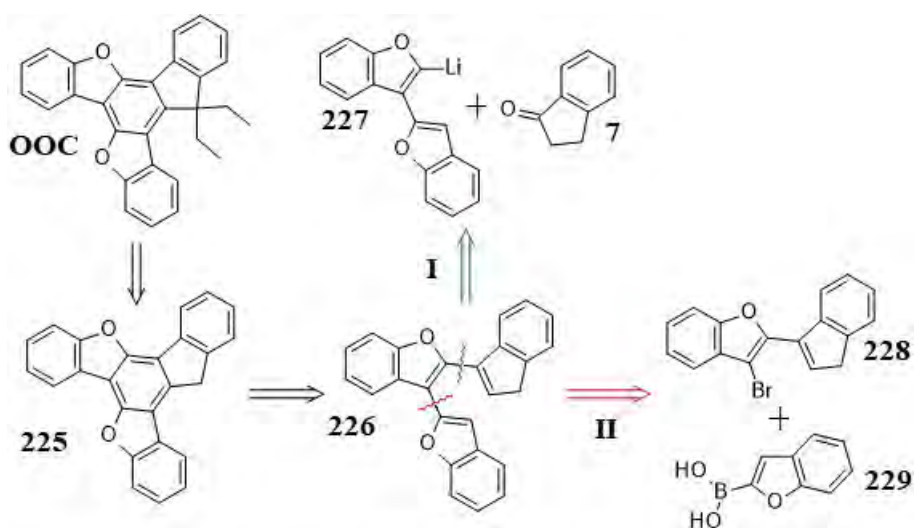
Następnie bromopochodną **222** poddano podwójnemu litowaniu, a wygenerowany związek metaloorganiczny **223** reagując z pentan-3-onem tworzy alkohol **224** (Schemat 79). Diol **224** w obecności trifluorku boru ulega cyklizacji prowadzącej do wytworzenia NCC. Aby proces przebiegł wydajnie, należy zwrócić szczególną uwagę na temperaturę reakcji, ponieważ z każdą dodaną kroplą eteratu trifluorku boru do mieszaniny, ulega ona znacznemu podwyższeniu. Niekontrolowany przebieg reakcji skutkuje powstaniem ubocznych produktów eliminacji znacząco obniżających wydajność oraz utrudniających wydzielenie NCC. W takim przypadku niezbędny jest wielokrotny rozdział mieszaniny poreakcyjnej z zastosowaniem chromatografii cieczowej o odwróconej polarności faz. Obecność jednego atomu azotu pozwala na selektywną funkcjonalizację rdzenia 5-azatruxsenowego, na przykład w wyniku reakcji z N-bromosukcynoimidem uzyskuje się odpowiednią monobromopochodną **225**.



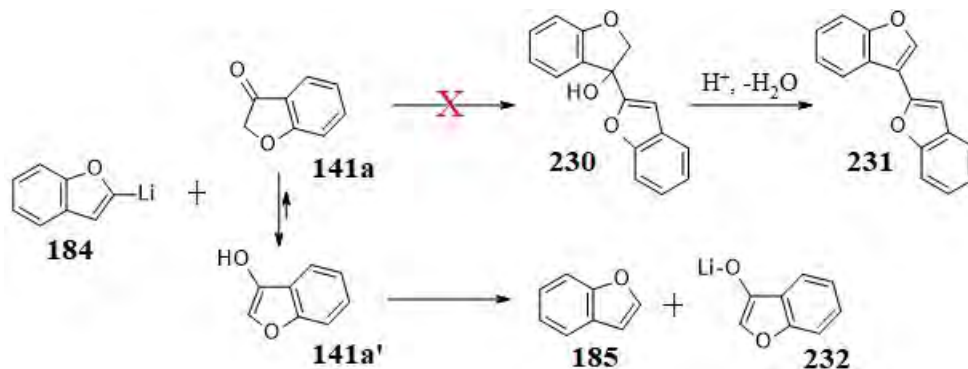
Schemat 79: Synteza 5,10,10,15,15-pentaetylo-5-azatruxsenu NCC

4.4. 5,10-Dioksatruksen – synteza

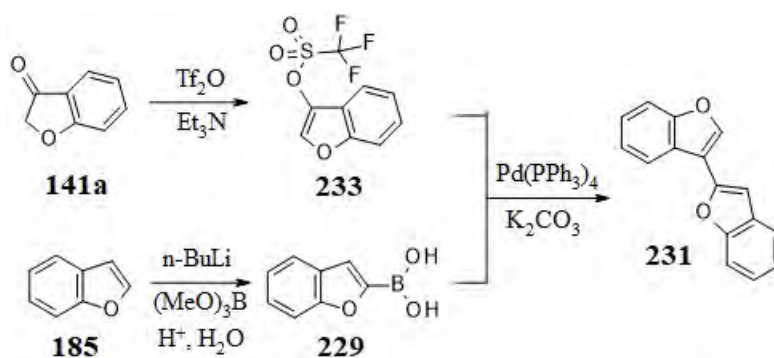
Pracę nad rozpuszczalnymi pochodnymi 5,10-diheterotruksenów rozpocząłem od syntezy pochodnej 5,10-dioksatruksenu **OOC**. Wprowadzenie dwóch heteroatomów do rdzenia truksenowego wymaga odmiennego podejścia syntetycznego, niż w przypadku monoheteroanalogów, jednak wiedza uzyskana podczas ich syntezy okazuje się bardzo pomocna. Opracowana strategia retrosyntezy **OOC**, bazuje na fotocyklizacji **226**, która umożliwi wytworzenie 5,10-dioksatruksenu **225** (Schemat 80). W wyniku wyczerpującego alkirowania, **225** zostaje przekształcony w pochodną **OOC**. Natomiast trimer **226** może być zsyntetyzowany na dwa różne sposoby. Ścieżka **I** wykorzystuje addycję związku litoorganicznego **227** do **7**, a powstały alkohol poddawany jest dehydratacji. Alternatywne podejście **II** może być zrealizowane przy użyciu reakcji sprzęgania katalizowanej palladem.

Schemat 80: Retrosynteza 15,15-dietylo-5,10-dioksatruksenu **OOC**

Ze względu na dostępność reagentów i łatwość syntezy odpowiednich prekursorów badania prowadzące do otrzymania **OOC** rozpocząłem od syntezy dimeru **231** (Schemat 81). Pierwszym podejściem, mogącym doprowadzić do wytworzenia **231**, była addycja związku litoorganicznego **184** do benzo[*b*]furan-3-onu **141a** umożliwiającą wytworzenie alkoholu **230**, który poddany dehydratacji zostaje przekształcony w **231**. Jednakże, ze względu na znaczny udział posiadającej charakter aromatyczny formy enolowej **141a'**, przeprowadzona w toluenie addycja nukleofilowa nie powiodła się, prowadząc do benzo[*b*]furanu **185** i produktu deprotonowania **232**. Konieczne było zatem opracowanie alternatywnej ścieżki syntezy układu biarylowego **231**.

Schemat 81: Reakcja związku litoorganicznego 184 z benzo[*b*]furan-3-onem 141a

W tym celu wykorzystałem przemianę, obecnie szeroko wykorzystywaną w chemii układów aromatycznych, a mianowicie reakcję Suzuki (Schemat 82). Keton **141a** w wyniku reakcji z bezwodnikiem trifluorometanosulfonowym w obecności trietyloaminy zostaje przeprowadzony w odpowiedni triflan **233**, który w wyniku sprzęgania z **229** prowadzi do utworzenia dimeru **231**. Należy w tym miejscu wspomnieć, iż estryfikacja powinna być przeprowadzona w rozpuszczalnikach nie reagujących z zanieczyszczeniem bezwodnika triflowego jakim jest kwasem trifluorometanosulfonowy, takimi jak chloropochodne węglowodorów.

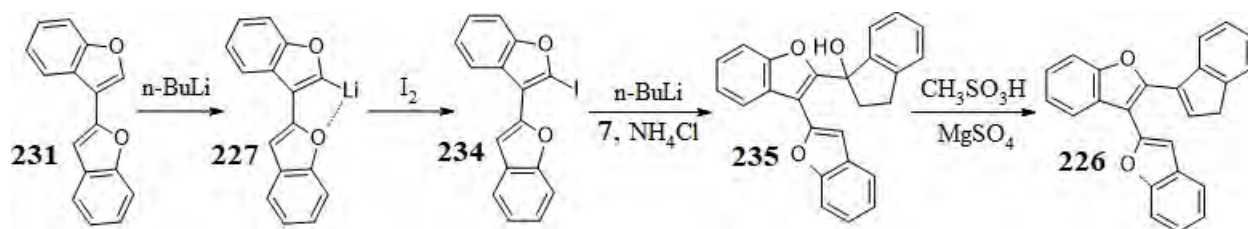


Schemat 82: Synteza biarylu 231

Związek biarylowy **231** następnie poddawany jest bezpośredniemu litowaniu *n*-butylolitem w tetrahydrofuranie. Litowanie pochodnej **231** przebiega znacznie łatwiej, w porównaniu do benzo[*b*]furanu, co jest wynikiem możliwości koordynacji atomu litu przez atom tlenu sąsiedniej podjednostki benzo[*b*]furanowej (Schemat 83). Wygenerowana litopochodna **227** reagując z jodem prowadzi do halogenopochodnej **234**. W wyniku reakcji litowania **234** w toluenie powstaje związek metaloorganiczny **227**, który reagując z **7** umożliwia otrzymanie alkoholu **230**. Addycja nukleofilowa okazuje się bardzo wrażliwa

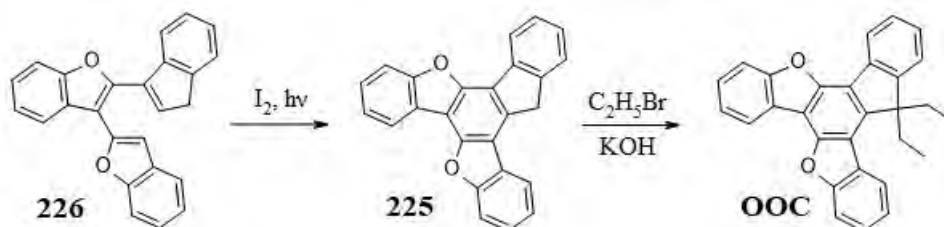
5,10-Dioksatruksen – synteza

na temperaturę, z tego też względu roztwór indan-1-onu **7** należy dodawać bardzo powoli, aby proces przyłączenia do grupy karbonylowej był możliwie jak najbardziej wydajny. Wytworzona hydroksylowa pochodna **235** w wyniku działania kwasu metanosulfonowego, ulega dehydratacji, ostatecznie prowadząc do powstania trimeru **226**.



Schemat 83: Synteza trimeru **226**

Trimer **226**, bezpośrednio po wyizolowaniu z mieszaniny poreakcyjnej, poddawany jest naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym UV-C w obecności jodu (Schemat 84). Uzyskane w wyniku fotocyklizacji pomarańczowe ciało stałe użyte w następnej reakcji. Alkylowanie 5,10-dioksatruksenu **225** w warunkach zasadowych, w atmosferze argonu, umożliwia jego konwersję w rozpuszczalną pochodną **OOC**.

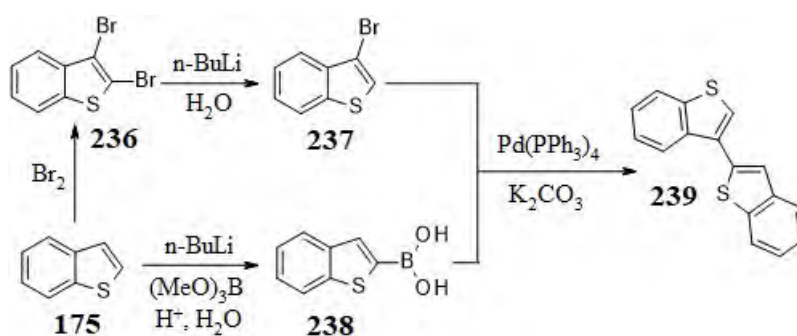


Schemat 84: Synteza 15,15-dietylo-5,10-dioksatruksenu **OCC**

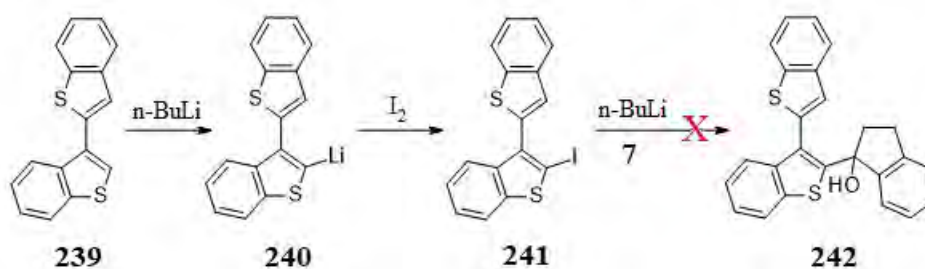
Wprowadzenie grup etylowych do układu aromatycznego, co prawda znacząco zwiększa rozpuszczalność pochodnej **OOC**, jednak w porównaniu do **OCC** jest ona mniejsza. Za opisany efekt bezpośrednio odpowiada zwiększenie oddziaływań międzycząsteczkowych, występujących w obrębie podjednostek benzo[*b*]furanowych.

4.5. 5,10-Ditiatruksen – synteza

Pierwsze podejście syntetyczne, pozwalające na otrzymanie rozpuszczalnej pochodnej 5,10-ditiatruksenu SSC, bazowało na wiedzy zdobytej w trakcie badań nad OOC. W wyniku reakcji benzo[*b*]tiofenu **175** z bromem powstaje dibromopochodna **236**, która poddana działaniu *n*-butylolitu przekształcana jest w 3-bromobenzo[*b*]tiofen **237**. Reakcja Suzuki między kwasem **238**, a halogenopochodną **237** umożliwia otrzymanie **239** (Schemat 85).

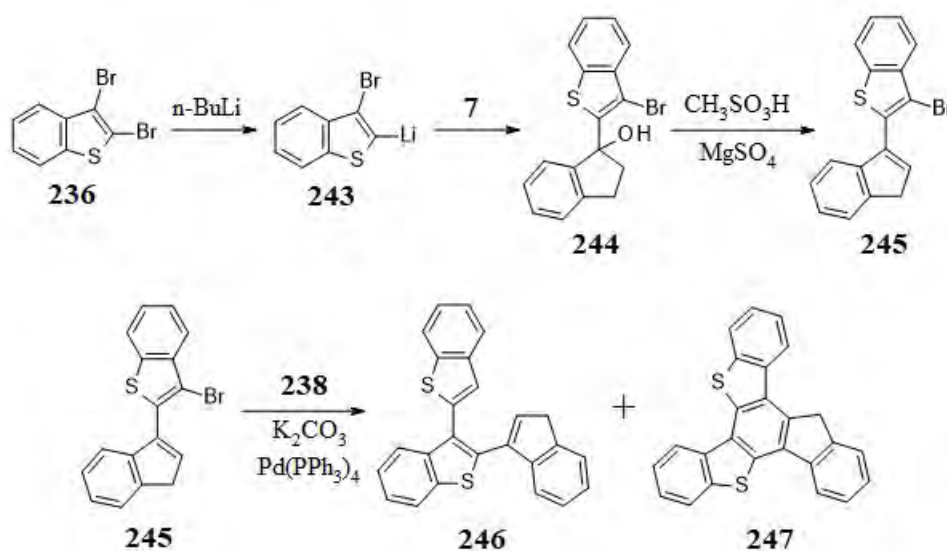
Schemat 85: Synteza dimeru **239**

Dimer **239** reagując z *n*-butylolitem ulega bezpośredniemu litowaniu, a wygenerowany związek metaloorganiczny **240** w wyniku następczej reakcji z jodem tworzy monojodopochodną **241** (Schemat 86). Niska rozpuszczalność **241** w toluenie utrudnia efektywną wymianę atomu jodu na atom litu, z tego też względu wygenerowanie związku litoorganicznego **240** i jego addycja do ketonu **7** w tych warunkach staje się niemożliwa. Zastąpienie atomu jodu atomem bromu nie powoduje większych zmian, natomiast przeprowadzenie addycji do grupy karbonylowej w tetrahydrofurane prowadzi do protonowania wytworzonego związku litoorganicznego **240**. Z tego też względu niezbędne było opracowanie alternatywnej ścieżki syntetycznej, umożliwiającej otrzymanie trimeru **246**.

Schemat 86: Nieudana próba syntezy alkoholu **242**

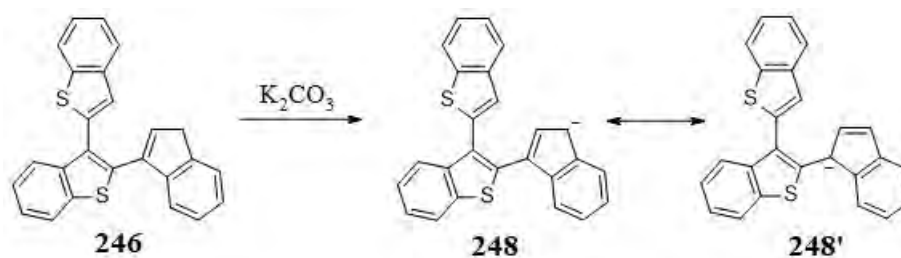
5,10-Ditiatruksen – synteza

Trimer **246**, jak już wcześniej wspomniano, można także uzyskać na drodze sprzężenia katalizowanego palladem. W tym celu wygenerowany związek litoorganiczny **243** poddano reakcji z indan-1-onem **7**. Po następczej dehydratacji alkoholu **244**, powstaje bromopochodna **245**, która reagując z kwasem boronowym **238** w warunkach reakcji Suzuki do otrzymania zarówno trimeru **246** jak i śladowych ilości 5,10-ditiatruksenu **247**. W wyniku tej reakcji, poza oczekiwanymi produktami, w mieszaninie poreakcyjnej obecna jest także spora ilość barwnych produktów ubocznych (**Schemat 87**).



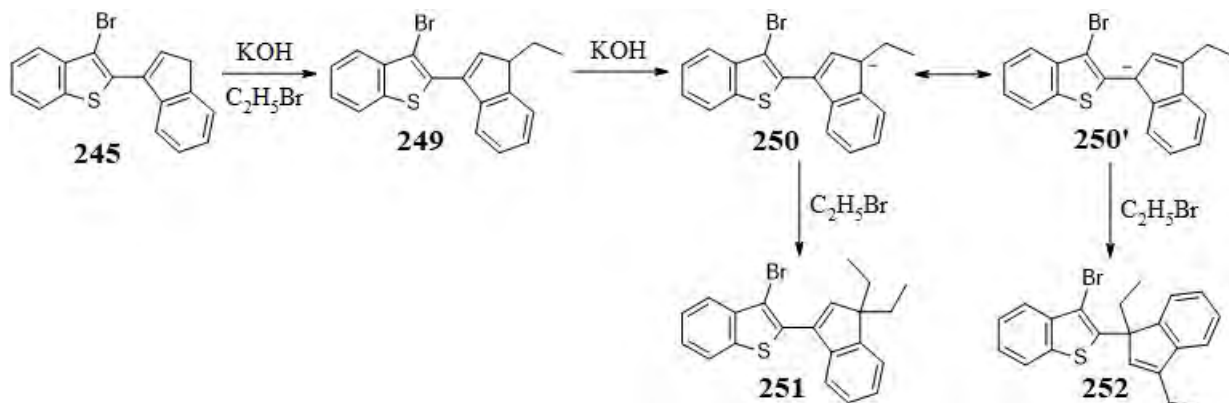
Schemat 87: Synteza trimeru **246**

Nieoczekiwany przebieg opisanej przemiany mógł być konsekwencją kwasowego charakteru atomów wodoru podjednostki indenowej trimeru **246**, który ulegając jonizacji w warunkach reakcji Suzuki, prowadzi do powstania reaktywnego anionu **248**, mogącego ulegać szeregowi dalszych przemian chemicznych (**Schemat 88**). W celu zbadania tej hipotezy podjęto



Schemat 88: Jonizacja trimeru **246**

próbę syntezy, zabezpieczonego grupami etylowymi na podjednostce indenowej, trimeru **253** (Schemat 90). Związek **245** w wyniku alkirowania prowadzi do mieszaniny dwóch izomerów **251** oraz **252** w stosunku ~1:5 (Schemat 89).



Schemat 89: Alkirowanie bromopochodnej **245**

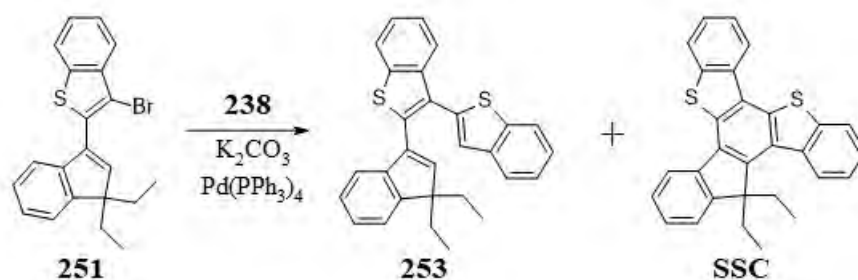
Obserwowaną zawartość produktów alkirowania w mieszaninie poreakcyjnej można wytłumaczyć poprzez analizę struktury przestrzennej przejściowego anionu **250**, który to w zależności od miejsca ataku bromoetanu prowadzi do oczekiwanego produktu **251** oraz ubocznego **252**. Pozornie bardziej zatłoczona pozycja, znajdująca się bliżej podjednostki benzo[*b*]tiofenowej, okazuje się być podatniejsza na atak czynnika alkirowującego (Rysunek 16). Wynik ten jest bezpośrednią konsekwencją płaskiej struktury podjednostki benzo[*b*]tiofenowej. Aby osiągnąć jak najniższą energię, co jest równoważne z osiągnięciem najefektywniejszego sprzężenia elektronów π , cząsteczka ulega możliwie jak największemu wypłaszczeniu, umożliwiając bezproblemowe podejście czynnika alkirowującego. Ze względu na zawadę steryczną wynikającą ze swobodnej rotacji łańcucha alkirowanego, atak na pozycję sąsiadującą z grupą etylową jest nieco bardziej utrudniony.



Rysunek 16: Struktura anionu **250** i możliwe ścieżki podejścia czynnika alkirowującego

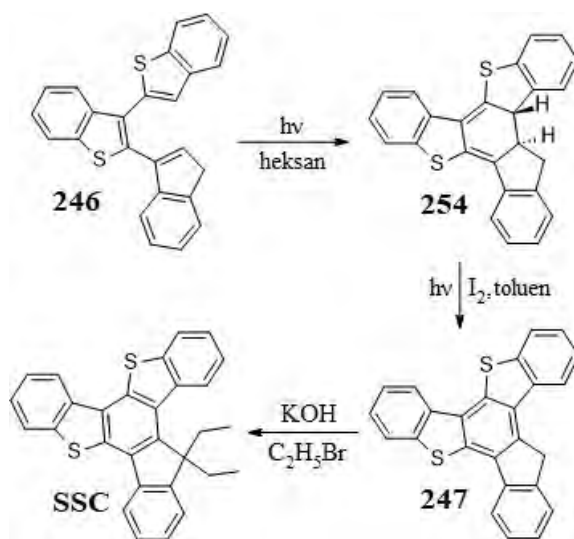
5,10-Ditiatruksen – synteza

Okazuje się, że mimo obecności ugrupowań etylowych, bromopochodna **251** poddana katalitycznemu sprzęganiu z kwasem boronowym **238**, prowadzi do trimeru **253**, śladowych ilości SSC oraz szeregu barwnych produktów ubocznych (**Schemat 90**). Podobny wynik reakcji w przypadku trienu **246** wskazuje, że jego niestabilność związana jest raczej bezpośrednio ze strukturą elektronową molekuly, a nie z jej możliwością do jonizacji.



Schemat 90: Sprzęganie **251** z kwasem borowym **238**

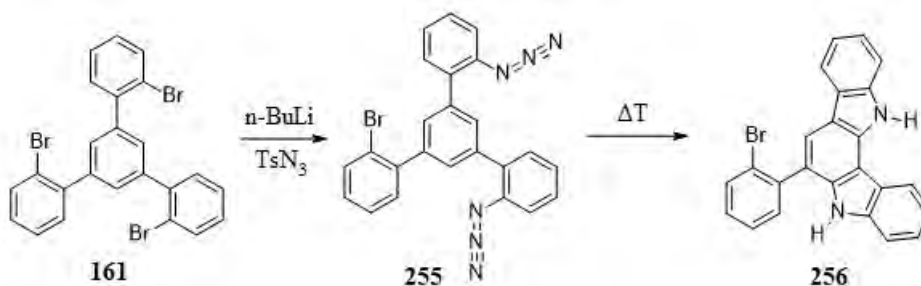
Fotocyklizacja trimeru **246**, w obecności jodu w heksanie, prowadzi do nierozpuszczalnej substancji, która nie ulega alkilowaniu. Spektrometria mas sugeruje, iż otrzymaną substancją jest cykliczny produkt **254** (**Schemat 91**). Niska rozpuszczalność **254** w heksanie uniemożliwia następczą reakcję z jodem, prowadzącą do 5,10-ditiatruksenu **247**. Z tego też względu niezbędne było użycie toluenu, okazującego się być odpowiednim medium do przeprowadzenia fotocyklizacji. W wyniku naświetlania **246** promieniowaniem z zakresu UV-C uzyskano pomarańczowe ciało stałe, które poddane następczej reakcji alkilowania prowadzi do otrzymania etylowej pochodnej 5,10-ditiatruksenu **SSC**.



Schemat 91: Synteza 15,15-dietylo-5,10-ditiatruksenu **SSC**

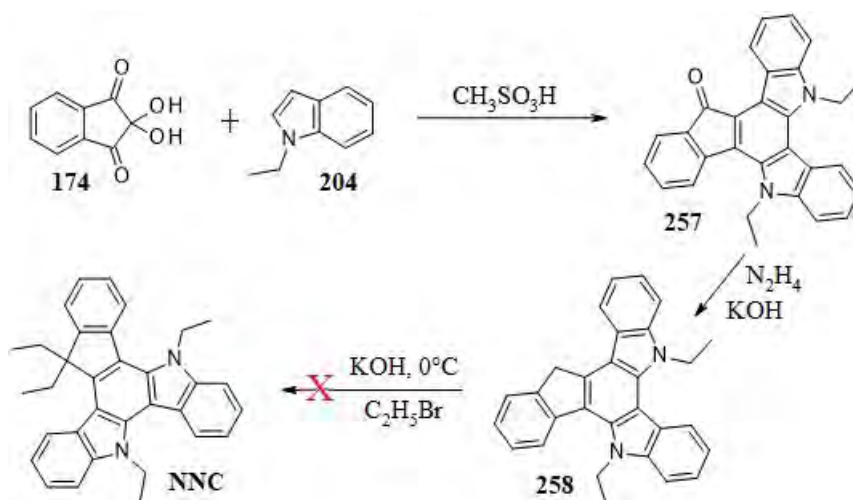
4.6. 5,10-Diazatruksen – synteza

Bazując na wiedzy zdobytej podczas syntezy NCC można postulować, iż zastosowanie fotocyklizacji w syntezie pochodnej 5,10-diazatruksenu NNC, może okazać się nieskuteczne. Próba wykorzystania ścieżki nitrenowej, która umożliwiła otrzymanie NCC, w tym przypadku nie przyniosła pozytywnego rezultatu (**Schemat 92**). Co prawda, podwójna wymiana atomów bromu na ugrupowania azydkowe jest możliwa do zrealizowania, jednakże mieszanina poreakcyjna okazuje się być jeszcze bardziej skomplikowana. Poza pożądanym produktem **255**, oraz – jak to miało miejsce w przypadku syntezy NCC – substratami, w mieszaninie obecne są także produkty mono- i tripodstawienia oraz debromowania, co znacząco komplikuje wyizolowanie **255**. W wyniku następczej termolizy we wrzącym 1,2-dichlorobenzenie, otrzymuje się jedynie ślady właściwego produktu **256**. Z tego też względu, wykorzystanie insercji nitrenu prowadzącej do cyklicznego produktu **256** okazuje się być metodą nieadekwatną do syntezy NNC.



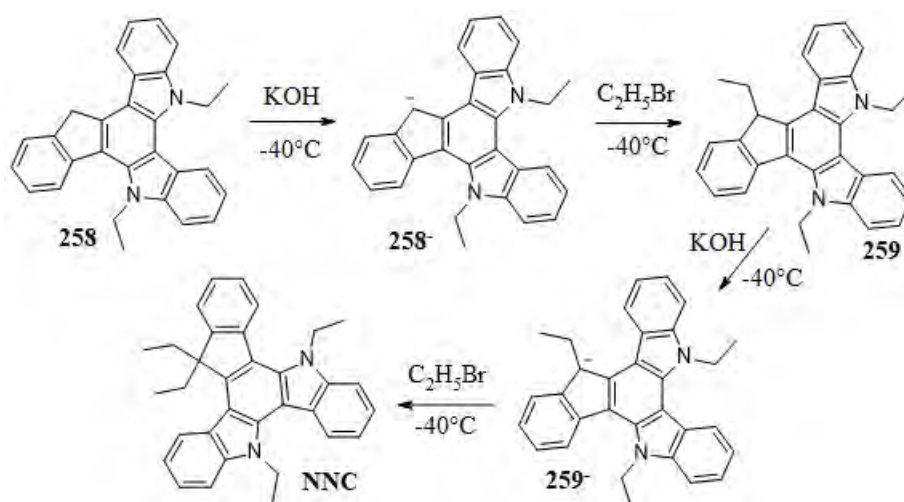
Schemat 92: Synteza pochodnej karbazolu 256

Szkielet węglowy cząsteczki 5,10-diazatruksenu powstaje w wyniku omawianej już wcześniej kondensacji ninhydryny **174** z pochodnymi indolu. Z tego też względu, przemiana ta może zostać wykorzystana jako kluczowy etap syntezy prowadzącej do tetraetylowej pochodnej NNC (**Schemat 93**). N-etyloindol **204** poddany reakcji z **174** w środowisku kwaśnym prowadzi do wytworzenia ketonu **257**. Ze względu na obecność grup alkilowych, rozpuszczalność **257** jest wystarczająca, aby w warunkach reakcji Wolffa-Kiżnera, przeprowadzić wydajną redukcję grupy karbonylowej. Niespodziewanie, najbardziej problematycznym etapem syntezy okazuje się wyczerpujące etylowanie ugrupowania metylenowego. Alkilowanie 5,10-dietylo-5,10-diazatruksenu **258**, które przeprowadzone w warunkach stosowanych w syntezie innych rozpuszczalnych heterotruksenów, nie daje rezultatu, prowadząc do barwnych produktów rozkładu.



Schemat 93: Próba syntezy 5,10,15,15-tetraetylo-5,10-diazatruksenu NNC

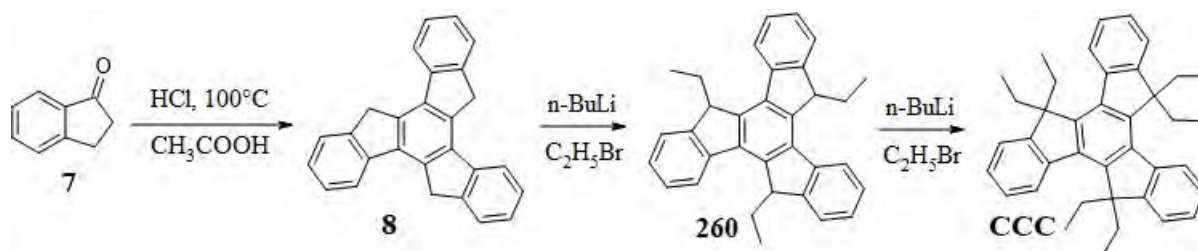
Dosyć nietypowe zachowanie się **258** w warunkach zasadowych sugeruje, że rozkładowi ulegają aniony **258⁻** i **259⁻**, powstające w środowisku reakcji. Przeprowadzone liczne eksperymenty ostatecznie umożliwiły otrzymanie pochodnej NNC (Schemat 94). 5,10-Dietylo-5,10-diazatruksen **258** poddano alkilowaniu w temperaturze -40°C w nasyconym argonie dimetyloformamidzie. W odróżnieniu od stosowanych wcześniej warunków etylowania, poza obniżeniem temperatury, znacznie zwiększono nadmiar użytego bromoetanu z 4,4 eq na 20,8 eq. Zabieg ten miał na celu szybszą konwersję niestabilnych anionów **258⁻** i **259⁻** w odpowiednie etylo pochodne. Zamieniona została także kolejność dodawania reagentów. Jako pierwszy do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono czynnik alkilujący, a następnie zasadę. Opisana procedura ostatecznie umożliwiła uzyskanie NNC, jednak mimo wszystko ze stosunkowo niską wydajnością wynoszącą 14%.



Schemat 94: Synteza 5,10,15,15-tetraetylo-5,10-diazatruksenu NNC

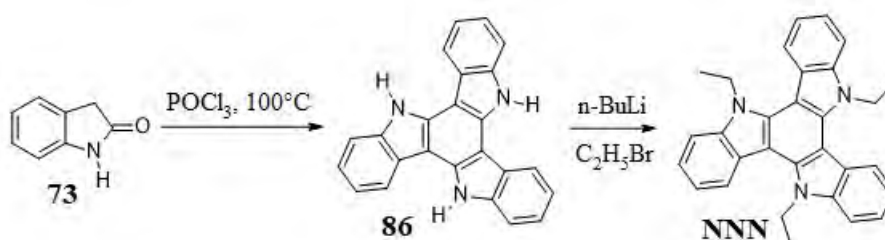
4.7. Truksen, 5,10,15–triazatruksen, 5,10,15–tritiatruksen – synteza

W celu dokładnego zinterpretowania właściwości zsyntetyzowanych mono i diheterotruksenów niezbędne staje się porównanie ich do odpowiednich symetrycznych pochodnych. Ze względu na fakt, iż w literaturze często brakuje pełnej charakterystyki fizykochemicznej podstawowych układów aromatycznych, zdecydowałem się na zsyntetyzowanie truksenów pełniących rolę substancji wzorcowych. Pierwszą z nich jest 5,5,10,10,15,15–heksaetylotruksen CCC, rozpuszczalna pochodna macierzystego węglowodoru **8**, która została zsyntetyzowana według procedur literaturowych. Powstały w wyniku kondensacji indan-1–onu **7** truksen **8**,^[262] po wyizolowaniu, poddano wyczerpującemu alkielowaniu.^[132] Ze względu na fakt, iż truksen **8** jednorazowo może być maksymalnie potrójnie zjonizowany, wprowadzenie sześciu grup etylowych odbywa się stopniowo (**Schemat 95**).



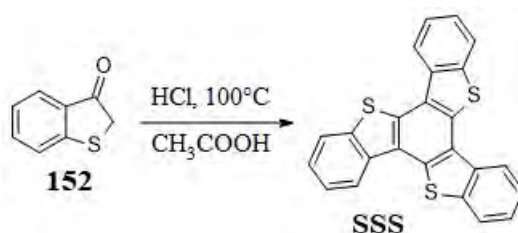
Schemat 95: Synteza 5,5,10,10,15,15–tetraetylotruksenu CCC

Zarówno reaktywność jak i metody tworzenia pochodnych 5,10,15–triazatruksenu są obecnie bardzo dobrze poznane, z tego względu rozpuszczalna pochodna, to jest 5,10,15–trietylo–5,10,15–triazatruksen NNN, została zsyntetyzowana według procedur literaturowych. 2–Oksoindol **73** poddany działaniu POCl₃, prowadzi do uzyskania **86**, który w wyniku litowania i następczego alkielowania tworzy NNN (**Schemat 96**).



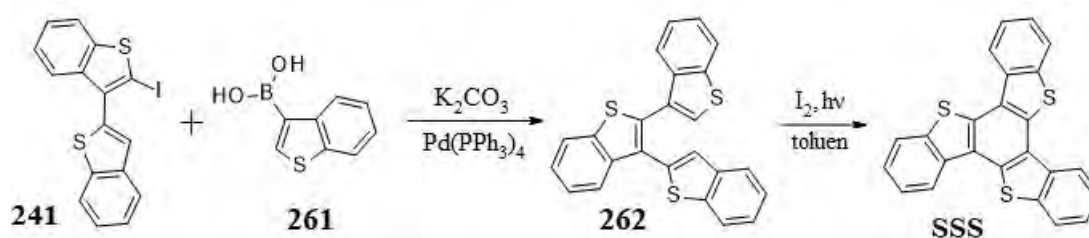
Schemat 96: Synteza 5,10,15–trietylo–5,10,15–triazatruksenu NNN

W odróżnieniu od wspomnianych już wcześniej pochodnych węglowych i azotowych, chemia 5,10,15–tritiatruksenu SSS nie została dostatecznie dobrze zbadaana. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest niewątpliwie niska rozpuszczalność tego układu aromatycznego. Próba syntezy wykorzystująca kondensację benzo[*b*]tiofen–3–onu **152**,^[236] jak wskazuje widmo masowe, prowadzi do powstania SSS. Niestety wyizolowanie produktu z czarnego ciała stałego, powstałego w wyniku reakcji, ze względu na znikomą rozpuszczalność zarówno SSS jak i produktów ubocznych, okazuje się niemożliwe (**Schemat 97**).



Schemat 97: Cyklotrimeryzacja 152

Alternatywą do kwasowej cyklotrimeryzacji jest ścieżka wykorzystująca proces fotocyklizacji. W tym celu podjąłem próbę syntezy trienu **262**. W wyniku reakcji Suzuki, między jodopochodną **241**, a kwasem boronowym **261** uzyskano trimer **262**, który podano następnie fotocyklizacji (**Schemat 98**).

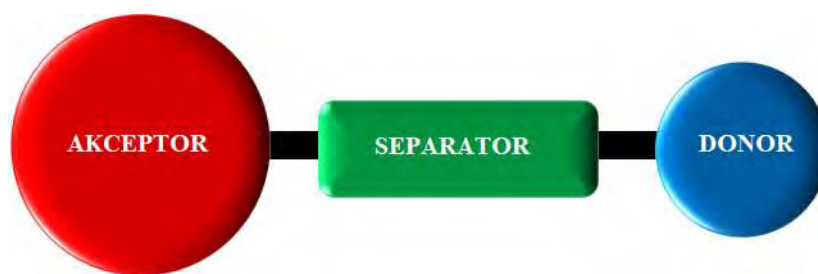


Schemat 98: Synteza 5,10,15–tritiatruksenu SSS

Ze względu na niską rozpuszczalność trienu **262** w heksanie, naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym z zakresu UV–C przeprowadzono w toluenie w obecności jodu, uzyskując w ten sposób SSS w postaci białego ciała stałego.

4.8. Układy donorowo-akceptorowe – synteza

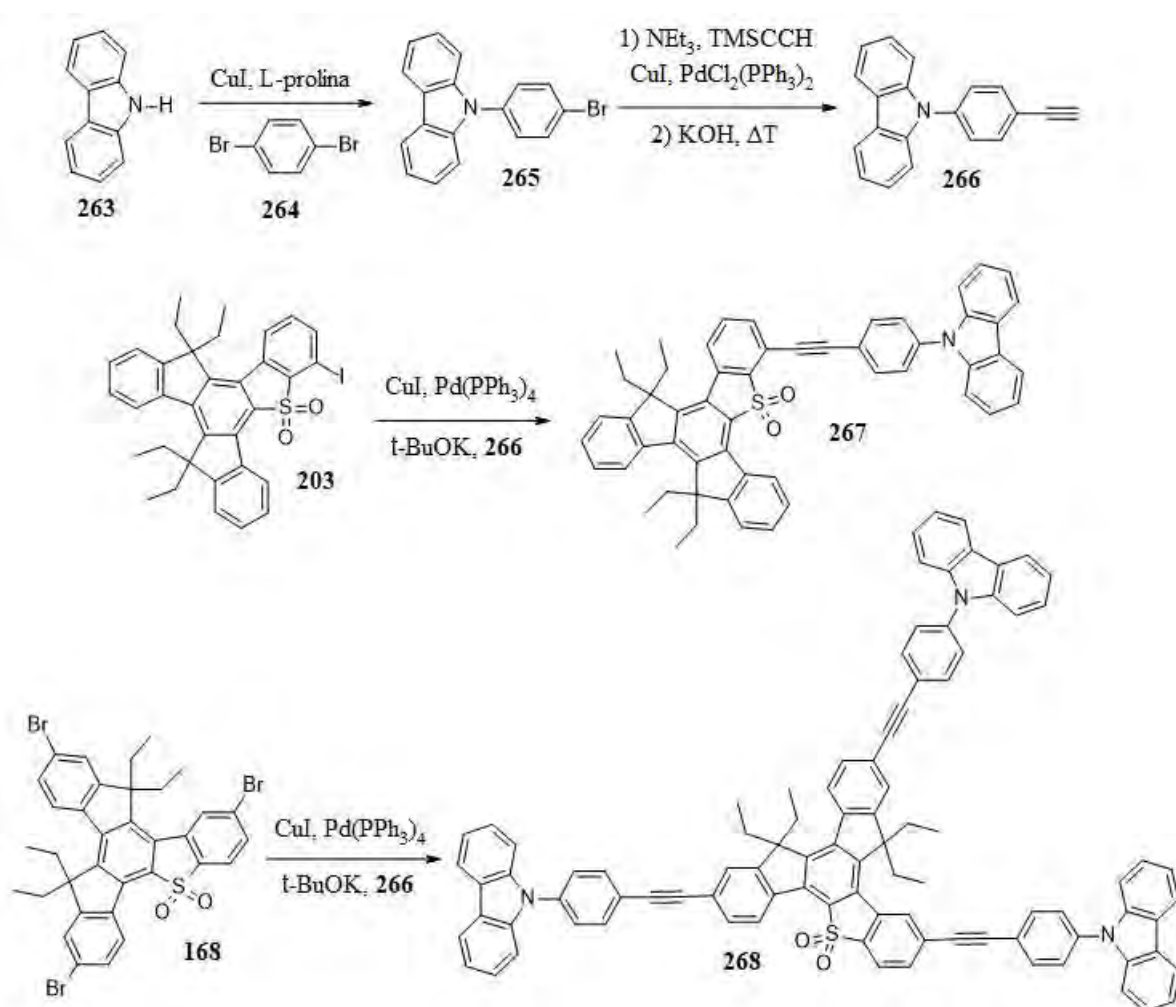
Wprowadzenie heteroatomu do rdzenia truksenowego skutkuje zmianami właściwości fizykochemicznych, między innymi zdolnościami nowo powstałych substancji do przyjmowania lub oddawania elektronów. Z tego względu niesymetryczne heterotrukseny mogą zostać wykorzystane w roli ugrupowań donorowych, bądź akceptorowych. W celu zbadania właściwości układów donorowo-akceptorowych, posiadających podjednostkę heterotruksenową, zsyntetyzowano odpowiednie pochodne $(O_2S)CC$. Wybór ten był nie przypadkowy. Po pierwsze ze względu na krótką i łatwą do przeskalowania syntezę pochodnej 5-tiatruksenu SCC. Drugim powodem jest możliwość wydajnej monofunkcjonalizacji $(O_2S)CC$.



Rysunek 17: Koncepcja struktury układów donorowo-akceptorowych

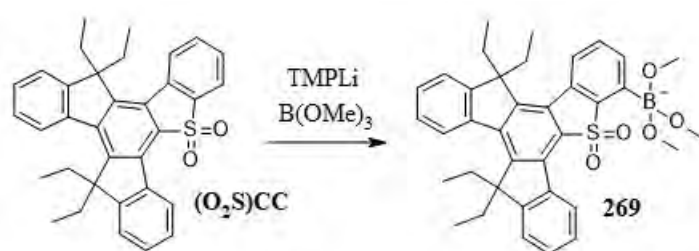
Struktura molekularna uzyskanych układów donorowo-akceptorowych jest relatywnie prosta (**Rysunek 17**). Podjednostka akceptorowa, którą jest $(O_2S)CC$, zostaje połączona z ugrupowaniem donorowym poprzez zastosowanie separatora. Użytym układem oddającym elektrony był karbazol, natomiast jako systemy izolujące wykorzystano fenyl, bifenyl i fenyloacetylen. Ze względu na dostępność odpowiednich halogenopochodnych, naturalnym krokiem w kierunku modyfikacji rdzenia $(O_2S)CC$, było wykorzystanie reakcji sprzęgania w obecności katalizatora palladowego.

Pierwsza seria układów donorowo-akceptorowych, posiadających separator fenyloacetylenowy, została zsyntetyzowana przy użyciu reakcji Sonogashiry, w celu zbadania wpływu liczby podjednostek donorowych na właściwości spektroskopowe uzyskanych układów. O ile monofunkcjonalizacja $(O_2S)CC$ prowadząca do **267**, przebiega z wydajnością 87%, to mimo użycia nadmiaru **266** potrójne podstawienie okazuje się mniej wydajne (59%). Ze względu na obecność w mieszaninie poreakcyjnej produktów mono- i dipodstawienia jak i debromowania, wyizolowanie **268** wymaga zastosowania chromatografii o elucji gradientowej (**Schemat 99**).

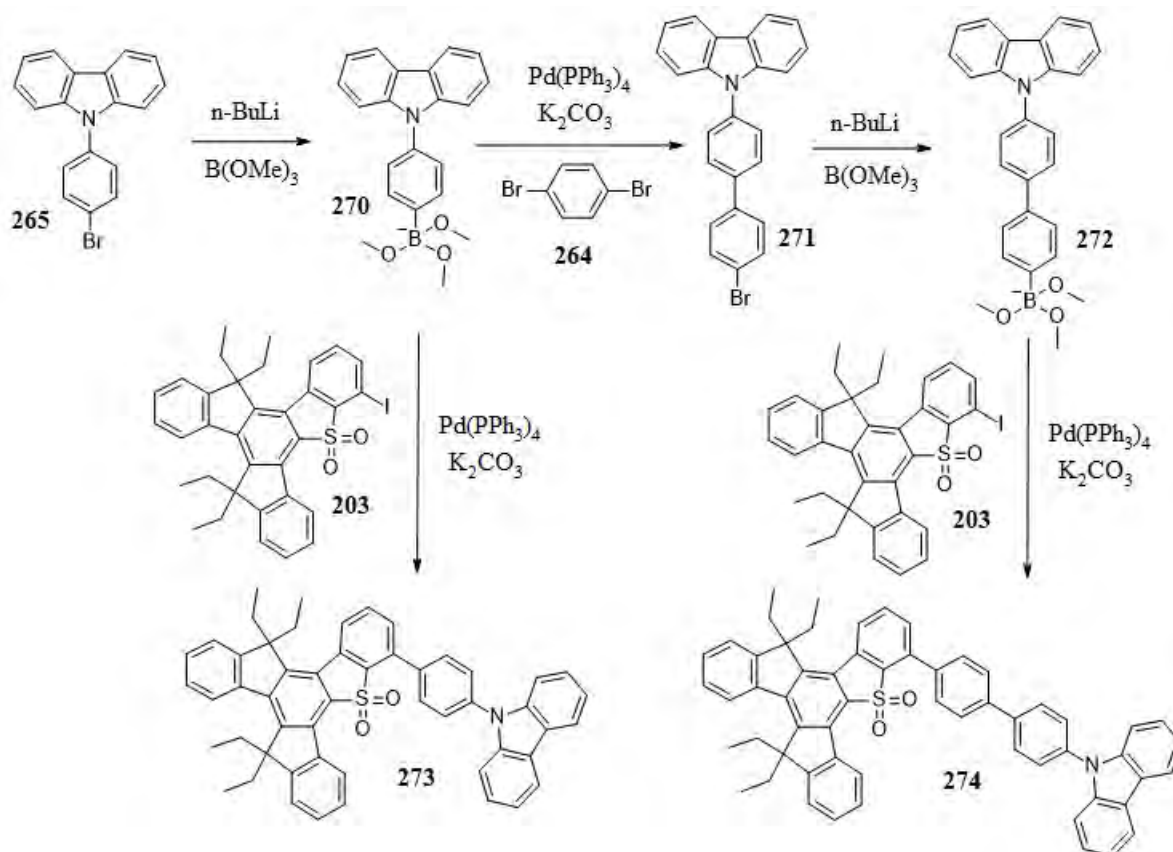


Schemat 99: Synteza układów donorowo-akceptorowych 267 i 268

Druga klasa zsyntetyzowanych substancji donorowo-akceptorowych wykorzystywała jako separator fenyl lub bifenył. Wprowadzenie wspomnianych podjednostek izolujących miało na celu zbadanie wpływu zarówno skręcenia, jak i odległości między ugrupowaniami donorowym i akceptorowym na właściwości spektroskopowe. Systemy **267** i **268** zsyntetyzowano wykorzystując sprzężenie Suzukiego. Ze względu na niestabilność borowej pochodnej **269** w warunkach reakcji, układy donorowo-akceptorowe **273** i **274** otrzymano poprzez funkcjonalizację jodopochodnej **203** (Schemat 101).

