

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii



mgr Klaudia Karolina Chuchracka

CHIRALNE UKŁADY ACYKLICZNE I MAKROCYKLICZNE JAKO TEKTONY,
EMITERY ŚWIATŁA I SONDY CHROMOFOROWE

CHIRAL ACYCLIC AND MACROCYCLIC SYSTEMS AS TECTONS, LIGHT EMITTERS AND
CHROMOPHORIC PROBES

ROZPRAWA

przedstawiona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne

Wydziału Chemii UAM

celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

promotor: prof. UAM dr hab. Paweł Skowronek

POZNAŃ 2025

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi,
Panu prof. dr hab. Pawłowi Skowronkowi za owocną
współpracę, okazaną pomoc, wsparcie i cierpliwość.

Serdecznie dziękuję kierownikowi Zakładu Stereochemii
Organicznej, **Panu prof. dr hab. Marcinowi Kwitowi** za
duże wsparcie oraz inspirujące konsultacje.

Niezmiernie dziękuję **Pani mgr Bożenie Wyrzykiewicz**
za życzliwość, wsparcie i zaangażowanie w
wykonywane analizy.

Pragnę podziękować wszystkim **Pracownikom Zakładu
Stereochemii Organicznej** za dobre rady oraz chęć
pomocy w trudnościach podczas czterech wspólnie
spędzonych lat.

Dziękuję również **Panu dr Jackowi Rutkowskiemu** za
wieloletnią przyjaźń, wprowadzenie mnie w dziedzinę
chemii organicznej oraz poczucie humoru potrafiące
naprawić zły dzień.

Dziękuję moim **Rodzicom, bratu** oraz **babci** za okazaną
miłość i wsparcie w dążeniu do celu.

Spis treści

1. Wykaz publikacji	6
2. Wystąpienia konferencyjne	7
3. Streszczenie	8
4. Abstract	9
5. Wykaz stosowanych skrótów	10
6. Hipoteza i cel badań	11
Wstęp literaturowy	
7. Związki makrocycliczne	13
8. Chiralne makrocykle oparte o DACH	55
9. Chiralność, dichroizm kołowy i luminescencja spolaryzowana kołowo	64
9.1. Chiralność i dichroizm kołowy	64
9.2. Luminescencja spolaryzowana kołowo	67
10. Iminy acykliczne jako sondy chromoforowe	69
Dyskusja wyników	
11. Makrocykle oparte o pochodne aldehydu tereftalowego i DACH	72
11.1. Synteza pochodnych aldehydu tereftalowego	72
11.2. Synteza i struktura makrocykli	75
11.3. Analiza widm UV i CD	101
12. Iminy acykliczne oparte o pochodne aldehydu tereftalowego i proste, chiralne monoaminy.....	106
12.1. Synteza chiralnych imin acyklicznych	106
12.2. Analiza widm UV i ECD	114
12.3. Sondy chromoforowe	119
13. Luminescencja spolaryzowana kołowo	120
14. Podsumowanie i główne osiągnięcia pracy	121
Część eksperymentalna	
15. Opis procedur syntetycznych	123
15.1. Synteza dialdehydu 201.....	124
15.2. Synteza dialdehydu 202.....	127
15.3. Synteza dialdehydu 203.....	131
15.4. Synteza dialdehydu 204.....	135
15.5. Synteza dialdehydu 205.....	138
15.6. Synteza dialdehydu 206.....	142

15.7. Synteza makrocykla 208	146
15.8. Synteza makrocykla 209	150
15.9. Synteza makrocykla 210	154
15.10. Synteza makrocykla 211	158
15.11. Synteza makrocykla 212	162
15.12. Synteza makrocykla 213	166
15.13. Synteza makrocykla 215	170
15.14. Synteza makrocykla 216	174
15.15. Synteza makrocykla 217	178
15.16. Synteza makrocykla 218	182
15.17. Synteza makrocykla 219	186
15.18. Synteza makrocykla 220	190
15.19. Synteza diiminy 221.....	194
15.20. Synteza diiminy 222.....	198
15.21. Synteza diiminy 223.....	202
15.22. Synteza diiminy 224.....	206
15.23. Synteza diiminy 225.....	210
15.24. Synteza diiminy 226.....	214
15.25. Synteza diiminy 227.....	218
15.26. Synteza diiminy 228.....	222
15.27. Synteza diiminy 229.....	226
15.28. Synteza diiminy 230.....	230
15.29. Synteza diiminy 231.....	234
15.30. Synteza diiminy 232.....	238
15.31. Synteza diiminy 233.....	242
15.32. Synteza diiminy 234.....	246
15.33. Synteza diiminy 235.....	250
15.34. Synteza diiminy 236.....	254
15.35. Synteza diiminy 237.....	258
15.36. Synteza diiminy 238.....	262
15.37. Synteza diiminy 239.....	266
15.38. Synteza diiminy 240.....	270
15.39. Synteza diiminy 241.....	274
15.40. Synteza diiminy 242.....	278

15.41. Synteza diiminy 243.....	282
15.42. Synteza diiminy 244.....	286
15.42. Synteza diiminy 245.....	290
15.43. Synteza diiminy 246.....	294
15.44. Synteza diiminy 247.....	298
15.45. Synteza diiminy 248.....	302
15.46. Synteza diiminy 249.....	306
15.47. Synteza diiminy 250.....	310
15.48. Synteza diiminy 251.....	314
15.49. Synteza diiminy 252.....	318
15.50. Synteza diiminy 253.....	322
15. Bibliografia.....	326

1. Wykaz publikacji

1. K. Chuchracka, R. Frański, M. Frańska
„HPLC/ESI-MS identification of diastereomers of Impurity E–Degradation products of cefaclor”
J. Pharm. Biomed. Anal. **2020**, *190*, 113533.
2. M. J. Ahmed, A. A. Mahmood, A. M. Salih, D. N. H. Saeed, A. D. Latif, K. Chuchracka, R. R. Abdulrahman
„Chemotherapy-Induced Cardiotoxicity: Comprehensive Review of Mechanisms, Diagnosis, and Management”
AJPRD **2025**, *13*(3), 59–67.
3. K. Chuchracka, A. Czapik, M. Kwit, P. Skowronek
„Point-to-axis optical activity induction in extended, sterically congested chromophoric systems”
Eur. J. Org. Chem. **2025**, e202500461.

2. Wystąpienia konferencyjne

1. *XV Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne*, Wrocław, Polska, 30.11.-1.12.2019 r., wystąpienie ustne.
2. *Knowledge – Key to Success, IV edition*, Toruń, Polska, 18.01.2020 r., wystąpienie ustne.
3. *Science and Young Researchers, IV edition*, online, Polska, 06.06.2020 r., prezentacja.
4. *1st Scientific Summer School*, online, Polska, 08.08.2020 r., prezentacja.
5. *Understand the Science, IV edition*, online, Polska, 26.09.2020 r., prezentacja.
6. *XVI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne*, online, Polska, 05-06.12.2020 r., wystąpienie ustne.
7. *Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój*, online, Polska, 22.03.2021 r., wystąpienie ustne.
8. *XVII Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne*, online, Polska, 15-16.12.2021 r., wystąpienie ustne.
9. *Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój*, online, Polska, 26.11.2021 r., wystąpienie ustne.
10. *65. Zjazd PTChem*, Toruń, Polska, 18-22.09.2023 r., wystąpienie ustne.
11. *17th International Seminar on Inclusion Compounds and Porous Materials*, Poznań, Polska, 2-6.09.2024 r., plakat.
12. *XVIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie*, Toruń, Polska, 26-27.06.2025 r., wystąpienie ustne.

3. Streszczenie

W ostatnich latach pojawiły się w użyciu ekrany OLED, w których za emisję światła odpowiedzialne są cząsteczki organiczne. Jednakże obecnie stosowane materiały emitujące światło mają kilka wad. Należą do nich ograniczona trwałość oraz nie w pełni wykorzystane właściwości spektroskopowe. Jedną z dróg mogących prowadzić do polepszenia użytkowych właściwości paneli OLED jest użycie materiałów generujących światło spolaryzowane kołowo (CPL). Cząsteczki organiczne zdolne do emisji CPL stanowią obecnie intensywnie eksploatowany obszar badań. W większości są to cząsteczki acykliczne, ale pojawia się coraz więcej badań nad wykorzystaniem związków makrocyclicznych. W Zakładzie Stereochemii Organicznej naukowcy zajmują się syntezą chiralnych makrocycli od wielu lat. Wiele z nich opiera się o pochodne aldehydu tereftalowego oraz (*R,R*)-1,2-diaminocykloheksan (DACH).

W przedstawionych w tej pracy badaniach pochodne aldehydu tereftalowego stanowią źródło fluorescencji. Substratem do otrzymania tychże pochodnych jest 2,5-dibromotereftaldehyd. Atomy 2 i 5 w pierścieniu aromatycznym zostały podstawione grupami chromoforowymi: trifenyloaminową oraz fenylokarbazolową w reakcji sprzęgania Suzuki. Każda z tych grup została przyłączona na trzy sposoby, w celu urozmaicenia właściwości optycznych końcowych produktów. Wszystkie sześć pochodnych tworzy w reakcji z DACH (zarówno o konfiguracji absolutnej *R,R* jak i *S,S*) układ makrocycla zbudowanego z trzech cząsteczek aldehydu i trzech cząsteczek aminy.

W celu lepszego zrozumienia właściwości chiralnooptycznych i fluorescencyjnych makrocycli, oprócz dwunastu trianglimin przygotowano również serię acyklicznych imin, opartych o te same pochodne aldehydu tereftalowego oraz proste, chiralne monoaminy. Po otrzymaniu i zbadaniu kilku związków modelowych dla dwóch przykładów wykonano dokładniejsze badania nad wykorzystaniem tych pochodnych, jako sond chromoforowych.

4. Abstract

In recent years there appeared OLED screens, in which light emission comes from organic molecules. However currently used light-emitting materials have some disadvantages. These are limited durability and non-completely used spectroscopic properties. One way to improve useful features of OLED panels is using materials that can emit circularly polarized light (CPL). Organic molecules, which are able to emit CPL, are currently intensively exploited. Most of them are acyclic molecules, but there show up more experiments with use of macrocyclic compounds. Scientists from Organic Stereochemistry Group work on synthesis of chiral macrocycles for many years. Most of these are based on terephthaldehyde derivatives and (*R,R*)-1,2-diaminocyclohexane (DACH).

In research presented in this thesis, terephthaldehyde derivatives are source of fluorescence. All of these were obtained from 2,5-bromoterephthaldehyde. Atoms 2 and 5 in aromatic rings were substituted with chromophore groups: triphenylamine and phenylcarbazol in Suzuki coupling. Both of the groups were joined in three ways, in order to diversify optical properties of final products. All of the six derivatives react with DACH (both with absolute configurations *R,R* and *S,S*) to give macrocycles from three molecules of dialdehyde and three molecules of diamine.

In order to better understand chiroptical and fluorescent properties of the macrocycles, apart from twelve macrocycles, there was prepared series of acyclic imines, based on the same terephthaldehyde derivatives and simple, chiral monoamines. After obtaining and examining several model compounds, two of them were more precisely examined, to claim whether they can be applied as chromophoric probes.

5. Wykaz stosowanych skrótów

- Bn – benzyl
- nBu – n-butyl
- tBu – *tert*-butyl
- Carb – karbazol
- CPL – luminescencja spolaryzowana kołowo
- Cy – cykloheksyl
- CyH – cykloheksan
- *R,R*-DACH – (*1R, 2R*)-trans-1,2-diaminocykloheksan
- *S,S*-DACH – (*1S, 2S*)-trans-1,2-diaminocykloheksan
- CD – dichroizm kołowy
- DCE – 1,2-dichloroetan
- DCM – dichlorometan
- DMF – dimetyloformamid
- ECD – elektronowy dichroizm kołowy
- Et – etyl
- nHex – n-heksyl
- IR – spektroskopia w podczerwieni
- MALDI – jonizacja przez desorpcję laserem przy udziale matrycy
- Me – metyl
- MeCN/MCN – acetonitryl
- MS – spektrometria mas
- *m/z* – stosunek masy do ładunku
- NBS – N-bromosukcynoimid
- NMR – magnetyczny rezonans jądrowy
- Ph – fenyl
- iPr – izopropyl
- TADF – opóźniona fluorescencja aktywowana termicznie
- THF – tetrahydrofuran
- TLC – chromatografia cienkowarstwowa
- TMS – trimetylosilan
- pTol – para-toluil
- TPE – tetrafenyloetylen
- UV – promieniowanie ultrafioletowe
- Vis – promieniowanie w zakresie widzialnym

6. Hipoteza i cel badań

Celem pracy doktorskiej było wykazanie, że modułowe, acykliczne i makrocykliczne cząsteczki chiralne stanowią dogodny do syntezy i modyfikacji chiralne bloki budulcowe (tektony) i emitery światła. Kluczowe było otrzymanie i scharakteryzowanie nieznanych dotąd chiralnych makrocykli opartych o znane, jak i nieznane pochodne aldehydu tereftalowego oraz *R,R*-DACH i *S,S*-DACH, a także acyklicznych imin, z tych samych dialdehydów oraz prostych, chiralnych monoamin.

Wstęp literaturowy

7. Związki makrocykliczne

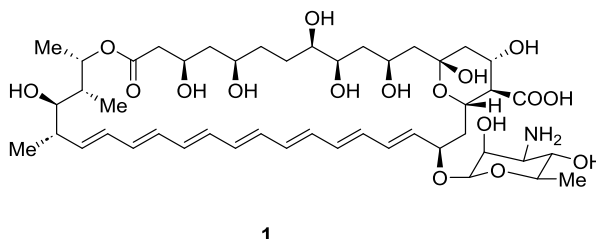
Związki cykliczne typu $(CH_2)_n$ można podzielić na następujące kategorie w zależności od ilości atomów tworzących pierścienie (n = ilość grup CH_2 w pierścieniu):

- małe pierścienie ($n = 3, 4$)
- normalne pierścienie ($n = 5, 6, 7$)
- średnie pierścienie ($n = 8-11$)
- duże pierścienie ($n \geq 12$)

Pierścienie normalne pojawiły się już w początkach chemii organicznej i do dziś stanowią przedmiot wielu badań. W latach 40-tych XX wieku nastąpił rozwój badań nad syntezą średnich i dużych pierścieni. Natomiast w drugiej połowie lat 60-tych zaczęto interesować się chemią makrocykli, czyli pierścieni składających się z dwunastu lub większej liczby atomów. Badania nad związkami makrocyklicznymi były intensywne, ponieważ zauważono, że te cząsteczki mają duże zdolności kompleksujące^[1, 2].

Wiele substancji pochodzenia naturalnego zawiera struktury makrocykliczne. Można wśród nich wymienić:

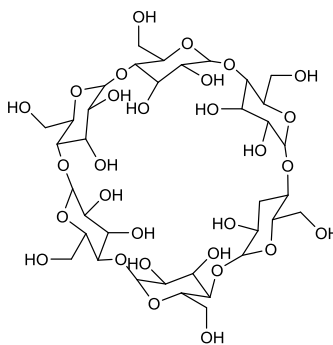
- a) cykliczne antybiotyki; niektóre z nich przejawiają zdolności kompleksujące kationy. Grupa tych związków jest bardzo szeroka, jednym z przykładów jest amfoterycyna B (**1**) (rys. 1).



1

Rysunek 1. Struktura amfoterycyny B.

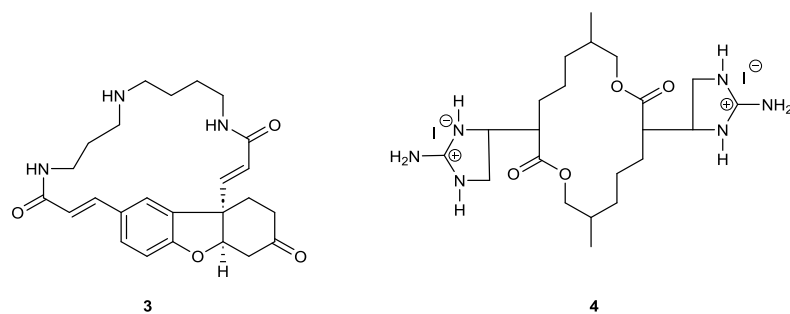
- b) cyklodekstryny; np. β -cyklodekstryna (**2**) jest cyklicznym heksamerem glukozy (rys. 2).



2

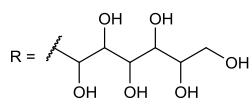
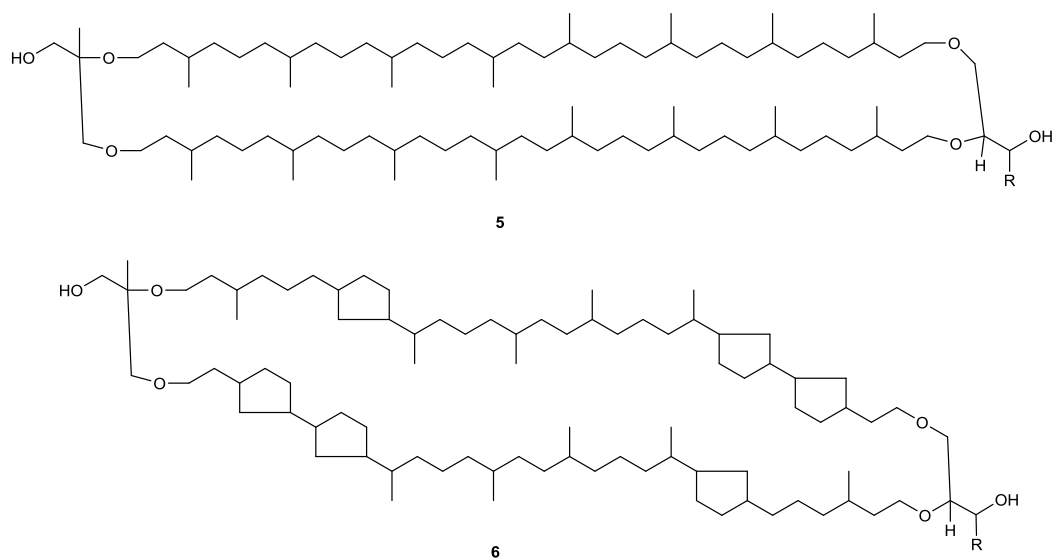
Rysunek 2. Struktura β -cyklodekstryny.

c) cykliczne alkaloidy; na przykład lunaryna (**3**) i chaksyna (**4**) (rys. 3).



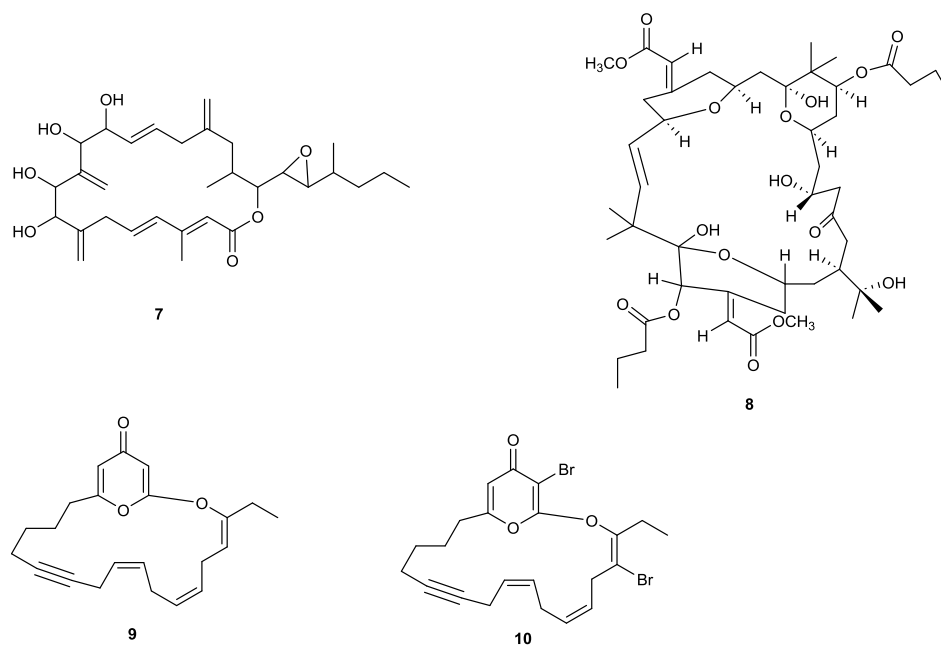
Rysunek 3. Struktura lunaryny (3) i chaksyny (4).

d) bolaamfifile; bardzo duże makrocykle, występujące w membranach lipidowych niektórych bakterii (rys. 4).



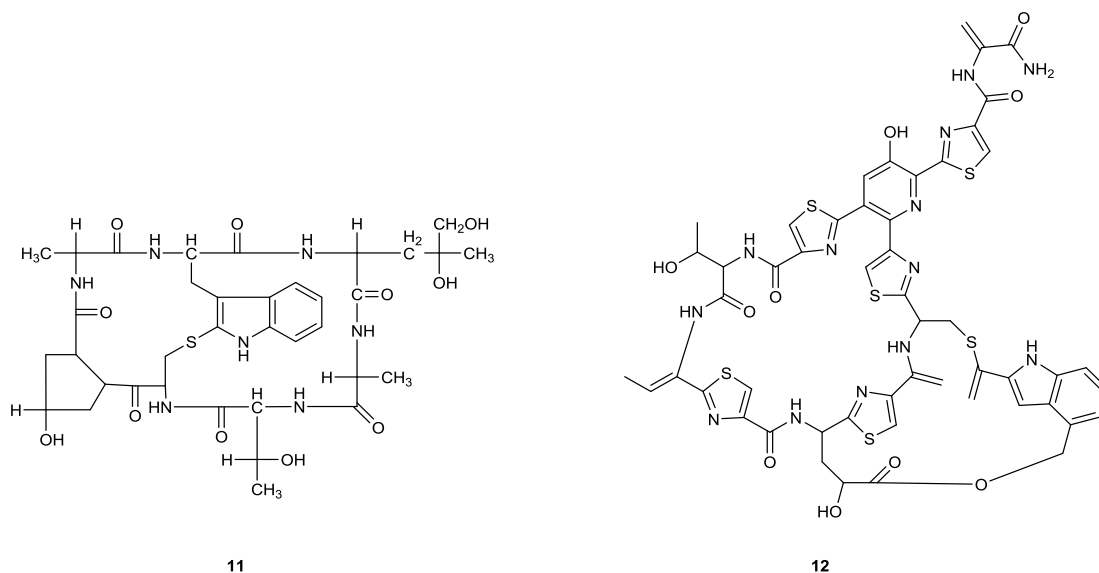
Rysunek 4. Przykładowe struktury bolaamfili 5 i 6.

- e) makrocykle o zróżnicowanych strukturach, występujące w organizmach morskich **7-10** (rys. 5).



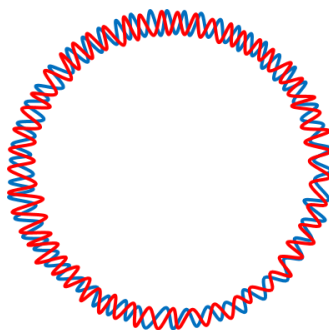
Rysunek 5. Struktury przykładowych makrocykli występujących w organizmach morskich stworzeń.

- f) makrobicykle; struktury peptydowe, na przykład falloidyna (**11**) i nosiheptyd (**12**) (rys. 6).



Rysunek 6. Przykłady makrobicykli.

g) cykliczne DNA; (**13**) (rys. 7) ^[1].



13

Rysunek 7. Schemat cyklicznego DNA.

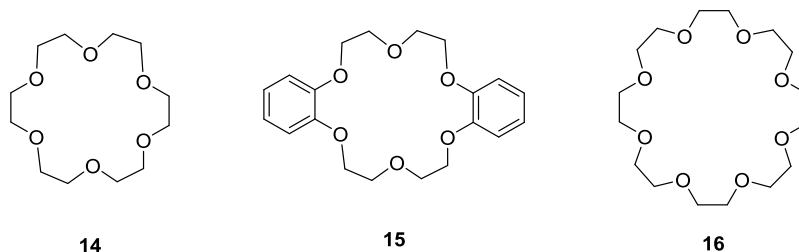
Poza licznymi przykładami występowania w przyrodzie makrocykle są również na szeroką skalę syntezowane w laboratorium. Głównymi metodami ich otrzymywania są:

- a) cyklizacja; polega na połączeniu się dwóch końców długie łańcucha na skutek reakcji chemicznej między grupami końcowymi.
- b) zamknięcie pierścienia; polega na połączeniu się dwóch cząsteczek, jednej długołańcuchowej i jednej prostej.
- c) kondensacja; między identycznymi lub różnymi cząsteczkami ^[1].

Podział ze względu na budowę nie jest jednoznaczny, gdyż makrocykle można podzielić patrząc na sposób łączenia atomów np. aminowe, eterowe, iminowe, imidowe czy też ze względu na elementy struktury, które określają właściwości związku. W tym opracowaniu, rozważając makrocykle ze względu na elementy ich struktury, skupiono się też na właściwościach elektronowych/spektroskopowych tych makrocykli. I tak wśród syntetycznych związków makrocyklicznych możemy wyróżnić:

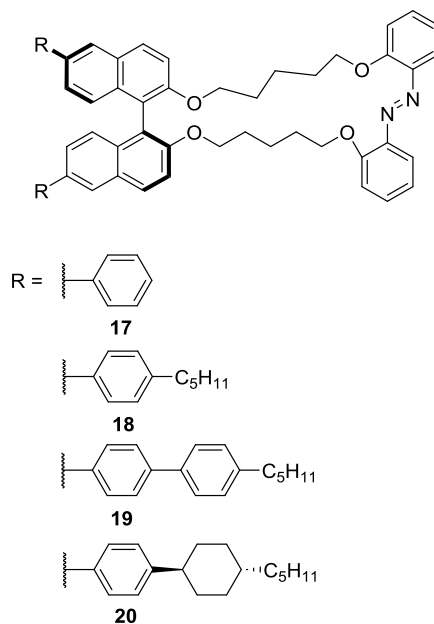
Cykliczne etery

Związki te zawierają w pierścieniu układ eterowy (rys. 8). Najważniejszymi przykładami makrocyclicznych eterów są etery koronowe, wykorzystywane w kompleksowaniu metali, głównie pierwszej grupy. Najbardziej znanym przykładem jest 18-korona-6 (**14**)^[3].



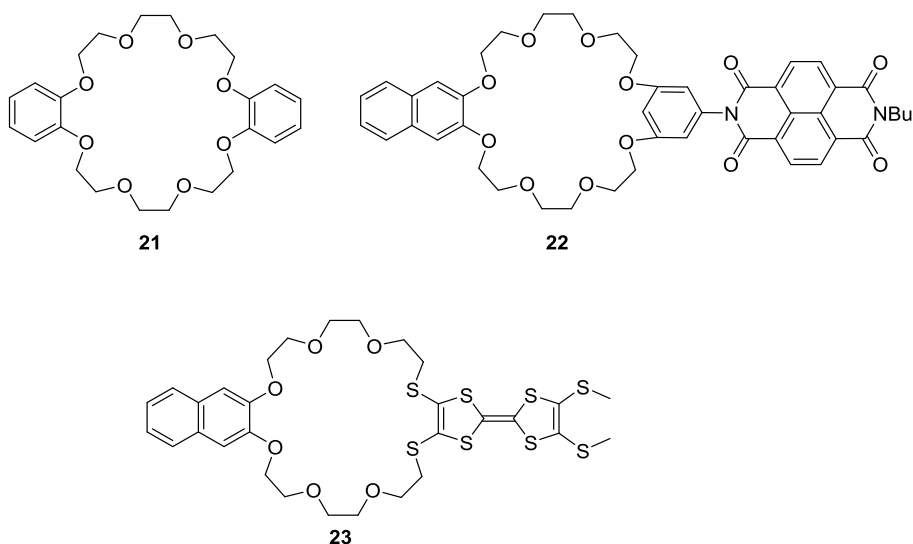
Rysunek 8. Przykładowe etery koronowe.

Bardziej złożonym przykładem makrocycla zawierającego wiązanie eterowe jest makrocycl zbudowany w 2023 roku w oparciu o binaftol. Cykliczny eter został otrzymany w reakcji Williamsona (S_N2), a podstawniki R zostały wprowadzone poprzez sprzęganie Suzuki. Wykorzystując grupy chromoforowe (np. binaftyl, azobenzen) otrzymano fotoprzełączniki (**17-20**) (rys. 9). Związki te zdolne są do fotoizomeryzacji *trans*-do-*cis* grupy azobenzenowej, zarówno w rozpuszczalnikach organicznych, jak i w ciekłych kryształach, przy czym inwersja konfiguracji grupy N=N zachodzi łatwiej dla krótszych podstawników (na rysunku oznaczonych jako R) przy grupie binaftylowej^[4].



Rysunek 9. Chiralne przełączniki, zawierające wiązanie eterowe.

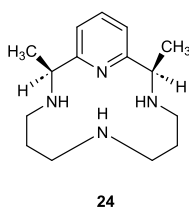
Pochodne eterów koronowych (**20-22**) (rys. 10), syntezowane w reakcji Williamsona, zostały użyte do otrzymywania rotaksanów, wydzielanych chromatograficznie. Zsyntezowano cztery typy tych rotaksanów: donorowo-neutralne, donorowo-akceptorowe, akceptorowo-neutralne oraz neutralno-akceptorowe. Potencjalnie mogą być one stosowane w przełącznikach ^[5].



Rysunek 10. Przykładowe pochodne eterów koronowych.

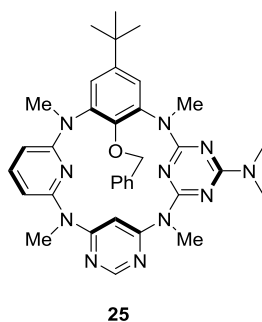
Makrocykle aminowe

Ze względu na obecność zasadowych atomów azotu, związki te mają właściwości kompleksujące jony metali. Przykładem może być otrzymany 1969 roku związek **24**, którego pierścień zawiera cztery atomy azotu, w tym jeden będący częścią układu pirydynowego (rys. 11). Tworzy on kompleksy z kobaltem (III) oraz niklem (II) ^[6].



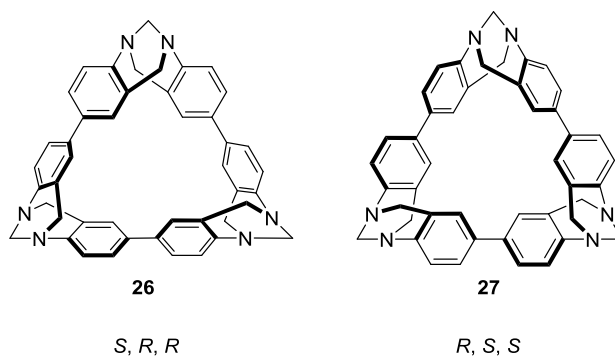
Rysunek 11. Przykład aminowego makrocycła.

Do tej grupy należą też chiralne makrocykle pirydynowe (np. **25**, rys. 12), zdolne do emisji CPL. Zostały one otrzymane w enancjoselektywnej reakcji kondensacji, w obecności octanu palladu(II) i chiralnego ligandu. W zmieniającym się pH związki te działają jak przełączniki chiralnoptyczne ^[7].



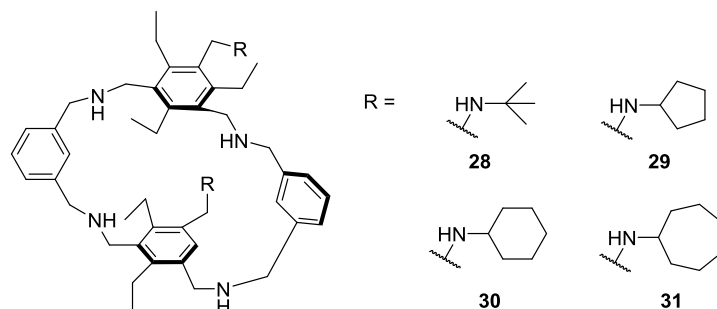
Rysunek 12. Przykład makrocycła pirydynowego.

Ciekawym przykładem makrocycła aminowego jest cykliczna pochodna chiralnej zasady Trögera. W stereoselektywnym sprzęganiu Yamamoto otrzymano enancjomeryczne trójkąty (**26** i **27**) (rys. 13). Po reakcji mieszanina racemiczna została rozdzielona metodą chiralnej HPLC. Oba enancjomery przejawiają trwałą chiralność, dzięki czemu mogą być stosowane w produkcji chiralnych optycznych materiałów i urządzeń. Dla obu cząsteczek otrzymano widma CD, stanowiące lustrzane odbicia^[8].



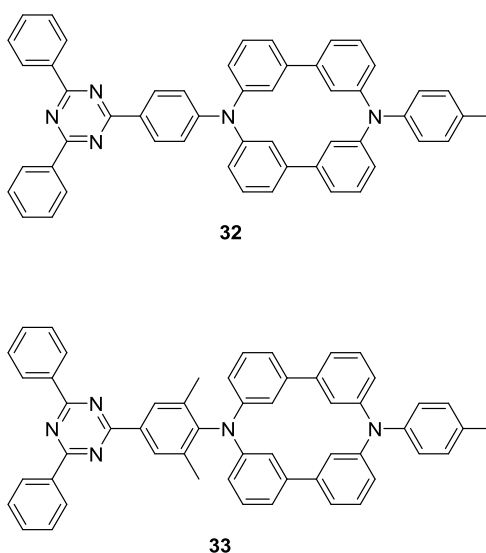
Rysunek 13. Enancjomeryczne makrocycłe aminowe.

Natomiast w wieloetapowych syntezach, wykorzystujących min. wspomaganie mikrofalami, przygotowano cykliczne aminy, który stanowią syntetyczne receptory dla węglowodanów (**28-31**) (rys. 14). Ich działanie polega na oddziaływaniach grupy cykloalkilowej lub tertbutylowej z cząsteczką cukru na zasadzie oddziaływań van der Waalsa. Zdolności do wiązania węglowodanów zostały potwierdzone przy użyciu miareczkowania spektroskopowego ^1H NMR oraz izotermicznego miareczkowania kalorymetrycznego ^[9].



Rysunek 14. Schemat receptora cykloaminowego.

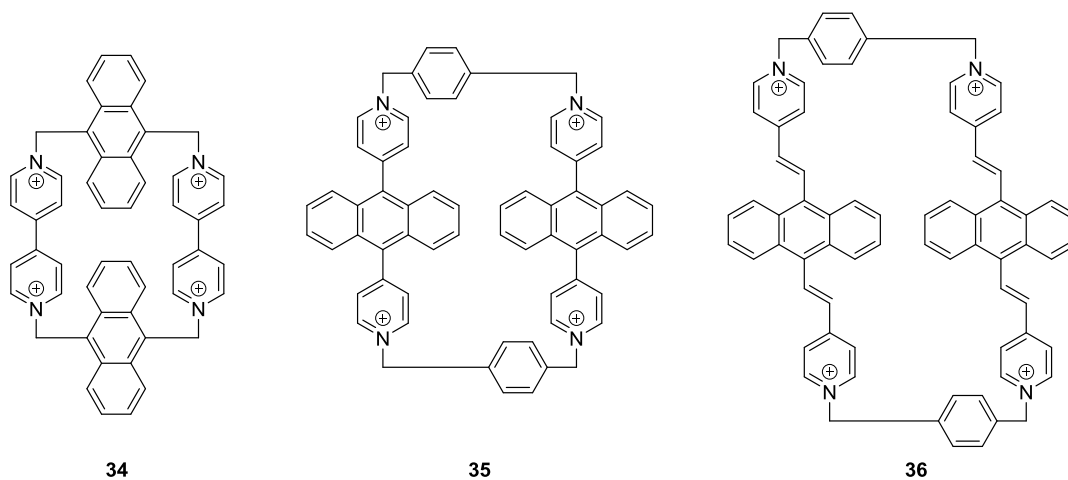
Pochodne trifenyloaminy (**32** i **33**) otrzymane w reakcji Buchwalda-Hartwiga tworzą układy donor- π -akceptor (część trifenyloaminowa stanowi donor, natomiast triazynowa – akceptor), dzięki czemu związki te stanowią emitery opóźnionej termicznie aktywowanej fluorescencji (TADF) (rys. 15). Emitowana fluorescencja ma kolor niebieski. Obecność grup metylowych w związku **33** sprawia, że w wyniku większego odpychania sterycznego układ trifenyloaminowy jest bardziej skrzywiony, co zwiększa zewnętrzną wydajność kwantową fluorescencji związku **33** względem **32** ^[10].



Rysunek 15. Makrocycliczne emitery TADF.

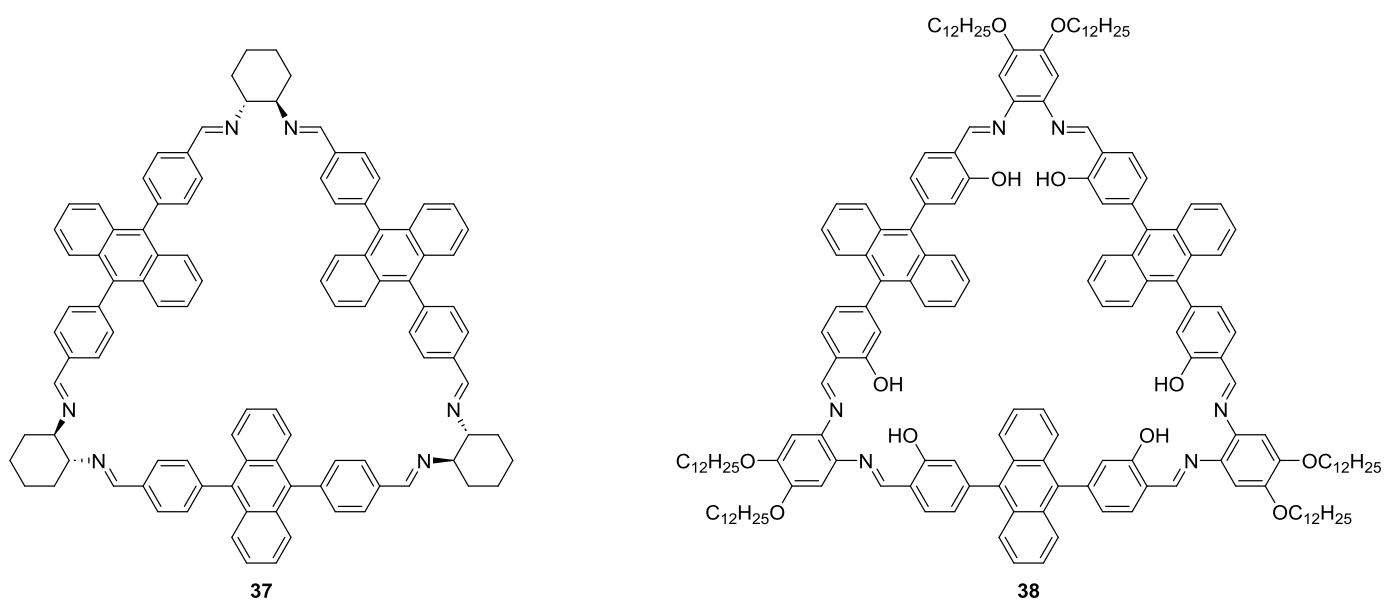
Pochodne antracenowe

Związki te zawierają w swojej strukturze fragment antracenyowy. Przykładem takich układów są połączenia diantracenów z pirydyną, otrzymane w reakcji SN2. Dla takich struktur obserwowana jest emisja światła niebieskiego (**34**), żółtego (**35**) lub podczerwieni (**36**) (rys. 16). Emitują też fluorescencję w bliskiej podczerwieni na poziomie wykrywalnym. Ze względu na obecność ładunków dodatnich tetrakationowe cyklofany rozpuszczają się w wodzie i są stosowane jako sondy w obrazowaniu komórkowym dla komórek raka piersi (MCF-7) ^[11].



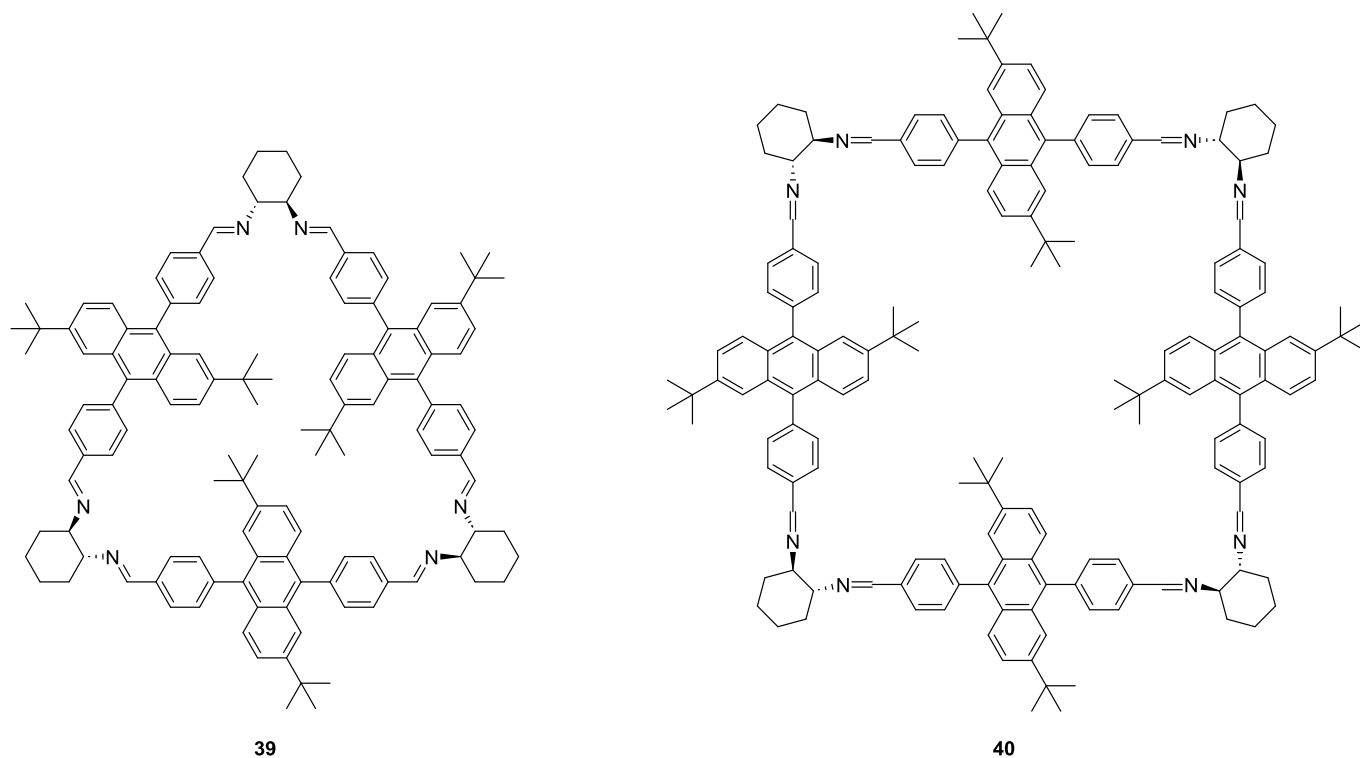
Rysunek 16. Struktury antracenyowych emiterów światła.

Bisbenzaldehydowa pochodna antracenu w połączeniu z *R, R*-DACHem tworzy triangliminę (**37**). Związek ten może być utleniony tlenem z powietrza, w obecności światła słonecznego i w temperaturze pokojowej, tworząc nadutlenek. Dzięki odwracalności tej reakcji makrocykl może zostać zastosowany jako czujnik tlenu ^[12]. Podobny dialdehyd zawierający grupę antracenową oraz grupy OH przy pierścieniach fenylowych tworzy makrocykl z pochodną 1,2-diaminobenzenu (**38**). Powstała trianglimina również wiąże tlen z powietrza w obecności światła słonecznego, jednak w tym wypadku reakcja jest nieodwracalna ^[13] (rys. 17).



Rysunek 17. Triangliminy zawierające grupę antracenową.

Benzaldehydowa pochodna antracenu, z przyłączonymi grupami tBu, we wrzącym toluenie i z dodatkiem kwasu *para*-toluenosulfonowego, tworzy zarówno układ [3 + 3] (heksaiminę) (**39**) jak i [4 + 4] (oktaiminę) (**40**) (rys. 18). Podczas ogrzewania mieszaniny makrocykli we wrzącym *para*-ksylenie zachodzi całkowita konwersja **39** do **40**. Jeśli reakcja od początku jest prowadzona w tym rozpuszczalniku, okatimina jest jedynym produktem. Jak stwierdzono, takie działanie ma wyłącznie izomer *para* ponieważ, inne izomery ksyleny prowadzą do mieszaniny produktów. Związek **40** jest trwały w ciele stałym, ale w roztworze chloroformu przekształca się on stopniowo w **39**, aż do osiągnięcia równowagi między heksaiminą a oktaiminą ^[14].



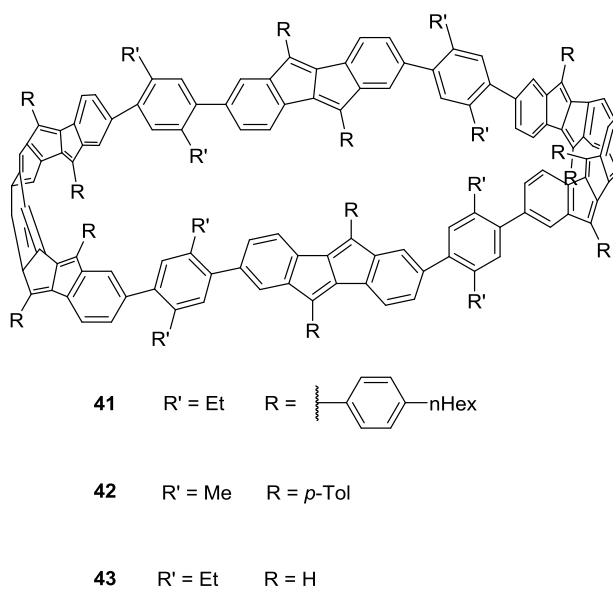
Rysunek 18. Heksaimina i oktaimina z mostkiem antracenowym.

Inne makrocykle, zawierające w swojej strukturze wiązania iminowe zostaną omówione w dalszych rozdziałach.

Makrocykle fenyłowe

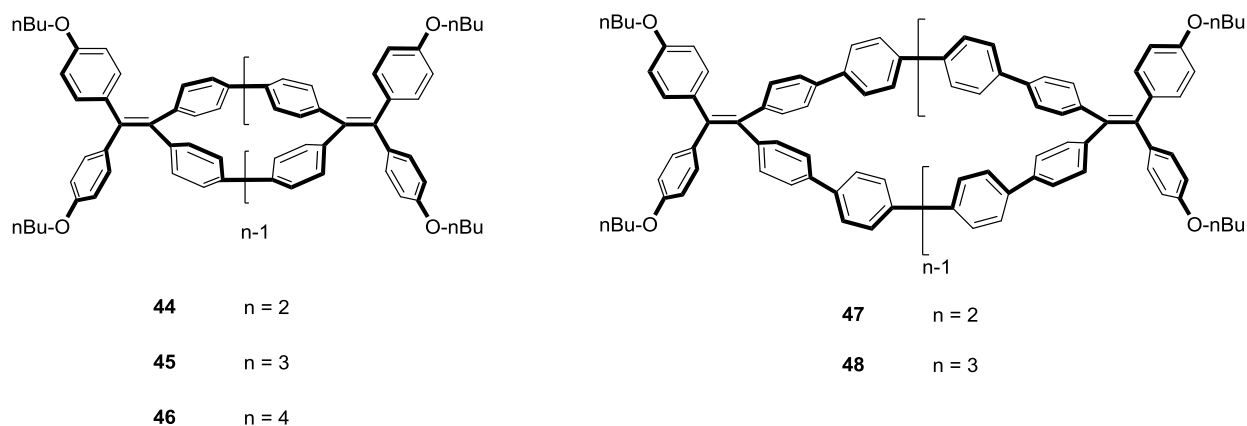
Makrocykl fenyłowe są zbudowane z wielu połączonych pierścieni, głównie fenyłowych.

Przykładowo z enancjomerycznie czystych diketonów w stereoselektywnej reakcji przygotowano chiralne nanoobręcze (**41-43**) (rys. 19). Makrocykle te są w stanie wiązać dwie cząsteczki fulerenu C_{60} na zasadzie kompleksu gość-gospodarz. Otrzymane nanoobręcze są bardzo trwałe – nawet przy podgrzaniu do 110 °C nie zachodzi ich racemizacja ^[15].



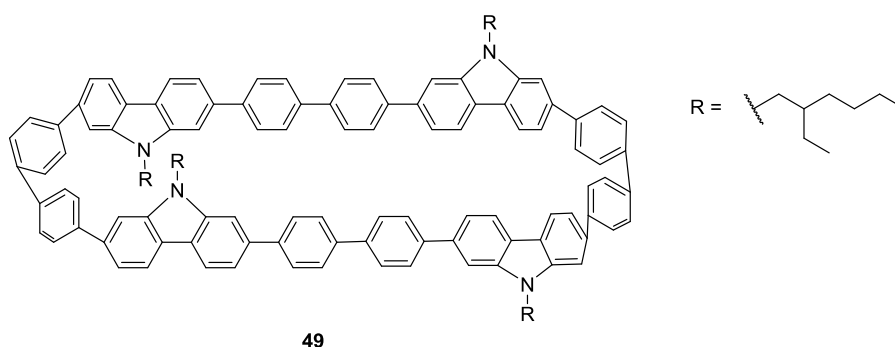
Rysunek 19. Fenyłowe nanoobręcze.

W reakcji cyklizacji, katalizowanej platyną otrzymano polifenylowe pochodne tetrafenyluetyleny oraz heksafenyluetyleny (**44-48**) (rys. 20). Mieszaninę produktów **44**, **45** i **46** rozdzielono za pomocą chromatografii żelowej oraz na kolumnie z silikażelem. Związki te mają sztywną strukturę, a ich agregaty zdolności emisyjne. **44** wyróżnia się zdolnością do emisji niebieskiego światła i długim czasem życia fluorescencji w stanie stałym, co prawdopodobnie wynika z wysokich naprężeń w jego strukturze. Ta grupa związków stanowi dogodną platformę luminescencyjną^[16].



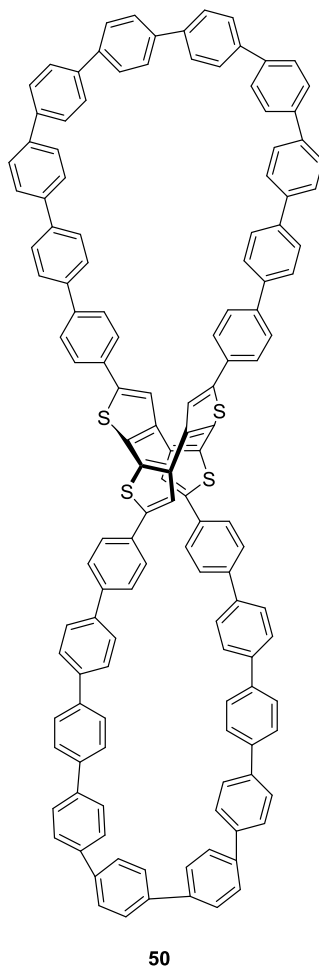
Rysunek 20. Sztywne cykliczne polifenyle.

Innym przykładem fenylowych makrocykli są hybrydowe cykloparafenylene zawierające grupę karbazolową (**49**) (rys. 21). Łańcuchowy prekursor został otrzymany w reakcji Suzuki i zamknięty za pomocą PtCl_2 . Związki tego typu są zdolne do absorpcji typowej dla nanoobróczy (intensywne pasma przy wartościach 341 i 350 nm) oraz emisji, przy czym wydajność kwantowa fluorescencji jest niższa, dla mniejszych pierścieni^[17].



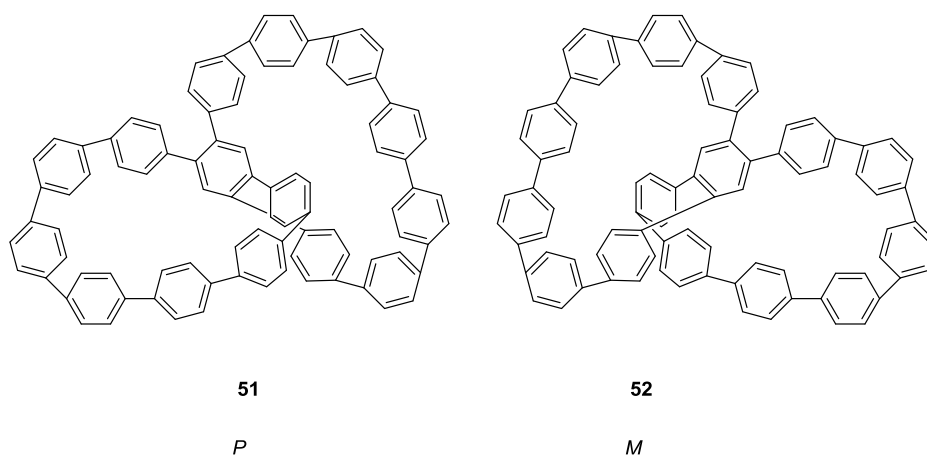
Rysunek 21. Przykład karbazolowego cykloparafenylenu.

Interesującymi związkami są obręcze cycloparafenylenowe, połączone cyklooktatetrafenem (**50**) (rys. 22), otrzymane za pomocą sprzęgania Suzuki i następczej cyklizacji katalizowanej niklem i palladem. Makrocykl ten emituje żółtozieloną fluorescencję. Związek **50** tworzy również kompleksy z fulerenami C_{60} i C_{70} co potwierdzają analizy X-ray^[18].



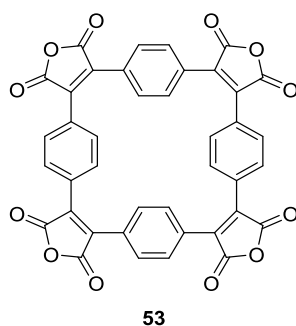
Rysunek 22. Dwie obręcze scalone łącznikiem.

Kolejnymi przykładami są chiralne bis-makrocykle (**51** i **52**) (rys. 23). Powstały przez połączenie w reakcji Suzuki dwóch pierścieni polifenylowych przez uwspólnienie jednego z pierścieni fenylowych. Produkty zostały oczyszczone przez chromatografię kolumnową typu flash. Następnie enancjomery rozdzielono za pomocą HPLC. Rozdział enancjomerów został potwierdzony uzyskane widma CD, będące wzajemnym odbiciem lustrzanym. Jak stwierdzono, związki te emitują cyjanową fluorescencję w THF. Przy dodawaniu wody, barwa przechodzi aż do czerwonej (99% objętościowych wody), co wskazuje na tworzenie się agregatów ^[19].



Rysunek 23. Chiralne bis-makrocykle.

Innym przykładem jest kwadratowy tetrabezwodnik (**53**) (rys. 24), otrzymany w reakcji cyklizacji Perkina. Bezwodnik ten został przekształcony w tetraamidy, w reakcji z aminami, pod wpływem mikrofal. Jednakże wszystkie otrzymane tetraamidy są słabymi emiterami fotoluminescencji. W kryształach związek **53** wykazuje porowatą strukturę, dzięki czemu może stanowić blok budulcowy w otrzymywaniu porowatych materiałów organicznych ^[20].

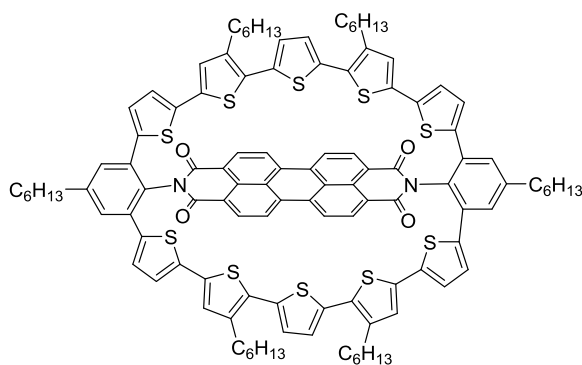


Rysunek 24. Kwadratowy, aromatyczny bezwodnik karbazolowy.