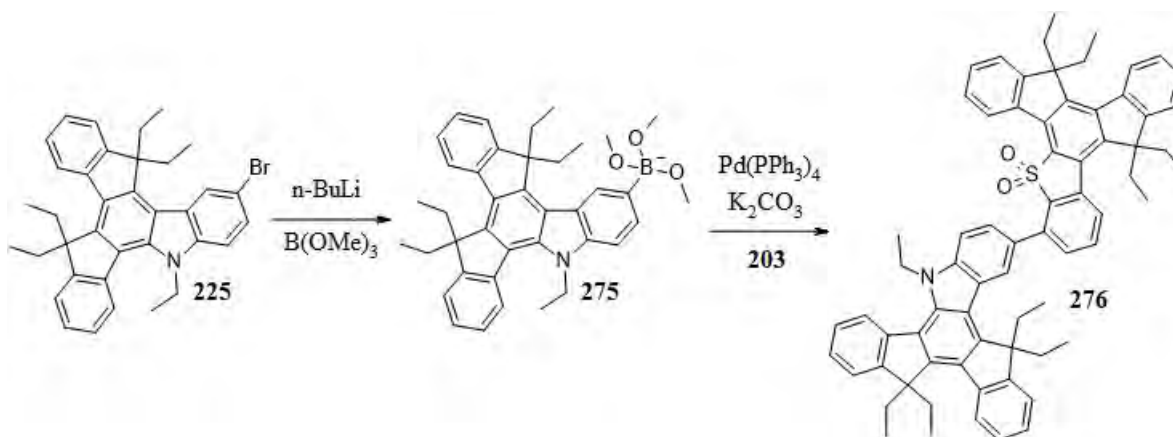


Schemat 100: Synteza boropochodnej 269



Schemat 101: Synteza układów donorowo-akceptorowych 273 i 274

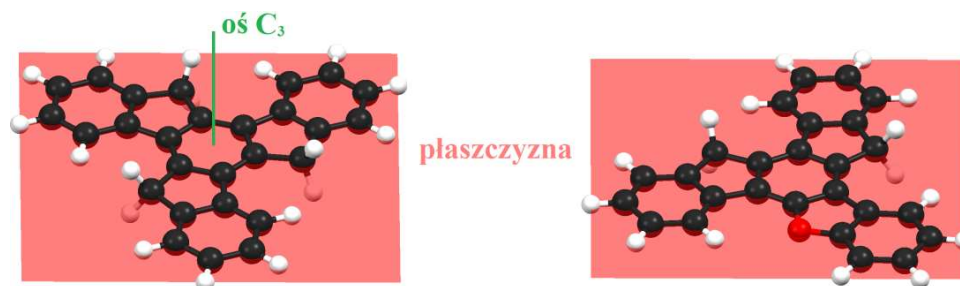
Przykładem ukazującym zarówno właściwości akceptorowe jak i donorowe heterotruksenów jest związek **276**, w którym NCC pełni rolę podjednostki oddającej elektrony. Układ **276** jest produktem sprzężenia jodopochodnej **203** z boropochodną **275** w obecności $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ i węglanu potasu (Schemat 102). Cechą wspólną wszystkich otrzymanych substancji jest solwatochromizm. Występowanie tego zjawiska jest pierwszym sygnałem wskazującym na separację ładunku w stanie wzbudzonym.



Schemat 102: Synteza układu donorowo-akceptorowego 276

4.9. 5-Heterotrukseny – właściwości

Główną cechą determinującą właściwości 5-heterotruksenów jest niska symetria tych układów. Wprowadzenie jednego heteroatomu do systemu π -elektronowego truksenu powoduje złamanie symetrii molekuly, objawiające się brakiem osi trójrotnej, prostopadłej do płaszczyzny, występującej w cząsteczce truksenu (**Rysunek 18**).



Rysunek 18: Elementy symetrii truksenu i 5-oksatruksenu, jako modelowego 5-heterotruksenu

Skutkiem obniżenia symetrii molekuly jest zniesienie degeneracji poziomów elektronowych powodujące, że dwa pierwsze zabronione przejścia elektronowe w truksenie stają się dozwolone w przypadku 5-heterotruksenów. Omawiając właściwości 5-heterotruksenów nie można także pominąć indywidualnego wpływu wprowadzonego heteroatomu na strukturę elektronową cząsteczki (**Diagram 10**).

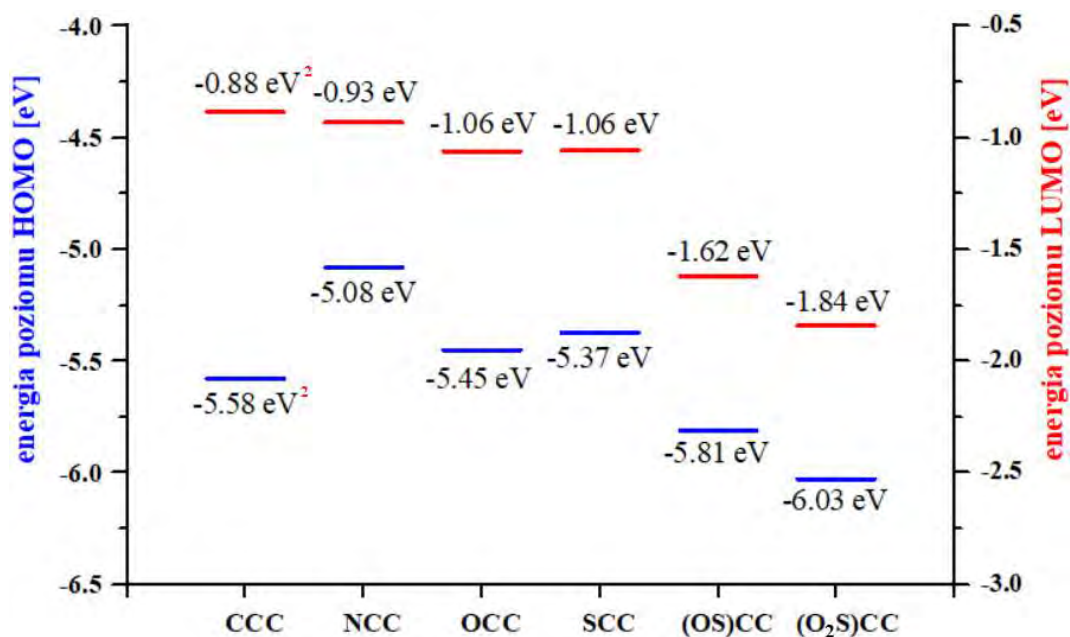
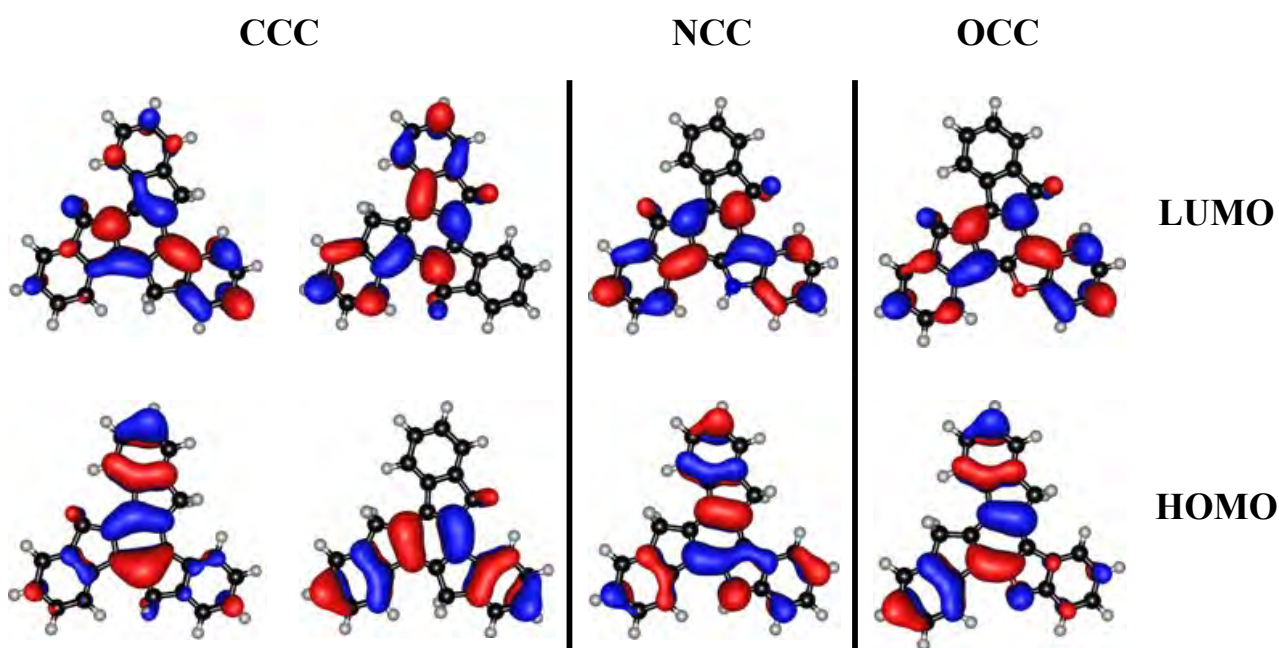


Diagram 10: Teoretyczny diagram energetyczny niepodstawionych 5-heterotruksenów w próżni,
² – poziom dwukrotnie zdegenerowany

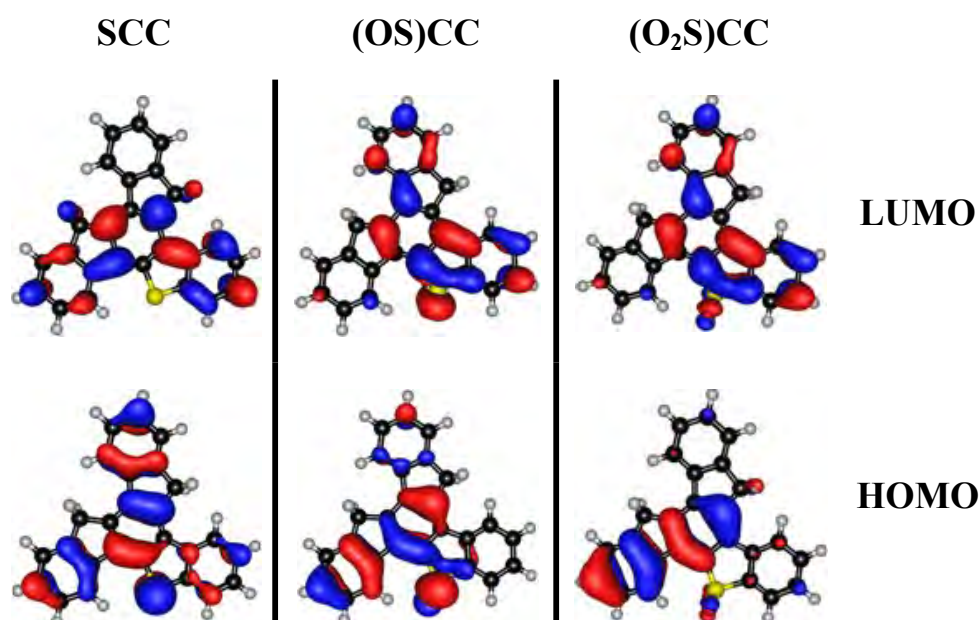
Obliczenia kwantowo–chemiczne dostarczają informacji na temat relacji struktury molekularnej a właściwościami 5-heterotruksenów. Analiza energii poziomów elektronowych wskazuje, iż interakcja pomiędzy wprowadzonym do rdzenia truksenowego heteroatomem a systemem π –elektronowym prowadzi do destabilizacji poziomu HOMO oraz stabilizacji poziomu LUMO. Elektronodonorowe właściwości atomu azotu, obecnego w cząsteczce 5-azatruksenu NCC, powodują znaczne podwyższenie energii najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego o 0,5 eV w odniesieniu do CCC. Destabilizacja poziomu HOMO w przypadku 5-oksatruksenu OCC okazuje się mniej spektakularna. Za ten stan rzeczy odpowiada nałożenie się dwóch przeciwstawnych efektów, wynikających z obecności atomu tlenu. Po pierwsze, ze względu na oddziaływanie wolnych par elektronowych zlokalizowanych na heteroatomie z systemem π –elektronowym truksenu, energia poziomu HOMO ulega podwyższeniu. Z drugiej strony, wysoka elektroujemność atomu tlenu powoduje jego stabilizację. Wzajemne znoszenie się wpływu obu efektów skutkuje stosunkowo nieznacznym wzrostem energii poziomu HOMO o 0,13 eV, w porównaniu do CCC. Zamiana atomu tlenu na atom siarki skutkuje zwiększeniem destabilizacji najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego, na co wpływ ma między innymi spadek elektroujemności atomu siarki o około 1 w porównaniu do atomu tlenu. Tym samym indukcyjny efekt stabilizujący, wynikający z elektroujemności atomu siarki, jest osłabiany przez destabilizujący wpływ jego właściwości elektronodonorowych, powodując wzrost energii poziomu HOMO w SCC o 0,21 eV w porównaniu do CCC.



Rysunek 19: Orbitale HOMO i LUMO niepodstawionych truksenów CCC, NCC i OCC

5-Heterotrukseny – właściwości

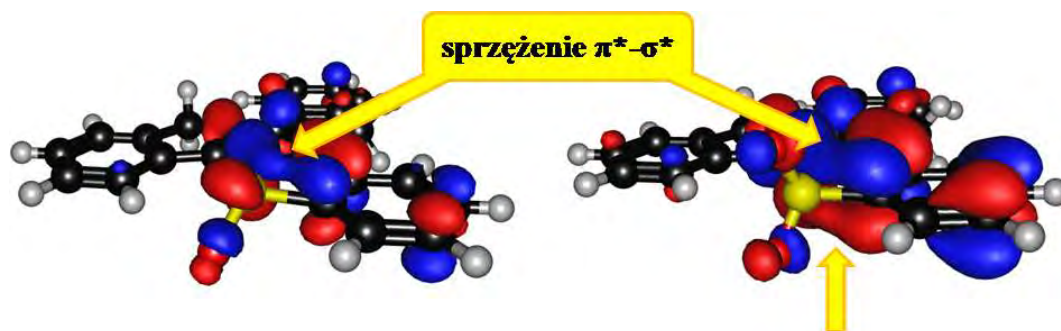
Utlenienie 5-tiatruksenu SCC do odpowiedniego sulfotlenku (OS)CC czy sulfonu (O₂S)CC wiąże się z wprowadzeniem do cząsteczki egzocyklicznych, wysoko elektroujemnych atomów tlenu, których obecność w przypadku obu molekuł powoduje znaczną stabilizację poziomu HOMO.



Rysunek 20: Orbitalne HOMO i LUMO niepodstawionych truksenów SCC, (OS)CC i (O₂S)CC

Niezależnie od wprowadzonego heteroatomu, poziomy LUMO w badanych 5-heterotruksenach ulegają nieznacznej stabilizacji w porównaniu do CCC. W przypadku NCC obniżenie energii o 0,05 eV jest wypadkową nakładania się między innymi właściwości elektronodonorowych, efektu indukcyjnego oraz zniesienia degeneracji orbitali molekularnych. O ile właściwości donorowe odpowiadają za destabilizację poziomu LUMO o tyle dwa ostatnie zjawiska powodują obniżenie jego energii. W przypadku OCC i jego cięższego odpowiednika SCC właściwości elektronodonorowe wprowadzonych heteroatomów są nieporównywalnie mniejsze od atomu azotu, tym samym przeważają efekty odpowiadające za stabilizację poziomu LUMO, którego energia w przybliżeniu wynosi -1,06 eV dla obu substancji. Sukcesywne obniżanie energii najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego obserwowane w sulfotlenku (OS)CC czy sulfonie (O₂S)CC wynika przede wszystkim z obecności egzocyklicznego atomu tlenu, którego właściwości elektonoakceptorowe, podobnie jak w przypadku poziomu HOMO, wpływają na stabilizację poziomu LUMO. Nie jest to jednak jedyny efekt obecny w tych molekułach. Należy także pamiętać o występowaniu sprzężenia $\pi^*-\sigma^*$,^{[263][264][265]} zjawiska pojawiającego się po raz

pierwszy w heteroolach trzeciego okresu, odpowiedzialnego za znaczną stabilizację najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (**Rysunek 21**). Wspomniany efekt jest konsekwencją nakładania się antywiążącego orbitalu π^* znajdującego się w obrębie pięcioczłonowego pierścienia heterocyklicznego z antywiążącym orbitalem σ^* pochodzącym od wiązania między atomami tlenu i siarki.



Rysunek 21: Sprzężenie π^* - σ^* obecne w obrębie orbitalu LUMO; po lewej (OS)CC, po prawej (O₂S)CC

Analiza energii orbitali molekularnych wskazuje, iż wraz z wprowadzeniem jednego heteroatomu do rdzenia truksenowego, energia przejścia elektronowego $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ maleje. Opisaną zależność potwierdzają zarówno widma absorpcyjne jak i emisyjne badanych 5-heterotruksenów, które to są przesunięte w stronę niższych energii w porównaniu do CCC. Największe przesunięcie batochromowe obserwowane jest w przypadku NCC, dla którego wyznaczona eksperymentalnie energia przejścia elektronowego $S_1 \rightarrow S_0$ wynosi około 3,18 eV.

związek	λ_{abs} [nm]	λ_{flu} [nm]	$S_1 \rightarrow S_0$ [eV]	Φ_{flu} [%]	λ_{phos} [nm]	$T_1 \rightarrow S_0$ [eV]	$\Phi_{\text{phos}} / \Phi_{\text{flu}}$
CCC	294, 306, 333, 348	353, 370, 387	3,54	8,5	454, 490	2,73	0,36
NCC	295, 302, 331, 380	399, 417	3,18	34,8	492, 529	2,52	0,32
OCC	292, 303, 337, 352	360, 377, 393	3,48	36,6	460, 497	2,70	0,08
SCC	311, 323, 350, 367	374, 391	3,35	5,4	472, 483, 509	2,63	3,76
(OS)CC	329, 341, 355, 375	395, 404	3,22	0,8	477, 514, 551	2,60	2,03
(O ₂ S)CC	324, 337, 357, 373	385, 402	3,27	13,5	476, 485, 509, 548	2,60	0,61

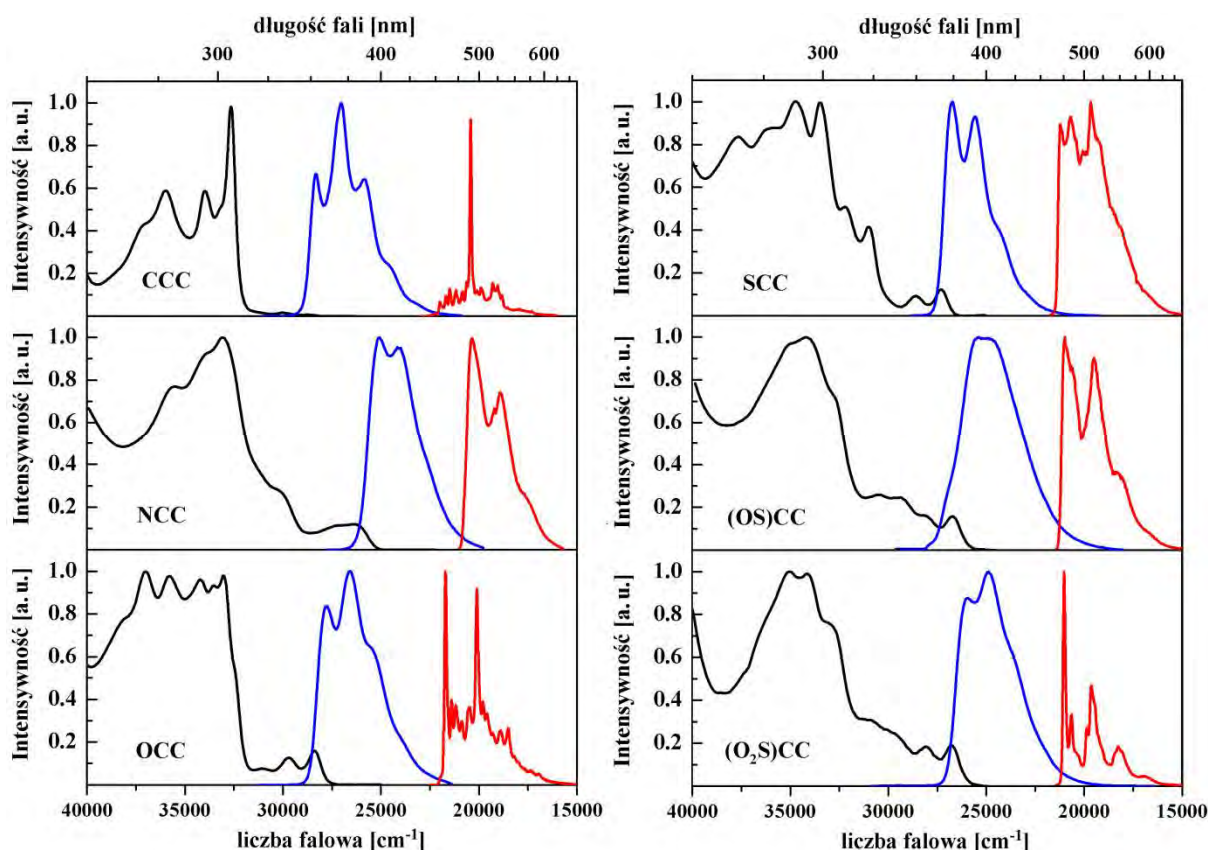
Tabela 4: Właściwości spektroskopowe 5-heterotruksenów w roztworze;

$S_1 \rightarrow S_0$ – różnica energii między stanem S_1 a S_0 wyznaczona z przecięcia widm absorpcji i fluorescencji,

$T_1 \rightarrow S_0$ – różnica energii między stanem T_1 a S_0 wyznaczona z najwyżej energetycznego pasma fosforescencji,

$\lambda_{\text{abs}} / \lambda_{\text{flu}} / \lambda_{\text{phos}}$ – długość fali w widmie absorpcyjnym / fluorescencyjnym / fosforescencyjnym,

Φ_{flu} – wydajność kwantowa fluorescencji, $\Phi_{\text{phos}} / \Phi_{\text{flu}}$ – stosunek wydajności kwantowych fosforescencji i fluorescencji



Wykres 1: Widma absorpcyjne (czarna linia), fluorescencyjne (niebieska linia) i fosforescencyjne (czerwona linia) 5-heterotruksenów. Absorpcja i fluorescencja zmierzona w temperaturze pokojowej dla roztworu w dichlorometanie, natomiast fosforescencja zmierzona w 77 K dla roztworów w metylocykloheksanie

Pozornie duże przesunięcie Stokesa między widmem absorpcyjnym a fluorescencyjnym CCC, wynoszące 4400 cm^{-1} (Wykres 1), jest wynikiem zabronionego charakteru dwóch pierwszych przejść elektronowych, dla których obliczona siła oscylatora wynosi 0. Jednak dzięki sprzężeniu stanów elektronowych ze stanami oscylacyjnymi, wzbudzenie $S_0 \rightarrow S_1$ oraz $S_0 \rightarrow S_2$ jest możliwe, lecz charakteryzuje się bardzo niską intensywnością. Bezpośrednią konsekwencją wprowadzenia jednego heteroatomu do rdzenia truksenowego jest obniżenie symetrii cząsteczki z C_{3h} na C_s powodujące zmianę charakteru przejść $S_0 \rightarrow S_1$ oraz $S_0 \rightarrow S_2$ z zabronionego na dozwolony. Zjawisko to skutkuje pojawieniem się pasm w niskoenergetycznym rejonie widma absorpcyjnego 5-heterotruksenów.

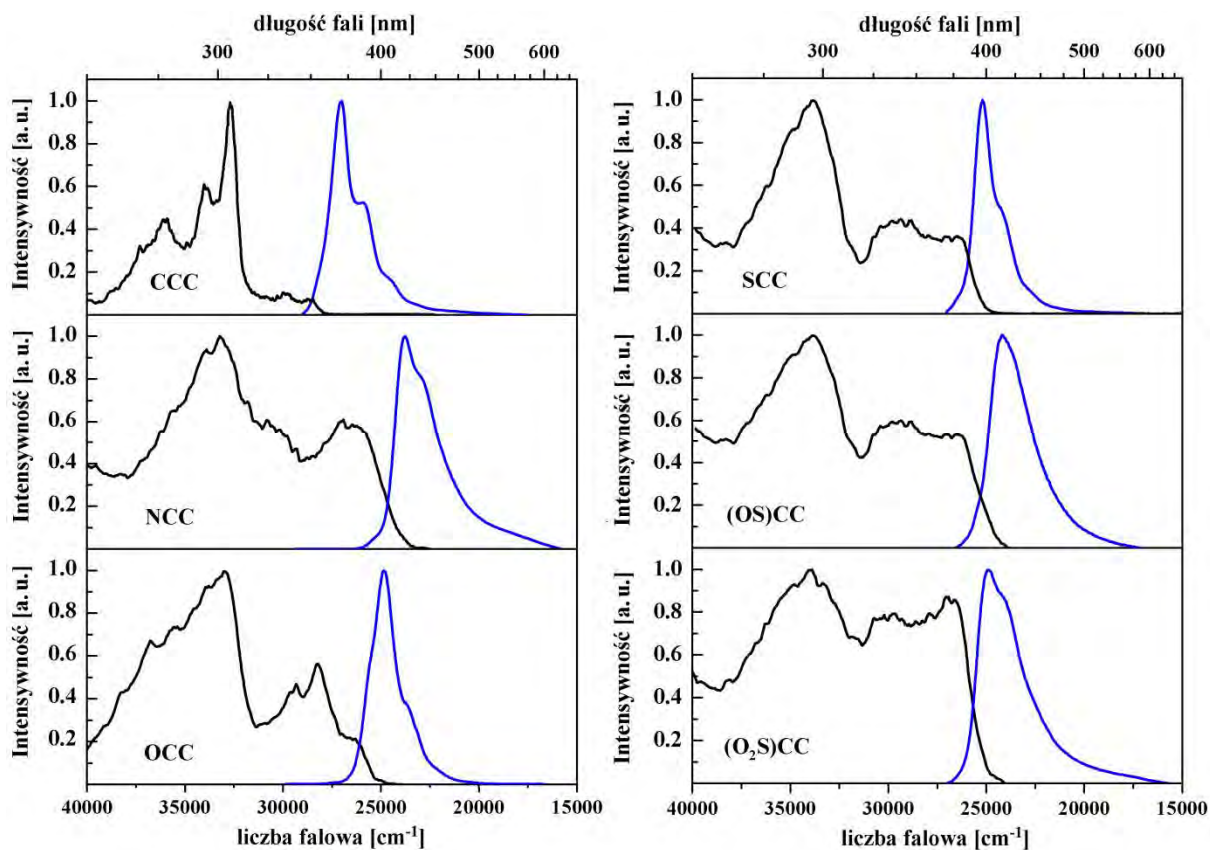
Złamanie symetrii molekuly manifestuje się także poprzez czterokrotne zwiększenie wydajności kwantowej fluorescencji w przypadku NCC i OCC, w porównaniu do CCC. Natomiast obecność atomu siarki w pochodnej SCC powoduje jej obniżenie (Tabela 4). Próbuąc wytłumaczyć obserwowane zjawisko, należy przede wszystkim pamiętać o silnych sprzężeniach oscylacyjnych między stanami elektronowymi, występującymi w truksenach, odpowiedzialnych za relaksację bezpromienistą.^{[209][266]} Nie można jednak pominąć wpływu

samego atomu siarki. Porównanie niskotemperaturowych widm emisyjnych, to jest fluorescencji i fosforescencji badanych 5-heterotruksenów, wskazuje na zwiększenie populacji wzbudzonego stanu trypletowego T_1 ($\Phi_{\text{phos}}/\Phi_{\text{flu}}=3,76$) w przypadku 5-tiatruksenu. Za opisany efekt między innymi odpowiada obecność atomu siarki w rdzeniu truksenowym, który to powoduje około sześciokrotne zwiększenie sprzężenia spinowo-orbitalnego w porównaniu do znajdującego się w tej samej grupie atomu tlenu.^[267] Wzrost oddziaływania między spinowym a orbitalnym momentem magnetycznym prowadzi natomiast do zwiększenia prawdopodobieństwa przejścia międzysystemowego, co wpływa na zwielenienie populacji stanu trypletowego.

Konwersja 5-tiatruksenu do **(OS)CC** i **(O₂S)CC** powoduje wyraźne przesunięcie batochromowe widm absorpcji i fluorescencji, jednocześnie wpływając na ich strukturę oscylacyjną (**Wykres 1**). Podobne przesunięcie nie jest praktycznie obserwowane w przypadku fosforescencji, jednak zmiany struktury oscylacyjnej stają się jeszcze bardziej wyraźne. Utlenienie 5-tiatruksenu do odpowiedniego S-tlenku **(OS)CC** znosi ostatni obecny element symetrii jakim jest płaszczyzna. W cząsteczkach, w których brak jest jakichkolwiek elementów symetrii (C_1), warunek odpowiedniej symetrii orbitali molekularnych przestaje mieć znaczenie podczas rozważania zabronionych przejść elektronowych. Jednakże około 7-krotny spadek wydajności kwantowej fluorescencji **(OS)CC** ($\Phi_{\text{flu}}=0,8\%$), w porównaniu do **SCC**, w tym przypadku nie może być wytłumaczony wyłącznie na drodze wzrostu populacji stanu trypletowego T_1 ($\Phi_{\text{phos}}/\Phi_{\text{flu}}=2,03$). Obliczenia TD DFT wykonane dla **(OS)CC** przede wszystkim wskazują na relatywnie niską siłę oscylatora wzbudzenia $S_0 \rightarrow S_1$, wynoszącą około 0,038. Dalsza analiza składowych pierwszego przejścia elektronowego wskazuje na udział trzech odrębnych procesów, z czego dwa z nich okazują się przejściami o charakterze $n-\pi^*$, polegającymi na przeniesieniu elektronu z wolnych par zlokalizowanych w obrębie ugrupowaniu SO na system π -elektronowy cząsteczki. Czyste przejścia $n-\pi^*$ są znane ze swojego zabronionego charakteru,^[268] wynikającego z ortogonalności funkcji falowych, opisujących stany elektronowe, biorące udział w procesie wzbudzenia. Zatem obecność wzbudzeń typu $n-\pi^*$ w cząsteczce **(OS)CC** odpowiedzialna jest za znaczne obniżenie właściwości emisyjnych molekuly. Dalsze utlenianie powoduje wprowadzenie drugiego atomu tlenu i przywrócenie płaszczyzny symetrii w cząsteczce **(O₂S)CC**. Dotychczas wolna para elektronowa zlokalizowana na atomie siarki zostaje zaangażowana w wytworzenie wiązania z atomem tlenu, co powoduje, iż trzy procesy opisujące przejście $S_0 \rightarrow S_1$ są typu $\pi-\pi^*$. Fakt ten skutkuje ponad dwukrotnym zwiększeniem siły oscylatora pierwszego przejścia elektronowego do 0,087. Wprowadzenie kolejnego atomu tlenu

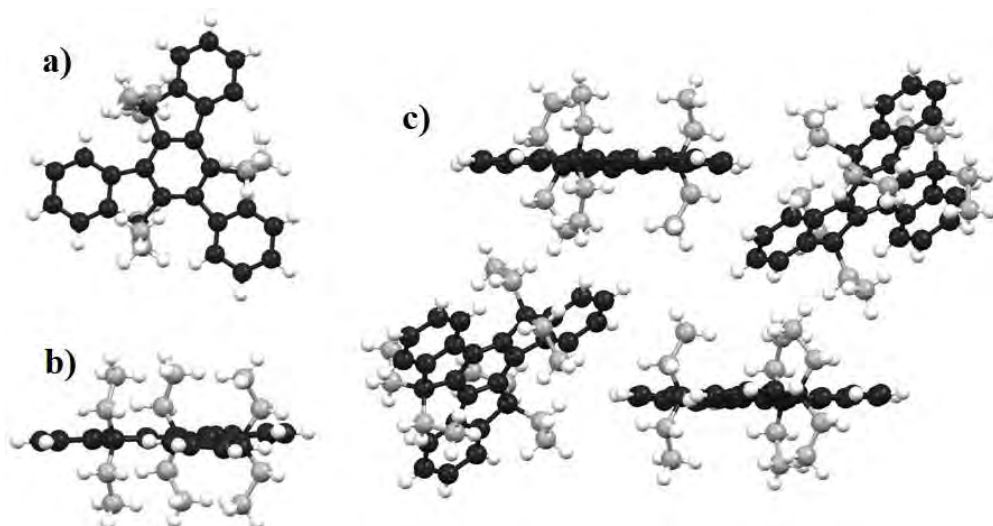
5-Heterotrukseny – właściwości

wywołuje także zmniejszeniem populacji stanu trypletowego T_1 ($\Phi_{\text{phos}}/\Phi_{\text{flu}}=0,61$). Synergia obu efektów powoduje około siedemnastokrotny wzrost wydajności kwantowej fluorescencji $(\text{O}_2\text{S})\text{CC}$ w roztworze do 13,5%, w porównaniu do $(\text{OS})\text{CC}$.



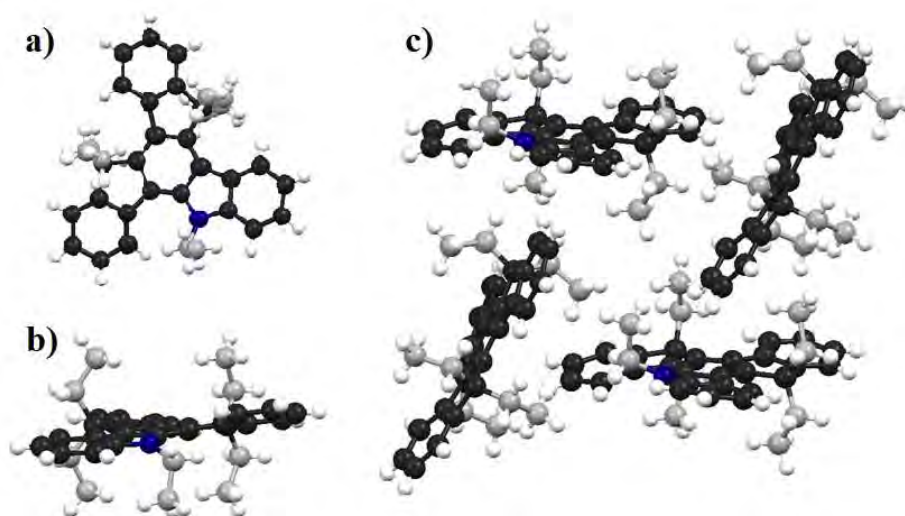
Wykres 2: Widma absorpcyjne (czarna linia) i fluorescencyjne (niebieska linia) 5-heterotruksenów w ciele stałym.

Przechodząc z roztworu do ciała stałego, właściwości spektroskopowe 5-heterotruksenów ulegają zauważalnej zmianie. Wspólną cechą, zarówno dla CCC jak i jego monoheteroanalogów, jest wyraźny wzrost intensywności pasm absorpcji w niskoenergetycznym zakresie widma (Wykres 2). Ta subtelna, lecz zauważalna zmiana sugeruje wzrost dozwolonego charakteru dwóch pierwszych przejść elektronowych, który może być spowodowany częściowym złamaniem symetrii cząsteczki w ciele stałym. Analiza struktury krystalograficznej CCC (Rysunek 22) wskazuje na nieznaczne odkształcenie się rdzenia truksenowego od planarności, powodując zniesienie osi trójrotnej oraz płaszczyzny symetrii. Obecność sześciu grup etylowych w cząsteczce CCC, zorientowanych nad i pod płaszczyzną układu aromatycznego, skutecznie ogranicza oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy systemami π -elektronowymi. Z tego też względu, porównując widma absorpcji w roztworze i w ciele stałym, nie obserwuje się przesunięć pasm w stronę niższych energii.

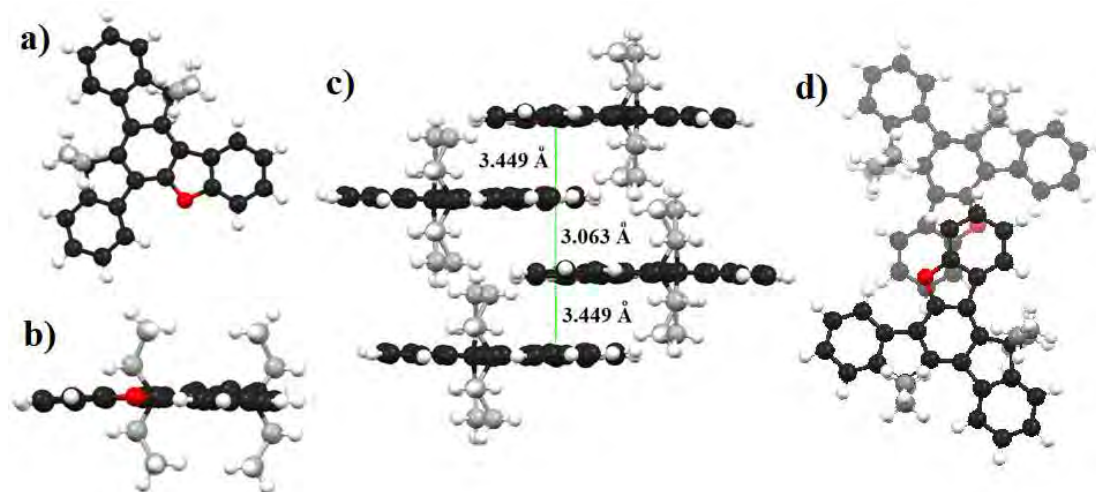


Rysunek 22: Struktura krystalograficzna CCC;
 widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej.
 W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary

Cząsteczka NCC pod wpływem sił krystalicznych ulega wyraźniejszemu odkształceniu od planarności (Rysunek 23). Zjawisko to występuje także w przypadku N-alkilowych pochodnych 5,10,15-triazatruksenu.^[182] Zniesienie płaszczyzny symetrii skutkuje zmianą orientacji grupy etylowej przyłączonej do atomu azotu, co w połączeniu z obecnością pozostałych czterech ugrupowań alkilowych efektywnie ogranicza międzycząsteczkowe oddziaływania π -stackingowe. Konsekwencją tego zjawiska, podobnie jak ma to miejsce w przypadku CCC, jest praktyczny brak przesunięcia batochromowego między absorpcją w roztworze a w ciele stałym. Wygięcie cząsteczki NCC może być także jedną z przyczyn zwiększenia względnej intensywności niskoenergetycznych pasm absorpcji.

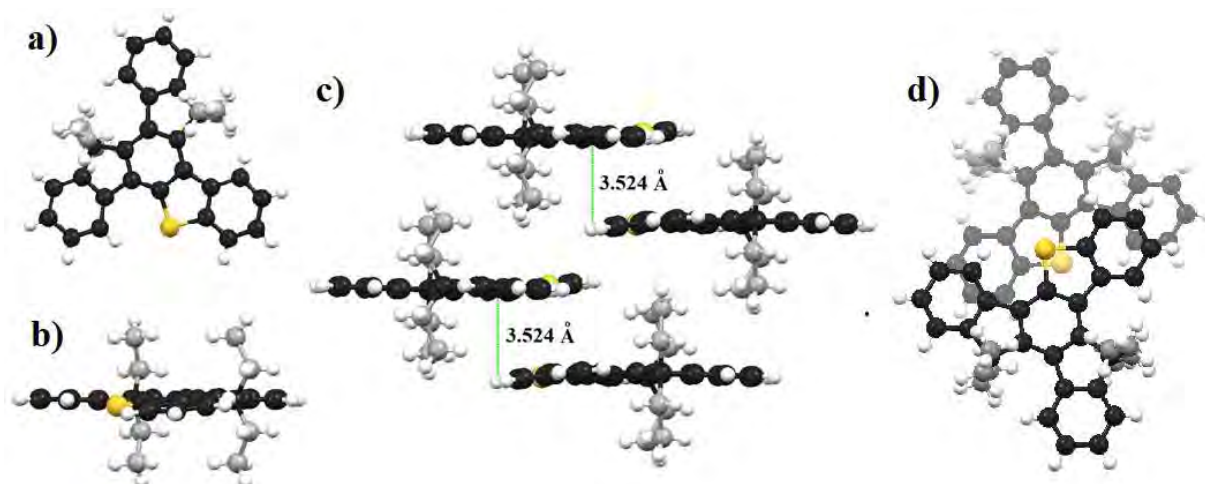


Rysunek 23: Struktura krystalograficzna NCC;
 widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej.
 W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary



Rysunek 24: Struktura krystalograficzna OCC;
 widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej, d) struktura dimeru – widok z góry.
 W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary

Wprowadzenie jednego atomu tlenu lub siarki powoduje odmienne zmiany w strukturze krystalograficznej 5-heterotruksenów, niż te obserwowane w przypadku NCC. Brak podstawnika w obrębie pierścienia heterocyklicznego umożliwia efektywną agregację, która jest bezpośrednio odpowiedzialna za przesunięcie widma absorpcji OCC o 2024 cm^{-1} (Wykres 2). OCC w ciele stałym tworzy dimery (Rysunek 24), w których to oddziałujące ze sobą cząsteczki oddalone są o $3,063\text{ Å}$. Podobny, aczkolwiek mniej wyraźny efekt obserwowany jest także w przypadku SCC, jednak ze względu na wzrost odległości międzycząsteczkowych w wytworzonych układach dimerycznych do $3,524\text{ Å}$, oddziaływania π -stackingowe są słabsze (Rysunek 25), czego skutkiem jest przesunięcie batochromowe absorpcji zaledwie o 793 cm^{-1} (Wykres 2).



Rysunek 25: Struktura krystalograficzna SCC;
 widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej, d) struktura dimeru – widok z góry.
 W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary

związek	λ_{abs} [nm]	λ_{flu} [nm]	ΔE [eV]	Φ_{flu} [%]	$\nu(\text{F-F}_s)$ [cm^{-1}]
CCC	294, 306, 335, 349	370, 386	3,35	19,0	1301
NCC	301, 325, 372, 381	421	2,95	10,3	1309
OCC	303, 341, 355, 379	403, 420	3,08	22,0	2963
SCC	295, 340, 378	397	3,12	3,5	1549
(OS)CC	295, 341, 379	413	3,00	0,3	1103
(O ₂ S)CC	294, 338, 376	402	3,08	5,4	1098

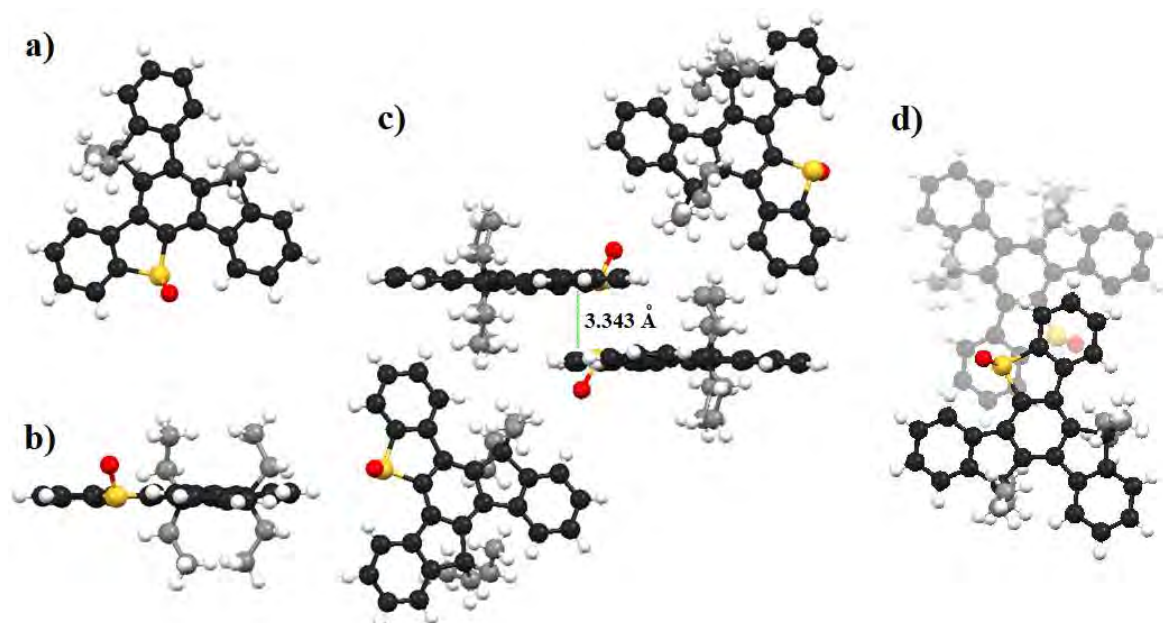
Tabela 5: Właściwości spektroskopowe 5–heterotruksenów w ciele stałym;
 ΔE – wartość przerwy energetycznej wyznaczona z najwyższej energetycznego pasma emisyjnego,
 $\lambda_{\text{abs}} / \lambda_{\text{flu}}$ – długość fali promieniowania w widmie absorpcyjnym / fluorescencyjnym,
 Φ_{flu} – wydajność kwantowa fluorescencji,
 $\nu(\text{F-F}_s)$ – przesunięcie widma emisji w ciele stałym względem fluorescencji w roztworze

Cechą wspólną widm emisyjnych w ciele stałym, zarówno CCC jak i 5–heterotruksenów, jest ich zmiana kształtu w porównaniu do odpowiednich widm fluorescencyjnych w roztworze (Wykres 2). Wnikliwsza analiza porównawcza dostarcza dodatkowych informacji. Okazuje się, że obserwowane przesunięcie widm emisyjnych w ciele stałym, w porównaniu do roztworu (1301cm^{-1} dla CCC i 1309cm^{-1} dla NCC) jest praktycznie równe różnicy między wysokoenergetycznymi pasmami fluorescencji zmierzonymi w dichlorometanie; odpowiednio 1301cm^{-1} dla CCC i 1082cm^{-1} dla NCC. Analiza ta pozwala założyć, że za obserwowany w ciele stałym zanik pierwszego wysokoenergetycznego pasma emisji CCC i NCC, przy praktycznie niezmienionej niskoenergetycznej części widma, w głównej mierze odpowiada reabsorpcja. Sytuacja wygląda nieco inaczej w przypadku OCC i SCC, których fluorescencja jest wyraźnie przesunięta w stronę niższych energii. Zjawisko to jest wypadkową reabsorpcji i oddziaływania π –stackujących ze sobą molekuł. Im bliżej siebie znajdują się cząsteczki tym bardziej zostaje przesunięte widmo emisji. Mniejsze odległości międzymolekularne obecne w obrębie podjednostki dimerycznej OCC w ciele stałym ($3,063\text{Å}$), skutkują nieco większym przesunięciem batochromowym w porównaniu do SCC, którego molekuly są bardziej od siebie oddalone ($3,524\text{Å}$).

Różnice we właściwościach spektroskopowych badanych truksenów w ciele stałym manifestowane są także zmianami wydajności kwantowych (Tabela 5). Przejściu z roztworu do fazy skondensowanej towarzyszy poważne ograniczenie stopni swobody molekuly.