Makrocykle imidowe

Związki te zawierają grupę imidową w swojej strukturze. Imidy mają właściwości elektronoakceptorowe i w połączeniu z układami donorów elektronów tworzą cząsteczki o interesujących właściwościach elektronowych.

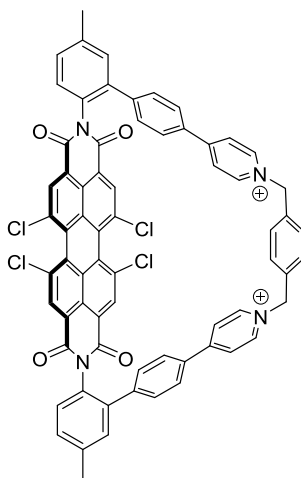
Przykładem może być cykliczna cząsteczka łącząca peryleno-bismid (akceptor) z dwoma mostkami tiofenowymi (donor) (**54**) (rys. 25). Makrocykl ten okazał się bardzo słabym emitery fluorescencji; w cykloheksanie jest ona niewielka, natomiast w rozpuszczalnikach polarnych nie jest w ogóle wykrywalna^[21].



54

Rysunek 25. Makrocykl peryleno-bisimidowy z dwoma mostkami tiofenowymi.

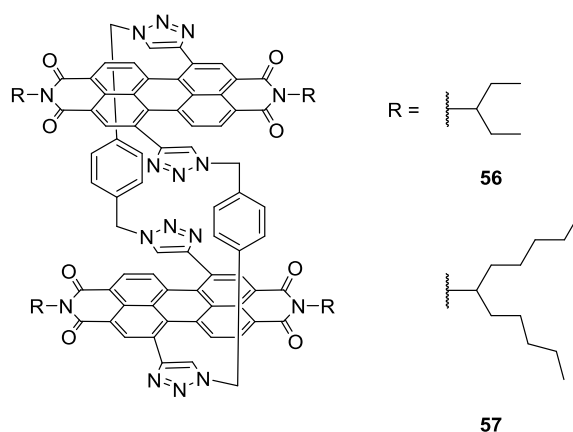
Kolejnym związkiem z tej grupy jest makrocykl, z chlorowaną grupą peryleno bismidową i dodatkowo naładowanym mostkiem (**55**) (rys. 26). Związek ten emituje fluorescencję w zakresie widzialnym. Jest też fotokatalizatorem w reakcji utleniania siarczku do sulfotlenku, w temperaturze pokojowej, pod wpływem światła widzialnego^[22].



55

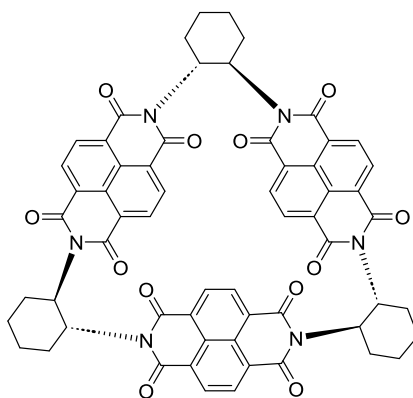
Rysunek 26. Pirydynowy makrocykl z grupą peryleno-bismidową.

Ciekawymi przykładami są związki, otrzymane przez połączenie ze sobą dwóch cząsteczek perylenodiimidu w reakcji sprzęgania katalizowanej przez miedź. Otrzymane makrocykle określane są jako „różowe pudełka” (**56**, **57**) (rys. 27), ze względu na różowy kolor. Związki te zdolne są do emisji luminescencji spolaryzowanej kołowo, ponieważ przejawiają chiralność osiową^[23].



Rysunek 27. Różowe pudełka.

Intrygującą podgrupę stanowią imidy powstałe z połączenia *R,R*-DACHu z aromatycznymi bezwodnikami. W 2013 roku grupa Stoddarta otrzymała naftalenodiimidową pochodną diaminocykloheksanu (**58**) (rys. 28) w reakcji kondensacji. Niestety wydajność wyniosła zaledwie 25%. Struktura otrzymanego związku jest sztywna, co potwierdzają intensywne efekty Cottona na widmie CD. Badania X-ray wykazały, że makrocykl wiąże jon I_3^- w swojej wnęce. Powoduje to powstanie oddziaływań π - π , których nie zaobserwowano dla samego makrocykla^[24].

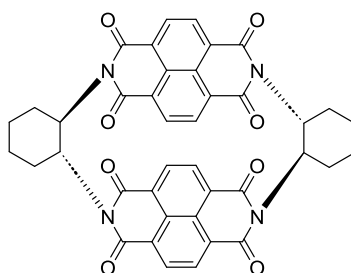


58

Rysunek 28. Naftalenodiimidowy makrocykl trimeryczny.

Rok później grupa przygotowała podobny makrocykl (**59**), przy czym nie był to układ [3 + 3], ale [2 + 2] (rys. 29). Jedynymi różnicami w warunkach syntezy była temperatura (130 °C; o 20 °C niższa niż dla

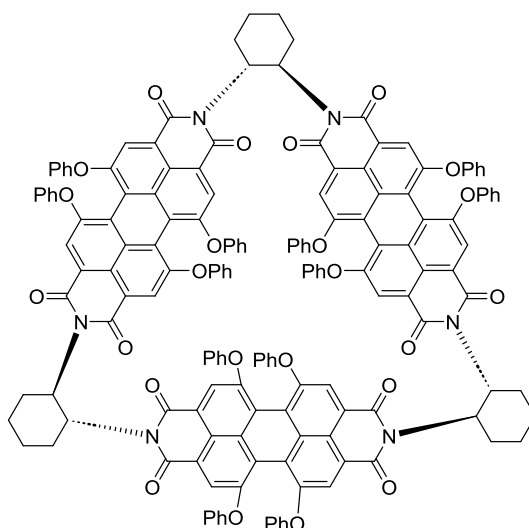
związku **58**) oraz czas prowadzenia reakcji (6 godzin; godzinę dłużej niż w poprzednim przypadku). Wydajność reakcji wyniosła jedynie 10%. Badania struktury kryształu potwierdziły sztywność struktury makrocykla. Związek posiada właściwości chiralnoptyczne, co udowodniono mierząc jego widma CD. Widać na nim dwa wyraźne efekty Cottona: dodatni i ujemny. W roztworze DCM związek emituje fluorescencję. W ciele stałym cząsteczki makrocykla tworzą stosy, przez co może być on zastosowany w organicznych urządzeniach elektronicznych ^[25].



59

Rysunek 29. Naftalenodiimidowy makrocykl dimeryczny.

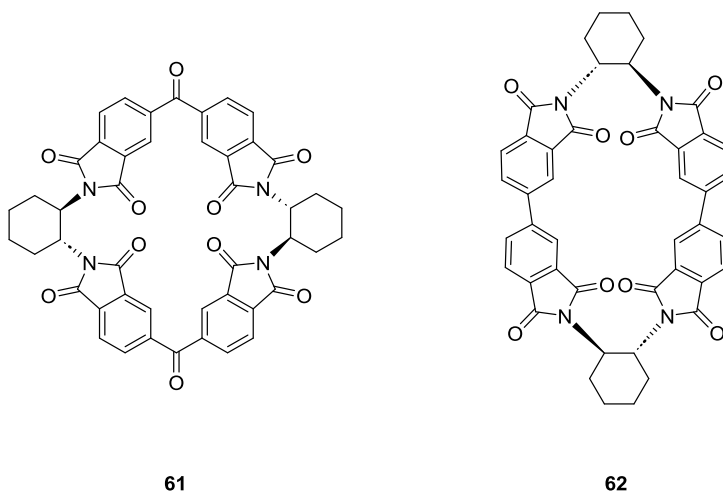
W 2015 przygotowano makrocykl [3 + 3] (**60**), w kondensacji peryledibezwodnika podstawionego grupami fenoksyowymi (rys. 30) z *R,R*-DACHem. Wydajność reakcji wyniosła 30%. Związek ten absorbuje światło widzialne oraz przejawia wyraźną aktywność optyczną: silny ujemny efekt Cottona. Dodatkowo pod wpływem światła w jego strukturze dochodzi do rozdzielania ładunków, co skutkuje zaburzeniami w jego symetrii ^[26].



60

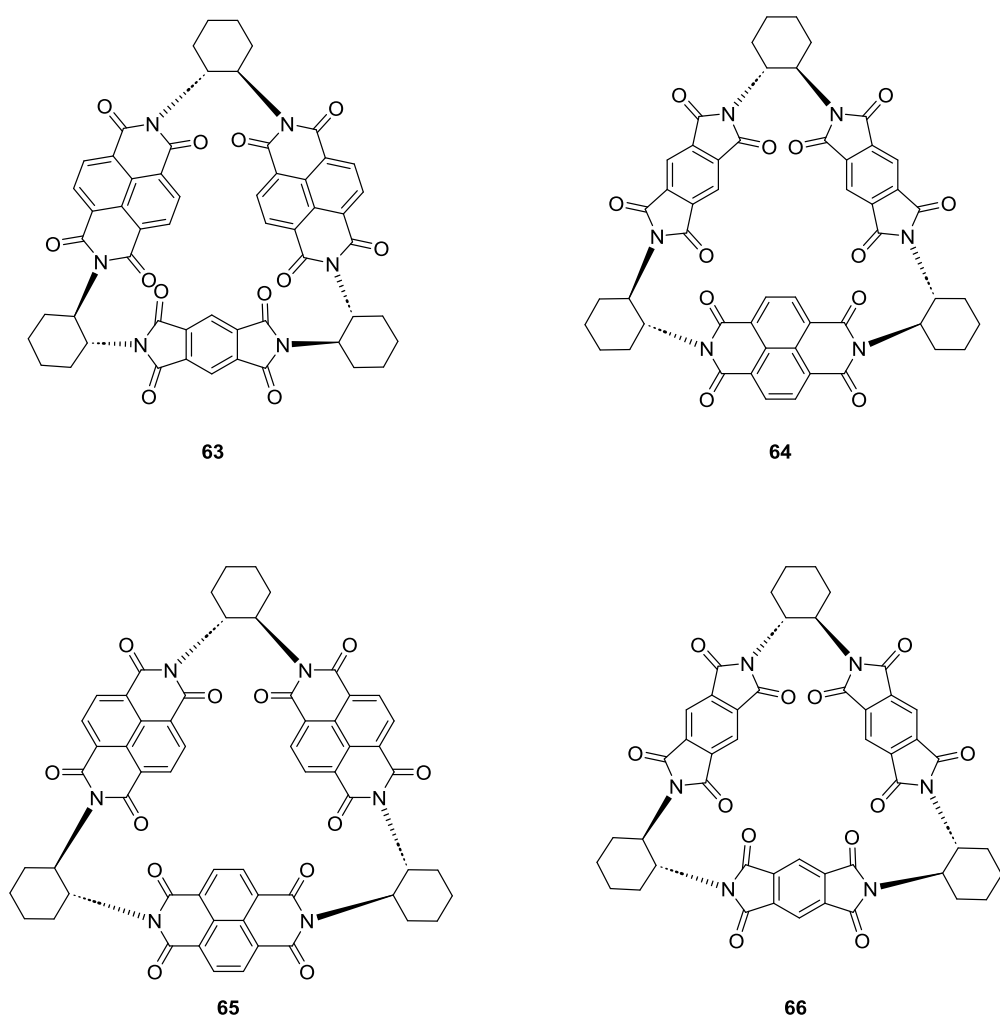
Rysunek 30. Perylenodiimidowy makrocykl trimeryczny z grupami -OPh.

Rok później przygotowano dwa dimeryczne makrocykle imidowe (**61**, **62**) (rys. 31), w reakcji kondensacji odpowiednich bezwodników z *R,R*-DACHem, w kwasie octowym. Makrocykl **61** otrzymano z wydajnością 16%, a **62** – 21%. Pierwszy związek tworzy w kryształach dwa diastereoizomery konformacyjne (na zasadzie interkonwersji), które układają się na kształt podwójnej helisy, natomiast drugi tworzy strukturę rurkową^[27].



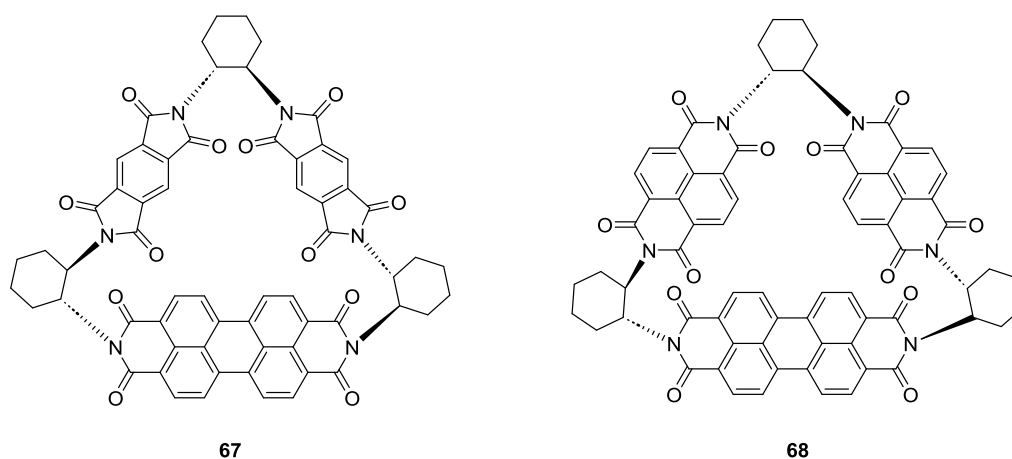
Rysunek 31. Imidowe makrocykle dimeryczne.

W tym samym roku przygotowano cztery makrocykle (**63-66**) łącząc *R,R*-1,2-diaminocykloheksan z dwoma rodzajami bezwodników na różne sposoby (rys. 32). Wydajności reakcji wyniosły 50% dla **63** i **64**; dla **65** i **66** nie zostały podane. Związki **63** i **64** tworzą dwuwymiarową strukturę warstwową, natomiast **65** i **66** tworzą jednowymiarowe struktury rurkowe. Ze względu na właściwości autorzy zaproponowali użycie tych makrocykli w bateriach litowo-jonowych ^[28].



Rysunek 32. Imidowe makrocykle.

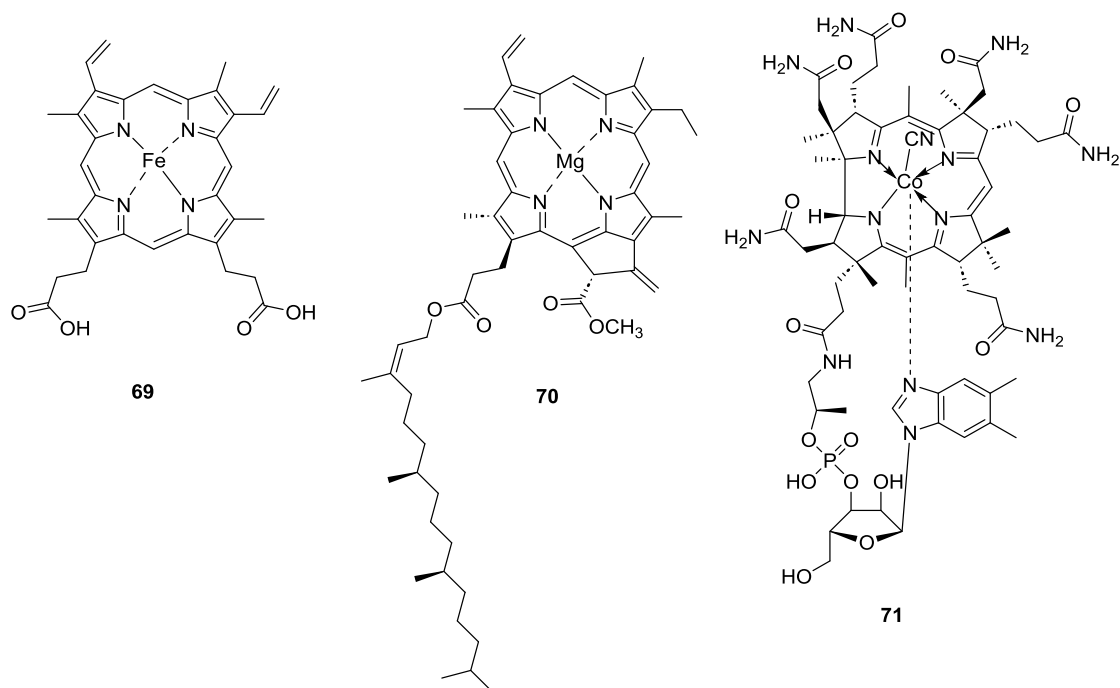
W 2019 roku połączono razem *R,R*-DACH i bezwodniki: perylenowy oraz piromelitowy (**67**) lub naftalenowy bezwodnik (**68**) i otrzymano trójkątne makrocykle (rys. 33), z wydajnościami odpowiednio: 31% (**67**) i 22% (**68**). W obu przypadkach powstają sztywne trójkąty równoramienne, zdolne do emisji fluorescencji. W kryształach trójkąty tworzą dimery^[29].



Rysunek 33. Imidowe makrocykle z *R,R*-DACHem.

Pochodne porfiryny

Najbardziej znanymi naturalnymi pochodnymi porfiryny są hem (**69**), chlorofil (**70**) oraz witamina B12 (na rysunku cyjanokobalamina) (**71**) (rys. 34). Wszystkie trzy stanowią kompleksy pochodnej porfiryny z jonem metalu, na zasadzie kompleksu gość-gospodarz ^[3].



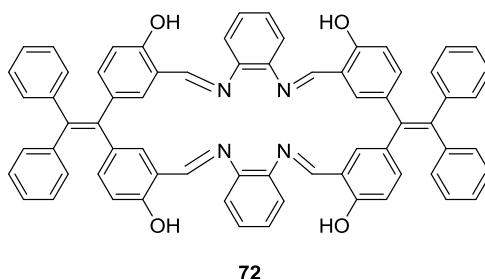
Rysunek 34. Od lewej do prawej: hem, chlorofil a, cyjanokobalamina.

Syntetyczne pochodne porfiryn są stosowane jako półprzewodniki ^[30], klatki molekularne ^[31] oraz materiały porowate ^[32].

Pochodne tetrafenyloetyleny

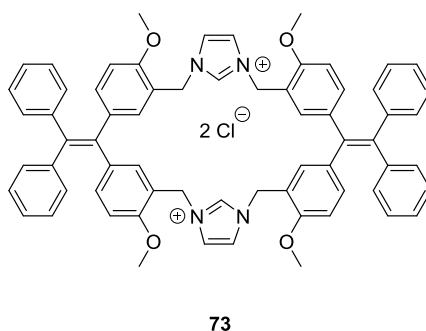
Wśród elementów struktury wykazujących istotne właściwości elektronowe czołowe miejsce zajmują pochodne tetrafenyloetyleny (TPE). Związek ten tworzy agregaty zdolne do emisji fluorescencji. Umieszczenie kilku fragmentów tetrafenyloetyleny w strukturze makrocykla ma na celu wzmocnienie właściwości fluoroforowych.

Przykładowo aldehydowa pochodna TPE została przekształcona w zasadę Schiffa (**72**) (rys. 35) w reakcji kondensacji z 1,2-benzenodiaminą. Związek ten po rozpuszczeniu w chloroformie lub THF wykazuje niemalże zerową fluorescencję, jednakże po dodaniu wody do roztworu w THF zachodzi jego agregacja i powstaje zawiesina, emitująca silną fluorescencję. Właściwość ta pozwala stosować makrocykl jako sondę w obrazowaniu biologicznym. Przy naświetlaniu UV związek **63** emituje czerwone światło. Autorzy stwierdzili, że tworzące się agregaty mają strukturę nanowłókien, zdolnych do wykrywania jonów miedzi(II) ^[33].



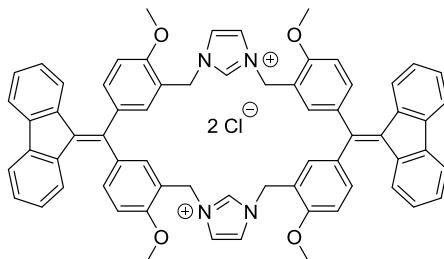
Rysunek 35. Zasada Schiffa, zawierająca TPE.

Innym przykładem jest imidazolowa pochodna TPE (**73**) (rys. 36), otrzymana w reakcji substytucji nukleofilowej. Makrocykl zawiera w swojej strukturze ładunek dodatni, dzięki czemu jest rozpuszczalny w polarnych rozpuszczalnikach, takich jak metanol i acetonitryl, ale nierozpuszczalny w mniej polarnych, np. heksan. Po rozpuszczeniu związku **73** w THF i dodaniu do roztworu heksanu otrzymuje się agregaty emitujące światło. W obecności jonów Zn(II) związek **73** użyto do wykrywania w roztworze wodnym anionów difosforanowych, których obecność sygnalizowała emisja niebieskiego światła ^[34].



Rysunek 36. Imidazolowy makrocykl tetrafenylotetylenowy.

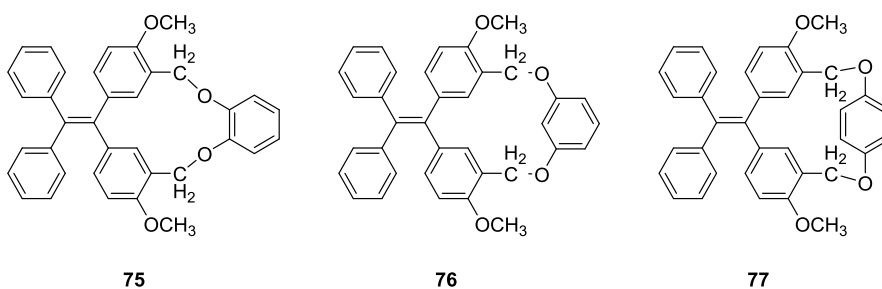
Pozornie podobny związek (**74**) (rys. 37) różni się od związku **73** wiązaniem między zewnętrznymi pierścieniami TPE. Wiązanie to usztywnia strukturę i zwiększa możliwość delokalizacji elektronów w zewnętrznych pierścieniach. Makrocykl emituje fluorescencję w rozcieńczonym roztworze DMSO. Szczególną właściwością tego związku jest przejawianie właściwości emisyjnych nawet w formie monomeru, co jest bardzo rzadkie dla tej grupy związków. Makrocykl **74** tworzy kompleksy 2 : 1 z fulerem C_{60} , co wygasza emisję zarówno dla monomeru, jak i agregatów ^[35].



74

Rysunek 37. Imidazolowy makrocykl z mostkowanym TPE.

Pochodną TPE połączono z trzema izomerami dioksybenzenu (**75-77**) (rys. 38) w reakcji Wiliamsona. W ciele stałym związki te emitują niebieskozielone światło. Natomiast w roztworze THF lub chloroformu prawie w ogóle nie fluoryzują. Sytuacja zmienia się, gdy do roztworu THF dodaje się wodę; wtedy powstająca zawiesina zaczyna emitować fluorescencję (emisja indukowana przez agregację). Związki te mają służyć jako potencjalne wykrywacze pochodnych nitrobenzenu, w tym TNT, w których to obecności obserwuje się zmniejszenie fluorescencji. Dla związku **75** zakres wygaszania był większy niż dla **76** i **77**; intensywność fluorescencji znacząco spadła nawet w obecności 0.22 ppb TNT ^[36].



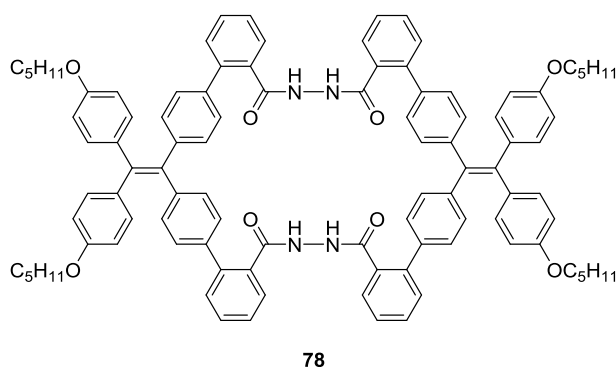
75

76

77

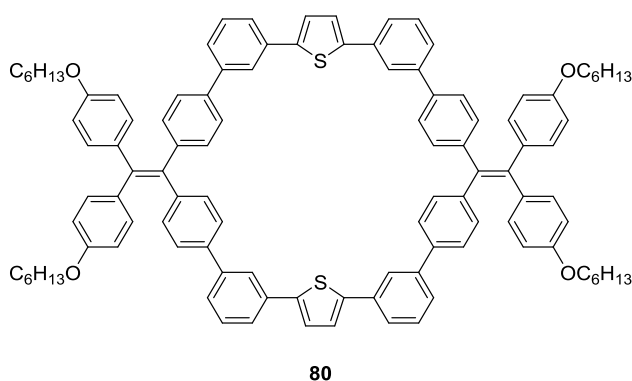
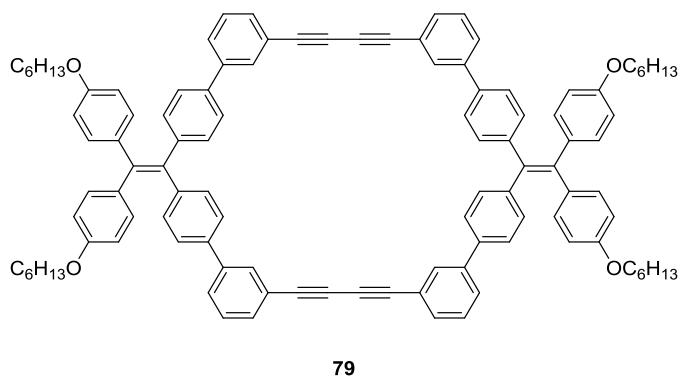
Rysunek 38. Makrocykle dioksybenzenowe.

Przy połączeniu dwóch cząsteczek pochodnej tetrafenyloetyleny mostkiem diacylohydrazynowym w reakcji kondensacji powstał bardzo stabilny makrocykl (**78**) (rys. 39), o wnętrzu w kształcie litery „V”. W ciele stałym emituje on zielonożółtą fluorescencję, niebieskie światło w roztworze metanolu, etanolu i n-propanolu, natomiast w roztworze izopropanolu oraz THF brak emisji. W wyniku dodania do wody do roztworu THF, na skutek agregacji makrocykla, pojawia się fluorescencja. Emisja z tych agregatów jest wygaszana w obecności nitrobenzenu, dzięki czemu stanowi potencjalny detektor tego związku w wodzie ^[37].



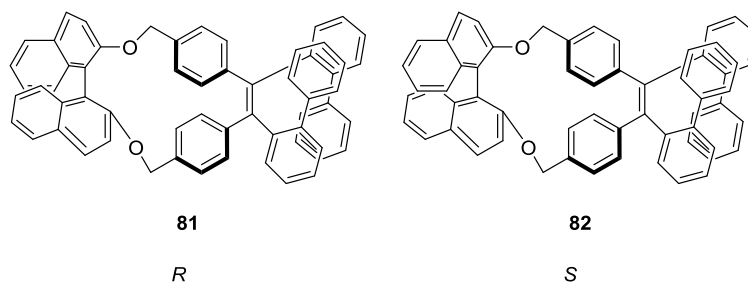
Rysunek 39. Tetrafenyloetylenowy makrocykl z mostkiem diacylohydrazynowym.

Później przygotowano podobne makrocykle, w których to mostek zawiera sprzężone wiązania, w postaci wiązania potrójnego (**79**) lub tiofenu (**80**) (rys. 40). Związek **79** został otrzymany w reakcji sprzęgania Sonogashiry, natomiast **80** w reakcji związku **79** z siarczkiem sodu. Oba makrocykle słabo emitują fluorescencję w roztworze THF, jednak po dodaniu wody tworzą się agregaty, które emitują jasne światło. W stanie stałym oba związki również przejawiają właściwości emisyjne. Dodatkowo emisja związku **80** jest wygaszana w obecności jonów rtęci(II), więc może służyć do ich wykrywania w wodzie ^[38].



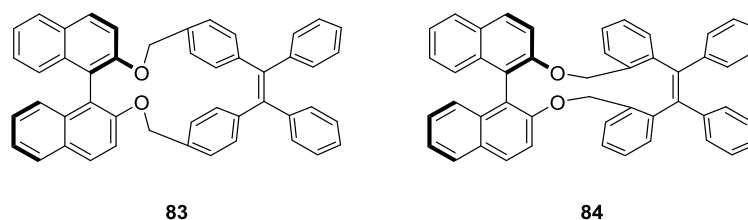
Rysunek 40. Tetrafenyloetylenowe makrocykle z mostkami ze sprzężonymi wiązaniami.

Innym przykładem są pochodne TPE, połączone z enancjomerami BINOL-u (**81**, **82**) (rys. 41). Otrzymane makrocykle również wykazują wysoką luminescencję spolaryzowaną kołowo pod wpływem agregacji. Związek **82** emituje zieloną fluorescencję w roztworze THF i cyjanową w postaci agregatów, właściwości emisyjne drugiego enancjomeru nie zostały opisane. Autorzy nie potwierdzili swoich wyników dla związku **81**, jednak przeciwne widma CPL, potwierdzają, że związki te są enancjomerami^[39].



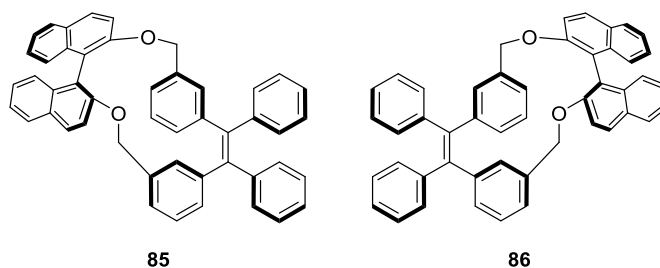
Rysunek 41. BINOLowe makrocykle pochodnych TPE.

Podobne makrocycle (rys. 42), otrzymane w reakcji Williamsona znacząco różnią się właściwościami optycznymi. W tym przypadku emisja CPL jest zależna od połączenia cząsteczki BINOL-u a cząsteczką CPE: izomer para (**83**) emituje luminescencję, a izomer *orto* (**84**) nie. Autorzy tłumaczą to zjawisko nieustaloną helikalną konformacją związku **84** w roztworze, natomiast związek **83** ma stabilną helikalną chiralność ^[40].



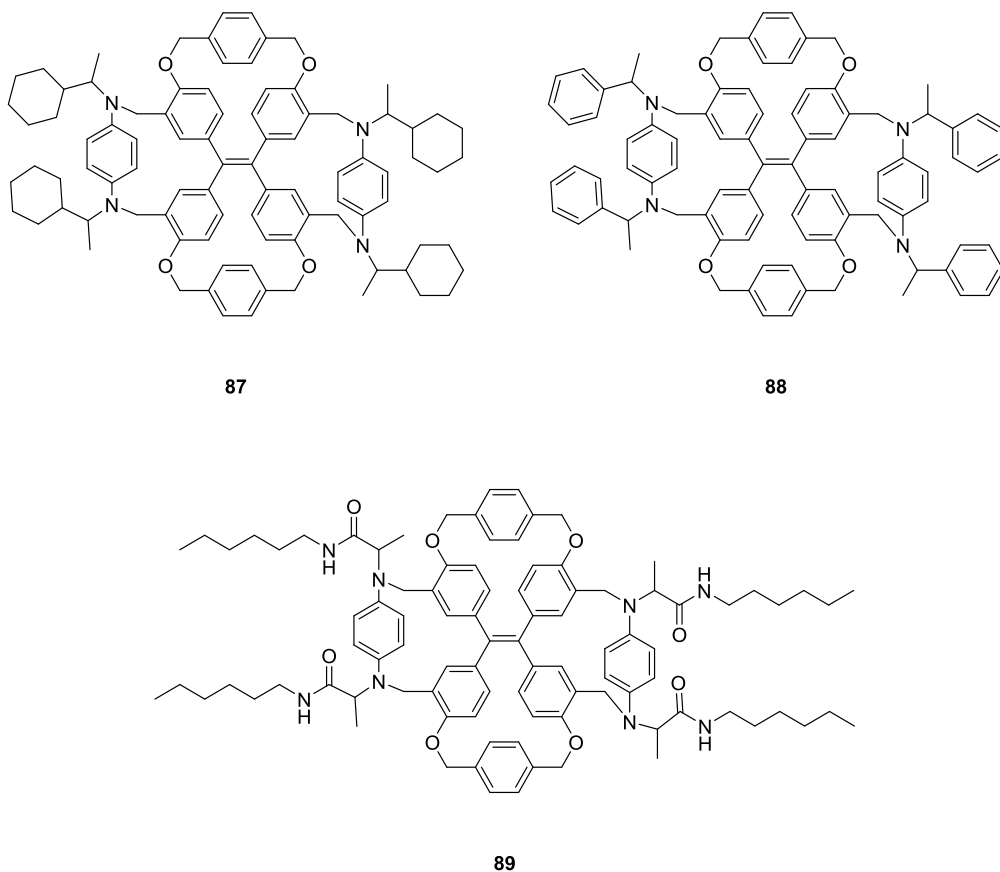
Rysunek 42. BINOLowe pochodne TPE.

W innym połączeniu TPE z BINOLem (**85**, **86**), w reakcji McMurry’ego, powstały indywidua przypominające wiatraki (rys. 43), których struktury zostały potwierdzone przez krystalografię X-ray. Oba związki bardzo słabo emitują fluorescencję po rozpuszczeniu w THF, ale po dodaniu wody powstają agregaty i emisja drastycznie wzrasta. Oba związki emitują cyjanową fluorescencję^[41].



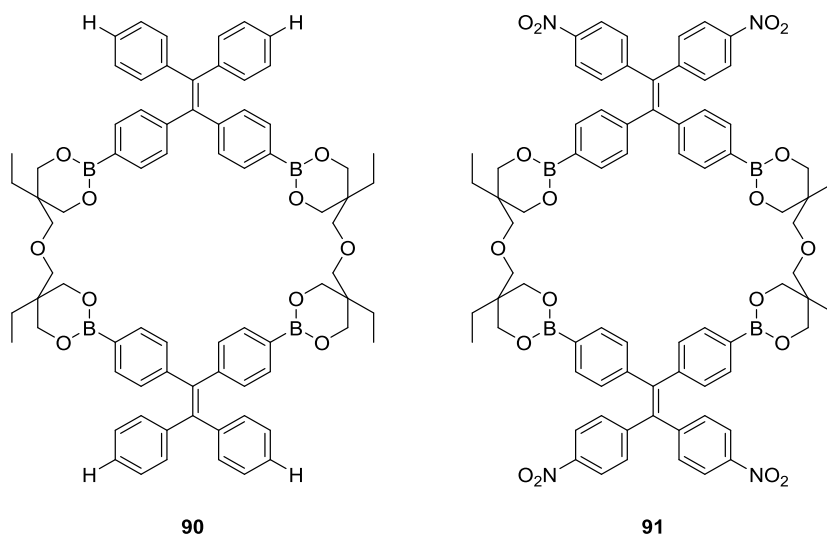
Rysunek 43. Wiatrakowe makrocycly.

Interesującym przykładem są aminowe pochodne TPE (**87-89**) (rys. 44). Po przeanalizowaniu struktury związków w kryształach, stwierdzono, że przyjmują one strukturę wiatrakową. Wszystkie trzy makrocycly emitują fluorescencję zarówno w ciele stałym, jak i w postaci agregatów (powstałych w roztworze woda/THF). Na ich widmach CD i CPL obserwuje się intensywne sygnały, zarówno dla związków w formie stałej, jak i rozpuszczonych w THF ^[42].



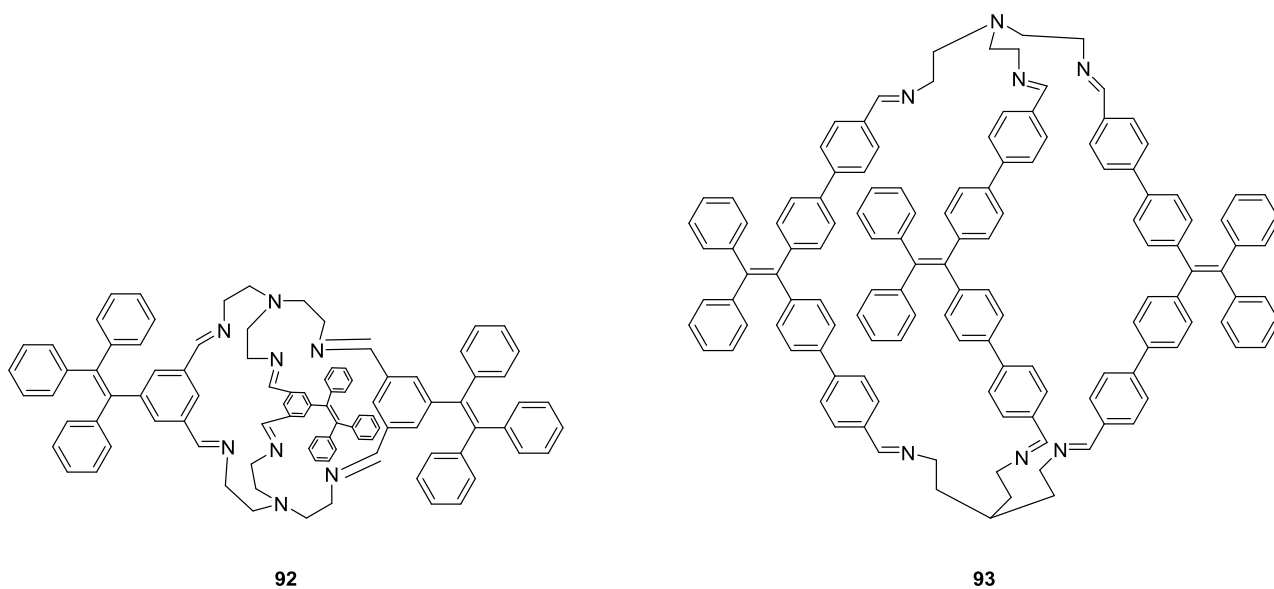
Rysunek 44. Aminowe pochodne TPE.

W przypadku makrocykli boranowych (rys. 45) w roztworze THF emisja fluorescencji jest znikoma, natomiast po dodaniu wody tworzą się nanocząsteczkowe agregaty i emisja znacząco wzrasta. Pierwszy z makrocykli (**90**) jest lepszym emitery niż drugi (**91**), zarówno w ciele stałym, jak i w postaci agregatów^[43].



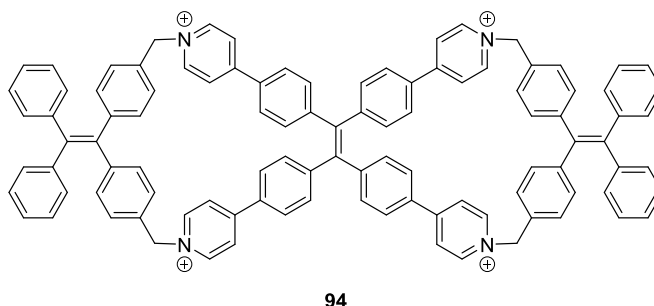
Rysunek 45. Boranowe makrocycyle.

Pochodne tryfenyloetyleny wykorzystano do otrzymywania iminowych klatek molekularnych (**92** i **93**) (rys. 46). Wiązanie iminowe jest trwałe w roztworze wodnym (w ciągu trzech dni nie nastąpił rozkład żadnej klatki). Związki te prawie nie fluoryzują po rozpuszczeniu w THF, ale dodawanie wody powoduje drastyczny wzrost fluorescencji, na skutek agregacji. W obecności nitrobenzenu i jego pochodnych dochodzi do wygaszania fluorescencji, co pozwala stosować klatki molekularne do ich wykrywania^[44].



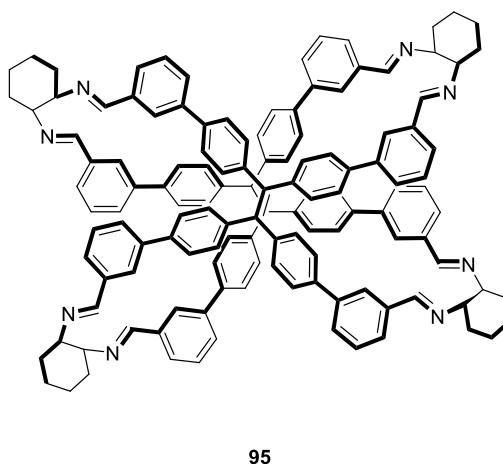
Rysunek 46. Klatki molekularne zawierające TPE.

W reakcji one-pot otrzymano dicyklofan (**94**) łączący ze sobą cztery cząsteczki pirydyny oraz trzy cząsteczki tetrafenyletylenu (rys. 47). Makrocykl ten tworząc kryształy, samoorganizuje się w nanosfery. Powstałe nanosfery wiążą barwnik czerwień Nilu (wybrana do badań jako akceptor w transferze energii) i autorzy zaproponowali ich zastosowanie jako platformy supramolekularne w obrazowaniu komórkowym, diagnozowaniu raka i terapii fotodynamicznej. Dicyklofan słabo fluoryzuje po rozpuszczeniu w acetonitrylu (w którym dobrze się rozpuszcza), natomiast emituje silną, żółtą fluorescencję w wodzie (w której słabo się rozpuszcza) ^[45].



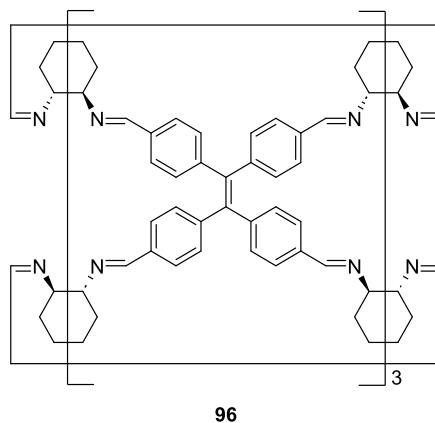
Rysunek 47. Dicyklofan z trzema cząsteczkami TPE.

W reakcji iminowania otrzymano trifenyloetylenowy układ dimeryczny (**95**) (rys. 48). Związek ten emituje silną fluorescencję zarówno w ciele stałym, jak w rozcieńczonym roztworze DMSO. Jest też stabilny chemicznie i termicznie, dzięki czemu może być stosowany w ekranach OLED i bioobrazowaniu ^[46].



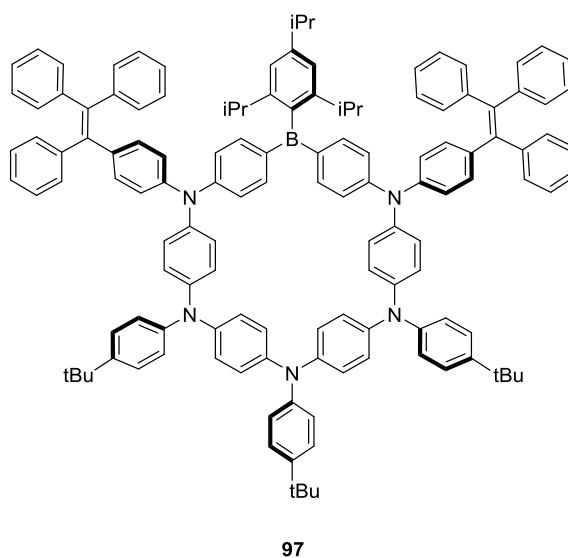
Rysunek 48. Iminowy dimer, zawierający TPE.

W 2022 roku otrzymano makrocykl (**96**) w reakcji iminowania tetrafenyloetylenowego aldehydu z *R,R*-DACHem o kształcie pryzmatu (rys. 49), co wykazała analiza krystalograficzna X-ray. Związek ten emituje zielonożółte światło w ciele stałym, natomiast po rozpuszczeniu w DCM i naświetleniu UV o długości 365 nm fluorescencja przechodzi z niebieskiej w żółtą. Autorzy przypuszczają, że zmiana barwy pochodzi od śladowych ilości kwasu w rozpuszczalnikach użytych do analiz. Oprócz tego makrocykl **96** wiąże jony I_3^- [47].



Rysunek 49. Iminowy pryzmat z TPE.

Innym przykładem jest trifenyloaminowy makrocykl (**97**) z przyłączonymi cząsteczkami TPE (rys. 50). Związek po rozpuszczeniu w DCM emituje pomarańczową fluorescencję, natomiast w ciele stałym jest ona zielona [48].

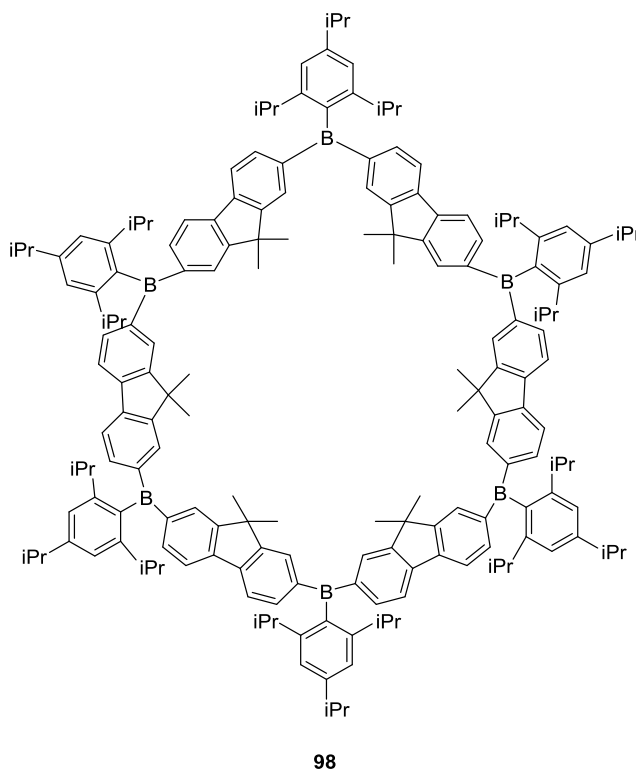


Rysunek 50. Trifenyloaminowy makrocykl z TPE.

Makrocykle poliaromatyczne niesprężone

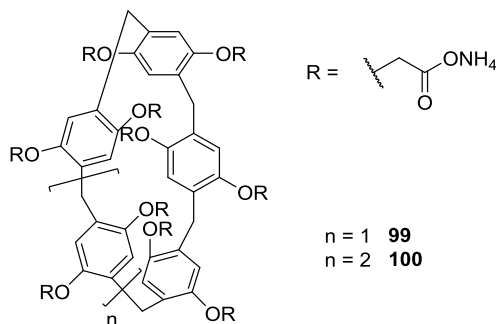
Makrocykle te składają się z połączonych pierścieni aromatycznych, przy czym niektóre pierścienie są od siebie oddzielone wiązaniami nasyconymi.

Przykładem takiego związku jest makrocykl z atomami boru w strukturze (**98**) (rys. 51). Atomy boru pełnią rolę kwasu Lewisa, co powoduje deficyt elektronów w cząsteczce. Skutkiem jest emisja niebieskiej luminescencji, po rozpuszczeniu w DCM. Dodatkowo makrocykl wiąże jony F^- i CN^- (o innych anionach autorzy nie wspomnieli), a efektem wiązania jest wygaszanie fluorescencji ^[49].



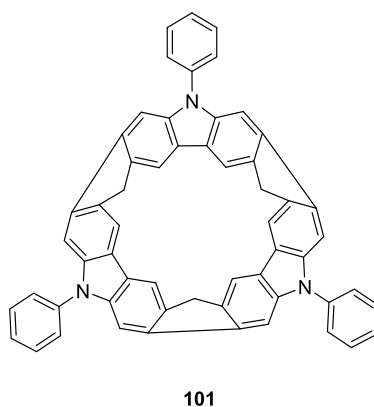
Rysunek 51. Borowy makrocykl poliaromatyczny niesprężony.

Ciekawym przykładem są związki polifenylowe, w których pierścienie są połączone grupami metylenowymi (**99** i **100**) (rys. 52). W obu makrocyklach można indukować chiralność, poprzez wprowadzenie doń chiralnego gościa (np. argininy lub lizyny). Indukcja chiralności została potwierdzona przez pomiar widm CD. Zatem makrocykle **99** i **100** stosuje się do wykrywania kryptochiralnych cząsteczek (cząsteczki są chiralne, ale nie można zmierzyć ich skręcalności właściwej) ^[50].



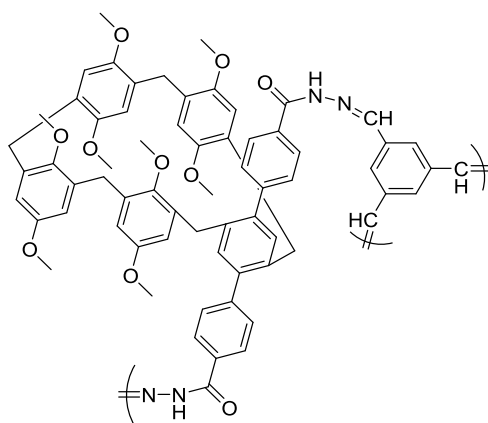
Rysunek 52. Achiralne pilareny, którym można narzucić chiralność.

Związek z tej grupy stanowi cykloparafenylenowy makrocykl (**101**) (rys. 53). Obecność atomów azotu w szkielecie cząsteczki pozwala na uzyskanie sztywnego makrocykla, emitującego zieloną fluorescencję. Jego wnętrza wiąże DCM. Związek **101** tworzy czerwone kryształy, nieco zdeformowane eliptycznie (w kryształach przyjmuje formę zniekształconej elipsy) ^[51].



Rysunek 53. Cykloparafenylenowy makrocykl z atomami azotu.

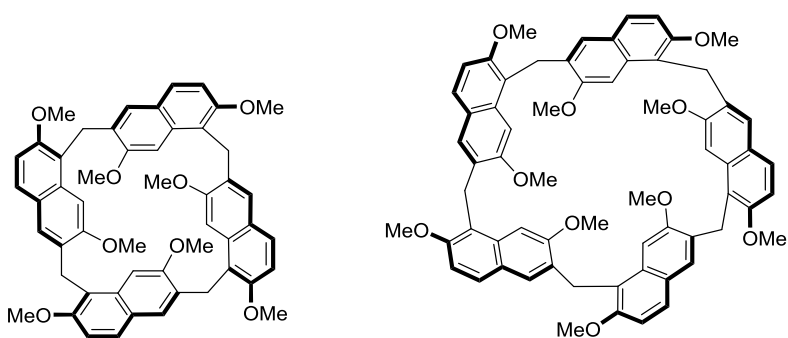
Innym przykładem jest polimeryczny makrocykl pilarenowy (**102**) (rys. 54). Wykazuje on dużą powierzchnię właściwą i wysoką stabilność termiczną. Autorzy uznali, że może być stosowany jako emiter fluorescencji, ale zbadali tylko absorpcję^[52].



102

Rysunek 54. Pilarenowy makrocykl.

Ciekawymi przykładami są soserareny (**103** i **104**) (rys. 55), otrzymane w reakcji kondensacji one-pot. Wykazują one silne właściwości fluorescencyjne. Związki te łatwo racemizują, ale dodatek chiralnych, czwartorzędowych soli amoniowych blokuje racemizację, zatrzymując rotacje pierścieni naftalenowych wokół łączących je wiązań pojedynczych. Tym samym indukowana jest chiralność makrocykli i możliwa jest emisja światła spolaryzowanego kołowo^[53].

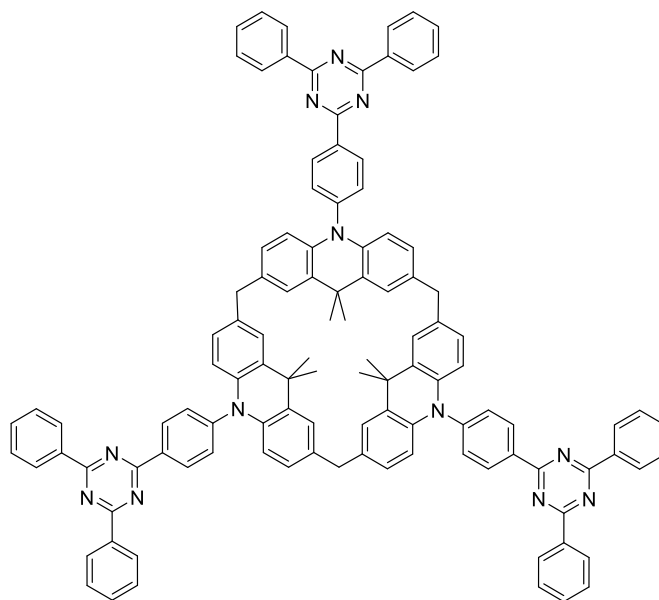


103

104

Rysunek 55. Soserareny.

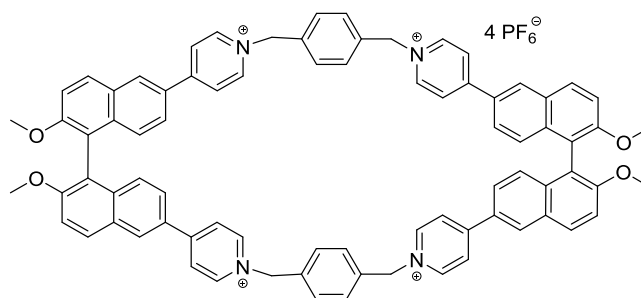
W kolejnej publikacji ci sami autorzy przedstawili trifenyloaminowo-triazynowy makrocykl (**105**) (rys. 56), otrzymany w reakcji alkilowania Friedla-Craftsa. Związek ten tworzy kryształy o kształtach stożków i półstożków oraz wykazuje wysoką aktywność TADF ^[54].



105

Rysunek 56. Trimerowy makrocykl trifenyloamino-triazynowy.

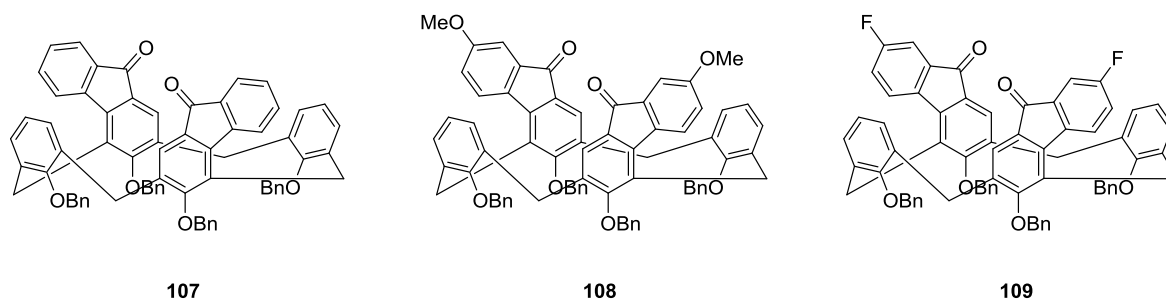
Ciekawym przykładem jest binaftolowy cyklofan (**106**) (rys. 57). Powstały dwa osiowo chiralne enancjomery, przy użyciu odpowiednich enancjomerów pochodnej BINOLu. Oba emitują luminescencję spolaryzowaną kołowo, zarówno w roztworze, jak i w postaci agregatów (sferyczne nanocząsteczki), powstających w mieszaninie woda/DMF ^[55].



106

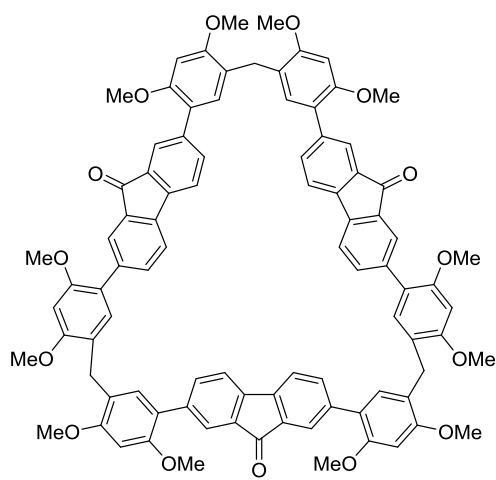
Rysunek 57. Binaftolowo-pirydynowy makrocykl.

Kolejnymi przykładami są chiralne pochodne kaliksarenów (**107-109**) (rys. 58), otrzymane w reakcji sprzęgania w obecności palladu(0). Wszystkie makrocykle są zdolne do emisji fluorescencji. Emitują one CPL, a ich wartości g_{lum} są wysokie (sięgające do 0.019), co daje możliwość wykorzystania tych związków w produkcji materiałów optoelektronicznych oraz chiralnych materiałów organicznych ^[56].