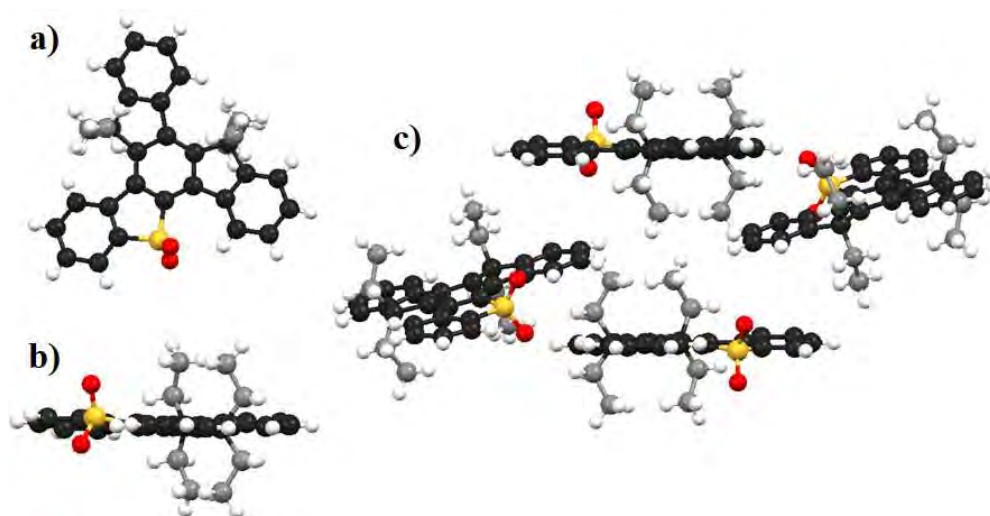
Znacznie utrudnione rotacje i oscylacje obniżają udział procesów bezpromienistych na korzyść relaksacji promienistej, co w połączeniu z niewielkim odkształceniem od planarności cząsteczki CCC, zmieniającym charakter pierwszego przejścia elektronowego z zabronionego na dozwolony, skutkuje ponad 2-krotnym wzrostem wydajności kwantowej emisji. Pomimo podobieństw strukturalnych między CCC, a NCC ograniczenie ruchów azotowego analogu w ciele stałym skutkuje 3-krotnym obniżeniem wydajności kwantowej emisji. Wymianie atomu węgla na atom azotu towarzyszy zmiana hybrydyzacji z sp^3 na sp^2 , powodując poważne konsekwencje geometryczne. Tetraedryczna hybrydyzacja atomu węgla w CCC wymusza orientację grup etylowych, kierując je nad i pod płaszczyznę systemu π -elektronowego truksenu, natomiast trygonalna hybrydyzacja atomu azotu skutkuje ułożeniem łańcucha alkilowego wzdłuż płaskiego rdzenia aromatycznego NCC. Utrudnienie rotacji i oscylacji, występujące w fazie stałej, powoduje wzrost oddziaływania grupy etylowej z jednym z trzech ramion układu truksenowego, powodując wykrzywienie całego systemu π -elektronowego. Powstałe w ten sposób naprężenie w obrębie cząsteczki NCC otwiera nowy kanał bezpromienistej relaksacji wzbudzonego stanu singletowego, który bezpośrednio odpowiada za obniżenie wydajności kwantowej fluorescencji w fazie krystalicznej. Spadek właściwości emisyjnych obserwowany w przypadku OCC i SCC w ciele stałym sugeruje obecność dodatkowego kanału nieradiacyjnego. Co prawda w obu 5-heterotruksenach obserwuje się nieznaczne odkształcenie systemu π -elektronowego, które jest jednak nieporównywalnie mniejsze w zestawieniu z tym obecnym w kryształach NCC, zatem nie może być ono przyczyną zwiększenia relaksacji bezpromienistej. W strukturze krystalograficznej OCC i SCC można wyróżnić pary oddziałujących ze sobą molekuł. Fakt ten nasuwa przypuszczenie, że w wyniku absorpcji światła przez substancję powstają ekscymery, odpowiedzialne za dyssypację energii zgromadzonej w stanie wzbudzonym.

Utlenienie SCC do sulfotlenku (OS)CC oraz sulfonu (O₂S)CC nie wpływa znacząco na przesunięcie pasm absorpcyjnych w ciele stałym (Wykres 2). Obserwuje się natomiast wyraźne zmiany w samym kształcie widm, w których intensywność pasm niskoenergetycznych względem wysokoenergetycznych sukcesywnie wzrasta wraz z ilością wprowadzanych do cząsteczki SCC atomów tlenu. Podobnie do wcześniej omawianych truksenów, przechodząc z roztworu do fazy krystalicznej, kształt widm emisyjnych (OS)CC i (O₂S)CC ulega zmianie. Porównanie przesunięcia między widmami emisyjnymi w ciele stałym a dichlorometanem (O₂S)CC (1098 cm^{-1}) z różnicą wysokoenergetycznych pasm fluorescencyjnych w roztworze wynoszącą 1098 cm^{-1} , wskazuje na reabsorpcję jako główny czynnik odpowiedzialny za zmianę kształtu widma emisji w fazie skondensowanej.



Rysunek 26: Struktura krystalograficzna (OS)CC;
 widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej, d) struktura dimeru – widok z góry
 W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary

Wynik ten jest konsekwencją obecności dwóch atomów tlenu, nad i pod płaszczyzną systemu π -elektronowego, które wraz z czterema grupami etylowymi, pełnią rolę separatorów ograniczając efektywne oddziaływania międzycząsteczkowe (Rysunek 27). Przeprowadzając podobną analizę dla (OS)CC uzyskuje się odmienne wyniki, a mianowicie różnica między wysokoenergetycznymi pasmami emisyjnymi w roztworze (564 cm^{-1}) jest prawie 2-krotnie mniejsza niż wartość przesunięcia między widmem emisji w ciele stałym a dichlorometanem wynosząca 1103 cm^{-1} .



Rysunek 27: Struktura krystalograficzna (O₂S)CC;
 widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej.
 W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary

5-Heterotrukseny – właściwości

Obserwowane zmiany świadczą o pojawieniu się silnego oddziaływania między cząsteczkami (OS)CC w fazie krystalicznej. Analiza rentgenostrukturalna dostarcza cennych informacji na temat interakcji międzycząsteczkowych. Jeden atom tlenu obecny w cząsteczce (OS)CC pełni rolę separatora z jednej strony molekuly, równocześnie nie ograniczając oddziaływań międzycząsteczkowych po stronie przeciwnej. Zatem obserwowane przesunięcie batochromowe jest wynikiem oddziaływań między enancjomerami (OS)CC, tworzącymi układy dimeryczne, w których odległości międzycząsteczkowe okazują się znacznie mniejsze w porównaniu do tych obserwowanych w przypadku SCC i wynoszą 3,343 Å (Rysunek 26). Przy przejściu z roztworu do fazy stałej wydajność kwantowa emisji, zarówno (OS)CC jak i (O₂S)CC, ulega zmniejszeniu. Ze względu na obecność dimerów (OS)CC, spadek ten w przypadku sulfotlenku można wytłumaczyć analogicznie do OCC i SCC. W wyniku wzbudzenia (OS)CC następuje wytworzenie ekscymerów, które otwierają nowy kanał bezpromienistej dezaktywacji stanu wzbudzonego. Natomiast obniżenie właściwości emisyjnych (O₂S)CC jest prawdopodobnie wynikiem już wcześniej omawianej reabsorpcji emitowanego promieniowania.

Zmiany strukturalne w ciele stałym, wynikające z obecności jednego heteroatomu, wpływają nie tylko na omówione już właściwości spektroskopowe, ale przede wszystkim na charakterystykę termiczną (Tabela 6). Poznanie zachowania się substancji w wyniku jej ogrzewania lub chłodzenia jest szczególnie ważne w przypadku potencjalnych materiałów optoelektronicznych, które ulegając stopieniu lub krystalizacji podczas pracy urządzenia mogą doprowadzić do jego przedwczesnej degradacji.

	ogrzewanie cykl I	chłodzenie cykl I	ogrzewanie cykl II	chłodzenie cykl II
związek	T _t [°C]	T _c /T _g [°C]	T _t /T _c /T _s [°C]	T _c /T _g [°C]
CCC	217	99 / -	217 / - / -	99 / -
NCC	181	- / 112	- / - / 103	- / 112
OCC	214	- / 112	222 / 125 / -	- / 112
SCC	209	- / 98	209 / 167 / -	- / 98
(OS)CC	196	- / 98	- / - / 108	- / 98
(O ₂ S)CC	222	- / 99	- / - / 112	- / 99

Tabela 6: Właściwości termiczne 5-heterotruksenów.

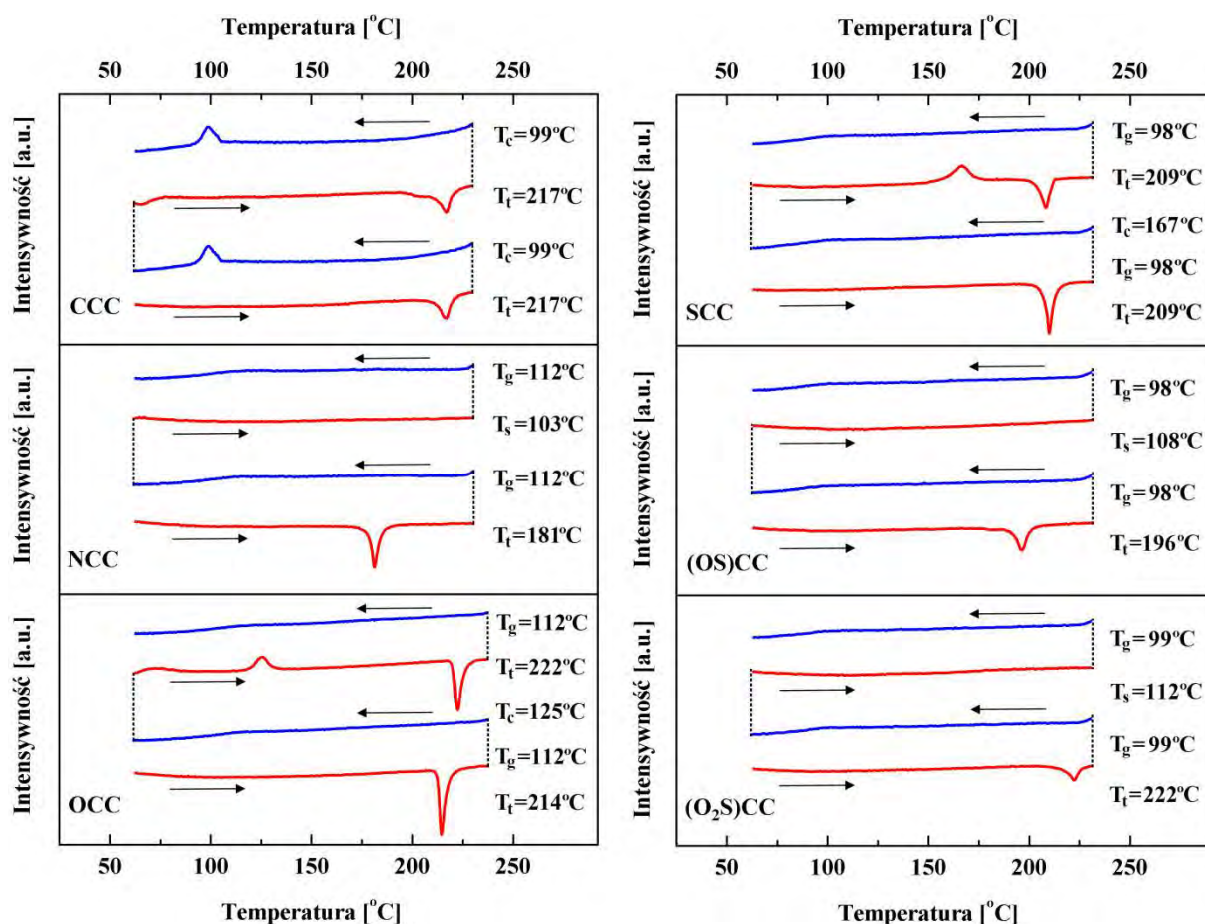
T_t – temperatura topnienia, T_c – temperatura krystalizacji, T_g – temperatura zeszklenia, T_s – temperatura mięknienia

W celu wyznaczenia charakterystyki termo-chemicznej 5-heterotruksenów wykonano analizę termogravimetryczną (TGA) oraz skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) przy wzroście temperatury 5 °C/min (**Wykres 3**). Dla wszystkich truksenów, w badanym reżimie temperaturowym nie obserwuje się utraty masy próbki, co świadczy o ich stabilności termicznej. W wyniku ogrzewania heksaetylowa pochodna truksenu CCC ulega stopieniu w temperaturze 217 °C, jednak to chłodzenie substancji dostarcza interesujących informacji. Okazuje się, że wytworzona w temperaturze 217 °C faza ciekła CCC posiada wysoką tendencję do przechładzania, jednak nie tworzy stabilnego szkła, bowiem w temperaturze 99 °C następuje jej krystalizacja. Podczas powtórzenia całego cyklu ogrzewania i chłodzenia nie obserwuje się dalszych zmian co sugeruje, że przechłodzona ciecz w temperaturze 99 °C krystalizuje w identycznej grupie przestrzennej co kryształy wykorzystane w pierwszym cyklu grzewczym, a mianowicie $Pna2_1$. Niezależnie od wprowadzonego heteroatomu, mimo widocznych różnic w upakowaniu, NCC, OCC oraz SCC krystalizują w tej samej grupie przestrzennej $P2_1/n$. Z pozorów subtelna wymiana jednej grupy dietylometylenowej na atom azotu, sfunkcjonalizowany podstawnikiem etylowym, powoduje wyraźne zmiany właściwości termicznych. Powstała w wyniku stopienia w temperaturze 181 °C faza ciekła NCC, w podobieństwie do CCC łatwo ulega przechłodzeniu, jednak w odróżnieniu od swojego węglowego odpowiednika NCC tworzy trwałe szkło. Temperatura przejścia fazowego ciecz–szkło wynosi 112 °C, przy czym mięknięcie fazy szklistej następuje w drugim cyklu grzewczym w nieznacznie niższej temperaturze 103 °C. Dalsze ogrzewanie i chłodzenie badanej próbki nie ujawnia dodatkowych informacji. Ze względu na znaczne różnice w występujących oddziaływaniach międzycząsteczkowych w fazie krystalicznej OCC i SCC, można spodziewać się odmiennego zachowania tych substancji w porównaniu do wcześniej omawianych CCC oraz NCC. W wyniku ogrzewania, OCC ulega stopieniu w temperaturze 214 °C, a wytworzona faza ciekła ulega ostatecznie zeszkleniu w 112 °C. Niestety, jak się okazuje powstałe szkło ma tendencję do rekrystalizacji w temperaturze 125 °C, którą można zaobserwować w drugim cyklu grzewczym. Co więcej nowo powstała faza krystaliczna topi się w nieznacznie wyższej temperaturze 222 °C. Fakt ten sugeruje, że krystalizacja szkła prowadzi do odmiennego upakowania molekuł w cieple stałym w porównaniu do struktury próbki pierwotnej. Przypadek pochodnej siarkowej SCC okazuje się bardzo podobny, a mianowicie powstała w temperaturze 209 °C ciecz ulega następczemu zeszkleniu w 98 °C, a utworzona faza amorficzna rekrystalizuje w wyniku ogrzewania przy 167 °C. Dalsze ogrzewania i chłodzenie nie powoduje zmian w wyglądzie DSC. Obserwowane

5-Heterotrukseny – właściwości

różnice temperatur topnienia oraz rekrytalizacji **OCC** i **SCC** są wynikiem różnic w strukturze dimerów obecnych w fazie krystalicznej. Wzajemne bliskie ułożenie molekuł **OCC** (3,063 Å) sugeruje występowanie silniejszych oddziaływań w porównaniu do tych obecnych w dimerach **SCC** (3,524 Å). Konieczne zatem staje się dostarczenie znacznie większej ilości energii w celu rozerwania układów dimerycznych **OCC**, tym samym obserwowany jest wzrost temperatury topnienia względem **SCC**. Z drugiej strony wzmożone interakcje, umożliwiają szybszą reorientację cząsteczek **OCC** prowadzącą do krystalizacji fazy amorficznej w dużo niższej temperaturze 125 °C, a nie jak ma to miejsce w przypadku **SCC** dopiero w 167 °C.

Wprowadzenie do układu **SCC** atomów tlenu przede wszystkim powoduje zmianę grupy przestrzennej w jakiej krystalizują utlenione pochodne; odpowiednio *Pbca* w przypadku **(OS)CC** i *P2₁/c* dla **(O₂S)CC**. W temperaturze 196 °C **(OS)CC** ulega stopieniu, co jest temperaturą o około 10 °C niższą, porównując do **SCC**. Ze względu na bliższe, wzajemne położenie tworzących strukturę dimeryczną enancjomerów **(OS)CC**



Wykres 3: Skaningowa kalorymetria różnicowa 5-heterotruksenów.

ogrzewanie – czerwona linia, chłodzenia – niebieska linia

T_t –temperatura topnienia, T_c –temperatura krystalizacji, T_g –temperatura zeszklenia, T_s –temperatura mięknięcia

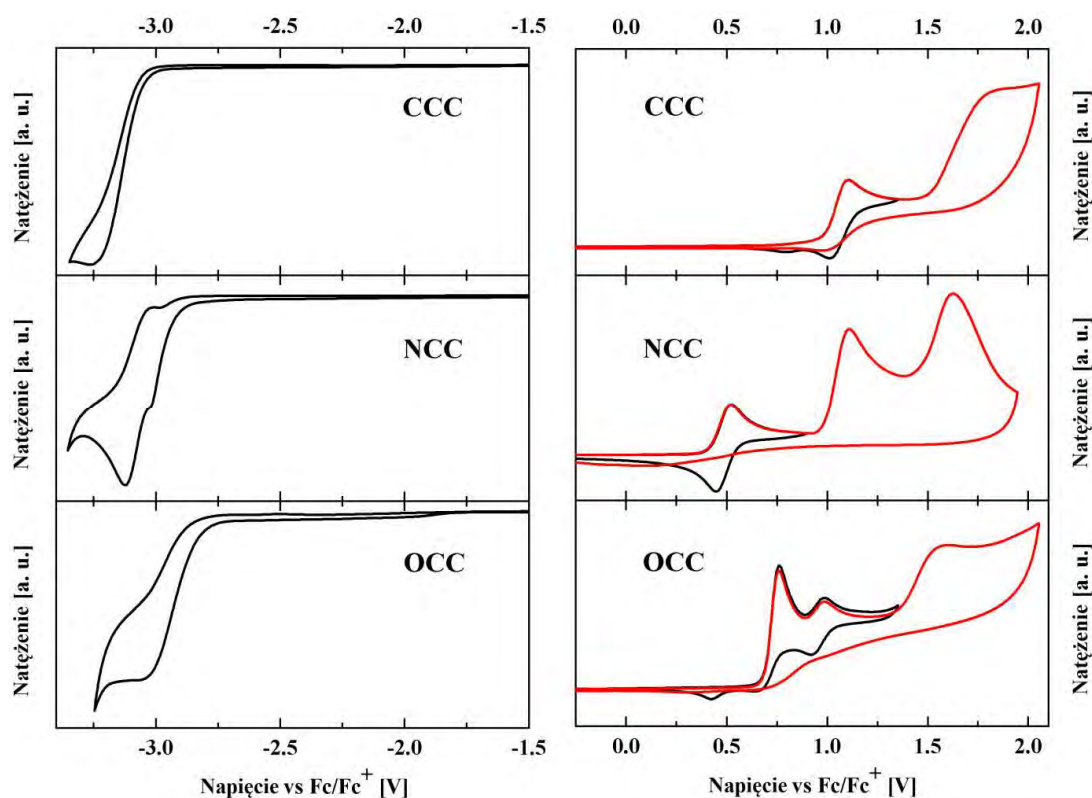
wynoszące 3,343 Å wynik ten może być zaskakujący. Jednak analiza struktur krystalograficznych obu substancji pokazuje, że pomimo występowania silniejszych oddziaływań w obrębie dimeru (OS)CC, orientacja samych podjednostek względem siebie okazuje się stosunkowo luźna. W przypadku SCC odległości międzycząsteczkowe w dimerze są co prawda większe SCC (3,524 Å), lecz cała struktura krystalograficzna okazuje się znacznie bardziej zagregowana. Konieczność dostarczenia energii potrzebnej nie tylko na przerwanie oddziaływań wewnątrz dimeru SCC, ale także na osłabienie interakcji między nimi tłumaczy wyższą temperaturę topnienia SCC. Sulfon (O₂S)CC ulega stopieniu po ogrzaniu do 222 °C, co okazuje się znacznym wzrostem w porównaniu do sulfotlenku (OS)CC. Względnie luźne ułożenie cząsteczek (OS)CC w ciele stałym w wyniku utlenienia sulfotlenku do sulfonu ulega zmianie. Pomimo braku obecności π -stackujących ze sobą molekuł, kryształ (O₂S)CC staje się znacznie gęściej upakowany. Opisana zmiana strukturalna najprawdopodobniej odpowiada za obserwowane różnice temperatur topnienia obu substancji. Podczas chłodzenia nie obserwuje się większych zmian w porównaniu do SCC ponieważ, fazy ciekłe obu truksenów ulegają zeszkleniu w podobnej temperaturze, a mianowicie 98 °C i 99 °C, odpowiednio dla (OS)CC oraz (O₂S)CC. Jednak to drugi proces grzewczy dostarcza interesujących informacji. Utlenienie SCC do sulfotlenku, bądź sulfonu skutkuje zmianami w trwałości tworzonej fazy amorficznej. Stabilne szkła (OS)CC i (O₂S)CC w wyniku ogrzewania miękną w temperaturach odpowiednio 108 °C oraz 112 °C. Okazuje się zatem, że tak nieznaczna zmiana jak wprowadzenie atomu tlenu umożliwia relatywnie łatwe modulowanie właściwości termicznych.

związek	E_{ox}^1 [V]	E_{ox}^2 [V]	E_{red}^1 [V]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	ΔE [eV]
CCC	1,06*	1,81	-3,25	-5,77	-1,96	3,81
NCC	0,49*	1,11	-3,12	-5,20	-1,75	3,45
OCC	0,76	0,96*	-3,04	-5,37	-1,94	3,43
SCC	0,87*	1,47	-2,96	-5,58	-1,88	3,70
(OS)CC	1,42	1,56	-2,31	-5,93	-2,54	3,39
(O ₂ S)CC	1,66	1,79	-2,14*	-6,11	-2,57	3,54

Tabela 7: Właściwości elektrochemiczne 5–heterotruksenów
 E_{ox} / E_{red} – potencjał utlenienia / redukcji vs Fc/Fc⁺. * –proces odwracalny ($E_{1/2}$)

5-Heterotrukseny – właściwości

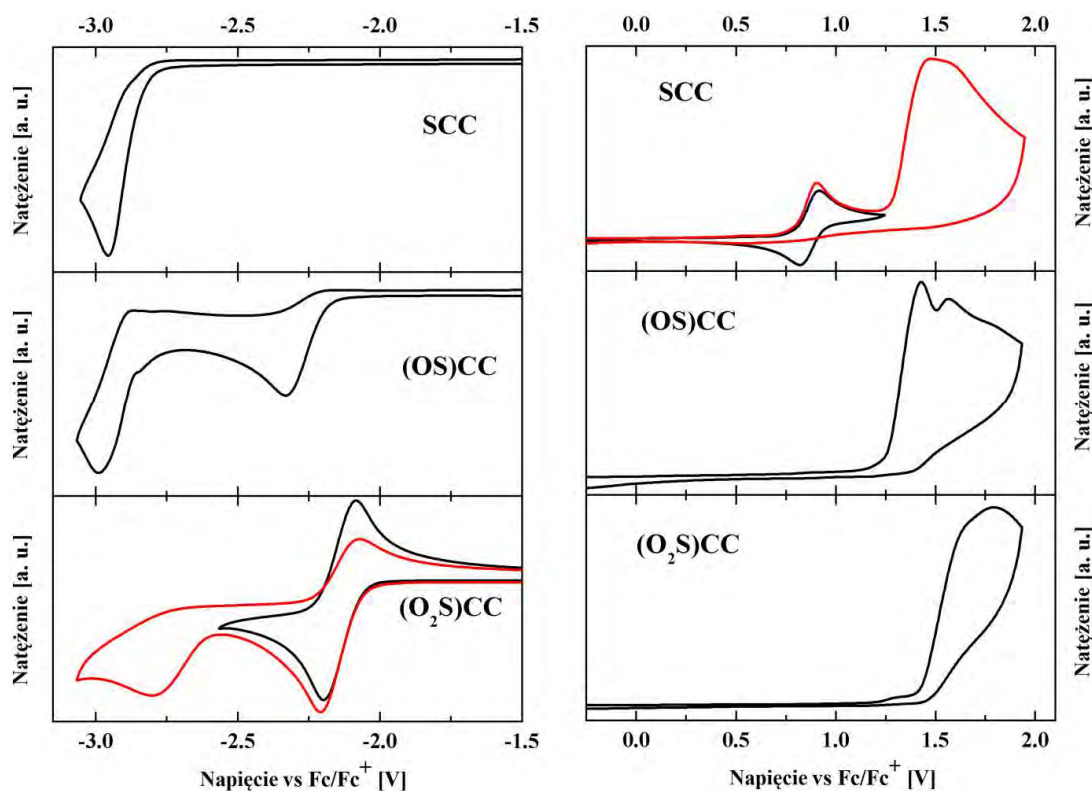
Różnice energii granicznych orbitali, spowodowane wprowadzeniem heteroatomu do systemu π -elektronowego truksenu, skutkują zmianami nie tylko właściwości spektroskopowych, ale także wpływają na zdolności układu do oddawania i przyjmowania elektronu (**Tabela 7**). W celu zbadania właściwości redox 5-heterotruksenów wykonano pomiary woltamperometryczne. W zakresie dodatnich potencjałów, zarówno CCC jak i jego 5-heteroanalogi, ulegają licznym procesom utleniania (**Wykres 4**). Za wyjątkiem OCC, oddanie jednego elektronu okazuje się procesem odwracalnym. Wytworzony w ten sposób kationorodnik, w wyniku wzrostu potencjału, ulega kolejnemu utlenieniu, jednak tym razem przebiega ono w sposób nieodwracalny. W przypadku OCC obserwuje się odwrotne zachowanie. Pierwsza jonizacja przy 0,76 V okazuje się nieodwracalna, natomiast oddanie drugiego elektronu jest procesem odwracalnym (0,96 V). Badania w zakresie ujemnych potencjałów ujawniają podobne zachowanie CCC i 5-heterotruksenów, a mianowicie przyłączenie elektronu do cząsteczki truksenu prowadzące do wytworzenia anionorodnika jest procesem nieodwracalnym. Poza obserwowanymi przesunięciami potencjałów redox, które wynikają bezpośrednio ze zmian w strukturze elektronowej badanych systemów π -elektronowych, CCC oraz jego 5-heteroanalogi posiadają zbliżoną charakterystykę elektrochemiczną. Odwracalne utlenienie i nieodwracalna redukcja wskazują na donorowy



Wykres 4: Woltamperogramy cykliczne CCC, NCC i OCC
Po lewej redukcja, po prawej utlenianie

charakter badanych truksenów, tym samym mogą one zostać wykorzystane jako podjednostki oddające elektrony w nowych układach donorowo–akceptorowych.

Stopniowa stabilizacja granicznych orbitali, wynikająca z wprowadzenia atomów tlenu do rdzenia SCC, powoduje zmiany właściwości redox (Wykres 5). Odwracalny proces generowania kationorodnika SCC zachodzący przy potencjale 0,87 V, w przypadku (OS)CC i (O₂S)CC staje się nieodwracalny i prowadzi do sukcesywnego rozkładu substancji odpowiednio przy 1,42 V oraz 1,66 V. Różnice uwidaczniają się także w zakresie ujemnych potencjałów. Poza stopniowym wzrostem zdolności do przyjmowania elektronów, pojawia się także dodatkowy proces redukcji zachodzący przy -2,96 V dla (OS)CC oraz -2,73 V dla (O₂S)CC. Łatwiejsze wytworzenie anionorodnika (OS)CC, w porównaniu do SCC, nie przekłada się na jego stabilność, czego eksperymentalnym dowodem jest nieodwracalność tego procesu. Wprowadzenie drugiego atomu tlenu znacznie zwiększa trwałość anionorodnika (O₂S)CC, który w odróżnieniu od zredukowanej formy (OS)CC nie rozkłada się. W obu przypadkach kolejne przyłączenie elektronu prowadzi do rozkładu substancji. Odwracalna redukcja w połączeniu z nieodwracalnym utlenianiem wskazują na znaczny charakter akceptorowy (O₂S)CC, z tego względu sulfon może być wykorzystany jako podjednostka przyjmująca elektrony w nowych stabilnych systemach donorowo–akceptorowych.



Wykres 5: Woltamperogramy cykliczne SCC, (OS)CC i (O₂S)CC
Po lewej redukcja, po prawej utlenianie

4.10. 5,10–Diheterotrukseny – właściwości

W podobieństwie do wcześniej omawianych 5–heterotruksenów, cząsteczki 5,10–diheterotruksenów charakteryzują się niską symetrią. Obecność dwóch heteroatomów wprowadza przede wszystkim wyraźne zmiany w strukturze molekuli, wpływając także na energię poziomów elektronowych (**Diagram 11**).

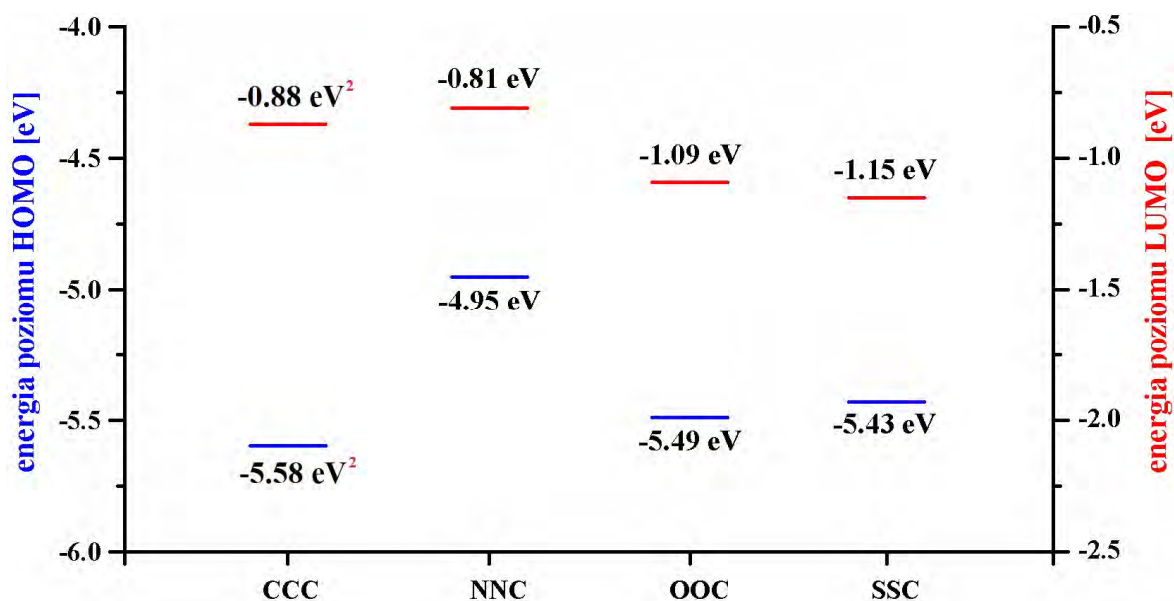
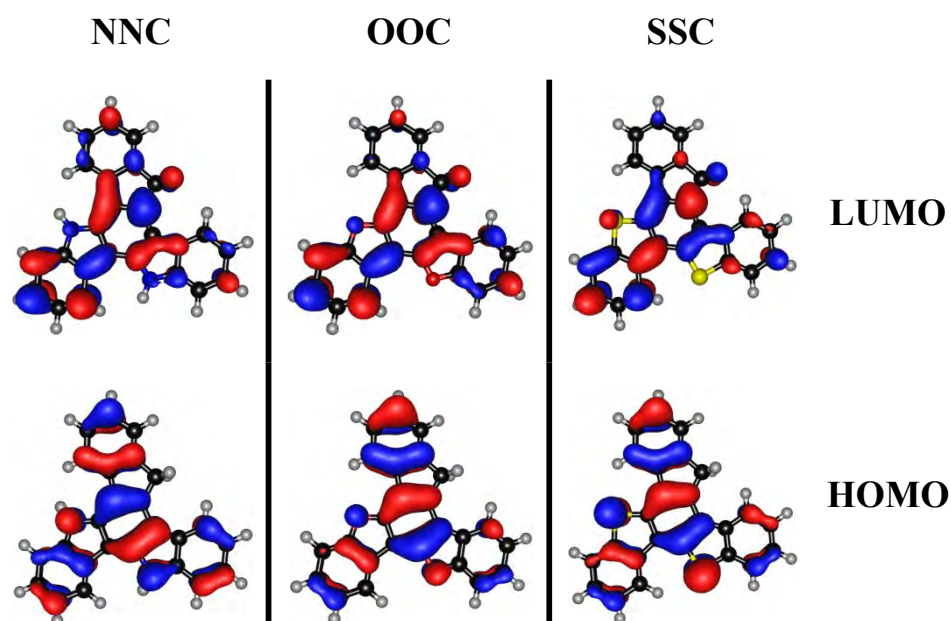


Diagram 11: Teoretyczny diagram energetyczny niepodstawionych 5,10–diheterotruksenów w próżni.
² – poziom dwukrotnie zdegenerowany

Analiza struktury elektronowej pozwala zbadać wpływ wprowadzenia dwóch heteroatomów tego samego rodzaju na właściwości fizykochemiczne 5,10–diheterotruksenów. Niezależnie od wprowadzonych heteroatomów rozkład gęstości elektronowej na orbitalach granicznych jest bardzo zbliżony (**Rysunek 28**). Zastąpienie ugrupowań metylenowych atomami azotu skutkuje znaczną destabilizacją poziomu HOMO. Oddziaływanie niewiążących par elektronowych zlokalizowanych na atomach azotu z systemem π –elektronowym truksenu powoduje wzrost energii orbitali granicznych. W konsekwencji NNC charakteryzuje się najmniejszą różnicą $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ spośród badanych diheterotruksenów wynoszącą około 4,14 eV. W przypadku wprowadzenia dwóch atomów tlenu, bądź siarki nie obserwuje się tak wyraźnego wzrostu energii poziomu HOMO. Okazuje się, że wspomniane heteroatomy wywierają znacznie większy wpływ na stabilizację najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego, stąd też energia poziomu LUMO dla pochodnych OOC i SSC zostaje obniżona.



Rysunek 28: Orbitalne HOMO i LUMO niepodstawionych 5,10-diheterotruksenów NNC, OOC i SSC

5,10-dihetero pochodne absorbują promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu UV, a sam kształt widm jest charakterystyczny dla truksenów. Najbardziej wysunięte ku czerwieni pasma posiadają niską intensywność, w przeciwieństwie do wysokoenergetycznej części widma, w której obserwowana jest silna absorpcja światła (Wykres 6). Pochodna azotowa NNC emituje promieniowanie z zakresu niebieskofioletowego, natomiast fluorescencję OOC i SSC obserwuje się głównie w zakresie ultrafioletowym. Interesujące są jednak zmiany samych właściwości emisyjnych. 5-Heterotrukseny, NCC i OCC, posiadają zbliżone wydajności kwantowe fluorescencji, natomiast porównując ze sobą 5,10-diheteropochodne, NNC oraz OOC, obserwuje się wyraźne różnice. Spadek właściwości emisyjnych NNC ($\Phi_{\text{flu}}=25,5\%$) w porównaniu do OOC ($\Phi_{\text{flu}}=39,5\%$), wynika ze znacznie intensywniejszej

związek	λ_{abs} [nm]	λ_{flu} [nm]	$S_1 \rightarrow S_0$ [eV]	Φ_{flu} [%]	λ_{phos} [nm]	$T_1 \rightarrow S_0$ [eV]	$\Phi_{\text{phos}} / \Phi_{\text{flu}}$
NNC	305, 341, 366, 384	394, 408	3,19	25,5	486, 516, 555	2,55	0,56
OOC	292, 299, 331, 345	351, 367	3,56	39,5	446, 451, 468, 481	2,78	0,20
SSC	315, 328, 352, 370	373, 392, 412	3,34	4,5	469, 505	2,64	2,79

Tabela 8: Właściwości spektroskopowe 5,10-diheterotruksenów w roztworze;

$S_1 \rightarrow S_0$ – różnica energii między stanem S_1 a S_0 wyznaczona z przecięcia widm absorpcji i fluorescencji,

$T_1 \rightarrow S_0$ – różnica energii między stanem T_1 a S_0 wyznaczona z najwyższej energetycznego pasma fosforescencji,

$\lambda_{\text{abs}} / \lambda_{\text{flu}} / \lambda_{\text{phos}}$ – długość fali w widmie absorpcyjnym / fluorescencyjnym / fosforescencyjnym,

Φ_{flu} – wydajność kwantowa fluorescencji, $\Phi_{\text{phos}} / \Phi_{\text{flu}}$ – stosunek wydajności kwantowych fosforescencji i fluorescencji

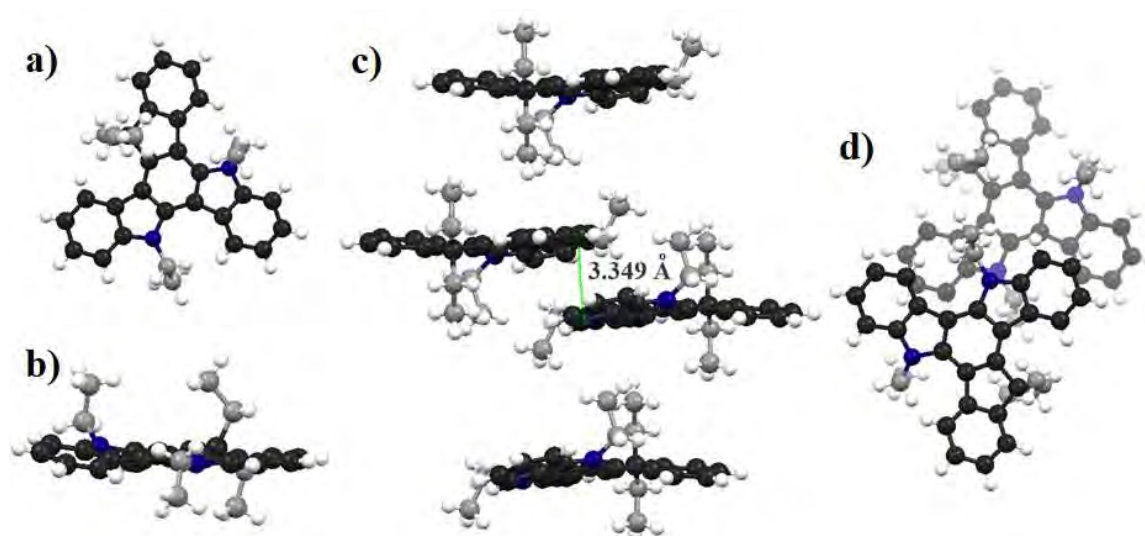
5,10-Diheterotrukseny – właściwości

relaksacji bezpromienistej wzbudzonego stanu singletowego NNC, która jest bezpośrednią konsekwencją swobodnej rotacji podstawników etylowych obecnych na atomach azotu. Znaczny spadek wydajności kwantowej fluorescencji SSC, porównując do innych 5,10-diheterotruksenów, to między innymi wynik obecności atomów siarki, powodujących wzrost populacji wzbudzonego stanu trypletowego (**Tabela 8**).

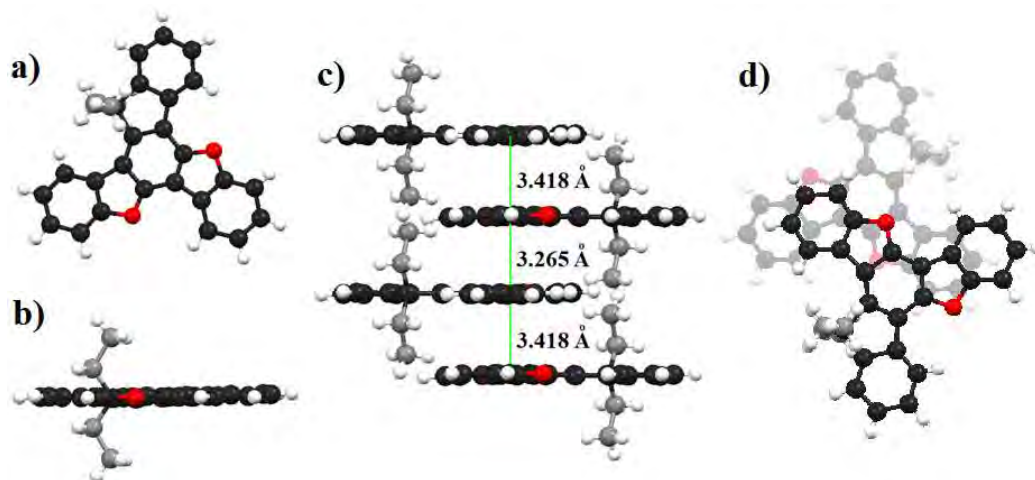
związek	λ_{flu} [nm]	ΔE [eV]	Φ_{flu} [%]	$\nu(\text{F-F}_s)$ [cm^{-1}]
NNC	431, 455	2,88	2,9	2179
OOO	375, 394, 416	3,31	6,8	1823
SSC	400, 418, 445	3,10	2,7	1810

Tabela 9: Właściwości spektroskopowe 5,10-diheterotruksenów w ciele stałym;
 ΔE – wartość przerwy energetycznej wyznaczona z najwyższej energetycznego pasma emisyjnego,
 λ_{flu} – długość fali promieniowania w widmie emisyjnym, Φ_{flu} – wydajność kwantowa fluorescencji
 $\nu(\text{F-F}_s)$ – przesunięcie widma emisji w ciele stałym względem fluorescencji w roztworze

Oddziaływania międzycząsteczkowe w fazie stałej NNC powodują wyraźną deformację układu aromatycznego, objawiającą się skruceniem jednego z ramion truksenu oraz odkształceniem w okolicy atomów azotu (**Rysunek 29**). W przypadku OOO i SSC nie obserwuje się tego typu zmian, głównie ze względu na brak podstawnika w obrębie pierścienia heterocyklicznego (**Rysunek 30 i 31**). Opisane zmiany struktury molekularnej NNC umożliwiają oddziaływania π -stackingowe, prowadzące do wytworzenia w ciele stałym

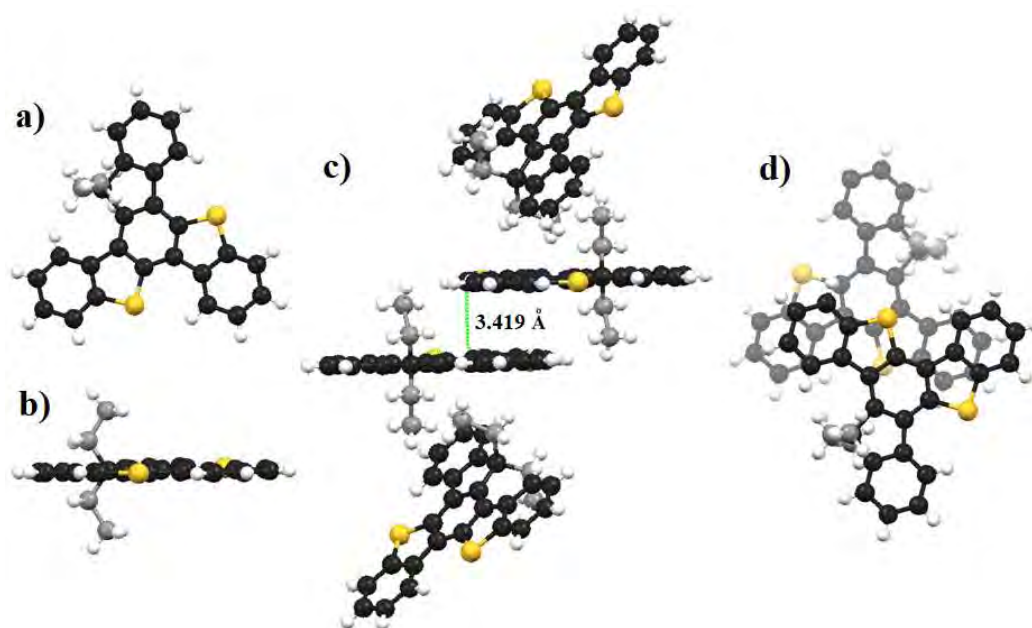


Rysunek 29: Struktura krystalograficzna NNC;
widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej, d) struktura dimeru – widok z góry
W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary



Rysunek 30: Struktura krystalograficzna OOC;
 widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej, d) struktura dimeru – widok z góry
 W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary

układów dimerycznych. Znacznie bardziej zagregowaną strukturę krystalograficzną obserwuje się w przypadku OOC oraz SSC. Bezpośrednią konsekwencją oddziaływań między systemami π -elektronowymi jest zmiana kształtu widma fluorescencji oraz zakresu emitowanego promieniowania badanych 5,10-diheterotruksenów w porównaniu do właściwości spektroskopowych w roztworze (Wykres 6). Szczególną uwagę należy zwrócić na widmo emisyjne SSC w ciele stałym, w którym to obecne jest niskoenergetyczne pasmo rozciągające się od 20000 do 15000 cm^{-1} . Odpowiada ono dosyć rzadkiemu zjawisku, jakim

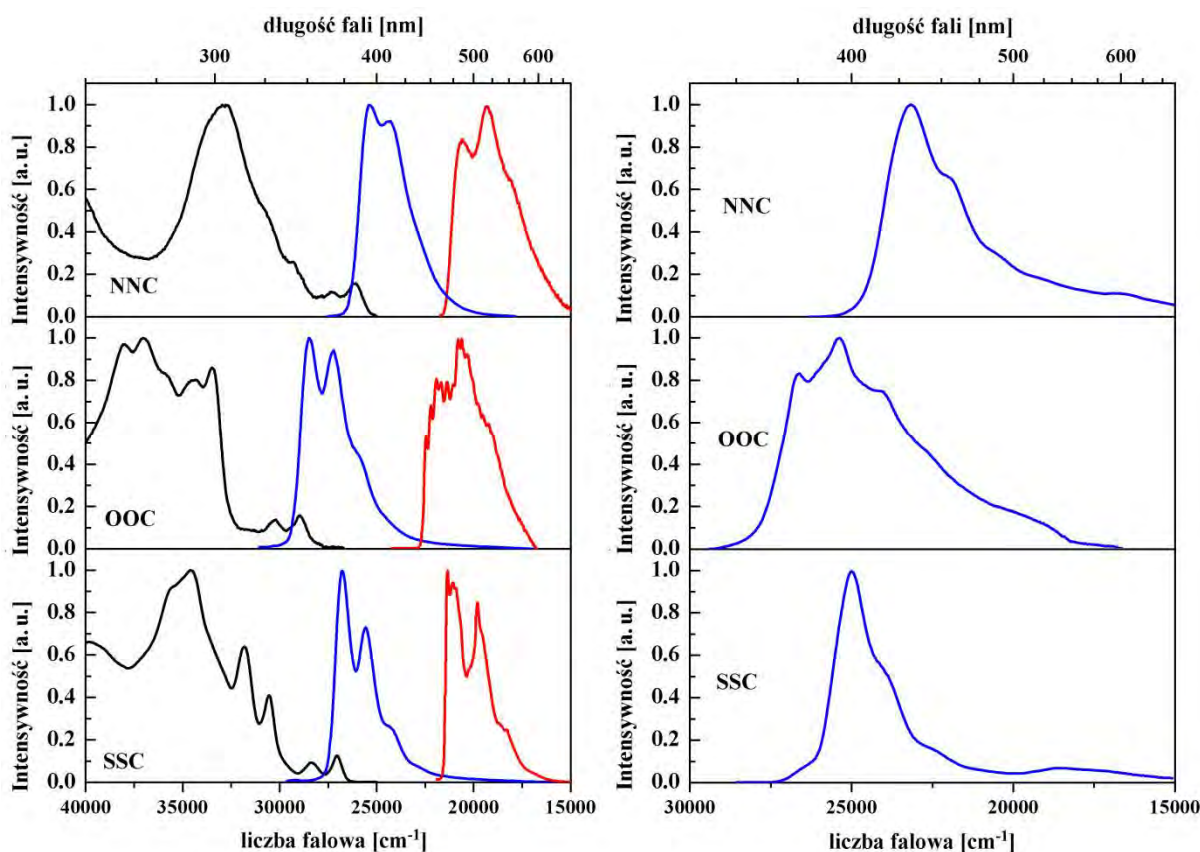


Rysunek 31: Struktura krystalograficzna SSC;
 widok a) z góry, b) z boku, c) fragment struktury krystalograficznej, d) struktura dimeru – widok z góry
 W celu zachowania przejrzystości zmieniono kolor atomów węgla podstawników alkilowych na szary

5,10-Diheterotrukseny – właściwości

jest fosforescencja w ciele stałym w temperaturze pokojowej. Wzmocnienie sprzężenia spinowo-orbitalnego, wynikające z obecności atomów siarki^[269] nie tylko w molekuale ale także w jej najbliższym otoczeniu, skutkuje wzrostem populacji wzbudzonego stanu trypletowego oraz prawdopodobieństwa jego promienistej relaksacji, dzięki czemu możliwa jest obserwacja fosforescencji w temperaturze pokojowej.