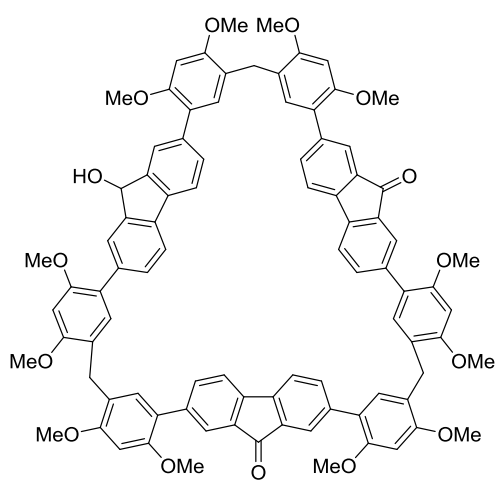


Rysunek 58. Pochodne kaliksarenów.

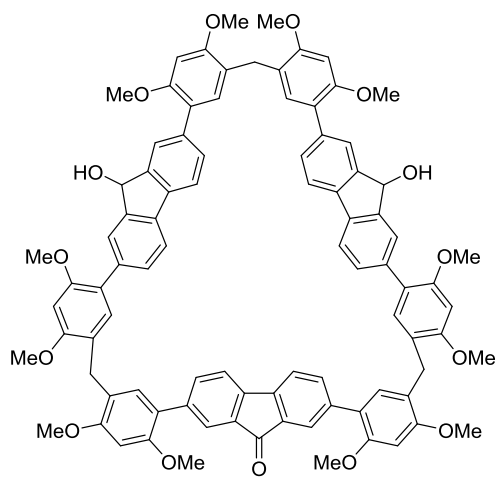
Makrocyclami z tej grupy są również cztery heterogeniczne makrocykle (**110-113**) zawierające fluoroenony oraz fluorenole (rys. 59), otrzymane w reakcji cyklizacji i selektywnej redukcji. Związki te wykazują intrygujące wewnątrzcząsteczkowe przejście energii, a co za tym idzie wzmocnioną fluorescencję^[57].



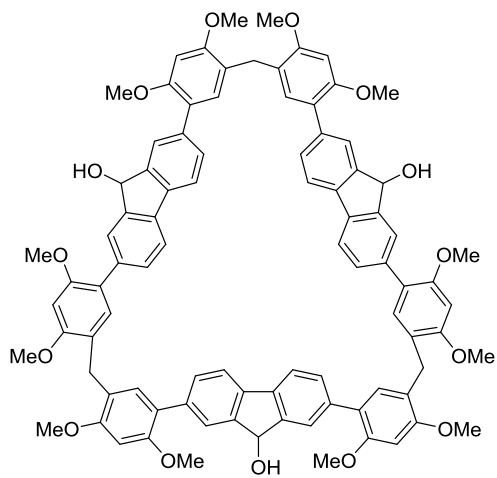
110



111



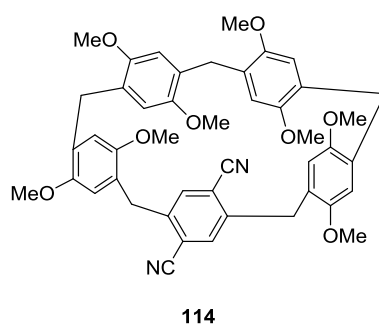
112



113

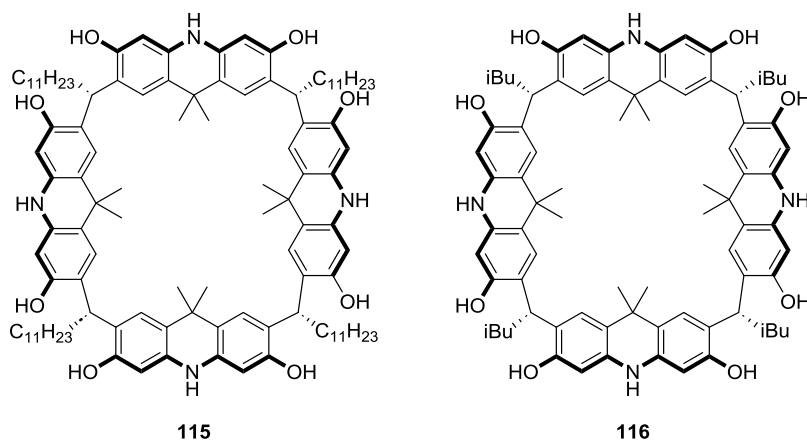
Rysunek 59. Heterogeniczne makrocykle.

Innym przykładem jest cyjanowa pochodna pilarenu (**114**) (rys. 60). Zgodnie z wynikami analizy krystalograficznej jest to cząsteczka sztywna o zahamowanej rotacji pierścieni fenylowych. Makrocykl ten charakteryzuje się niebieską fluorescencją w ciele stałym. Natomiast w mieszaninie woda/THF, wraz ze wzrostem ilości wody intensywność emisji fluorescencji nieznacznie spada. Autorzy przypisali to zjawisko wzrostowi polarności układu rozpuszczalników ^[58].



Rysunek 60. Cyjanowa pochodna pilarenu.

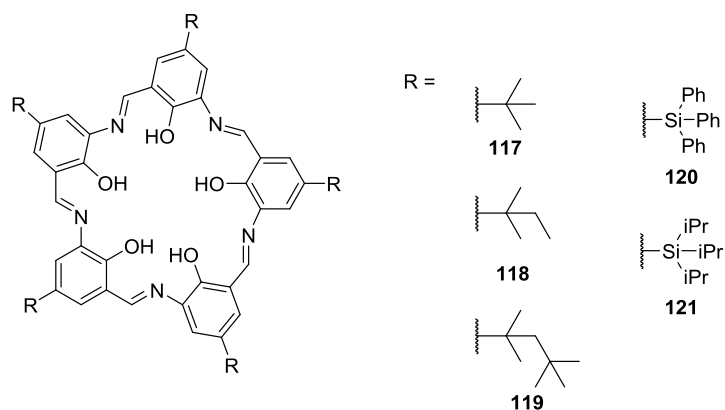
Intrygującymi przykładami są kawitandy (**115 i 116**) (rys. 61). Makrocykle te są wklęsłymi zbiornikami molekularnymi i należą do klasy supramolekularnych gospodarzy, stosowanych jako: czujniki, przełączniki, adsorbenty, katalizatory oraz w procesach oczyszczania. Oba związki selektywnie wiążą fulereny C_{60} i C_{70} ^[59].



Rysunek 61. Kawitandy.

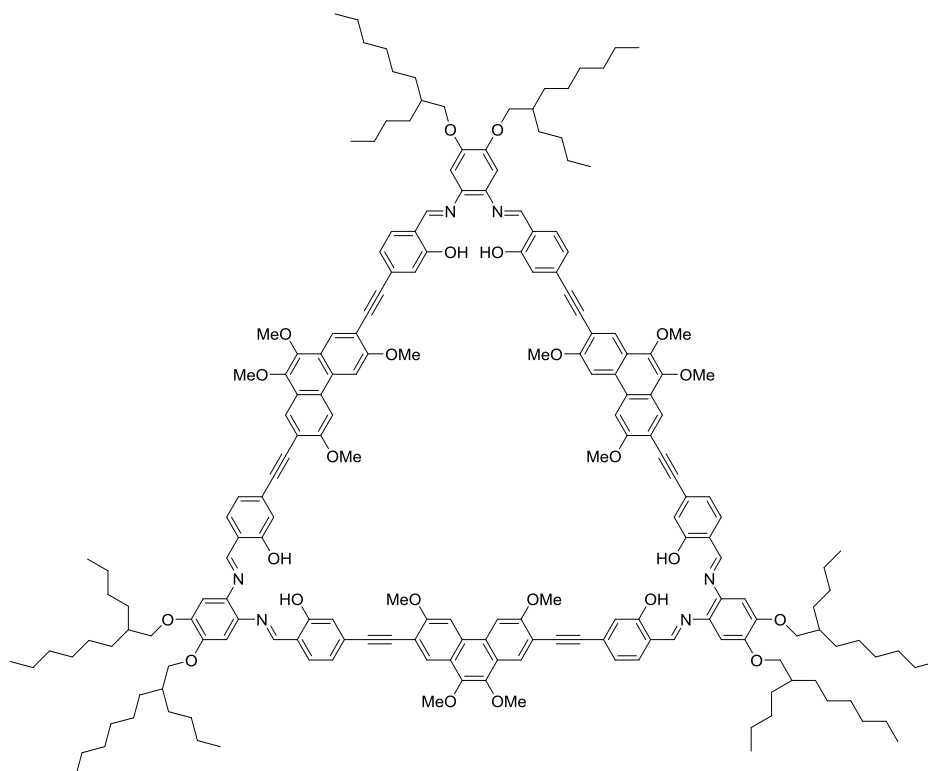
Makrocykle iminowe

Prócz wcześniej omówionych makrocykli z wiązaniem iminowym w strukturze, można też wyróżnić kampestarteny (**117-121**) (rys. 62), otrzymane w reakcji kondensacji. Stanowią one grupę makrocyklicznych zasad Schiffa o rzadko spotykanej pięciokrotnej symetrii. W związkach tych obserwuje się tautomerizację keto-enolową i imonowo-enaminową, a także dimeryzację i agregację, jednakże autorzy badali tylko absorpcję makrocykli^[60].

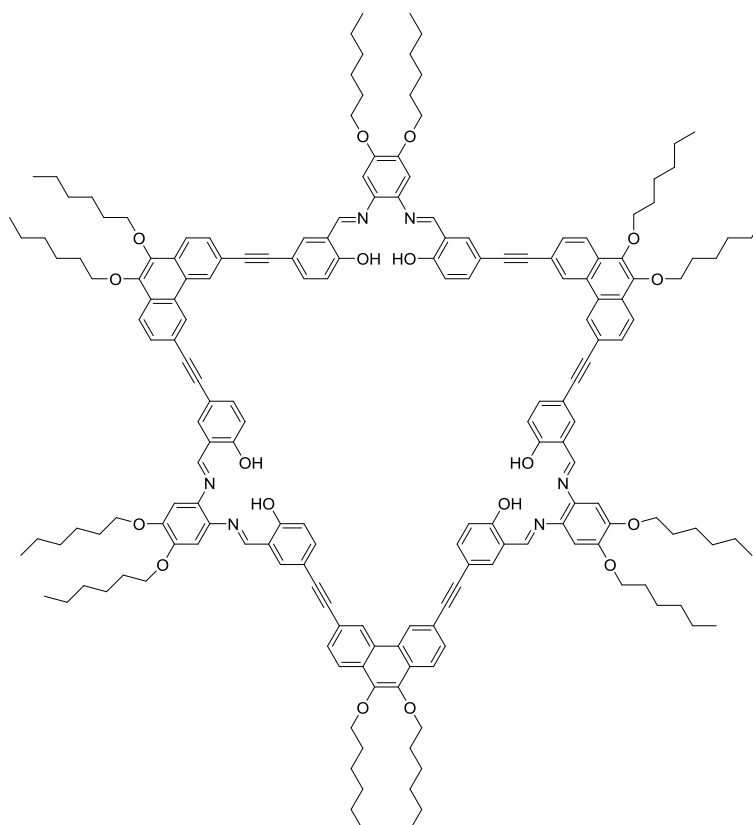


Rysunek 62. Pięciokrotne makrocykle iminowe.

Inne iminowe makrocykle (**122** i **123**) zawierają w swojej strukturze fenantren (rys. 63). Oba związki wykazują słabą luminescencję, zarówno w ciele stałym, jak i w roztworze DCM. Związek **123** tworzy agregaty w roztworze chloroformu, natomiast w przypadku związku **122** nie obserwuje się ich tworzenia, prawdopodobnie z powodu mniejszej możliwości oddziaływań π - π ^[61].



122



123

Rysunek 63. Fenantrenowe makrocykle iminowe.

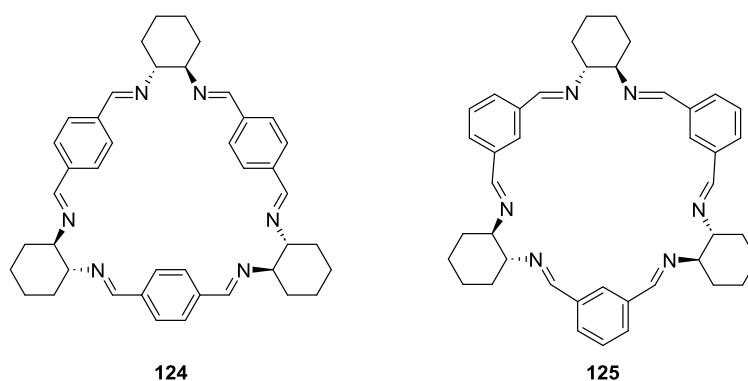
Tworzenie się wiązania iminowego wykorzystano w syntezie wcześniej wspomnianych makrocykli, zawierających grupy antracenowe, imidowe i TPE.

Wiele badań jest prowadzonych nad otrzymaniem imin opartych o DACH. Zostaną one omówione w następnym rozdziale.

8. Chiralne makrocykle oparte o DACH

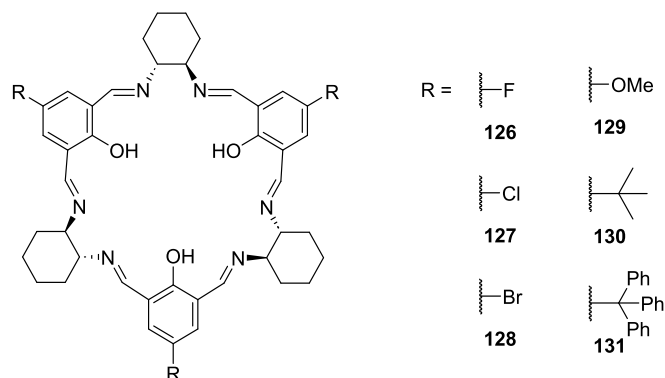
Na szczególną uwagę zasługują makrocykle iminowe, w których źródłem chiralności jest *trans*-1,2-diaminocykloheksan (najczęściej izomer *R,R*).

Pierwsze makrocykle tego typu (**124** i **125**) zostały otrzymane w 2000 roku, przez grupę prof. Gawrońskiego, poprzez reakcje cyklokondensacji aldehydu tereftalowego oraz izoftalowego z równomolową ilością *R,R*-DACHu (rys. 64) ^[62].



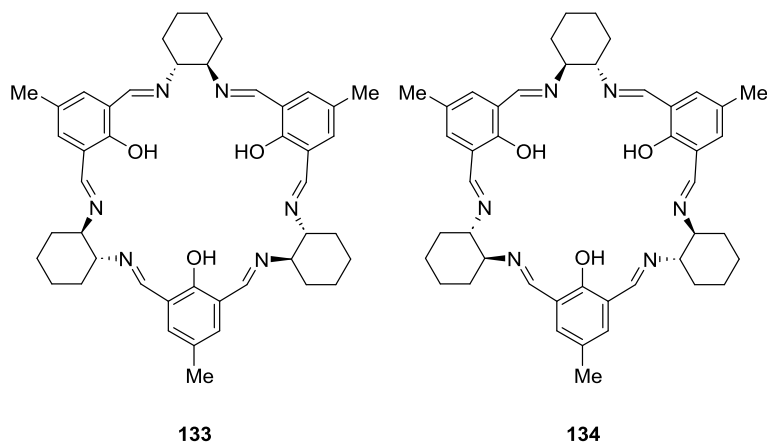
Rysunek 64. Pierwsze makrocykle oparte o DACH.

W 2015 roku do syntezy wykorzystano pochodne aldehydu izoftalowego (rys. 65), otrzymując serię makrocykli (**126-131**) w reakcji cyklokondensacji. Jak stwierdzono, bez względu na rozmiar i właściwości podstawnika „R”, wydajności reakcji są ilościowe. Wykazano, że makrocykle z mniejszymi podstawnikami (**126-129**) samoorganizują się w układy dimeryczne. Natomiast obecność większych grup (**130 i 131**) pozwala na utworzenie kompleksów inkluzyjnych^[63].



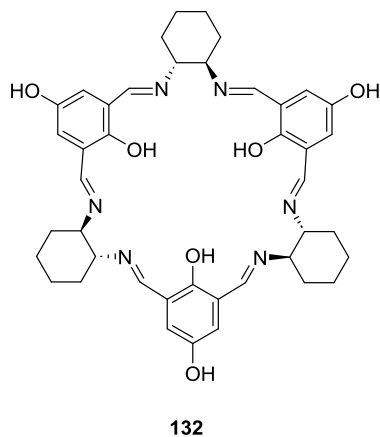
Rysunek 65. Makrocykle oparte o pochodne aldehydu izoftalowego oraz *R,R*-DACH.

W kolejnych badaniach ustalono, że obecność grupy hydroksylowej w pozycji *orto* do podstawnika metylowego w pochodnej aldehydu izoftalowego, prowadzi do powstania dwóch enancjomerów (**133 i 134**) (rys. 67) w reakcji cyklokondensacji tej pochodnej z racemicznym *trans*-1,2-diaminocykloheksanem, co świadczy o tym, że jest to reakcja stereoselektywna^[64].



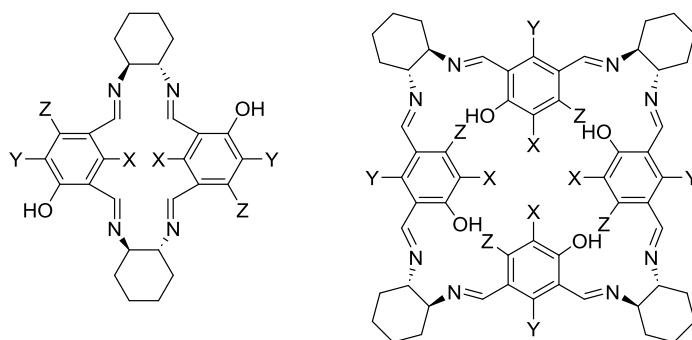
Rysunek 67. Enancjomery otrzymane w reakcji pochodnej aldehydu izoftalowego z racemicznym DACHem.

Kolejnym makrocyklem był kaliksalen (**132**) (rys. 66), otrzymany w reakcji dihydroksylowej pochodnej aldehydu izoftalowego z *R,R*-DACHem. Na podstawie badań kryształów wykazano, że cząsteczki tego makrocykla w ciele stałym układają się w rurkowe struktury ^[65].



Rysunek 66. Makrocykl otrzymany z dihydroksylowej pochodnej aldehydu izoftalowego.

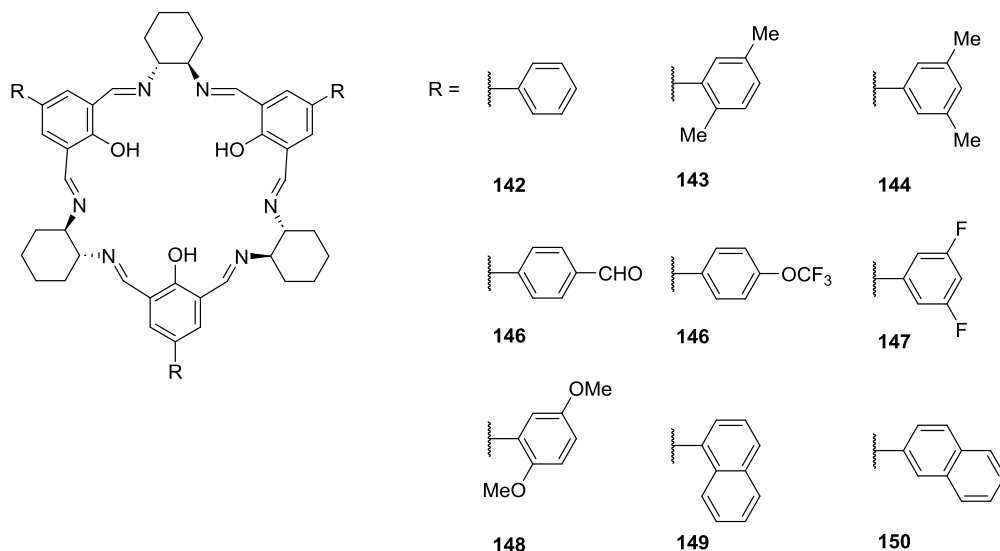
Ciekawym okazał się rezultat reakcji cyklokondensacji asymetrycznych pochodnych aldehydu izoftalowego z racemicznym DACHem. Powstają mezomeryczne rezorcynosaleny [2 + 2] (**135-139**) oraz [4 + 4] (**140, 141**) (rys. 68), co wskazuje na zdolności samoorganizacyjne tego typu związków. Jest to pierwszy przypadek otrzymania mezomerycznych makrocykli. Układy [2 + 2] wytrącają się z mieszaniny reakcyjnej, z kolei układy [4 + 4] wymagają oczyszczenia przez krystalizację ^[66].



	X	Y	Z
135	OH	Br	H
136	OH	Cl	H
137	OH	C ₆ H ₁₃	H
138, 140	H	Me	OH
139, 141	Me	Me	OH

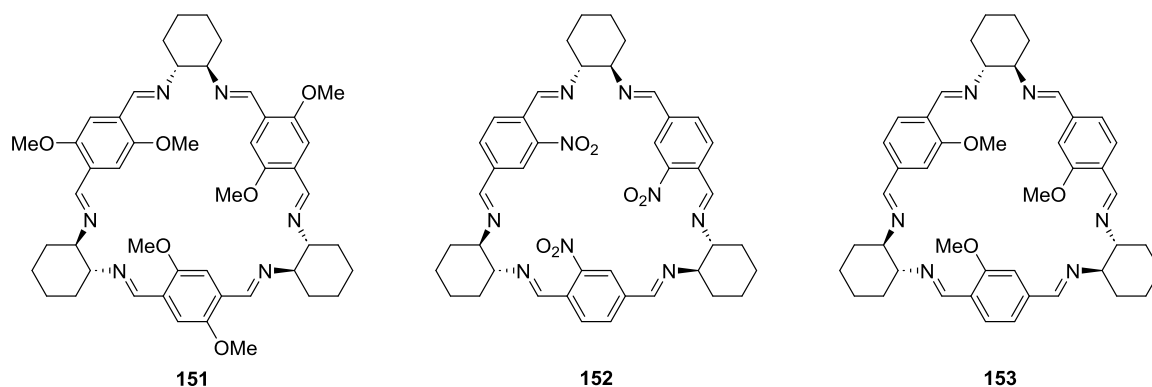
Rysunek 68. Rezorcynosaleny.

Przygotowano też serię pochodnych aldehydu izoftalowego, podstawionych grupami aromatycznymi. Z tych pochodnych otrzymano odpowiednie makrocykle (**142-150**) w reakcji cyklokondensacji z *R,R*-DACHem (rys. 69). Związek **150** w formie krystalicznej tworzy układ czterech cząsteczek, ustawionych czołowo względem siebie ^[67].



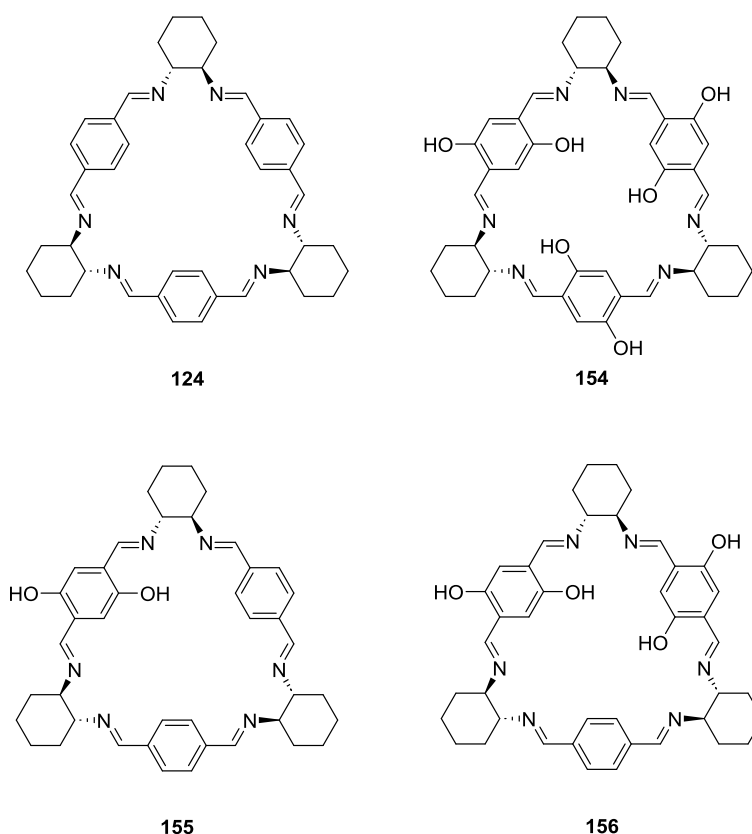
Rysunek 69. Makrocykle oparte o aromatyczne pochodne aldehydu izoftalowego.

W przypadku aldehydu tereftalowego do syntezy makrocykli (rys. 70) użyto zarówno symetrycznej (**151**) jak i asymetrycznych pochodnych (**152** i **153**). Badania wykazały, że związek **151** jest preferowany termodynamicznie, **152** produktem kinetycznym, natomiast **153** stanowi mieszaninę dwóch symetrycznych makrocykli (C_3 i C_1). Dodatkowo związek **152** ma właściwości żelujące – tworzy żółtawy żel, po rozpuszczeniu w chloroformie i dodaniu etanolu. Żel jest stabilny w temperaturze pokojowej ^[68].



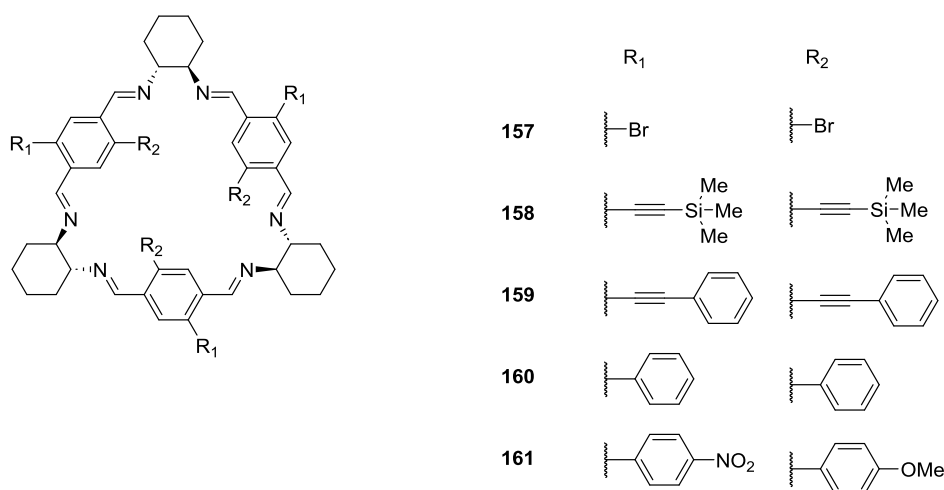
Rysunek 70. Makrocykle oparte o pochodne aldehydu tereftalowego oraz *R,R*-DACH.

Aby zbadać, czy w reakcji dojdzie do sortowania tworzących się makrocykli, przeprowadzono reakcję *R,R*-DACHu z aldehydem tereftalowym oraz 2,5-dihydroksytereftaldehydem w jednym naczyniu, powstała mieszanina makrocykli (**124**, **154-156**) (rys. 71), którą próbowano rozdzielić metodami chromatograficznymi, jednakże bez skutku. Dodatkowo na widmie ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej sygnały od protonów diagnostycznych częściowo się nakładały, co uniemożliwiło dokładne określenie stosunku produktów względem siebie. Oszacowano jedynie, że to produkt **156** powstał w największej ilości ^[69].



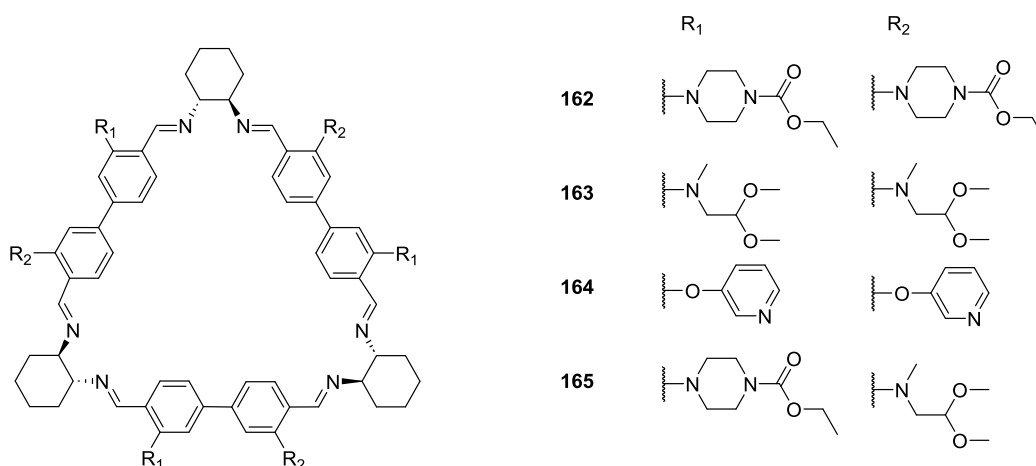
Rysunek 71. Możliwe produkty kondensacji aldehydu tereftalowego, jego dihydroksylowej pochodnej z *R,R*-DACHem.

Dla aldehydu tereftalowego opublikowano również grupę pochodnych z większymi podstawnikami, z których otrzymano makrocykle (**157-161**) w reakcji cyklokondensacji z *R,R*-DACHem (rys. 72). Okazało się, że zatłoczenie steryczne nie wpłynęło na wydajność reakcji makrocyklizacji. Otrzymane triagliminy w cieple stałym tworzą rurki z hydrofobowymi wnętrzami ^[70].



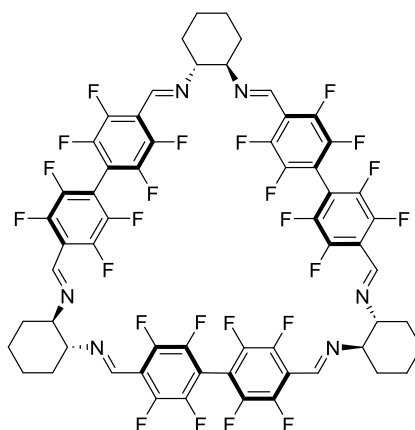
Rysunek 72. Makrocykle oparte o pochodne aldehydu tereftalowego z objętościowymi podstawnikami.

Koncepcja otrzymania triaglimin została wykorzystana do otrzymania luminescencyjnych, chiralnych makrocykli (**162-165**) z aminowych pochodnych aldehydu bifenyłowego oraz (*R,R*)-1,2-diaminocycloheksanu (rys. 73) w reakcji one-pot. W kryształach podstawniki „R” są ułożone naprzemiennie. Analiza CD pokazała intensywne pasma ujemne dla związków **162**, **163** i **165**, oraz dodatnie dla **164**, prawdopodobnie pod wpływem rozpuszczalnika ^[71].



Rysunek 73. Makrocykle oparte o aminowe pochodne aldehydu bifenyłowego.

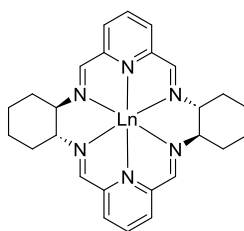
Inna grupa przygotowała okta-fluorową triangliminę (**166**) (rys. 74), chcąc otrzymać hydrofobowy materiał z deficytem elektronów. Makrocykl w kryształe tworzy rurkowe kanały. W strukturze krystalicznej cząsteczki triangliminy łączą się w trójki, a każda z nich ma w swojej wnęce trzy cząsteczki MeCN^[72].



166

Rysunek 74. Fluorowana trianglimina.

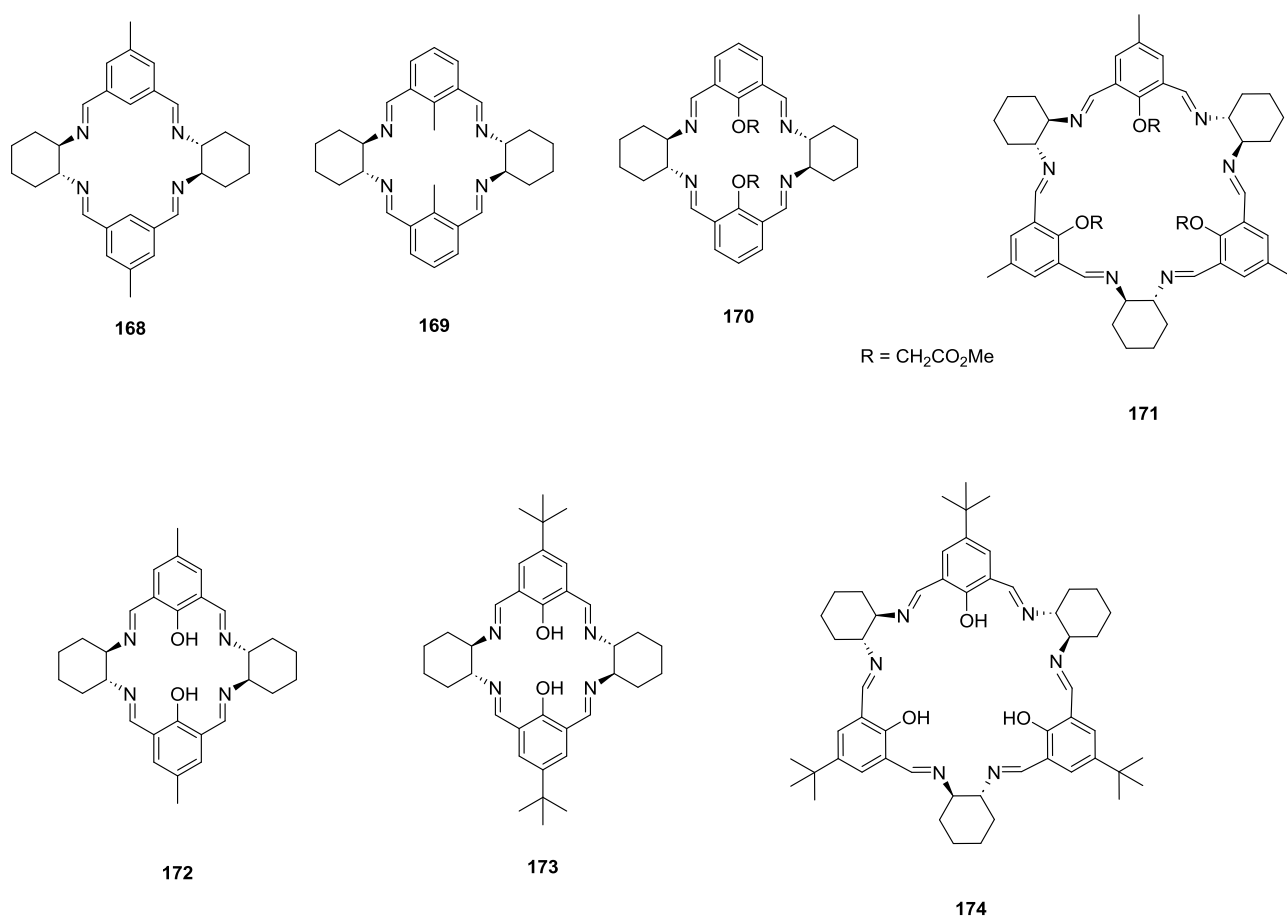
Grupa profesora Lisowskiego przygotowała makrocykle kompleksujące kationy lantanowców oraz itru, w tym makrocykl oparty o DACH (**167**) (rys. 75). W obecności anionów fluorkowych otrzymany makrocykl tworzy dimery, połączone za pośrednictwem dwóch atomów fluoru, koordynujących do atomu metalu. Analiza X-ray potwierdza dimeryczną strukturę. Nawet w obecności innego, chiralnego makrocykla, dwie cząsteczki związku **167** łączą się razem (samoorganizacja), jednakże przy dodatku achiralnego makrocykla tworzą się połączenia hybrydowe^[73].



167

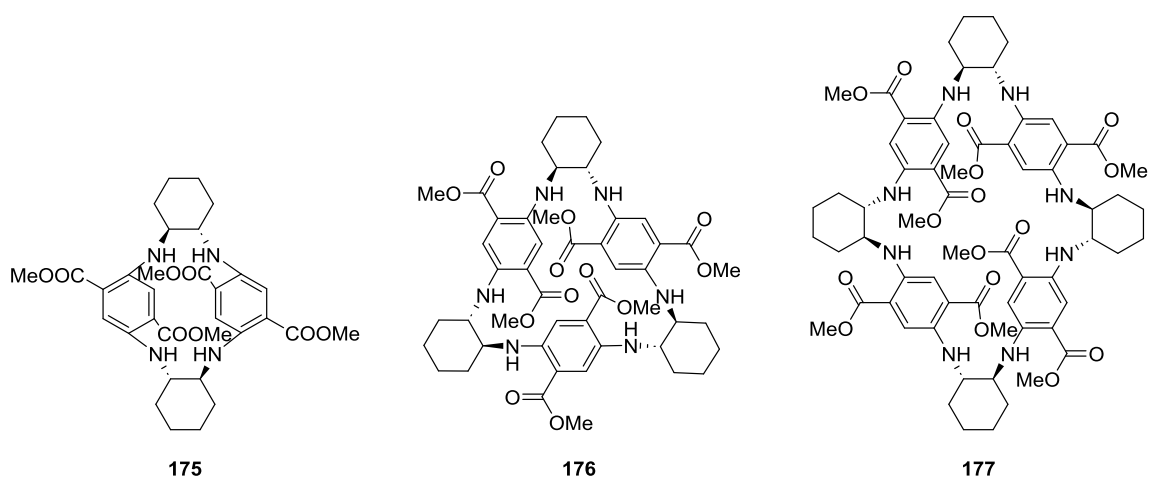
Rysunek 75. Chiralny kompleks lantanowca.

Prof. Lisowski zauważył, że pochodne aldehydu izoftalowego w reakcji z DACHem tworzą układy [2 + 2] (**168**, **269**, **170**). Natomiast układy [3 + 3] (**171**) powstają w niewielkich ilościach (wydajność reakcji dla związku 172 wynosi 6%). Dla hydroksylowej pochodnej aldehydu izoftalowego w reakcji z DACHem, prowadzonej w obecności metali, takich jak Zn(II), Cu(II) czy Ni(II) głównymi produktami są układy [2 + 2] (**172** i **173**). Jednakże w niektórych przypadkach, jeśli zastosuje się 3 ekwiwalenty Zn^{2+} w stosunku do 6-ciu ekwiwalentów pochodnej aldehydu izoftalowego i 6-ciu ekwiwalentów DACHu, głównym produktem jest układ [3 + 3] (**174**) (rys. 76) ^[74].



Rysunek 76. Produkty kondensacji pochodnych aldehydu izoftalowego i DACHu.

Wyjątkowym przykładem są makrocykle otrzymane z cyklicznego diketonu. Cykliczny diketon w reakcji one-pot z *S,S*-DACHem utworzył cykliczne enaminy (rys. 75). W wyniku reakcji powstały trzy produkty: fioletowy dimer (**175**), jasnoczerwony trimer (**176**) oraz pomarańczowoczerwony tetramer (**177**). Produkty zostały rozdzielone na kolumnie chromatograficznej i dodatkowo oczyszczone przez krystalizację. Stosunek produktów zależy od ilości użytego rozpuszczalnika (toluenu) oraz czasu prowadzenia reakcji. W 50 ml toluenu i 72 godzinach trwania reakcji dominuje dimer, a w 5 ml toluenu i 48 h trwania reakcji głównym produktem jest trimer. W obu przypadkach użyto po 1 mmol substratów. Każdy makrocykl emituje fluorescencję zarówno w ciele stałym, jak i w roztworze, przy czym najsilniejszym emiterem jest trimer ^[75].



Rysunek 77. Cykliczne enaminy.

9. Chiralność, dichroizm kołowy i luminescencja spolaryzowana kołowo

9.1. Chiralność i dichroizm kołowy

Słowo „chiralność” wywodzi się z greckiego $\chi\epsilon\iota\rho$ (*kheir*) co oznacza „rękę”. Jeśli dwie cząsteczki są dla siebie jak nienakładalne, lustrzane odbicia, określa się je jako „enancjomery”^[76].

Dichroizm kołowy (ang. *circular dichroism* – CD) jest różnicą w absorpcji pomiędzy lewo- (A_l) a prawoskrętnym (A_r) światłem spolaryzowanym kołowo.

$$CD = A_l - A_r$$

CD jest szczególnie przydatny w badaniu chiralnych cząsteczek. Metoda ta należy do rutynowych w wielu laboratoriach. Jej najczęstszym zadaniem jest potwierdzenie, że otrzymany związek faktycznie jest chiralny lub przeprowadzić badania strukturalne cząsteczek takich jak białka lub DNA. Sondy chromoformowe umożliwiają badanie struktury cząsteczek za pomocą CD^[76].

Ponieważ cząsteczki chiralne nie mają płaszczyzny odbicia, elektrony przemieszczające się podczas przejścia elektronowego ze stanu podstawowego do wzbudzonego, będą się poruszać po torze o kształcie helisy. Ponieważ w świetle spolaryzowanym kołowo wektory pola elektrycznego wyznaczają helisy, oddziaływanie pomiędzy chiralną cząsteczką, a prawo- i lewoskrętnymi fotonami będzie się różnić^[76].

W cząsteczkach chiralnych jest wiele przejść elektronowych. Te przejścia powodują przegrupowanie elektronów o różnej helikalności, co prowadzi do tego, że dla jakiegokolwiek cząsteczki obserwuje się dodatnie i ujemne efekty CD^[76].

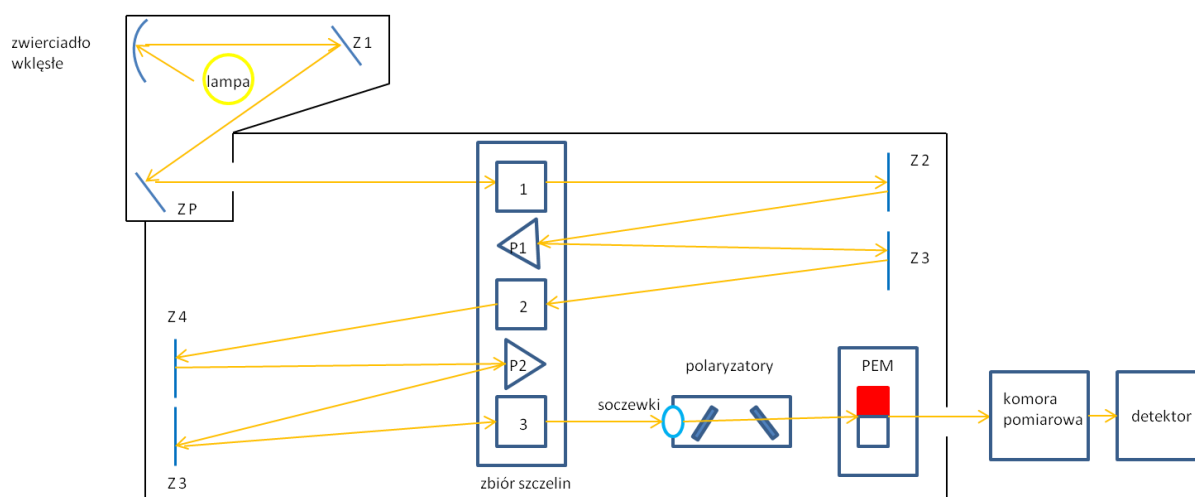
Do mierzenia widm CD używa się dichrografów kołowych (spektropolarymetrów). Ich kluczowym elementem jest źródło monochromatycznego lewo- i prawoskrętnego światła spolaryzowanego kołowo oraz możliwość wykrywania w różnicy absorbancji tych dwóch wiązek. Aby to osiągnąć stosuje się technikę modulacji fazy polaryzacji. Modulator fotoelastyczny wytwarza naprzemiennie prawo- i lewoskrętne światło spolaryzowane kołowo, z częstością przełączania zazwyczaj 50 kHz. Intensywność padającego światła jest stała, ale po przejściu przez próbkę przejawiającą CD pojawiają się fluktuacje intensywności światła będące w fazie z częstością modulatora. Niezaabsorbowane fotony uderzają w rurkę fotopowielacza, który wytwarza prąd, którego natężenie jest zależne od ilości fotonów. Ten prąd jest wzmacniany przez wbudowany wzmacniacz. Natężenie uśrednionego składnika odpowiadającego prądu stałemu zależy od całkowitej absorpcji światła przez próbkę, natomiast natężenie prądu przemiennego odpowiada efektowi CD^[76].

We wiązce światła spolaryzowanego liniowo pole elektryczne wszystkich fotonów oscyluje w jednej płaszczyźnie. Kiedy dwie równoległe liniowo spolaryzowane wiązki się nałożą powstanie nowa wiązka światła spolaryzowanego liniowo, o ile fazy i długości fal dla obu wiązek są takie same, tzn., jeśli obie wiązki mają zerową amplitudę we wspólnym punkcie w przestrzeni. Jeśli przyjąć X jako kierunek propagacji światła, wtedy wektory jednostkowe opisujące polaryzację dwóch faz wiązek światła spolaryzowanego liniowo można opisać równaniami:

$$\begin{aligned}\widehat{e}_1 &= \widehat{e}_Y = (0, 1, 0) \\ \widehat{e}_2 &= \widehat{e}_Z = (0, 0, 1)\end{aligned}$$

Każde liniowe połączenie tych dwufazowych wiązek da kolejną wiązkę światła spolaryzowanego liniowo. Jednakże, jeśli dwie wiązki nie są w tej samej fazie, skutkiem ich połączenia będzie światło spolaryzowane eliptycznie, tzn. pole elektryczne tego światła będzie wyznaczać elipsę ^[76].

Ponieważ CD powstaje z różnicy w absorpcji lewo- i prawo-skrętnego światła spolaryzowanego kołowo, kluczowym zadaniem spektropolarymetru CD jest wytworzenie obu wiązek o równej intensywności. Budowę standardowego aparatu do pomiarów CD przedstawia rysunek 78.



Rysunek 78. Budowa spektropolarimetru CD.

W większości aparatów źródłem światła jest lampa ksenonowa. Seria zwierciadeł (oznaczonych jako „z”), pryzmatów (oznaczonych jako „p”) oraz szczelin (oznaczonych jako kwadraty) ma za zadanie wytworzyć skolimowane monochromatyczne promieniowanie (w rzeczywistości nie jest ono monochromatyczne, ale o dobrze zdefiniowanej szerokości w zakresie długości fal około 0.5-2 nm). Wytworzone światło jest następnie polaryzowane liniowo, a potem kołowo. Konwersja światła spolaryzowanego liniowo na kołowe jest przeprowadzana przez modulator fotoelastyczny (oznaczony jako „PEM”) ^[76].

Większość spektropolarymetrów CD daje widmo w jednostkach eliptyczności θ , w milistopniach na λ , częściej niż w ΔA na λ . Konwersja wygląda następująco:

$$CD = \Delta A(\text{jednostki absorbancji}) = A_l - A_r = \frac{4\pi\theta(\text{stopnie})}{180\ln 10} = \frac{\theta(\text{milistopnie})}{32,982}$$

Kilka istotnych informacji potrzebnych do wykonania pomiaru dobrej jakości widm CD:

- Przed zbieraniem danych CD zawsze należy zmierzyć normalne widmo absorpcyjne, zarówno dla próbki, jak i czystego rozpuszczalnika, ponieważ zakresy stężeń i długości fal są takie same dla obu typów widm.
- Cała wiązka światła przechodząca przez kuwetę musi przejść przez próbkę i nie odbijać się od ścianek lub podstawy kuwety ani od menisku roztworu.
- Do CD stosuje się cylindryczne lub prostokątne kuwety. Cylindryczne zazwyczaj mają niższą linię bazową i mieści się w nich nieco mniejsza ilość próbki. Natomiast prostokątne są tańsze i można ich używać w standardowych spektrofotometrach absorpcyjnych.

- W eksperymentach CD linia bazowa rzadko jest prosta, więc zawsze należy mierzyć tło rozpuszczalnikach w takich samych warunkach jak dla próbki. Widmo linii bazowej odejmuje się od widma próbki, otrzymując końcowe widmo CD.
- Spektrometry CD zazwyczaj skanują widma od dłuższych długości fal, do krótszych. Należy wybrać zakres długości fal, zaczynając od przynajmniej 20 nm poza pasmem normalnej absorpcji. Po odjęciu widma linii bazowej od widma próbki, obszar poza pasmem absorpcji powinien być płaski.
- Większość spektropolarymetrów CD ma dla linii bazowej dwie opcje skali czasowej: krótką (od milisekund do minut) i długą (od minut do godzin). Jeśli sygnał CD jest duży, można to zignorować.
- Często przy małych sygnałach CD, po odjęciu linii bazowej, CD nie jest dokładnie zerowe poza pasmem absorpcji. Ale jeśli jest płaskie, można to uznać za liniowe przesunięcie linii bazowej.
- Stężenie próbki powinno być takie, aby jej całkowita absorbancja znajdowała się w zakresie od około 0.2 do około 1.5 jednostek absorpcji. Próbki o całkowitej absorpcji powyżej 2 często dają niewiarygodne sygnały CD. Absorbancja o wartości 1.1 jednostek jest teoretycznie optymalna. Dla wyższych absorbancji należy sprawdzić, czy sygnał CD jest proporcjonalny do stężenia próbki, poprzez zmierzenie widma dla rozcieńczonej próbki.
- Spektropolarymetry CD dają operatorowi znaczną kontrolę nad stałą czasową τ (czas przez który aparat uśrednia dane), szybkością skanowania s oraz szerokością wiązki b (zakres długości fal padającego światła). Stosunek sygnału do szumu rośnie wraz z zależnością: $\tau^{-1/2}$ zatem należy wybrać największe możliwe τ , przy czym $\tau \times s \leq b/2$. Jeśli τ jest zbyt długa dla wybranych s i b , wtedy maksima pików (zarówno dodatnich i ujemnych) będą odcięte, a ich długości fali przesunięte.
- Stosunek sygnału do szumu wzrasta proporcjonalnie w przybliżeniu do pierwiastka kwadratowego z: liczby skanów, stałej czasowej i intensywności wiązki światła.
- Szybki wstępny skan pozwoli określić, czy jest sens zbierać właściwe widmo i czy skala czułości została dobrana poprawnie, aby otrzymać prawidłowe widmo CD dla wszystkich długości fali na widmie ^[76].

9.2. Luminescencja spolaryzowana kołowo

Luminescencja spolaryzowana kołowo została po raz pierwszy zmierzona w 1948 roku, dla chiralnego kryształu octanu uranylu sodu. Później temat ten był badany od 1960, przez Oosterhoffa i jego współpracowników, którzy opracowali podstawy techniki pomiaru CPL. Początkowo pomiary były wykonywane poprzez ręczne obracanie ćwierćfalowej płytki, a później przez zautomatyzowane ciągłe obroty płytki ćwierćfalowej i detekcję uwzględniającą fazę. Po kilku latach w Instytucie Weizmanna zbudowano specjalną aparaturę i zastosowano ją do badań biocząsteczek^[77].

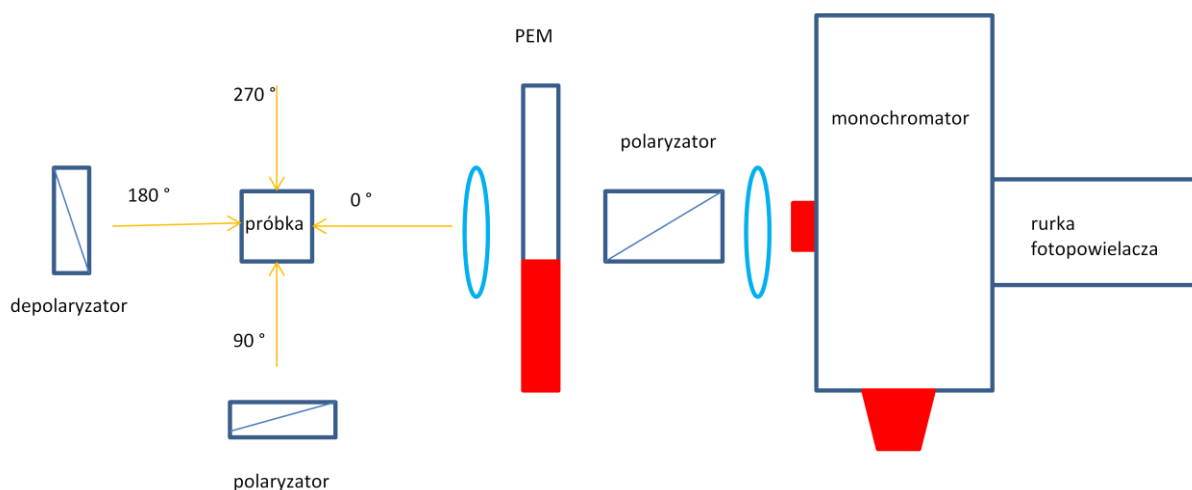
CPL definiuje się jako różnicę intensywności między lewo- (I_l) i prawoskrętnie (I_r) spolaryzowanym promieniowaniem, emitowanym przez próbkę:

$$CPL = I_l - I_r$$

Czasem podaje się również współczynnik dyssymetrii (g_{lum}):

$$g_{lum} = \frac{(I_l - I_r)}{\frac{1}{2}(I_l + I_r)}$$

Współczynnik ten ma wartość maksymalną 2 (lub -2). Jeśli jego wartość jest zbliżona do 1 sygnał emisyjny można uznać za silny. Jednakże większość chiralnych substancji, takich jak cząsteczki organiczne, polimery czy też układy biochemiczne przejawiają bardzo niskie wartości g_{lum} w zakresie $10^{-2} - 10^{-3}$. Dla takich próbek czułość jest słaba i trzeba użyć elektrooptycznego lub fotoelastycznego modulatora światła (rys. 79). Polaryzator i depolaryzator przy próbce są opcjonalne^[77].



Rysunek 79. Budowa aparatu do pomiarów CPL.

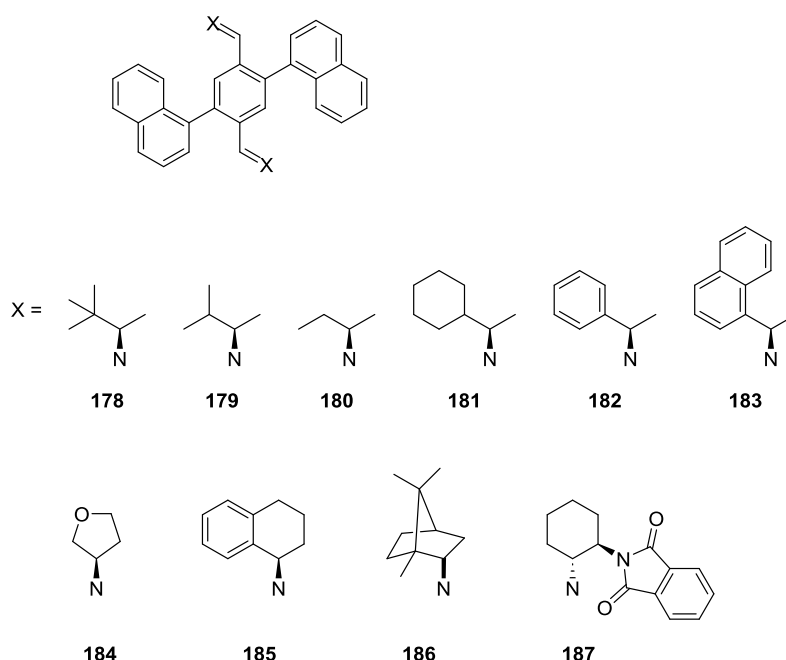
Pomiar CPL przebiega następująco:

- 1) pomiar widm CD i absorbancji w tej samej kuwecie, która będzie użyta do mierzenia CPL
- 2) pomiar widma fluorescencyjnego na fluorymetrze lub widma wzbudzenia
- 3) pomiar widma CPL za pomocą pojedynczego lub wielokrotnego skanu
- 4) ponowny pomiar CD, aby sprawdzić czy nie doszło do degradacji badanego związku.