Mimo usztywnienia otoczenia ograniczającego ruchy w obrębie molekuly, wydajność kwantowa emisji 5,10-diheterotruksenów w ciele stałym ulega znacznemu obniżeniu w porównaniu do roztworu, zwłaszcza w przypadku **NNC** oraz **OOC** (Tabela 9). W podobieństwie do **OCC** oraz **SCC**, badane 5,10-diheterotrukseny w ciele stałym tworzą dimery, natomiast powstałe w wyniku wzbudzenia ekscymery są bezpośrednio odpowiedzialne za dyssypację energii zmniejszając właściwości radiacyjne tych substancji.



Wykres 6: Widma absorpcyjne (czarna linia), fluorescencyjne (niebieska linia) i fosforescencyjne (czerwona linia) 5,10-diheterotruksenów. Po lewej widma zmierzone dla roztworów, po prawej widma emisyjne w ciele stałym. Absorbpcja i fluorescencja zmierzona w temperaturze pokojowej dla roztworu w dichlorometanie, natomiast fosforescencja zmierzona w 77 K dla roztworów w metylocykloheksanie

4.11. Wpływ symetrii i liczby heteroatomów na właściwości truksenów

5-Hetero i 5,10-diheterotrukseny pod kątem strukturalnym można rozpatrywać w dwojaki sposób. Z jednej strony jako trukseny do których wprowadzany jest czynnik zaburzający symetrię molekuly, w tym przypadku heteroatom, lub jako pochodne odpowiednich 5,10,15-triheterotruksenów, których heteroatomy są stopniowo wymieniane na atomy węgla (**Rysunek 32**). Ze względu na chęć zbadania i usystematyzowania wpływu liczby heteroatomów obecnych w cząsteczce na właściwości, w niniejszym rozdziale zostanie przyjęta pierwsza konwencja, traktująca mono i diheterotrukseny jako pochodne CCC.



Rysunek 32: Zmiany symetrii molekuly wynikające z obecności heteroatomów

Analizując serię azatruksenów należy przede wszystkim pamiętać, że wprowadzonym czynnikiem zaburzającym układ π -elektronowy truksenu jest atom azotu, charakteryzujący się znacznymi właściwościami elektronodonorowymi. Złamanie symetrii molekuly, wynikające z obecności jednego atomu azotu, przede wszystkim powoduje zniesienie degeneracji poziomów HOMO i LUMO, skutkujące podwyższeniem energii tego pierwszego oraz obniżeniem energii najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (**Diagram 12**).

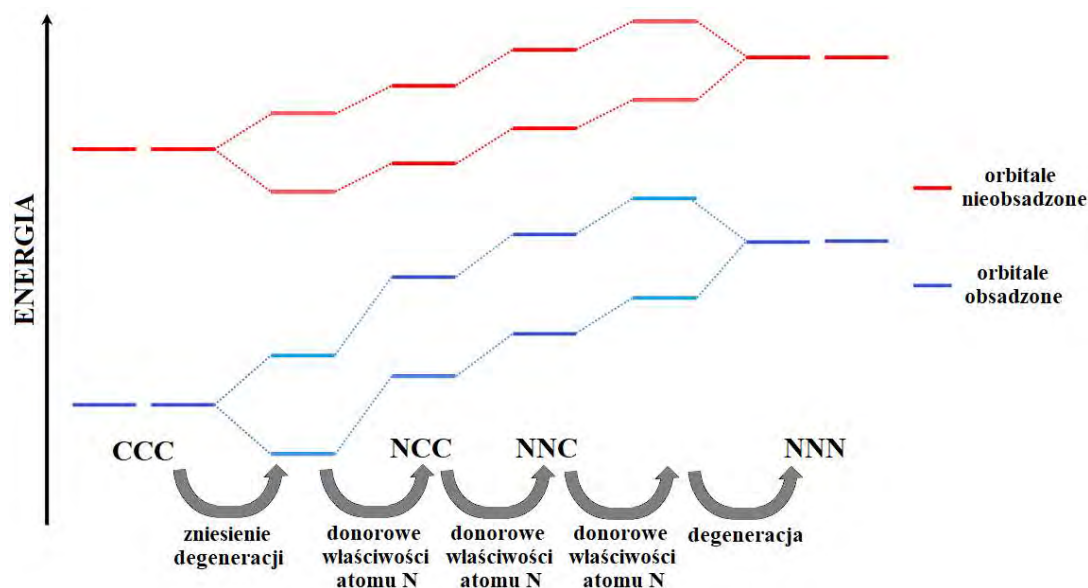


Diagram 12: Zobrazowanie zmian energii orbitali granicznych wynikających z wprowadzenia atomu azotu

Wpływ symetrii i liczby heteroatomów na właściwości truksenów

Dodatkowo, oddziaływanie wolnej pary elektronowej atomu azotu z systemem π -elektronowym truksenu przyczynia się do destabilizacji obu poziomów, w wyniku czego przerwa energetyczna między orbitalami granicznymi ulega znacznemu zmniejszeniu z 4,70 eV dla CCC do 4,15 eV dla NCC. Wprowadzenie kolejnego atomu azotu skutkuje wzrostem energii orbitali HOMO i LUMO, jednak ze względu na destabilizację obu poziomów w podobnym zakresie przerwa energetyczna praktycznie nie ulega zmianie wynosząc 4,14 eV dla NNC. Wymiana ostatniego atomu węgla na atom azotu, prowadząca do NNN, powinna skutkować kolejnym wzrostem energii granicznych orbitali, jednak w przypadku truksenów należy pamiętać, że liczba heteroatomów znajdujących się w cząsteczce jest bezpośrednio powiązana z jej symetrią. Podwyższenie energii orbitalu HOMO, wynikające z wpływu donorowych właściwości trzeciego atomu azotu, ostatecznie zostaje zniwelowane, ponieważ jego wprowadzenie do molekuly NNC powoduje wytworzenie wysoko symetrycznego układu NNN, co jest równoważne z ponownym pojawieniem się poziomów zdegenerowanych w strukturze elektronowej. Efekt przeciwny obserwowany jest w przypadku poziomów nieobsadzonych. Obecność degeneracji skutkuje znacznie większą destabilizacją orbitalu LUMO, niż wynikałoby to z samej wymiany atomu węgla na atom azotu. W konsekwencji wzrasta różnica energii między poziomami HOMO oraz LUMO osiągając wartość 4,44 eV dla NNN.

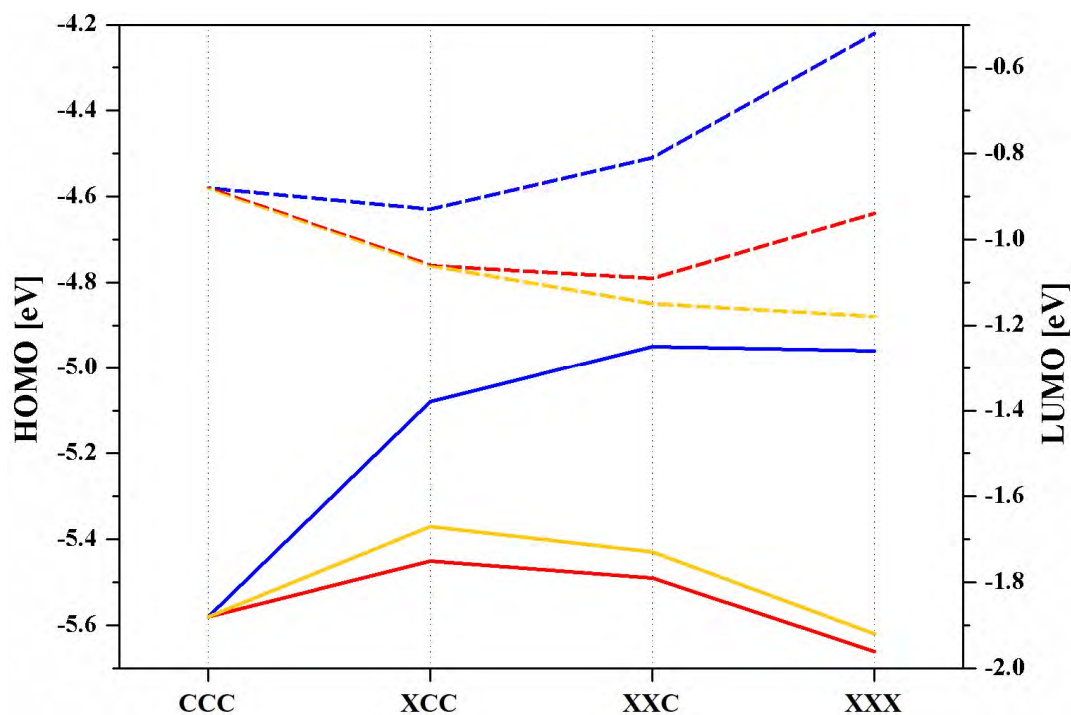


Diagram 13: Zmiany energii poziomów HOMO i LUMO, wynikające z wprowadzenia heteroatomów do niepodstawionego rdzenia truksenowego. Linia ciągła - poziomy HOMO, linia przerywana - poziomy LUMO. azatrukseny – kolor niebieski (X = N), oksatrukseny – kolor czerwony (X = O), tiatrukseny – kolor żółty (X = S)

Wpływ symetrii i liczby heteroatomów na właściwości truksenów

związek	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	ΔE [eV]	przejście elektronowe	$E(S_0-S_n)$ [eV]	$f(S_0-S_n)$
CCC	-5,58	-0,88	4,70	$S_0 \rightarrow S_1$	3,89	0
				$S_0 \rightarrow S_2$	4,35	0
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,41	0,451
NCC	-5,08	-0,93	4,15	$S_0 \rightarrow S_1$	3,59	0,095
				$S_0 \rightarrow S_2$	3,96	0,120
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,30	0,297
NNC	-4,95	-0,81	4,14	$S_0 \rightarrow S_1$	3,58	0,094
				$S_0 \rightarrow S_2$	3,87	0,042
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,17	0,428
NNN	-4,96	-0,52	4,44	$S_0 \rightarrow S_1$	3,69	0
				$S_0 \rightarrow S_2$	3,85	0
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,19	0,432
OCC	-5,45	-1,06	4,39	$S_0 \rightarrow S_1$	3,80	0,054
				$S_0 \rightarrow S_2$	4,21	0,068
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,39	0,451
OOC	-5,49	-1,09	4,40	$S_0 \rightarrow S_1$	3,81	0,067
				$S_0 \rightarrow S_2$	4,20	0,041
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,44	0,419
OOO	-5,66	-0,94	4,72	$S_0 \rightarrow S_1$	3,94	0
				$S_0 \rightarrow S_2$	4,24	0
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,49	0,600
SCC	-5,37	-1,06	4,31	$S_0 \rightarrow S_1$	3,70	0,045
				$S_0 \rightarrow S_2$	4,02	0,169
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,39	0,382
SSC	-5,43	-1,15	4,28	$S_0 \rightarrow S_1$	3,65	0,041
				$S_0 \rightarrow S_2$	3,93	0,090
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,20	0,267
SSS	-5,62	-1,18	4,44	$S_0 \rightarrow S_1$	3,66	0
				$S_0 \rightarrow S_2$	3,89	0
				$S_0 \rightarrow S_3$	4,19	0,498

Tabela 10: Dane teoretyczne dotyczące niepodstawionych truksenów w próżni.

$E_{\text{HOMO/LUMO}}$ – energia poziomu HOMO/LUMO, ΔE – różnica energii pomiędzy poziomami HOMO i LUMO,

$E(S_0-S_n)$ – energia przejścia elektronowego, $f(S_0-S_n)$ – siła oscylatora przejścia elektronowego

Obliczenia kwantowo–chemiczne struktury elektronowej oksatruksenów wskazują na przeciwny kierunek, zmian wynikających z sukcesywnej wymiany atomów węgla na atom tlenu. Wprowadzenie jednego atomu tlenu, podobnie jak w przypadku NCC, prowadzi do

złamania symetrii i zniesienia degeneracji poziomów elektronowych, skutkując destabilizacją orbitalu HOMO i stabilizacją orbitalu LUMO (**Diagram 14**). W przeciwieństwie do atomu azotu, właściwości elektronodonorowe atomu tlenu są znacznie mniejsze, jednak jego zdolności do przyciągania elektronów są wyraźnie większe. Ze względu na silny efekt indukcyjny towarzyszący atomowi tlenu, energia obu poziomów ulega obniżeniu, powodując zmniejszenie przerwy energetycznej z 4,70 eV dla CCC do 4,39 eV dla OCC. Zwiększenie efektu indukcyjnego wynikające z wprowadzenia kolejnego atomu tlenu, przejawia się nieznaczną stabilizacją obu poziomów energetycznych OOC, co w konsekwencji praktycznie nie zmienia przerwy energetycznej, która wynosi w tym przypadku 4,40 eV. Wprowadzeniu trzeciego atomu tlenu towarzyszy zmiana symetrii molekuly z C_s na C_{3h} , która bezpośrednio odpowiada za pojawienie się degeneracji poziomów elektronowych OOO. Opisane zjawisko w połączeniu z kolejnym wzrostem efektu indukcyjnego powoduje znaczny wzrost różnicy energii między orbitalami granicznymi OOO, wynoszącej 4,72 eV.

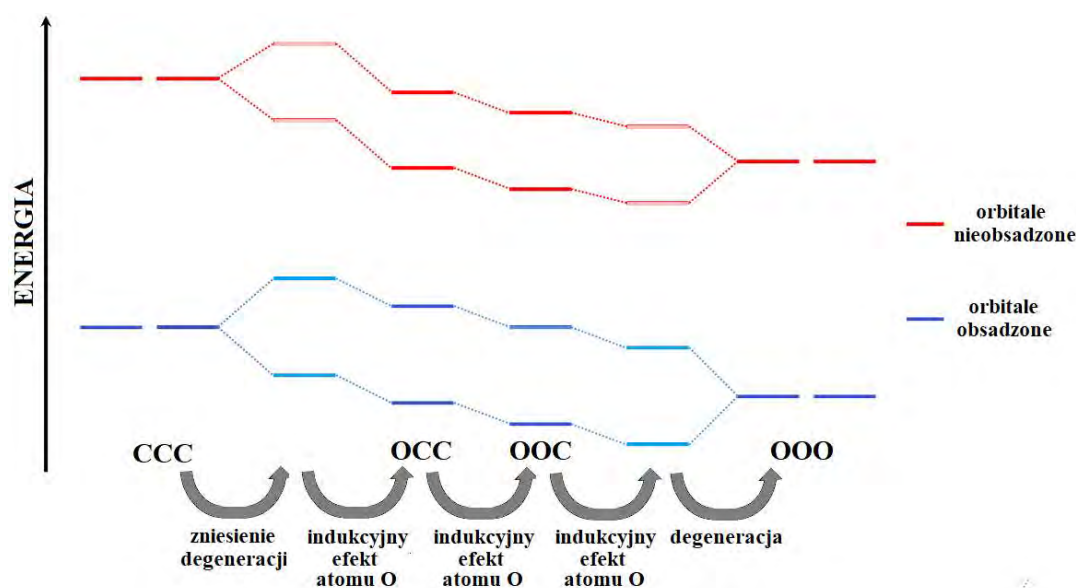


Diagram 14: Zobrazowanie zmian energii orbitali granicznych wynikających z wprowadzenia atomu tlenu

Analizując energie orbitali HOMO tiatruksenów okazuje się, że obserwowana tendencja zmian jest podobna do tej występującej w oksatruksenach (**Diagram 13**). Jednak w porównaniu do atomu tlenu, atom siarki posiada mniejszą elektroujemność oraz zwiększone właściwości elektronodonorowe, co powoduje, że stabilizacja orbitali HOMO okazuje się nieznacznie mniejsza. W przypadku poziomu LUMO, wraz z rosnącą liczbą atomów siarki maleje jego energia. Wprowadzenie jednego atomu siarki skutkuje zmniejszeniem przerwy energetycznej SCC do wartości 4,31 eV. W podobieństwie do już

Wpływ symetrii i liczby heteroatomów na właściwości truksenów

omówionych aza- i oksatruksenów, obecność kolejnego atomu siarki wprowadza subtelne zmiany w różnicy energii orbitali HOMO i LUMO, która dla SSC wynosi 4,28 eV. Wymiana trzeciego atomu węgla na atom siarki, ze względu na występowanie degeneracji poziomów energetycznych w cząsteczce SSS, prowadzi do nieznacznego wzrostu przerwy energetycznej do wartości 4,44 eV.

Badania spektroskopowe dostarczają dodatkowych informacji na temat powiązania właściwości fizycznych z liczbą heteroatomów obecnych w rdzeniu truksenowym. Występujące różnice między danymi teoretycznymi a eksperymentalnymi wynikają z faktu wykonania obliczeń dla niepodstawionych truksenów w próżni. Natomiast pomiary spektroskopowe przeprowadzono w rozpuszczalniku dla etylowych pochodnych truksenów.

związek	λ_{abs} [nm]	λ_{flu} [nm]	$S_1 \rightarrow S_0$ [eV]	Φ_{flu} [%]	λ_{phos} [nm]	$T_1 \rightarrow S_0$ [eV]	$\Phi_{\text{phos}} / \Phi_{\text{flu}}$	λ_{flu}^S [nm]	Φ_{flu}^S [%]
CCC	294, 306, 333, 348	353, 370, 387	3,54	8,5	454, 490	2,73	0,36	370, 386	19,0
NCC	295, 302, 331, 380	399, 417	3,18	34,8	492, 529	2,52	0,32	421	10,3
NNC	305, 341, 366, 384	394, 408	3,19	25,5	486, 516, 555	2,55	0,56	431, 455	2,9
NNN	316, 335, 353, 371	381, 397, 415	3,30	12,7	439, 471, 501	2,82	2,81	399, 418	8,6
OCC	292, 303, 337, 352	360, 377, 393	3,48	36,6	460, 497	2,70	0,08	403, 420	22,0
OOC	292, 299, 331, 345	351, 367	3,56	39,5	446, 451, 468, 481	2,78	0,20	375, 394, 416	6,8
OOO	267, 293, 315, 344	349, 363	3,73	17,0	418, 443	2,97	-----	360, 377, 402	7,0
SCC	311, 323, 350, 367	374, 391	3,35	5,4	472, 483, 509	2,63	3,76	397	3,5
SSC	315, 328, 352, 370	373, 392, 412	3,34	4,5	469, 505	2,64	2,79	400, 418, 445	2,7
SSS	289, 308, 318, 354	370, 387, 405, 426	3,43	1,4	444, 454, 473, 482	2,79	21,08	402, 427, 450	1,2

Tabela 11: Właściwości spektroskopowe truksenów w roztworze i ciele stałym;

W celach porównawczych wykorzystano literaturowe dane spektroskopowe dotyczące OOO^[84]

$S_1 \rightarrow S_0$ – różnica energii między stanem S_1 a S_0 wyznaczona z przecięcia widm absorpcji i fluorescencji,

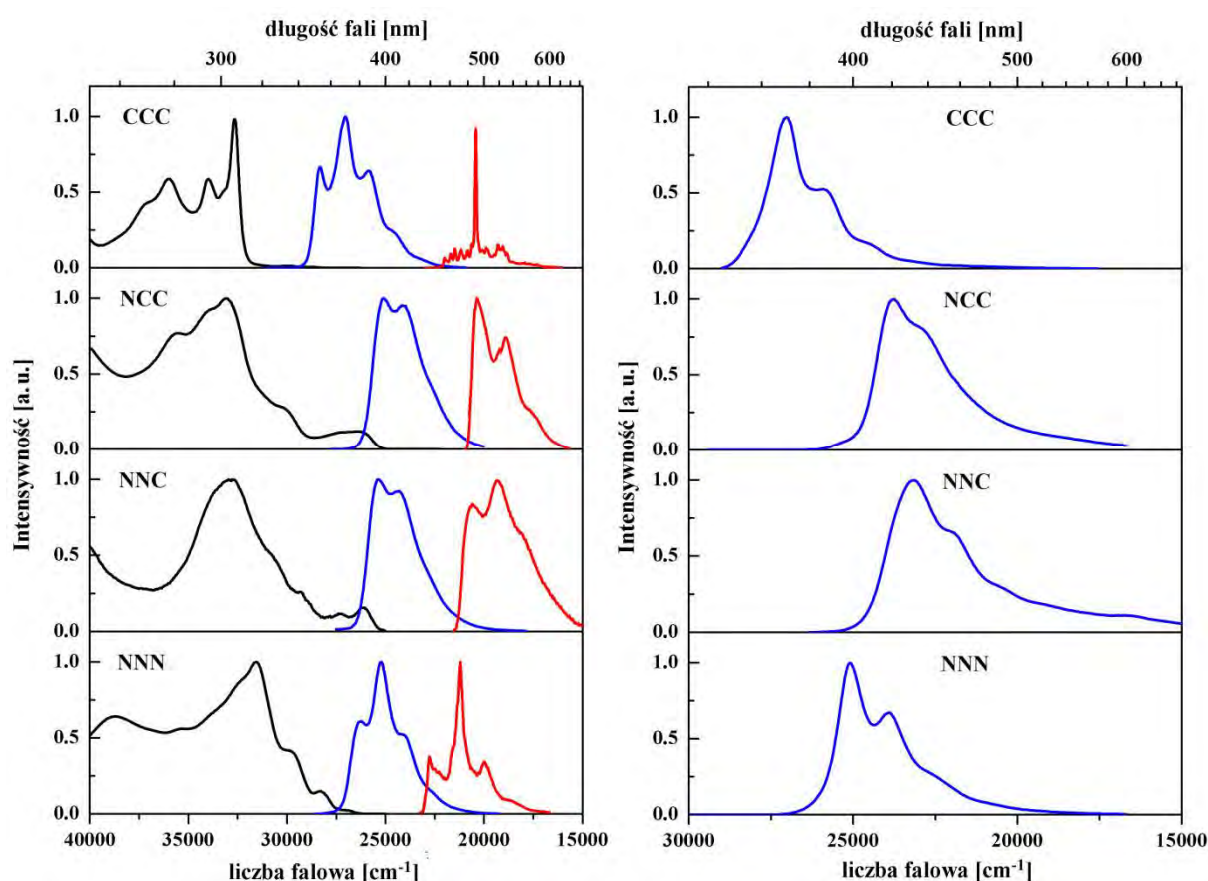
$T_1 \rightarrow S_0$ – różnica energii między stanem T_1 a S_0 wyznaczona z najwyższej energetycznego pasma fosforescencji,

$\lambda_{\text{abs}} / \lambda_{\text{flu}} / \lambda_{\text{phos}}$ – długość fali w widmie absorpcyjnym / fluorescencyjnym / fosforescencyjnym w roztworze,

Φ_{flu} – wydajność kwantowa fluorescencji, $\Phi_{\text{phos}} / \Phi_{\text{flu}}$ – stosunek wydajności kwantowych fosforescencji i fluorescencji

λ_{flu}^S – długość fali promieniowania w widmie emisyjnym w ciele stałym, Φ_{flu}^S – wydajność kwantowa emisji w ciele stałym

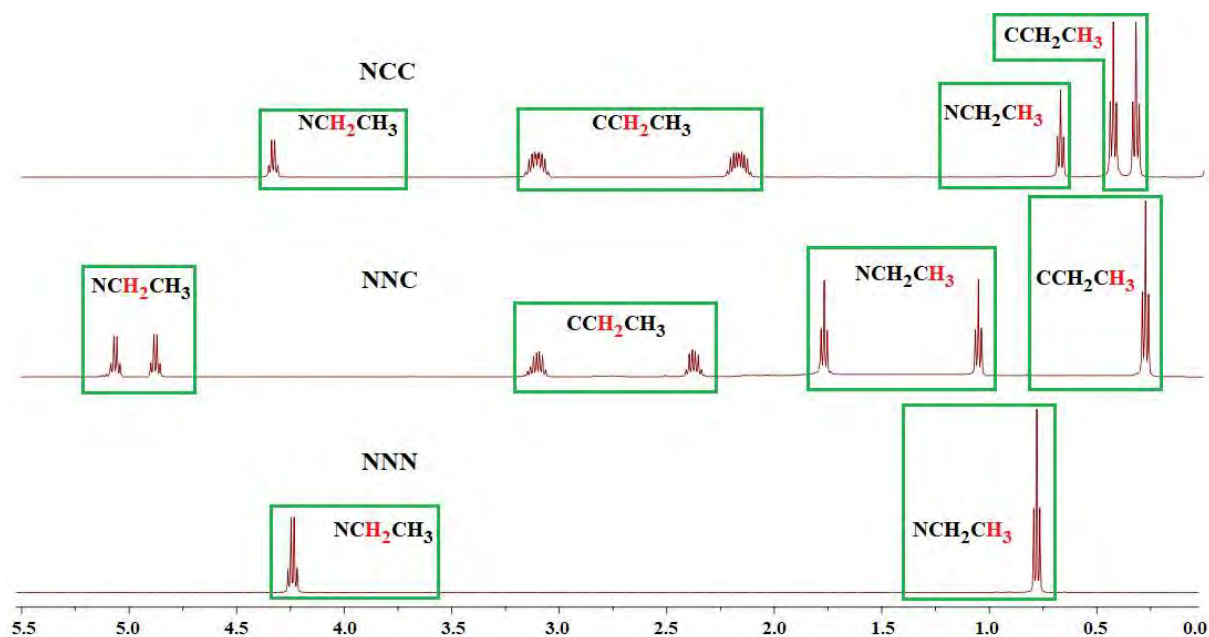
Co prawda wprowadzenie podstawnika etylowego, nie wpływa znacząco na właściwości cząsteczki, jednak można zaobserwować pewne subtelne zmiany. Dla przykładu heksametylotruksen posiada maksimum absorpcji przy 304 nm oraz charakteryzuje się wydajnością kwantową fluorescencji wynoszącą 13%,^[84] natomiast w przypadku pochodnej heksaetylowej pasmo absorpcji jest przesunięte w stronę niższych energii (306 nm) oraz obserwuje się spadek właściwości emisyjnych do 8,5%. Porównując widma absorpcyjne i emisyjne truksenów można zauważyć kilka wspólnych prawidłowości. Po pierwsze niezależnie od symetrii badanego układu, widma absorpcyjne w zakresie niskoenergetycznym charakteryzują się niewielką intensywnością. W przypadku CCC i XXX jest to konsekwencja zabronionego charakteru pierwszych dwóch przejść elektronowych, to jest, $S_0 \rightarrow S_1$ oraz $S_0 \rightarrow S_2$, dla których siła oscylatora wynosi 0. Ich obserwacja jest jednak możliwa dzięki sprzężeniu stanów elektronowych z oscylacyjnymi, które ma bezpośredni wpływ na siłę oscylatora, będącą w tym przypadku nieznacznie różną od zera.



Wykres 7: Widma absorpcyjne (czarna linia), fluorescencyjne (niebieska linia) i fosforecencyjne (czerwona linia) azatruksenów. Po lewej widma zmierzone dla roztworów, po prawej widma emisyjne w ciele stałym. Absorbpcja i fluorescencja zmierzona w temperaturze pokojowej dla roztworu w dichlorometanie, natomiast fosforecencja zmierzona w 77K dla roztworów w metylocykloheksanie

Dla układów niesymetrycznych, a mianowicie **XCC** i **XXC**, ze względu na brak wyższych elementów symetrii, siły oscylatora dwóch pierwszych przejść przyjmują wartości wyraźnie wyższe od zera (**Tabela 11**). Tym samym obserwowane w widmie absorpcji przejścia elektronowe są bardziej intensywne, w porównaniu do **CCC** i **XXX**. Wprowadzenie jednego heteroatomu do **CCC**, skutkuje przesunięciem widm absorpcji i emisji **XCC** w stronę niższych energii, z czego największe przesunięcie batochromowe obserwowane jest w przypadku **NCC**, a najmniejsze dla **OCC**. Wraz z wprowadzaniem kolejnych heteroatomów do systemu π -elektronowego truksenu obserwuje się przesunięcie hipsochromowe zarówno widm fluorescencji jak i fosforescencji, z czego najbardziej wyraźne zmiany występują w serii oksatruksenów (**Wykres 8**).

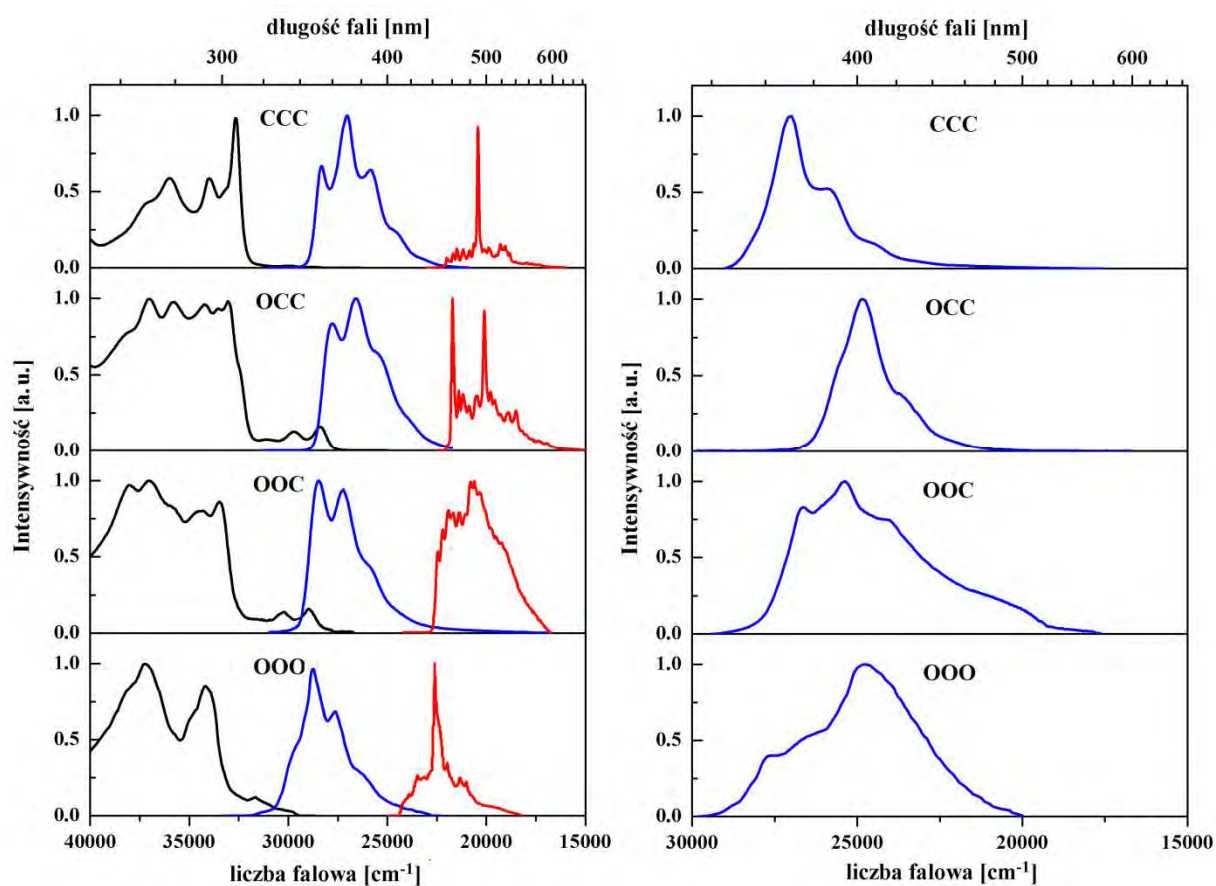
Porównanie widm absorpcyjnych, emisyjnych, a także energii samych przejść elektronowych odpowiednich 5-heterotruksenów **XCC** z 5,10-diheterotruksenami **XXC**, sugeruje, że wprowadzenie drugiego heteroatomu w nieznacznym stopniu modyfikuje podstawowe właściwości spektroskopowe (**Tabela 11**). Zbliżone wartości sił oscylatora dla pierwszego przejścia elektronowego truksenów **XCC** oraz **XXC** wskazują także na subtelne zmiany właściwości emisyjnych. O ile wyznaczone wartości wydajności kwantowych fluorescencji dla pochodnych tlenowych oraz siarkowych potwierdzają tę hipotezę, to w przypadku wprowadzenia kolejnego atomu azotu do cząsteczki **NCC** obserwuje się spadek własności emisyjnych o około 1/3. Wymiana jednego ugrupowania $C(Et)_2$ występującego w **NCC** na NEt prowadzi nie tylko do opisanych już wcześniej zmian w strukturze elektronowej



Rysunek 33: Porównanie wysokopolojowej części widm 1H NMR truksenów **NCC**, **NNC** i **NNN** w CD_2Cl_2

ale także wpływa na zwiększenie udziału relaksacji bezpromienistej. Jak wskazują widma ^1H NMR w podjednostce CET_2 obecne jest zahamowanie rotacji znoszące równocześnie atomów wodoru grupy metylenowej (CH_2) (**Rysunek 33**). Często występujące w widmach ^1H NMR etylowanych pochodnych truksenów multiplety są tak naprawdę wzajemnie się nakładającymi dubletami kwartetów. Obserwowana swobodna rotacja łańcucha etylowego, wynikająca z wprowadzenia grupy NEt powoduje zwiększenie udziału relaksacji bezpromienistej co bezpośrednio przyczynia się do spadku wydajności kwantowej NNC . Efekt ten, w połączeniu z pojawieniem się trójrotnej osi symetrii, odpowiedzialny jest za spadek właściwości emisyjnych także w przypadku NNN

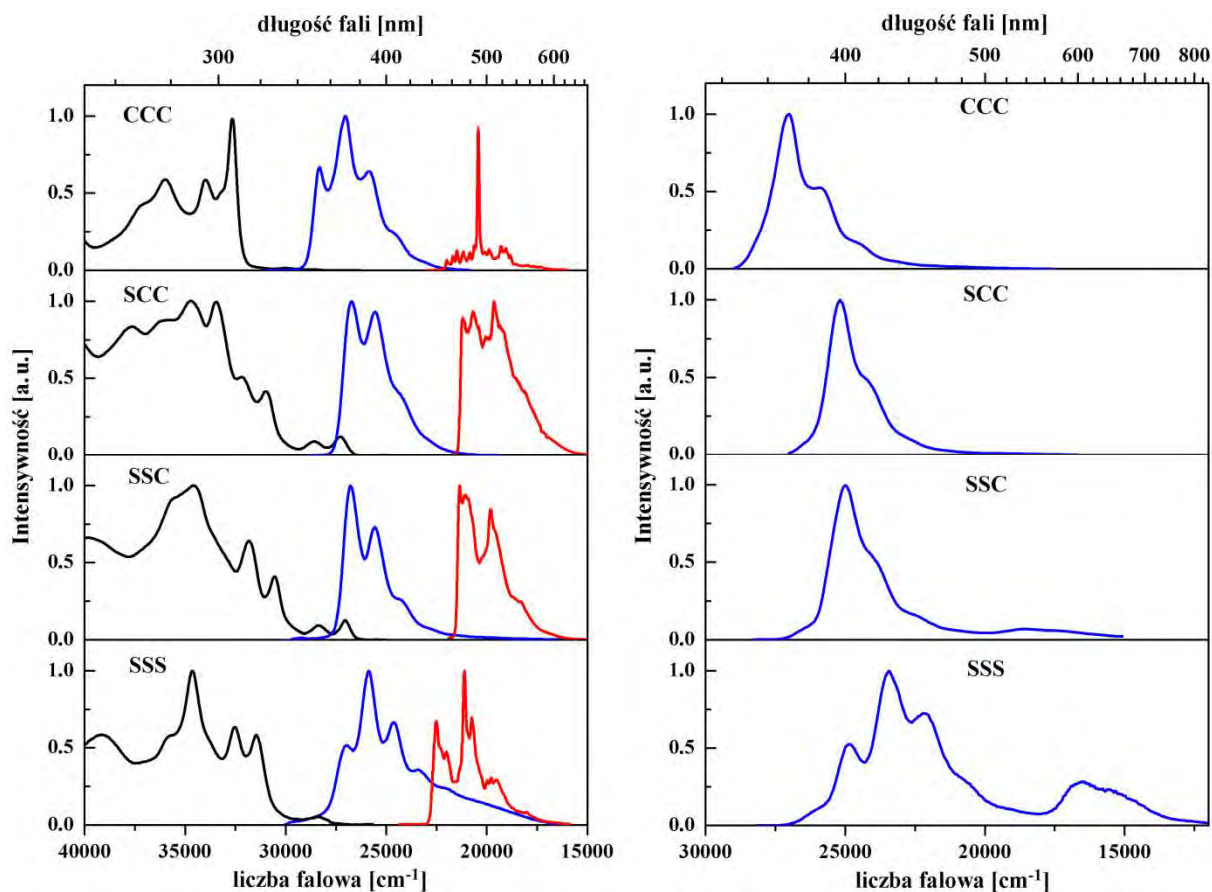
Poza obserwowanym, wraz z wprowadzaniem kolejnego heteroatomu przesunięciem hipsochromowym fosforescencji, zmianie także ulega jej wydajność kwantowa. Podobnie jak w przypadku fluorescencji, tak i w tym razem różnice występujące między odpowiednimi pochodnymi XCC oraz XXC są raczej niewielkie. Największe zmiany pojawiają się w wyniku wprowadzenia trzeciego heteroatomu do cząsteczki truksenu.



Wykres 8: Widma absorpcyjne (czarna linia), fluorescencyjne (niebieska linia) i fosforescencyjne (czerwona linia) oksatruksenów. Po lewej widma zmierzone dla roztworów, po prawej widma emisyjne w ciele stałym. Absorbpcja i fluorescencja zmierzona w temperaturze pokojowej dla roztworu w dichlorometanie, natomiast fosforescencja zmierzona w 77K dla roztworów w metylocykloheksanie

Obecność trzeciego atomu azotu skutkuje około 3-krotnym wzrostem wydajności kwantowej fosforescencji NNN względem fluorescencji. Dla porównania, w przypadku NNC wartość ta wynosi około 0,56. Największa dysproporcja między fosforescencją, a fluorescencją obserwowana jest natomiast dla SSS i wynosi $\Phi_{\text{phos}}/\Phi_{\text{flu}} \approx 21$ (Tabela 11).

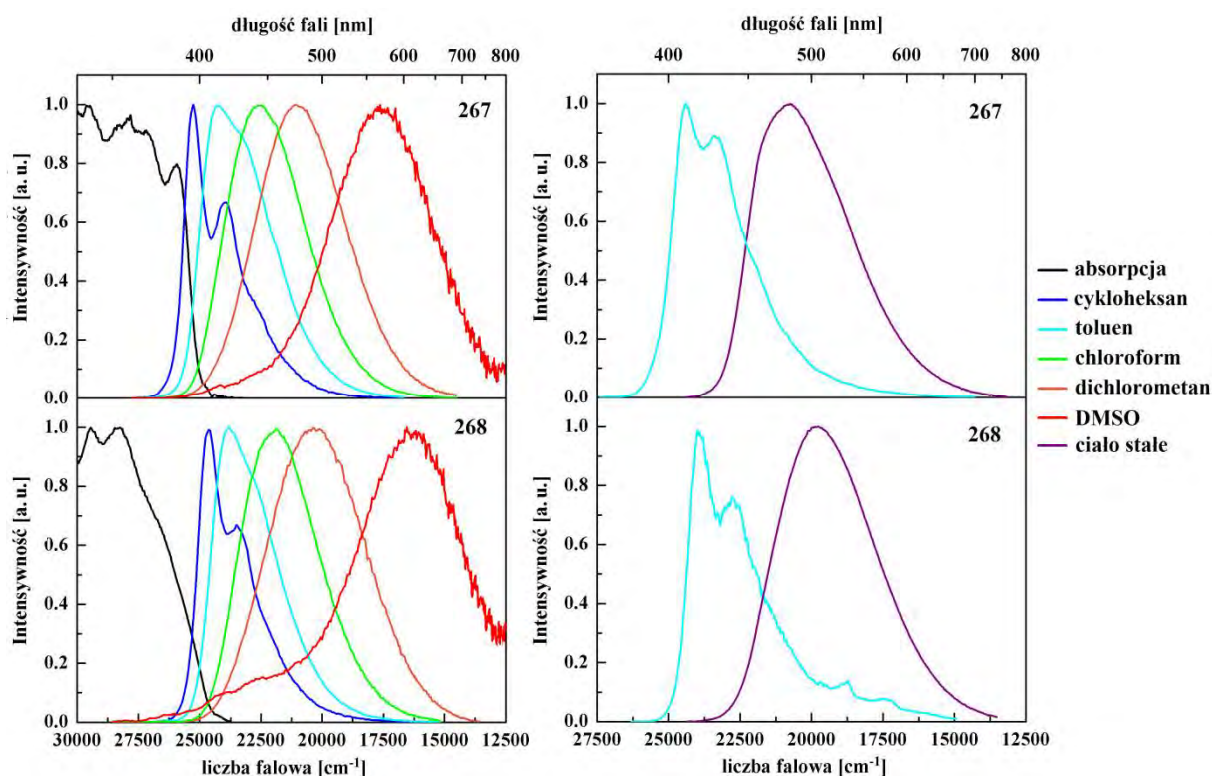
Sukcesywna wymiana ugrupowań C(Et)₂ na heteroatomy skutkuje wzrostem stopnia zagregowania substancji w ciele stałym. Wyjątkiem jest wcześniej szczegółowo omawiany NCC, którego struktura krystalograficzna nie wskazuje na obecność π -stackujących ze sobą molekuł. Wspólną cechą truksenów jest zmiana kształtu widm fluorescencji w ciele stałym w porównaniu z odpowiednimi widmami w roztworze, wynikająca przede wszystkim z reabsorpcji wysokoenergetycznego pasma emisyjnego. Dodatkowo, w przypadku systemów π -stackujących, powstające ekscymery powodują nie tylko zmianę kształtu, ale także wyraźnie przesuwają widma fluorescencji. Wprowadzaniu kolejnych heteroatomów towarzyszy spadek właściwości emisyjnych będący wynikiem wzrostu dyssypacji energii zgromadzonej w obrębie wzbudzonego dimeru. Ugrupowania C(Et)₂ obecne w CCC skutecznie izolują systemy π -elektronowe w fazie skondensowanej, jednak ich sukcesywna wymiana na heteroatomy nie tylko powoduje zwiększenie delokalizacji elektronów w obrębie molekuly, ale także czyni cząsteczkę bardziej podatną na oddziaływania π -stackingowe. Powoduje to znaczny wzrost zagregowania substancji w fazie stałej, ułatwiający bezpromienisty transport energii zmagazynowanej w wzbudzonym układzie molekuł, prowadząc do obniżenia właściwości emisyjnych. Najbardziej interesujące właściwości spektroskopowe w ciele stałym obserwuje się w serii tiatruksenów. Wprowadzanie kolejnych atomów siarki do rdzenia truksenowego skutkuje pojawieniem w się dodatkowego niskoenergetycznego pasma emisji, po raz pierwszy występującego w przypadku SSC. Obecność kolejnego atomu siarki w SSS powoduje wzrost jego intensywności względem fluorescencji (Wykres 9). Co więcej relatywnie powolny zanik pomarańczowej emisji można obserwować gołym okiem. Fakt ten w połączeniu z przesunięciem pasma względem fluorescencji sugeruje, że zarówno SSC oraz SSS wykazują właściwości fosforescencyjne w temperaturze pokojowej w ciele stałym. Przesunięcie widma fluorescencji w roztworze i w ciele stałym dla SSS wynoszące 2151 cm⁻¹, wskazuje na znaczny stopień zagregowania molekuł. Zatem opisane rzadkie właściwości fosforescencyjne, molekuly te niewątpliwie zawdzięczają obecności atomów siarki, nie tylko znajdujących się w cząsteczce, ale także w jej najbliższym otoczeniu. Silnie zagregowane, w połączeniu z obecnością licznych atomów siarki powoduje wzrost sprzężenia spinowo-orbitalnego, umożliwiając promienistą relaksację stanu T₁ w temperaturze pokojowej.



Wykres 9: Widma absorpcyjne (czarna linia), fluorescencyjne (niebieska linia) i fosforescencyjne (czerwona linia) tiatruksenów. Po lewej widma zmierzone dla roztworów, po prawej widma emisyjne w ciele stałym. Absorpcja i fluorescencja zmierzona w temperaturze pokojowej dla roztworu w dichlorometanie, natomiast fosforescencja zmierzona w 77 K dla roztworów w metylocykloheksanie

4.12. Układy donorowo–akceptorowe – właściwości

Modulacja struktury elektronicznej truksenów, wynikająca z obecności heteroatomów pozwala na wykorzystanie heterotruksenów jako donora lub akceptora elektronów. Należy wspomnieć, że do tej pory znane układy donorowo–akceptorowe stosowały podjednostkę truksenową głównie w roli separatora. Nieliczne, oparte na szkielecie 5,10,15–triazatruksenowym, wykorzystywały jego właściwości donorowe. Zastosowanie niesymetrycznych heterotruksenów pozwala na tworzenie nowych układów, w których heterotrukseny pełnią rolę donora lub akceptora elektronu. Wykorzystanie rozbudowanego systemu π –elektronowego 5–heterotruksenów zapewni trwałość termiczną potencjalnych emiterów, natomiast obecność grup etylowych zwiększy zarówno trwałość fazy amorficznej, jak i rozpuszczalność samych substancji. Tworzenie stabilnych szkieł jest niezmiernie ważne, aby uniknąć rekrytalizacji wewnątrz pracującego urządzenia optoelektronicznego, co może przyczynić się do jego szybszej degradacji. Z kolei wysoka rozpuszczalność alkiłowanych 5–heterotruksenów w większości rozpuszczalników, pozwala na wykorzystanie przy produkcji organicznych diod elektroluminescencyjnych metod przetwarzania z roztworu



Wykres 10: Spektroskopia układów 267 i 268

Po lewej absorpcja (cykloheksan) i solwatochromizm, zmierzone w temperaturze pokojowej,
po prawej emisja w temperaturze 77 K w toluenie oraz w ciele stałym w temperaturze pokojowej

Układy donorowo–akceptorowe – właściwości

takich jak spin–coating, drop–casting czy drukowanie. Poza wspomnianymi zaletami, niesymetryczne heterotrukseny, ze względu na swoje właściwości spektroskopowe, mogą okazać się idealnymi podjednostkami strukturalnymi nowych, stabilnych niebieskich emiterów. Wytworzenie układu donorowo–akceptorowego wiąże się z pojawieniem przesuniętego w stronę niższych energii pasma charge–transferowego. Wykazujące fluorescencję na granicy ultrafioletu i światła widzialnego niesymetryczne heterotrukseny, umożliwiając zatem stworzenie układu donorowo–akceptorowego emitującego światło z zakresu niebieskiego.

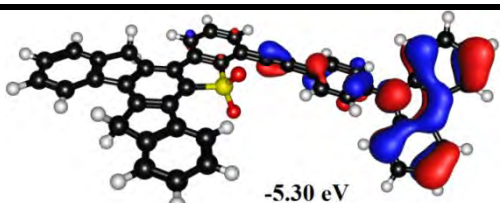
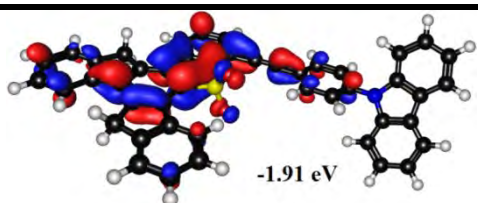
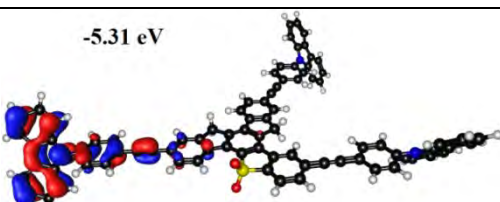
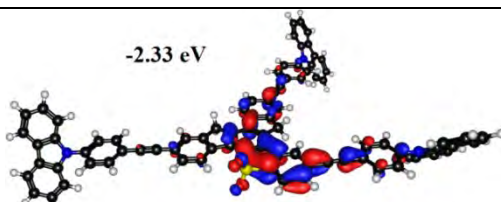
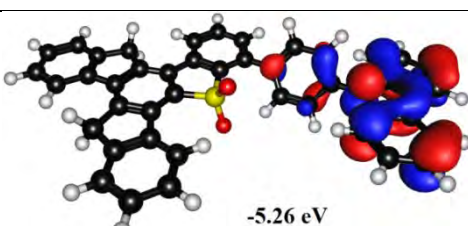
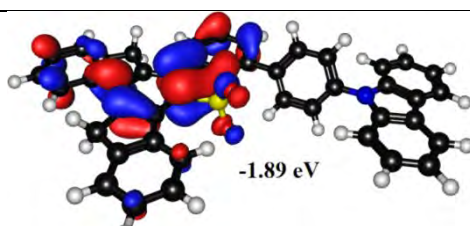
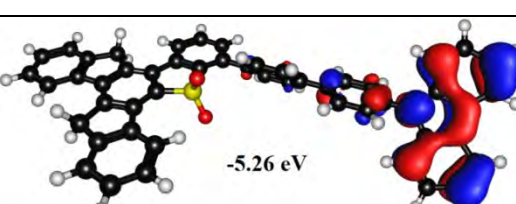
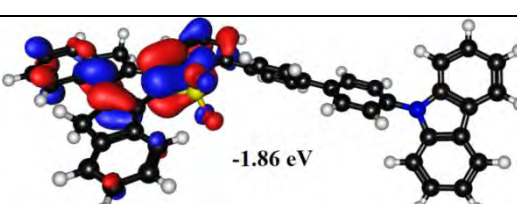
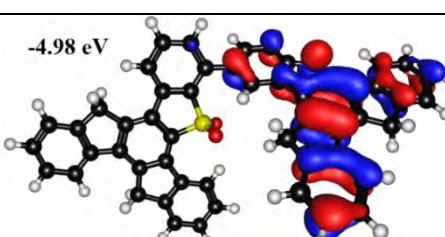
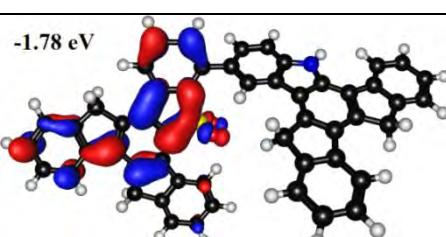
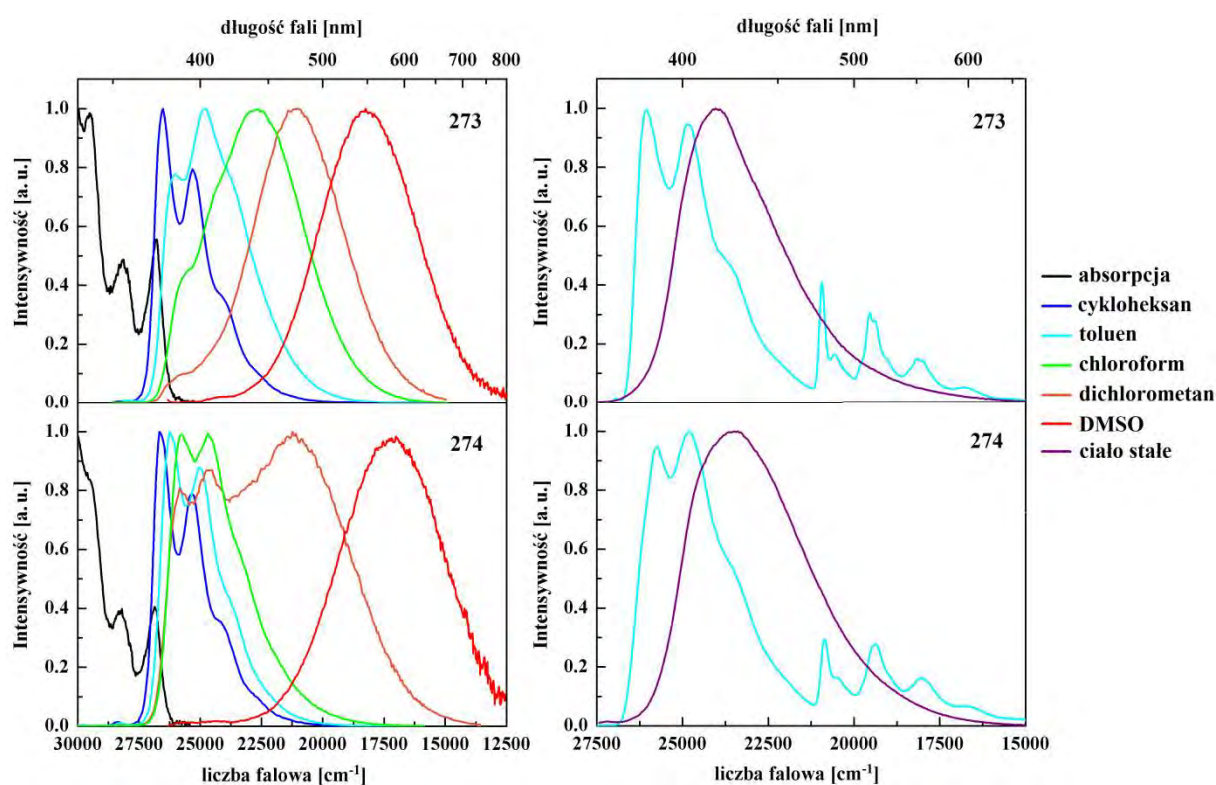
związek	HOMO	LUMO
267	 -5.30 eV	 -1.91 eV
268	 -5.31 eV	 -2.33 eV
273	 -5.26 eV	 -1.89 eV
274	 -5.26 eV	 -1.86 eV
276	 -4.98 eV	 -1.78 eV

Tabela 12: Graniczne orbitale niezetylowanych układów donorowo–akceptorowych w próżni

Pierwsze badane układy, to jest **267** i **268**, posiadały (O_2S)CC jako podjednostkę akceptorową oraz karbazol jako donor elektronu, odseparowane od siebie poprzez fenyloacetylen. Wspomniane związki różnią się między sobą liczbą podstawników donorowych, która dla **267** wynosi jeden natomiast dla **268** trzy. W celu zbadania struktury elektronowej zsyntetyzowanych układów donorowo–akceptorowych przeprowadzono obliczenia kwantowo–chemiczne. Okazuje się, że gęstość elektronowa wszystkich substancji na orbitalu HOMO zlokalizowana jest głównie na podjednostce donorowej. Natomiast orbital LUMO znajduje się w akceptorowej części cząsteczki, wskazując tym samym na separację ładunku w stanie wzbudzonym, co jest równoznaczne z występowaniem przejścia elektronowego typu charge–transfer (**Tabela 12**). Zmiana rozpuszczalnika praktycznie nie wpływa na widma absorpcyjne, natomiast wyraźnie zmienia właściwości emisyjne substancji. Oba związki wykazują solwatochromizm (**Wykres 10**), jednak mimo znaczących różnic strukturalnych między **267** a **268** obserwowane zmiany widm absorpcji i emisji są stosunkowo niewielkie. Przesunięta w stronę niższych energii fluorescencja **268**, w porównaniu do **267**, jest konsekwencją stabilizacji poziomu LUMO, spowodowaną obecnością trzech podstawionych karbazolami fenyloacetylenów, niżeli występowania przejść typu charge–transfer z różnych podjednostek donorowych. Obserwowana w cykloheksanie emisja o wyraźnej strukturze oscylacyjnej wskazuje, że relaksacja promienista odbywa się z lokalnego stanu wzbudzonego, znajdującego się na części karbazolowej. Dopiero zwiększenie przenikalności elektrycznej otoczenia, będące wynikiem zmiany rozpuszczalnika, skutkuje przejściem CT. Obecność trzech swobodnie, rotujących podstawników donorowych, powoduje wzrost udziału relaksacji bezpromienistej, co skutkuje wyraźnym spadkiem wydajności kwantowej fluorescencji **268** w toluenie do 29,7%, gdzie mierzona w tych samych warunkach dla **267** wynosi 52,3%. Niskotemperaturowe pomiary emisji **267** bezpośrednio nie dostarczają informacji na temat energii stanu trypletowego T_1 . Natomiast w niskoenergetycznej części widma emisji **268** można dostrzec zarys struktury oscylacyjnej fosforescencji, dzięki czemu możliwe staje się oszacowanie wartości przerwy energetycznej ΔE_{S-T} , wynoszącej 0,65 eV. Przejściu do fazy skondensowanej przede wszystkim towarzyszy, wynikający w znacznym stopniu z reabsorpcji emitowanego promieniowania, ogromny spadek wydajności kwantowej fluorescencji, która w przypadku **267** wynosi 7,2%, a dla **268** 9,1%. Znaczne przesunięcie emisji, w porównaniu do fluorescencji zmierzonej w cykloheksanie, jest konsekwencją wytwarzanego wokół polarnych molekuł **267** oraz **268** pola elektrycznego, które jest bezpośrednio odpowiedzialne za stabilizację stanu CT.

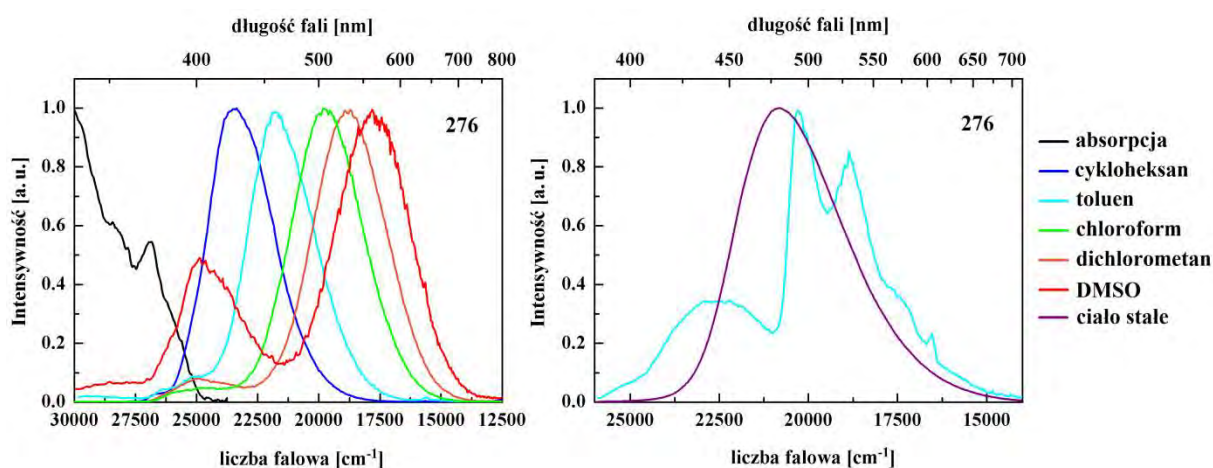


Wykres 11: Spektroskopia układów 273 i 274

Po lewej absorpcja (cykloheksan) i solwatochromizm zmierzony w temperaturze pokojowej, po prawej emisja w temperaturze 77 K w toluenie oraz w ciele stałym w temperaturze pokojowej

Zamiana separatora fenyloacetylenowego na fenylowy **273** lub bifenylowy **274** wprowadza dodatkowe skręcenia w obrębie podjednostek arylowych, skutkujące znacznie lepszą separacją stanów elektronowych (Tabela 12). Zarówno **273** jak i **274** w cykloheksanie, w analogii do **267**, wykazują emisję z lokalnego stanu wzbudzonego (Wykres 11), jednak w wyniku zmiany rozpuszczalnika obserwuje się znacznie więcej różnic niż podobieństw. Niewielka zmiana polarności, towarzysząca przejściu z roztworu cykloheksanowego do toluenowego, w przypadku **273** skutkuje nieznacznym przesunięciem batochromowym oraz poszerzeniem widma emisyjnego, co sugeruje obecność przejścia CT, nakładającego się na fluorescencję ze stanu lokalnego. Dalszy wzrost polarności rozpuszczalnika powoduje sukcesywne przesuwanie się widma emisji w stronę niższych energii. Warto także zauważyć, że wzrostowi względnej intensywności pasma CT towarzyszy stopniowy spadek emisji lokalnej, obserwowanej nawet w szczątkowej postaci w widmie fluorescencyjnym zmierzonym w DMSO. Znacznie lepsza separacja poziomów HOMO i LUMO w przypadku **274** powoduje że nieznaczące zmiany polarności otoczenia w niewielkim stopniu wpływają na zakres emitowanego światła. Dopiero zastosowanie dichlorometanu skutkuje pojawieniem emisji o szerokości połówkowej rzędu 7500 cm^{-1} ,

będącej konsekwencją obecności pasma CT o zbliżonej intensywności do fluorescencji ze stanu lokalnego. Dalszy wzrost polarności skutkuje przesunięciem batochromowym oraz całkowitym zanikiem emisji lokalnej na rzecz charge–transferowej. Dobra separacja stanów elektronowych, wynikająca ze skręcenia podjednostek arylowych oraz odległości między systemem donorowym a akceptorowym niewątpliwie przyczynia się do spadku własności emisyjnych w porównaniu do **267**, które zmierzone dla niebieskiej fluorescencji wynoszą odpowiednio 24,5% dla **273** (toluen) oraz 17,6% dla **274** (CHCl₃). Zastąpienie separatora fenyloвого bifenylowym nie powoduje większych zmian, zarówno w kształcie widma jak i zakresie emitowanego światła w temperaturze 77K. Ogromne podobieństwo sugeruje, że zarówno fluorescencja jak i fosforescencja następują z lokalnych stanów wzbudzonych S₁ oraz T₁, znajdujących się na części fenylokarbazolowej, na co również wskazuje zbliżona wartość ΔE_{S-T} , wynosząca 0,63 eV dla **273** oraz 0,60 eV dla **274**. Obserwowana dla obu substancji emisja w ciele stałym ma charakter charge–transferowy, jednak wydłużenie separatora o jeden pierścień fenyłowy praktycznie nie wpływa na jej położenie. W podobieństwie do wcześniej omawianych systemów **267** oraz **268**, przejście z roztworu do fazy stałej powoduje wyraźny spadek wydajności kwantowych, które wynoszą 3,5% dla **273** oraz 0,4% dla **274**.



Wykres 12: Spektroskopia układu 276

Po lewej absorpcja (cykloheksan) i solwatochromizm zmierzone w temperaturze pokojowej, po prawej emisja w toluenie oraz w ciele stałym w temperaturze pokojowej

Bezpośrednie połączenie podjednostki akceptorowej, (O₂S)CC, z donorową, NCC, prowadzi do układu **276**, który w odróżnieniu od przedstawionych do tej pory systemów donorowo–akceptorowych praktycznie nie wykazuje emisji z lokalnego stanu wzbudzonego, nawet w przypadku rozpuszczalników o niskiej polarności. Wraz ze wzrostem polarności

rozpuszczalnika pasmo emisyjne przesuwają się w stronę niższych energii, czemu towarzyszy zwiększenie względnej intensywności emisji lokalnej do charge-transferowej (**Wykres 12**), prowadząc w przypadku DMSO do wyraźnie obserwowanej podwójnej fluorescencji. Wydajność kwantowa niebieskiej fluorescencji **276** zmierzona w cykloheksanie, okazuje się większa w porównaniu do skręconych układów **273** oraz **274** i wynosi 37,5%. Analiza widma emisyjnego w 77 K wskazuje na obecność fluorescencji ze stanu CT oraz fosforescencji lokalnej z donorowej podjednostki NCC. Wyznaczona różnica energii między wzbudzonymi stanami S_1 oraz T_1 , oszacowana w metylocykloheksanie okazuje się ponad dwukrotnie niższa w porównaniu do innych przedstawionych emiterów i wynosi $\Delta E_{S-T} = 0,3$ eV. Przejściu do fazy skondensowanej, w podobieństwie do wcześniej omawianych układów donorowo–akceptorowych, towarzyszy znaczny spadek wydajności kwantowej fluorescencji **276** równej 2,5%.

Dla wszystkich przedstawionych emiterów obserwowane jest znaczne obniżenie właściwości emisyjnych w ciele stałym. Wy tłumaczenie tej obserwacji okazuje się nieoczywiste, ponieważ przejściu do fazy skondensowanej towarzyszy zahamowanie rotacji i oscylacji molekuł, skutkujące obniżeniem relaksacji bezpromienistej, co powinno przełożyć się na wzrost wydajności kwantowej. Jednak ze względu na znacznie większą stabilizację w polu elektrycznym stanów charge-transferowych w porównaniu do poziomów lokalnych, można postulować, że obserwowany spadek wydajności kwantowych fluorescencji jest konsekwencją przekazania energii ze stanu CT na poziom T_1 o charakterze lokalnym. Porównując odpowiednie niskotemperaturowe widma emisyjne z fluorescencją w ciele stałym, można zauważyć ich częściowe nakładanie się, co wskazuje na zbliżenie się energii singletowego stanu CT do lokalnego T_1 . Wzrost transferu energii zgromadzonej na singletowym stanie charge–transferowym na poziom trypletowy może być w głównej mierze odpowiedzialny za obserwowany spadek właściwości emisyjnych w ciele stałym.

Skręcone układy donorowo–akceptorowe **273**, **274** oraz **276**, wykazują interesującą właściwość spektroskopową jaką jest podwójna fluorescencja. Fakt ten sugeruje, iż sam proces przeniesienia elektronu z układu donorowego na podjednostkę akceptorową jest w silnej korelacji z kątem skręcenia między obydwojma systemami π -elektronowymi. Odpowiednie dopasowanie zarówno energii podjednostek donorowych i akceptorowych oraz ich skręcenia może zostać wykorzystane do konstrukcji nowych stabilnych białych emiterów. Inną ważną, wspólną cechą przedstawionych systemów jest ich emisja w środowisku o niskiej polarności, która wyrażona w postaci współrzędnych CIE, okazuje się zbieżna z tą wymaganą od niebieskich emiterów, wykorzystywanych w produkcji

wyświetlaczy o rozdzielczości HD (0,15; 0,06) (Tabela 13). Z tego względu układy donorowo–akceptorowe na bazie niesymetrycznych heterotruksenów mogą okazać się interesującymi, stabilnymi substancjami optoelektronicznymi.






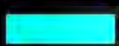









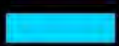






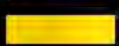




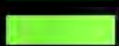


związek	λ_{em} [nm] (Φ [%])	koordynaty CIE (x, y)	barwa emisji	
267	cykloheksan	396, 418 (–)	0.16, 0.03	
	toluen	412 (52,3)	0.15, 0.05	
	chloroform	445 (–)	0.16, 0.11	
	dichlorometan	475 (–)	0.19, 0.27	
	DMSO	567 (–)	0.43, 0.48	
	ciało stałe	482 (7,1)	0.22, 0.35	
268	cykloheksan	406, 426 (–)	0.16, 0.04	
	toluen	420 (29,7)	0.16, 0.06	
	chloroform	457 (–)	0.16, 0.16	
	dichlorometan	492 (–)	0.23, 0.36	
	DMSO	605 (–)	0.47, 0.43	
	ciało stałe	507 (9,1)	0.28, 0.47	
273	cykloheksan	377, 395 (–)	0.15, 0.01	
	toluen	384, 403 (24,5)	0.16, 0.03	
	chloroform	390, 442 (–)	0.16, 0.10	
	dichlorometan	387, 476 (–)	0.18, 0.26	
	DMSO	548 (–)	0.39, 0.50	
	ciało stałe	416 (3,5)	0.17, 0.09	
274	cykloheksan	375, 394 (–)	0.16, 0.01	
	toluen	381, 399 (–)	0.16, 0.01	
	chloroform	389, 405 (17,6)	0.16, 0.04	
	dichlorometan	387, 407, 471 (–)	0.19, 0.25	
	DMSO	588 (–)	0.45, 0.48	
	ciało stałe	427 (0,4)	0.17, 0.10	
276	cykloheksan	428 (37,5)	0.15, 0.04	
	toluen	397, 456 (–)	0.15, 0.15	
	chloroform	403, 508 (–)	0.23, 0.47	
	dichlorometan	402, 534 (–)	0.33, 0.54	
	DMSO	402, 561 (5,9)	0.40, 0.46	
	ciało stałe	480 (2,5)	0.22, 0.37	

Tabela 13: Właściwości solwatochromowe układów donorowo–akceptorowych

λ_{em} – długość fali w widmie emisyjnym

Φ – wydajność kwantowa fluorescencji

4.13. Podsumowanie części badawczej

5-Hetero i 5,10-diheterotrukseny to klasa substancji heteroaromatycznych, która nie była do tej pory wnikliwie badana. Fakt ten jest bezpośrednią konsekwencją struktury systemu π -elektronowego jakim jest truksen, do którego wprowadzenie jednego, bądź dwóch heteroatomów często okazuje się zadaniem nietrywialnym. Przedstawione w części badawczej pracy procedury syntetyczne umożliwiają nie tylko otrzymanie podstawowych układów heteroaromatycznych zawierających atom tlenu, azotu lub siarki, ale także mogą być wykorzystane do syntezy bardziej rozbudowanych systemów π -elektronowych posiadających podjednostkę heterotruksenową. Główną przedstawioną metodologią syntetyczną prowadzącą do powstania systemu 5-hetero i 5,10-diheterotruksenowego jest fotocyklizacja odpowiedniego układu trimerycznego, umożliwiając skrócenie literaturowego szlaku syntetycznego 5-tiatruksenu SCC.^[244] Opracowany przeze mnie proces pozwala na otrzymanie rozpuszczalnych pochodnych OCC, SCC, OOC oraz SSC z dobrą wydajnością. Ponadto może zostać łatwo przeskalowany, co jest szczególnie ważne w przypadku substancji o potencjalnym znaczeniu dla optoelektroniki. Uzyskanie pochodnych azotowych, to jest NCC i NNC, w wyniku fotocyklizacji okazało się niemożliwe, z tego też względu wprowadzenie atomu azotu do rdzenia truksenowego wymagało alternatywnego podejścia syntetycznego. Rozpuszczalną pochodną 5-azatruksenu otrzymano dzięki insercji nitrenu do wiązania C-H systemu aromatycznego, natomiast układ 5,10-diazatruksenowy jest produktem kwasowej kondensacji indolu z ninhydryną. Zastosowanie fotocyklizacji w syntezie niesymetrycznych heterotruksenów w teorii pozwala także na otrzymanie mieszanych 5,10-diheterotruksenów, na przykład zawierających jeden atom tlenu oraz siarki, lub selenowych oraz tellurowych pochodnych 5-heterotruksenu. Możliwości zaprezentowanych szlaków syntetycznych przede wszystkim ograniczone są dostępnością odpowiednich benzo[*b*]heterooli oraz stabilnością trimerów w warunkach fotocyklizacji.

Wprowadzenie heteroatomu do rdzenia truksenowego, powodujące złamanie symetrii molekuly, pozwala na modulację struktury elektronowej, tym samym wpływając na właściwości zarówno optyczne jak i elektrochemiczne. Fakt ten w połączeniu z możliwością zwiększenia rozpuszczalności, nie wpływającą na dalszą funkcjonalizację systemu π -elektronowego, czyni niesymetryczne heterotrukseny bardzo interesującą klasą substancji o potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym. Zmiana charakteru substancji w wyniku wprowadzenia atomu azotu na donorowy lub wynikający z utlenienia pochodnych siarkowych

wzrost właściwości akceptorowych pozwala na wykorzystanie heterotruksenów do konstrukcji emiterów trzeciej generacji OLED. Wprowadzenie jednego heteroatomu ma także kluczowe znaczenie w przypadku właściwości termicznych, którego obecność znacząco zwiększa stabilność fazy amorficznej.

Porównanie serii heterotruksenów, nie tylko 5–hetero i 5,10–dihetero, dostarcza wielu interesujących informacji na temat całej klasy tych substancji. Okazało się, że największe zmiany w różnicy energii między orbitalami granicznymi występują w momencie przejścia z układów wysokosymetrycznych do systemów charakteryzujących się niską symetrią. Natomiast, między 5–hetero oraz 5,10–diheterotruksenami nie obserwuje się znaczących zmian w wartościach przerwy energetycznej. Niemniej jednak sama możliwość modulacji energii poziomów HOMO i LUMO, w wyniku wprowadzenia kolejnych heteroatomów może okazać się bardzo przydatna podczas projektowania nowych stabilnych emiterów i półprzewodników organicznych. Spadek właściwości emisyjnych w ciele stałym wynikający z obecności drugiego heteroatomu w cząsteczce, oraz wysoki stopień zagregowania 5,10–diheterotruksenów sugeruje potencjalne wykorzystanie tych substancji oraz ich pochodnych, w charakterze organicznych półprzewodników.

Charakterystyka spektroskopowa zsyntetyzowanych na bazie 5–heterotruksenów układów donorowo–akceptorowych wskazuje na możliwość wykorzystania tych związków jako niebieskich emiterów. Obecnie używane warstwy emisyjne OLED powstają w wyniku domieszkowania fluoroforem matrycy o zerowym elektrycznym momencie dipolowym. Z tego też względu szczególnie ważna okazuje się emisja otrzymanych układów donorowo–akceptorowych w niepolarnym środowisku, która wyrażona w postaci koordynatów CIE okazuje się zbieżna z wymaganiami dla niebieskich emiterów, wykorzystywanych w matrycach wyświetlaczy o rozdzielczości HD. Inną interesującą cechą układów donorowo–akceptorowych **273**, **274** oraz **276** jest występowanie podwójnej fluorescencji. Przedstawione metody syntetyczne znacznie skracające ilość etapów sugerują, że dalsze badania nad wspomnianymi układami mogą skutkować opracowaniem nowych stabilnych i wydajnych białych emiterów, tym samym stanowiąc poważną konkurencję dla obecnie stosowanych fluoroforów organicznych.

5. Część eksperymentalna

Informacje ogólne

Wykorzystane podczas syntezy rozpuszczalniki były jakości analitycznej. Toluen i tetrahydrofuran używane w reakcjach litowania były destylowane z nad LiAlH_4 w atmosferze argonu bezpośrednio przed użyciem. Użyte w syntezie odczynniki zostały zakupione w Sigma–Aldrich lub ABCR. Do cienkowarstwowej chromatografii cieczowej (TLC) wykorzystano płytki dwojakiego rodzaju: aluminiowe pokryte silikażelem F_{254} oraz szklane pokryte żelozem RP18. Jako fazę stacjonarną do preparatywnej chromatografii kolumnowej wykorzystywano silikażel o ziarnistości 45–60 μm . Spektrometrię mas wykonano na urządzeniu Applied Biosystems 4000Q TRAP wyposażonym w źródło jonizacji EI oraz na Waters Micromass GCT Premier, stosującym desorpcję polem elektrycznym jako metodę jonizacji, sprzężoną z detektorem czasu przelotu. Widma ^1H i ^{13}C NMR zmierzono na spektrometrze Bruker DRX 500 MHz.

Obliczenia kwantowo–mechaniczne wykonano, stosując teorię funkcjonału gęstości, DFT korzystając z funkcjonału B3LYP i bazy funkcji 6–31 g(d,p). Badania termogravimetryczne, TGA oraz skaningową różnicową kalorymetrie, DSC wykonano w atmosferze argonu stosując aparat TG–DSC 111 (Setaram Instrumentation, Francja). Analizę rentgenostrukturalną wykonano w temperaturze 100K na dyfraktometrze SuperNova (Agilent, Wielka Brytania), wyposażonym w źródło promieniowania rentgenowskiego $\text{CuK}\alpha$ i kriostat na ciekły azot Oxford Cryosystems.

Wszystkie pomiary elektrochemiczne wykonano w standardowej trójelektrodowej komorze połączonej z potencjostatem i galwanostatem SP–300 (Bio–Logic, Francja) obsługiwanym przez oprogramowanie EC–Lab. Jako środowisko pomiarowe wykorzystano bezwodny acetonitryl, dekametyloferrocen oraz heksafluorofosforan tetra(n–butylo)amoniowy czystości elektrochemicznej, zakupione w Sigma–Aldrich. Odczynniki użyto bez dodatkowego oczyszczania. Spirala platynowa i drut srebrny wykorzystano jako elektrodę odpowiednio przeciwną i pseudo–referencyjną. Natomiast elektroda pracująca była wykonana z węgla szklanego o średnicy 2mm. Dekametyloferrocen pełnił rolę wewnętrznego odnośnika potencjału. Woltamperogramy zmierzono w odgazowanych, 0,1 M roztworach heksafluorofosforanu tetra(n–butylo)amoniowego w acetonitrylu, a uzyskane wartości potencjału dla procesów utlenienia i redukcji przeliczono na wartości energii; odpowiednio poziomemu HOMO i LUMO (**Równanie 1**).

$$E_{HOMO}(eV) = -e(E_{utl} + 4.71) \quad E_{LUMO}(eV) = -e(E_{red} + 4.71)$$

Równanie 1: Wyznaczanie energii poziomów HOMO / LUMO z wyników pomiarów elektrochemicznych
 E_{utl} – potencjał utlenienia, E_{red} – potencjał redukcji

Pomiary widm absorpcji wykonano przy użyciu spektrofotometrów UV–Vis: UV–2401 i UV2700 (Shimadzu, Japonia), natomiast widma emisji zmierzono na spektrofluorymetrze Fluorolog FL3–22, wyposażonego w sferę integrującą (Horiba Jobin Yvon, Francja). Rozpuszczalniki użyte do pomiarów były jakości spektralnej. W celu zaprezentowania na jednym wykresie widm absorpcji i emisji, widmo emisyjne przemnożono przez kwadrat długości fali (λ^2) i przedstawiono w domenie liczb falowych. Widma wzbudzenia zostały zebrane dla rozcieńczonych roztworów, w których absorbancja nie przekraczała wartości 0,1. Do uzyskanych krzywych zaniku fluorescencji aparat automatycznie dopasował funkcję monoeksponencjalną dzięki czemu uzyskano czasy życia emisji. Substancją referencyjną w pomiarach wydajności kwantowej był roztwór siarczanu(VI) chininy w 0,05M kwasie siarkowym(VI), a samą wartość wyznaczono stosując **Równanie 2**.

$$\Phi_s = \Phi_w \cdot \left(\frac{I_s}{I_w} \right) \cdot \left(\frac{n_s}{n_w} \right)^2$$

Równanie 2: Zależność umożliwiającą obliczenie wydajności kwantowej fluorescencji

Φ_s / Φ_w – wydajność kwantowa substancji / wzorca; I_s / I_w – integracja sygnału emisji substancji / wzorca;
 n_s / n_w – współczynnik załamania światła rozpuszczalnika badanej substancji / wzorca;

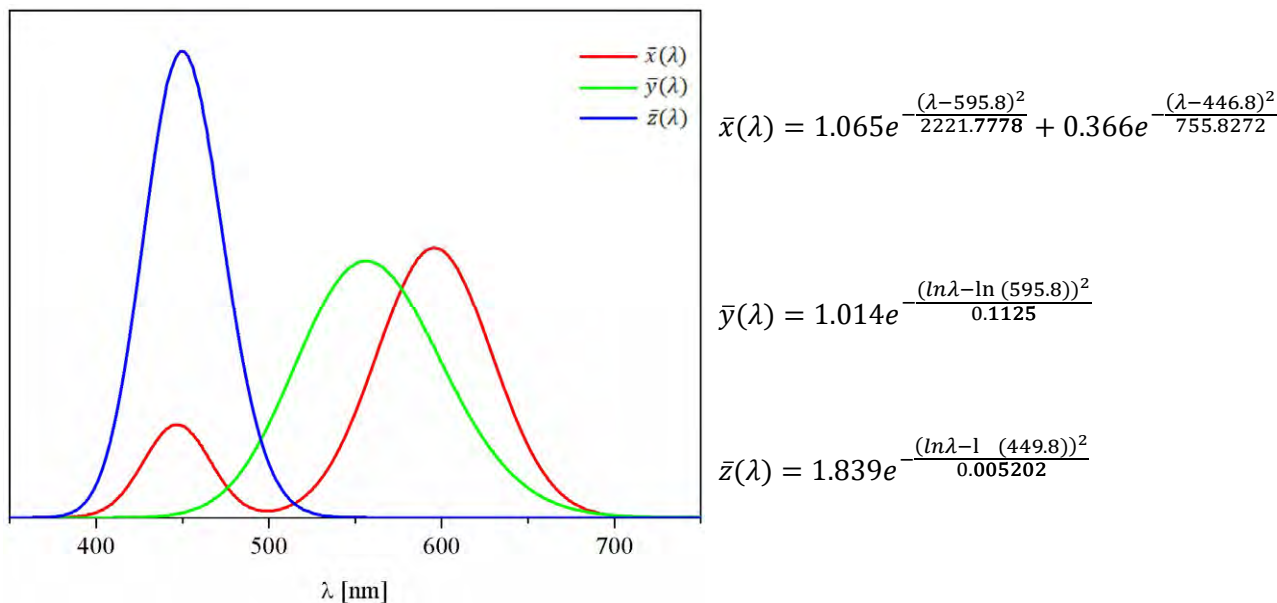
Na podstawie wyznaczonych wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji obliczono stałe radiacyjne i nieradiacyjne (**Równanie 3**).

$$k_r = \frac{\Phi}{\tau} \quad k_{nr} = \frac{1 - \Phi}{\tau}$$

Równanie 3: Zależność umożliwiającą wyznaczenie stałych radiacyjnych i nieradiacyjnych

k_r / k_{nr} – stała radiacyjna / nieradiacyjna; Φ – wydajność kwantowa emisji; τ – czas życia emisji;

Określenie barwy emitowanego światła zrealizowano poprzez przeliczenie widm emisji na współrzędne chromatyczne. Wyrażenie emisji w postaci koordynatów CIE wymaga wykorzystania funkcji dopasowania kolorów (**Wykres 13**).



Wykres 13: Funkcje dopasowania koloru:
 $\bar{x}(\lambda)$ – czerwonego. $\bar{y}(\lambda)$ – zielonego i $\bar{z}(\lambda)$ – niebieskiego; λ – długość fali

Zmierzoną intensywność emisji $I(\lambda)$ przemnożono przez każdą z funkcji dopasowania, a następnie uzyskane iloczyny scałkowano po długości fali λ . Ostatnim krokiem jest przeliczenie uzyskanych całek X, Y i Z na koordynaty CIE 1931 (**Równanie 4**).

$$X = \int \bar{x}(\lambda)I(\lambda)d\lambda \quad Y = \int \bar{y}(\lambda)I(\lambda)d\lambda \quad Z = \int \bar{z}(\lambda)I(\lambda)d\lambda$$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

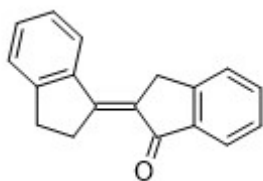
$$x + y + z = 1$$

Równanie 4: Zależności umożliwiające przeliczenie widm emisyjnych na koordynaty CIE 1931
 Udziały koloru: X – czerwonego, Y – zielonego, Z – niebieskiego, współrzędne chromatyczne: x, y, z

W celu wyznaczenia absorpcji w ciele stałym, reflektancję zmierzoną w siarczanie(VI) baru, przeliczono na widmo według poniższej zależności (**Równanie 5**).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

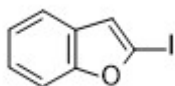
Równanie 5: Funkcja Kubelki–Munka, K – absorpcja, S – rozpraszanie, R – reflektancja

2-(indan-1-ylideno)indan-1-on [9]

Do 100 ml metanolu wprowadzono 26,4 g (0,2 mol) indan-1-onu **7**, 89,2 ml (0,4 mmol, $d=0,964$ g/ml) tetraetoksyilanu i 10,68 ml (0,2 mol, $d = 1,836$ g/ml) kwasu siarkowego(VI) – mieszanina przyjmuje żółtą barwę. Po 5 dniach prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej, wytworzone ciało stałe odsączono i przemywano metanolem do momentu, aż przesącz był praktycznie bezbarwny. Surowy produkt oczyszczono stosując ekstrakcję ciągłą toluenem. Uzyskane jasnożółte ciało stałe odsączono otrzymując 12,44 g (50,57%) produktu. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[270]

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.9 (1H, $J = 8$ Hz, d), 7.72 (1H, $J = 7.44$ Hz, d), 7.67 (2H, s), 7.51–7.04 (4 H, m), 4.1 (2H, s), 3.44 (2H, $J = 5.64$ Hz, d), 3.11 (2H, $J = 5.63$, t)

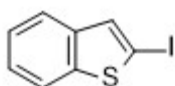
Analiza elementarna obliczona dla: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$: C, 87.8; H, 5.69, znaleziona: C, 87.88; H, 5.75

2-jodobenzo[b]furan [186]

Do 10 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 1,1 ml (10 mmol, $d = 1,072$ g/ml) benzo[b]furanu **185**. Uzyskany roztwór ochłodzono do -40 °C po czym dodano 6 ml (2,5 M, 15 mmol) roztworu n-butyloplitu w heksanie, po chwili pojawia się białe ciało stałe. Po upływie 1 h dodano roztwór 3,81 g (15 mmol) jodu w 10 ml tetrahydrofuranu, po czym mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej. Następnie dodano 50 ml nasyconego wodnego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i 20 ml octanu etylu, warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy 2-jodobenzo[b]furan (2,44 g, ~100%) w postaci żółtego oleju użyto bez dalszego oczyszczania. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[271]

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.54–7.46 (m, 2H), 7.24–7.20 (m, 2H), 6.96 (s, 1H),

$^{13}\text{C NMR}$ (126MHz, CDCl_3) δ : 158.3, 129.3, 124.3, 123.2, 119.8, 117.3, 110.9, 96.0

2-jodobenzo[b]tiofen [197]

Do 20 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 2,68 g (20 mmol) benzo[b]tiofenu **175**. Uzyskany roztwór ochłodzono do -78 °C po czym dodano 12 ml (2,5 M, 30 mmol) roztworu n-butyloplitu w heksanie, Po chwili pojawia się białe ciało stałe. Po upływie 1 h dodano roztwór 7,62 g (30 mmol) jodu w 20 ml tetrahydrofuranu, po czym mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej. Następnie dodano 50 ml nasyconego wodnego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i 20 ml octanu etylu, warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO_4 . Po odparowaniu uzyskano 5,2 g (~100%)

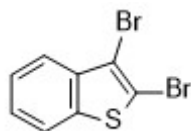
Część eksperymentalna

jasnobrązowego oleju, który ulega zestaleniu tworząc białe ciało stałe o temperaturze topnienia 64 °C. Analizy NMR zgodne z danymi literaturowymi.^[271]

¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 7.41–7.45 (m, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.81– 7.92 (m, 2H)

¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ: 79.3, 121.3, 122.4, 124.5, 124.6, 133.9, 140.9, 144.5

2,3–dibromobenzo[*b*]tiofen [236]

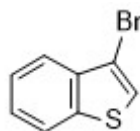


W 480 ml chloroformu rozpuszczono 45,7 g (341 mmol) benzo[*b*]tiofenu **175** i powoli dodawano 39 ml (755 mmol, *d* = 3.1028 g/ml) bromu. Po 20 h dodano 60 ml dichlorometanu i 60 ml nasyconego wodnego roztworu Na₂S₂O₃. Warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO₄ i odparowano. Uzyskany olej zadano 240 ml heksanu i wstawiono do zamrażarki. Po zestaleniu się mieszaniny doprowadzono ją do temperatury pokojowej i odsączono uzyskany osad. Ług pokryształacyjny zatężono i ponownie ochłodzono, a wytworzone ciało stałe odsączono. (proces powtórzyć kilkakrotnie, ponieważ w ługu pokryształacyjnym nadal znajduje się sporo produktu). Ostatecznie uzyskano 83,58 g (83,9%) białego ciała stałego o temperaturze topnienia 54 °C. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[272]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.41–7.36 (m, 2H)

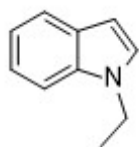
¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ: 139.1, 137.7, 125.9, 125.7, 123.5, 122.1, 114.4, 111.9

3–Bromobenzo[*b*]tiofen [237]



Do 55 ml tetrahydrofuranu dodano 16,06 g (55 mmol) 2,3–dibromobenzo[*b*]tiofenu **236** i ochłodzono do –40 °C, po czym powoli dodano 22 ml (2,5 M, 55 mmol) roztworu *n*-butylolitu w heksanie. W miarę dodawania mieszanina żółknie i wytraca się osad. Następnie po 1 h mieszania w nieziennej temperaturze do roztworu dodano 22 ml wody, warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną ekstrahowano 2 x 55 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO₄ i odparowano. Surowy produkt przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 10,43 g (89%) bezbarwnej cieczy. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[273]

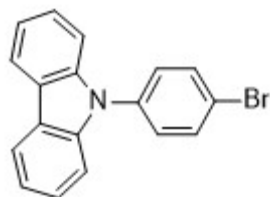
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.88–7.86 (m, 2H), 7.52–7.41 (m, 3H)

N-etyloindol [204]

Do 50 ml dimetyloformamidu wprowadzono 11,7 g (100 mmol) indolu **177a** i 8,4 g (150 mmol) wodorotlenku potasu – całość ochłodzono 0 °C, a po 20 min dodano 22,8 ml (150 mmol, $d = 1,46$ g/ml) bromoetanu i pozostawiono na noc stale mieszając. Po 24 h dodano 100 ml wody i ekstrahowano 6 x 50 ml heksanu. Połączone ekstrakty przemyto 50 ml solanki i osuszono nad $MgSO_4$, po czym odparowano. Uzyskano 14,35 g (~100%) bezbarwnej cieczy. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[274]

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.72 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.22–7.17 (m, 2H), 6.59 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 4.29 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.58 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 16.0, 41.4, 101.5, 109.7, 119.7, 121.5, 121.8, 127.5, 129.2, 136.2

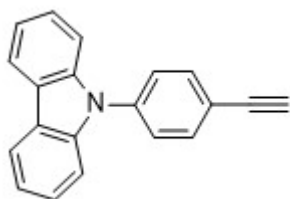
N-(4-bromofenylo)karbazol [265]

Do 50 ml dimetyloformamidu (nasycanego argonem w 0 °C przez 1 h) wprowadzono 8,36 g (50 mmol) karbazolu **263**, 17,69 g (75 mmol) 1,4-dibromobenzenu **264**, 699 mg (5 mmol) CuI i 1,15 g (10 mmol) L-proliny po czym doprowadzono do 145 °C – roztwór przyjmuje ciemnożółtą barwę. Po 24 h mieszaninę ochłodzono i dodano 50 ml wody i 50 ml heksanu. Roztwór przefiltrowano (osad przemywano kolejnymi ekstraktami), fazy rozdzielono, a warstwę wodną ekstrahowano 6x50 ml heksanu. Połączone ekstrakty osuszono nad $MgSO_4$ i odparowano. Żółty olej zadano 50 ml metanolu i wytworzony jasnożółte ciało stałe odsączono (6,76 g), ług zatężono, a wytworzone ciało stałe ponownie odsączono uzyskując kolejne 1,62 g. Sumarycznie uzyskano 8,38 g (52%) bladeżółtego ciała stałego o temperaturze topnienia 148–150 °C. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[275]

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.14 (d, 2H, $J = 7.70$ Hz), 7.73 (d, 2H, $J = 7.70$ Hz), 7.41 (m, 6H), 7.3 (t, 2H, $J = 7.24$ Hz)

^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 140.73, 136.95, 133.27, 128.88, 126.25, 123.62, 121.03, 120.56, 120.37, 109.71

N-(4-etynylofenylo)karbazol [266]

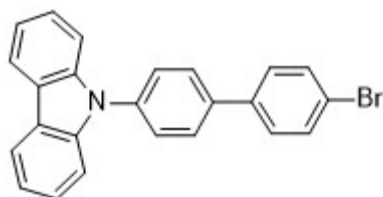


Etap I (reakcja Sonogashiry): Do 60 ml trietyloaminy wprowadzono 1,50 g (4,65 mmol) **265**, 1,45 ml (10,50 mmol, $d = 0,709$ g/ml) trimetylosililoacetyleny, 40 mg (0,23 mmol) CuI i 160 mg (0,23 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ – całość mieszano przez 1 h w atmosferze argonu po czym doprowadzono do 50 °C. Po 24 h ochłodzono do temperatury pokojowej, przefiltrowano przez Celit i odparowano. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na $\text{SiO}_2/10\%$ roztwór dichlorometanu w heksanie uzyskując 1,13 g (72%) jasnożółtego ciała stałego.

Etap II (odbezpieczanie acetyleny): Do mieszaniny 15 ml metanolu i 15 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 0,84 g (2,48 mmol) pochodnej trimetylosililowej, uzyskanej we wcześniejszym etapie, oraz 2,80 ml (1 M) wodnego roztworu wodorotlenku potasu po czym doprowadzono do wrzenia. Po upływie 1 h dodano 30 ml wody i odparowano rozpuszczalniki organiczne. Warstwę wodną ekstrahowano trzy razy po 50 ml dichlorometanu, połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Stałą pozostałość zawieszono w 5 ml metanolu i odsączono, uzyskując 0,627 g (95%) białego ciała stałego. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[276]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.19–8.10 (m, 2H), 7.77–7.69 (m, 2H), 7.60–7.51 (m, 2H), 7.46–7.38 (m, 4H), 7.36–7.27 (m, 2H), 3.19 (s, 1H).

N-(4-(4-bromofenylo)fenylo)karbazol [271]

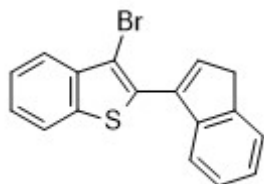


Do 12 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 2,15 g (6,68 mmol) N-(4-bromofenylo)karbazolu **265**, po czym ochłodzono do -78 °C i dodano 2,67 ml (6,68 mmol, 2,5 M) roztworu n-butylolitu w heksanie – roztwór ogrzano do momentu wyklarowania się po czym ponownie ochłodzono. Po 0,5 h mieszania w niezmienniej temperaturze dodano 735 μl (6,68 mmol, $d = 0,932$ g/ml) boranu trimetylu. Następnie doprowadzono do temperatury pokojowej i po upływie kolejnych 0,5 h dodano 1,576 g (6,68 mmol) 1,4-dibromobenzenu **264**, 154,29 mg (0,134 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ i 5 ml (4 M) wodnego roztworu K_2CO_3 po czym doprowadzono do wrzenia. Po 24 h ochłodzono, dodano 24 ml wody i 24 ml dichlorometanu, warstwę wodną ekstrahowano 2 x 12 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i zaadsorbowano na żelu krzemionkowym. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie

na SiO₂ / heksan. Po odparowaniu stałą pozostałość zwieszono w 6 ml metanolu i odsączono uzyskując 2,02 g (76%) białego ciała stałego. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[277]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.17 (d, *J* = 7.50 Hz, 2 H), 7.79 (d, *J* = 8.40 Hz, 2 H), 7.62–7.67 (m, 4 H), 7.56 (d, *J* = 8.70 Hz, 2 H), 7.41–7.49 (m, 4 H), 7.31 (t, *J* = 7.50 Hz, 2 H)

3-(3-Bromobenzo[*b*]tien-2-ylo)-1*H*-inden [245]



Do 60 ml toluenu wprowadzono 2,92 g (10 mmol) 2,3-dibromobenzo[*b*]tiofenu **236** po czym ochłodzono do –78 °C i dodano 4 ml (10 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – pojawia się biały osad. Po 30 min powoli dodano roztwór 1,32 g (10 mmol) indan-1-onu **7** w 20 ml toluenu – po chwili osad ulega rozpuszczeniu. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszanina przyjmuje żółtą barwę. Po upływie 1 h dodano 10 ml (10 mmol, 1 M) wodnego roztworu NH₄Cl. Fazy oddzielono, warstwę wodną ekstrahowano 60 ml dichlorometanu, po czym połączone ekstrakty odparowano. Następnie całość rozpuszczono w 10 ml 1,2-dichloroetanu, dodano 0,973 ml (15 mmol, *d* = 1.48 g/ml) kwasu metanosulfonowego i 1.2 g MgSO₄, po czym doprowadzono do wrzenia. Po 30 min mieszaninę ochłodzono, dodano 5 ml (10 mmol, 2 M) wodnego roztworu K₂CO₃ i 5 ml dichlorometanu, warstwę organiczną oddzielono i osuszono nad MgSO₄ i odparowano. Do stałą pozostałość rozpuszczono w 10 ml dichlorometanu i dodano 20 ml metanolu po czym dichlorometan powoli odparowano na wyparce. Uzyskane białe ciało stałe odsączono uzyskując 2,4 g (73,4%).