Mimo, że CD i CPL mają ze sobą wiele wspólnego, jest między nimi jedna istotna różnica. Mianowicie, informacje dostarczane przez CD bazują na zrównoważonym termicznie elektronowym stanie podstawowym, natomiast CPL odzwierciedla strukturę w emisyjnym stanie wzbudzonym. Struktury te mogą się różnić. W zasadzie CD i CPL są komplementarnymi sondami do analizy konfiguracji i/lub konformacji chiralnych cząsteczek w różnych stanach elektronowych. Tylko, jeśli różnice strukturalne między podstawowym i wzbudzonym stanem są marginalne, a wpływ wibracji całkowicie zaniedbywalny, informacje o strukturze uzyskane obiema metodami są porównywalne. Aby poprawnie zmierzyć widmo CPL, zarówno całkowita intensywność luminescencji (I) oraz różnica intensywności (ΔI) między lewo- i prawoskrętną emisją spolaryzowaną kołowo powinny być dosyć wysokie. Jest to fundamentalna różnica między spektroskopią CPL a CD ^[78].

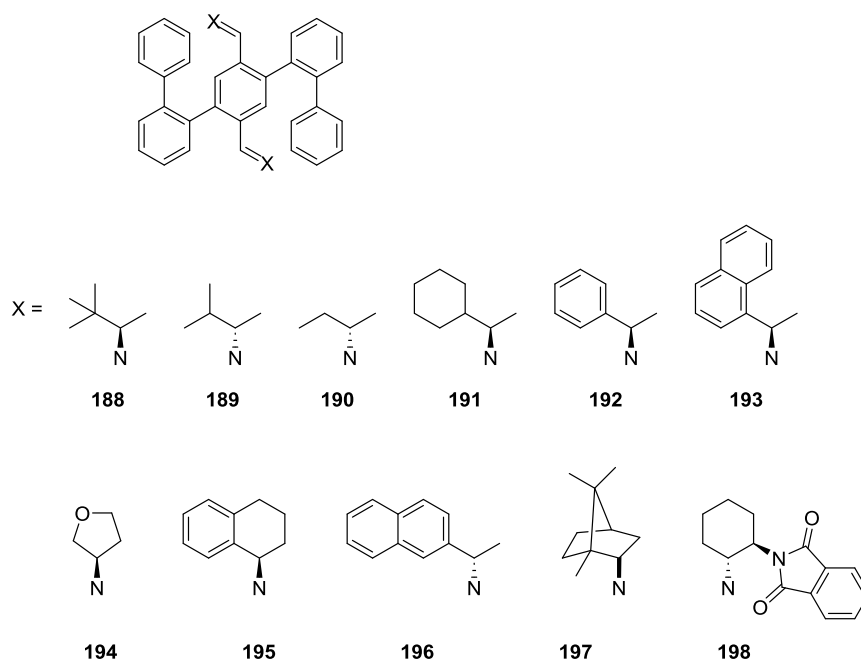
10. Iminy acykliczne jako sondy chromoforowe

Chiralne aminy stanowią cenne bloki budulcowe w syntezie organicznej. Jeżeli nie posiadają one chromoforowych podstawników, to ze względu na niewielkie wartości skręcalności, określenie ich chiralności, jak i czystości optycznej jest problematyczne. Rozwiązaniem problemu jest zastosowanie sond chromoforowych, tj. reaktywnych cząsteczek zawierających dynamicznie racemiczny układ chromoforowy, tworzący z aminami kompleksy bądź trwałe pochodne. Jedną z możliwości jest wykorzystanie reakcji iminowania. Do wykrywania chiralności amin drugorzędowych można zastosować sondę chromoforową w postaci pochodnej aldehydu tereftalowego z przyłączonymi grupami 1-naftyłowymi (grupy chromoforowe). Przyłączona w reakcji iminowania chiralna amina działa jako induktor, wymuszający zmianę struktury układu chromoforowego. Skutkuje to indukcją aktywności optycznej tego układu. Zjawisko to wykazano na przykładzie szeregu amin (**178-187**) (rys. 80) ^[79].



Rysunek 80. Chiralne iminy acykliczne, otrzymane z naftyłowej pochodnej aldehydu tereftalowego.

Jednakże widma ECD otrzymanych imin mają bardzo złożone kształty, co uniemożliwia bezpośrednie powiązanie struktury związku z efektami obserwowanymi na jego widmie. Aby rozwiązać ten problem do aldehydu tereftalowego przyłączono bardziej elastyczny chromofor aromatyczny – bifenyl. Podobnie, jak w poprzednim przykładzie, pochodna aldehydu tereftalowego została połączona z serią prostych, chiralnych amin acyklicznych (**188-198**) (rys. 81). Jednakże na widmach ECD występowało więcej efektów Cottona, co sprawiło, że były one trudne do interpretacji, przy czym można na nich wyróżnić najintensywniejsze pasma oraz te o niższych amplitudach efektów Cottona^[80].



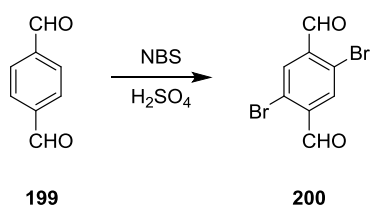
Rysunek 81. Chiralne iminy acykliczne, otrzymane z bifenylowej pochodnej aldehydu tereftalowego.

Dyskusja wyników

11. Makrocykle oparte o pochodne aldehydu tereftalowego i DACH

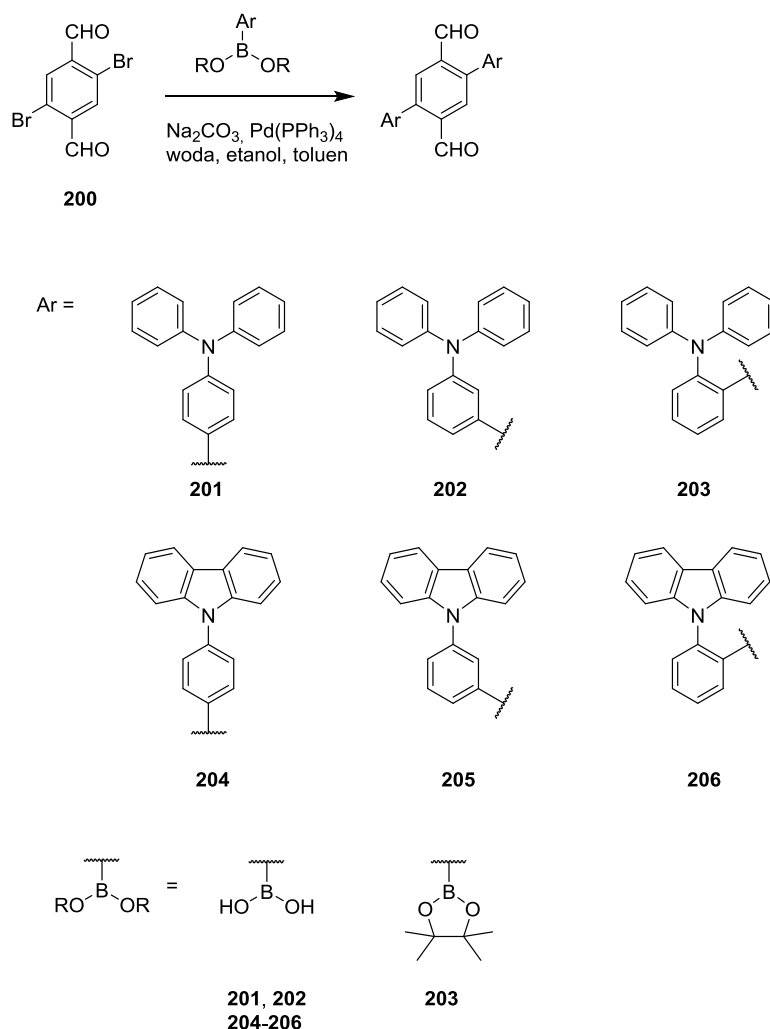
11.1. Synteza pochodnych aldehydu tereftalowego

Wyjściowym substratem do syntezy pochodnych aldehydu tereftalowego (**199**) jest 2,5-dibromotereftaldehyd (**200**), otrzymany zgodnie z procedurą literaturową^[70] (schemat 1).



Schemat 1. Reakcja bromowania aldehydu tereftalowego.

Atomy bromu w tej pochodnej można stosunkowo łatwo podstawić różnymi grupami aromatycznymi w reakcji Suzuki, działając odpowiednim kwasem boronowym lub pinakoloboranem, w obecności zasady oraz katalizatora palladowego, w tym wypadku tetrakis(trifenyl)fosfinopalladu(0) (schemat 2).



Schemat 2. Wprowadzenie grup aromatycznych do pierścienia aldehydu tereftalowego.

Ze względu na wrażliwość katalizatora na tlen reakcja Suzuki musi być prowadzona bez dostępu powietrza, dlatego tolueń, pełniący rolę rozpuszczalnika, został przedestylowany z nad sodu, a cała reakcja zachodziła w atmosferze argonu. Na początku zsyntezowano związki **201** i **204**. Zostały one już wcześniej opisane w literaturze^[81] aczkolwiek warunki zastosowane przez autorów wymagały modyfikacji. W oryginalnej publikacji do przygotowania związku **201** użyto THF jako rozpuszczalnika. Reakcja w THF zachodzi z niską wydajnością (rzędu 30%), więc postanowiono zwiększyć temperaturę reakcji, stosując rozpuszczalnik o wyższej temperaturze wrzenia, tj. DMF. Niestety wysoka temperatura wrzenia DMF spowodowała trudności z oczyszczeniem końcowego produktu. Ostatecznie jako rozpuszczalnik zastosowano toluen, który można łatwo odparować na wyparce. Przeprowadzając reakcję w mieszaninie woda + etanol + toluen otrzymano dialdehyd **201** z zadowalającą wydajnością 70%.

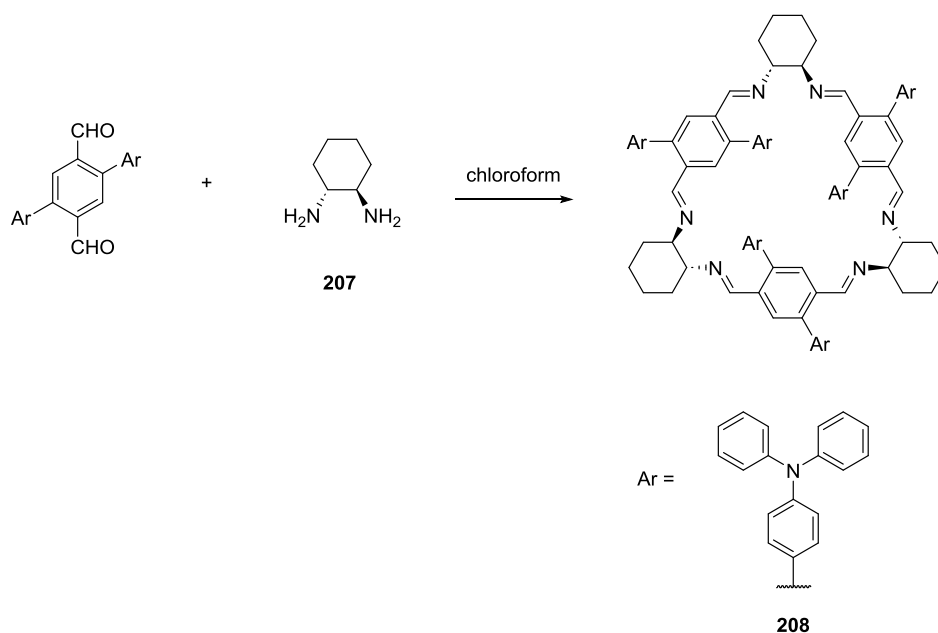
W przypadku związku **204** był problem z rozpuszczalnością surowego produktu, co uniemożliwiło oczyszczenie związku przez chromatografię. Duża część produktu została unieruchomiona na kolumnie i nie dawała się wymyć rozpuszczalnikami organicznymi. Po wielu nieudanych próbach rozpuszczenia i krystalizacji surowego związku w rozmaitych rozpuszczalnikach, w tym toluenie, pirydynie, DCM z dodatkiem metanolu, postanowiono przekształcić dialdehyd w diiminę w reakcji z n-heksyloaminą. Uzyskana imina dobrze rozpuszcza się w chloroformie, dzięki czemu można było ją oczyścić od produktów ubocznych i związków palladu, sącząc jej chloroformowy roztwór przez niewielką warstwę silikażelu, dezaktywowanego trietyloaminą. Po oczyszczeniu diiminę przeprowadzono z powrotem w dialdehyd, rozkładając ją w reakcji z rozcieńczonym kwasem solnym. Dzięki tym zabiegom uzyskano bardzo dobrą wydajność końcowego produktu – 98,5%.

Ponieważ na strukturę i właściwości spektroskopowe aldehydów i imin może wpływać położenie podstawników, zsyntezowano odpowiednie pochodne z podstawnikami w pozycjach *meta* i *orto*. W tym celu przygotowano związki **205** i **206**, w których to grupa karbazolowa jest przyłączona odpowiednio w pozycjach *meta* i *orto*. Pierwszą zauważalną różnicą był kolor dialdehydu: **204** jest żółty, natomiast **205** i **206** są odpowiednio żółtozielony i jasnozielony. Wydajność reakcji otrzymywania związku **205** była zdecydowanie niższa (19,7%), niż dla związku **206** (68%). Przyczyną tak dużej różnicy mógł być stan zużycia katalizatora palladowego, użytego do pierwszej reakcji. Ponieważ związek **205** otrzymano w wystarczającej ilości, nie powtarzano reakcji, w celu uzyskania większej wydajności.

Następnie przygotowano analogiczne pochodne dla grupy difenyloaminowej: **202** i **203**. W tym przypadku różnice w barwach produktów nie są tak wyraźne: **201** jest żółty, **202** żółtopomarańczowy, a **203** ma żółtą barwę, podobną do **201**. Wydajność reakcji otrzymywania związku **202** wyniosła 80%, ale w przypadku **203** jedynie 23%. Może być to spowodowane dużą zawadą steryczną.

11.2. Synteza i struktura makrocykli

Pierwszy otrzymany dialdehyd (**201**) został poddany reakcji iminowania z (*R,R*)-DACHem (**207**) (schemat 3). Makrocykl **208** został otrzymany przez mieszanie substratów w temperaturze pokojowej przez noc w chloroformie. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Po krystalizacji z mieszaniny chloroform i etanol uzyskano czysty produkt z wydajnością 67,5%.

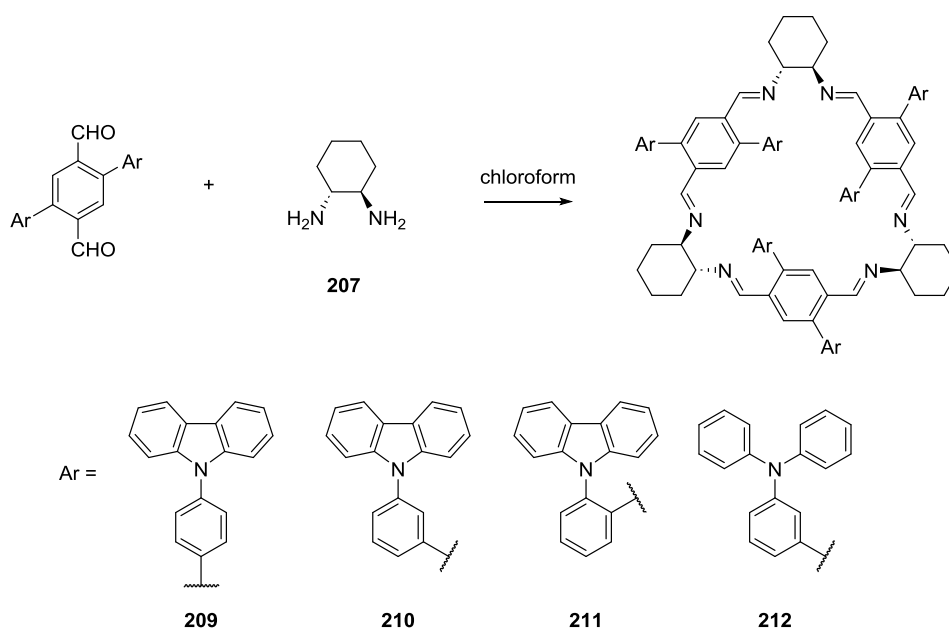


Schemat 3. Synteza makrocykla **208**.

Analiza widm ^1H NMR i ^{13}C NMR (rys. 82) prowadzi do wniosku, że związek ten posiada wysoką symetrię D_3 , ponieważ na widmie protonowym widoczny jest pojedynczy sygnał od protonu iminowego (**1**) przy 8 ppm, a na widmie węglowym pojedynczy sygnał od iminowego atomu węgla znajduje się przy wartości około 160 ppm. Oznacza to, że mimo swojej dużej objętości podstawniki trifenyloaminowe mają stosunkowo dużą swobodę rotacji i nie obserwuje się efektów np. poszerzenia sygnałów, związanych z zahamowaniem rotacji zewnętrznych pierścieni fenylowych. Obserwowane poszerzenie sygnałów protonów przy pierścieniu cykloheksanowym jest obserwowane dla wielu makrocykli iminowych, opartych o DACH, w tym najprostszej triangliminy^[62].

Kolejne makrocykle (**209-212**) zostały zsyntezowane w analogiczny sposób (schemat 4), przy czym synteza makrocykla **209** wymagała dodatkowego ogrzewania (50 °C), ponieważ aldehyd jest trudno rozpuszczalny. Mimo ogrzewania w kolbie pozostał nierozpuszczony osad, prawdopodobnie substrat lub produkty uboczne. Po zakończeniu reakcji mieszanina poreakcyjna została przesączona. Po odparowaniu stały produkt został przekrystalizowany z mieszaniny rozpuszczalników chloroform-etanol. Wydajność tej reakcji wyniosła 69%.

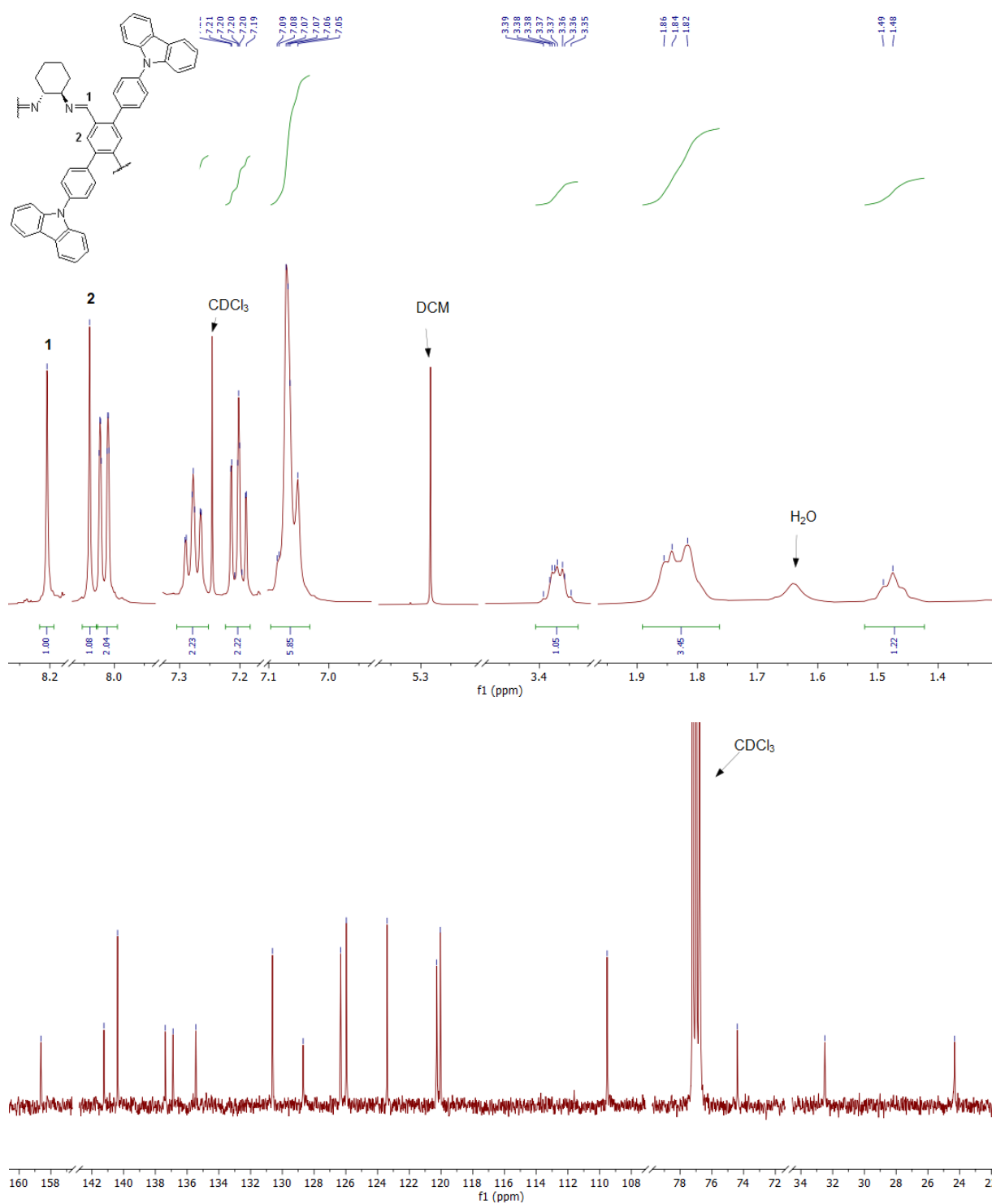
Przy otrzymywaniu makrocykla **210** pojawił się problem przy jego oczyszczaniu. Podczas krystalizacji zamiast kryształów wytrącał się olej i dopiero wielokrotna krystalizacja z mieszaniny chloroform-etanol doprowadziła do uzyskania krystalicznego produktu. To spowodowało, że wydajność końcowa związku **210** wyniosła zaledwie 13,5%. Makrocykle **211** i **212** zostały otrzymane z wydajnością odpowiednio 94,6% i 96%.



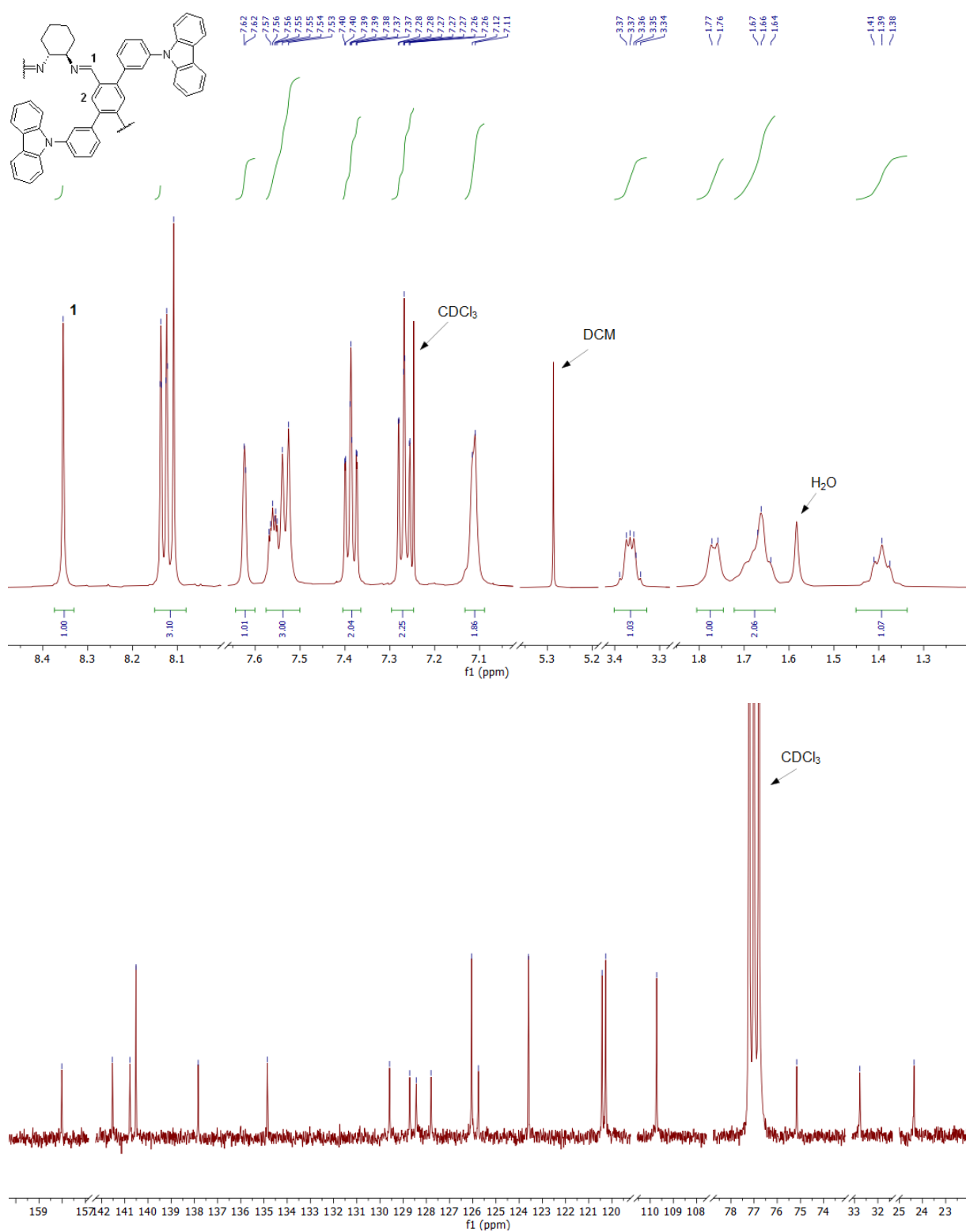
Schemat 4. Synteza makrocykli.

Na podstawie analizy widm otrzymanych makrocykli można wysłać takie same wnioski: pojedynczy sygnał zarówno dla protonu jak i atomu węgla w grupie iminowej oznacza symetrię D_3 (rys. 83 dla **209**, 84 dla **210**, 85 dla **211**, 86 dla **212**).

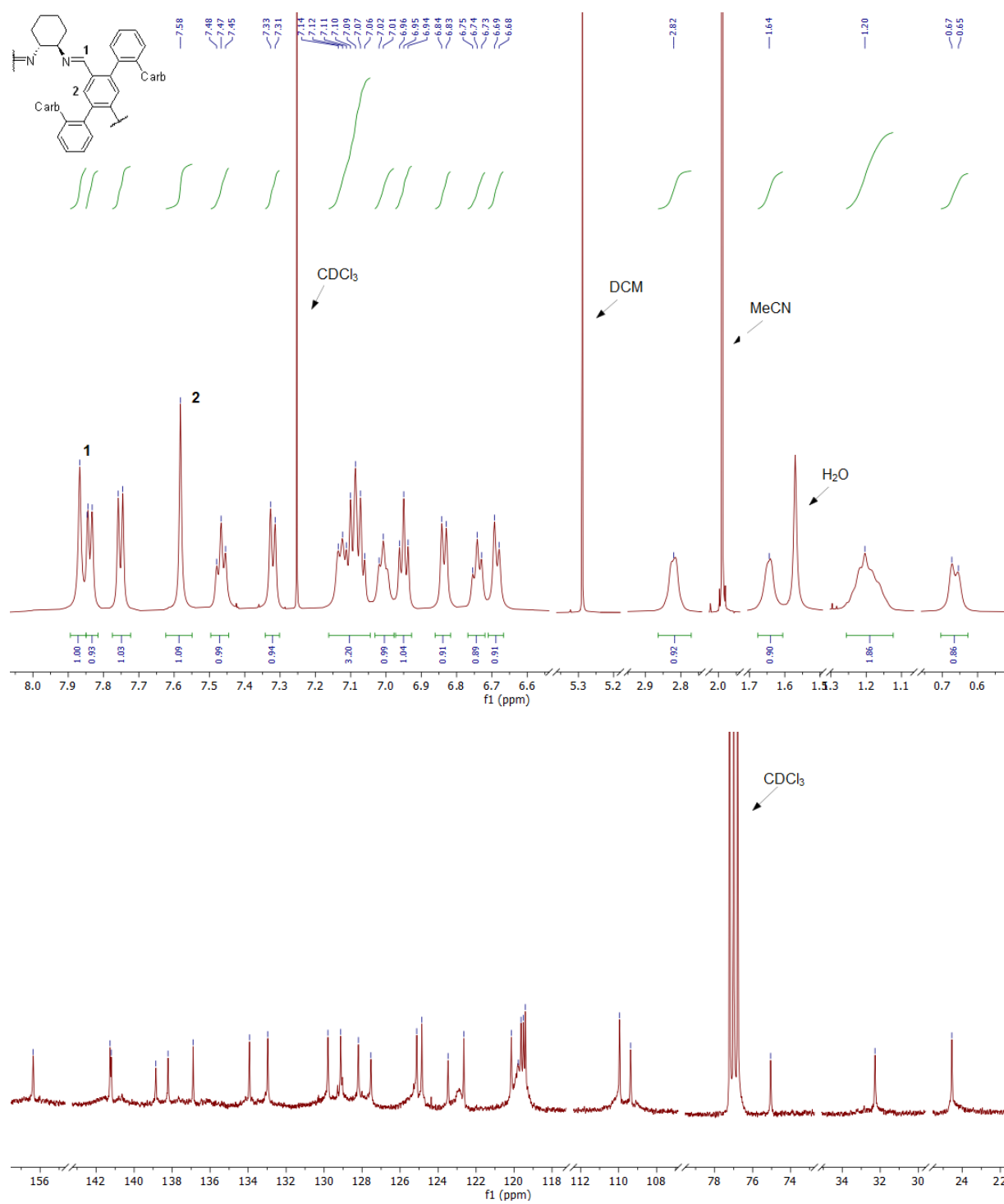
Dodatkowo analiza MALDI-MS potwierdziła, że każdy makrocykl stanowi układ [3 + 3].



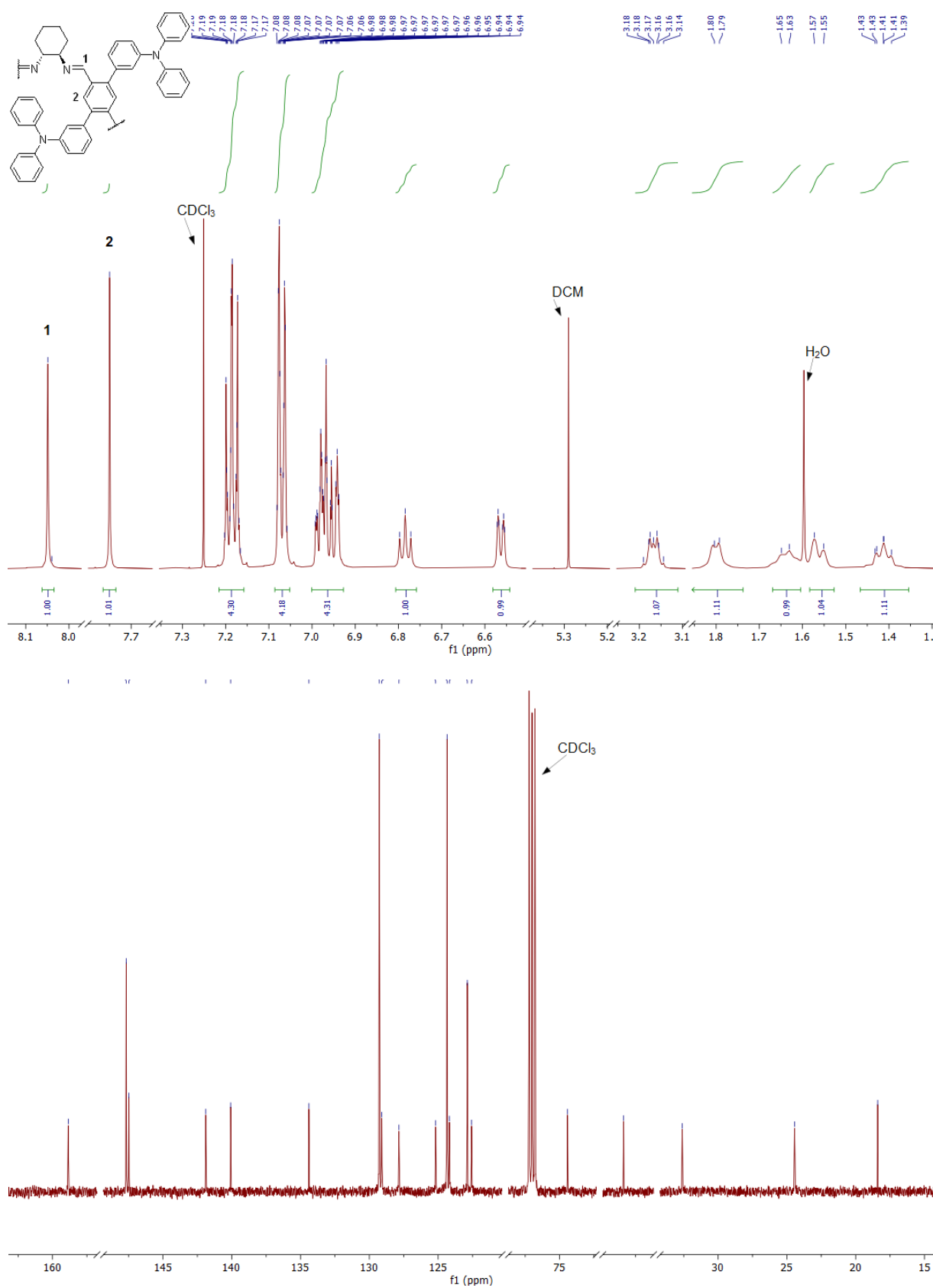
Rysunek 83. Widma ¹H NMR oraz ¹³C NMR makrocykla **209** w deuterowanym chloroformie.



Rysunek 84. Widma ¹H NMR oraz ¹³C NMR makrocykla **210** w deuterowanym chloroformie.

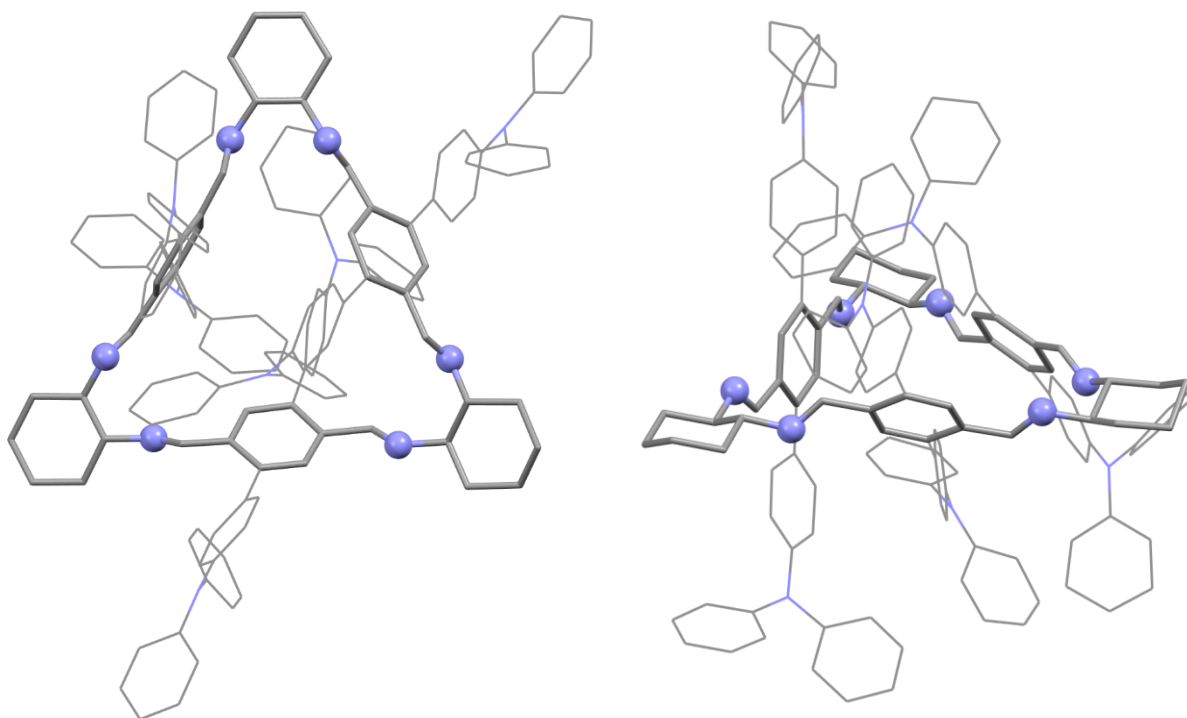


Rysunek 85. Widma ¹H NMR oraz ¹³C NMR makrocykla **211** w deuterowanym chloroformie.



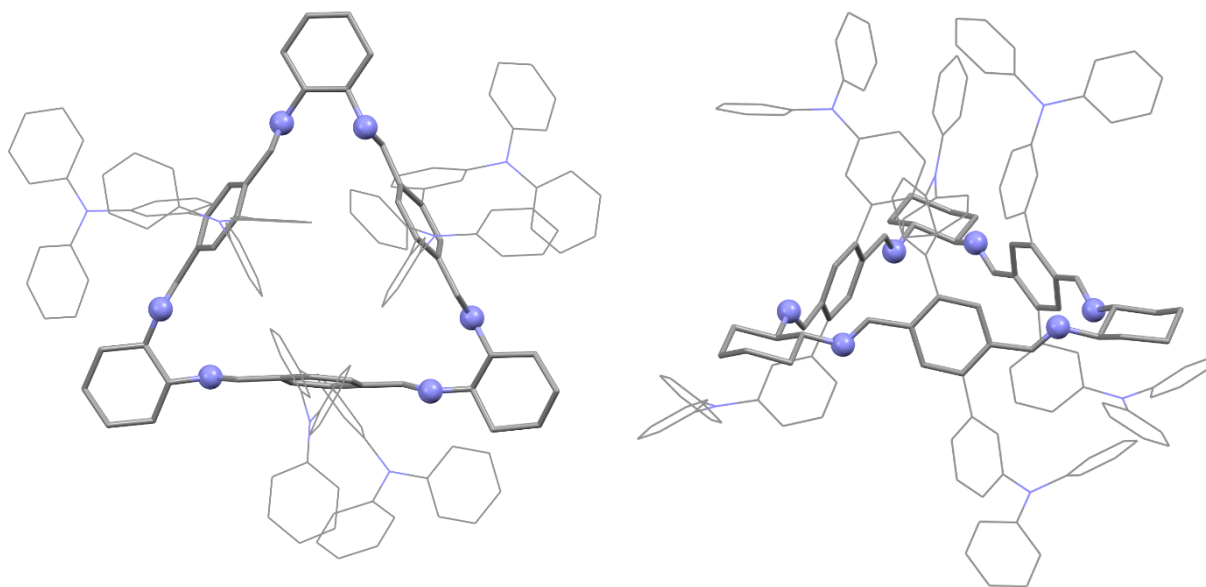
Rysunek 86. Widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR makrocykla **212** w deuterowanym chloroformie.

Dla czterech makrocykli **208**, **211**, **212** i **213** uzyskano kryształy odpowiednie do badań rentgenograficznych, które wykonała dr Agnieszka Czapik. W przypadku związku **208** (*para*-difenyloaminowy) kryształy otrzymano z mieszaniny chloroformu i etanolu. Częsteczka makrocykla jest mocno zdeformowana przez oddziaływania w kryształach (rys. 87) i utraciła symetrię D_3 , obserwowaną w roztworze.



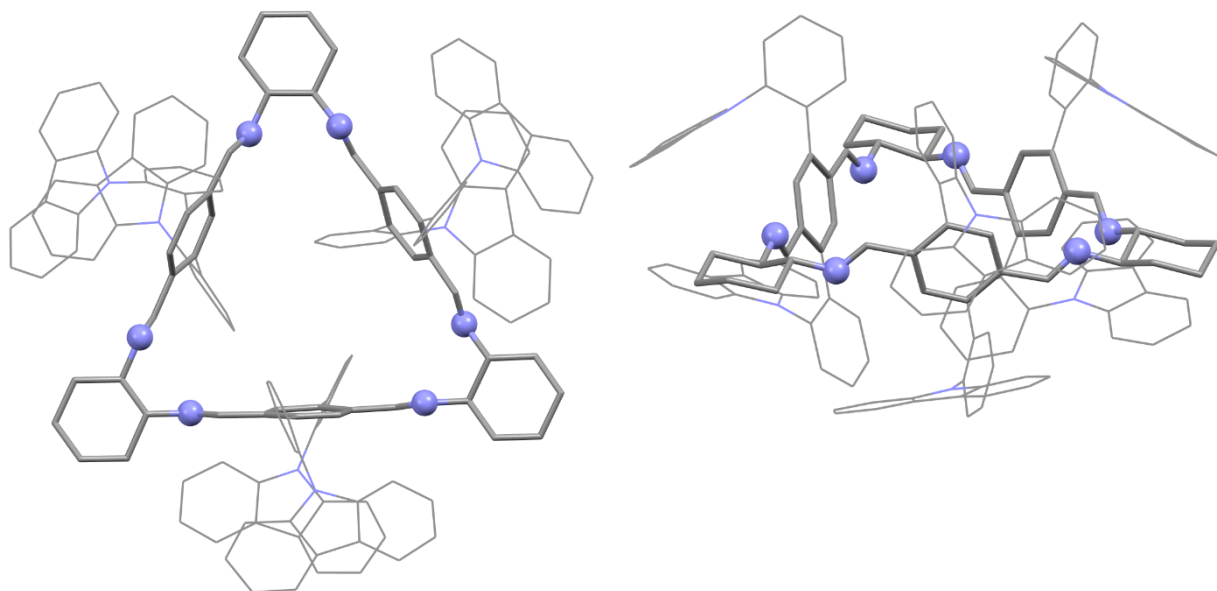
Rysunek 87. Struktura makrocykla **208** w ciele stałym.

Z tej samej mieszaniny otrzymano kryształy związku **212** (*meta*-difenyloaminowy). W tym przypadku ze względu na większą zawadę steryczną wszystkie grupy tryfenyloaminowe skierowane są zewnątrz pierścienia makrocycla (rys. 88). Oznaczona struktura ma wysoką symetrię D_3 , analogicznie jak w roztworze.



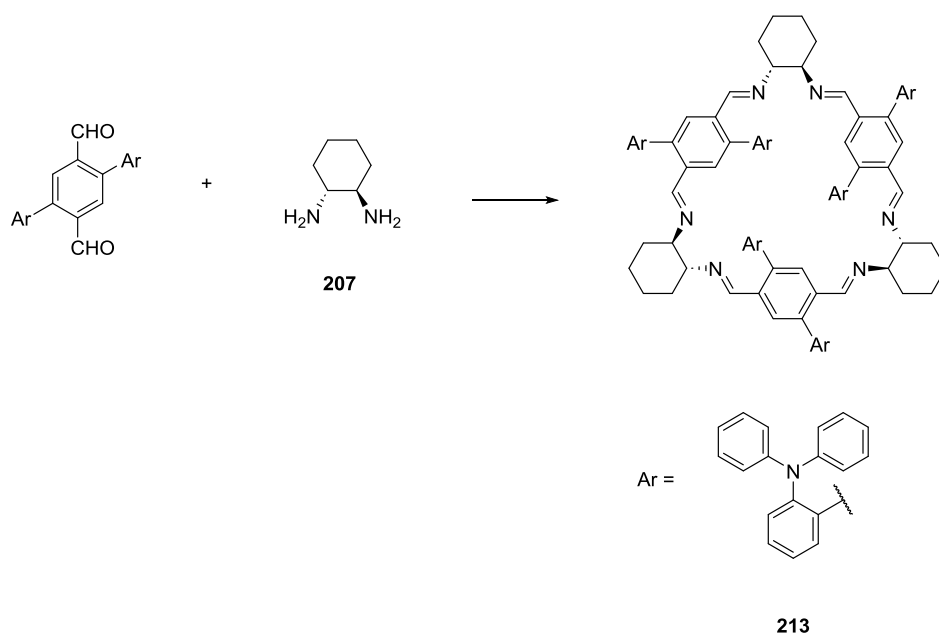
Rysunek 88. Struktura makrocycla **212** w ciele stałym.

Dla makrocykla **211** (pochodnej *orto*-karbazolowej) kryształy uzyskano z mieszaniny chlorku metylenu i acetonitrylu. Znaleziona w ciele stałym struktura (rys. 89) również charakteryzuje się wysoką symetrią D_3 . Także w tym przypadku wszystkie grupy karbazolowe kierują się na zewnątrz pierścienia makrocykla ze względu na dużą zawadę steryczną.



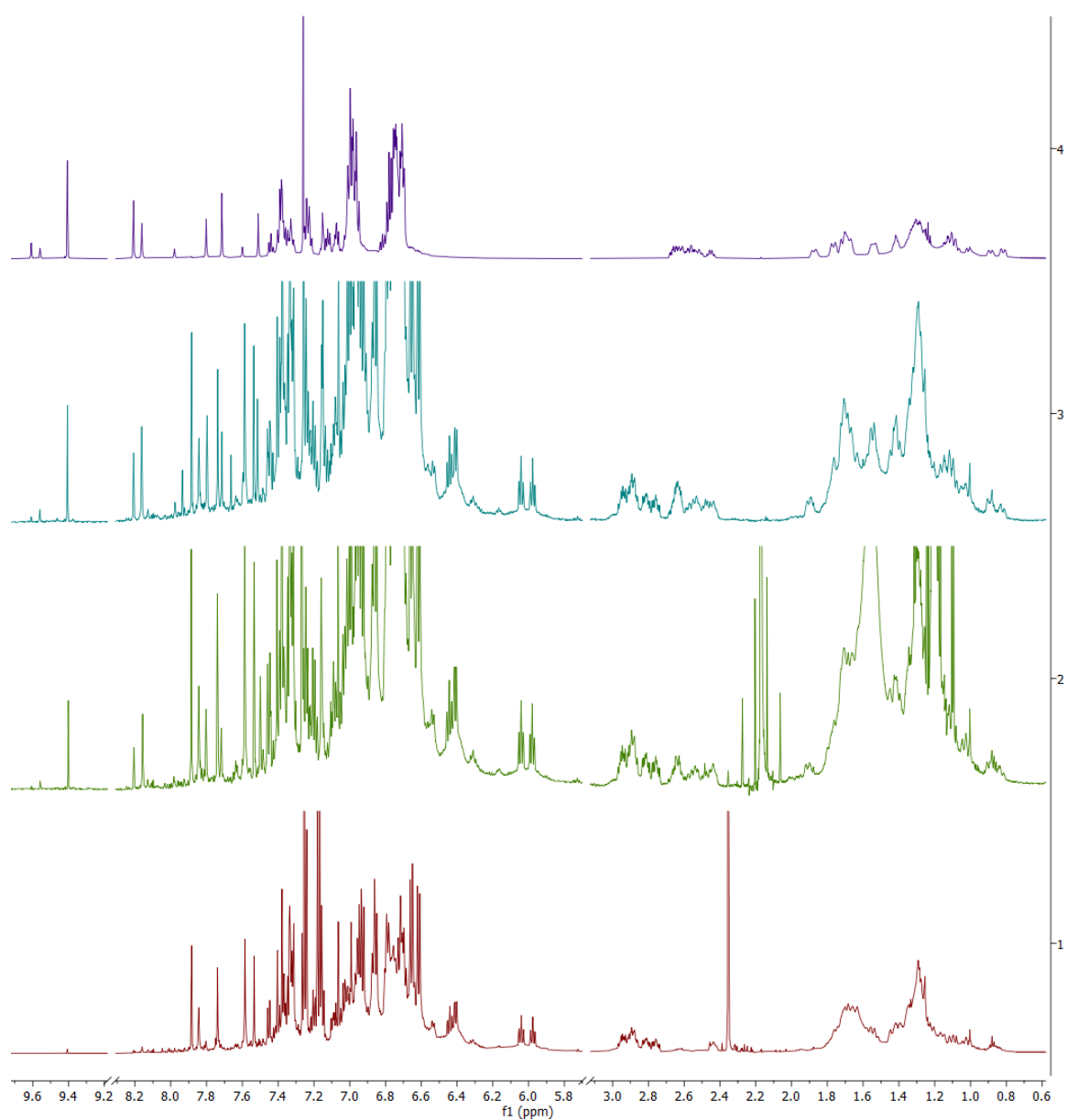
Rysunek 89. Struktura makrocykla **211** w ciele stałym.

Na szczególną uwagę zasługuje makrocykl **213** (schemat 5), którego synteza sprawiała najwięcej problemów.



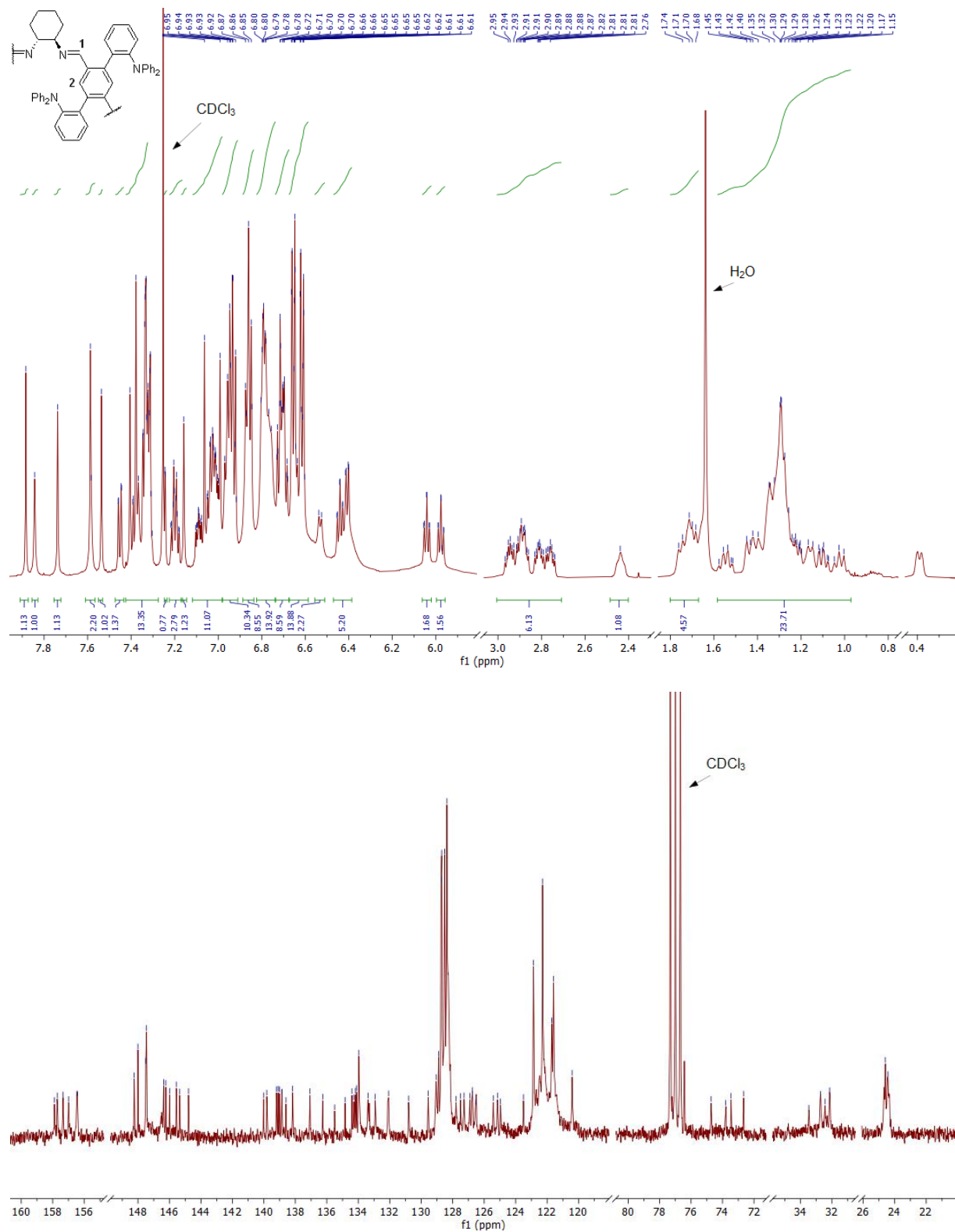
Schemat 5. Synteza makrocykla **213**.

Początkowo reakcję prowadzono, tak jak dla poprzednich przypadków: aldehyd **203** mieszano z *R,R*-DACHem w chloroformie, w temperaturze pokojowej przez noc. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Jednakże analiza ^1H NMR wykazała, że w mieszaninie poreakcyjnej nadal znajduje się substrat (rys. 90, widmo 4), jako że przy przesunięciu 9.4 ppm widać wysoki pik, pochodzący od protonu aldehydowego. Po kolejnej dobie mieszania, tym razem w toluenie i w podwyższonej temperaturze, około 50 °C (widmo 3) nadal obserwowano proton aldehydowy, w związku z czym roztwór ogrzewano we wrzeniu, pod nasadką z sitami molekularnymi 3A przez jeden dzień. Ponieważ w dalszym ciągu na widmie pojawiał się sygnał aldehydowy (widmo 2), ogrzewanie kontynuowano przez kolejny dzień. Po przekrystalizowaniu z chloroformu i etanolu uzyskano produkt, w którym nie wykryto obecności aldehydu.



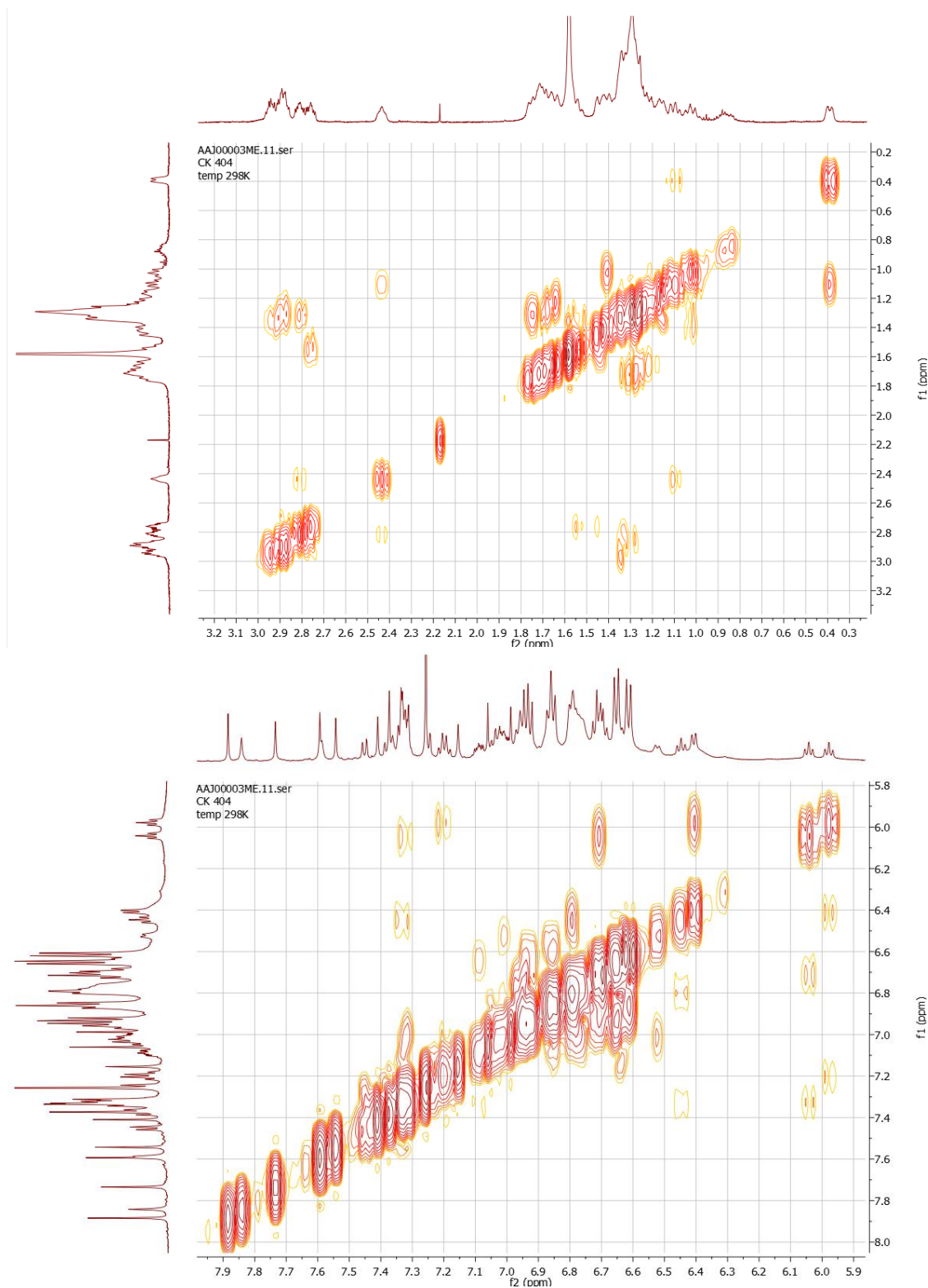
Rysunek 90. Widma NMR postępu reakcji makrocyclizacji dla związku **213**.