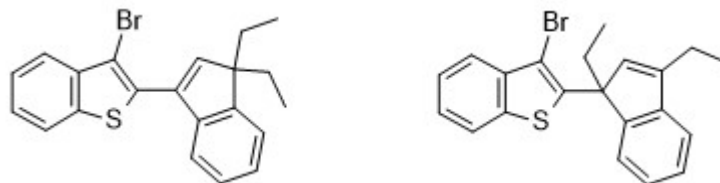
¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 7.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.58 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.55 – 7.50 (m, 1H), 7.48 – 7.43 (m, 1H), 7.34 (dd, *J* = 7.4, 6.9 Hz, 1H), 7.30 (td, *J* = 7.4, 0.9 Hz, 1H), 7.00 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H), 3.64 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 144.22, 143.60, 139.02, 138.25, 137.67, 136.83, 133.16, 126.60, 125.92, 125.79, 125.64, 124.44, 123.73, 122.69, 121.42, 106.89, 39.27.

HR MS EI obliczona dla C₁₇H₉SBr: 325.9725, znaleziona: 325.9760 (M⁺)

3-(3-Bromobenzo[*b*]tien-2-ylo)-1,1-dietylo-1*H*-inden [151] i

3-(3-Bromobenzo[*b*]tien-2-ylo)-1,3-dietylo-1*H*-inden [152]



Do 50 ml dimetyloformamidu (nasycanego argonem w 0 °C przez 1 h) wprowadzono 3,27 g (10 mmol) 3-(3-bromobenzo[*b*]tien-2-ylo)-1*H*-indenu **245** po czym dodano 2,46 g (44 mmol) rozdrobnionego wodorotlenku potasu i 3,28 ml (44 mmol, $d = 1,46$ g/ml) bromoetanu stale mieszając – mieszanina przyjmuje ciemnożółtą barwę. Po 24 h dodano 50 ml wody i ekstrahowano heksanem (3 x 50 ml), warstwę organiczną osuszono nad $MgSO_4$ po czym odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 (15 g) i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 (150 g) / eter naftowy. Uzyskano 351 mg (9,16%) **151** w postaci białego ciała stałego ($T_f = 91$ °C) oraz 1.89g (49.37%) **152** w postaci białego ciała stałego ($T_f = 59$ °C). **151** posiada nieznacznie większy R_f (SiO_2 / heksan) w porównaniu do **152** oraz wybarwia się na pomarańczowo pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV.

Dla 151:

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.89 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.50 (dd, $J = 9.5, 5.5$ Hz, 2H), 7.46 – 7.39 (m, 1H), 7.32 – 7.26 (m, 3H), 6.71 (s, 1H), 2.05 – 1.84 (m, 4H), 0.70 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.80, 146.99, 143.62, 139.01, 138.15, 135.06, 133.11, 126.74, 125.98, 125.74, 125.49, 123.85, 122.60, 122.15, 121.40, 107.07, 58.65, 30.46, 9.40.

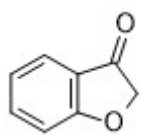
HR MS EI obliczona dla $C_{21}H_{19}SBr$: 382.0391, znaleziona: 382,0392 (M+)

Dla 152:

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.78 (ddd, $J = 8.1, 1.1, 0.7$ Hz, 1H), 7.66 – 7.63 (m, 1H), 7.63 – 7.59 (m, 1H), 7.41 – 7.37 (m, 1H), 7.34 (dd, $J = 7.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 7.25 (td, $J = 7.2, 1.8$ Hz, 1H), 6.56 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 2.77 (dq, $J = 14.6, 7.3$ Hz, 1H), 2.63 – 2.53 (m, 2H), 2.43 – 2.30 (m, 1H), 1.32 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.74 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

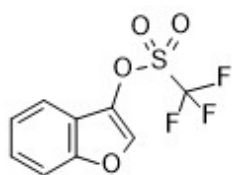
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.12, 145.98, 145.07, 141.49, 140.14, 136.07, 133.39, 127.88, 125.61, 125.16, 125.13, 123.95, 122.78, 122.10, 119.79, 105.06, 58.73, 29.65, 20.90, 12.54, 9.41.

HR MS EI obliczona dla $C_{21}H_{19}SBr$: 382.0391, znaleziona: 382,0390 (M+)

Benzofuran-3(2H)-on [141a]

7,61 g (50 mmol) kwasu fenoksyoctowego rozpuszczono w 50 ml SOCl_2 i doprowadzono do wrzenia. Po upływie 4 h mieszaninę ochłodzono, a nadmiar SOCl_2 odparowano. Ciekłą pozostałość rozpuszczono w 50 ml dichlorometanu. Otrzymany roztwór dodano do zawiesiny 13 g (98 mmol) chlorku glinu w 50 ml dichlorometanu ochłodzonej do 0 °C. Po 15 min od dodania chlorku kwasowego mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej, a po upływie kolejnych 30 min roztwór wylano na lód. Warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną ekstrahowano 3 x 50 ml dichlorometanu, połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / 10% roztwór octanu etylu w heksanie uzyskując 2,41 g (36%) żółtego ciała stałego o temperaturze topnienia 97 °C. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[254]

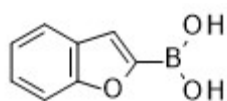
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.80-7.51 (m, 2H), 7.23-6.99 (m, 2H), 4.65 (d, $J=15.6$ Hz, 2H)

Trifluorometanosulfonian benzo[*b*]furan-3-ylu [233]

Do 5 ml destylowanego kwasu H_2SO_4 dichlorometanu dodano 670 mg (5 mmol) benzo[*b*]furan-3(2H)-onu **141a** i 1,05 ml (7,5 mmol, $d = 0,735$ g/ml) destylowanej kwasu CaH_2 trietyloaminy. Następnie czerwony roztwór, utrzymywany w atmosferze argonu, ochłodzono do -40 °C i powoli dodano 1,26 ml (7,5 mmol, $d = 1,667$ g/ml) bezwodnika trifluorometanosulfonowego po czym doprowadzono do temperatury pokojowej. Po upływie około 0,5 h dodano 5 ml wody, warstwę organiczną oddzielono, a fazę wodną ekstrahowano 5 ml dichlorometanu. Połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Produkt oczyszczono chromatograficznie na SiO_2 / 10% roztwór dichlorometanu w heksanie uzyskując 1,05 g (80%) jasnożółtej cieczy. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[278]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.38 (td, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 1H), 7.44 (td, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 1H), 7.84 (s, 1H)

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ : 111.2, 118.1, 118.8, 120.2, 124.1, 126.2, 134.1, 135.3, 153.2

Kwas benzo[*b*]furan-2-ylboronowy [229]

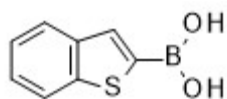
Do 40 ml tetrahydrofuranu dodano 4,4 ml (40 mmol, $d = 1,072$ g/ml) benzo[*b*]furanu **185** po czym ochłodzono do -78 °C i dodano 16 ml (40 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – wytrąca się biały osad. Po upływie 1 h doprowadzono do temperatury pokojowej i ponownie ochłodzono

do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, po czym dodano 5 ml (45 mmol, $d = 0,932\text{ g/ml}$) boranu trimetylu i doprowadzono do temperatury pokojowej. Następnie do mieszaniny dodano 10 ml wodnego roztworu HCl (1:9, $\text{HCl}_{\text{stęż.}}$:woda) i ekstrahowano 3x40 ml dichlorometanu. Połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 po czym odparowano. Uzyskaną stałą pozostałość zadano 40 ml heksanu, ochłodzono do $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i odsączono uzyskując 4,41 g (68%) białego ciała stałego. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[279]

^1H NMR (500 MHz, d_6 -DMSO: D_2O /95:5) δ : 7.71 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.60 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.37 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.26 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 1H)

^{13}C NMR (125 MHz, d_6 -DMSO: D_2O 95:5) δ : 156.4, 127.6, 125.3, 122.5, 121.8, 117.5, 111.4

Kwas benzo[*b*]tien–2–yloboronowy [238]

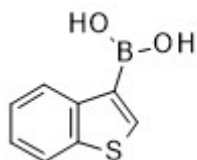


Do 40 ml tetrahydrofuranu dodano 5,36 g (40 mmol) benzo[*b*]tiofenu **175** po czym ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dodano 16 ml (40 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – wytrąca się biały osad. Po upływie 1 h doprowadzono do temperatury pokojowej i ponownie ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, po czym dodano 5 ml (45 mmol, $d = 0,932\text{ g/ml}$) boranu trimetylu i doprowadzono do temperatury pokojowej. Następnie dodano 10 ml wodnego roztworu HCl (1:9, $\text{HCl}_{\text{stęż.}}$:woda) i ekstrahowano 3x40 ml dichlorometanu. Połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 po czym odparowano. Uzyskaną stałą pozostałość zadano 40 ml heksanu, ochłodzono do $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i odsączono uzyskując 5.49 g (77%) białego ciała stałego. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[280]

^1H NMR (500 MHz, Acetone- d_6) δ 7.99–7.93 (m, 2H), 7.91 (m, 1H), 7.59 (s, 2H), 7.41–7.33 (m, 2H).

^{13}C NMR (125.8 MHz, Aceton- d_6) δ 143.4, 140.8, 132.6, 124.8, 124.0, 123.8, 122.2.

Kwas benzo[*b*]tien–3–yloboronowy [261]



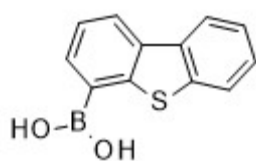
Do 40 ml tetrahydrofuranu dodano 5,23 ml (40 mmol, $d = 1,629\text{ g/ml}$) 3-bromobenzo[*b*]tiofenu **237** po czym ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dodano 16 ml (40 mmol, 2.5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – wytrąca się biały osad. Po upływie 1 h doprowadzono do temperatury pokojowej i ponownie ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, po czym dodano 5 ml (45 mmol, $d = 0,932\text{ g/ml}$) boranu trimetylu i doprowadzono do temperatury pokojowej. Następnie do mieszaniny dodano 10 ml wodnego roztworu HCl (1:9, $\text{HCl}_{\text{stęż.}}$:woda) i ekstrahowano 3x40 ml dichlorometanu. Połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Uzyskaną stałą pozostałość zadano

40 ml heksanu, ochłodzone do 0 °C i odsączono uzyskując 5,27 g (74%) białego ciała stałego. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[281]

¹H NMR (400MHz, d₆-DMSO/D₂O) δ: d 8.37 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.24 (s, 2H), 8.21 (s, 1H), 7.98 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.38–7.30 (m, 2H)

¹³C NMR (100MHz, d₆-DMSO/D₂O) δ: 143.4, 143.2, 140.7, 137.7, 126.0, 124.3, 124.2, 122.6

Kwas dibenzo[b,d]tien–4–yloborowy [193]

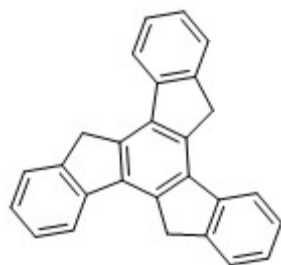


Do 0,5 g (2,71 mmol) dibenzo[b,d]tiofenu ochłodzonego do –78 °C dodano w przeciągu 5 min 1,61 ml (4,03 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie. Uzyskaną żółtopomarańczową mieszaninę utrzymywano w niezmiennej temperaturze przez okres 2 h po czym dodano 0,62 ml (5,4 mmol, *d* = 0,932 g/ml) boranu trimetylu i doprowadzono do temperatury pokojowej. Następnie dodano 10 ml (1 M) wodnego roztworu HCl i 20 ml eteru dietylowego. Warstwę organiczną ekstrahowano 4x10 ml (1 M) wodnego roztworu NaOH, połączone ekstrakty przemyto 10 ml eteru dietylowego, po czym warstwę wodną zakwaszono 3 M wodnym roztworem HCl. Wytworzone białe ciało stałe odsączono i przemyto wodą uzyskując 393 mg (79%) produktu. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[282]

¹H NMR (200 MHz, d₆-acetone/d₆-DMSO) δ: 8.37 (dd, *J*=7.8, 1.3, 1H), 8.27 (m, 1H), 8.03 (dd, *J*=7.0, 1.3, 1H), 7.93 (m, 1H), 7.65 (s – szeroki, 2H), 7.50 (m, 3H)

¹³C NMR (75.403 MHz, CDCl₃) δ: 146.1, 141.4, 135.7, 135.7, 134.4, 127.1, 124.1, 124.3, 124.2, 123.0, 122.0

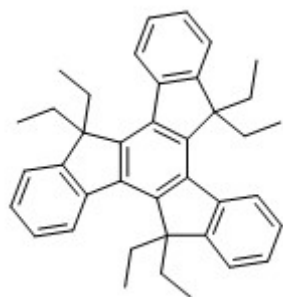
Truksen [8]



Do 1.5 ml dichlorometanu dodano roztworu 132 mg (1 mmol) indan-1-onu **7**, 65 μl (1 mmol) kwasu metanosulfonowego – roztwór zabarwił się na żółto. Następnie dodano 446 μl (2 mmol, *d* = 0,964 g/ml) tetraetoksylanu. Roztwór przyjął pomarańczową barwę, która w miarę upływu czasu pogłębia się do ciemnoczerwonej. Po 2 d osad odsączono, przemyto 1 ml heksanu i 1 ml acetonu otrzymując 91,9 mg (80%) białego ciała stałego.^[262]

LR MS FD 342 [M⁺].

5,5,10,10,15,15–heksaetylotruksen [CCC]



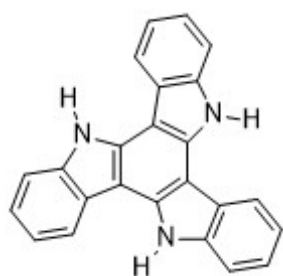
4,10 g (12 mmol) truksenu **8** zdyspergowano w 100 ml tetrahydrofuranu, ochłodzono do 0 °C, po czym rozpoczęto dodawanie 14 ml (39,2 mmol, 2,8 M) roztworu n–butylolitu w heksanie przez okres 30 min. Po zakończeniu wkraplania roztwór doprowadzono do temperatury pokojowej i mieszano przez kolejne 30 min. Następnie mieszaninę ochłodzono do 0 °C i dodano 6,2 ml (57,6 mmol, d = 1,46 g/ml) bromoetanu. Po 4 h prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej, mieszaninę ponownie ochłodzono do 0 °C i powoli dodano 14 ml (39,2 mmol, 2,8 M) roztworu n–butylolitu, a po upływie 1 h dodano 6,2 ml (57,6 mmol, d = 1,46 g/ml) bromoetanu. Po 12 h wylano na lód i ekstrahowano 2x50 ml dichlorometanu. Warstwę organiczną osuszono nad MgSO₄ i odparowano, surowy produkt oczyszczono chromatograficznie na SiO₂ / eter naftowy. Uzyskano 4,5 g (74%) jasnożółtego ciała stałego o temperaturze topnienia 212–214 °C. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[132]

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 8.35 (d, *J*=8.6Hz, 3H), 7.36 (m, 9H), 3.00 (m, 6H), 2.15 (m, 6H), 0.20 (t, *J*=7.3Hz, 18H)

¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ: 152.83, 143.88, 140.66, 138.86, 126.48, 126.09, 124.57, 122.27, 56.74, 29.41, 8.53

LR MS EI: 509.8 (M⁺)

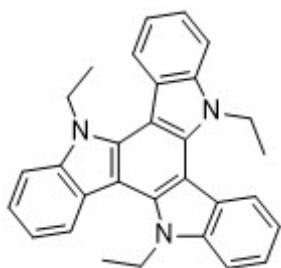
5,10,15–triazatruksen [86]



Do kolby kulistej o objętości 250 ml zawierającej 10 g (75 mmol) 2–oksoindolu **73** powoli dodano 50 ml POCl₃ i doprowadzono do 100 °C. Po upływie 8 h mieszaninę wylano na lód, zneutralizowano poprzez dodanie stałego NaOH, a wytworzone brązowe ciało stałe odsączono. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO₂, po czym naniesiono na 40 g SiO₂ i przeprowadzono ekstrakcję ciągłą dichlorometanem. Po odparowaniu eluentu, stałą pozostałość przekrystalizowano z acetonu otrzymując 5,5 g (63.7%) jasnożółtego ciała stałego.^[197]

¹H NMR (400 MHz, d₆–DMSO) δ: 11.86 (s, 3H), 8.66 (d, *J*=7.4 Hz, 3H), 7.71 (d, *J*=7.9 Hz, 3H), 7.41 – 7.28 (m, 6H)

¹³C NMR (100 MHz, d₆–Aceton) δ: 141.0, 136.4, 124.8, 124.5, 121.5, 121.4, 112.9, 103.3

5,10,15-trietylo-5,10,15-triazatruksen [NNN]

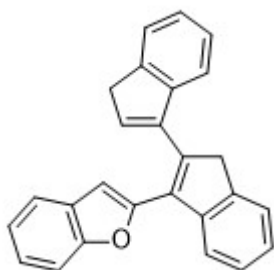
Do 50 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 862,5 mg (2,5 mmol) 5,10,15-triazatruksenu **86** po czym ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i powoli dodano 3,2 ml (8 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – mieszanina przyjmuje pomarańczową barwę, po chwili wytrąca się żółty osad. Mieszaninę ogrzano do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ – roztwór przyjmuje ciemną klarowną barwę po czym ponownie ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$

(wytrąca się żółty osad). Po upływie 1 h mieszania w niezmienniej temperaturze powoli dodano 0,75 ml (10 mmol, $d = 1,45\text{ g/ml}$) bromoetanu – po czym doprowadzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczono chromatograficznie na SiO_2 / 20% roztwór dichlorometanu w heksanie uzyskując 934 mg (87%) białego ciała stałego. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[212]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.39 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 3H), 7.70 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 3H), 7.50 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 3H), 7.41 (dd, $J=7.6, 7.2\text{ Hz}$, 3H), 5.07 (q, 6H, $J=7.1\text{ Hz}$), 1.65 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 9H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.8, 138.6, 123.5, 122.8, 121.5, 119.8, 110.3, 103.3, 41.7, 15.5.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3$: 429.2205, znaleziona 429.2202 (M⁺)

3-(3-(benzo[*b*]furan-2-yl)-1*H*-inden-2-yl)-1*H*-inden [183]

Do 30 ml toluenu wprowadzono 2,44 g (10 mmol) 2-jodobenzo[*b*]furanu **186** i ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ po czym powoli dodano 4 ml (20 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – wytrąca się biały osad. Następnie po 10 min dodano w przeciągu około 1 h roztwór 2,46 g (10 mmol) 2-(indan-1-ylideno)indan-1-onu **9** w 50 ml bezwodnego toluenu

(destylowany znad LiAlH_4) – roztwór przyjmuje ciemną barwę. Po upływie kolejnej 1 h mieszaninę powoli doprowadzono do temperatury pokojowej. Po 3 h dodano 10 ml (10 mmol, 1 M) wodnego roztworu NH_4Cl , fazy rozdzielono, warstwę wodną ekstrahowano 50 ml dichlorometanu i połączone ekstrakty odparowano. Następnie dodano 10 ml 1,2-dichloroetanu 0,65 ml ($d = 1,48\text{ g/ml}$, 10 mmol) kwasu metanosulfonowego oraz 1,2 g MgSO_4 i doprowadzono do wrzenia. Po 0,5 h mieszaninę ochłodzono, dodano 20 ml wody i 30 ml dichlorometanu, warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO_4 po czym odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 (4 g) i oczyszczano

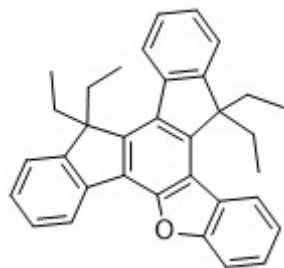
chromatograficznie na SiO₂ (40 g) / heksan→10% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 1,54 g (43,7%) białego ciała stałego fluoryzującego na niebiesko o temperaturze topnienia 122 °C.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.03 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.57 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.52 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.47 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.43 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.32 (td, *J*=7.4, 0.7 Hz, 1H), 7.26 (td, *J*=7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.19 (td, *J*=7.5, 0.7 Hz, 1H), 7.17 – 7.13 (m, 1H), 7.05 – 7.00 (m, 2H), 6.73 (s, 1H), 6.69 (t, *J*=2.2 Hz, 1H), 3.96 (s, 2H), 3.61 (d, *J*=2.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 154.26, 151.98, 144.12, 143.59, 143.27, 142.60, 141.29, 140.78, 133.49, 129.61, 128.47, 126.64, 125.76, 125.30, 124.66, 124.18, 123.75, 123.60, 122.70, 121.52, 120.77, 120.72, 110.93, 106.19, 43.79, 38.70.

HR MS EI obliczona dla C₂₆H₁₈O: 346.1351, znaleziona 346.1358 (M⁺)

10,10,15,15-tetraetylo-5-oksatruksen [OCC]



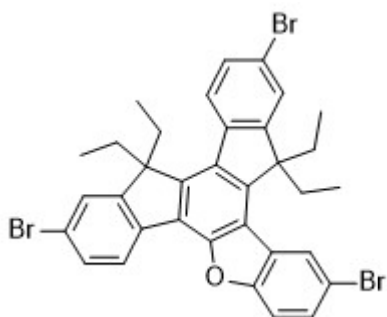
Do 3,5 l heksanu wprowadzono 1,21 g (3,5 mmol) 3-(3-(benzo[*b*]furan-2-ylo)-1*H*-inden-2-ylo)-1*H*-indenu **183** i 88,9 mg (0,35 mmol) jodu po czym rozpoczęto naświetlanie lampą UV-C 55 W. Po 3 h mieszaninę poreakcyjną zatężono, a powstały brązowy osad odsączono. Następnie uzyskaną substancję zawieszono w 17,5 ml DMF (nasyconego argonem w 0 °C przez 1 h) i dodano 2,3 ml (30,8 mmol, *d* = 1,46 g/ml) bromoetanu i 1,72 g (30,8 mmol) rozdrobnionego wodorotlenku potasu stale mieszając – mieszanina przyjmuje brązową barwę. Po 24 h dodano 20 ml wody i ekstrahowano dichlorometanem (3 x 10 ml), warstwę organiczną osuszono nad MgSO₄ i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO₂ (4 g) i oczyszczano chromatograficznie na SiO₂ (40 g)/10% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 620 mg (50,6%) białego ciała stałego fluoryzującego na fioletowo.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.40 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.36 (dd, *J* = 7.2, 1.3 Hz, 1H), 8.29 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.55 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.51–7.47 (m, 3H), 7.47 – 7.41 (m, 3H), 7.38 (td, *J* = 7.3, 0.8 Hz, 1H), 2.95 (dq, *J* = 14.6, 7.3 Hz, 2H), 2.86 (dq, *J* = 14.6, 7.3 Hz, 2H), 2.28 (m, 4H), 0.26 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H), 0.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 157.11, 151.42, 150.90, 150.74, 144.98, 143.35, 141.40, 139.18, 134.45, 127.05, 126.94, 126.71, 126.54, 126.02, 125.51, 124.54, 123.67, 123.16, 122.71, 122.39, 122.06, 122.01, 119.71, 111.93, 59.33, 56.81, 30.27, 29.79, 8.46, 8.14.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}$: 456.2447, znaleziona: 456.2453 (M^+)

2,8,12-tribromo-10,10,15,15-tetraetylo-5-oksatruksen [192]



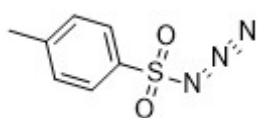
Do 3,8 ml dichlorometanu wprowadzono 88,5 mg (0,19 mmol) 10,10,15,15-tetraetylo-5-oksatruksenu **OOC** i dodano 0,04 ml (0,76 mmol, $d = 3,119 \text{ g/ml}$) bromu. Po 1 h, dodano 3,8 ml (1,5 mmol, 0,4 M) wodnego roztworu Na_2SO_3 , warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO_4 i odparowano, po czym zawieszono w 3,8 ml metanolu i odsączono uzyskując 110 mg (83,5%) produktu.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.46 (s, 1H), 8.21 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 8.12 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.68 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.65 – 7.62 (m, 3H), 7.57 (dd, $J = 8.4, 1.9 \text{ Hz}$, 1H), 2.87 (dq, $J = 14.6, 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 2.77 (dq, $J = 14.3, 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 2.25 (m, 4H), 0.27 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6H), 0.22 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 155.89, 153.11, 153.09, 151.86, 145.32, 143.78, 139.97, 137.76, 133.76, 130.35, 129.83, 129.76, 127.04, 125.75, 125.58, 125.01, 124.98, 124.94, 123.47, 121.28, 120.54, 119.01, 115.73, 113.54, 59.79, 57.32, 30.40, 29.74, 8.41, 8.08.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{OBr}_3$: 689.9768, znaleziona: 689.9753 (M^+)

Azydek tosyłu

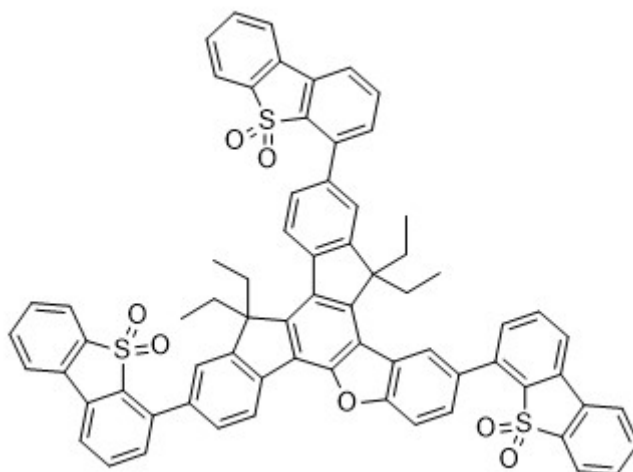


W mieszaninie 300 ml wody i 500 ml acetonu rozpuszczono 71,5 g (1,1 mol) NaN_3 , po czym szybko dodano roztwór 190,7 g (1 mol) chlorku p-toluenosulfonowego w 500 ml acetonu intensywnie mieszając – roztwór ogrzewa i powstaje układ dwu fazowy. Po 2 h aceton odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem nie przekraczając temperatury $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Warstwę wodną ekstrahowano 200 ml dichlorometanu, połączone ekstrakty przemyto 2 x 200 ml wody i osuszono nad Na_2SO_4 , po czym odparowano nie przekraczając temperatury $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzyskano 195,24 g (99%) bezbarwnej cieczy.^[283] Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[284]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.80 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.38 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 2.45 (s, 3H)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 146.0, 135.1, 130.0, 127.2, 21.6;

2,8,12-tri(9,9-dioksadibenzo[b,d]tien-4-ylo)-10,10,15,15-tetraetylo-5-oksatruksen [195]

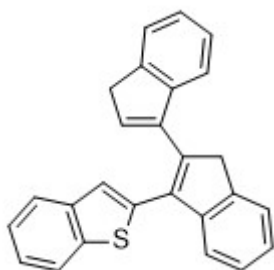


Do 2 ml tetrahydrofuranu w atmosferze argonu dodano 104,00 mg (0,15 mmol) 2,8,13-tribromo-10,10,15,15-tetraetylo-5-oksatruksenu **192**, 205,26 mg (0,9 mmol) kwasu dibenzo[b,d]tien-4-yloborowego **193**, 17,33 mg (0,015 mmol) Pd(PPh₃)₄ po czym dodano 0,9 ml (2,7 mmol, 3 M) wodnego roztworu K₂CO₃ i doprowadzono do wrzenia. Po 24 h ochłodzono dodano 2 ml wody i 2 ml octanu etylu, warstwę wodną ekstrahowano 2 x 2 ml octanu etylu. Połączone ekstrakty osuszono nad MgSO₄ i odparowano. Uzyskane białe ciało stałe rozpuszczono w 5 ml dichlorometanu i dodano 443,75 mg (1,8 mmol, C=70%) m-CPBA. Po upływie 1 h dodano 5 ml (10 mmol, 2 M) wodnego roztworu NaOH. Warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO₄ i odparowano. Uzyskaną pozostałość zawieszono w 5 ml acetonitrylu i odsączono uzyskując 100 mg (60,7%) białego ciała stałego.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.78 (s, 1H), 8.57 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.48 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.08 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.97 – 7.88 (m, 8H), 7.85 – 7.78 (m, 7H), 7.77 – 7.68 (m, 4H), 7.66 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 3.12 – 3.06 (m, 2H), 3.04 – 2.99 (m, 2H), 2.50 – 2.43 (m, 2H), 2.41 – 2.35 (m, 2H), 0.42 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.34 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 157.44, 152.41, 151.34, 151.12, 146.78, 144.74, 141.80, 140.84, 140.43, 140.18, 139.65, 138.25, 138.18, 138.09, 137.86, 135.79, 135.73, 135.67, 135.38, 134.42, 134.16, 133.88, 133.75, 133.67, 133.64, 133.22, 133.11, 133.02, 132.60, 132.50, 132.34, 131.57, 131.12, 131.10, 130.58, 130.49, 130.45, 128.38, 128.25, 127.53, 125.75, 125.34, 123.94, 123.85, 123.69, 123.43, 122.18, 122.13, 121.77, 121.64, 121.59, 121.57, 120.44, 120.29, 119.81, 112.01, 59.83, 57.37, 30.38, 29.80, 8.58, 8.27.

HR MS ES obliczona dla C₇₀H₅₀O₇NaS₃: 1121.2616, znaleziona: 1121.2633 ([M-Na]⁺)

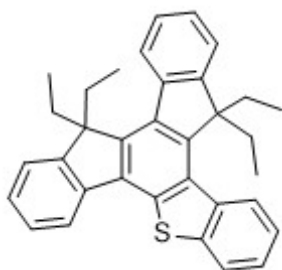
3-(3-(benzo[*b*]tien-2-ylo)-1*H*-inden-2-ylo)-1*H*-inden [200]

Do 60 ml toluenu wprowadzono 5,2 g (20 mmol) 2-jodobenzo[*b*]tiofenu **197** i ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, po czym powoli dodano 8 ml (2,5 M, 20 mmol) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – powstaje zawiesina. Następnie po 10 min dodano w przeciągu około 1 h roztwór 4,92 g (20 mmol) 2-(indan-1-ylideno)indan-1-onu **9** w 100 ml bezwodnego toluenu (destylowany znad LiAlH_4) – mieszanina przyjmuje ciemną barwę. Po upływie kolejnej 1 h mieszaninę powoli doprowadzono do temperatury pokojowej. Po 3 h dodano 20 ml (20 mmol, 1 M) wodnego roztworu NH_4Cl , fazy rozdzielono, warstwę wodną ekstrahowano 100 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty odparowano. Następnie dodano 20 ml 1,2-dichloroetanu, 1,3 ml ($d = 1,48\text{ g/ml}$, 20 mmol) kwasu metanosulfonowego i 2,4 g MgSO_4 i doprowadzono do wrzenia. Po 0,5 h mieszaninę ochłodzono, dodano 40 ml wody i 60 ml dichlorometanu, warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 (8 g) i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 (80 g) / heksan \rightarrow 10% roztwór dichlorometanu w heksanie \rightarrow 15% roztwór octanu etylu w heksanie. Uzyskano 3,20 g (44,1%) białego ciała stałego fluoryzującego na niebiesko o temperaturze topnienia $194\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.78 – 7.72 (m, 3H), 7.58 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 1H), 7.48 (d, $J = 7.4\text{ Hz}$, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.39 (td, $J = 7.5, 0.5\text{ Hz}$, 1H), 7.35 – 7.27 (m, 3H), 7.16 (d, $J = 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.13 (td, $J = 7.4, 1\text{ Hz}$, 1H), 7.05 (td, $J = 7.5, 0.5\text{ Hz}$, 1H), 6.64 (t, $J = 2.2\text{ Hz}$, 1H), 3.95 (s, 2H), 3.53 (d, $J = 2.1\text{ Hz}$, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 144.51, 143.67, 143.52, 142.25, 140.26, 140.18, 139.51, 139.41, 136.71, 133.92, 133.09, 126.15, 125.40, 124.88, 124.19, 123.73, 123.31, 123.30, 123.21, 123.00, 121.52, 120.16, 119.96, 42.70, 38.28.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{S}$: 362.1129, znaleziona: 362.1117 (M⁺)

10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksen [SCC]

Do 3,65 l heksanu wprowadzono 1,32 g (3,65 mmol) 3-(3-(benzo[*b*]tien-2-ylo)-1*H*-inden-2-ylo)-1*H*-indenu **200** i 92,7 mg (0,365 mmol) jodu po czym rozpoczęto naświetlanie lampą UV-C 55 W. Po 3 h mieszaninę poreakcyjną zateżono, powstały brązowy osad odsączono. Następnie uzyskaną substancję zawieszono w 18,25 ml DMF (nasycanego argonem w $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez

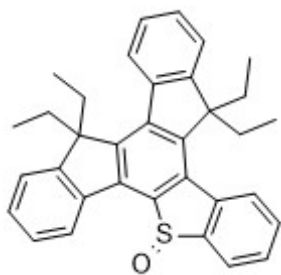
1 h) i dodano 2,4 ml (32,16 mmol, $d = 1,46 \text{ g/ml}$) bromoetanu i 1,8 g (32,16 mmol) rozdrobnionego wodorotlenku potasu stale mieszając – roztwór przyjmuje brązową barwę. Po 24 h dodano 20 ml wody i ekstrahowano 3x10 ml dichlorometanu, warstwę organiczną osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 (4 g) i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 (40 g) / 10% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 880,42 mg (51,2%) białego ciała stałego fluoryzującego na fioletowo.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.95 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.37 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 1H), 8.20 – 8.16 (m, 1H), 8.06 (dd, $J = 7.7, 1.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.60–7.51 (m, 5H), 7.48–7.40 (m, 3H), 3.13 (dq, $J = 14.4, 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 3.00 (dq, $J = 14.6, 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 2.34–2.26 (m, 4H), 0.24 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6H), 0.22 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 152.02, 151.93, 145.88, 142.46, 140.70, 140.43, 140.14, 137.66, 135.72, 134.30, 132.70, 132.68, 127.08, 127.05, 126.94, 126.63, 126.39, 125.85, 124.12, 123.87, 123.10, 122.30, 122.11, 121.45, 58.76, 57.76, 29.66, 29.38, 8.48, 8.42.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{S}$: 472.2225, znaleziona: 472.2215 (M⁺)

5-okso-10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksen [(OS)CC]

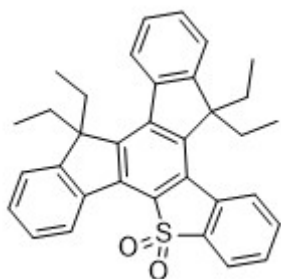


Do mieszaniny 11 ml kwasu octowego i 4 ml dichlorometanu wprowadzono 130 mg (0,275 mmol) 10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksenu SCC i dodano 0,102 ml (0,825 mmol) 30% wodnego roztworu nadtlenu wodoru. Po upływie 24 h dodano 10 ml wody i 10 ml dichlorometanu. Warstwę organiczną przemyto wodnym roztworem NaHCO_3 , osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczono chromatograficznie na SiO_2 / 5%→20% roztwór octanu etylu w heksanie. Oleisty produkt rozpuszczono w metanolu i dodano solanki. Powstałe białe ciało stałe odsączono uzyskując 79 mg (58,8%) produktu.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.59 – 8.52 (m, 2H), 8.38 (dd, $J = 6.0, 2.4 \text{ Hz}$, 1H), 8.12 (dd, $J = 7.5, 0.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.73 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.60 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.56 – 7.44 (m, 6H), 3.04 – 2.87 (m, 4H), 2.32 – 2.14 (m, 4H), 0.33 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3H), 0.28 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H), 0.19 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H), 0.16 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 153.33, 152.67, 146.04, 145.32, 145.23, 145.01, 143.30, 139.12, 138.50, 137.00, 136.98, 133.85, 132.29, 129.09, 129.03, 128.61, 128.19, 127.89, 127.79, 127.06, 125.42, 124.45, 122.85, 122.61, 58.79, 57.80, 30.37, 30.01, 29.52, 29.47, 8.94, 8.84, 8.71.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{OS}$: 488.2174, znaleziona: 488.2172 (M⁺)

5,5–diokso–10,10,15,15–tetraetylo–5–tiatruksen [(O₂S)CC]

Metoda I: Do mieszaniny 11 ml kwasu octowego i 4 ml dichlorometanu wprowadzono 130 mg (0,275 mmol) 10,10,15,15–tetraetylo–5–tiatruksenu SCC i dodano 0,204 ml (1,65 mmol) 30% wodnego roztworu nadtlenku wodoru po czym doprowadzono do temperatury 50 °C. Po upływie 24 h dodano 10 ml wody i 10 ml dichlorometanu. Warstwę organiczną przemyto wodnym

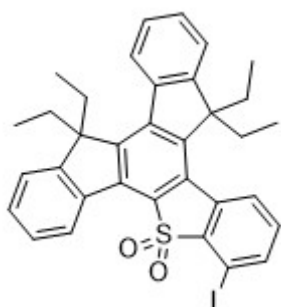
roztworem NaHCO₃, osuszono nad MgSO₄ i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO₂ i oczyszczono chromatograficznie na SiO₂ / 10% roztwór octanu etylu w heksanie. Po odparowaniu frakcji produkt rozpuszczono w metanolu i dodano wodnego roztworu chlorku sodu. Wytworzone białe ciało stałe odsączono uzyskując 87,5 mg (61,5%) produktu.

Metoda II: Do 5 ml dichlorometanu wprowadzono 283,6 mg (0,6 mmol) 10,10,15,15–tetraetylo–5–tiatruksenu SCC i 443,75 mg (1,8 mmol, 70%) kwasu m–chloronadbenzoesowego. Po upływie 1 h dodano 5 ml (3 M) wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną przemyto 5 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO₄, odparowano i osuszono pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 283,2 mg (93,61%) produktu. Analizy NMR zgodne z danymi literaturowymi.^[244]

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.68 – 8.77 (m, 1H), 8.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.37 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 8.00 (dd, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.72 (ddd, *J* = 8.3, 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.59 (td, *J* = 7.5, 0.7 Hz, 1H), 7.43 – 7.52 (m, 6H), 2.89 (m, *J* = 14.0, 7.2 Hz, 4H), 2.21 (m, *J* = 14.1, 7.4 Hz, 4H), 0.27 (t, *J* = 7.3, 12H),

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 153.2, 152.3, 146.3, 145.5, 145.2, 139.9, 138.4, 138.1, 136.6, 133.2, 131.9, 129.6, 129.4, 129.3, 128.6, 127.8, 127.6, 127.4, 126.9, 125.3, 125.0, 122.6, 122.5, 122.0, 58.3, 57.3, 29.7, 29.6, 8.8, 8.7.

HR MS EI obliczona dla C₃₄H₃₂O₂S: 504.2123, znaleziona: 504.2128 (M⁺)

6–jodo–5,5–diokso–10,10,15,15–tetraetylo–5–tiatruksen [203]

Do 1 ml tetrahydrofuranu dodano 0,204 ml (1,2 mmol, *d* = 0,83 g/ml) 2,2,6,6–tetrametylopiperidyny ochłodzono do –78 °C i dodano 0,48 ml (1,2 mmol, 2,5 M) roztworu n–butylolitu w heksanie – po chwili wytrąca się białe ciało stałe – po czym doprowadzono do temperatury pokojowej. Po upływie 10 min w niezmienniej temperaturze mieszaninę ponownie

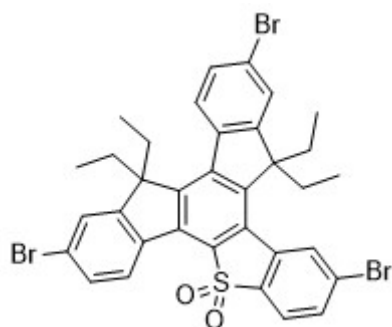
ochłodzono i dodano roztwór 302,5 mg (0,6 mmol) 5,5–diokso–10,10,15,15–tetraetylo–5–tiatruksenu (O_2S)CC w 6 ml tetrahydrofuranu – mieszanina przyjmuje ciemnozieloną barwę. Po 0,5 h dodano 304,8 mg (1,2 mmol) jodu i doprowadzono do temperatury pokojowej po czym dodano 600 mg $Na_2S_2O_3$ i 5 ml wody. Warstwę ograniczą oddzielono, warstwę wodną ekstrahowano 6 ml octanu etylu, połączone ekstrakty osuszono nad $MgSO_4$ i odparowano uzyskując 373,2 mg (98,7%) szaro–brązowego ciała stałego. W celu otrzymania czystej analitycznie próbki produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / 20% roztwór octanu etylu. W ten sposób uzyskuje się jodopochodną w postaci jasnożółtego ciała stałego o temperaturze topnienia 231 °C.

1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.69 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.39 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.56 – 7.46 (m, 6H), 7.41 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 2.95 – 2.89 (m, 2H), 2.88 – 2.76 (m, 2H), 2.30 – 2.16 (m, 4H), 0.29 – 0.26 (m, 6H), 0.26 – 0.23 (m, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 153.00, 152.43, 148.15, 147.31, 146.45, 144.37, 143.19, 140.62, 137.84, 134.16, 131.44, 131.05, 129.94, 129.85, 129.55, 129.18, 127.75, 127.57, 127.34, 125.79, 125.21, 123.03, 122.70, 100.40, 58.81, 57.83, 29.98, 29.88, 8.86, 8.84

HR MS EI obliczona dla $C_{34}H_{31}IO_2S$: 630.1090, znaleziona: 630.1104 (M⁺)

2,8,12–tribromo–5,5–diokso–10,10,15,15–tetraetylo–5–tiatruksen [168]



Etap I (bromowanie): Do 10 ml dichlorometanu wprowadzono 472 mg (1 mmol) SCC i dodano 0,207 ml (4 mmol $d = 3,119$ g/ml) bromu. Całość ogrzano do wrzenia – mieszanina mętnieje, po 1 h ochłodzono, dodano 20 ml heksanu i ochłodzono do 0 °C, a wytworzone białe ciało stałe (**202**) odsączono.

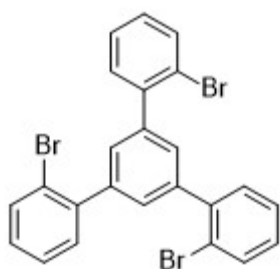
Etap II (utlenianie): Powstały wyniku bromowania związek **202** rozpuszczono w 10 ml dichlorometanu i dodano 737 mg (3 mmol) 70% kwasu m–chloronadbenzoesowego stabilizowanego wodą. Po upływie 1 h całość odparowano, a wytworzoną stałą pozostałość przemyto wodnym roztworem wodorotlenku sodu, 280 mg (6 mmol) w 10 ml wody, 10 ml wody i 20 ml metanolu. Po wysuszeniu otrzymano 904 mg (91%) białego ciała stałego. Analizy NMR zgodne z literaturowymi.^[244]

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.56 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 8.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.18 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.75 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1.3 Hz, 1H), 7.58–7.64 (m, 4H), 2.70–2.86 (m, 4H), 2.12–2.25 (m, 4H), 0.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 0.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 155.5, 154.5, 146.7, 144.7, 145.6, 139.3, 137.0, 136.8, 135.3, 133.6, 132.7, 131.2, 130.7, 130.6, 130.3, 128.3, 127.0, 126.7, 126.6, 126.1, 125.6, 124.3, 123.9, 123.8, 58.9, 57.8, 29.8, 29.7, 8.9, 8.8.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{SBr}_3$: 737.9438, znaleziona: 737.9405 (M+)

1,3,5-tri(2-bromofenylo)benzen [161]



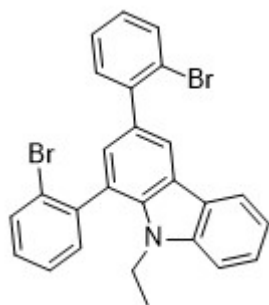
Do 15 ml dichlorometanu wprowadzono 1,35 ml (10 mmol, $d = 1,476$ g/ml) 2'-bromoacetofenonu **210**, 666 μl (10 mmol, $d = 1,753$ g/ml) kwasu chlorosulfonowego i 2,94 ml (20 mmol, $d = 1,032$ g/ml) tetraetoksyilanu. Roztwór przybrał czerwoną barwę, która pogłębia się wraz z upływem czasu. Po 48 h dodano 10 ml (1 M) wodnego roztworu Na_2CO_3 . Wytworzoną krzemionkę odfiltrowano na celicie i przemywano 3×10 ml dichlorometanu. Warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt zawieszono w 5 ml 20% roztworu acetonu w heksanie i odsączono uzyskując 1,36 g (75%) bladeżółtego ciała stałego o temperaturze topnienia $158\text{--}160$ °C.^[262] Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[259]

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ : 7.69 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H), 7.51–7.26 (m, 9H), 7.22 (m, 3H)

^{13}C NMR (99MHz, CDCl_3) δ : 142.26, 140.90, 133.59, 131.92, 130.05, 129.44, 127.99, 122.85

LR MS FD: 543.80 (M+)

1,3-(2-bromofenylo)-9-etylokarbazol [222]



Etap I (wymiana halogenu na azydek): Do 10 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 2,715 g (5 mmol) 1,3,5-tri(2-bromofenylo)benzenu **161** po czym ochłodzono do -78 °C i powoli dodano 2,1 ml (5,25 mmol, 2,5 M) roztworu n-butylolitu w heksanie – mieszanina przyjmuje brązową barwę. Po 1 h mieszania w niezmienniej temperaturze rozpoczęto dodawanie 1 g (5,5 mmol) azydku tosyłu – roztwór przyjmuje ciemno brązową barwę – całość powoli doprowadzono do temperatury pokojowej. Po nocy dodano 5,25 ml (1 M) wodnego roztworu NH_4Cl i 10 ml dichlorometanu, warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną

ekstrahowano 10 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / 10% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 2,39 g jasnożółtego oleju – monoazydopochodna **219** zanieczyszczona substratami.

Etap II (insercja nitrenu): Produkt wcześniejszego etapu rozpuszczono w 4,74 ml *o*-dichlorobenzenu i doprowadzono do wrzenia – mieszanina przyjmuje ciemną barwę. Po 1 h mieszaninę ochłodzono. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / heksan→10% roztwór dichlorometanu w heksanie→5% roztwór octanu etylu w heksanie. Uzyskano 1,48 g jasnopomarańczowego ciała stałego – pochodna karbazolu **221**.