W porównaniu do poprzednich makrocykli, na widmach ^1H i ^{13}C NMR produktu końcowego obserwuje się stosunkowo dużą ilość sygnałów, m.in. sześć sygnałów pochodzących od atomu węgla w grupie imnowej (rys. 91), co sugeruje, że związek posiada symetrię C_1 .

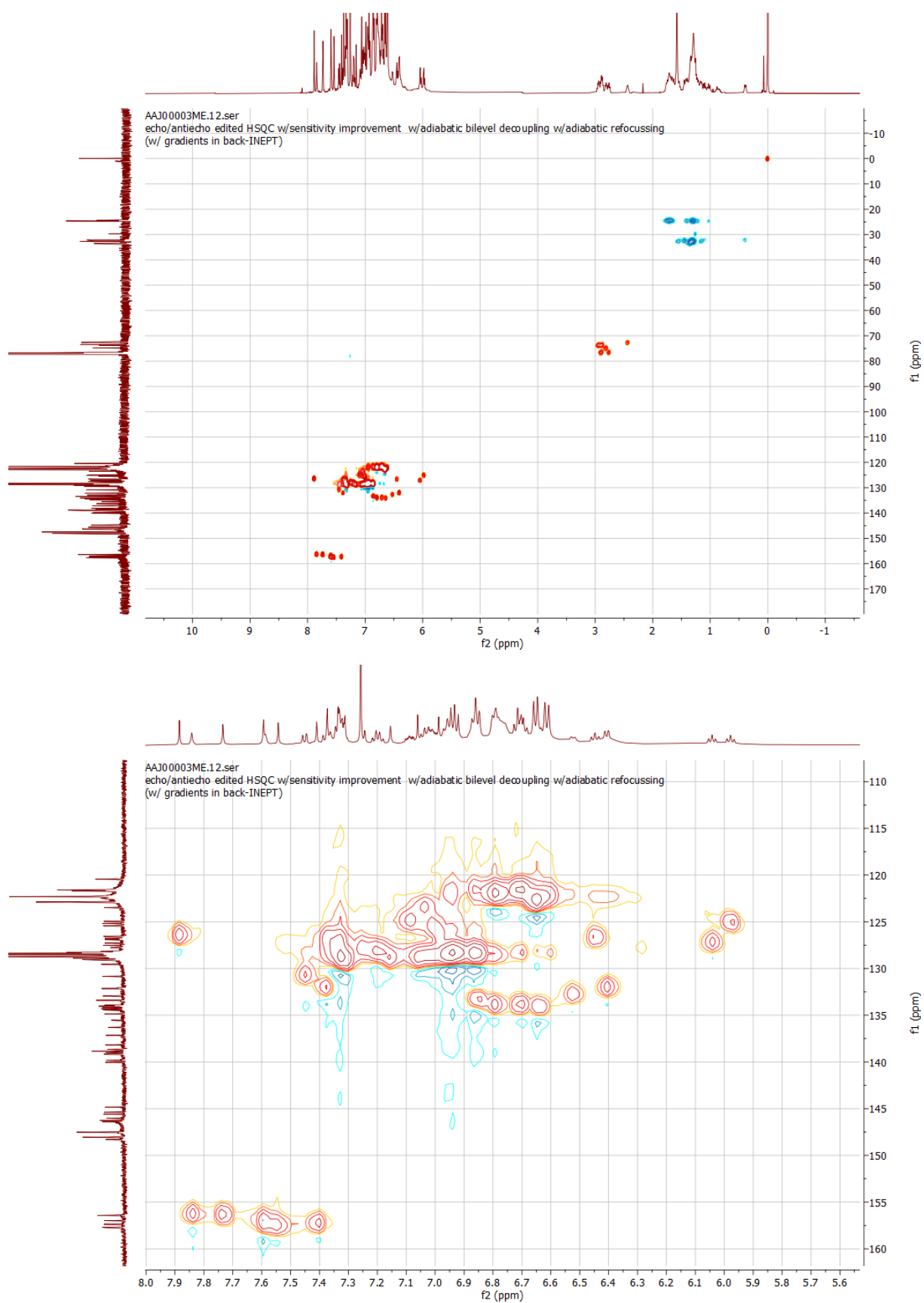


Rysunek 91. Widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR makrocykla **213** w deuterowanym chloroformie.

Mimo że analiza MS potwierdziła, że ten makrocykl również ma układ [3 + 3], ze względu na dużą ilość sygnałów, zarówno w zakresie alifatycznym, jak i aromatycznym, nie ma możliwości przypisania ich do konkretnych atomów węgla. Z tego powodu wykonano widma korelacyjne (rys. 92 i 93).



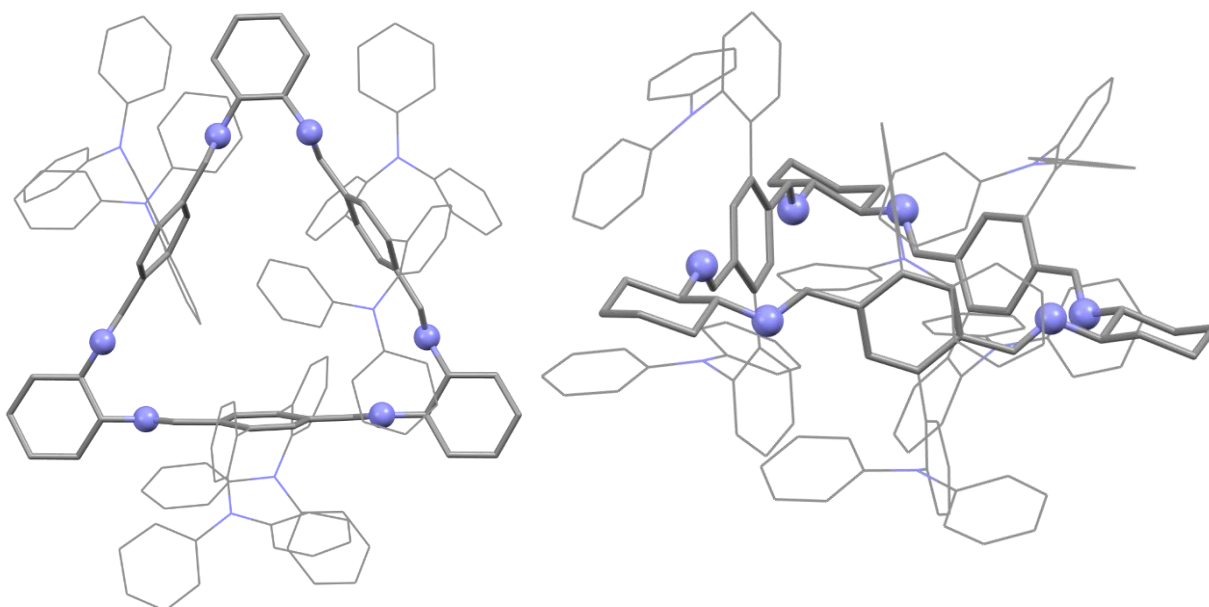
Rysunek 92. Widma korelacyjne COSY ^1H - ^1H makrocykla **213** w zakresie alifatycznym (górne widmo) i aromatycznym (dolne widmo).



Rysunek 93. Widma korelacyjne ^1H - ^{13}C makrocycla **213** w pełnym zakresie (górne widmo) i aromatycznym (dolne widmo).

Analiza widma ^1H - ^1H nie pozwoliła na szczegółowe przypisanie sygnałów konkretnym zestawom protonów. W widmie udało się jedynie określić kilka sekwencji połączeń: 6.41-5.07-7.20; 6.71-6.04-7.32; 6.82-6.45-7.34; 6.52-7.02 ppm.

Z badań X-ray kryształów związku **213** wynika, że w cząsteczce makrocykla jeden z pierścieni fenylowych jednej grupy difenyloaminowej skierowany jest do środka makrocykla (rys. 94). Z obliczeń widma protonowego NMR metodą SCF GIAO, z uwzględnieniem chloroformu jako rozpuszczalnika dla zoptymalizowanej metodą DFT (M06L//6-311(d,p)) struktury z kryształu wynika, że protony w pierścieniu fenylowym, skierowanym do środka makrocykla są szczególnie silnie przesłaniane. Podobnie duże przesłanianie obserwuje się dla protonu związanego z sąsiednim pierścieniem aromatycznym i który jest skierowany prostopadle do pierścienia będącego wewnątrz makrocykla. Taki obraz jest spójny z widmem ^1H , na którym znajdują się dwa sygnały od przysłanianych protonów przy 5.97 i 6.04 ppm.



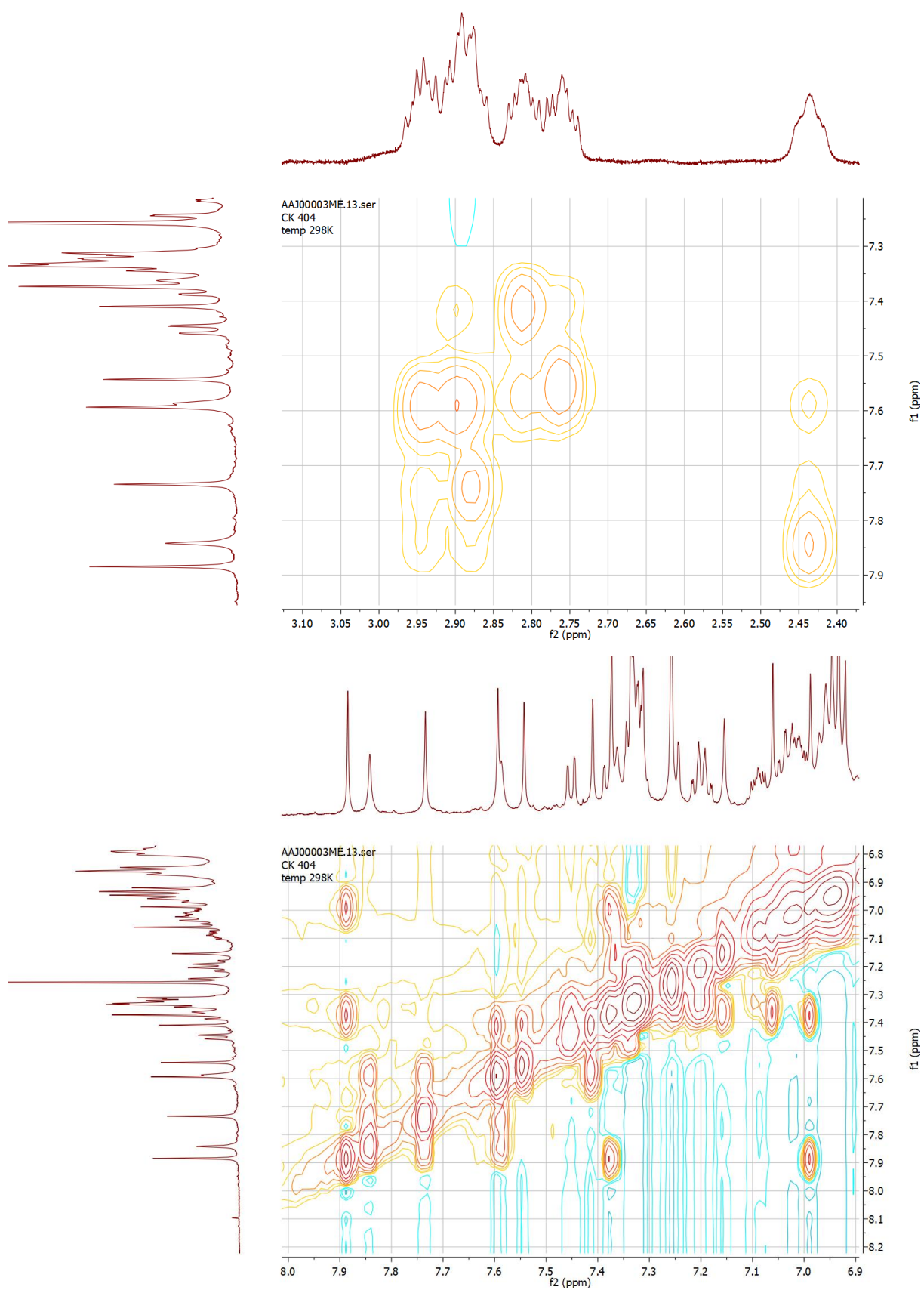
Rysunek 94. Struktura makrocykla **213** w ciele stałym.

Dzięki widmom korelacyjnym na widmie ^1H określono wszystkie sześć protonów przyłączonych do pierścienia fenyłowego podstawionego grupami iminowymi (7.88, 7.37, 7.24, 7.15, 7.06 i 6.99 ppm). Przy czym sygnał przy 7.37 (singlet) najprawdopodobniej nakłada się z centralnym sygnałem innego trypletu. Należy zauważyć dużą różnicę przesunięcia jednego z protonów (7.88 ppm).

Początkowo przypuszczano, że sygnał od protonu zlokalizowanego przy wartości 7.88 ppm pochodzi od protonu z grupy iminowej, jednakże z widma korelacyjnego ^1H - ^{13}C wynika, iż jest on skorelowany z atomem węgla o przesunięciu około 126 ppm, należącego do pierścienia podstawionego grupami iminowymi (jest to singlet niesprzężony z żadnym innym protonem, co wynika z widma COSY ^1H - ^1H).

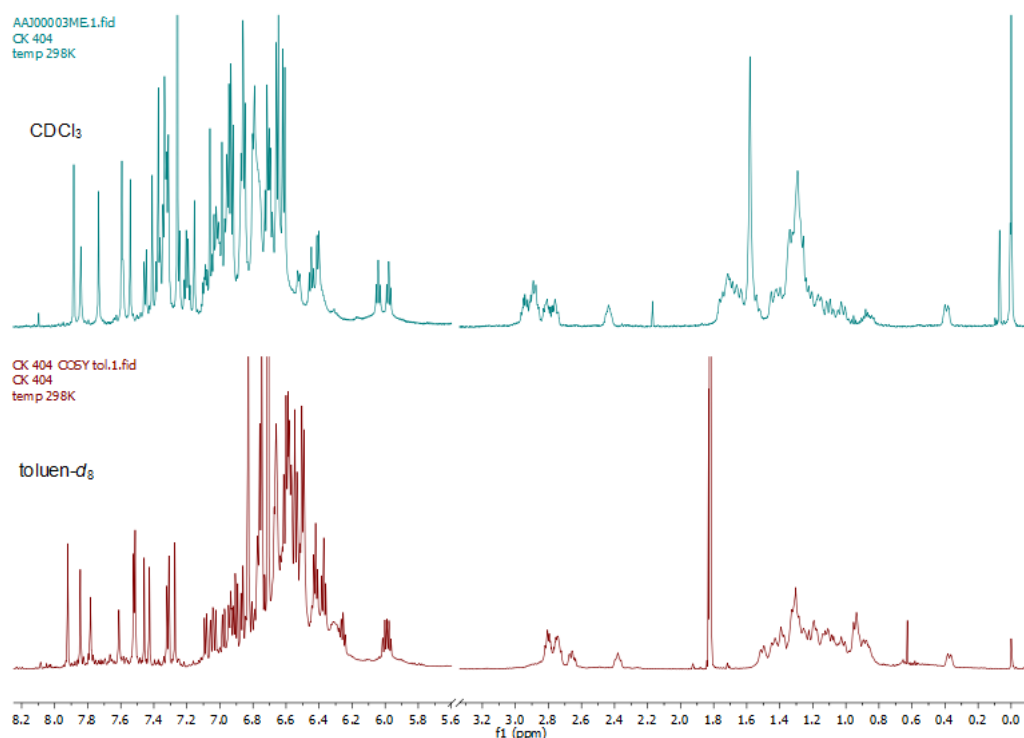
Określono wszystkie sygnały pochodzące od protonów w grupach iminowych: 7.84, 7.59, 7.54, 7.41, i 7.37 ppm). Tu też należy zwrócić uwagę, że sygnały tych protonów są przesunięte w kierunku mniejszych wartości przesunięcia chemicznego.

Aby określić, czy struktura w roztworze jest podobna do struktury w kryształach, wykonano widmo korelacyjne NOESY (rys. 95). Zaobserwowano sprzężenie między protonami przy asymetrycznych atomach węgla fragmentu cykloheksanowego, a protonami w grupie iminowej, co jest oczywistym i łatwym do zaobserwowania oddziaływaniem. Mniej oczywiste są oddziaływania między niektórymi protonami związanymi z pierścieniami z grupami iminowymi. Wzajemne oddziaływanie obserwuje się między trójką z nich: 7.88, 7.37 i 6.99. Dodatkowo proton przy 7.37 oddziałuje z protonami przy 7.15 i 7.06 ppm. Niestety nie udało się w ten sposób wykazać oddziaływań potwierdzających wnikanie jednego z pierścieni do wnętrza makrocykla.

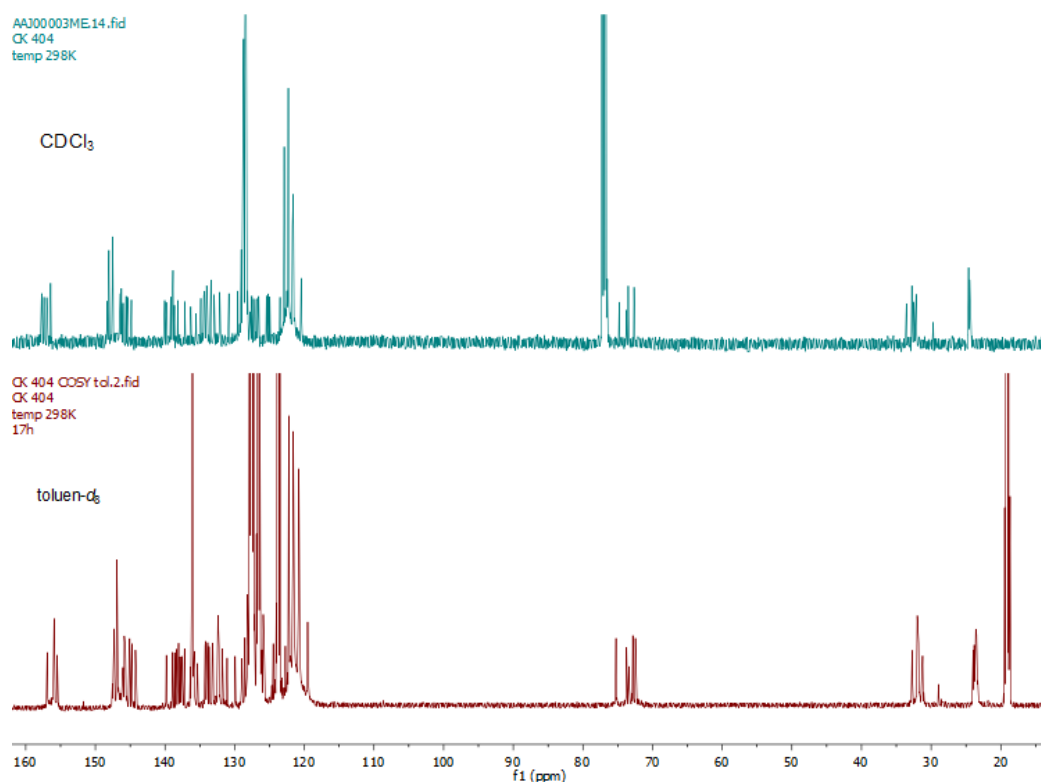


Rysunek 95. Widma NOESY makrocycła **213** w zakresie iminowym (górne widmo) i aromatycznym (dolne widmo).

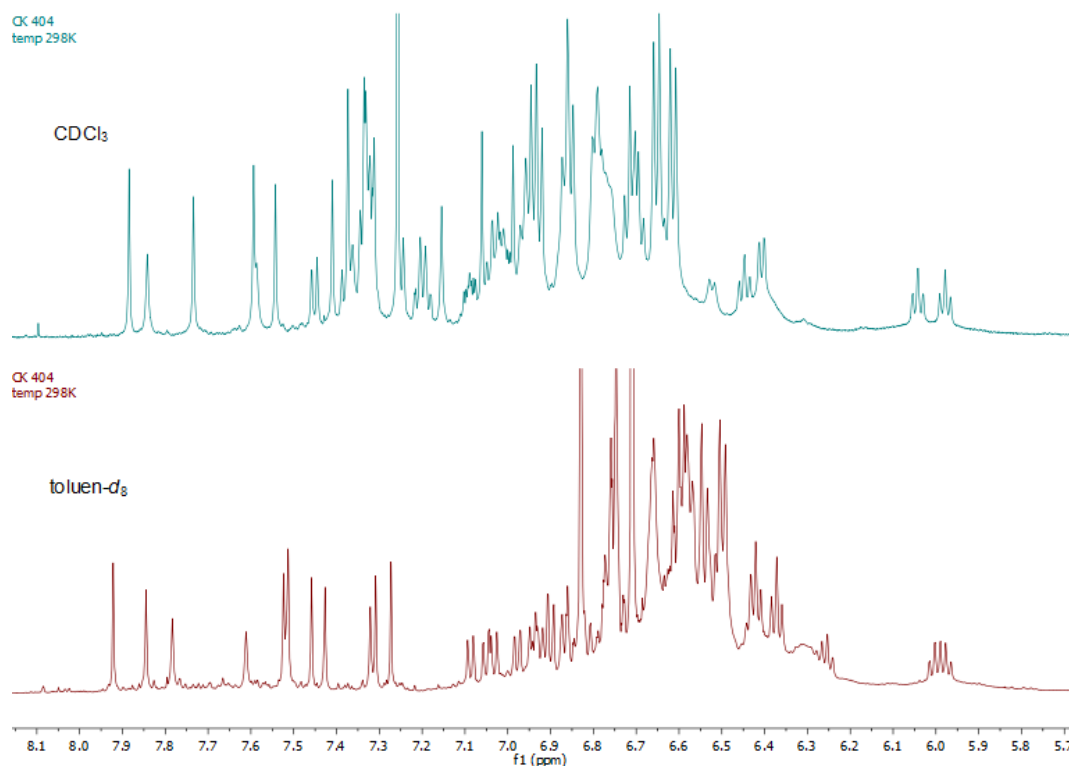
Jako że planowano zbadać, czy w makrocyklu **213** zwiększenie liczby sygnałów wynika z zahamowanej rotacji oraz w jakiej temperaturze rotacja ta staje się swobodna, wykonano pomiary widma NMR w deuterowanym toluenie (rys. 96 i 97). Poniżej przedstawiono widma w obu tych rozpuszczalnikach, ponieważ różnią się one znacząco. Zmiany te są szczególnie widoczne w zakresie protonów aromatycznych (rys. 98).



Rysunek 96. Porównanie widm ^1H NMR związku **213** w deuterowanym chloroformie (górne widmo) i deuterowanym toluenie (dolne widmo).

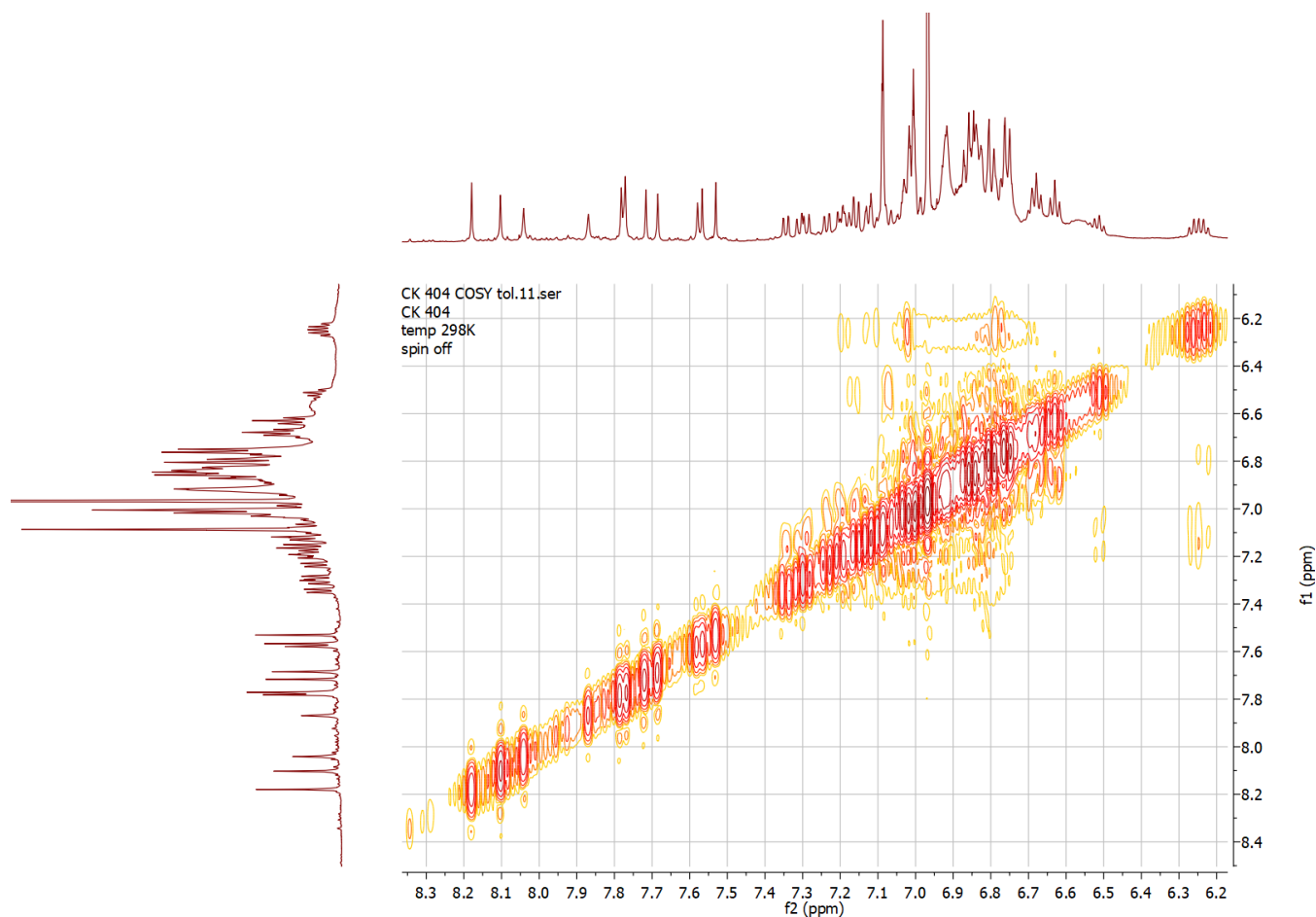


Rysunek 97. Porównanie widm ^{13}C NMR związku **213** w deuterowanym chloroformie (górne widmo) i deuterowanym toluenie (dolne widmo).



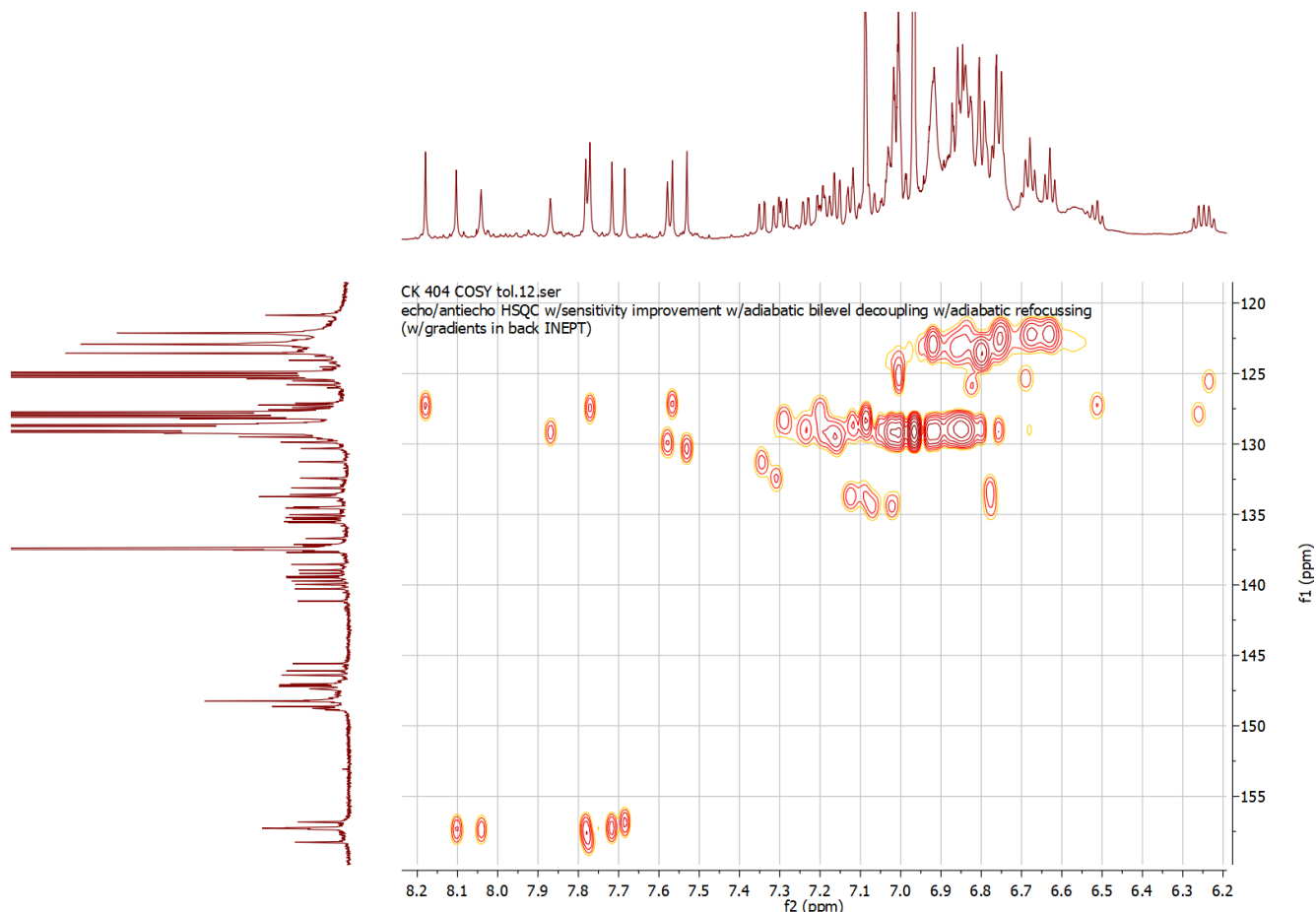
Rysunek 98. Porównanie widm ^1H NMR związku **213** w deuterowanym chloroformie (górne widmo) i deuterowanym toluenie (dolne widmo) w zakresie aromatycznym.

Mając roztwór związku **213** w deuterowanym toluenie wykonano analogiczny do wcześniejszego komplet pomiarów. W tym wypadku widmo COSY jest mniej informatywne (rys. 99) i nie można było określić podobnych schematów, jak w przypadku widma w CDCl_3 .



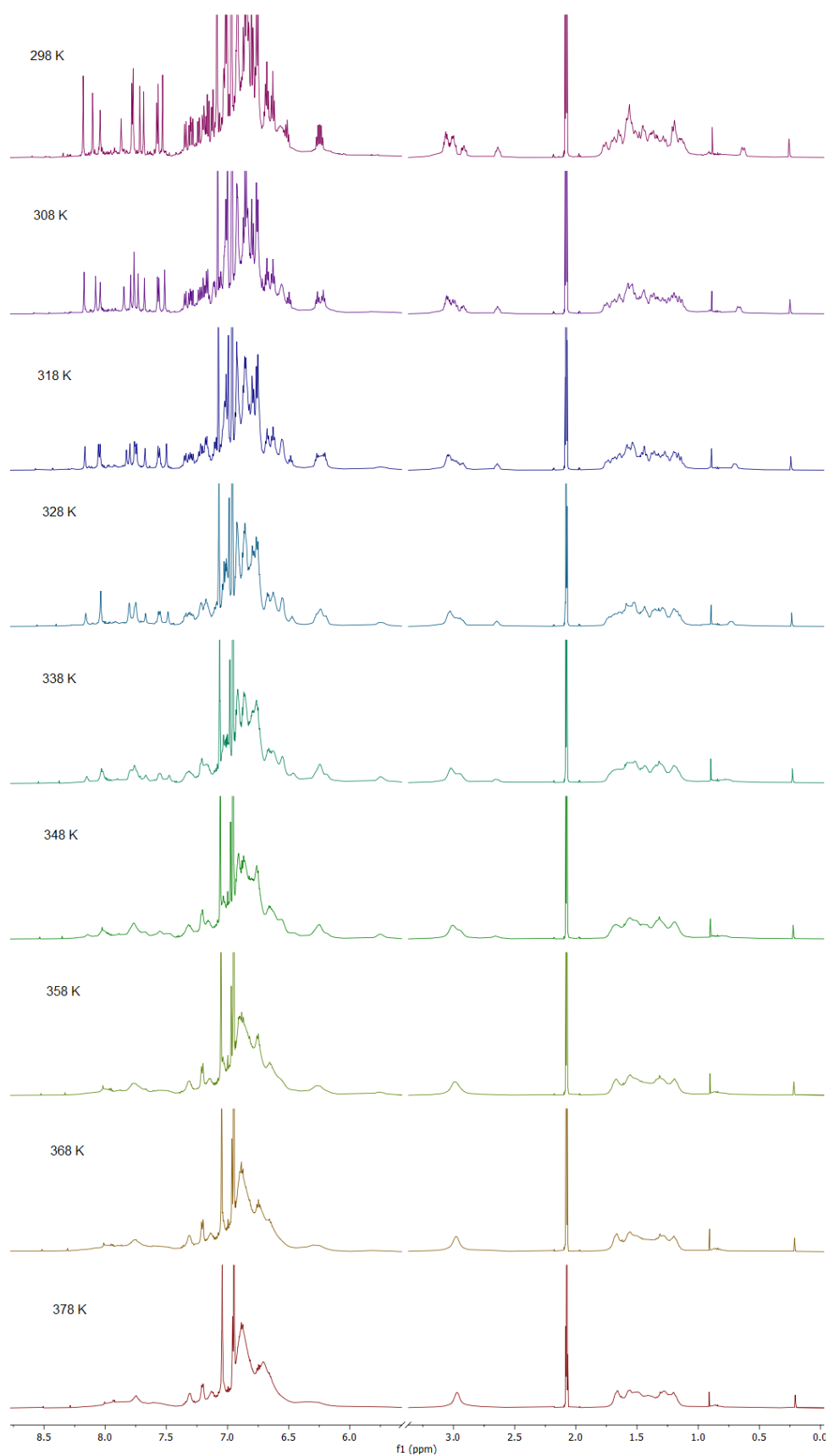
Rysunek 99. Widmo korelacyjne COSY ^1H - ^1H makrocykla **213** w zakresie aromatycznym w deuterowanym toluenie.

Z kolei widmo HSQC (rys. 100) pozwoliło przypisać jednoznacznie protony i protony połączone z pierścieniem podstawionym grupami iminowymi, widoczne jako singlety w zakresie 8.2-7.5 ppm (złożony sygnał przy około 7.8 ppm jest złożeniem dwóch sygnałów od protonów iminowych o bardzo niewielkiej różnicy przesunięć, co widać na widmie HSQC jako poszerzenie sygnału i protonu połączonego z pierścieniem podstawionym grupami iminowymi).

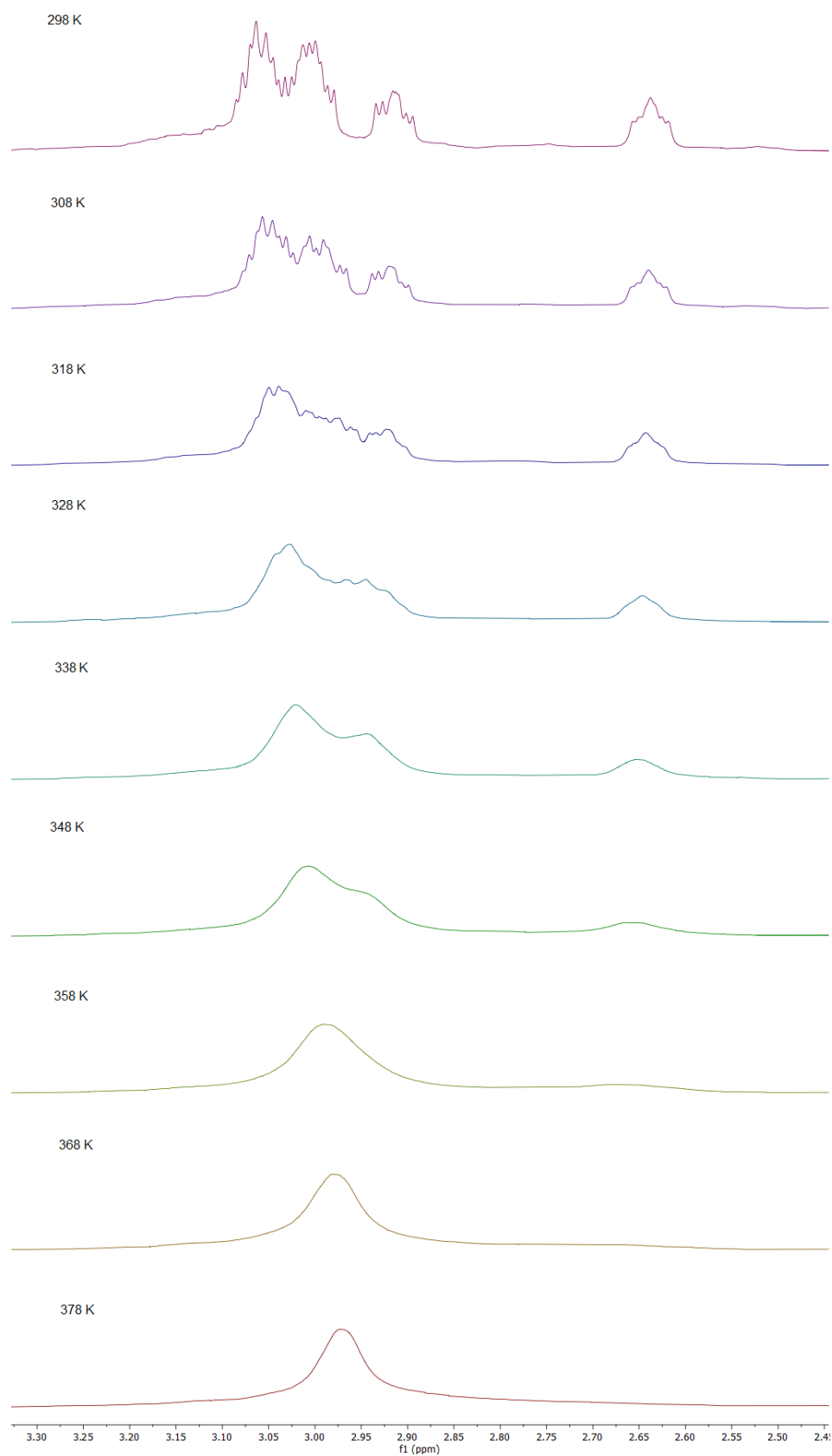


Rysunek 100. Widmo korelacyjne HSQC ^1H - ^{13}C makrocycla **213** w zakresie aromatycznym w deuterowanym toluenie.

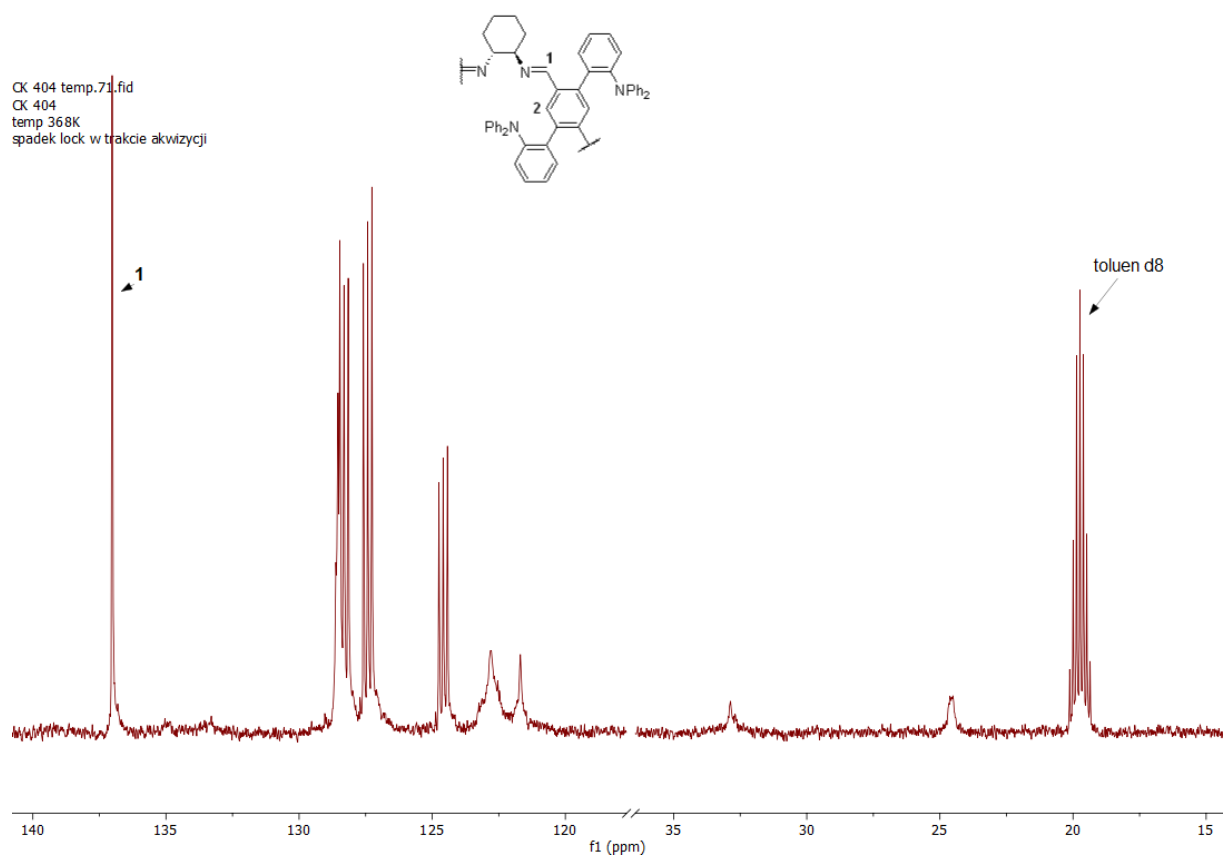
Przeprowadzone pomiary NMR w podwyższonej temperaturze do 378 K (105 °C) (rys. 101) wykazały, że wraz ze wzrostem temperatury pomiaru następuje stopniowa redukcja liczby sygnałów, zarówno w zakresie aromatycznym, jak i alifatycznym. Zmiana jest szczególnie widoczna w zakresie protonów związanych z asymetrycznym atomem węgla we fragmencie pochodzącym od DACHu (rys. 102). Zmiana w kształcie widma jednoznacznie potwierdza wcześniejsze przypuszczenia, że makrocykl **213** ma symetrię C_1 , tzn. każdy podstawnik trifenylaminowy jest zorientowany w innym kierunku, a duża zawada steryczna hamuje ich rotację. Zwiększenie temperatury umożliwia rotację podstawników i zmianę ich położenia, przez co układ staje się bardziej symetryczny, końcowo dochodząc do symetrii D_3 . Taką zmianę potwierdza też widmo ^{13}C NMR, wykonane w temperaturze 368 K (95 °C) (rys. 103), na którym można zaobserwować tylko jeden sygnał, pochodzący iminowego atomu węgla.



Rysunek 101. Widma temperaturowe ^1H NMR makrocykla **213** w deuterowanym toluenie.

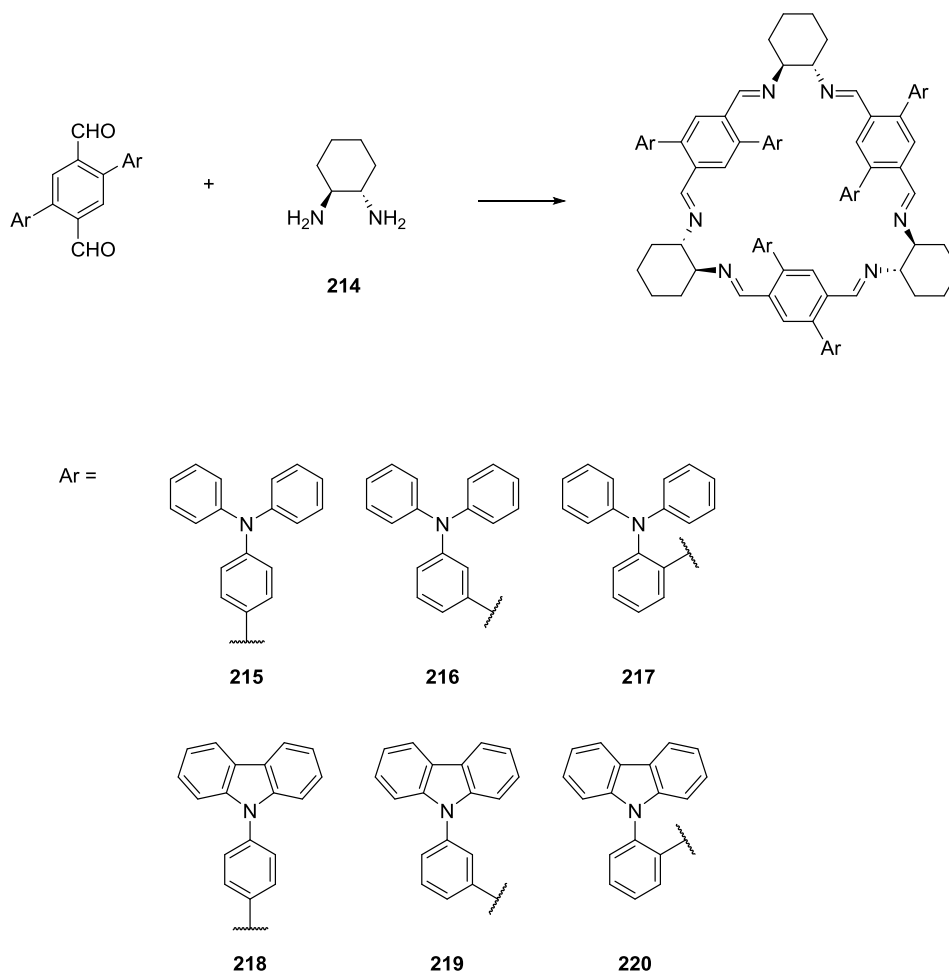


Rysunek 102. Widma temperaturowe ^1H NMR makrocykla **213** w deuterowanym toluenie, w zakresie protonów związanych z asymetrycznym atomem węgla we fragmencie pochodzącym z DACHu.



Rysunek 103. Widmo ^{13}C NMR makrocycła **213** w deuterowanym toluenie, w temperaturze 368 K.

Kolejnym krokiem było przygotowanie enancjomerów (**215-220**) otrzymanych makrocycli. Analogicznie do izomerów *R,R*, odpowiednie aldehydy zostały poddane reakcji z *S,S*-DACHem (schemat 6).



Schemat 6. Synteza makrocycli *S,S*.

11.3. Analiza widm UV i CD

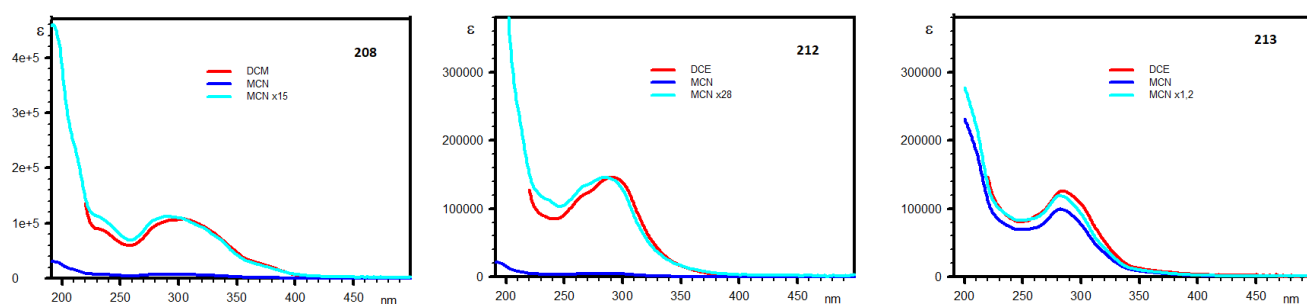
Dla otrzymanych makrocykli wykonano pomiary widm dichroizmu kołowego. Wyniki tych pomiarów umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Dane spektroskopowe UV i CD dla makrocykli w DCE lub DCM.

Numer związku	Konfiguracja absolutna	Układ podstawnika	ϵ (λ , nm)	$\Delta\epsilon$ (λ , nm)
Makrocykle oparte o pochodne trifenyloaminowe				
208	<i>R,R</i>	<i>para</i>	107559 (319)	+29.0 (371); –84.8 (314); +66.5 (277); +64.4 (257); –71.3 (242)
212	<i>R,R</i>	<i>meta</i>	145880 (348)	–55.1 (341); +78.2 (296); –83.2 (277); +73.7 (262); –107.0 (243)
213	<i>R,R</i>	<i>orto</i>	125682 (307)	+38.6 (329); –156.9 (293); +84.8 (231)
215	<i>S,S</i>	<i>para</i>	124713 (303)	–32.8 (374); +99.0 (312); –75.3 (281); –75.1 (258); +82.2 (241)
216	<i>S,S</i>	<i>meta</i>	147263 (315)	+53.1 (340); –76.5 (296); +82.1 (277); –71.4 (262); +103.8 (244)
217	<i>S,S</i>	<i>orto</i>	127487 (307)	–31.7 (329); +158.1 (293); –79.9 (232)
Makrocykle oparte o pochodne fenylokarbazolowe				
209	<i>R,R</i>	<i>para</i>	247156 (487); 133052 (343)	+31.6 (335); –128.0 (295); +41.0 (259); –15.7 (245); +58.6 (227)
210	<i>R,R</i>	<i>meta</i>	276649 (463)	+16.5 (333); –134.3 (282); +103.1 (261)
211	<i>R,R</i>	<i>orto</i>	116140 (320)	–54.6 (304); –136.5 (278); +104.2 (254); –45.8 (233)
218	<i>S,S</i>	<i>para</i>	209172 (418); 124162 (397)	–28.9 (342); +116.2 (295); –34.1 (259); +16.2 (246); –56.9 (225)
219	<i>S,S</i>	<i>meta</i>	253933 (447)	–17.3 (332); +125.9 (282); –100.6 (261)
220	<i>S,S</i>	<i>orto</i>	231607 (436)	+53.9 (304); +124.8 (278); –104.9 (254); +51.3 (233)

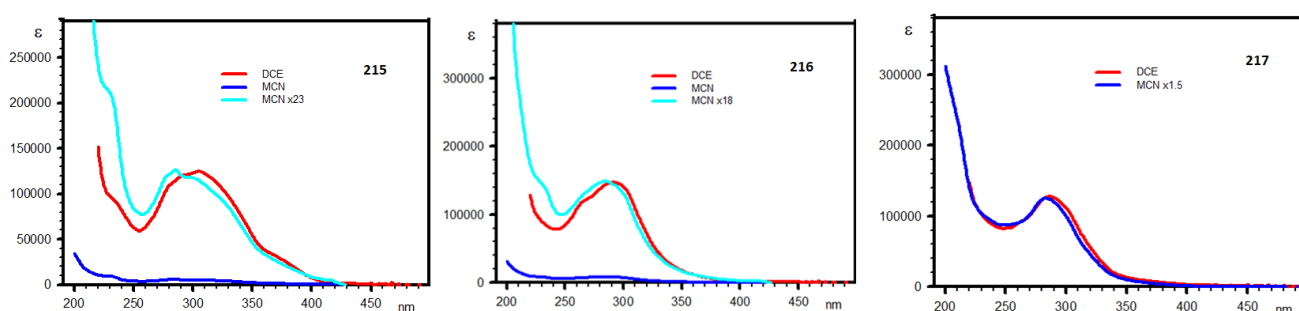
Widma UV i ECD zostały zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności: DCE i MeCN. Jak stwierdzono, polarność rozpuszczalnika nie wpłynęła znacząco na kształt widma UV, ale w niektórych przypadkach obserwuje się zmiany kształtu widm ECD. Ponieważ w acetonitrylu makrocykle nie rozpuściły się całkowicie, analiza widm będzie skupiać na tych zmierzonych w DCE lub DCM.

Widma UV makrocykli opartych o *R,R*-DACH, zawierających układ trifenylaminowy (**208**, **212** i **213**) charakteryzują się zbliżonym maksimum absorpcji przy około 300 nm (rys. 104). Kształt widma jest podobny dla związków **204** (*meta*) i **205** (*orto*), przy czym molowy współczynnik absorpcji dla związku *meta* ($\epsilon = 145880$) jest wyższy niż dla związku *orto* ($\epsilon = 125682$). Natomiast w przypadku związku **200** absorpcja jest nieco słabsza, a jej współczynnik jest najniższy ($\epsilon = 107559$).



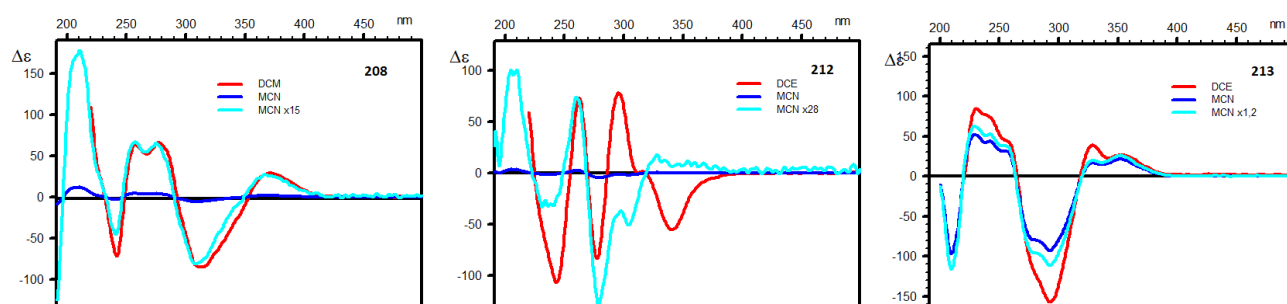
Rysunek 104. Widma UV makrocykli **208**, **212** i **213**.

Widma UV ich enancjomerów *S,S meta* i *orto* (**216** i **217**) wyglądają bardzo podobnie (rys. 105), natomiast enancjomer *para* (**215**) ma wyższy molowy współczynnik absorpcji ($\epsilon = 124713$). Może być to spowodowane tym, że absorpcję związku **208** zmierzono w DCM, a **215** w DCE.



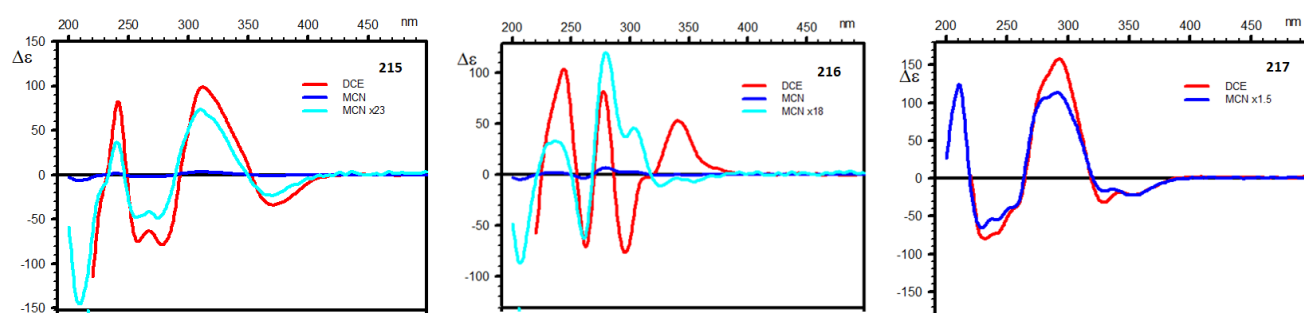
Rysunek 105. Widma UV makrocykli **215**, **216** i **217**.