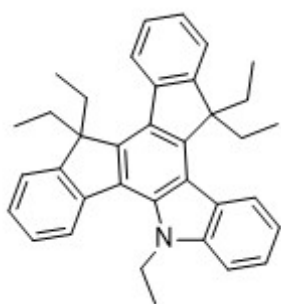
Etap III (alkilowanie karbazolu): Do 6,2 ml DMSO wprowadzono 1,48 g (3,1 mmol) karbazolu **221** i 347,22 mg (6,2 mmol) utartego KOH po czym dodano 0,465 ml (6,2 mmol, $d = 1,46$ g/ml) bromoetanu stale mieszając. Po 24 h dodano 6,2 ml wody i 6,2 ml dichlorometanu, warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną ekstrahowano 6,2 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 . Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / 5%→10% roztwór dichlorometanu w heksanie uzyskując 1,46 g (58% po trzech etapach) białego ciała stałego o temperaturze topnienia 175 °C.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.20 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 7.73$ Hz, 1H), 7.76 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1H), 7.72 (dd, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.59 (dd, $J = 8.1, 2.5$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.36 (ddd, $J = 10.0, 6.1, 2.1$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.26 (ddd, $J = 1$ Hz), 7.23 (ddd, $J = 8.0, 7.4, 1.7$ Hz, 1H), 3.99 (dq, $J = 14.3, 7.1$ Hz, 1H), 3.84 (dq, $J = 14.4, 7.2$ Hz, 1H), 1.03 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 143.07, 141.48, 141.16, 136.57, 133.48, 132.74, 132.25, 132.24, 131.77, 130.18, 129.95, 128.77, 127.84, 127.55, 126.43, 125.40, 124.25, 124.15, 123.41, 123.38, 121.01, 120.50, 119.68, 109.53, 39.12, 14.31.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}$: 502.9884, znaleziona: 502.9870 (M⁺)

5,10,10,15,15-pentaetylo-5-azatruksen [NCC]



Etap I (synteza diolu 224): Do 10 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 757 mg (1,5 mmol) 1,3-(2-bromofenylo)-9-etylokarbazolu **222** po czym ochłodzono do -78 °C i powoli dodano 1,2 ml (3 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – mieszanina przyjmuje żółtą barwę. Po 20 min rozpoczęto dodawanie 0,320 ml (3 mmol,

$d = 0,815 \text{ g/ml}$) pentan-3-onu – roztwór przyjmuje ciemno brązową barwę – całość powoli doprowadzono do temperatury pokojowej. Po nocy dodano 3 ml (1 M) wodnego roztworu NH_4Cl i 10 ml dichlorometanu, warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną ekstrahowano 10 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt rozpuszczono w toluenie, zaadsorbowano na SiO_2 (4 g), a następnie oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 (40 g) / 3%→10% (po zebraniu zdebromowanego substratu i monoalkoholu) roztwór octanu etylu w heksanie. Uzyskano 503 mg (64,6%) bezbarwnej cieczy.

Etap II (cyklizacja): Do 10 ml destylowanego z nad H_2SO_4 dichlorometanu wprowadzono 518,6 mg (1 mmol) diolu **224** i ochłodzono do 0°C , po czym powoli dodano 0,278 ml świeżo destylowanego w atmosferze argonu $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ – mieszanina przyjmuje żółta barwę, która pogłębia się w miarę trwania reakcji. Po 30 min dodano 1 ml metanolu i odparowano. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na Al_2O_3 / heksan. Otrzymano 404,7 mg (86,5%) białego ciała stałego fluoryzującego na niebiesko. Jeżeli w mieszaninie poreakcyjnej obecna jest duża ilość produktów dehydratacji związek należy oczyścić chromatograficznie stosując RP18 / acetonitryl.

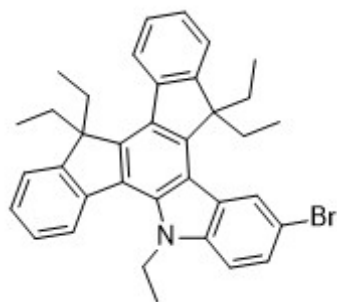
^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ : 8.67 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.44 – 7.20 (m, 9H), 4.33 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.11 (m, 4H), 2.17 (m, 4H), 0.67 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.42 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 0.32 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H)

^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6) δ : 151.52, 151.19, 145.32, 145.01, 143.33, 141.98, 140.58, 139.04, 132.79, 127.93, 126.63, 126.44, 126.24, 125.99, 125.62, 125.31, 124.93, 123.61, 122.75, 122.46, 122.25, 122.20, 120.17, 112.21, 58.19, 56.93, 42.14, 29.95, 29.76, 12.52, 8.59, 8.44

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.53 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.27 (s – szeroki, 1H), 7.91 (s – szeroki, 1H), 7.59 (s – szeroki, 1H), 7.53 – 7.37 (m, 6H), 7.35 – 7.09 (m, 2H), 4.74 (s – szeroki, 2H), 3.06 – 2.93 (m, 4H), 2.32 – 2.18 (m, 4H), 0.97 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.24 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 0.17 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H)

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}$: 483.2926, znaleziona: 483.2916 (M⁺)

8-bromo-5,10,10,15,15-pentaetylo-5-azatruksen [225]



Do 4,5 ml dichlorometanu wprowadzono 43,5 mg (0,09 mmol) 5,10,10,15,15-pentaetylo-5-azatruksenu **NCC** i dodano 24 mg (0,135 mmol) N-bromosukcynoimidu – przebieg reakcji monitorowano na TLC. Po 4 h dodano 10 ml dichlorometanu i 10 ml nasyconego wodnego roztworu NaHCO₃. Fazy rozdzielono, warstwę organiczną osuszono nad MgSO₄

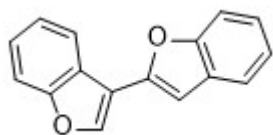
i odparowano. Stałą pozostałość zawieszono w metanolu i odsączono uzyskując 50,46 mg (~100%) białego ciała stałego.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.65 (s, 1H), 8.30 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.62 (dd, *J* = 8.5, 1.4 Hz, 1H), 7.57 – 7.34 (m, 7H), 4.72 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 3.02 (dq, *J* = 14.4, 7.2 Hz, 2H), 2.91 (dq, *J* = 14.3, 7.2 Hz, 2H), 2.27 (dq, *J* = 14.4, 7.2 Hz, 4H), 0.97 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.25 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.18 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 152.01, 151.53, 145.38, 144.67, 144.25, 142.04, 140.54, 139.57, 133.46, 128.31, 127.71, 127.38, 127.03, 126.74, 126.54, 126.10, 124.11, 122.76, 122.72, 122.63, 121.83, 114.03, 113.21, 58.68, 57.36, 43.08, 30.38, 29.97, 13.10, 8.81, 8.69.

HR MS EI obliczona dla C₃₆H₃₆BrN: 561.2031, znaleziona: 561.2038 (M⁺)

3-(benzo[*b*]furan-2-yl)benzo[*b*]furan [231]



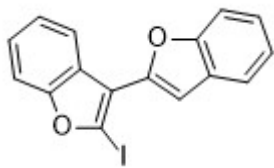
Do 60 ml mieszaniny ksylenu:etanolu (2:1) w atmosferze argonu dodano 810 mg (5 mmol) kwasu benzo[*b*]furan-2-ylboronowego **229**, 1,33 g (5 mmol) trifluorometanosulfonianu

benzo[*b*]furan-3-ylu **233**, 231,12 mg (0,2 mmol) Pd(PPh₃)₄ i 7,5 ml (15 mmol, 2 M) wodnego roztworu K₂CO₃ po czym doprowadzono do wrzenia. Mieszanina przyjmuje brązową barwę. Po 21 h całość ochłodzono i odparowano do sucha. Produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO₂ / heksan uzyskując 625 mg (53,4%) białego ciała stałego.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.18 (s, 1H), 8.03–7.99 (m, 1H), 7.64 (szeroki d, *J* = 7.52 Hz, 1H), 7.60 (m, 1H), 7.55 (dd, *J* = 8.0, 0.7 Hz, 1H), 7.44–7.40 (m, 2H), 7.32 (dt, *J* = 7.81, 1.35, 1H), 7.27 (dt, *J* = 7.85, 1.02, 1H), 7.10 (s, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 155.54, 148.09, 143.18, 129.34, 128.92, 125.58, 124.75, 123.93, 123.43, 121.13, 112.18, 111.56, 111.24, 102.86

HR MS EI obliczona dla C₁₆H₁₀O₂: 234.0681, znaleziona: 234.0684 (M⁺)

2-jodo-3-(benzo[*b*]furan-2-ylo)benzo[*b*]furan [234]

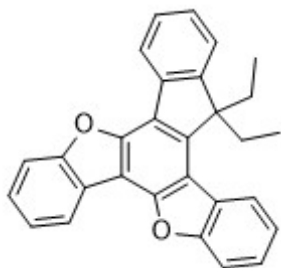
Do 6 ml tetrahydrofuranu dodano 702 mg (3 mmol) 3-(benzo[*b*]furan-2-ylo)benzo[*b*]furanu **231** po czym ochłodzono do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dodano 1,8 ml (4,5 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie - mieszanina mętnieje i zabarwia się na zielono.

Po 1 h dodano 1,14 g (4,5 mmol) jodu i doprowadzono do temperatury pokojowej. Po ogrzaniu dodano 3 ml nasyconego wodnego roztworu Na_2SO_3 i 6 ml dichlorometanu. Po odbarwieniu się mieszaniny, fazy rozdzielono, warstwę wodną ekstrahowano 6 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Stałą pozostałość zawieszono w 6 ml metanolu i odsączono uzyskując 1,02 g (94,2%) jasnożółtego ciała stałego.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.18–8.13 (m, 1H), 7.71–7.68 (m, 1H), 7.63 (dd, $J = 8.1, 0.7$ Hz, 1H), 7.57–7.55 (m, 1H), 7.43 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), 7.39–7.34 (m, 3H), 7.32 7.28 (dt, $J = 7.2, 1.1$, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 155.55, 149.01, 129.30, 128.90, 125.63, 125.00, 124.12, 122.80, 121.45, 121.22, 111.56, 111.46, 111.35, 104.61, 101.24.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{IO}_2$: 359.9647, znaleziona: 359.9639 (M⁺)

15,15-dietylo-5,10-dioksatruksen [OOC]

Etap I (synteza trimeru): Do 12 ml toluenu wprowadzono 720 mg (2 mmol) 2-jodo-3-(benzo[*b*]furan-2-ylo)benzo[*b*]furanu **234** po czym ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dodano 0,8 ml (2 mmol, 2,5 M) *n*-butylolitu w heksanie – roztwór przyjmuje żółtą mętną barwę. Po 10 min powoli dodano 264 mg (2 mmol) indan-1-onu **7** rozpuszczonego w 10 ml toluenu, po czym

doprowadzono do temperatury pokojowej. Po 1,5 h dodano wodnego roztworu NH_4Cl (107 mg w 2 ml wody), fazy rozdzielono, a warstwę organiczną odparowano. Następnie mieszaninę rozpuszczono w 2 ml 1,2-dichloroetanu i dodano 0,13 ml (2 mmol, $d = 1,48$ g/ml) kwasu metanosulfonowego oraz 240 mg MgSO_4 , po czym doprowadzono do wrzenia. Po 0,5 h mieszaninę ochłodzono, dodano 4 ml wody i 6 ml dichlorometanu, warstwę organiczną oddzielono, osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / heksan→10% roztwór dichlorometanu w heksanie→15% roztwór octanu etylu w heksanie. Uzyskano 370 mg (53%) białego ciała stałego.

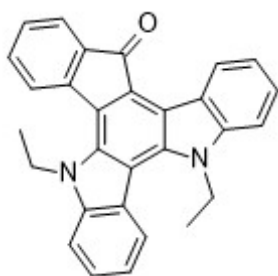
Etap II (fotocyklizacja i alkirowanie): Do 1,06 l heksanu wprowadzono 370 mg (1,06 mmol) trimeru **226** i 26,71 mg (0,106 mmol) jodu po czym rozpoczęto naświetlanie lampą UV-C 55 W. Po 1 h mieszaninę poreakcyjną zateżono, powstały pomarańczowy osad odsączono. Następnie uzyskaną substancję zawieszono w 5,3 ml dimetyloformamidu (nasyconego argonem w 0 °C przez 1 h) i dodano 0,35 ml (4,66 mmol, $d = 1,46 \text{ g/ml}$) bromoetanu i 0,26 g (4,66 mmol) rozdrobnionego wodorotlenku potasu stale mieszając. Po 24 h dodano 5,8 ml wody i ekstrahowano dichlorometanem (3 x 2,9 ml), warstwę organiczną osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / 10% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 183 mg (43%) białego ciała stałego.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.41 (d, $J = 7.53 \text{ Hz}$, 1H), 8.34 (d, $J = 7.16 \text{ Hz}$, 1H), 8.33 (d, $J = 7.18 \text{ Hz}$, 1H), 7.78 (d, $J = 7.78 \text{ Hz}$, 1H), 7.76 (d, $J = 7.55 \text{ Hz}$, 1H), 7.57–7.44 (m, 6H), 7.39 (td, $J = 7.4, 1.0 \text{ Hz}$, 1H), 2.84 – 2.77 (m, 2H), 2.42–2.28 (m, 2H), 0.27 (t, $J = 7.25 \text{ Hz}$, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 157.02, 156.34, 151.20, 150.42, 149.41, 144.11, 139.67, 127.26, 126.77, 126.42, 125.92, 123.66, 123.59, 123.39, 123.01, 122.37, 122.26, 122.15, 122.08, 121.85, 115.80, 112.08, 111.76, 109.05, 59.14, 30.63, 8.68.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2$: 402.1620, znaleziona: 402.1636 (M⁺)

5,10–dietylo–5,10–diazatruksen–15–on [257]



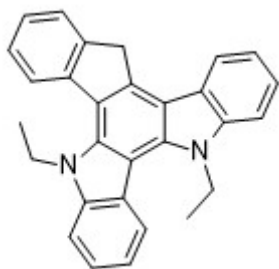
10,74 g (74 mmol) N–etyloindolu **204** rozpuszczono w 74 ml 1,2–dichloroetanu, a następnie dodano 6,59 g (37 mmol) ninhydryny **174** i 4,79 ml (74 mmol) kwasu metanosulfonowego. Uzyskany roztwór mieszano przez 0,5 h w temperaturze pokojowej po czym doprowadzono do wrzenia. Po 2,5 h ochłodzono i pozostawiono na noc. Następnie dodano 74 ml wody, warstwę organiczną oddzielono, warstwę wodną ekstrahowano 2 x 37 ml dichlorometanu. Połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / 20%→40% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 4,75 g (31%) czarnego ciała stałego.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 9.37 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H), 8.30 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.60 (dd, $J = 7.1, 0.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.58–7.49 (m, 5H), 7.42 (dt, $J = 7.5, 1.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.35–7.31 (m, 2H), 7.16 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H), 4.79 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 4.63 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H), 1.62 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 3H), 1.29 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 194.87, 145.21, 144.58, 142.73, 139.09, 137.88, 135.17, 134.30, 128.61, 127.08, 126.61, 126.59, 125.74, 124.11, 123.85, 123.64, 123.14, 123.10, 122.97, 120.98, 120.55, 116.77, 115.35, 111.86, 109.68, 42.33, 41.80, 15.96, 14.41.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$: 414.1732, znaleziona: 414.1721 (M^+)

5,10–dietylo–5,10–diazatruksen [258]

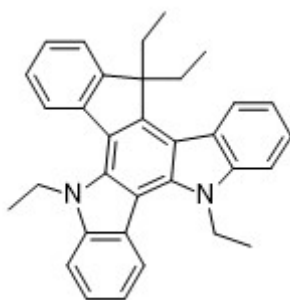


207 mg (0,5 mmol) 5,10–dietylo–5,10–diazatruksen–15–onu **257** rozpuszczono w 4 ml glikolu etylenowego i dodano 0,121 ml (2,5 mmol, $d = 1,032$ g/ml) monohydratu hydrazyny, po czym doprowadzono do wrzenia w atmosferze argonu i pozostawiono na noc. Następnie całość ochłodzono i dodano 112 mg (2 mmol) wodorotlenku potasu, po czym ponownie doprowadzono do wrzenia. Po upływie 0,5 h mieszaninę ochłodzono i dodano 4 ml wodnego roztworu chlorku amonu (0,5 M). Wytworzone jasno żółte ciało stałe odsączono, rozpuszczono w dichlorometanie i zaadsorbowano na SiO_2 . Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / 20% roztwór dichlorometanu w heksanie Uzyskano 192,2 mg (96%) białego ciała stałego

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.55–7.46 (m, 3H), 7.40–7.36 (m, 2H), 7.31 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 4.97 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.89 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.47 (s, 2H), 1.73 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 143.82, 142.52, 141.88, 141.41, 139.01, 138.97, 137.06, 126.94, 125.28, 124.68, 124.64, 124.57, 124.41, 123.94, 122.65, 122.45, 121.03, 120.52, 120.22, 119.41, 114.42, 111.76, 109.78, 109.35, 42.54, 41.75, 38.01, 16.32, 14.60.

5,10,15,15–tetraetylo–5,10–diazatruksen [NNC]



192,2 mg (0,48 mmol) **258** zawieszono w 2,5 ml DMF (nasyconego argonem w 0°C przez 1 h) i ochłodzono do -40°C . Następnie dodano 0,75 ml (10 mmol, $d = 1,46$ g/ml) bromoetanu oraz 122,8 mg (2,2 mmol) rozdrobnionego wodorotlenku potasu stale mieszając – mieszanina przyjmuje brązową barwę. Po 24 h dodano 20 ml wody i ekstrahowano dichloroetanem (3 x 10 ml), warstwę organiczną osuszono nad MgSO_4 i odparowano Surowy produkt zaadsorbowano

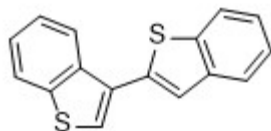
na SiO₂ (4 g) i oczyszczano chromatograficznie na SiO₂ (40 g) / 10% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 31 mg (14%) białego ciała stałego fluoryzującego na niebiesko.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.56 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.42 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.55–7.46 (m, 3H), 7.43 (dt, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 7.40–7.36 (m, 1H), 7.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 5.02 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.83 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 3.11 – 3.01 (m, 2H), 2.33 (dq, *J* = 14.6, 7.4 Hz, 2H), 1.72 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.00 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.23 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 150.86, 145.28, 144.00, 141.87, 141.84, 139.21, 138.29, 126.66, 125.20, 124.89, 124.74, 124.21, 124.16, 123.81, 122.89, 122.57, 121.96, 120.77, 120.60, 119.75, 114.90, 112.55, 110.29, 110.24, 58.67, 42.89, 41.93, 29.77, 16.06, 13.41, 8.86.

HR MS EI obliczona dla C₃₃H₃₂N₂: 456.2565, znaleziona: 456.2560 (M⁺)

3-(benzo[*b*]tien-2-ylo)benzo[*b*]tiofen [239]

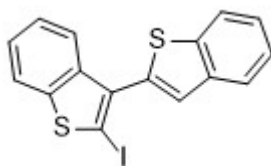


Do 12 ml tetrahydrofuranu w atmosferze argonu dodano 213 mg (1 mmol) 3-bromobenzo[*b*]tiofenu **237**, 178 mg (1 mmol) kwasu benzo[*b*]tien-2-yloboronowego **238**, 7 mg (0,04 mmol) chlorku palladu(II), 42 mg (0,16 mmol) trifenylofosfiny i 1,5 ml (3 mmol, 2 M) wodnego roztworu K₂CO₃, po czym doprowadzono do wrzenia w atmosferze argonu. Mieszanina przyjmuje mętną jasno brązową barwę, która w miarę czasu trwania reakcji przechodzi w czerwono-brązową. Po 3 h całość ochłodzono i odparowano do sucha. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO₂ / heksan uzyskując 126,5 mg (47,5%) białego ciała stałego. Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[285]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.31 (d, *J* = 8.00 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 7.60 Hz, 1H), 7.93 (d, *J* = 7.60 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 7.60 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.56–7.41 (m, 4H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 140.8, 140.4, 139.4, 137.7, 137.3, 130.8, 125.5, 125.0, 124.9, 124.7, 124.5, 123.7, 123.2, 123.1, 122.3, 121.6.

2-jodo-3-(benzo[*b*]tien-2-ylo)benzo[*b*]tiofen [241]



Do 3 ml tetrahydrofuranu dodano 399 mg (1,5 mmol) 3-(benzo[*b*]tien-2-ylo)benzo[*b*]tiofenu **239** po czym ochłodzono do -40 °C i dodano 0,9 ml (2,25 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie - mieszanina zabarwia się na fioletowo, a po chwili

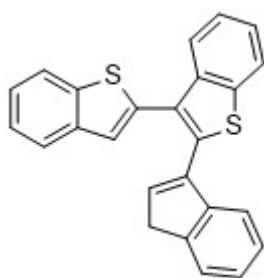
wytrąca się różowy osad. Po 1 h dodano 571,3 mg (2,25 mmol) jodu i doprowadzono do temperatury pokojowej. Po ogrzaniu dodano 1,5 ml nasyconego wodnego roztworu Na_2SO_3 i 3 ml dichlorometanu. Po odbarwieniu się mieszaniny, fazy rozdzielono, warstwę wodną ekstrahowano 3 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i odparowano. Stałą pozostałość zawieszono w 3 ml metanolu i odsączono uzyskując 547,4 mg (93,1%) jasnożółtego ciała stałego.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.93 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.82 (t, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.46–7.40 (m, 2H), 7.39–7.32 (m, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 144.03, 140.98, 140.14, 138.99, 136.87, 136.49, 126.02, 125.39, 125.34, 125.10, 124.93, 124.26, 123.10, 122.58, 121.88, 84.26.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{IS}_2$: 391.9190, znaleziona: 391.9193 (M+)

3-(3-(benzo[*b*]tien-2-ylo)benzo[*b*]tien-2-ylo)-1*H*-inden [246]

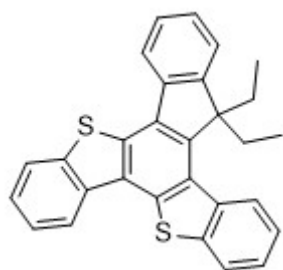


Do 120 ml tetrahydrofuranu dodano 3,27 g (10 mmol) 3-(3-bromobenzo[*b*]tien-2-ylo)-1*H*-indenu **245**, 1,78 g (10 mmol) kwas benzo[*b*]tien-2-yloboronowego **238**, 924,45 mg (0,8 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, a po rozpuszczeniu się substratów wprowadzono 15 ml (30 mmol, 2 M) wodnego roztworu K_2CO_3 po czym doprowadzono do wrzenia w atmosferze argonu. Mieszanina przyjmuje mętną ciemno brązową barwę. Po 24 h całość ochłodzono, warstwę organiczną oddzielono i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / heksan \rightarrow 4% roztwór dichlorometanu w heksanie (po zebraniu substratu). Uzyskany produkt rozpuszczono w 15 ml dichlorometanu i dodano 30 ml metanolu po czym dichlorometan powoli odparowano na wyparce. Wytworzony osad odsączono uzyskując 1,91 g (50,3%) białego ciała stałego o temperaturze topnienia 180 °C.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.04 – 8.01 (m, 1H), 7.96 – 7.93 (m, 1H), 7.80 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.78 – 7.75 (m, 1H), 7.51 – 7.48 (m, 1H), 7.48 – 7.44 (m, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.38 – 7.37 (m, 1H), 7.35 (dd, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 1H), 7.33 – 7.29 (m, 1H), 7.21 – 7.14 (m, 2H), 6.75 (t, $J = 2.1$ Hz, 1H), 3.54 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 144.65, 144.60, 141.19, 140.70, 140.57, 139.69, 138.19, 137.78, 137.42, 136.96, 127.98, 126.93, 125.94, 125.76, 125.68, 125.30, 125.08, 125.06, 124.67, 124.36, 124.02, 123.01, 122.82, 121.25, 39.66.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{S}_2$: 380.0693, znaleziona: 380.0698 (M+)

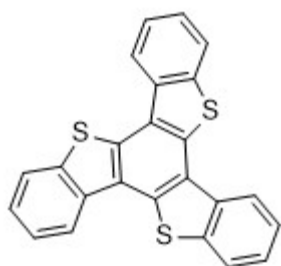
15, 15-dietylo-5,10-ditiatruksen [SSC]

Do 250 ml toluenu wprowadzono 95 mg (0,25 mmol) trimeru **246** i 9,525 mg (0,0375 mmol) jodu po czym rozpoczęto naświetlanie lampą UV-C 55 W. Po 3 h mieszaninę poreakcyjną odparowano, powstały pomarańczowy osad zawieszono w 5 ml metanolu i odsączono. Następnie uzyskaną substancję zawieszono w 1,25 ml DMF (nasyconego argonem w 0 °C przez 1 h) i dodano 0,082 ml (1,1 mmol, $d = 1,46$ g/ml) bromoetanu i 61 mg (1,1 mmol) rozdrobnionego wodorotlenku potasu stale mieszając. Po 24 h dodano 5 ml wody i ekstrahowano chlorkiem metylenu (3 x 2,5 ml), warstwę organiczną osuszono nad $MgSO_4$ i odparowano. Surowy produkt zaadsorbowano na SiO_2 i oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / 1→10% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 51 mg (47%) białego ciała stałego.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.75 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.19–8.16 (m, 1H), 8.13–8.09 (m, 2H), 7.76–7.70 (m, 1H), 7.65–7.61 (m, 2H), 7.60–7.53 (m, 3H), 7.50–7.45 (m, 1H), 3.12 (dq, $J = 14.5, 7.3$ Hz, 2H), 2.41 (dq, $J = 14.8, 7.4$ Hz, 2H), 0.29 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 151.66, 144.57, 140.95, 140.19, 139.59, 135.00, 134.89, 134.54, 134.31, 132.31, 131.36, 129.76, 127.50, 127.39, 126.63, 126.61, 126.09, 125.42, 124.78, 124.50, 123.48, 123.27, 122.41, 121.65, 60.12, 30.26, 9.25.

HR MS EI obliczona dla $C_{29}H_{22}S_2$: 434.1163, znaleziona: 434.1160 (M+)

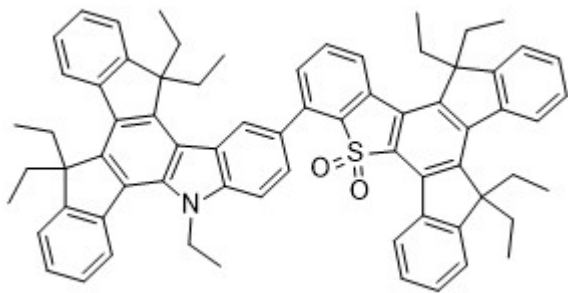
5,10,15–tritiatruksen [SSS]

156,91 mg (0,4 mmol) 2-jodo-3-(benzo[*b*]tien-2-ylo)benzo[*b*]tiofen **241**, 85,45 mg (0,48 mmol) kwasu benzo[*b*]tien-3-yloboronowego **261** i 46,22 mg (0,04mmol) $Pd(PPh_3)_4$ rozpuszczono w 1,2 ml THF po czym dodano 1,2 ml (1 M) wodnego roztworu węglanu potasu i doprowadzono do wrzenia. Po 24 h produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / heksan. Uzyskane białe ciało stałe rozpuszczono w 120 ml benzenu i dodano 10 mg (0,04 mmol) jodu po czym rozpoczęto naświetlanie lampą UV-C 55 W. Po 2 h roztwór zateżono i dodano 30 ml metanolu, biały kłaczkowaty osad odsączono uzyskując 64 mg (40,4%). Analizy zgodne z danymi literaturowymi.^[241]

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.66 (d, $J = 7.14$ Hz, 3H), 8.10 (d, $J = 8.07$ Hz, 3H), 7.71-7.60 (m, 6H).

HR MS EI obliczona dla $C_{24}H_{12}S_3$: 396.0101, znaleziona 396.0102 (M+)

6-(5,10,10,15,15-pentaetylo-5-azatruksen-8-ylo)-5,5-dioekso-10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksen [276]



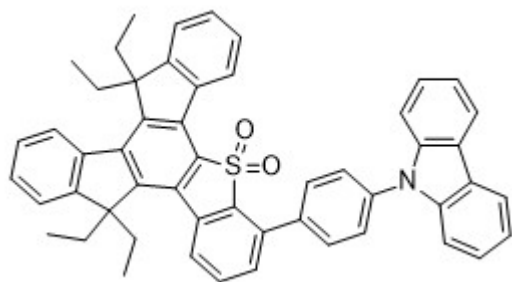
Do 1 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 50,46 mg (0,0897 mmol) **225** po czym ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dodano 71 μl (0,18 mmol, 2,5 M) roztworu n-butylolitu w heksanie - roztwór zmienia barwę na żółtą. Po 0,5 h mieszania w niezmienniej temperaturze dodano 20 μl (0,18 mmol, $d = 0,932\text{ g/ml}$) boranu trimetylu. Następnie doprowadzono do temperatury pokojowej i po upływie kolejnych 0,5 h dodano 67,87 mg (0,108 mmol) **203**, 10,37 mg (0,009 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ i 0,09 ml (3 M) wodnego roztworu K_2CO_3 po czym doprowadzono do wrzenia. Po 17 h ochłodzono, dodano 5 ml wody i 5 ml octanu etylu, warstwę wodną ekstrahowano 2 x 5 ml octanu etylu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i zaadsorbowano na żelu krzemionkowym. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 / heksan \rightarrow 10% \rightarrow 20% \rightarrow 30% roztwór dichlorometanu w heksanie. Uzyskano 59,23 mg (67%) jasnożółtego ciała stałego fluoryzującego na niebiesko. Produkt wykazuje solwatochromizm.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.89 (s, 1H), 8.64 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 8.53 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 1H), 8.37 (d, $J = 7.4\text{ Hz}$, 1H), 8.28 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H), 7.94 (d, $J = 7.9\text{ Hz}$, 1H), 7.81 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.62 (d, $J = 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.55 – 7.32 (m, 11H), 7.31 – 7.26 (m, 2H), 4.82 (szeroki s, 2H), 3.16 – 3.11 (m, 2H), 3.09 – 2.94 (m, 4H), 2.94 – 2.84 (m, 2H), 2.30 – 2.17 (m, 8H), 1.23 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 3H), 0.33 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H), 0.28 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 6H), 0.27 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H), 0.22 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6) δ 153.66, 152.42, 151.97, 151.96, 146.92, 146.19, 145.56, 145.34, 145.10, 144.01, 142.50, 142.22, 141.10, 140.14, 139.71, 139.04, 137.36, 137.22, 133.30, 133.08, 132.74, 132.48, 132.32, 129.41, 129.13, 128.56, 128.49, 127.12, 127.09, 126.87, 126.60, 126.56, 126.51, 126.34, 125.95, 125.85, 125.40, 125.28, 125.13, 123.92, 123.01, 122.86, 122.74, 122.68, 122.60, 121.95, 121.92, 112.18, 58.58, 58.49, 57.62, 57.53, 42.51, 30.14, 30.00, 29.85, 13.44, 8.97, 8.94, 8.77.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{70}\text{H}_{67}\text{NO}_2\text{S}$: 985.4893, znaleziona: 985.4907 (M $^+$)

4-(4-(karbazo-9-ylo)fenylo)-5,5-diokso-10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksen [273]



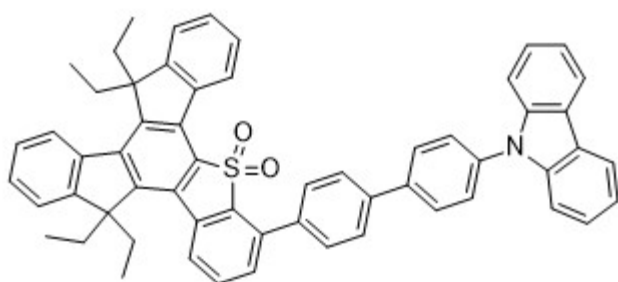
Do 3 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 96,66 mg (0,3 mmol) **265** po czym ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dodano 0,12 ml (0,3 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – roztwór ogrzano do momentu wyklarowania się po czym ponownie ochłodzono. Po 0,5 h mieszania

w niezmienniej temperaturze dodano 33 μl (0,3 mmol, $d = 0,932\text{ g/ml}$) boranu trimetylu. Następnie doprowadzono do temperatury pokojowej i po upływie kolejnych 0,5 h dodano 157,65 mg (0,25 mmol) **203**, 11,56 mg (0,01 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ i 0,3 ml (3 M) wodnego roztworu K_2CO_3 po czym doprowadzono do wrzenia. Po 24 h ochłodzono, dodano 5 ml wody i 5 ml dichlorometanu, warstwę wodną ekstrahowano 2x5 ml dichloroetanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i zaadsorbowano na SiO_2 (5 g). Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 (40g) / 5% \rightarrow 10% roztwór eteru dietylowego w heksanie. Po odparowaniu stałą pozostałość zwieszono w 2,5 ml heksanu i odsączono uzyskując 138,38 mg (74,2%) białego ciała stałego fluoryzującego na niebiesko. Produkt wykazuje solwatochromizm.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.66 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 8.62 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H), 8.43 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 1H), 8.22 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 2H), 8.10–8.04 (m, 2H), 7.87 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.82 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.67 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 2H), 7.62 (d, $J = 7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.58 – 7.50 (m, 7H), 7.48 – 7.43 (m, 1H), 7.38 – 7.35 (m, 2H), 3.03 – 2.93 (m, 4H), 2.33 – 2.24 (m, 4H), 0.34 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), 0.30 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 153.42, 152.52, 146.42, 145.66, 145.16, 140.66, 139.35, 139.20, 138.28, 138.10, 136.49, 135.78, 135.50, 133.04, 132.91, 132.00, 131.49, 130.32, 129.20, 128.63, 127.53, 127.19, 126.86, 126.65, 126.36, 126.06, 125.29, 124.91, 123.50, 122.60, 122.18, 120.21, 120.12, 109.98, 58.33, 57.46, 29.70, 29.66, 8.51, 8.47.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{NO}_2\text{S}$: 745.3015, znaleziona: 745.3011 (M⁺)

4-(4-(4-(karbazo-9-ylo)fenylo)fenylo)-5,5-dioekso-10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksen [274]

Do 3 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 119,49 mg (0,3 mmol) **271** po czym ochłodzono do $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dodano 0,12 ml (0,3 mmol, 2,5 M) roztworu *n*-butylolitu w heksanie – roztwór ogrzano do momentu wyklarowania się po czym

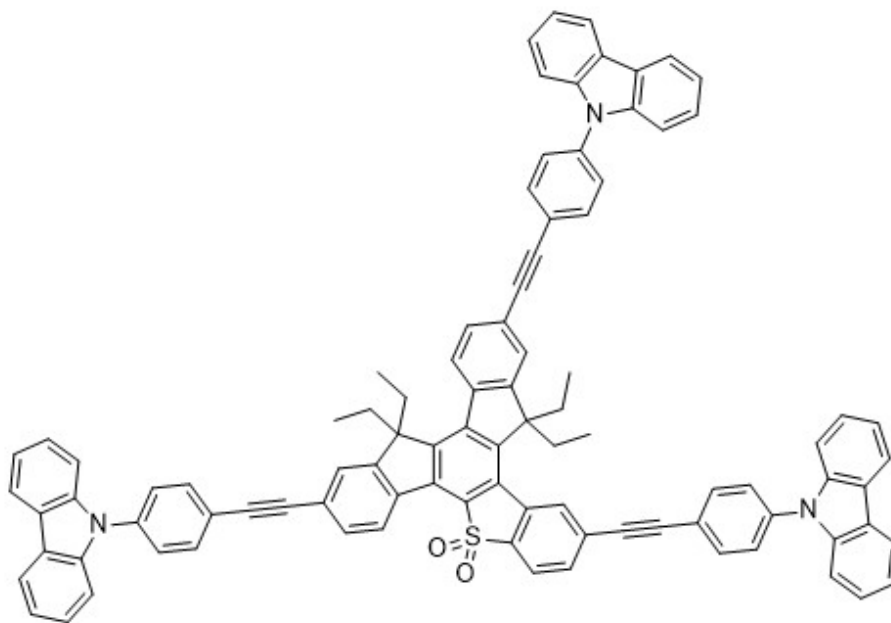
ponownie ochłodzono, mieszanina zmienia barwę na zieloną. Po 0,5 h mieszania w nieziennej temperaturze dodano 33 μl (0,3 mmol, $d = 0,932\text{ g/ml}$) boranu trimetylu. Następnie doprowadzono do temperatury pokojowej i po upływie kolejnych 0,5 h dodano 157,65 mg (0,25 mmol) **203**, 11,56 mg (0,01 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ i 0,3 ml (3 M) wodnego roztworu K_2CO_3 po czym doprowadzono do wrzenia. Po 24 h ochłodzono, dodano 5 ml wody i 5 ml dichlorometanu, warstwę wodną ekstrahowano 2x5 ml dichlorometanu, a połączone ekstrakty osuszono nad MgSO_4 i zaadsorbowano na SiO_2 (5 g). Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO_2 (40 g) / heksan \rightarrow 10% \rightarrow 20% \rightarrow 30% \rightarrow 40% roztwór dichlorometanu w heksanie. Po odparowaniu stałą pozostałość zwieszono w 2.5 ml metanolu i odsączono uzyskując 150,25 mg (73,1%) białego ciała stałego fluoryzującego na niebiesko. Produkt wykazuje solwatochromizm.

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.64 (d, $J = 7.9\text{ Hz}$, 1H), 8.60 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H), 8.44 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H), 8.22 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H), 8.03 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.96 (s, 4H), 7.85 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.76 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.59–7.54 (m, 5H), 7.53–7.47 (m, 5H), 7.43 (m, 1H), 7.35 (dt, $J = 7.7, 0.8\text{ Hz}$, 2H), 2.98 (m, 4H), 2.28 (m, 4H), 0.33 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 6H), 0.31 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ : 153.43, 152.52, 146.38, 145.65, 145.15, 140.83, 140.44, 139.77, 139.47, 139.19, 138.30, 137.14, 136.48, 136.26, 135.42, 133.00, 132.85, 131.95, 130.54, 130.34, 129.18, 128.62, 128.58, 127.57, 127.31, 127.18, 126.86, 126.82, 126.51, 126.00, 125.29, 124.95, 123.39, 122.61, 122.17, 120.20, 119.98, 109.87, 58.33, 57.46, 29.69, 29.48, 8.52, 8.48.

HR MS EI obliczona dla $\text{C}_{58}\text{H}_{47}\text{NO}_2\text{S}$: 821.3328, znaleziona: 821.3340 (M^+)

2,8,13-tri((4-(karbazo-9-ylo)fenylo)etynylo)-5,5-diokso-10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksen [268]

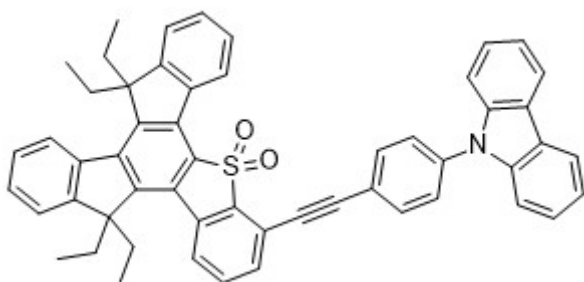


Do 4 ml tetrahydrofuranu dodano 147,6 mg (0,2 mmol) **168**, 240,6 mg (0,9 mmol) **266**, 13,86 mg (0,012 mmol) Pd(PPh₃)₄, 11,43 mg (0,06 mmol) CuI i 134,64 mg (1,2 mmol) *tert*-butanolanu potasu, po czym doprowadzono do wrzenia. Po 24 h mieszaninę zaadsorbowano na SiO₂, a surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO₂ (60 g) / 1:1:18→2:1:17→3:1:16→3:2:15 mieszanina dichlorometanu:tetrahydrofuranu:heksanu. Po odparowaniu stałą pozostałość zawieszono w 5 ml mieszaniny octanu etylu:toluenu:heksanu (1:1:8) uzyskując 153,47 mg (59%) żółtego ciała stałego. Produkt wykazuje solwatochromizm.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.81 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.27 – 8.23 (m, 6H), 8.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.96-7.94 (m, 5H), 7.88 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.60 – 7.56 (m, 6H), 7.56 - 7.51 (m, 6H), 7.42 - 7.38 (m, 6H), 3.08 (m, 4H), 2.44 (m, 4H), 0.48 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.45 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 154.02, 153.13, 147.53, 146.84, 145.44, 141.00, 140.96, 140.91, 139.45, 138.92, 138.76, 138.32, 138.21, 137.61, 137.13, 133.90, 133.58, 133.20, 132.38, 131.44, 130.97, 130.89, 130.84, 129.16, 127.99, 127.35, 127.34, 127.33, 126.54, 126.49, 126.15, 125.96, 125.83, 125.21, 124.40, 124.03, 123.96, 123.95, 123.89, 122.75, 122.46, 122.30, 121.49, 120.77, 120.73, 120.69, 120.67, 120.64, 110.19, 110.14, 92.65, 91.06, 90.75, 90.64, 90.47, 89.22, 59.06, 58.01, 30.06, 9.01, 8.98.

HR MS ES obliczona dla C₉₄H₆₅N₃O₂S: 1299.4797, znaleziona: 1299.4821 (M⁺)

4-((4-(karbazo-9-ylo)fenylo)etynylo)-5,5-dioskso-10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksen [267]

Do 4 ml tetrahydrofuranu wprowadzono 126 mg (0,2 mmol) **203**, 80,20 mg (0,3 mmol) **266**, 4,62 mg (0,004 mmol) Pd(PPh₃)₄, 3,81 mg (0,02 mmol) CuI i 44,88 mg (0,4 mmol) *tert*-butanolanu potasu, po czym doprowadzono do wrzenia.

Po 24 h mieszaninę zaadsorbowano na SiO₂ (2 g) i surowy produkt oczyszczano chromatograficznie na SiO₂ (10 g) / 10% roztwór octanu etylu w heksanie. Uzyskano 134 mg (87%) żółtego ciała stałego. Produkt wykazuje solwatochromizm.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.69 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.42 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.19-8.17 (m, 2H), 7.95 (dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.58-7.49 (m, 9H), 7.49-7.45 (m, 2H), 7.34 (td, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 2H), 3.01-2.87 (m, 4H), 2.29-2.24 (m, 4H), 0.32-0.27 (m, 12H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 155.08, 154.43, 148.39, 147.72, 147.61, 142.38, 141.62, 140.43, 140.20, 140.13, 138.33, 137.97, 135.27, 133.08, 131.67, 131.35, 130.69, 129.54, 129.30, 129.26, 128.86, 128.80, 128.00, 127.30, 126.87, 126.53, 126.49, 125.46, 124.54, 124.23, 123.10, 122.19, 122.18, 111.65, 94.26, 89.94, 60.35, 59.31, 10.39, 10.38, 2.65.

HR MS EI obliczona dla C₅₄H₄₃NO₂S: 769.3015, znaleziona: 769.3001 (M⁺)

6. Bibliografia

- [1] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444 (1-54).
- [2] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894–1904.
- [3] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802–4806.
- [4] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- [5] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 2011–2014.
- [6] M. M. Boorum, L. T. Scott, in *Mod. Arene Chem.*, **2002**, pp. 20–31.
- [7] G. Metz, *Synthesis (Stuttg.)*. **1972**, 614–615.
- [8] T. W. Warmerdam, R. J. M. Nolte, W. Drenth, J. C. Van Miltenburg, D. Frenkel, R. J. J. Zijlstra, *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 1087–1104.
- [9] L.-L. Li, P. Hu, B.-Q. Wang, W.-H. Yu, Y. Shimizu, K.-Q. Zhao, *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 499–506.
- [10] T. L. Tisch, T. J. Lynch, R. Dominguez, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 265–273.
- [11] E. V. Dehmlow, T. Kelle, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2021–2031.
- [12] B. Gómez-Lor, Ó. de Frutos, P. A. Ceballos, G. Thierry, A. M. Echavarren, *European J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2107–2114.
- [13] A. W. Amick, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3412–3418.
- [14] M. R. Maciejczyk, M. Pietraszkiewicz, K. Górski, *Process for Preparing Derivatives of 1,3,5-Triarylbenzene and Truxene*, **2015**.
- [15] H. Terai, H. Takaya, T. Naota, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1705–1708.
- [16] S. S. Elmorsy, A. Pelter, K. Smith, M. B. Hursthouse, D. Ando, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 821–824.
- [17] H. Isla, B. Grimm, E. M. Pérez, M. Rosario Torres, M. Ángeles Herranz, R. Viruela, J. Aragón, E. Ortí, D. M. Guldi, N. Martín, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 498–508.
- [18] L. Sanguinet, J. C. Williams, Z. Yang, R. J. Twieg, G. Mao, K. D. Singer, G. Wiggers, R. G. Petschek, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4259–4269.
- [19] Y. N. Oded, I. Agranat, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 636–638.
- [20] X. Zhang, X. Ji, R. Su, B. L. Weeks, Z. Zhang, S. Deng, *Chempluschem* **2013**, *78*, 703–711.
- [21] G. Zhang, V. Lami, F. Rominger, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 3977–3981.

- [22] J.-Y. Wang, J. Yan, L. Ding, Y. Ma, J. Pei, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1746–1752.
- [23] D. Raksasorn, S. Namuangruk, N. Prachumrak, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 72841–72848.
- [24] J. Pei, J.-L. Wang, X.-Y. Cao, X.-H. Zhou, W.-B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9944–9945.
- [25] Ó. de Frutos, B. Gómez-Lor, T. Granier, M. Á. Monge, E. Gutierrez-Puebla, A. M. Echavarren, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1999**, *38*, 204–207.
- [26] H. Satoh, G. Yamamoto, Y. Mazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 938–943.
- [27] D. K. Frantz, J. J. Walsh, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4782–4785.
- [28] M. Kimura, S. Kuwano, Y. Sawaki, H. Fujikawa, K. Noda, Y. Taga, K. Takagi, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2393–2398.
- [29] M. Ruiz, B. Gómez-Lor, A. Santos, A. M. Echavarren, *European J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 858–866.
- [30] K. Isoda, T. Yasuda, T. Kato, *Chem. - An Asian J.* **2009**, *4*, 1619–1625.
- [31] E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1847–1851.
- [32] M.-T. Kao, J.-H. Chen, Y.-Y. Chu, K.-P. Tseng, C.-H. Hsu, K.-T. Wong, C.-W. Chang, C.-P. Hsu, Y.-H. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1714–1717.
- [33] X.-Y. Cao, W.-B. Zhang, J.-L. Wang, X.-H. Zhou, H. Lu, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12430–12431.
- [34] X.-Y. Cao, X.-H. Liu, X.-H. Zhou, Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Cao, Y.-X. Cui, J. Pei, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6050–6058.
- [35] L. Liu, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3901–3909.
- [36] T.-C. Lin, B.-K. Tsai, T.-Y. Huang, W. Chien, Y.-Y. Liu, M.-H. Li, M.-Y. Tsai, *Dye. Pigment.* **2015**, *120*, 99–111.
- [37] M.-S. Yuan, Q. Fang, Y.-R. Zhang, Q. Wang, *Spectrochim. Acta Part A* **2011**, *79*, 1112–1115.
- [38] H.-W. Wen, P.-C. Yang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 60308–60317.
- [39] X.-Y. Cao, X.-H. Zhou, H. Zi, J. Pei, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8874–8882.
- [40] W.-Y. Lai, Q.-Y. He, Z. Ma, W. Huang, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 286–287.
- [41] X.-Y. Cao, W. Zhang, H. Zi, J. Pei, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4845–4848.
- [42] S. Diring, R. Ziesel, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1203–1208.
- [43] X. Yang, Q. Zheng, C. Tang, D. Cai, S.-C. Chen, Y. Ma, *Dye. Pigment.* **2013**, *99*, 366–373.