Porównując widma ECD makrocykli **208**, **212** i **213** (rys. 106) widać, że każdy z nich daje odmienne efekty chiralnoptyczne. Pierwszy (**208**; układ *para*), charakteryzuje się trzema maksimami dodatnimi: +29.0 (371 nm); +66.5 (277 nm); +64.4 (257 nm); i dwoma ujemnymi: -84.8 (314 nm); -71.3 (242 nm). W przypadku układu *meta* (**212**) maksima występują naprzemiennie: -55.1 (341); +78.2 (296); -83.2 (277); +73.7 (262); -107.0 (243). Dodatkowo obserwowane pasma są węższe. Natomiast dla układu *orto* (**213**) zarejestrowano trzy maksima: +38.6 (329); -156.9 (293); +84.8 (231). Kształt jest nieco podobny do widma związku **208**.



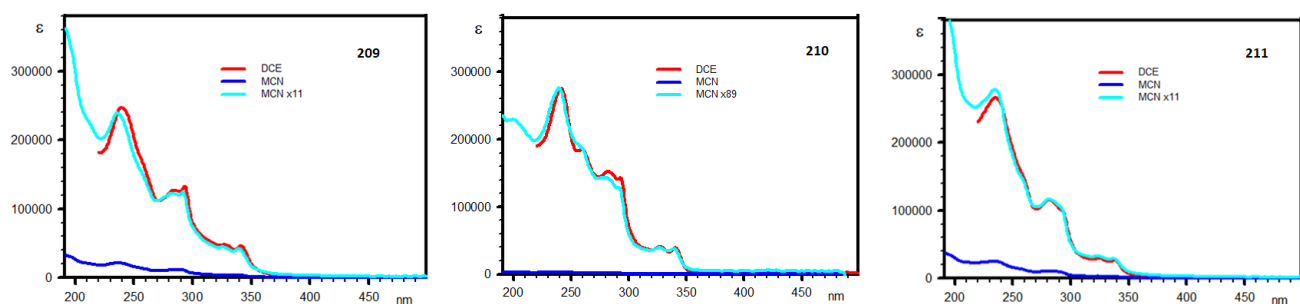
Rysunek 106. Widma ECD makrocykli **208**, **212** i **213**.

Widma ECD ich enancjomerów (rys. 107) stanowią odbicia lustrzane widm CD odpowiednich enancjomerycznych makrocykli.



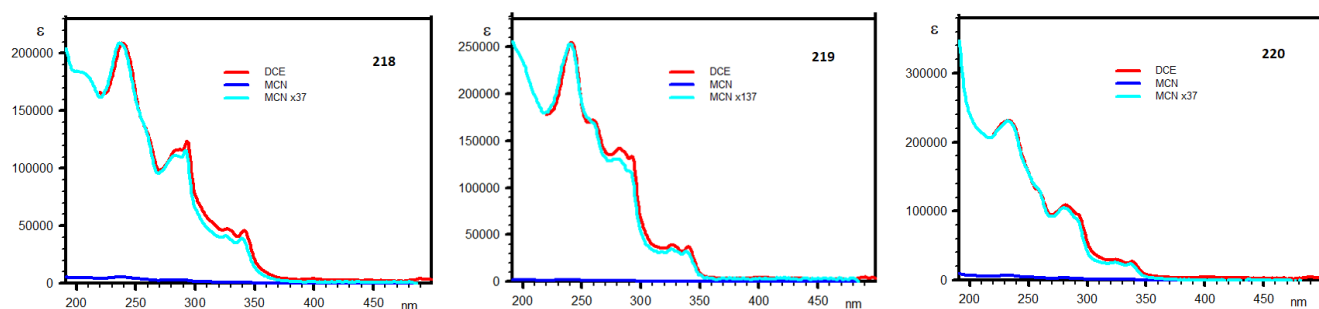
Rysunek 107. Widma ECD makrocykli **215**, **216** i **217**.

W przypadku makrocykli przygotowanych z pochodnych fenylkarbazolu i *R,R*-DACHu widma UV-Vis również charakteryzują się podobnym kształtem (rys. 108), przy czym największą wartość molowego współczynnika absorpcji (ϵ) osiąga makrocykl otrzymany z pochodnej *meta*, tj. 276649.



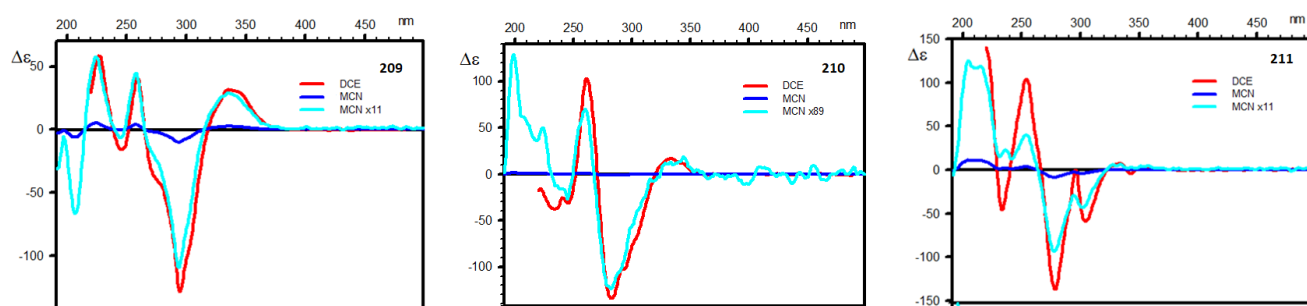
Rysunek 108. Widma UV makrocykli 209, 210 i 211.

Widma UV enancjomerycznych makrocykli wyglądają bardzo podobnie (rys. 109).



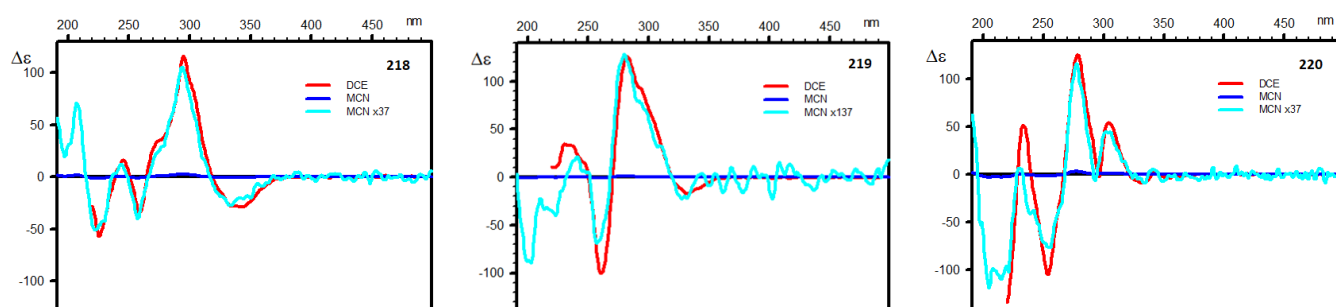
Rysunek 109. Widma UV makrocykli 218, 219 i 220.

Analiza widm UV i ECD makrocykli **209**, **210** i **211** pokazała, że zmiana grupy difenyloaminowej na karbazolową, oraz sposób jej przyłączenia do pierścienia fenyłowego ma znaczący wpływ na kształt widm UV, a także na otrzymane efekty Cottona (rys. 110). Na widmie pochodnej *para* (**209**) znajdują się trzy maksima dodatnie: +31.6 (335); +41.0 (259); +58.6 (227); i dwa ujemne: -128.0 (295); -15.7 (245), podobnie jak przy analogu trifenyloaminowym, jednak kolejność znaków jest inna; dla związku **200** jest to +, -, +, +, -, a dla związku **209** +, -, +, -, +. Dla pochodnej *meta* (**210**) są tylko trzy maksima: +16.5 (333); -134.3 (282); +103.1 (261), inaczej niż dla analogu trifenyloaminowego (**212**), który ma ich pięć. Natomiast pochodna *orto* (**211**) ma na widmie cztery maksima, trzy ujemne -54.6 (304); -136.5 (278); -45.8 (233); i jedno dodatnie +104.2 (254). Jest ono bogatsze niż dla analogu trifenyloaminowego (**213**), który ma na widmie tylko trzy maksima, za to są one szersze.



Rysunek 110. Widma ECD makrocykli **209**, **210** i **211**.

Widma ECD ich enancjomerów (rys. 111) stanowią odbicia lustrzane widm CD odpowiednich enancjomerycznych makrocykli.

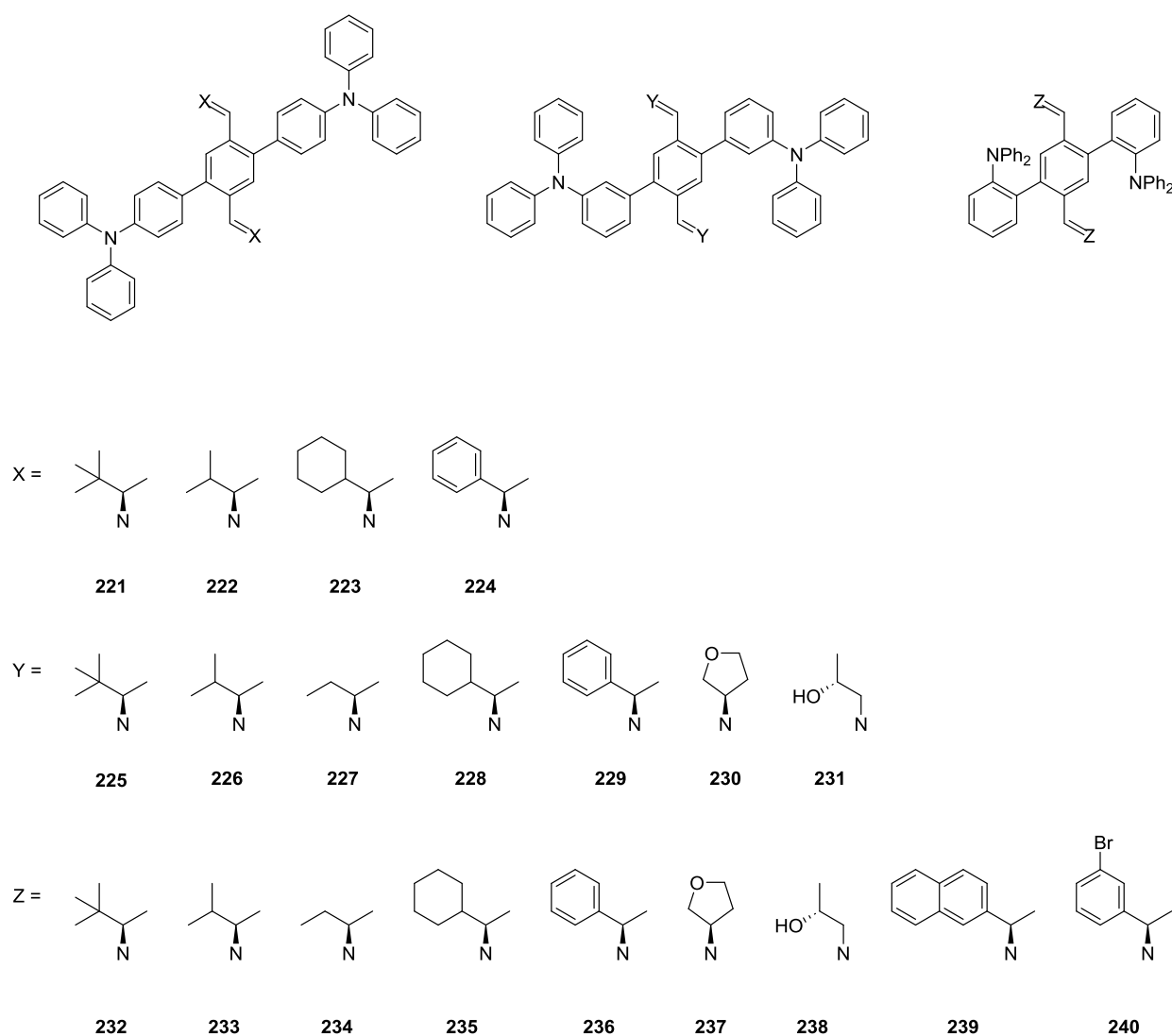


Rysunek 111. Widma ECD makrocykli **218**, **219** i **220**.

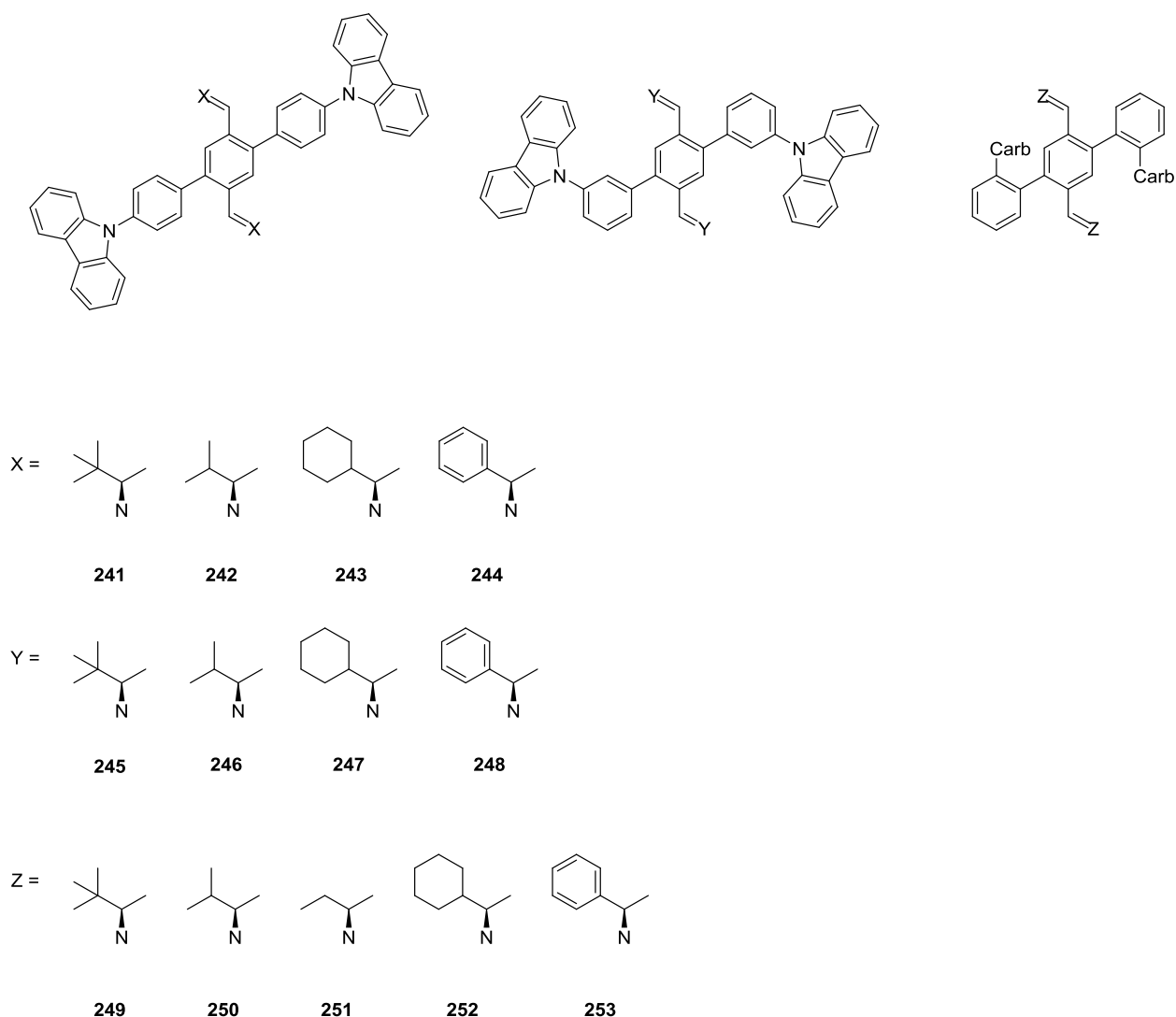
12. Iminy acykliczne oparte o pochodne aldehydu tereftalowego i proste, chiralne monoaminy

12.1. Synteza chiralnych imin acyklicznych

W celu sprawdzenia, czy otrzymane na początku pochodne aldehydu tereftalowego mogą być stosowane jako sondy chromoforowe, dla każdego aldehydu przygotowano serię imin acyklicznych (**221-253**), poprzez reakcje odpowiedniego aldehydu z prostymi, chiralnymi aminami (rys. 112 i 113).

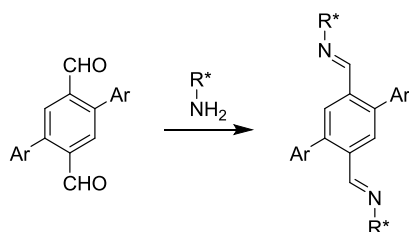


Rysunek 112. Iminy otrzymane z trifenyloaminowych pochodnych aldehydu tereftalowego.



Rysunek 113. Iminy otrzymane z fenylokarbazolowych pochodnych aldehydu tereftalowego.

Ogólny schemat reakcji otrzymywania imin wygląda następująco (schemat 7):

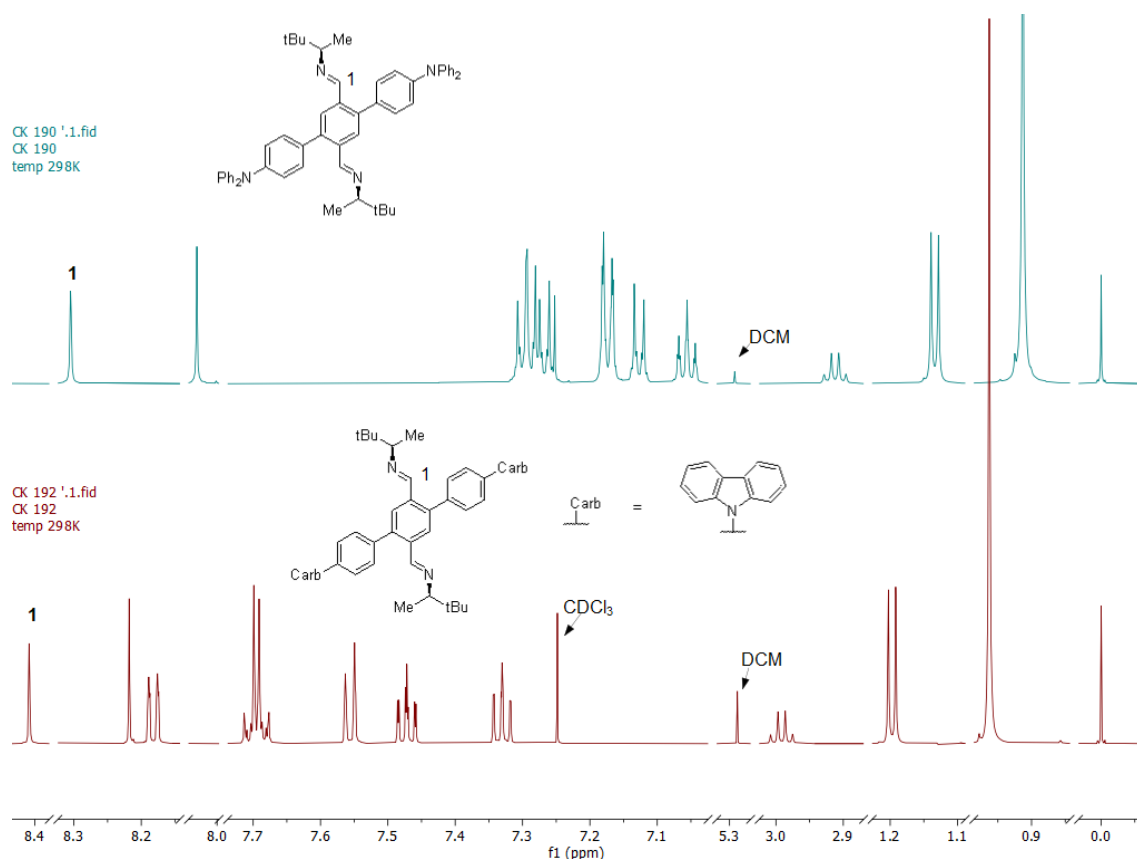


Schemat 7. Schemat syntezy chiralnych imin acyklicznych.

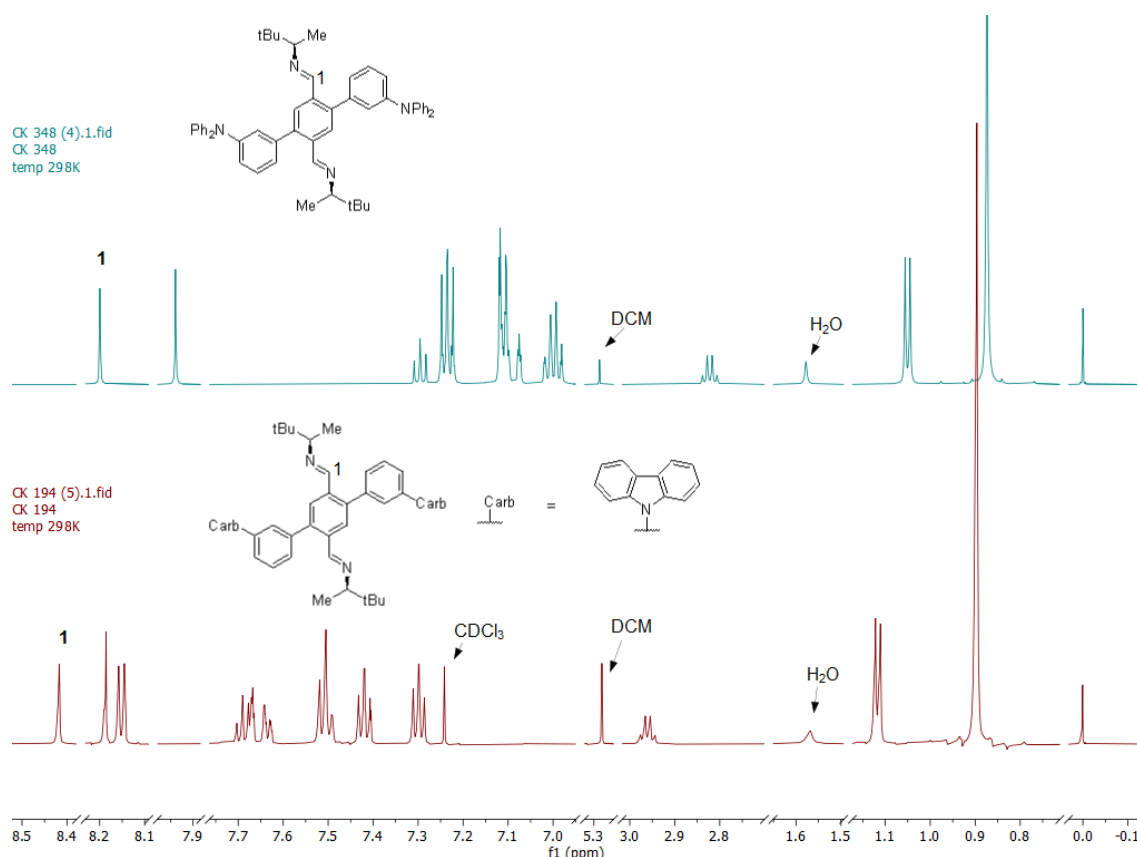
W większości przykładów stosowanym w reakcji rozpuszczalnikiem był toluen (w niektórych chloroform), a reakcje prowadzone były w temperaturze 110 °C, dla toluenu. Jednak w przypadku amin o stosunkowo niskich temperaturach wrzenia (np. *R*-(-)-sec-butyloamina) należało obniżyć temperaturę reakcji (do 63 °C w przypadku sec-butyloaminy), aby zapobiec ulotnieniu się aminy.

Właściwości imin acyklicznych zostaną omówione na przykładach związków otrzymanych z (*R*)-3,3-dimetylobutylo-2-aminy.

Widma ^1H NMR związków **221** i **241** (układy *para*, odpowiednio podstawione trifenyloaminą i fenylokarbazolem) (rys. 112) potwierdzają, że są to układy symetryczne o symetrii C_2 . Na obu widmach obserwuje się pojedynczy sygnał pochodzący od protonu iminowego (**1**). Podobnie sytuacja przedstawia się dla związków **225** i **245** (układy *meta*) (rys. 113).

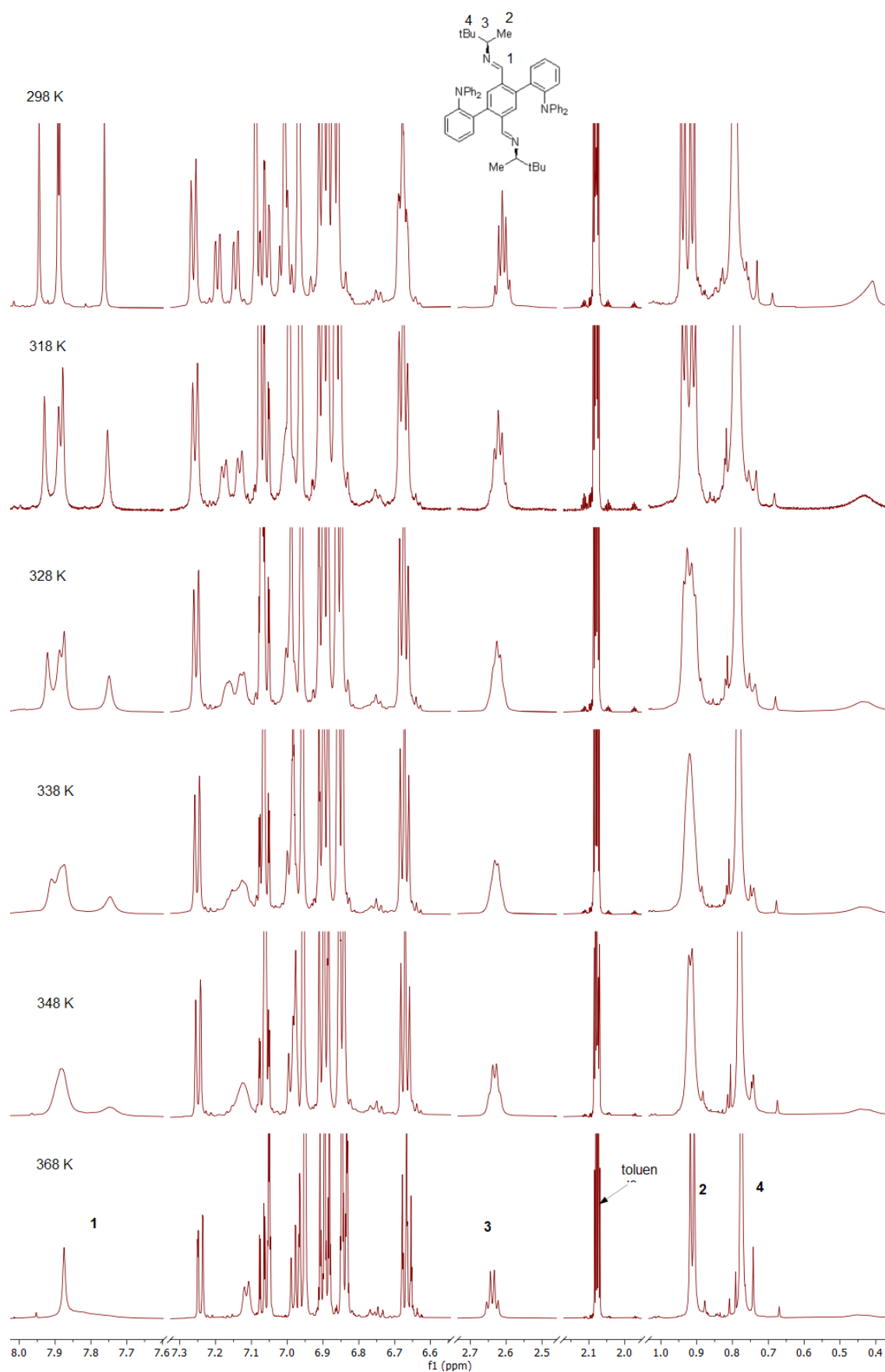


Rysunek 112. Porównanie widm ^1H NMR związków **221** i **241**.



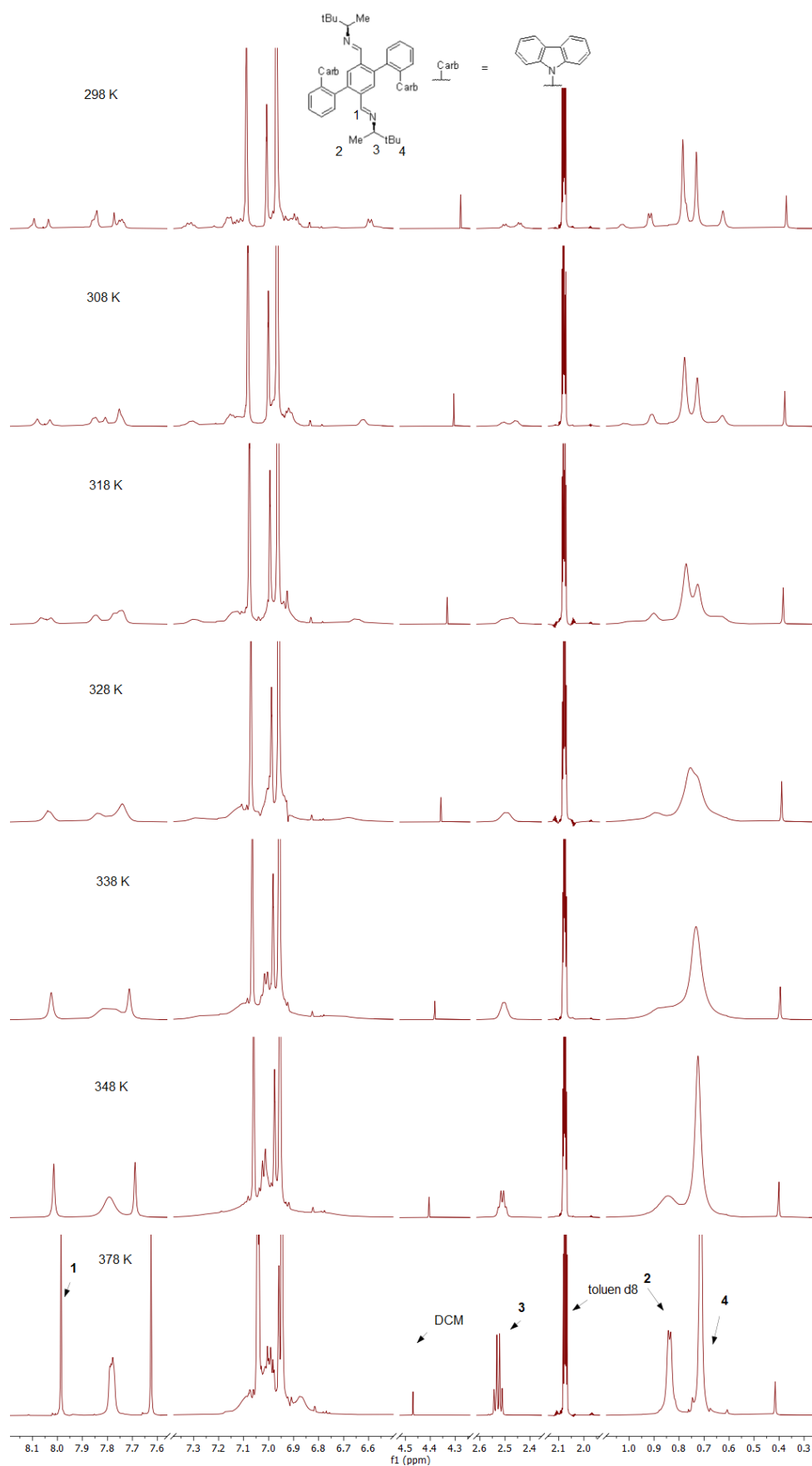
Rysunek 113. Porównanie widm ^1H NMR związków **225** i **245**.

Inaczej wygląda sytuacja z widmami związków **232** i **249** (układy *orto*). Na widmie ^1H NMR związku **224** znajduje się zwiększona ilość sygnałów w porównaniu do jego izomerów. Zwiększenie temperatury pomiaru spowodowało stopniową redukcję ilości sygnałów (rys. 114). Na szczególną uwagę zasługuje obszar, na którym obserwuje się protony diagnostyczne, tj. od 8.0 do 7.7 ppm. W temperaturze pokojowej pojawiają się tam trzy sygnały o integracji 1 : 2 : 1. Są to dwa singlety, przy wartościach $\delta = 7.95$ i 7.76 ppm, a między nimi znajduje się sygnał przy $\delta = 7.89$ ppm. Zwiększenie temperatury powoduje stopniowe zanikanie singletu przy 7.76 ppm, a dwa pozostałe piki łączą się w jeden singlet przy $\delta = 7.87$ ppm. Oznacza to, że wszystkie trzy sygnały pochodziły od protonu iminowego (na widmie oznaczonego numerem **1**). Ilość sygnałów w zakresie aromatycznym również zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Natomiast w zakresie alifatycznym dwa dublety w zakresie 0.95 do 0.85 ppm, pochodzące od grupy metylowej, w podwyższonej temperaturze łączą się w jeden dublet (oznaczony numerem **2**). Multiplet przy wartości 265 ppm zostaje uproszczony do kwartetu, pochodzącego od protonu przyłączonego do centrum stereogenicznego (numer **3**). Singlet przy 0.65 ppm, pochodzący od protonów grupy tertbutylowej pozostaje bez wyraźnych zmian (numer **4**).



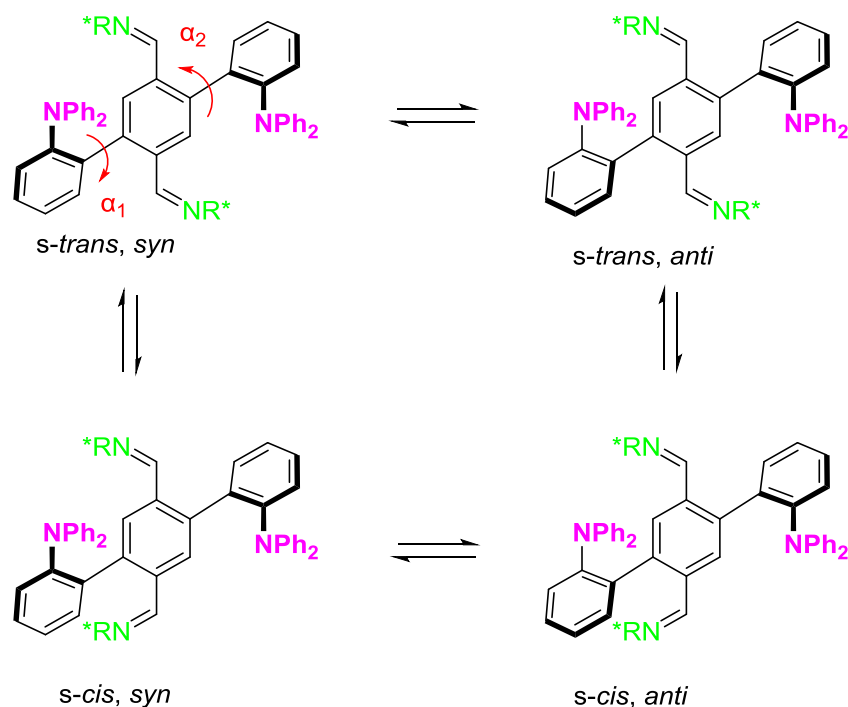
Rysunek 114. Widma temperaturowe ^1H NMR iminy **232** w deuterowanym toluenie.

Podobnie zachowuje się widmo związku **249** (rys. 115). Dwa piki w zakresie 8.1 do 7.9 ppm przy zwiększaniu temperatury stopniowo łączą się w jeden singlet przy 8.0 ppm (na widmie oznaczony numerem **1**). W zakresie aromatycznym niektóre pasma łączą się w jedno lub zanikają. Natomiast w zakresie alifatycznym ilość pasm upraszcza się do trzech: multiplet przy 2.5 ppm (oznaczony numerem **3**), dublet przy 0.8-0.9 ppm (numer **2**) oraz singlet przy 0.7 ppm (numer **4**).



Rysunek 115. Widma temperaturowe ^1H NMR iminy **249** w deuterowanym toluenie.

Taki kształt widm ^1H NMR układów *orto* można przypisać występowaniu tych związków jako układu pewnej liczby konformerów występujących w roztworze. Rotacja wokół wiązania C-C w tych związkach jest utrudniona, co powoduje, że między konformerami jest bariera wystarczająco wysoka, by w warunkach rejestracji widma NMR zobaczyć sygnały pochodzące od poszczególnych konformerów. Na przykładzie pochodnych *orto*-difeniloaminowych można zaproponować cztery układy (rys. 116).



Rysunek 116. Możliwe konformery związków **232-240**. R^* oznacza chiralny podstawnik.

Konformery *syn* charakteryzują się położeniem obu grup difeniloaminowych (lub karbazolowych) po tej samej stronie centralnego pierścienia. Natomiast konformery *anti* mają te grupy po przeciwnych stronach pierścienia. Do określenia konformeru przydatne są kąty torsyjne (α), wyrażone przez:

$$\alpha = (N = C)C_{orto} - C_{ipso} - C_{ipso} - C(N)$$

Ze względu na silne odpychanie między pierścieniami aromatycznymi, można odrzucić konformery periplanarne. W pozostałych przypadkach kąty α mogą przyjmować wartości odpowiadające dwóm ogólnym układom: ($\pm$)-*synklinalny* (($\pm$)-sc) lub ($\pm$)-*antyklinalny* (($\pm$)-ac). Ułożenie wiązania iminowego C=N można określić jako *s-trans* lub *s-cis*, przy czym ten pierwszy jest preferowany. Można zatem przypuszczać, że to utrudnienia w interkonwersji *syn-anti* spowodowały zwiększenie liczby sygnałów, widocznych na widmach ^1H NMR w temperaturze pokojowej.

12.2. Analiza widm UV i ECD

Dla uzyskanych imin acyklicznych wykonano pomiary UV i ECD. Wyniki pomiarów dla poszczególnych imin umieszczono w tabeli 2.

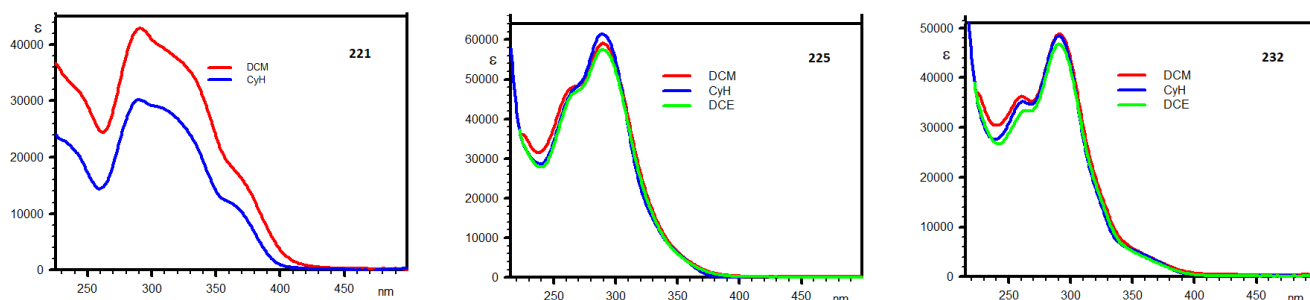
Tabela 2. Dane spektroskopowe UV i CD dla poszczególnych diimin w DCE lub DCM. Jedynie wartości widma ECD związku **244** oraz oba widma związku **246** zostały odczytane z widma w MeCN, ponieważ w pierwszym przypadku na widmie w DCE pojawiły się tylko szумы, a w drugim widmo zostały zmierzone tylko w MeCN.

Numer związku	Układ podstawnika	ϵ (λ , nm)	$\Delta\epsilon$ (λ , nm)
Iminy oparte o pochodne trifenylaminowe			
221	<i>para</i>	44750 (291)	+2.1 (308); –4.1 (244)
222	<i>para</i>	44666 (333)	+1.0 (367); +1.9 (308); –2.3 (245)
223	<i>para</i>	44437 (322)	+2.0 (363); –3.0 (292); –4.5 (251)
224	<i>para</i>	49448 (333)	+3.2 (374); –11.6 (278); –14.1 (255)
225	<i>meta</i>	58500 (290)	–10.7 (340); +19.4 (295); –11.8 (247)
226	<i>meta</i>	55700 (319)	–9.7 (339); +20.6 (296); –9.9 (246)
227	<i>meta</i>	54800 (290)	–8.7 (337); +18.7 (297); –7.3 (246)
228	<i>meta</i>	58450 (315)	–9.9 (338); +20.5 (293); –10.8 (246)
229	<i>meta</i>	59800 (318)	–6.7 (343); +23.2 (298); –33.0 (259)
230	<i>meta</i>	60058 (326)	+2.6 (298); –0.8 (264); –0.9 (234)
231	<i>meta</i>	49490 (293)	–2.4 (337); +4.1 (292); –2.6 (255)
232	<i>orto</i>	45400 (291); 32800 (263)	+5.3 (338); –14.7 (290); +0.7 (238)
233	<i>orto</i>	47850 (308)	+7.3 (337); –18.6 (291); +2.6 (243)
234	<i>orto</i>	46100 (308)	+4.5 (337); –11.6 (289); +0.7 (242)
235	<i>orto</i>	43400 (297)	+5.1 (339); –15.5 (292); –8.0 (258)
236	<i>orto</i>	47050 (302)	+14.2 (329); –30.0 (290); –19.7 (259); +1.0 (228)
237	<i>orto</i>	45700(306)	–2.7 (336); +10.2 (296)

238	<i>orto</i>	42800 (304)	+2.8 (335); –6.2 (293); +1.5 (244); +1.1 (225)
239	<i>orto</i>	62200 (313)	+14.3 (330); –56.4 (284); +4.6 (231); –18.5 (223)
240	<i>orto</i>	47050 (294)	+8.9 (327); –16.6 (282); –15.1 (257)
Iminy oparte o pochodne fenylokarbazolowe			
241	<i>para</i>	22100 (341); 23400 (327); 57600 (293); 54000 (287); 93200 (241)	–5.6 (258); +1.4 (239)
242	<i>para</i>	45368 (336)	–0.1 (334); –2.3 (296); –2.4 (244)
243	<i>para</i>	54486 (312)	+1.6 (346); –7.3 (255)
244	<i>para</i>	44835 (327)	–19.8 (255)
245	<i>meta</i>	11700 (340); 12800 (326); 51100 (292); 52600 (283); 66400 (259); 95200 (241)	–3.0 (327); –4.6 (295); –8.3 (264); –8.5 (252)
246	<i>meta</i>	91197 (242)	+0.5 (407); +0.4 (390); +0.3 (364); –1.6 (322); –2.7 (297); +0.4 (278); –4.3 (252)
247	<i>meta</i>	11800 (264)	–3.8 (296); +4.7 (278); –6.8 (260)
248	<i>meta</i>	12676 (365)	+3.9 (309)
249	<i>orto</i>	9200 (339); 9600 (325); 42500 (283); 91800 (239)	–1.5 (353); +2.3 (338); –17.0 (292); +12.2 (261); –16.8 (242)
250	<i>orto</i>	8500 (339); 8500 (325); 39400 (283); 86600 (239)	+2.1 (340); –12.5 (293); +5.0 (262); –13.7 (242)
251	<i>orto</i>	9400 (339); 10300 (325); 39300 (283); 89300 (239)	+1.7 (341); –1.1 (314); –10.1 (294); +4.5 (261); –12.4 (243)
252	<i>orto</i>	9300 (339); 9900 (325); 41900 (284); 89200 (240)	+1.2 (342); –10.5 (294); +1.2 (261); –14.4 (243)
253	<i>orto</i>	8100 (339); 10350 (325); 45500 (285); 95700 (239)	+3.3 (323); –19.3 (273); –21.5 (244)

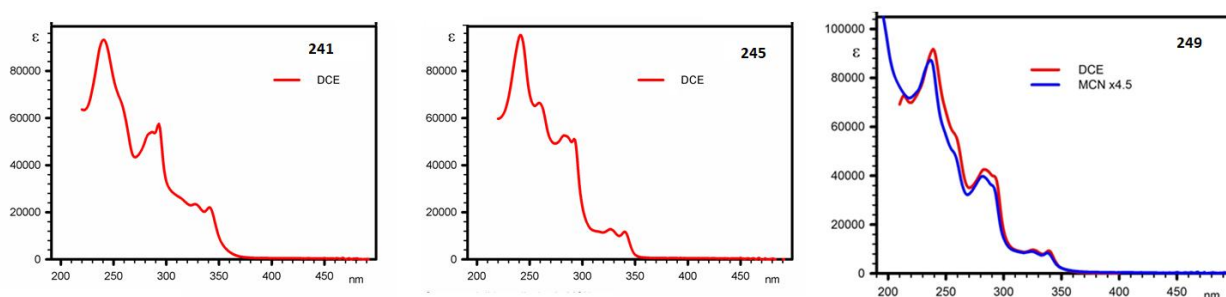
Widma UV i ECD zostały zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności: DCE, CyH i MeCN. Polarność rozpuszczalnika nie wpłynęła na widma UV, ale na ECD już tak: w acetonitrylu na widmach związków **241** i **245** zaobserwowano tylko szumy, dlatego analiza widm będzie skupiać na tych zmierzonych w DCE lub DCM. Ponadto część imin nie rozpuściła się całkowicie w MeCN.

Widma UV związków **221**, **225** i **232** (rys. 117) (imin opartych o pochodne trifenyloaminy i (*R*)-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminy) charakteryzują się silnym maksimum absorpcji przy wartości około 290 nm. Kształty pasma dla **225** i **232** (kolejno *meta* i *orto*) są podobne, ale wartości molowego współczynnika absorpcji (ϵ) różnią się: dla **225** jest on wyższy ($\epsilon = 58500$ dla **225**, $\epsilon = 45400$; 32800 dla **232**). Natomiast widmo związku **221** (*para*) ma szerokie pasmo absorpcji przy 291 nm, przed nim jest kilka mniej wyraźnych pasm. Molowy współczynnik absorpcji najintensywniejszego pasma wynosi 44750 i jest porównywalny do wartości otrzymanej dla **232**.



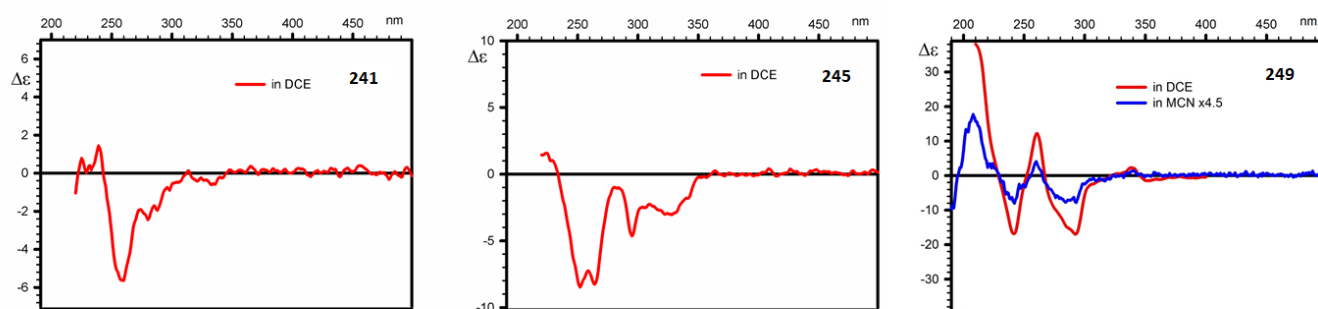
Rysunek 117. Widma UV imin **221**, **225** i **232**.

Z kolei przy fenylokarbazolowych iminach **241**, **245** i **249** (opartych o (*R*)-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminy) widma UV są bardziej spójne przy kształcie i wielkości (rys. 118). Obecność karbazolowego chromoforu dodatkowo ubogaca te widma. Pierwsze pasma pojawiają się przy wartości około 350 nm. Jednakże w porównaniu do wysokoenergetycznej części widma, zmierzone wartości ϵ są stosunkowo niskie (kolejno $\epsilon = 22100$; 23400; 57600; 54000; 93200 dla **241**, *para*, $\epsilon = 11700$; 12800; 51100; 52600; 66400; 95200 dla **245**, *meta*, $\epsilon = 9200$; 9600; 42500; 91800 dla **249**, *orto*). Następne dwa pasma o średniej intensywności widoczne są przy około 300 nm. Następnie, w wysokoenergetycznej części widma (ok. 250 nm) pojawiają się kolejne pasma. Ogólnie bez względu na budowę diiminy, wysokoenergetyczne maksima UV mają zbliżone wartości ϵ .



Rysunek 118. Widma UV imin **241**, **245** i **249**.

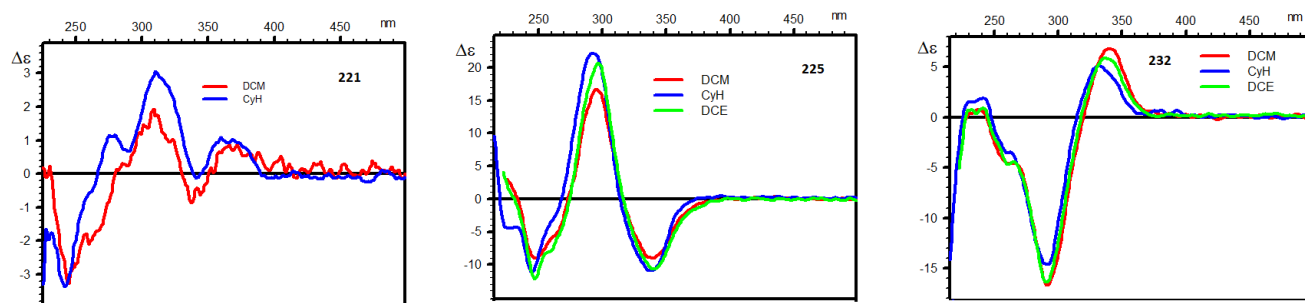
Pobieżna analiza widm ECD wskazuje, że rodzaj aminy przyłączonej do dialdehydu ma duże znaczenie. W przypadku pochodnych fenylkarbazolowych efekt chiralooptyczny zmienia się wraz ze wzrostem zawady sterycznej (rys. 119). Im chromofor jest bliżej chiralnego atomu węgla, tym wyższa jest wielkość efektów Cottona. Widmo ECD **241** ma tylko jedno wyraźne pasmo przy około 259 nm ($\Delta\epsilon = -5.6$), ale na widmie **245** są cztery pasma o niskich wartościach, nie przewyższających $\Delta\epsilon = 8.5$. Natomiast widmo **249** ma trzy wyraźne pasma przy: 292 nm ($\Delta\epsilon = -17.0$), 261 nm ($\Delta\epsilon = +12.2$) i 242 nm ($\Delta\epsilon = -16.8$). Przed nimi widać dwuznakowe efekty Cottona o amplitudach 353 nm ($\Delta\epsilon = -1.5$) i 338 nm ($\Delta\epsilon = +2.3$).



Rysunek 119. Widma ECD imin **241**, **245** i **249**.

Natomiast w przypadku imin trifenylaminowych sytuacja jest bardziej skomplikowana (rys. 120). Indukowana aktywność optyczna związku **221**, pod względem wielkości efektów Cottona jest podobna do związku **241**. Kształty widm też są podobne, ale dla **221** dodatnie pasmo przy 308 nm jest wyraźniejsze. Generalnie dla chromoforowych układów *para* mechanizm generowania aktywności optycznej jest taki sam: nie ma bezpośredniego oddziaływania między fragmentami induktora i grupami zawierającymi atom azotu, a pierścienie aromatyczne przy łączniku mogą z równym prawdopodobieństwem być skręcone zgodnie z ruchem wskazówek zegara lub odwrotnie. Można też przypuszczać, że dla związków **221** i **241** energie chiralnych konformerów przeciwnych efektów chiralooptycznych są porównywalne. Przy zaniedbaniu chiralności podstawników, układy *para* są bardziej podobne do achiralnych chromoforów, aniżeli do dynamicznie racemicznych, które są często używane jako sondy chiralności. Dlatego części induktorowe łącznika stanowią „chiralne zakłócające”, których działanie przypomina podstawniki przy centrum stereogenicznym, w sąsiedztwie grupy karbonylowej.

W przeciwieństwie do związków **221** i **241**, widmo związku **225** ma trzy wyraźne pasma o umiarkowanej intensywności przy 340 nm ($\Delta\epsilon = -10.7$), 295 nm ($\Delta\epsilon = +19.4$) i 247 nm ($\Delta\epsilon = -11.8$). Niesymetryczne podstawienie pierścienia aromatycznego grupą difenyloaminową powoduje słabe oddziaływania steryczne między induktorem a grupą donorową. Podstawienie *meta* skutkuje przesunięciem stanu równowagi w kierunku konkretnych diastereoizomerów konformacyjnych. O dziwo, duże zatłoczenie steryczne w związku **224** nie daje najintensywniejszych efektów Cottona, jak wcześniej zakładano. Pasma mają niższe amplitudy niż dla **217**, a ich znaki są przeciwne.



Rysunek 120. Widma ECD imin **221**, **225** i **232**.

12.3. Sondy chromoforowe

Jako induktory wybrano chiralne aminy pierwszorzędowe, różniące się zawadą steryczną podstawników. Początkowo zakładano, że fenylokarbazolowe dialdehydy będą bardziej efektywne jako sondy chromoforowe. Wstępne pomiary pokazały, że aldehydy z układem *para*, **201** i **204**, nie są dobrymi czujnikami chiralności. Ponieważ widma pochodnych dialdehydu **205** (*meta*-fenylokarbazolowy) zawierają wiele przejść elektronowych i są wyjątkowo skomplikowane, związek ten nie mógł zostać uznany za dobrą sondę chromoforową. Obiecujące wyniki dają za to związki: **202**, **203** i **206** (kolejno aldehydy *meta*-trifenylaminowy, *orto*-trifenylaminowy i *orto*-fenylokarbazolowy).

Analiza wyników wskazuje, że iminy otrzymane z *orto*-dialdehydów dostosowują konformacje do trwałej chiralności induktora. Jednakże nie ma bezpośredniej korelacji między wielkością steryczną induktora, a wielkością efektu chiralnoptycznego. Zazwyczaj patrząc na amplitudy odpowiednich efektów Cottona, pojawiających się w tym samym regionie, zakłada się, że wartości dla mniej rozbudowanych sterycznie amin będą niższe, co w tym przypadku nie ma miejsca.

Dla poszczególnych grup obserwuje się następujące sekwencje efektów Cottona: $-/+/-$ dla pochodnych aldehydu **202**; $+/-/+$ dla pochodnych aldehydu **203** oraz $+/-/+/-$ dla pochodnych aldehydu **206**. Warto zauważyć, że w przypadku tej ostatniej grupy, dodatni efekt Cottona jest poprzedzany przez słabo widoczny efekt ujemny. Warto zwrócić uwagę, że dla pochodnych **231** i **238** (pochodne kolejno *meta*- i *orto*-trifenylaminowe, oparte o (*R*)-(-)-1-amino-2-propanol), w których centrum stereogeniczne jest oddalone od atomu azotu i tym samym od układu chromoforowego sondy, indukcja aktywności optycznej jest ciągle obserwowana.