- [44] Y. Kim, S. Das, S. Bhattacharya, S. Hong, M. G. Kim, M. Yoon, S. Natarajan, K. Kim, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 16642–16648.
- [45] B. Du, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11493–11505.
- [46] Y. Wu, X. Hao, J. Wu, J. Jin, X. Ba, *Macromolecules* **2010**, *43*, 731–738.
- [47] G. Zhang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 3084–3093.
- [48] L. Zhao, W. Wang, M.-S. Yuan, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *135*, 63–68.
- [49] F. Li, B. Zhao, Y. Chen, Y. Zhang, T. Wang, S. Xue, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *185*, 20–26.
- [50] H. Tsuji, Y. Ota, S. Furukawa, C. Mitsui, Y. Sato, E. Nakamura, *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 34–37.
- [51] M. Pfeffermann, R. Dong, R. Graf, W. Zajaczkowski, T. Gorelik, W. Pisula, A. Narita, K. Müllen, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14525–14532.
- [52] W.-Y. Lai, D. Liu, W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 445–454.
- [53] K. M. Choi, K.-Y. Kim, T.-D. Kim, R. R. Das, B. K. Choi, J. J. Park, J.-M. Kim, K.-S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 6916–6919.
- [54] J. Huang, B. Xu, J.-H. Su, C. H. Chen, H. Tian, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7577–7582.
- [55] Y. Xie, X. Zhang, Y. Xiao, Y. Zhang, F. Zhou, J. Qi, J. Qu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4338–4340.
- [56] X. Zhang, H. Song, J. Xiao, T. Ren, S. Wang, Z. Liu, X. Ba, Y. Wu, *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 505–512.
- [57] C. Tang, X.-D. Liu, F. Liu, X.-L. Wang, H. Xu, R.-L. Liu, Z. Rong, W. Huang, *J. Chem. Res.* **2013**, *37*, 242–247.
- [58] X. Wen, D. Zhang, T. Ren, J. Xiao, Y. Wu, L. Bai, X. Ba, *Dye. Pigment.* **2017**, *137*, 437–444.
- [59] Y.-D. Jiu, C.-F. Liu, J.-Y. Wang, W.-Y. Lai, Y. Jiang, W.-D. Xu, X.-W. Zhang, W. Huang, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 8019–8028.
- [60] X.-F. Duan, J.-L. Wang, J. Pei, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4071–4074.
- [61] Y. Fan, Q. Wen, T.-G. Zhan, Q.-Y. Qi, J.-Q. Xu, X. Zhao, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 5668–5672.
- [62] Q. Zhang, C. Zhang, L. Cao, Z. Wang, B. An, Z. Lin, R. Huang, Z. Zhang, C. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5308–5315.
- [63] W.-Y. Lai, R. Xia, D. C. Bradley, W. Huang, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 8471–8479.
- [64] Y. Jiang, Y. Lu, Y.-X. Cui, Q.-F. Zhou, Y. Ma, J. Pei, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4539–4542.

- [65] J.-M. Koenen, S. Jung, A. Patra, A. Helfer, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 681–686.
- [66] Q.-Q. Chen, F. Liu, Z. Ma, B. Peng, W. Wei, W. Huang, *Synlett* **2007**, 3145–3148.
- [67] X.-Y. Cao, H. Zi, W. Zhang, H. Lu, J. Pei, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3645–3653.
- [68] R. Sharma, R. Maragani, R. Misra, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 882–890.
- [69] R. Misra, R. Sharma, S. M. Mobin, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 6891–6896.
- [70] S. Diring, F. Puntoriero, F. Nastasi, S. Campagna, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6108–6110.
- [71] J.-L. Wang, X.-F. Duan, B. Jiang, L.-B. Gan, J. Pei, C. He, Y.-F. Li, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4400–4410.
- [72] B. Ventura, A. Barbieri, F. Barigelletti, S. Diring, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8333–8346.
- [73] J.-L. Wang, Y.-T. Chan, C. N. Moorefield, J. Pei, D. A. Modarelli, N. C. Romano, G. R. Newkome, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 850–855.
- [74] S. Diring, R. Ziessel, F. Barigelletti, A. Barbieri, B. Ventura, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 9226–9236.
- [75] C. K. M. Chan, C.-H. Tao, K.-F. Li, K. Man-Chung Wong, N. Zhu, K.-W. Cheah, V. W.-W. Yam, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1163–1173.
- [76] C. K. M. Chan, C.-H. Tao, H.-L. Tam, N. Zhu, V. W.-W. Yam, K.-W. Cheah, *Inorg. Chemistry* **2009**, *48*, 2855–2864.
- [77] H. Norouzi-Arasi, A. K. Pal, S. Nag, D. Chartrand, G. S. Hanan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12159–12162.
- [78] K. Amsharov, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2009**, 2691–2693.
- [79] R. Dorel, P. de Mendoza, P. Calleja, S. Pascual, E. González-Cantalapiedra, N. Cabello, A. M. Echavarren, *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3171–3176.
- [80] B. Gómez-Lor, Ó. de Frutos, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **1999**, 2431–2432.
- [81] K. Amsharov, N. Abdurakhmanova, S. Stepanow, S. Rauschenbach, M. Jansen, K. Kern, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 9392–9396.
- [82] A. Mueller, K. Y. Amsharov, *European J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6155–6164.
- [83] D. Baunsgaard, N. Harrit, M. El Balsami, F. Negri, G. Orlandi, J. Frederiksen, R. Wilbrandt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10007–10016.
- [84] T. Ogaki, E. Ohta, Y. Oda, H. Sato, Y. Matsui, M. Kumeda, H. Ikeda, *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 290–296.
- [85] N. H. Tinh, J. Malthe, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *64*, 291–298.
- [86] J. M. Buisine, R. Cayuela, C. Destrade, N. H. Tinh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *144*,

- 137–160.
- [87] C. Destrade, P. Foucher, J. Malthete, N. H. Tinh, *Phys. Lett.* **1982**, *88*, 187–190.
- [88] C. Destrade, H. Gasparoux, A. Babeau, N. H. Tinh, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *67*, 37–48.
- [89] J. Lejay, M. Pesquer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *95*, 31–43.
- [90] J. Lejay, M. Pesquer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *111*, 293–310.
- [91] D. R. Vinayakumara, M. Kumar, P. Sreekanth, R. Philip, S. Kumar, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 26596–26603.
- [92] W.-B. Zhang, W. Jin, X.-H. Zhou, J. Pei, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2907–2914.
- [93] J.-L. Wang, J. Luo, L.-H. Liu, Q.-F. Zhou, Y. Ma, J. Pei, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2281–2284.
- [94] A. L. Kanibolotsky, R. Berridge, P. J. Skabara, I. F. Perepichka, D. C. Bradley, M. Koeberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13695–13702.
- [95] Q.-Q. Chen, F. Liu, Z. Ma, B. Peng, W. Wei, W. Huang, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 178–179.
- [96] Y. Jiang, J.-Y. Wang, Y. Ma, Y.-X. Cui, Q.-F. Zhou, J. Pei, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4287–4290.
- [97] N. A. Montgomery, J.-C. Denis, S. Schumacher, A. Ruseckas, P. J. Skabara, A. L. Kanibolotsky, M. J. Paterson, I. Galbraith, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2913–2919.
- [98] M. M. Oliva, J. Casado, J. T. López Navarrete, R. Berridge, P. J. Skabara, A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4026–4035.
- [99] K. M. Omer, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, I. F. Perepichka, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6612–6619.
- [100] Z. Mohsan, A. L. Kanibolotsky, A. J. Stewart, A. R. Inigo, L. Dennany, P. J. Skabara, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1166–1171.
- [101] M. Wu, Z. Gong, A. J. C. Kuehne, A. L. Kanibolotsky, Y. J. Chen, I. F. Perepichka, A. R. Mackintosh, E. Gu, P. J. Skabara, R. A. Pethrick, et al., *Opt. Express* **2009**, *17*, 16436–16443.
- [102] J.-L. Wang, Z. He, H. Wu, H. Cui, Y. Li, Q. Gong, Y. Cao, J. Pei, *Chem. - An Asian J.* **2010**, *5*, 1455–1465.
- [103] Y. Sun, K. Xiao, Y. Liu, J. Wang, J. Pei, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 818–822.
- [104] S.-C. Yuan, Q. Sun, T. Lei, B. Du, Y.-F. Li, J. Pei, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4165–4172.

-
- [105] J.-L. Wang, J. Yan, Z.-M. Tang, Q. Xiao, Y. Ma, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9952–9962.
- [106] J.-L. Wang, Z.-M. Tang, Q. Xiao, Y. Ma, J. Pei, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 863–866.
- [107] C. R. Belton, A. L. Kanibolotsky, J. Kirkpatrick, C. Orofino, S. E. T. Elmasly, P. N. Stavrinou, P. J. Skabara, D. C. Bradley, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2792–2804.
- [108] Y. Wang, G. Tsiminis, Y. Yang, A. Ruseckas, A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, P. J. Skabara, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1397–1400.
- [109] W. Xu, J. Yi, W.-Y. Lai, L. Zhao, Q. Zhang, W. Hu, X.-W. Zhang, Y. Jiang, L. Liu, W. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4617–4625.
- [110] W. Lai, H. Zhang, T. Lu, X. Li, W. Huang, *Process for Preparation of Truxene-Based Organic Semiconductor Laser Material and Application*, **2017**.
- [111] B. Guzel Turk, A. L. Kanibolotsky, C. Orofino-Pena, N. Laurand, M. D. Dawson, P. J. Skabara, H. V. Demir, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 12018–12025.
- [112] H. Zhou, X. Zhao, T. Huang, R. Lu, H. Zhang, X. Qi, P. Xue, X. Liu, X. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1600–1607.
- [113] X. Zhou, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *Synth. Met.* **2005**, *155*, 615–617.
- [114] Q. Zhang, M. Qi, J. Wang, *J. Chromatogr. A* **2017**, *1525*, 152–160.
- [115] M. Wang, Y. Yang, M. Qi, J. Wang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 44665–44672.
- [116] Q. Lv, S. Feng, L. Jing, Q. Zhang, M. Qi, J. Wang, H. Bai, R. Fu, *J. Chromatogr. A* **2016**, *1454*, 114–119.
- [117] C. Cheng, Y. Jiang, C.-F. Liu, J.-D. Zhang, W.-Y. Lai, W. Huang, *Chem. - An Asian J.* **2016**, *11*, 3589–3597.
- [118] J. Wang, Y. Chen, M. Liang, G. Ge, R. Zhou, Z. Sun, S. Xue, *Dye. Pigment.* **2016**, *125*, 399–406.
- [119] T. Guo, Y. Fang, L. Ying, W. Yang, S. Zhao, J. Peng, Y. Cao, *Star-like Bipolar Small Molecular Luminescent Material Adopting Triindenofluorene Unit as Core, Preparation Method and Application Thereof*, **2017**.
- [120] L. Guan, X. Yin, D. Zhao, C. Wang, Q. An, J. Yu, N. Shrestha, C. R. Grice, R. A. Awni, Y. Yu, et al., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 23319–23327.
- [121] R. Grisorio, R. Iacobellis, A. Listorti, L. De Marco, M. P. Cipolla, M. Manca, A. Rizzo, A. Abate, G. Gigli, G. P. Suranna, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24778–24787.
- [122] C. Huang, W. Fu, C.-Z. Li, Z. Zhang, W. Qiu, M. Shi, P. Heremans, A. K.-Y. Jen, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2528–2531.
-

- [123] Z. Yang, B. Xu, J. He, L. Xue, Q. Guo, H. Xia, W. Tian, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 954–959.
- [124] H.-L. Ni, H. Monobe, P. Hu, B.-Q. Wang, Y. Shimizu, K.-Q. Zhao, *Liq. Cryst.* **2013**, *40*, 411–420.
- [125] H. Monobe, C. Chen, K.-Q. Zhao, P. Hu, Y. Miyake, A. Fujii, M. Ozaki, Y. Shimizu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *545*, 149–155.
- [126] B. Kaur, D. Moghe, A. Dey, D. Kabra, J. Jacob, *J. Lumin.* **2018**, *196*, 511–519.
- [127] C. Yao, Y. Yu, X. Yang, H. Zhang, Z. Huang, X. Xu, G. Zhou, L. Yue, Z. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5783–5794.
- [128] L. Ma, Z. Wu, G. Zhou, F. Yuan, Y. Yu, C. Yao, S. Ning, X. Hou, Y. Li, S. Wang, et al., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7004–7013.
- [129] L. Sánchez, N. Martín, E. González-Cantalapiedra, A. M. Echavarren, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2451–2454.
- [130] W. Wu, G. Zhang, X. Xu, S. Wang, Y. Li, Q. Peng, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1707493.
- [131] K. Lin, B. Xie, Z. Wang, R. Xie, Y. Huang, C. Duan, F. Huang, Y. Cao, *Org. Electron.* **2018**, *52*, 42–50.
- [132] M.-S. Yuan, Q. Fang, Z.-Q. Liu, J.-P. Guo, H.-Y. Chen, W.-T. Yu, G. Xue, D.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7858–7861.
- [133] Y. Hao, M. Liang, Z. Wang, F. Cheng, C. Wang, Z. Sun, S. Xue, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10573–10580.
- [134] G. Ge, P. Dai, Z. Lu, M. Liang, H. Dong, Z. Sun, S. Xue, *Dye. Pigment.* **2016**, *128*, 8–18.
- [135] M. Liang, M. Lu, Q.-L. Wang, W.-Y. Chen, H.-Y. Han, Z. Sun, S. Xue, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1657–1664.
- [136] M.-S. Yuan, Q. Wang, W. Wang, D.-E. Wang, J. Wang, J. Wang, *Analyst* **2014**, *139*, 1541–1549.
- [137] F. Wu, J.-L. Liu, L. T. L. Lee, T. Chen, M. Wang, L.-N. Zhu, *Chinese Chem. Lett.* **2015**, *26*, 955–962.
- [138] G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, Z. Ning, Q. Zhang, *Opt. Spectrosc.* **2012**, *112*, 168–174.
- [139] Y. Hao, M. Liang, Z. Wang, L. Wang, Y. Sun, Z. Sun, S. Xue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15441–15449.
- [140] X. Zong, M. Liang, C. Fan, K. Tang, G. Li, Z. Sun, S. Xue, *J. Phys. Chem. C* **2012**,

-
- 116, 11241–11250.
- [141] P. Dai, H. Dong, M. Liang, H. Cheng, Z. Sun, S. Xue, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 97–104.
- [142] M.-S. Yuan, Z.-Q. Liu, Q. Fang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7915–7922.
- [143] P.-C. Yang, H.-W. Wen, C.-W. Huang, Y.-N. Zhu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87680–87689.
- [144] N. Earmrattana, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, *Dye. Pigment.* **2012**, *93*, 1428–1433.
- [145] P. Sam-ang, D. Raksasorn, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58077–58082.
- [146] W. Huang, E. Smarsly, J. Han, M. Bender, K. Seehafer, I. Wacker, R. R. Schröder, U. H. F. Bunz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3068–3074.
- [147] H.-J. Son, W.-S. Han, J.-Y. Chun, C.-J. Lee, J.-I. Han, J. Ko, S. O. Kang, *Organometallics* **2007**, *26*, 519–526.
- [148] U. Bankwitz, H. Sohn, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, C7–C9.
- [149] S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 9329–9336.
- [150] T. Ureshino, T. Yoshida, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324–14326.
- [151] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11974–11975.
- [152] J. Bergman, N. Eklund, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1445–1450.
- [153] J. Bergman, N. Eklund, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1439–1443.
- [154] P. Manini, M. D’Ischia, M. Milosa, G. Prota, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7002–7008.
- [155] P. Manini, V. Criscuolo, L. Ricciotti, A. Pezzella, M. Barra, A. Cassinese, O. Crescenzi, M. G. Maglione, P. Tassini, C. Minarini, et al., *Chem Plus Chem* **2015**, *80*, 919–927.
- [156] L. Ginnari-Satriani, V. Casagrande, A. Bianco, G. Ortaggi, M. Franceschin, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2513–2516.
- [157] F. Wang, X.-C. Li, W.-Y. Lai, Y. Chen, W. Huang, F. Wudl, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2942–2945.
- [158] T. Bura, N. Leclerc, S. Fall, P. Lévêque, T. Heiser, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6030–6033.
- [159] T. Bura, N. Leclerc, R. Bechara, P. Lévêque, T. Heiser, R. Ziessel, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1118–1124.
-

- [160] L. Wang, Q. Fang, Q. Lu, S. Zhang, Y. Jin, Z. Liu, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4164–4167.
- [161] N. Robertson, S. Parsons, E. J. MacLean, R. A. Coxall, A. R. Mount, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043–2047.
- [162] B. Gómez-Lor, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2993–2996.
- [163] R. A. Valentine, A. Whyte, K. Awaga, N. Robertson, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 657–660.
- [164] N. Toworakajohnkun, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4149–4152.
- [165] L. Rong, Q. Liu, Y. Shi, J. Tang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2155–2157.
- [166] J. Shao, Z. Guan, Y. Yan, C. Jiao, Q.-H. Xu, C. Chi, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 780–790.
- [167] A. E. Sadak, A. C. Gören, Ö. A. Bozdemir, N. Saraçoğlu, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 10512–10516.
- [168] Q. Huaultmé, E. Cece, A. Mirloup, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4953–4958.
- [169] W.-Y. Lai, Q.-Y. He, R. Zhu, Q.-Q. Chen, W. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 265–276.
- [170] B. Zhao, B. Liu, R. Q. Png, K. Zhang, K. A. Lim, J. Luo, J. Shao, P. K. H. Ho, C. Chi, J. Wu, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 435–449.
- [171] G.-L. Feng, W.-Y. Lai, S.-J. Ji, W. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7089–7092.
- [172] W.-Y. Lai, Q.-Y. He, D.-Y. Chen, W. Huang, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 986–987.
- [173] W.-Y. Lai, R. Zhu, Q.-L. Fan, L.-T. Hou, Y. Cao, W. Huang, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3707–3709.
- [174] M. Sang, S. Cao, J. Yi, J. Huang, W.-Y. Lai, W. Huang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 6266–6275.
- [175] B. Gómez-Lor, B. Alonso, A. Omenat, J. L. Serrano, *Chem. Commun.* **2006**, 5012–5014.
- [176] E. M. García-Frutos, B. Gómez-Lor, *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* **2009**, *7417*, 74170J–1–74170J–9.
- [177] J. Luo, B. Zhao, J. Shao, K. A. Lim, S. On Chan, C. Chi, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8327–8334.
- [178] B. Gómez-Lor, G. Hennrich, B. Alonso, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A. M. Echavarren, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 4491–4494.
- [179] E. M. García-Frutos, B. Gómez-Lor, Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 8555–8561.
- [180] G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, R. Caillard, M. F. López, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, et al., *Nature* **2008**, *454*, 865–868.

-
- [181] C. Ruiz, E. M. García-Frutos, D. A. da Silva Filho, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, B. Gómez-Lor, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5470–5477.
- [182] E. M. García-Frutos, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, R. Ramírez, P. de Andrés, A. de Andrés, R. Ramírez, B. Gómez-Lor, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 643–652.
- [183] C. Ruiz, I. Arrechea-Marcos, A. Benito-Hernández, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, R. P. Ortiz, B. Gómez-Lor, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 50–56.
- [184] F. Gallego-Gómez, E. M. García-Frutos, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. A. Díaz-García, B. Gomez-Lor, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 738–745.
- [185] T. Han, I. Bulut, S. Méry, B. Heinrich, P. Lévêque, N. Leclerc, T. Heiser, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10794–10800.
- [186] A. Benito-Hernández, U. K. Pandey, E. Cavero, R. Termine, E. M. García-Frutos, J. L. Serrano, A. Golemme, B. Gómez-Lor, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 117–121.
- [187] Z. Li, S. Liu, Q. Zhang, D. Liu, *Integr. Ferroelectr.* **2013**, *144*, 112–117.
- [188] M. Reig, J. Puigdollers, D. Velasco, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 506–513.
- [189] S. W. Shelton, T. L. Chen, D. E. Barclay, B. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2534–2540.
- [190] G. W. Kim, R. Lampande, D. C. Choe, H. W. Bae, J. H. Kwon, *Thin Solid Films* **2015**, *589*, 105–110.
- [191] C. Kulshreshtha, G. W. Kim, R. Lampande, D. H. Huh, M. Chae, J. H. Kwon, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4077–4082.
- [192] F. Zhang, X. Yang, M. Cheng, J. Li, W. Wang, H. Wang, L. Sun, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 24272–24280.
- [193] L. Calió, C. Momblona, L. Gil-Escrig, S. Kazim, M. Sessolo, Á. Sastre-Santos, H. J. Bolink, S. Ahmad, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *163*, 237–241.
- [194] T. Techajaronjit, S. Namuangruk, N. Prachumrak, V. Promarak, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 56392–56398.
- [195] Q. Ye, J. Chang, J. Shao, C. Chi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13180–13186.
- [196] F. J. Ramos, K. Rakstys, S. Kazim, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, S. Ahmad, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 53426–53432.
- [197] K. Rakstys, A. Abate, M. I. Dar, P. Gao, V. Jankauskas, G. Jacopin, E. Kamarauskas, S. Kazim, S. Ahmad, M. Grätzel, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16172–16178.
- [198] I. Petrikyte, I. Zimmermann, K. Rakstys, M. Daskeviciene, T. Malinauskas, V.
-

- Jankauskas, V. Getautis, M. K. Nazeeruddin, *Nanoscale* **2016**, *8*, 8530–8535.
- [199] P.-Y. Su, L.-B. Huang, J.-M. Liu, Y.-F. Chen, L.-M. Xiao, D.-B. Kuang, M. Mayor, C.-Y. Su, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1913–1918.
- [200] X. Qian, Y.-Z. Zhu, J. Song, X.-P. Gao, J.-Y. Zheng, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6034–6037.
- [201] X. Qian, L. Lu, Y.-Z. Zhu, H.-H. Gao, J.-Y. Zheng, *Dye. Pigment.* **2015**, *113*, 737–742.
- [202] P. Qin, P. Sanghyun, M. I. Dar, K. Rakstys, H. ElBatal, S. A. Al-Muhtaseb, C. Ludwig, M. K. Nazeeruddin, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5550–5559.
- [203] B. Pan, Y.-Z. Zhu, D. Ye, F. Li, Y.-F. Guo, J.-Y. Zheng, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 4133–4141.
- [204] K. Rakstys, S. Paek, P. Gao, P. Gratia, T. Marszalek, G. Grancini, K. T. Cho, K. Genevicius, V. Jankauskas, W. Pisula, et al., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7811–7815.
- [205] P. A. Levermore, R. Xia, W.-Y. Lai, X. H. Wang, W. Huang, D. C. Bradley, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2007**, *40*, 1896–1901.
- [206] R. R. Reghu, D. Volyniuk, N. Kostiv, K. Norvaisa, J. V. Grazulevicius, *Dye. Pigment.* **2016**, *125*, 159–168.
- [207] Z.-L. Zhang, L.-Y. Zou, A.-M. Ren, Y.-F. Liu, J.-K. Feng, C.-C. Sun, *Dye. Pigment.* **2013**, *96*, 349–363.
- [208] K. J. Kim, G. H. Kim, R. Lampande, D. H. Ahn, J. B. Im, J. S. Moon, J. K. Lee, J. Y. Lee, J. Y. Lee, J. H. Kwon, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 1343–1348.
- [209] P. L. dos Santos, J. S. Ward, D. G. Congrave, A. S. Batsanov, J. Eng, J. E. Stacey, T. J. Penfold, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700989.
- [210] T. Zhang, L. Bai, D. Xu, Z. Ding, C. Song, *Preparation of Six-Arm Star-like Organic Luminescent Material*, **2017**.
- [211] G. He, J. Shao, Y. Li, J. Hu, H. Zhu, X. Wang, Q. Guo, C. Chi, A. Xia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 6789–6798.
- [212] L. Ji, Q. Fang, M.-S. Yuan, Z.-Q. Liu, Y.-X. Shen, H.-F. Chen, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5192–5195.
- [213] X.-C. Li, Y. Zhang, C.-Y. Wang, Y. Wan, W.-Y. Lai, H. Pang, W. Huang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2959–2965.
- [214] Y.-F. Xie, S.-Y. Ding, J.-M. Liu, W. Wang, Q.-Y. Zheng, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10066–10069.
- [215] Y. Xu, X. Wu, Y. Chen, H. Hang, H. Tong, L. Wang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 31915–31918.
- [216] Y. Xu, X. Wu, Y. Chen, H. Hang, H. Tong, L. Wang, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4542–4548.

-
- [217] X.-C. Li, C.-Y. Wang, Y. Wan, W.-Y. Lai, L. Zhao, M.-F. Yin, W. Huang, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2748–2751.
- [218] Y. Xu, H. Li, X. Wu, Y. Chen, H. Hang, H. Tong, L. Wang, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 2484–2489.
- [219] W.-Y. Lai, D. Liu, W. Huang, *Sci. China Chem.* **2010**, 53, 2472–2480.
- [220] E. Andrikaityte, J. Simokaitiene, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, V. Jankauskas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, 590, 121–129.
- [221] G. Hu, S. P. Kitney, S. M. Kelly, W. Harrison, B. Lambert, M. O'Neill, *RSC Adv.* **2018**, 8, 8580–8585.
- [222] K.-R. Wang, Y.-Q. Wang, H.-W. An, J.-C. Zhang, X.-L. Li, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19, 2903–2909.
- [223] K.-R. Wang, H.-W. An, D. Han, F. Qian, X.-L. Li, *Chinese Chem. Lett.* **2013**, 24, 467–470.
- [224] M. Franceschin, L. Ginnari-Satriani, A. Alvino, G. Ortaggi, A. Bianco, *European J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 134–141.
- [225] A. Cummaro, I. Fotticchia, M. Franceschin, C. Giancola, L. Petraccone, *Biochimie* **2011**, 93, 1392–1400.
- [226] L. Petraccone, I. Fotticchia, A. Cummaro, B. Pagano, L. Ginnari-Satriani, S. Haider, A. Randazzo, E. Novellino, S. Neidle, C. Giancola, *Biochimie* **2011**, 93, 1318–1327.
- [227] N. V. Dubrovina, H. Jiao, V. I. Tararov, A. Spannenberg, R. Kadyrov, A. Monsees, A. Christiansen, A. Börner, *European J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 3412–3420.
- [228] T. Kojima, S. Furukawa, H. Tsuji, E. Nakamura, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 676–677.
- [229] C. Destrade, N. H. Tinh, L. Mamlok, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 114, 139–150.
- [230] J. Bergman, B. Egestad, *Chem. Scr.* **1986**, 26, 287–292.
- [231] Y. Ito, *Optical Compensator Sheet, Its Manufacture and Liquid Crystal Display with Wide-Viewing-Angles*, **1996**.
- [232] Y. Sato, H. Yuasa, T. Nakamura, S. Komatsu, *Preparation of Polyhydric Phenol Acetates as Intermediates for Discotic Liquid Crystals*, **1998**.
- [233] H. Kaida, T. Satoh, Y. Nishii, K. Hirano, M. Miura, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 1069–1071.
- [234] H. Yuasa, Y. Sato, Y. Kobori, M. Kobayashi, *Preparation of Liquid Crystal Compounds Having Photocurable Group*, **1999**.
- [235] N. H. Tinh, R. Cayuela, C. Destrade, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 122, 141–149.
-

- [236] J. Bergman, B. Egestad, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 763–773.
- [237] R. Cayuela, H. T. Nguyen, C. Destrade, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *177*, 81–91.
- [238] R. E. Hefner, J. D. Earls, *Epoxy Resins Containing Discotic Mesogenic Moieties and 2,3,6,7,10,11-Hexaglycidoxytriphenylene*, **1997**.
- [239] S. Y. Hyun, *Aromatic Compound as Phosphorescent Host or Electron Transport Material for Organic Electroluminescent Device*, **2014**.
- [240] Q. Zou, *Sulfonyl-Containing Compound, Organic Electroluminescence Device Using Sulfonyl-Containing Compound and Preparation Method Thereof*, **2014**.
- [241] G. H. et al Ahn, *Organic Semiconductor Material Using Benzothiophene for Organic Thin Film Transistor*, **2011**.
- [242] F.-W. Yen, C.-M. Teng, *Organic Optoelectronic Material and Use Thereof*, **2016**.
- [243] Q. Xiao, T. Sakurai, T. Fukino, K. Akaike, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18268–18271.
- [244] M. R. Maciejczyk, J. A. G. Williams, N. Robertson, M. Pietraszkiewicz, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 49532–49535.
- [245] M. R. Maciejczyk, S. Zhang, G. J. Hedley, N. Robertson, I. D. W. Samuel, M. Pietraszkiewicz, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1807572.
- [246] N. Suzue, R. Ishii, R. Kamiya, H. Wakabayashi, K. Kobayashi, *Heterocycles* **2009**, *78*, 2467–2475.
- [247] M. T. El-Sayed, L. Wessjohann, A. Porzel, A. Hilgeroth, *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 1077–1083.
- [248] A. Benito-Hernández, M. T. El-Sayed, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, B. Gómez-Lor, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 1748–1755.
- [249] R.-F. Chen, C. Zheng, Q.-L. Fan, W. Huang, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2091–2101.
- [250] T. Matsumoto, K. Tanaka, K. Tanaka, Y. Chujo, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 8697–8707.
- [251] A. Martínez, M. Fernández, J. C. Estévez, R. J. Estévez, L. Castedo, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1353–1362.
- [252] R. B. Wagh, J. M. Nagarkar, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4572–4575.
- [253] A. Zarei, A. R. Hajipour, L. Khazdooz, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6715–6719.
- [254] D. Wu, H. Mei, P. Tan, W. Lu, J. Zhu, W. Wang, J. Huang, J. Li, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4383–4387.
- [255] M. Gocmen, G. Soussan, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 303–309.
- [256] Q. Jiang, D. Duan-Mu, W. Zhong, H. Chen, H. Yan, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 1903–

- 1907.
- [257] M. Kim, J. Y. Lee, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 67–73.
- [258] E. Ullah, J. McNulty, A. Robertson, *European J. Org. Chem.* **2012**, 2127–2131.
- [259] X. Feng, J. Wu, V. Enkelmann, K. Müllen, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1145–1148.
- [260] I. A. Khotina, R. Consonni, N. S. Kushakova, W. Porzio, U. Giovanella, A. I. Kovalev, M. A. Babushkina, A. S. Peregudov, S. Destri, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 4224–4237.
- [261] J. B. Lambert, Y. Zhao, R. W. Emblidge, L. A. Salvador, X. Liu, J.-H. So, E. C. Chelius, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 183–190.
- [262] M. Pietraszkiewicz, M. R. Maciejczyk, K. Górski, *Sposób Wytwarzania Pochodnych 1,3,5-Triarylobenzenu i Truksenu*, **2013**.
- [263] S. Yamaguchi, Y. Itami, K. Tamao, *Organometallics* **1998**, *17*, 4910–4916.
- [264] C. Fave, M. Hissler, T. Karpati, J. Rault-Berthelot, W. Deborde, L. Toupet, L. Nyulaszi, R. Reau, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6058–6063.
- [265] A. M. Christianson, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2017**, *36*, 3013–3015.
- [266] D. Baunsgaard, M. El Balsami, N. Harrit, F. Negri, G. Orlandi, R. Wilbrandt, *Laser Chem.* **1999**, *19*, 349–351.
- [267] W. C. Martin, *J. Res. Natl. Bur. Stand. - A. Phys. Chem.* **1971**, *75A*, 109–111.
- [268] H. Hiratsuka, Y. Tanizaki, T. Hoshi, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1972**, *28*, 2375–2386.
- [269] H. Liu, Y. Gao, J. Cao, T. Li, Y. Wen, Y. Ge, L. Zhang, G. Pan, T. Zhou, B. Yang, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1853–1858.
- [270] A. R. Hajipour, A. Zarei, L. Khazdooz, A. E. Ruoho, *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 2702–2722.
- [271] J.-M. L’Helgoual’ch, A. Seggio, F. Chevallier, M. Yonehara, E. Jeanneau, M. Uchiyama, F. Mongin, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 177–183.
- [272] D. Yue, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1905–1909.
- [273] Y. Xiong, X. Qiao, H. Wu, Q. Huang, Q. Wu, J. Li, X. Gao, H. Li, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1138–1144.
- [274] B. S. Lane, M. A. Brown, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8050–8057.
- [275] M. R. Talipov, M. M. Hossain, A. Boddeda, K. Thakur, R. Rathore, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2961–2968.
- [276] G. K.-M. So, G. Cheng, J. Wang, X. Chang, C.-C. Kwok, H. Zhang, C.-M. Che, *Chem. - An Asian J.* **2017**, *12*, 1490–1498.
- [277] A. Thangthong, N. Prachumrak, S. Namuangruk, S. Jungsuttiwong, T. Keawin, T.

Bibliografia

- Sudyoadsuk, V. Promarak, *European J. Org. Chem.* **2012**, 2012, 5263–5274.
- [278] C. Morice, F. Garrido, A. Mann, J. Suffert, *Synlett* **2002**, 2, 501–503.
- [279] D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6961–6963.
- [280] G. A. Molander, L. N. Cavalcanti, B. Canturk, P. S. Pan, L. E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7364–7369.
- [281] S. Akay, W. Yang, J. Wang, L. Lin, B. Wang, *Chem. Biol. Drug Des.* **2007**, 70, 279–289.
- [282] H. J. Reich, B. Ö. Gudmundsson, D. P. Green, M. J. Bevan, I. L. Reich, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3748–3772.
- [283] T. J. Curphey, *Org. Prep. Proced. Int. New J. Org. Synth.* **1981**, 13, 112–115.
- [284] J. Waser, B. Gaspar, H. Nambu, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11693–11712.
- [285] Y. Yang, N. J. Oldenhuis, S. L. Buchwald, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52, 615–619.

Spis diagramów

Diagram 1: Diagram CIE z zaznaczonymi koordynatami kolorów podstawowych.....	8
Diagram 2: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego truksenu	26
Diagram 3: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego 5, 10, 15–trisilatruksenu	32
Diagram 4: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego 5,10,15–triazatruksenu.....	43
Diagram 5: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego <i>syn</i> -5,10,15–trifosfatruksenu	54
Diagram 6: Zniesienie degeneracji w izomerze <i>anti</i>	55
Diagram 7: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego 5,10,15–trioksatruksenu.....	59
Diagram 8: Teoretyczne poziomy energetyczne niepodstawionego 5,10,15–tritiatruksenu	62
Diagram 9: Poziomy HOMO i LUMO niepodstawionych symetrycznych truksenów	67
Diagram 10: Teoretyczny diagram energetyczny niepodstawionych 5–heterotruksenówi	97
Diagram 11: Teoretyczny diagram energetyczny niepodstawionych 5.10–diheterotruksenów.	115
Diagram 12: Zobrazowanie zmian energii orbitali granicznych wynikających z wprowadzenia atomu azotu.....	120
Diagram 13: Zmiany energii poziomów HOMO i LUMO wynikające z wprowadzenia heteroatomów do niepodstawionego rdzenia truksenowego	121
Diagram 14: Zobrazowanie zmian energii orbitali granicznych wynikających z wprowadzenia atomu tlenu	123

Spis równań

Równanie 1: Wyznaczanie energii poziomów HOMO / LUMO	140
Równanie 2: Zależność umożliwiająca obliczenie wydajności kwantowej fluorescencji.....	140
Równanie 3: Zależność umożliwiająca wyznaczenie stałych radiacyjnych i nieradiacyjnych	140
Równanie 4: Zależności umożliwiające przeliczenie widm emisyjnych na koordynaty CIE 1931	141
Równanie 5: Funkcja Kubelki–Munka.....	141

Spis rysunków

Rysunek 1: Warstwowa budowa OLED.....	10
Rysunek 2: Uproszczony schemat przedstawiający przepływ energii po rekombinacji w emiterach: .	11
Rysunek 3: Struktura truksenu i jego 5,10,15-triheteroanalogów	13
Rysunek 4: Struktura karbonylkowego kompleksu Re(I)	25
Rysunek 5: Synteza fullerenów z odpowiednich prekursorów	25
Rysunek 6: Pozycje 5,10,15-triazatruksenu podatne na atak elektrofilowy	37
Rysunek 7: Etapy powstawania triazafullerenu – C ₅₇ N ₃	43
Rysunek 8: Struktury krystalograficzne pochodnych 5,10,15-triazatruksenu	44
Rysunek 9: Wzrost przewodnictwa pochodnych 5,10,15-triazatruksenu	45
Rysunek 10: Rozkład gęstości elektronowej poziomów HOMO i LUMO oligofluorenowych pochodnych 5,10,15-triazatruksenu	48
Rysunek 11: Struktura kompleksu DNA z pochodną 5,10,15-triazatruksenu	51
Rysunek 12: Struktura krystalograficzna 5,10,15-trioksatruksenu.....	60
Rysunek 13: Struktury badanych 9-heterofluorenowych,.....	68
Rysunek 14: Mono i diheterotrukseny jako hybrydy symetrycznych układów	69
Rysunek 15: Rozkład gęstości elektronowej poziomu LUMO w cząsteczce 183.....	74
Rysunek 16: Struktura anionu 250 i możliwe ścieżki podejścia czynnika alkilującego	88
Rysunek 17: Koncepcja struktury układów donorowo-akceptorowych	94
Rysunek 18: Elementy symetrii truksenu i 5-oksatruksenu.....	97
Rysunek 19: Orbitale HOMO i LUMO niepodstawionych CCC, NCC i OCC	98
Rysunek 20: Orbitale HOMO i LUMO niepodstawionych SCC, (OS)CC i (O ₂ S)CC.....	99
Rysunek 21: Sprzężenie π*-σ* obecne w obrębie orbitalu LUMO	100
Rysunek 22: Struktura krystalograficzna CCC	104
Rysunek 23: Struktura krystalograficzna NCC	104
Rysunek 24: Struktura krystalograficzna OCC	105
Rysunek 25: Struktura krystalograficzna SCC.....	105
Rysunek 26: Struktura krystalograficzna (OS)CC	108
Rysunek 27: Struktura krystalograficzna (O ₂ S)CC.....	108
Rysunek 28: Orbitale HOMO i LUMO niepodstawionych NNC, OOC i SSC.....	116
Rysunek 29: Struktura krystalograficzna NNC.....	117
Rysunek 30: Struktura krystalograficzna OOC.....	118
Rysunek 31: Struktura krystalograficzna SSC	118
Rysunek 32: Zmiany symetrii molekuly wynikające z obecności heteroatomów.....	120
Rysunek 33: Porównanie wysokopolowej części widm ¹ H NMR truksenów NCC, NNC i NNN w CD ₂ Cl ₂	126

Spis schematów

Schemat 1: Struktura pierwszych emiterów TADF.....	12
Schemat 2: Struktury przykładowych emiterów TADF	12
Schemat 3: Pierwsza synteza truksenu	14
Schemat 4: Mechanizm tworzenia truksenu z indan-1-onu.....	14
Schemat 5: Trimeryzacja 12 w obecności chlorowodoru pirydyny	15
Schemat 6: Trimeryzacja indan-1-onu katalizowana kompleksem rodu(III)	17
Schemat 7: Cyklotrimeryzacja w obecności SiCl ₄ /EtOH.....	17
Schemat 8: Synteza trukseno-5,10,15-trionu	18
Schemat 9: Potrójne litowanie truksenu w pozycjach 5, 10 i 15	18
Schemat 10: Izomeryzacja 5, 10, 15 trójpodstawionych truksenów	19
Schemat 11: Synteza cykloalkanospirotruksenów	19
Schemat 12: Synteza fluorenospirotruksenu	20
Schemat 13: Synteza heksaarylotruksenu	21
Schemat 14: Substytucja elektrofilowa w pozycjach 2, 7, 12 truksenu	21
Schemat 15: Bromowanie truksenu.....	22
Schemat 16: Jodowanie truksenu	23
Schemat 17: Podjednostki strukturalne: 43 – COF, 44 – MOF.....	24
Schemat 18: Ciekłokrystaliczne trukseny wykazujące nieliniowe właściwości optyczne	27
Schemat 19: Oligoaryłowe pochodne truksenu.....	28
Schemat 20: Przykłady truksenów o właściwościach donorowych	29
Schemat 21: Przykłady truksenów o właściwościach akceptorowych.....	29
Schemat 22: Sensor jonów fluorkowych.....	30
Schemat 23: Główne metody tworzenia pierścieni silolowych.....	31
Schemat 24: Synteza alkilowej pochodnej 5,10,15-trisilatruksenu.....	31
Schemat 25: Metody syntezy metylowej pochodnej 5,10,15-triazatruksenu.....	33
Schemat 26: Produkty oksydacyjnej cyklotrimeryzacji pochodnych hydroksyindoli w obecności nadsiarczanów.....	34
Schemat 27: Kondensacja 2-oksoindolu	35
Schemat 28: Kondensacja 2-oksoindoli	35
Schemat 29: Krzyżowa kondensacja 2-oksoindoli.....	35
Schemat 30: Kondensacja indoli w obecności bromu	36
Schemat 31: Produkty kondensacji w obecności NBS.....	37
Schemat 32: Reakcja 5,10,15-triazatruksenu z alkoholem w obecności mocnego kwasu.....	38
Schemat 33: Synteza triformylowej pochodnej 5,10,15-triazatruksenu i jej reaktywność	38
Schemat 34: Bromowanie 5,10,15-triazatruksenu.....	39
Schemat 35: Pochodne 5,10,15-triazatruksenu uzyskane w wyniku reakcji Suzuki	40
Schemat 36: Pochodne 5,10,15-triazatruksenu uzyskane w wyniku reakcji Sonogashiry lub Stille'a .	40

Spis schematów

Schemat 37: N-alkilowanie 5,10,15-triazatruksenu.....	41
Schemat 38: Debenzylowanie pochodnych 5,10,15-triazatruksenu	41
Schemat 39: Synteza cyklofanu i stabilnego kationorodnika.....	42
Schemat 40: Synteza rozbudowanych π -elektronowo 5,10,15-triazatruksenów	42
Schemat 41: Pochodne 5,10,15-triazatruksenu wykazujące przewodnictwo dziurowe.....	46
Schemat 42: Tri(oligoheterofluorenowe) pochodne 5,10,15-triazatruksenu	47
Schemat 43: Triazynowe układy donorowo-akceptorowe.....	49
Schemat 44: Układy donorowo-akceptorowe.....	49
Schemat 45: Izomeryczne układy donorowo-akceptorowe	50
Schemat 46: Synteza dibenzo[b,d]fosfolu i teoretyczna droga syntezy pochodnej 5,10,15-trifosfatruksenu	52
Schemat 47: Stereoizomery 5,10,15-trifosfatruksenu.....	53
Schemat 48: Synteza pochodnych 5,10,15-trifosfatruksenu.....	53
Schemat 49: Synteza estrowych pochodnych 5,10,15-trioksatruksenu	56
Schemat 50: Synteza 5,10,15-trioksatruksenu i jego metylo pochodnych	56
Schemat 51: Struktura monomerów zawierających podjednostkę 5,10,15-trioksatruksenową.....	57
Schemat 52: Synteza heksaacetylooksy-5,10,15-trioksatruksenu.....	57
Schemat 53: Cyklizacja 1,3,5-triaryloksybenzenów.....	58
Schemat 54: Wewnątrzcząsteczkowa aromatyczna substytucja nukleofilowa	58
Schemat 55: Fotopolimeryzacyjne monomery	60
Schemat 56: Synteza estrowych pochodnych 5,10,15-tritiatruksenu	61
Schemat 57: Produkty kondensacji benzo[b]tiofen-3-onu.....	61
Schemat 58: Pochodne 5,10,15-tritiatruksenu wykazujące ambipolarne przewodnictwo.....	63
Schemat 59: Synteza etylowej pochodnej 5-tiatruksenu	64
Schemat 60: Synteza pochodnych 5-tiatruksenu.....	65
Schemat 61: Synteza 5,10-ditiatruksen-15-onu.....	66
Schemat 62: Synteza 5,10-diazatruksen-15-onów	66
Schemat 63: Retrosynteza 10,10,15,15-tetraetylo-5-oksatruksenu OCC	70
Schemat 64: Reakcja benzo[b]fur-2-ylolitu z ketonem 9.....	72
Schemat 65: Synteza trimeru 183.....	73
Schemat 66: Cyklizacje trimeru 183	74
Schemat 67: Etylowanie 5-oksatruksenu.....	74
Schemat 68: Reaktywność 5-oksatruksenu.....	75
Schemat 69: Synteza trimeru 200.....	76
Schemat 70: Synteza 10,10,15,15-tetraetylo-5-tiatruksenu SCC.....	77
Schemat 71: Reaktywność 5-tiatruksenu.....	77
Schemat 72: Synteza 2-jodo-N-etyloindolu	78
Schemat 73: Synteza NCC z zastosowaniem fotocyklizacji	78
Schemat 74: Literaturowa synteza 161.....	79

Schemat 75: Tworzenie eteru siliowego 211	80
Schemat 76: Mechanizm cyklotrimeryzacji 210 w obecności tetraetoksyilanu	81
Schemat 77: Synteza azydku 219	81
Schemat 78: Insercja nitrenu prowadząca do wytworzenia pochodnej karbazolu 222	82
Schemat 79: Synteza 5,10,10,15,15-pentaetylo-5-azatruksenu NCC	82
Schemat 80: Retrosynteza 15,15-dietylo-5,10-dioksatruksenu OOC	83
Schemat 81: Reakcja związku litoorganicznego 184 z benzo[b]furan-3-onem 141a	84
Schemat 82: Synteza biarylu 231	84
Schemat 83: Synteza trimeru 226	85
Schemat 84: Synteza 15,15-dietylo-5,10-dioksatruksenu OCC	85
Schemat 85: Synteza dimeru 239	86
Schemat 86: Nieudana próba syntezy alkoholu 242	86
Schemat 87: Synteza trimeru 246	87
Schemat 88: Jonizacja trimeru 246	87
Schemat 89: Alkilowanie bromopochodnej 245	88
Schemat 90: Sprzęganie 251 z kwasem borowym 238	89
Schemat 91: Synteza 15,15-dietylo-5,10-diatruksenu SSC	89
Schemat 92: Synteza pochodnej karbazolu 256	90
Schemat 93: Próba synteza 5,10,15,15-tetraetylo-5,10-diazatruksenu NNC	91
Schemat 94: Synteza 5,10,15,15-tetraetylo-5,10-diazatruksenu NNC	91
Schemat 95: Synteza 5,5,10,10,15,15-tetraetylotruksenu CCC	92
Schemat 96: Synteza 5,10,15-trietylo-5,10,15-triazatruksenu NNN	92
Schemat 97: Cyklotrimeryzacja 152	93
Schemat 98: Synteza 5,10,15-triatruksenu SSS	93
Schemat 99: Synteza układów donorowo-akceptorowych 267 i 268	95
Schemat 100: Synteza boropochodnej 269	95
Schemat 101: Synteza układów donorowo-akceptorowych 273 i 274	96
Schemat 102: Synteza układu donorowo-akceptorowego 276	96

Spis tabel

Tabela 1: Warunki i wydajności cyklotrimeryzacji indan-1-onów	16
Tabela 2: Optymalizacja syntezy ketonu 9.....	71
Tabela 3: Optymalizacja syntezy 161.....	79
Tabela 4: Właściwości spektroskopowe 5–heterotruksenów w roztworze	100
Tabela 5: Właściwości spektroskopowe 5–heterotruksenów w ciele stałym	106
Tabela 6: Właściwości termiczne 5–heterotruksenów	109
Tabela 7: Właściwości elektrochemiczne 5–heterotruksenów	112
Tabela 8: Właściwości spektroskopowe 5,10–diheterotruksenów w roztworze	116
Tabela 9: Właściwości spektroskopowe 5,10–diheterotruksenów w ciele stałym	117
Tabela 10: Dane teoretyczne dotyczące niepodstawionych truksenów w próżni.....	122
Tabela 11: Właściwości spektroskopowe truksenów w roztworze i ciele stałym	124
Tabela 12. Graniczne orbitale nie zetylowanych układów donorowo–akceptorowych w próżni	131
Tabela 13: Właściwości solwatochromowe układów donorowo-akceptorowych.....	136

Spis wykresów

Wykres 1: Widma absorpcyjne, fluorescencyjne i fosforescencyjne 5-heterotruksenów.	101
Wykres 2: Widma absorpcyjne i fluorescencyjne 5-heterotruksenów w ciele stałym	103
Wykres 3: Skaningowa kalorymetria różnicowa 5-heterotruksenów	111
Wykres 4: Woltamperogramy cykliczne CCC, NCC i OCC.....	113
Wykres 5: Woltamperogramy cykliczne SCC, (OS)CC i (O ₂ S)CC	114
Wykres 6: Widma absorpcyjne, fluorescencyjne i fosforescencyjne 5,10-diheterotruksenów	119
Wykres 7: Widma absorpcyjne, fluorescencyjne i fosforescencyjne azatruksenów	125
Wykres 8: Widma absorpcyjne, fluorescencyjne i fosforescencyjne oksatruksenów	127
Wykres 9: Widma absorpcyjne, fluorescencyjne i fosforescencyjne tiatruksenów	129
Wykres 10: Spektroskopia układów 267 i 268.....	130
Wykres 11: Spektroskopia układów 273 i 274.....	133
Wykres 12: Spektroskopia układu 276.....	134
Wykres 13: Funkcje dopasowania koloru	141



B. 520/20

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.520/20



80000000341468