Iminy **230** (*meta*-trifenylaminowa, oparta o (*R*)-tetrahydrofurano-3-aminę), **237** (*orto*-trifenylaminowa, oparta o (*R*)-tetrahydrofurano-3-aminę) i **253** (*orto*-fenylokarbazolowa, oparta o (*R*)-(+)- α -metylobenzylaminę) są wyjątkami od tych reguł. Sekwencja tej pierwszej ma odwrócone dwa znaki. Sekwencja **237** jest odwrócona w stosunku do reszty imin z tej samej grupy; $-/+/-$. Warto zauważyć, że sondy stereodynamiczne są czułe na różnice w strukturze, w tym steryczne i elektronowe efekty powodowane przez ligandy przyłączone do chiralnej części, ale nie jest to koniecznie powiązane z konfiguracją absolutną. Podczas, gdy obecność grup aromatycznych w strukturze induktora nie zakłóca procesu indukcji aktywności optycznej, może wpływać na kształt widma ECD, tak jak w przypadku iminy **253**. Mimo zachowania schematu dla grupy pochodnych aldehydu **206**, intensywny efekt Cottona widoczny jest w regionie o wyższej energii (przy około 273 nm, przesunięte o 20 nm).

W przypadku pochodnych aldehydów **202** i **203**, można uznać, że są one nieczułe na różnice w strukturze induktora. Jest to najlepiej widoczne dla imin **225-227** (*meta*-trifenylaminowe, różniące się grupami przy centrum stereogenicznym, kolejno: tBu, iPr i Et) – zmniejszenie objętości podstawnika przy centrum stereogenicznym powoduje tylko niewielką zmianę amplitudy efektów Cottona. Dla imin **232** i **234** (*orto*-trifenylaminowe, różniące się grupami przy centrum stereogenicznym, odpowiednio: tBu i Et) różnice wielkości odpowiednich efektów Cottona powstających na skutek różnic strukturalnych między grupą *tert*-butylową a etylową są znacznie mniejsze.

13. Luminescencja spolaryzowana kołowo

Luminescencja spolaryzowana kołowo (CPL) nie jest powszechnie stosowana i ciągle boryka się z problemami technicznymi. Pomiar widm CPL wymaga zmierzenia widma dla obu enancjomerów, by wyeliminować możliwe artefakty. Ze względu na brak możliwości wykonania tego typu pomiarów na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, nawiązano współpracę z grupą prof. Pesticelliego z Pizy (Włochy).

Ponieważ fluorescencję zaobserwowano dla pochodnych trifenyloaminowych, to właśnie dla nich prof. Pesticelli zmierzył widma luminescencji spolaryzowanej kołowo.

Dla acyklicznej iminy **221** i jej enancjomeru (pochodnych *para*, w których źródłem chiralności jest 3,3-dimetylo-2-aminobutan nie zarejestrowano emisji światła spolaryzowanego. Prawdopodobnie ma to związek z bardzo niewielkimi efektami Cottona zmierzonymi dla tych związków i wynoszącymi +2.1 (308 nm) i -4.1 (244 nm) dla **221**. Te związki należy traktować jako monomeryczne odnośniki przy analizie makrocycli.

W układach cyklicznych efekty Cottona na widmach ECD zwiększają się na skutek oddziaływań między chromoforami tworzącymi ramiona makrocycla. Dla makrocyclicznych struktur rejestrowane są efekty Cottona o amplitudach powyżej 100. Jest to efekt znany i spodziewany. Oddziaływania międzychromoforowe w makrocyclu stanowią odpowiednik oddziaływań w asocjatach. Układy makrocycliczne dają większą kontrolę nad sposobem aranżacji chromoforów.

W wyniku naświetlania promieniowaniem o długości 365 nm makrocycli **208**, **212**, **213** oraz ich enancjomerów obserwuje się maksimum fluorescencji odpowiednio przy 470 nm dla **208**, 500 nm dla **212** i 440 nm dla **213**. Wartości g_{lum} dla tych pochodnych są rzędu 10^{-3} , co jest wartością przeciętną dla tego typu układów. Ze względu na duże zaszumienie nie sposób oszacować wartości g_{lum} dokładnej. Dla makrocycli **208** i **212** znaki obserwowanych efektów są takie same jak w ECD, natomiast dla makrocycla **213** obserwuje się inwersję znaków. Przyczyna tego zjawiska jest na razie niewyjaśniona. W badanych makrocyclach obserwuje się wzmocnienie fluorescencji a także wzrost g_{lum} w stosunku do „monomerycznych” acyklicznych układów, co jest określane jako macrocyclization-induced emission enhancement ^[82].

14. Podsumowanie i główne osiągnięcia pracy

Przeprowadzone badania wpisują się w obecnie obserwowany trend do poszukiwania związków zdolnych do emisji światła. Najważniejszymi osiągnięciami badań są:

1. Przygotowano sześć pochodnych aldehydu tereftalowego (z przyłączonymi grupami trifenyloaminowymi oraz fenylokarbazolowymi), z czego cztery dotychczas nie zostały opisane w literaturze. Dla każdej z tych pochodnych otrzymano dwa enancjomeryczne makrocycly w reakcji z *trans*-1,2-diaminocykloheksanem. W każdym przypadku jest to układ [3 + 3].
2. Udowodniono, że przygotowane pochodne aldehydu tereftalowego mogą być z powodzeniem stosowane jako sondy chromoforowe, dla chiralnych amin. Wykazano, że struktura sondy ma duże znaczenie dla jej efektywności. Jeśli grupa diifenyloaminowa lub karbazolowa jest przyłączona w pozycji *para*, pochodne te nie są efektywnymi sondami. Jednakże, gdy grupa difenyloaminowa znajduje się bliżej części induktorowej, sondy charakteryzują się wysoką czułością w stosunku do chiralności amin.
3. Wykazano, że makrocycly oparte o pochodne trifenyloaminowe aldehydu tereftalowego wykazują fluorescencję, a ich wartości g_{lum} są porównywalne z innymi związkami tej klasy.

Część eksperymentalna

15. Opis procedur syntetycznych

Widma ^1H i ^{13}C NMR rejestrowano na instrumentach: Bruker Avance NEO 600 MHz oraz Varian VNMR-S 400 MHz. Przesunięcia chemiczne (δ) podano w ppm względem TMS, a stałe sprzężeń (J) podano w Hz. Rozpuszczalniki deuterowane zakupiono w Sigma-Aldrich i stosowano bez oczyszczania.

Widma masowe rejestrowano na spektrometrze Bruker Impact HD.

Widma UV i ECD rejestrowano przy użyciu instrumentu JASCO J-810.

Chromatografia kolumnowa była prowadzona na żelu krzemionkowym Fluka Kieselgel typ 60 (70-230 mesh).

Do TLC używano płytek analitycznych firmy VWR F254, 200 μm .

Stosowane odczynniki zakupiono w firmach Sigma-Aldrich, Merck, BLDpharm, Angene, AmBeed, Thermoscientific, Fluka, Angente i POCH i używano bez oczyszczania, chyba że zaznaczono inaczej.

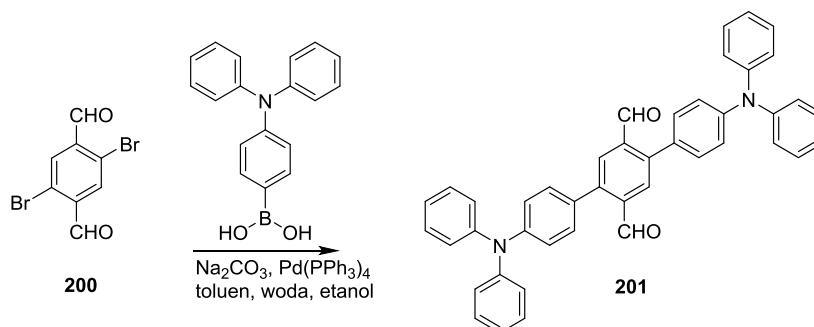
2,5-dibromotereftaldehyd otrzymano zgodnie z procedurą literaturową^[70].

N,N-difenylo-2-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)anilina została otrzymana w oparciu o procedurę literaturową^[83].

Czysty (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-diaminocykloheksan oraz (1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-diaminocykloheksan wyodrębniono z enancjomerycznie czystych soli w ekstrakcji z wodnym roztworem KOH i eterem dietylowym.

Używano rozpuszczalników firmy Sigma-Aldrich, Merck i Stanlab, bez oczyszczania, chyba że zaznaczono inaczej.

15.1. Synteza dialdehydu 201



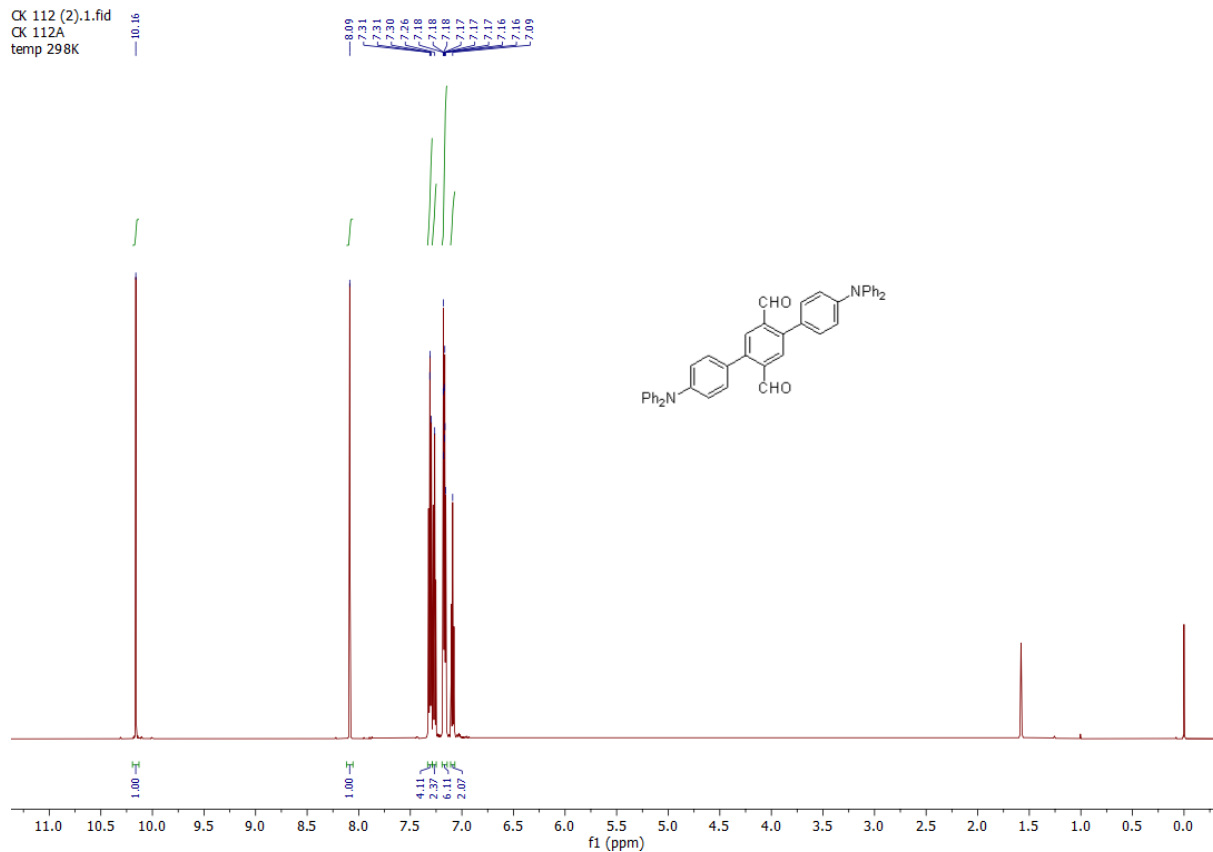
Kwas 4(4-(difeniloamino)fenylo)boronowy (10,3 mmol; 3 g) i węglan sodu (10,3 mmol; 1,1 g) rozpuszczono w wodzie destylowanej, dodano 2,5-dibromotereftaldehyd (3,5 mmol; 1,06 g) i bezwodny etanol. Całość mieszano, przedmuchując argonem, w temperaturze 60 °C. Następnie do mieszaniny dodano tetrakis(trifenylofosfino)pallad(0) (0,1 mmol; 0,11 g) rozpuszczony w toluenie destylowanym z nad sodu i mieszano w atmosferze argonu w temperaturze 90 °C przez dwa dni. Po ostudzeniu do kolby dodano DCM i wodę. Oddzieloną warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 . Następnie produkt oczyszczano na kolumnie z silikażelem stosując DCM : heksan 2 : 1 + 1% Et_3N jako eluent. Połączone frakcje zawierające produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do zmętnienia. Powstało żółte ciało stałe. Uzyskano 1,45 g produktu. Wydajność 70%.

Widma zgodne z wcześniejszymi opisami ^[79].

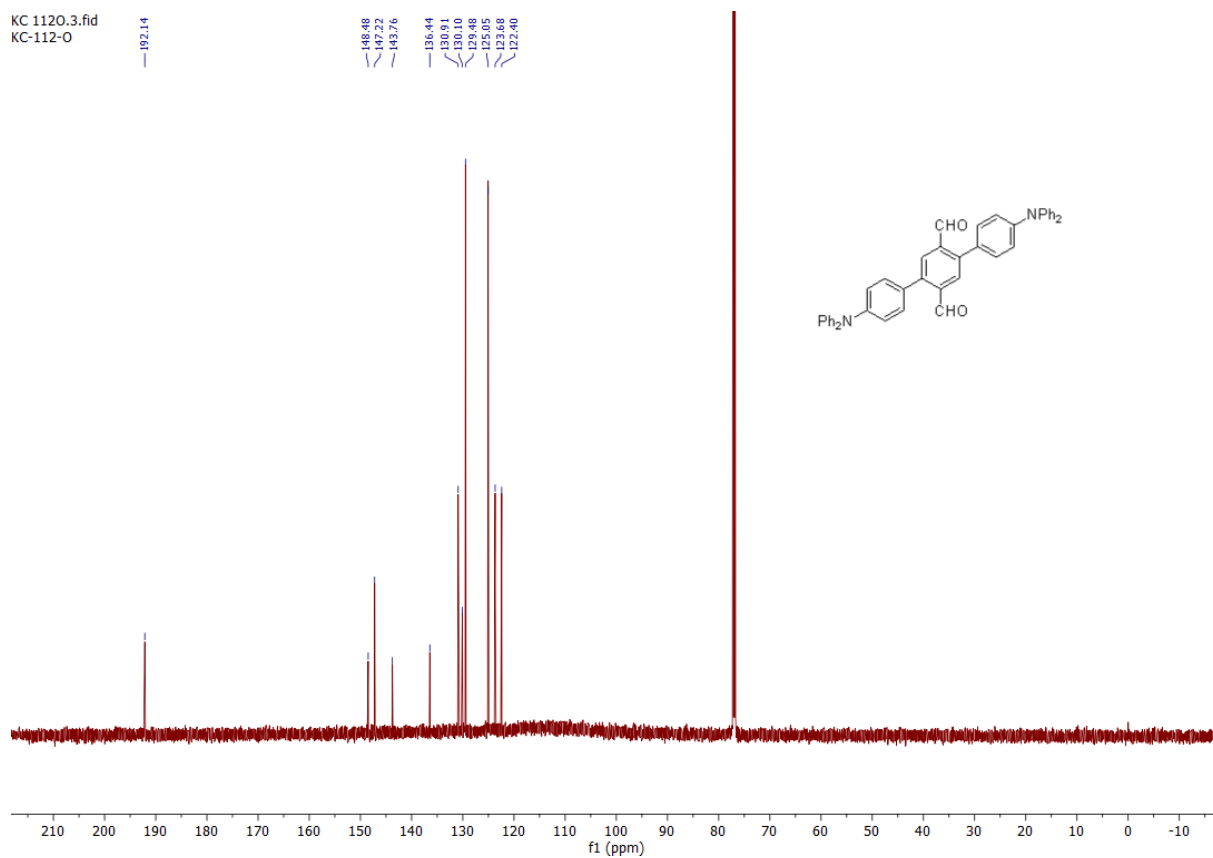
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 10.16 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.34 – 7.29 (m, 4H), 7.26 (m, 2H), 7.19 – 7.15 (m, 6H), 7.09 (m, 2H).

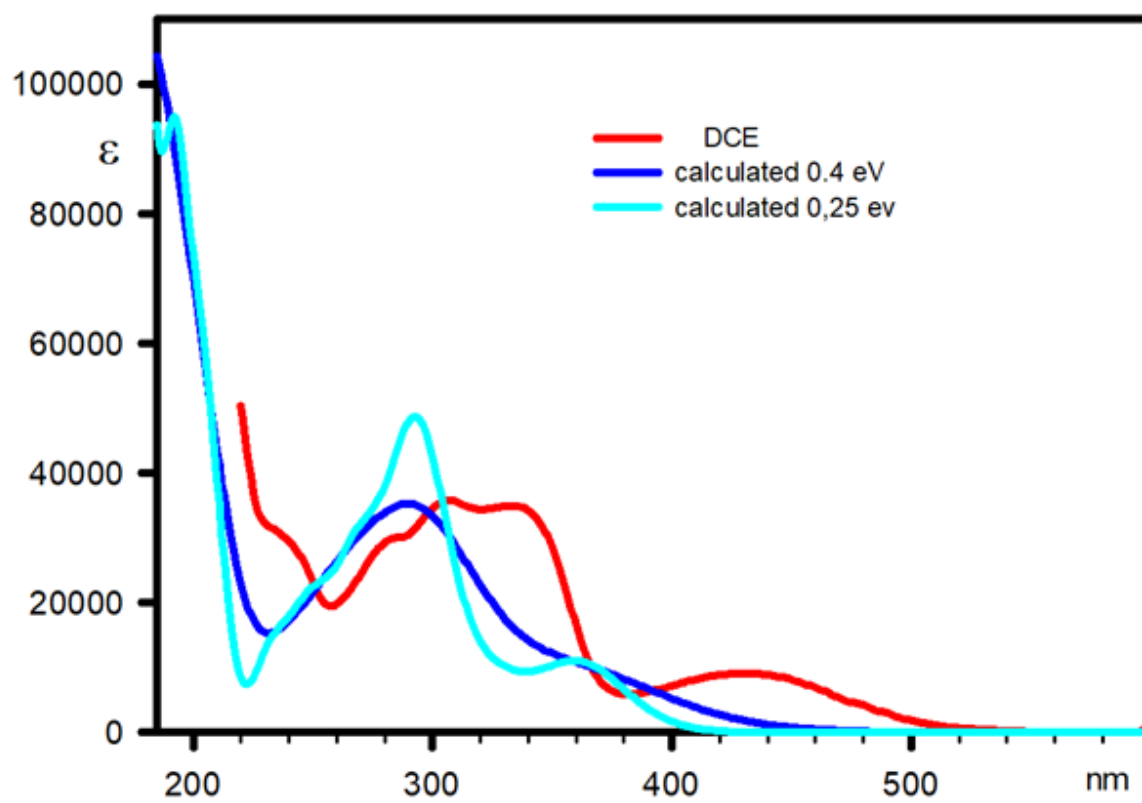
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ 192.14, 148.48, 147.22, 143.76, 136.44, 130.91, 130.10, 129.48, 125.05, 123.68, 122.40.

CK 112 (2).1.fid
CK 112A
temp 298K

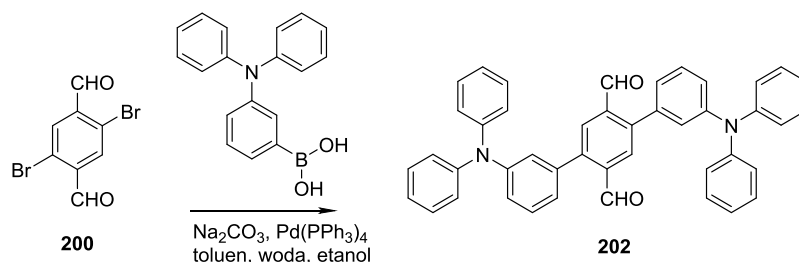


KC 1120.3.fid
KC-112-O





15.2. Synteza dialdehydu 202



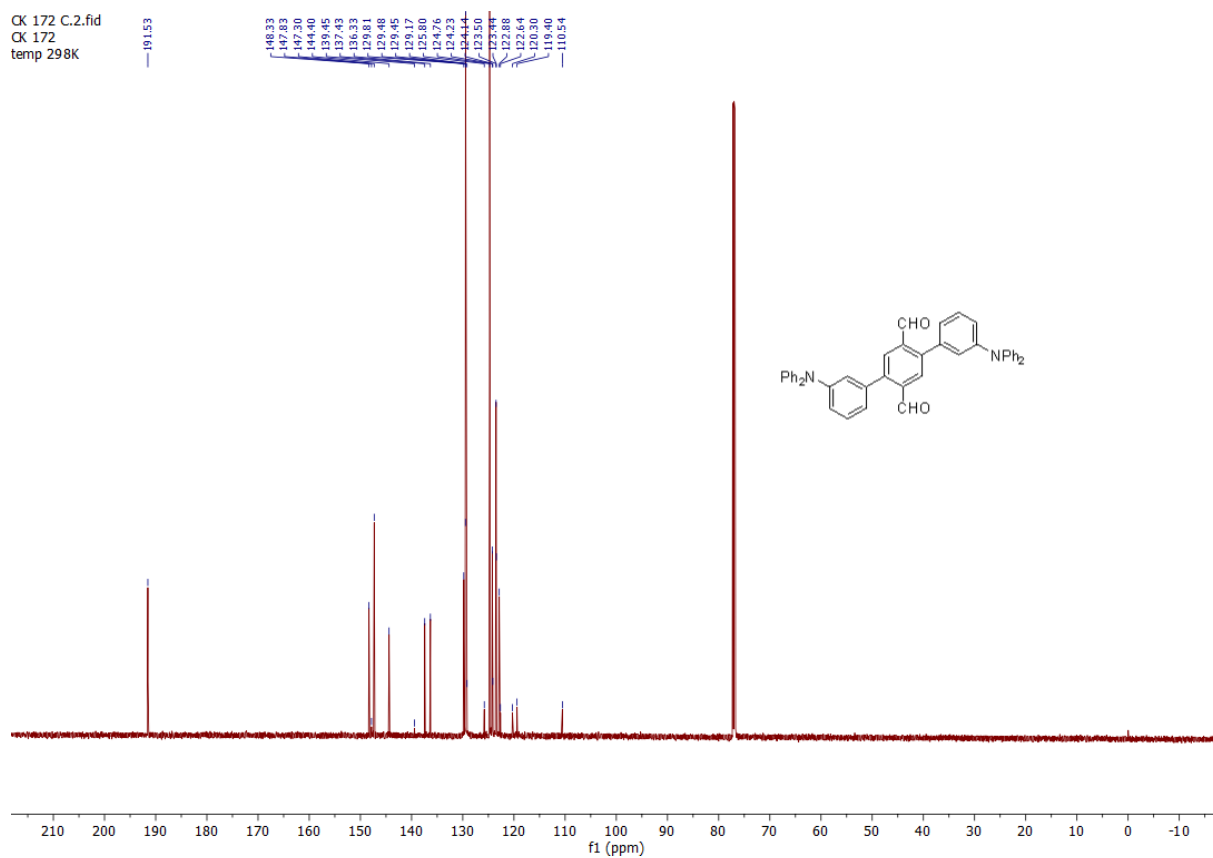
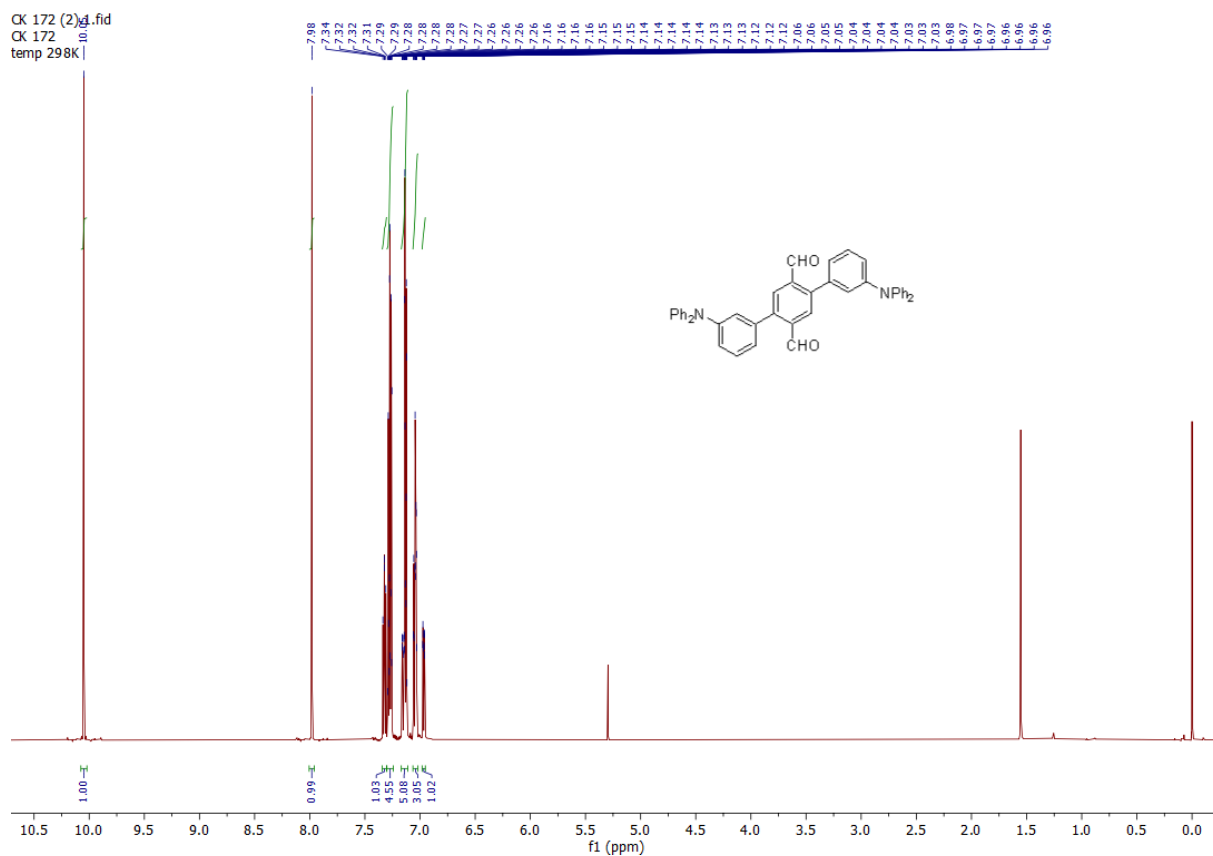
Kwas (3-(difeniloamino)fenylo)boronowy (9,76 mmol; 2,83 g) i węglan sodu (10,28 mmol; 1,09 g) rozpuszczono w wodzie destylowanej. Powstały roztwór przedmuchano argonem. Następnie dodano 2,5-dibromotereftaldehyd (3,33 mmol; 1,01 g) i bezwodny etanol, po czym całość mieszano, ogrzewając do temperatury 60 °C. Następnie dodano tetrakis(trifenilofosfino)pallad(0) (0,097 mmol; 0,107 g) rozpuszczony w toluenie destylowanym z nad sodu i całość mieszano w atmosferze argonu, w temperaturze 90 °C przez dwa dni. Po ostudzeniu do kolby dodano DCM. Oddzieloną warstwę organiczną osuszone nad bezwodnym Na_2SO_4 . Roztwór organiczny przesączono przez silikażel. Produkt wydzielono na kolumnie z silikażelem, stosując DCM : heksan 2 : 1 + 1% trietyloaminy jako eluent. Zebrany produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w DCM, po czym stopniowo dodawano heksanu do uzyskania zmętnienia. Powstało żółtopomarańczowe ciało stałe. Uzyskano 1,63 g czystego produktu. Wydajność 80%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 10.05 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.34 – 7.30 (m, 1H), 7.29 – 7.25 (m, 4H), 7.17 – 7.12 (m, 5H), 7.06 – 7.02 (m, 3H), 6.97 (m, $J = 7.5, 1.8, 1.0$ Hz, 1H).

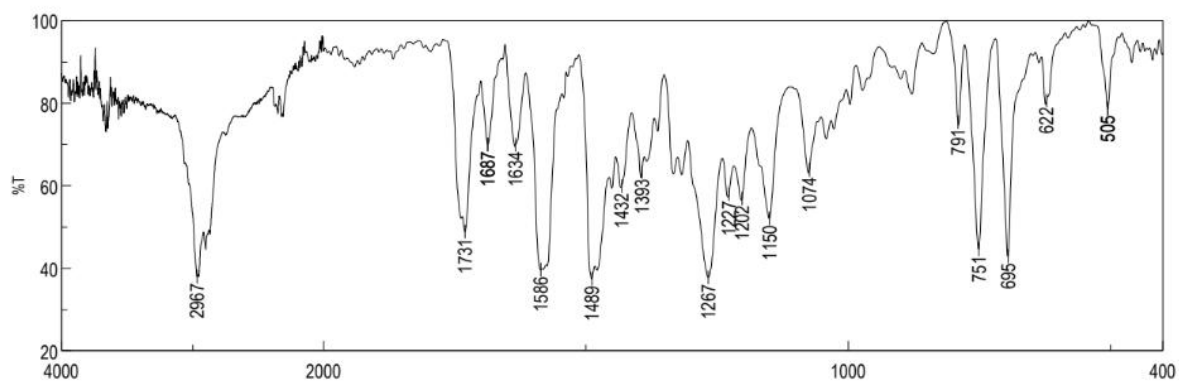
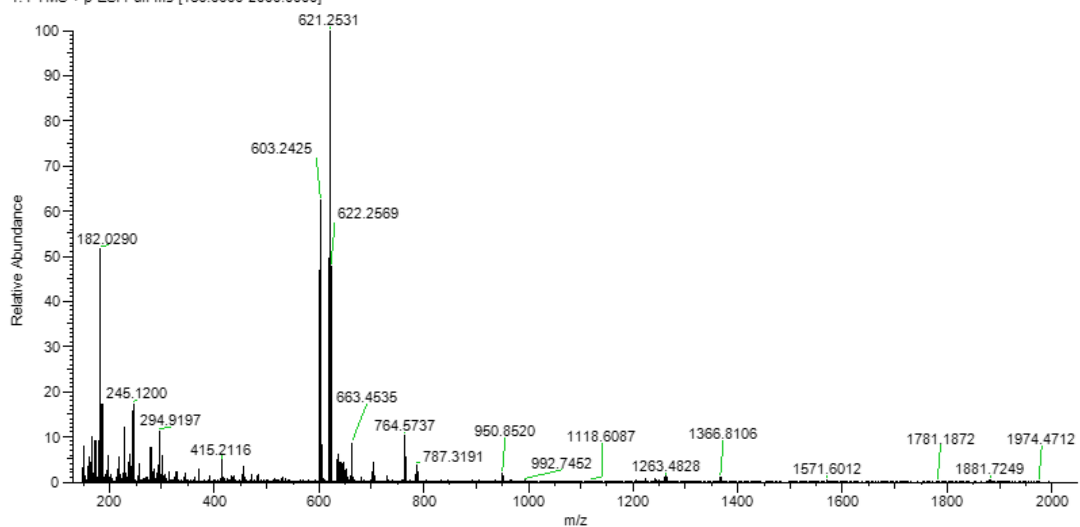
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 191.53, 148.33, 147.83, 147.30, 144.40, 139.45, 137.43, 136.33, 129.81, 129.48, 129.45, 129.17, 125.80, 124.76, 124.23, 124.14, 123.50, 123.44, 122.88, 122.64, 120.30, 119.40, 110.54.

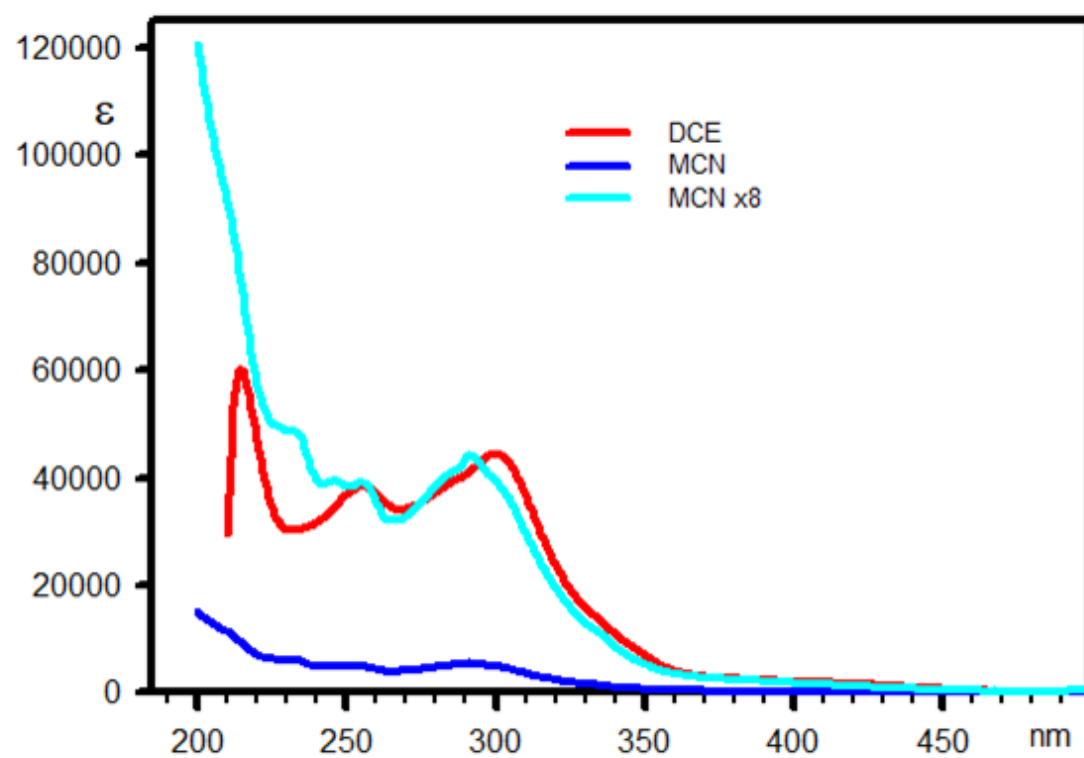
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ 621.2537; znaleziono 621.2531.

IR (ATR, cm^{-1}): 2967, 1731, 1687, 1634, 1586, 1489, 1432, 1393, 1267, 1227, 1202, 1150, 1074, 791, 751, 695, 622, 505.

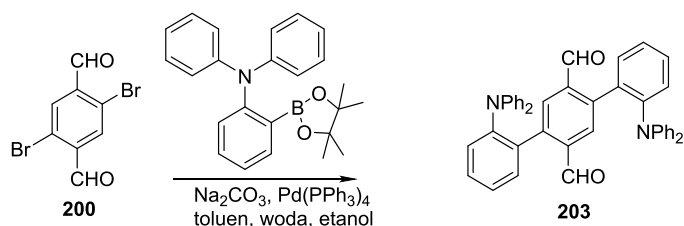


CK_172 #177-193 RT: 1.3-1.42 AV: 17 NL: 1.34E7
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-2000.0000]





15.3. Synteza dialdehydu 203



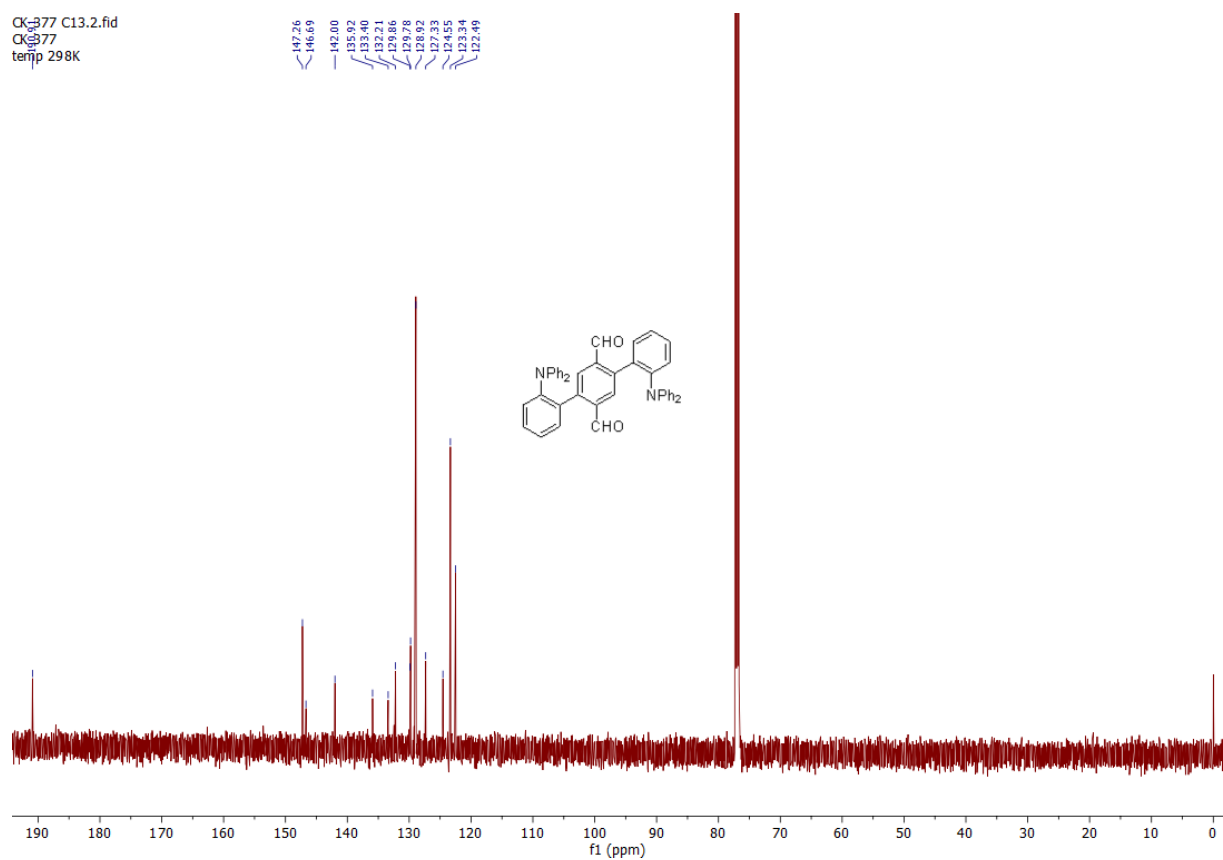
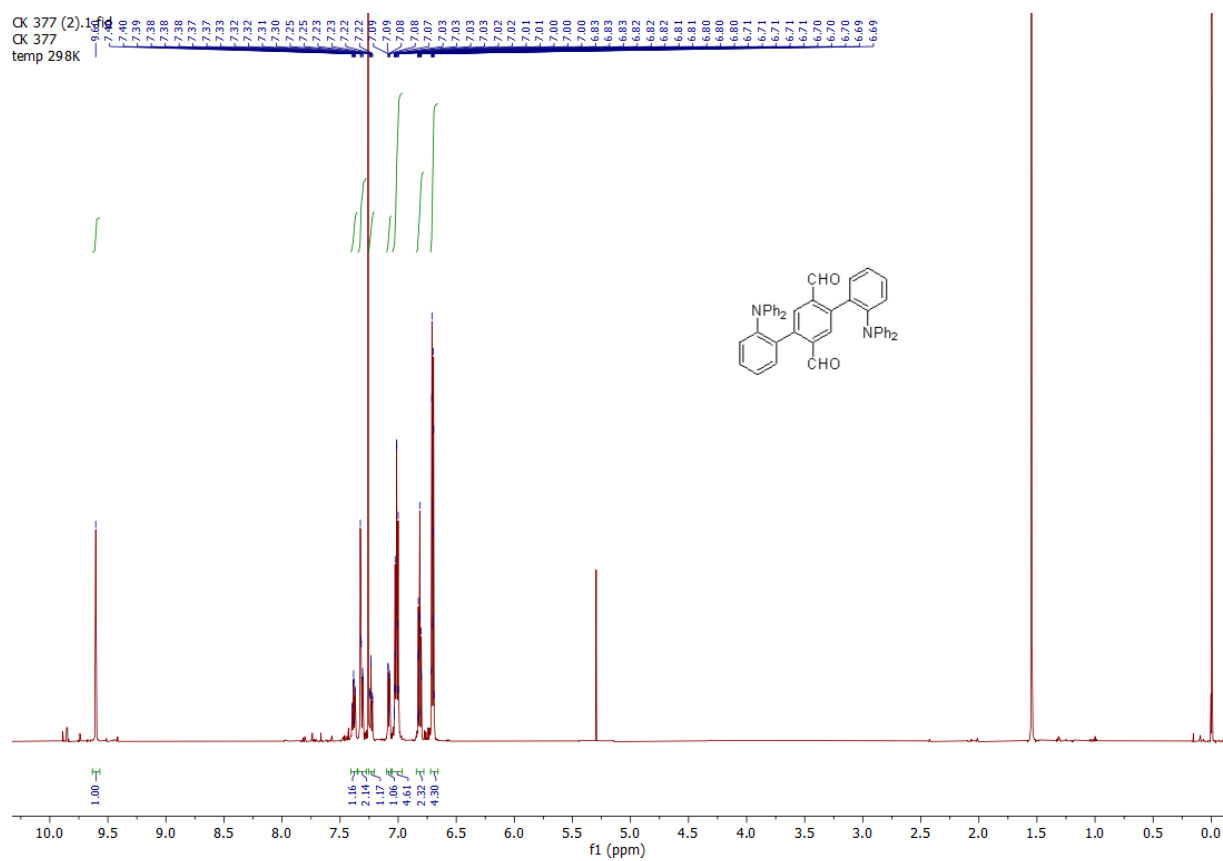
N,N-difenylo-2-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)anilinę (11 mmol, 4,07 g) i węglan sodu (11,7 mmol; 1,24 g) mieszano w wodzie destylowanej. Powstały roztwór przedmuchano argonem. Następnie dodano 2,5-dibromotereftaldehyd (3,63 mmol; 1,06 g) i bezwodny etanol, po czym całość ogrzano do 60 °C, mieszając w atmosferze argonu. Następnie dodano tetrakis(trifenylofosfino)pallad(0) (0,117 mmol; 0,135 g) rozpuszczony w toluenie destylowanym z nad sodu i całość mieszano w 80 °C w atmosferze argonu przez trzy dni. Po ostudzeniu do kolby dodano DCM i wodę. Oddzieloną warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym Na₂SO₄. Roztwór organiczny przesączono przez silikażel. Produkt oczyszczano na kolumnie stosując DCM : heksan 2 : 1 z dodatkiem trietyloaminy jako eluent. Połączone frakcje zawierające produkt odparowano i krystalizowano z chloroformu. Powstało żółte ciało stałe. Uzyskano 0,51 g czystego produktu. Wydajność 23%.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9.60 (s, 1H), 7.38 (m, *J* = 8.8, 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.23 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.04 – 6.98 (m, 4H), 6.81 (tt, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 2H), 6.73 – 6.68 (m, 4H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 190.91, 147.26, 146.69, 142.00, 135.92, 133.40, 132.21, 129.86, 129.78, 128.92, 127.33, 124.55, 123.34, 122.49.

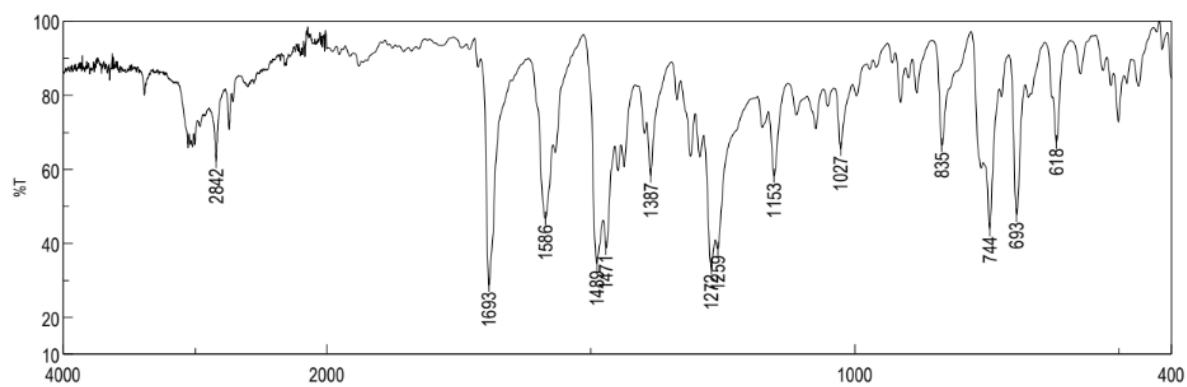
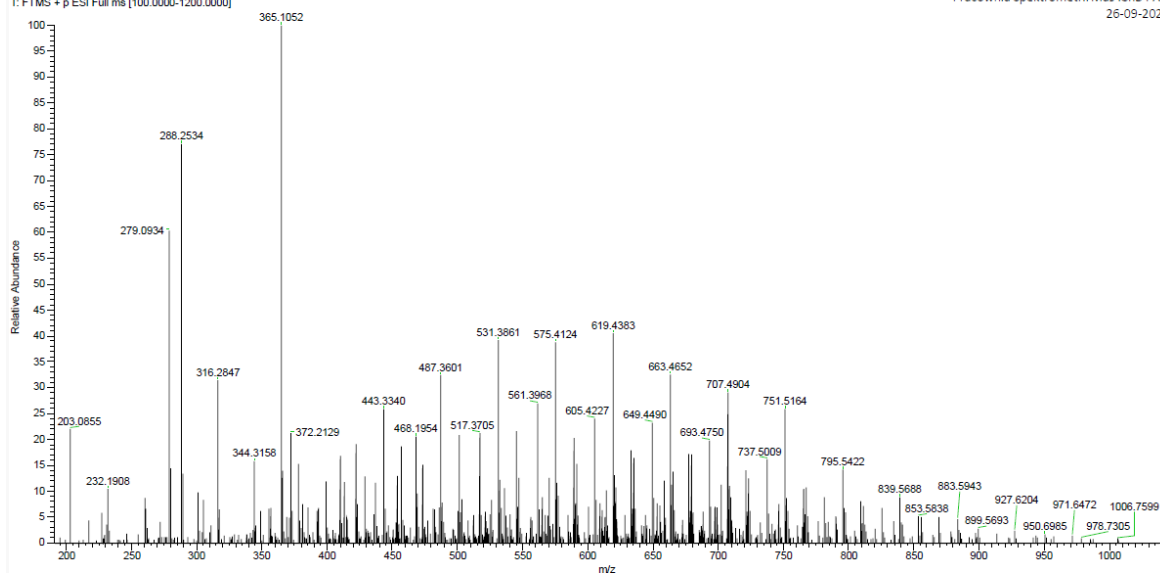
HRMS (MALDI), *m/z*: [*M* - 1]⁺ obliczone dla C₄₄H₃₂N₂O₂, 619.2380; znaleziono 619.4383.

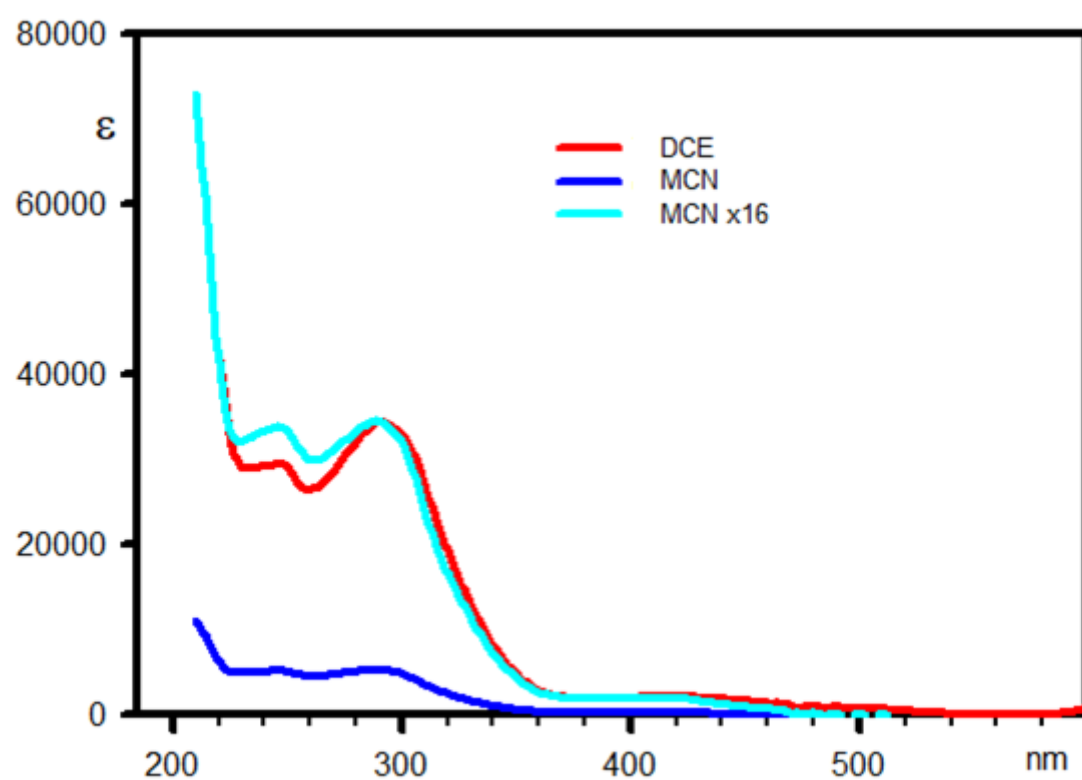
IR (ATR, cm⁻¹): 2842, 1693, 1586, 1489, 1471, 1387, 1273, 1259, 1163, 1027, 835, 744, 693, 618.



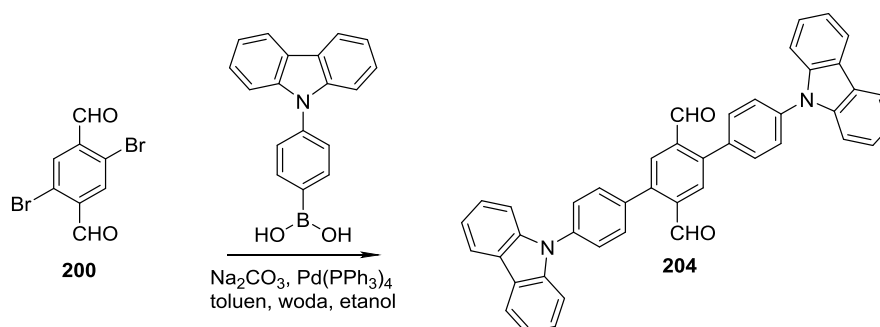
CK_377 #15 RT: 0.04 AV: 1 NL: 1.81E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.4. Synteza dialdehydu 204

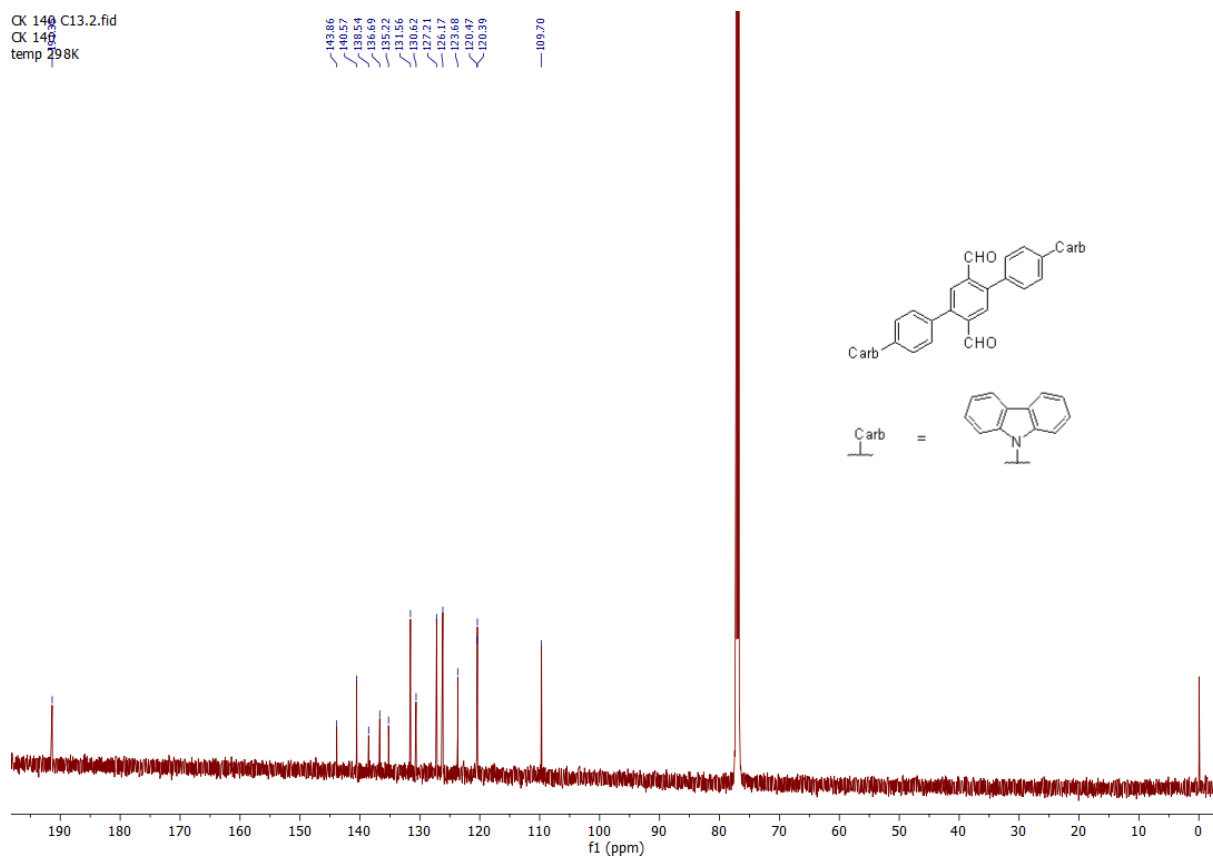
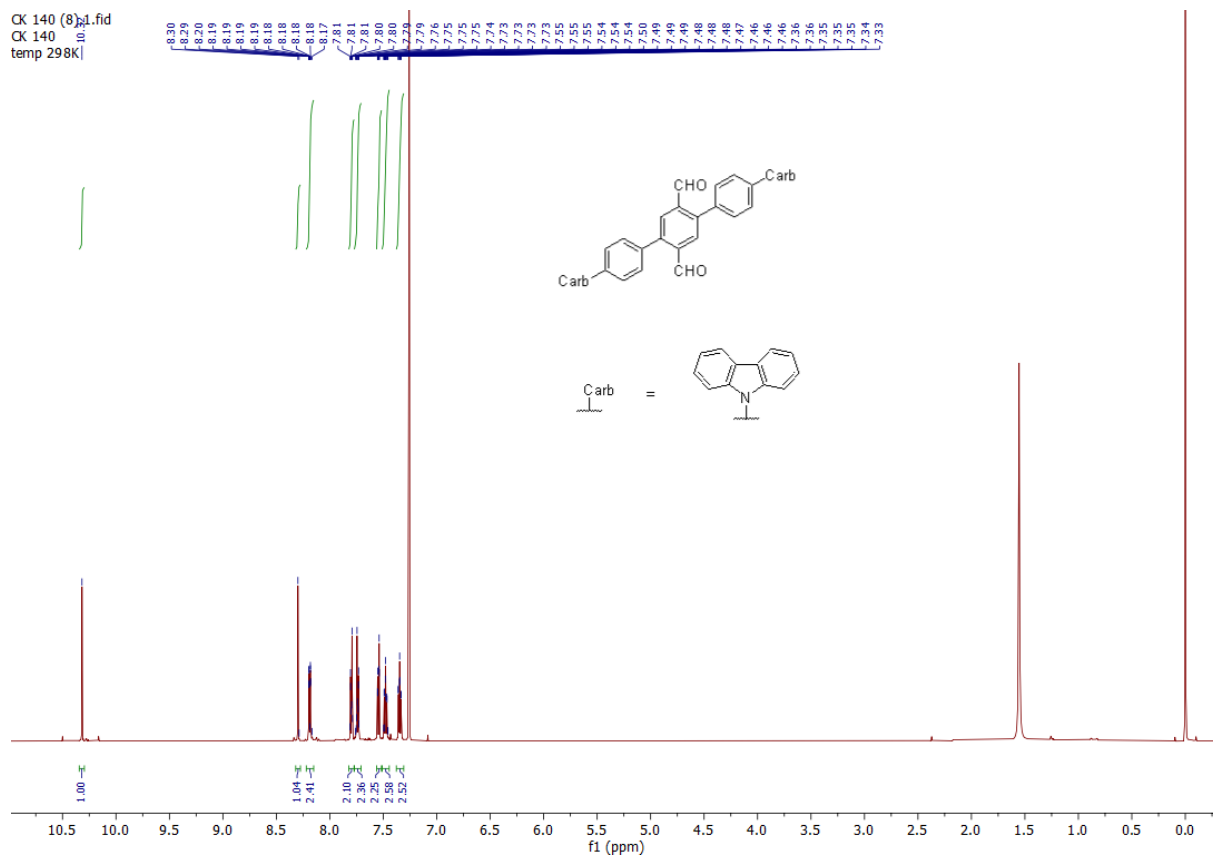


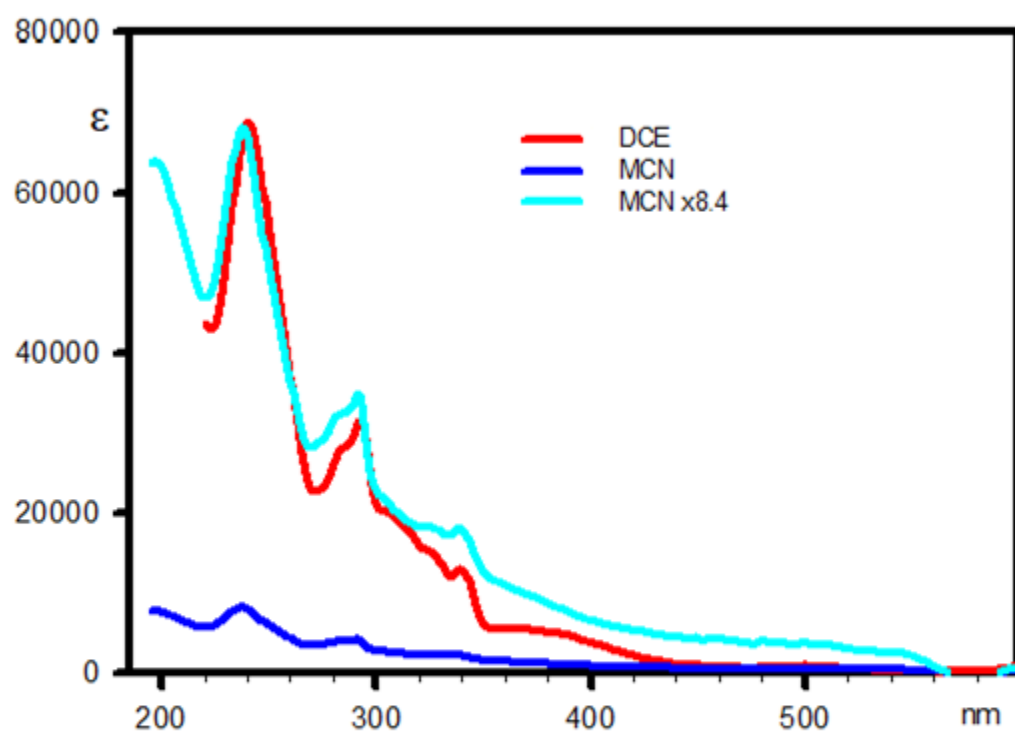
Kwas 4-(9*H*-karbazol-9-yl)fenyloboronowy (10,2 mmol; 2,93 g) i węglan sodu (10,2 mmol; 1,08 g) rozpuszczono w wodzie destylowanej, dodano 2,5-dibromotereftaldehyd (3,4 mmol; 1 g) i bezwodny etanol, po czym mieszano, przedmuchując argonem. Następnie do mieszaniny dodano tetrakis(trifenylfosfino)pallad(0) (0,1 mmol; 0,115 g) rozpuszczony w toluenie destylowanym z nad sodu i całość mieszano w atmosferze argonu w temperaturze 80 °C przez 3 dni. Po ostudzeniu mieszaniny wytrącony osad odsączono i przemyto wodą i metanolem. Osad przeniesiono do kolby i wlano doń toluen. Do kolby dodano *n*-heksyloaminę, około 1 ml. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez noc. Następnie dodano 1 ml *n*-heksyloaminy i mieszano we wrzeniu przez noc. Po odparowaniu rozpuszczalnika osad rozpuszczono w chloroformie i dodano węgiel aktywny. Mieszaninę przesączono przez silikażel nasyconym trietyloaminą. Po odparowaniu rozpuszczalnika z otrzymanego osadu zrobiono zawiesinę w etanolu i dodano do niej 22 ml 2 M HCl i mieszano przez dwa dni w temperaturze pokojowej. Otrzymany żółty osad odsączono i przemyto eterem. Otrzymano 2,27 g czystego produktu. Wydajność 98,5%.

Widma zgodne z wcześniejszymi opisami ^[79].

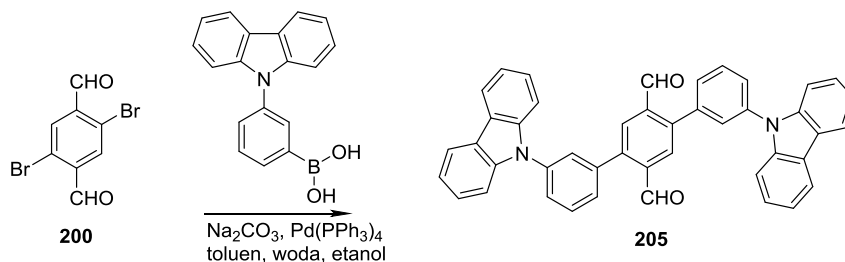
¹H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 10.32 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.19 (m, J = 7.8, 1.2, 0.7 Hz, 2H), 7.83 – 7.78 (m, 2H), 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.55 (m, J = 8.2, 0.8 Hz, 2H), 7.48 (m, J = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 2H), 7.35 (m, J = 7.9, 7.0, 1.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 191.35, 143.86, 140.57, 138.54, 136.69, 135.22, 131.56, 130.62, 127.21, 126.17, 123.68, 120.47, 120.39, 109.70.





15.5. Synteza dialdehydu 205



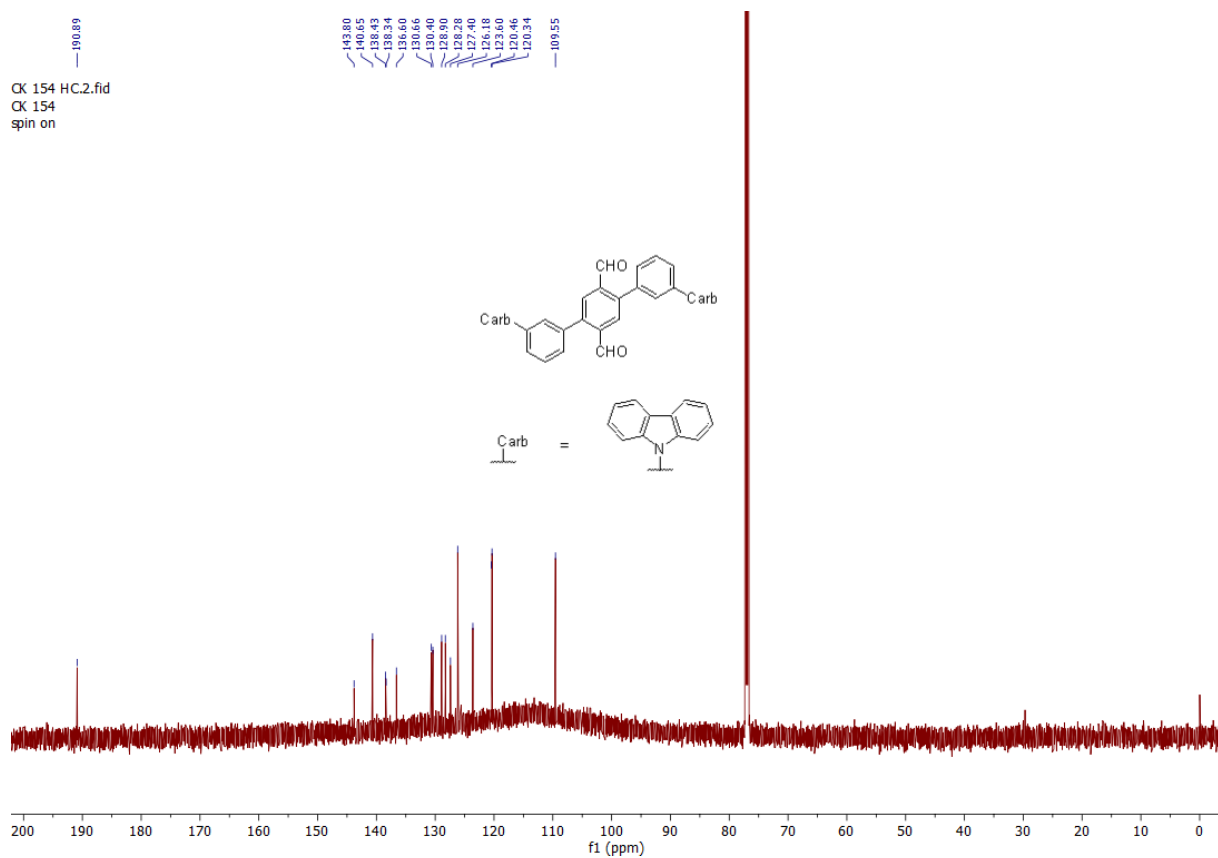
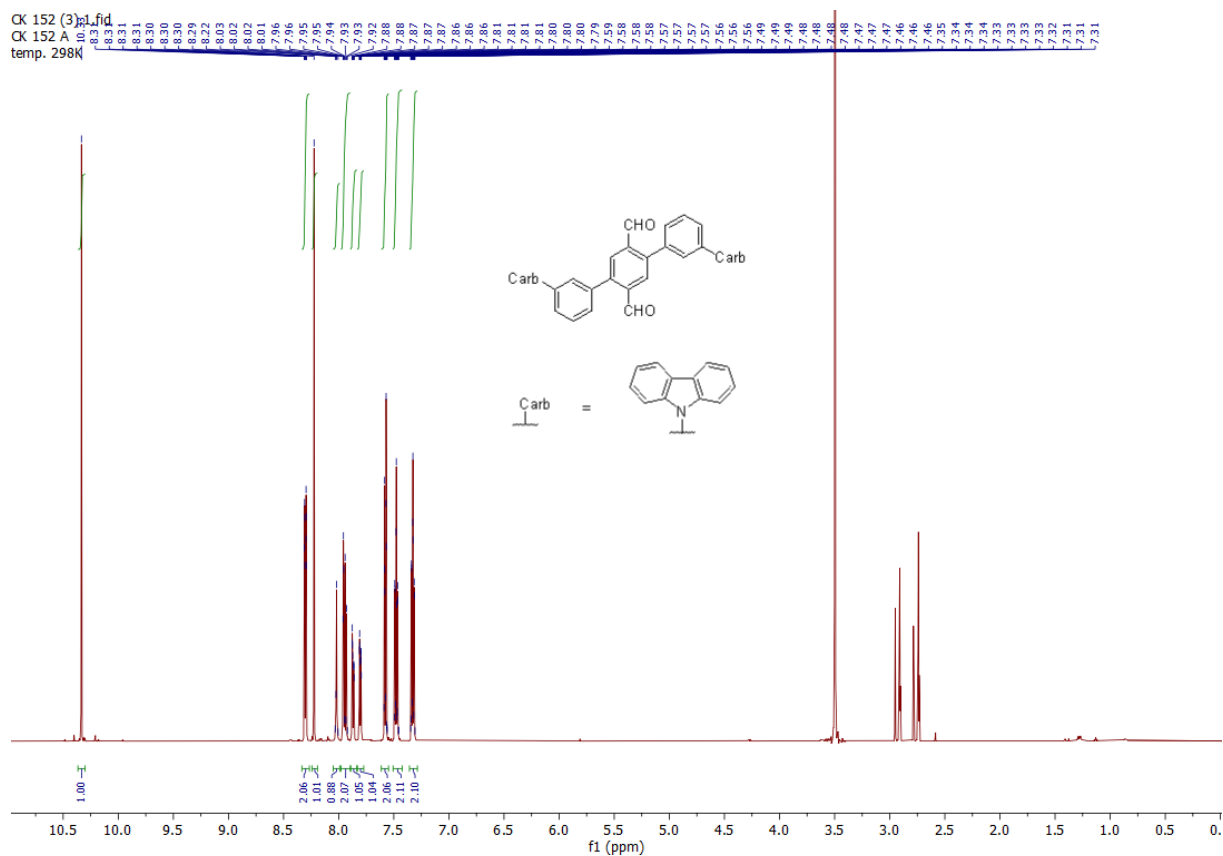
Kwas 3-(9*H*-karbazol-9-yl)fenyloboronowy (5,5 mmol; 1,59 g) i węglan sodu (5,9 mmol; 0,63 g) rozpuszczono w wodzie destylowanej, dodano 2,5-dibromotereftaldehyd (1,8 mmol; 0,52 g) i bezwodny etanol. Roztwór mieszano, ogrzewając do temperatury 60 °C i przedmuchując argonem. Następnie do mieszaniny dodano tetrakis(trifenylfosfino)pallad(0) (0,05 mmol; 0,058 g) rozpuszczony w toluenie destylowanym z nad sodu i całość mieszano w atmosferze argonu w temperaturze 80 °C przez trzy dni. Po ostudzeniu do kolby dodano chloroform. Oddzieloną warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 . Roztwór organiczny przesączono przez silikażel. Produkt wydzielono na kolumnie z silikażelem, stosując DCM : heksan 2 : 1 + 1% Et_3N jako eluent. Połączone frakcje z produktem połączono i odparowano rozpuszczalnik. Powstało żółtozielone ciało stałe. Uzyskano 0,22 g czystego produktu. Wydajność 19,7%.

^1H NMR (600 MHz, DMF) δ 10.33 (s, 1H), 8.30 (m, J = 7.8, 1.3, 0.7 Hz, 2H), 8.22 (s, 1H), 8.02 (m, J = 3.1 Hz, 1H), 7.98 – 7.92 (m, 2H), 7.87 (m, J = 8.1, 2.1, 1.1 Hz, 1H), 7.80 (m, J = 7.6, 1.8, 1.1 Hz, 1H), 7.58 (dt, J = 8.2, 0.9 Hz, 2H), 7.48 (m, J = 8.3, 7.1, 1.2 Hz, 2H), 7.33 (m, J = 7.9, 7.1, 0.9 Hz, 2H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 190.87, 143.78, 140.64, 138.42, 138.33, 136.58, 130.65, 130.38, 128.89, 128.26, 127.39, 126.17, 123.58, 120.45, 120.33, 109.54.

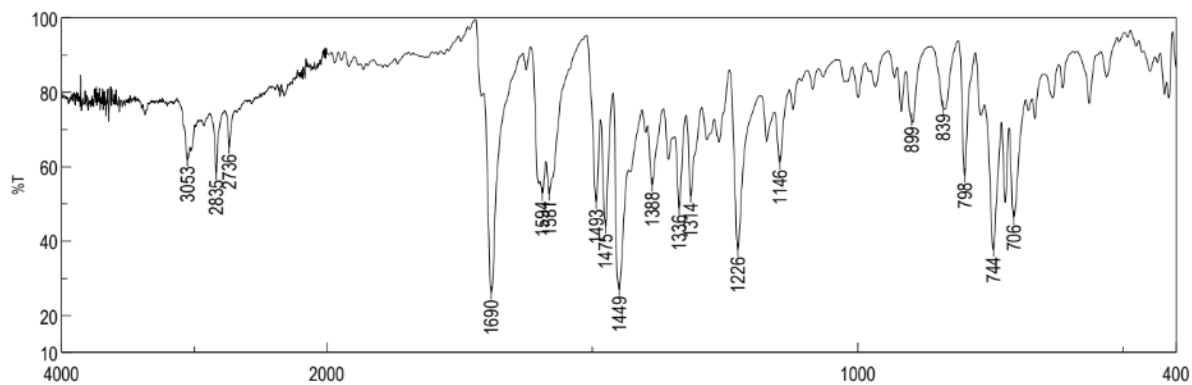
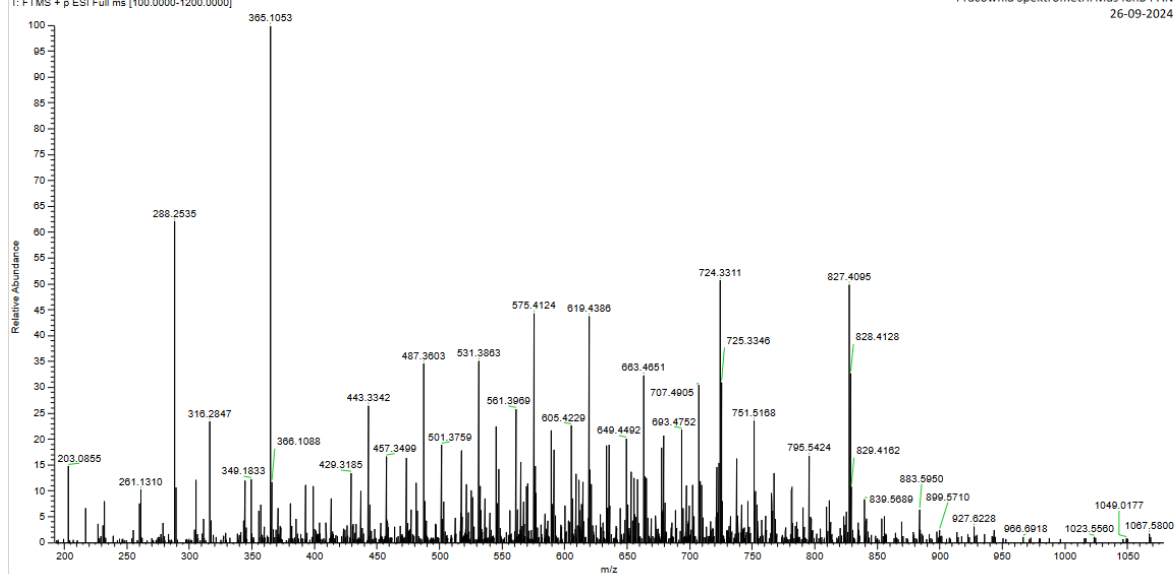
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$, 619.2224; znaleziono 619.4386.

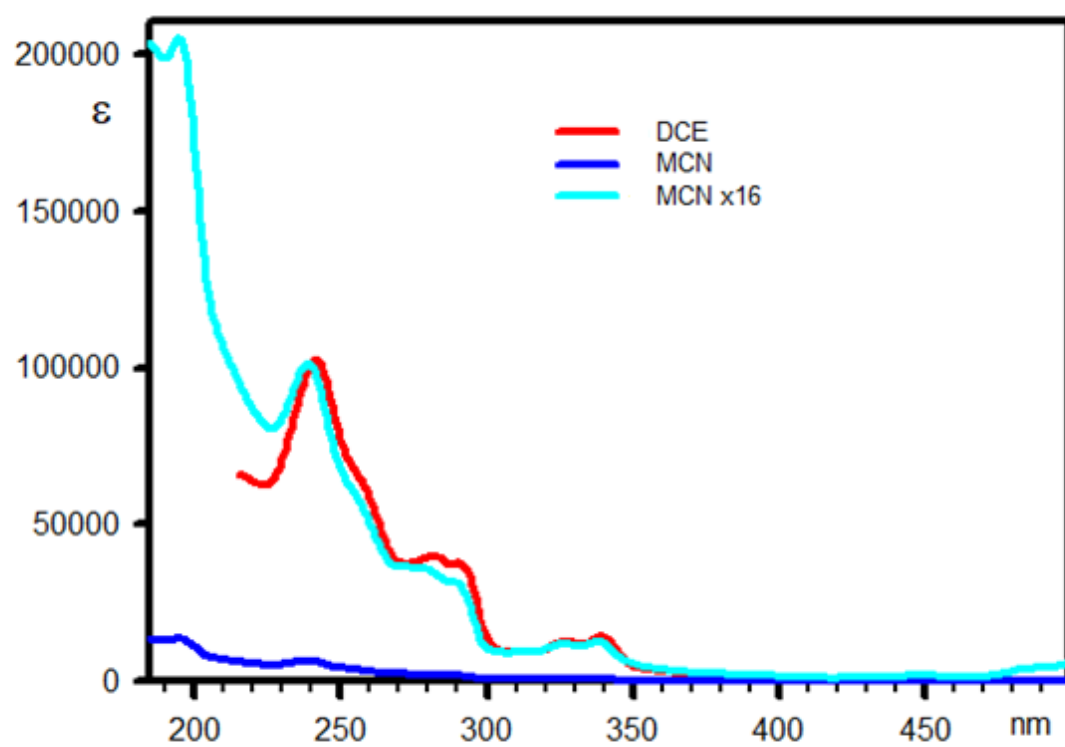
IR (ATR, cm^{-1}): 3053, 2835, 2736, 1690, 1594, 1581, 1493, 1475, 1449, 1388, 1336, 1314, 1226, 1146, 899, 839, 798, 744, 706.



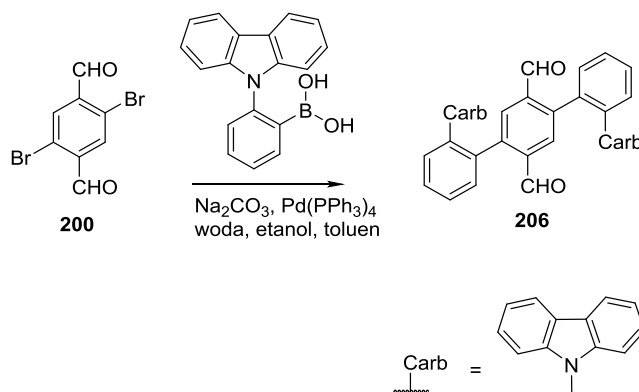
CH_152 #15 RT: 0.04 AV: 1 NL: 1.73E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.6. Synteza dialdehydu 206



Kwas (2-(9H-karbazol-9-yl)fenylo)boronowy (7,42 mmol; 2,13 g) i węglan sodu (8,67 mmol; 0,85 g) rozpuszczono w wodzie destylowanej, dodano 2,5-dibromotereftaldehyd (2,97 mmol; 0,79 g) i bezwodny etanol. Roztwór mieszano, ogrzewając do temperatury 60 °C i przedmuchując argonem. Następnie dodano tetrakis(trifenylfosfino)pallad(0) (0,008 mmol; 0,086 g) rozpuszczony w toluenie destylowanym z nad sodu i całość mieszano w temperaturze 80 °C, w atmosferze argonu przez noc. Po ostudzeniu do kolby dodano DCM i wodę. Oddzieloną warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym Na₂SO₄. Roztwór organiczny przesączono przez silikażel i odparowano rozpuszczalnik. Powstały osad przemyto eterem i krystalizowano z toluenu. Powstało jasnozielone ciało stałe. Uzyskano 1,04 g czystego produktu. Wydajność 68%.

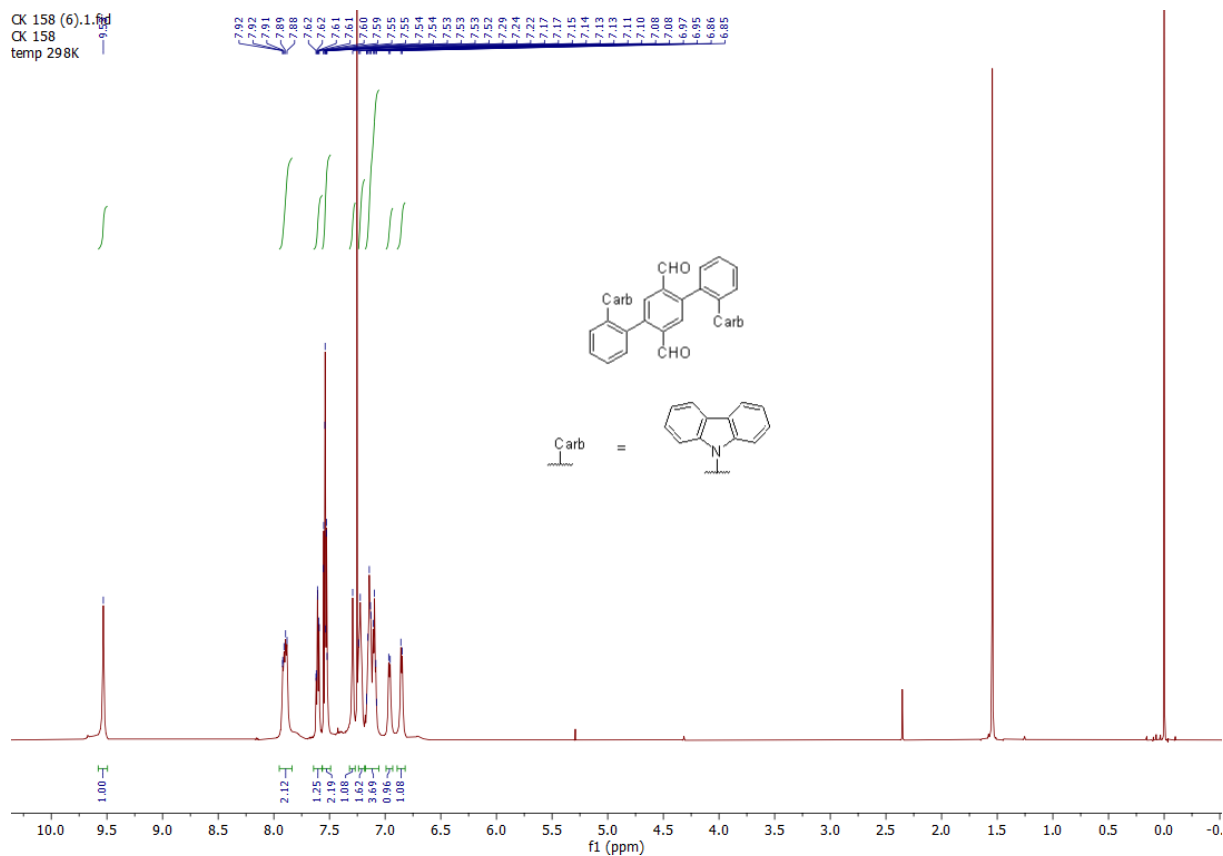
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9.53 (s, 1H), 7.94 – 7.85 (m, 2H), 7.61 (m, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.54 (m, *J* = 7.7, 6.4, 1.4 Hz, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.23 (m, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.18 – 7.07 (m, 4H), 6.96 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 189.25, 140.87, 140.32, 136.16, 135.42, 132.25, 130.34, 130.31, 129.77, 128.65, 125.94, 125.60, 123.28, 122.90, 120.19, 120.04, 119.96, 110.03, 109.51.

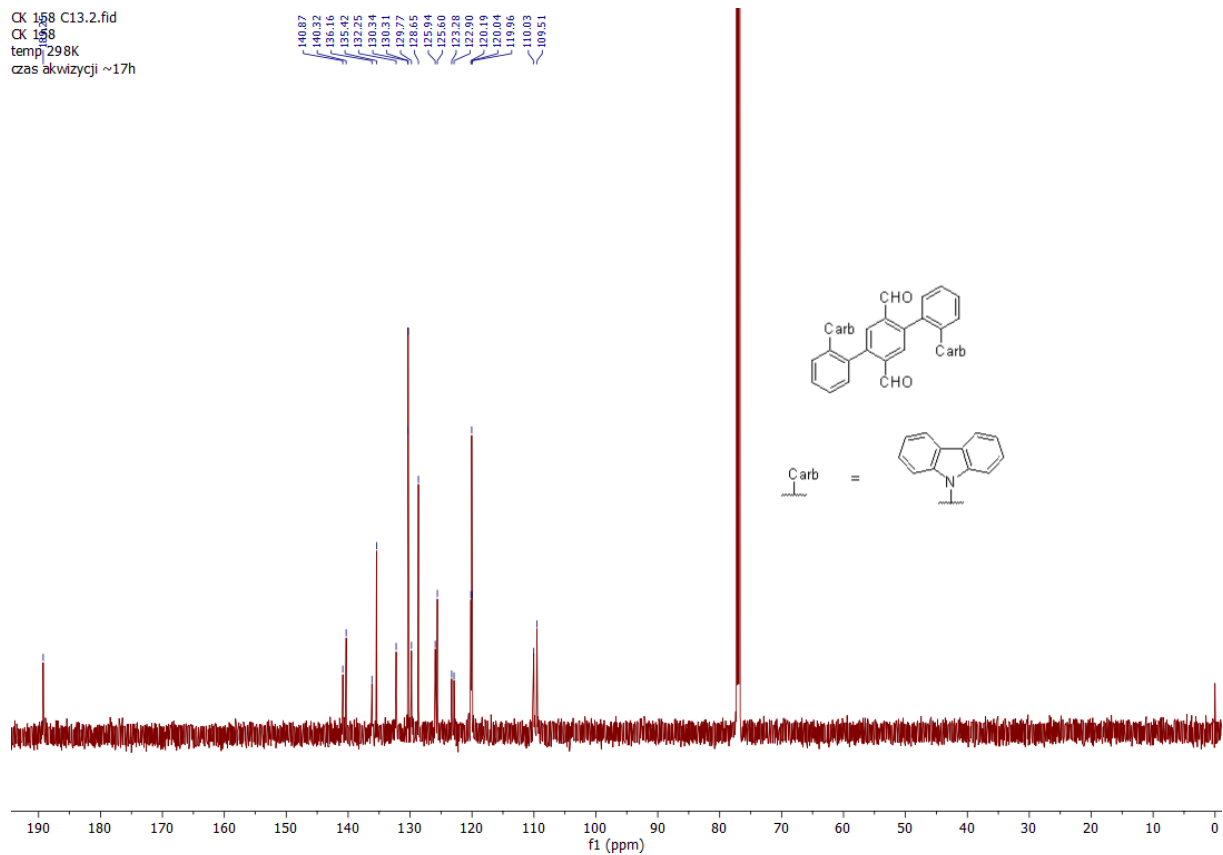
HRMS (MALDI), *m/z*: [M + H]⁺ obliczone dla C₄₄H₂₈N₂O₂, 617.2224; znaleziono 617.2220.

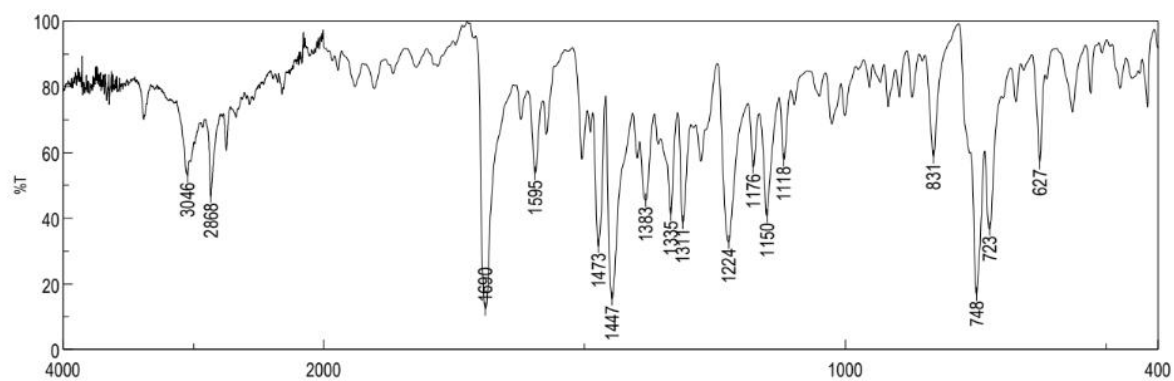
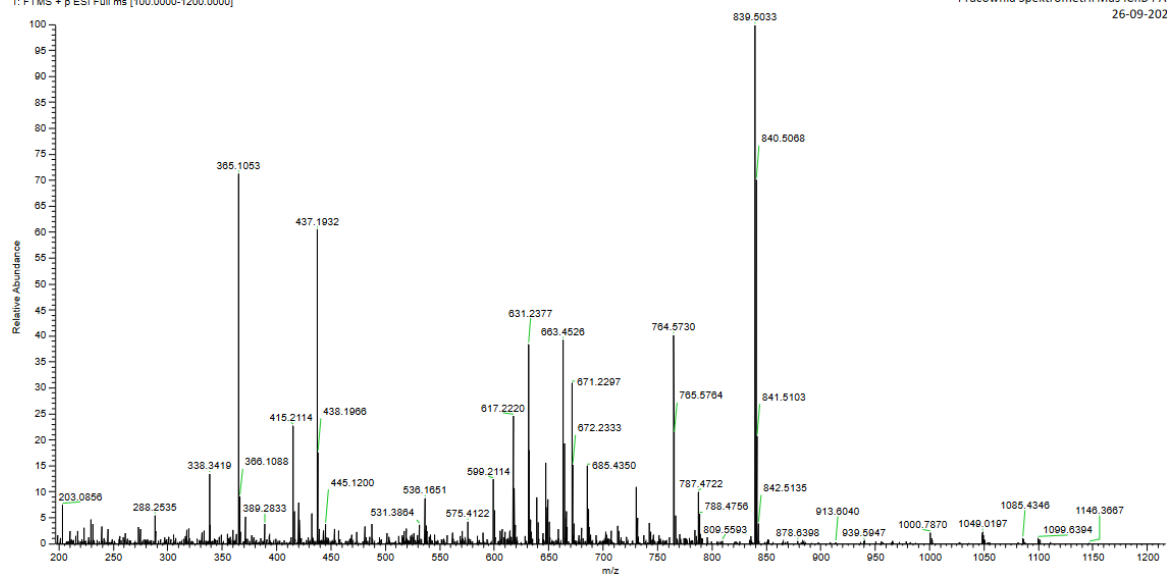
IR (ATR, cm⁻¹): 3046, 2868, 1690, 1595, 1473, 1447, 1383, 1335, 1311, 1224, 1176, 1150, 1118, 831, 748, 723, 627.

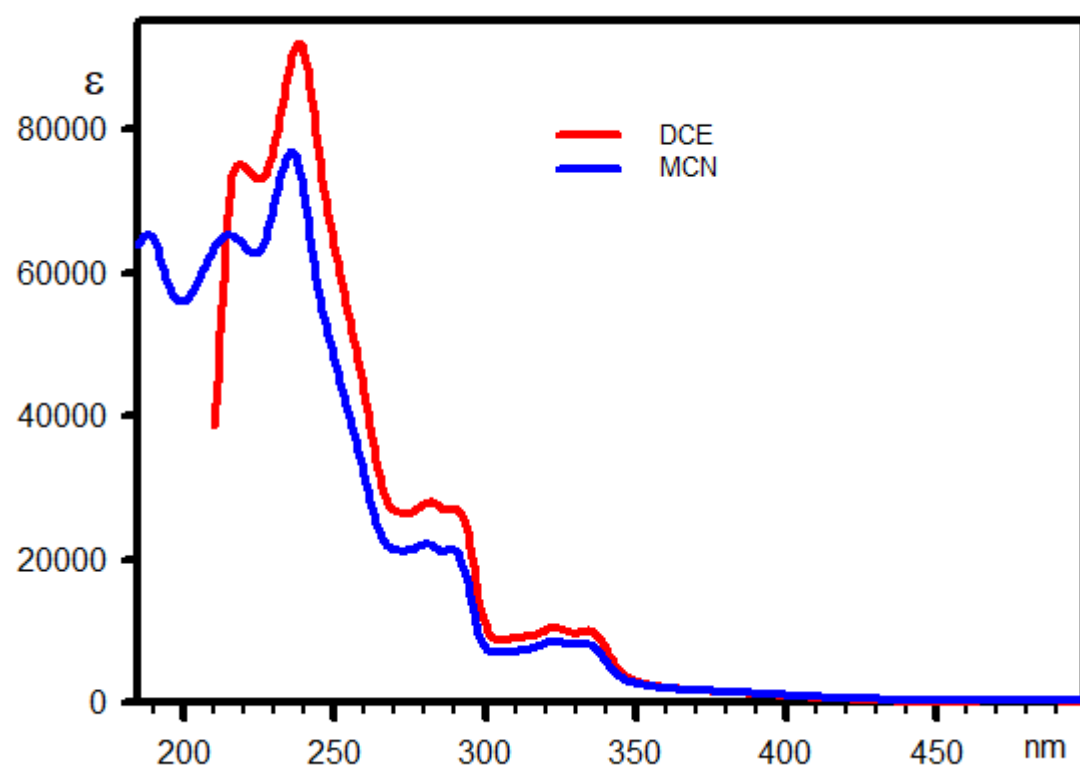
CK 158 (6).1.fid
CK 158
temp 298K



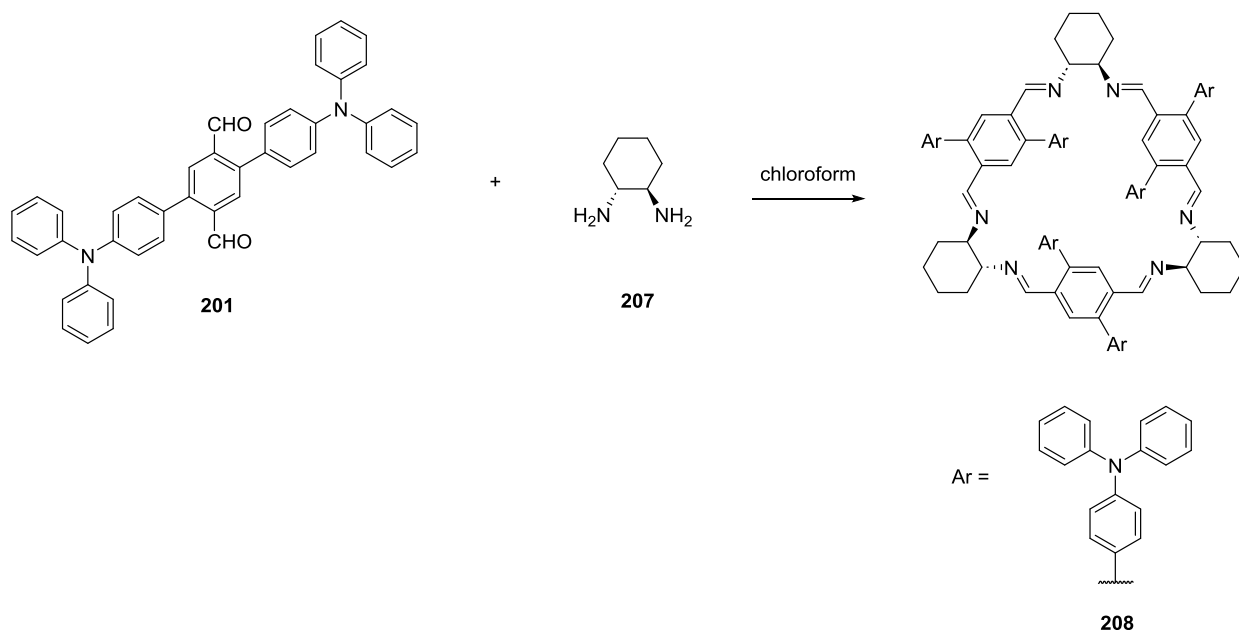
CK 158 C13.2.fid
CK 158
temp 298K
czas akwizycji ~17h

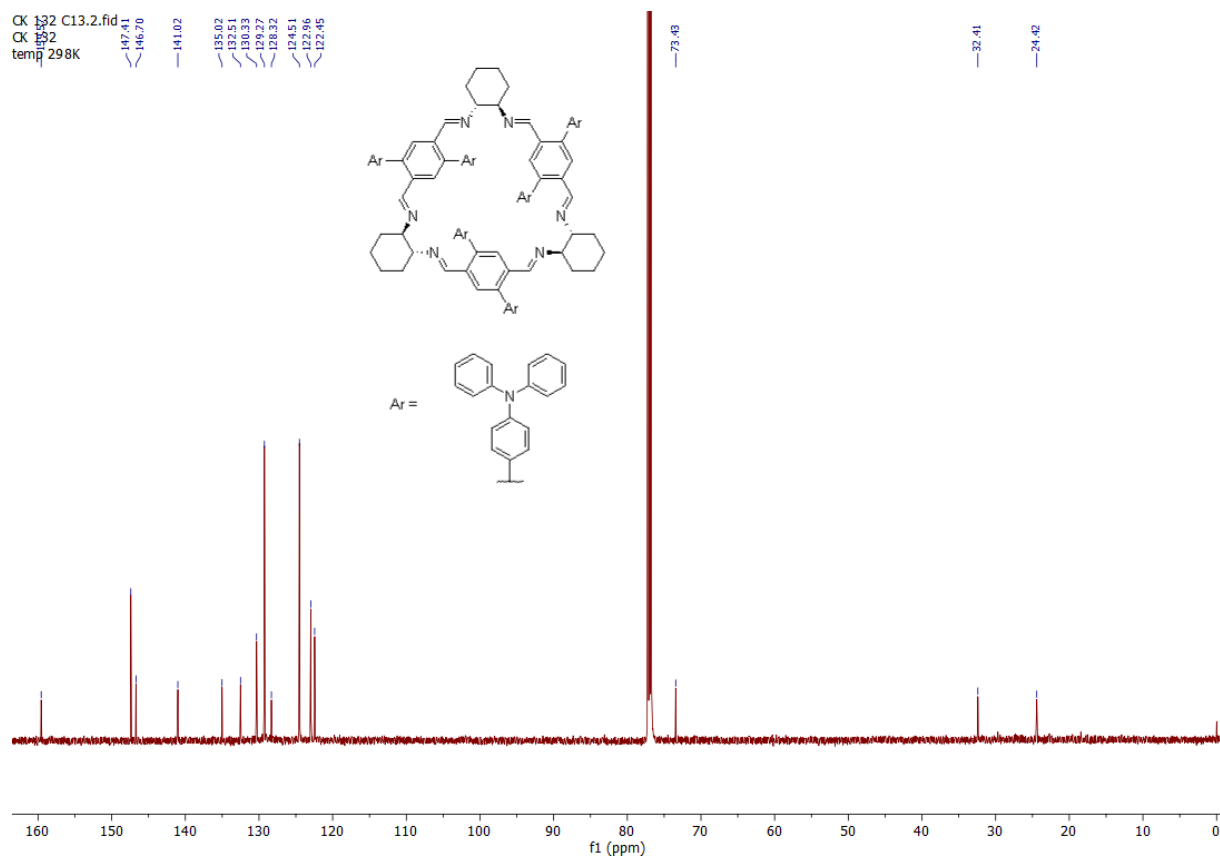
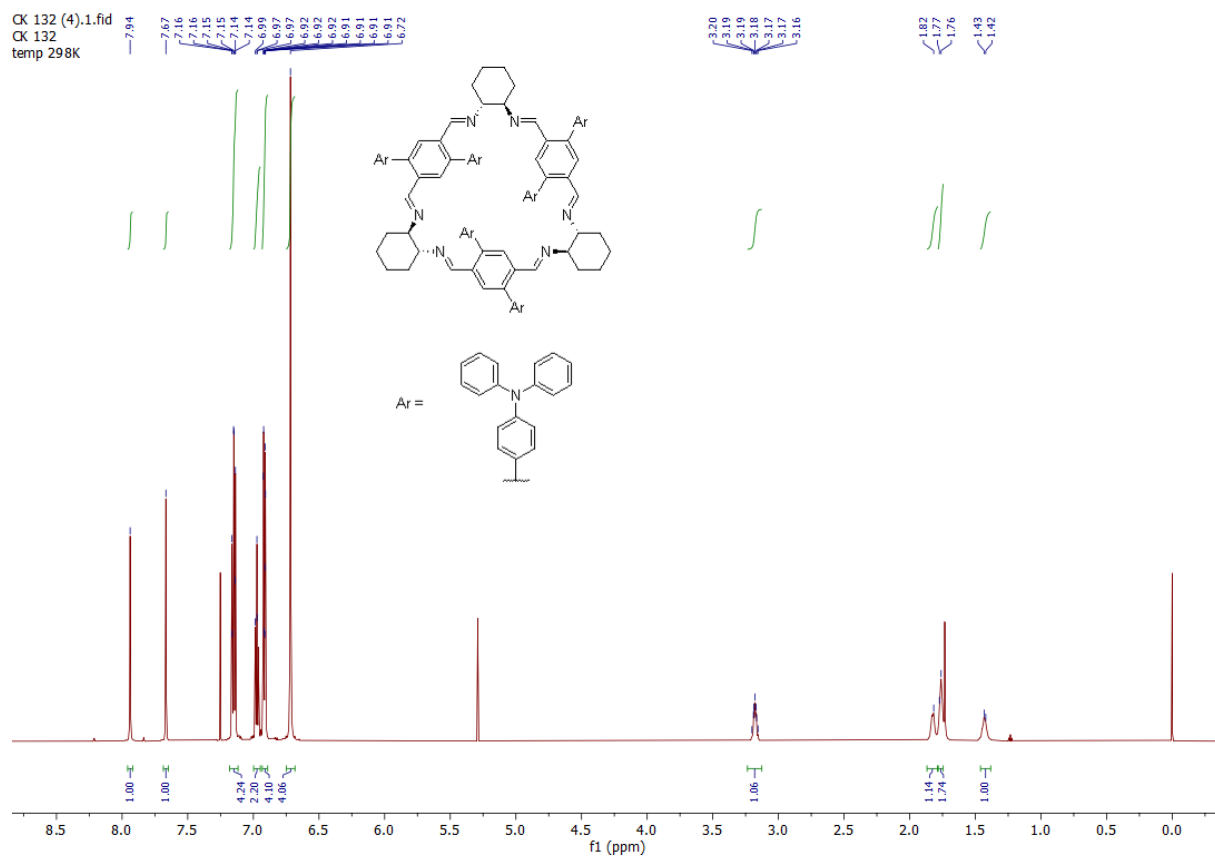


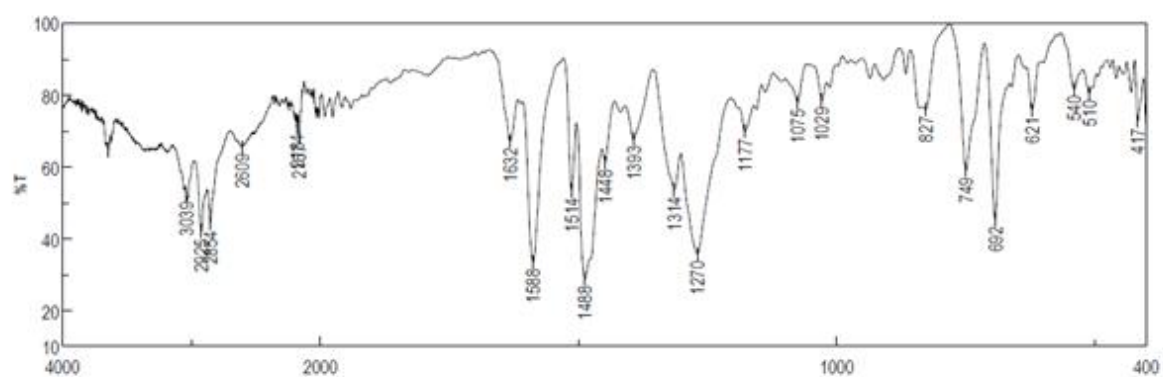
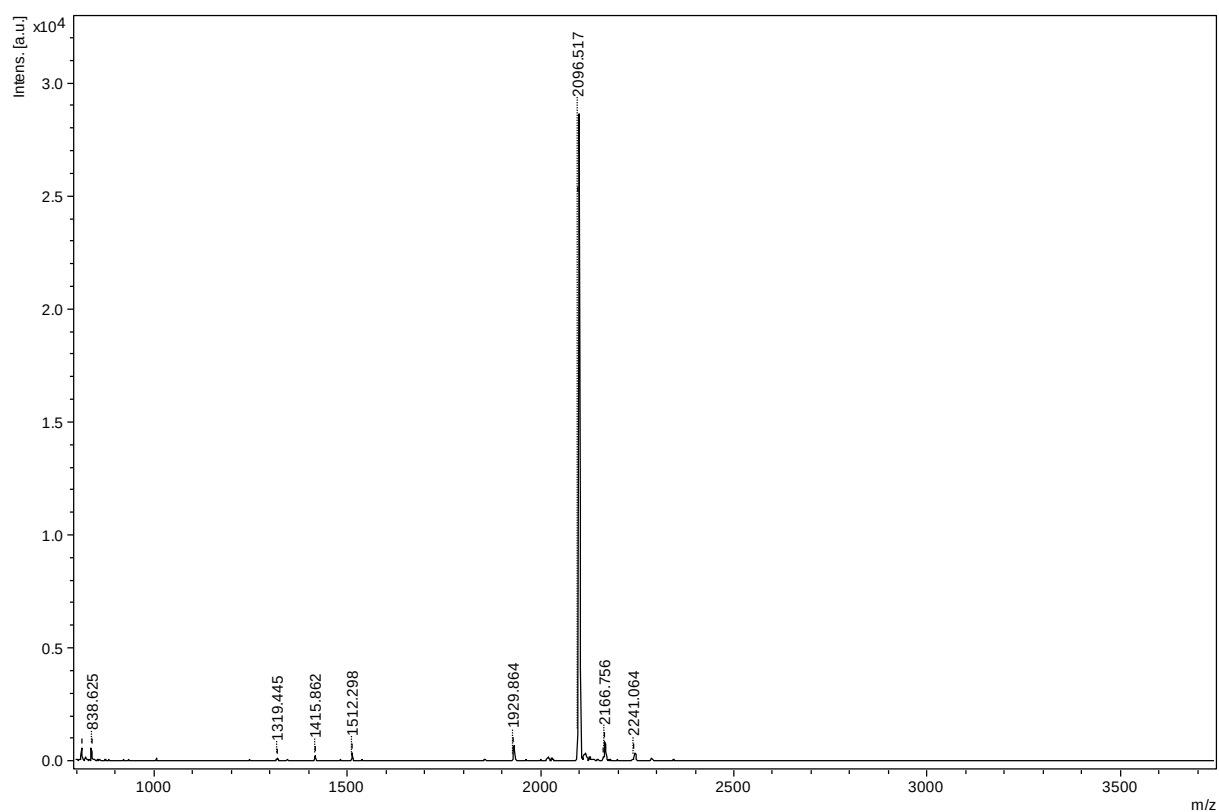


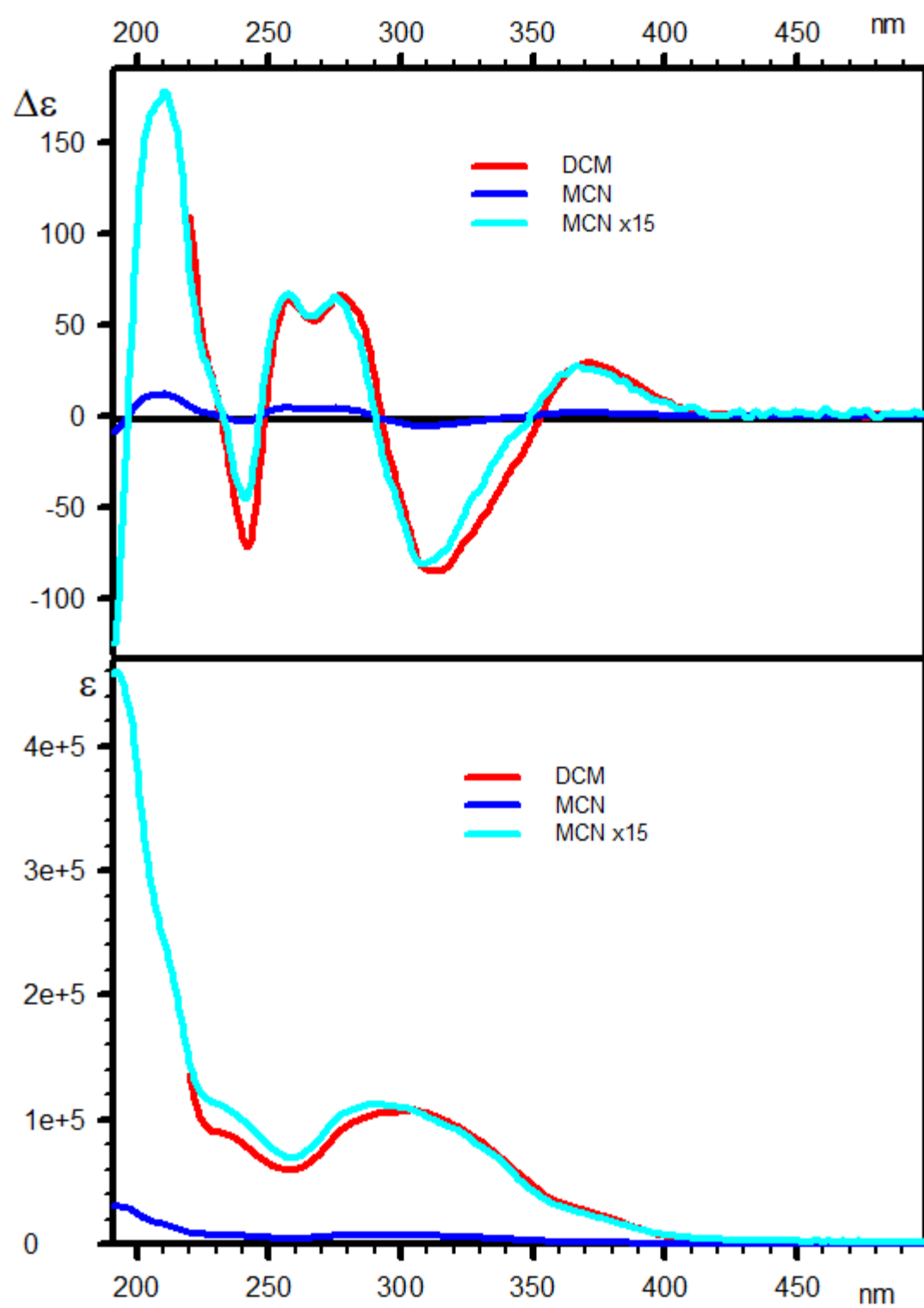


15.7. Synteza makrocykla 208

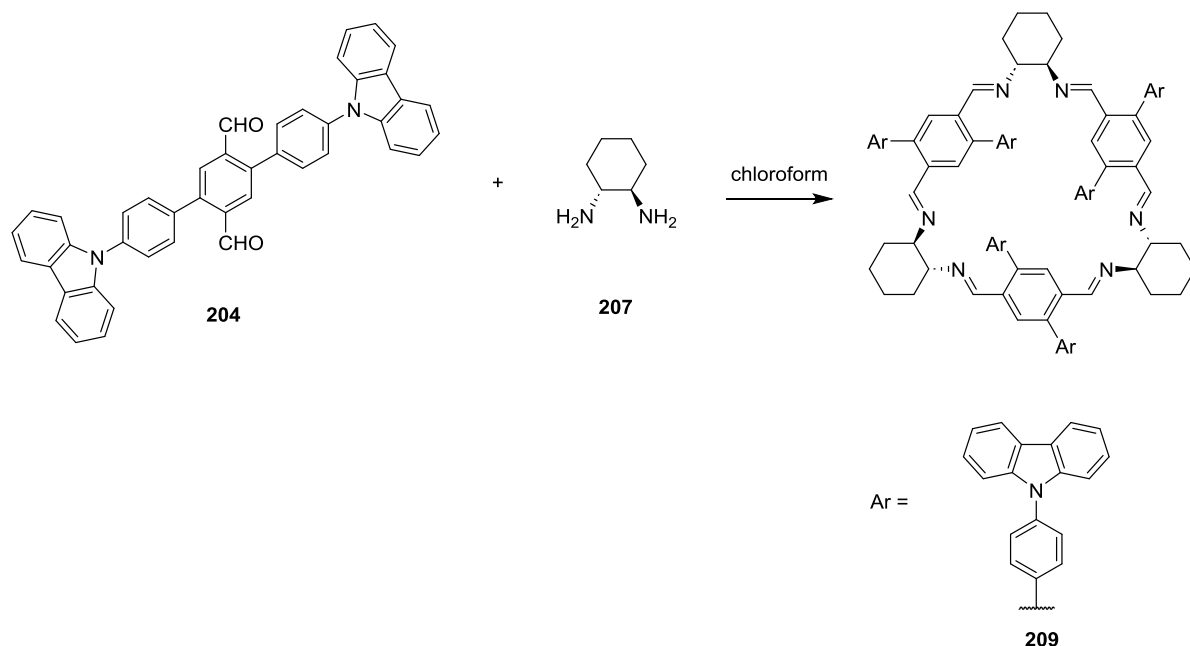








15.8. Synteza makrocykla 209



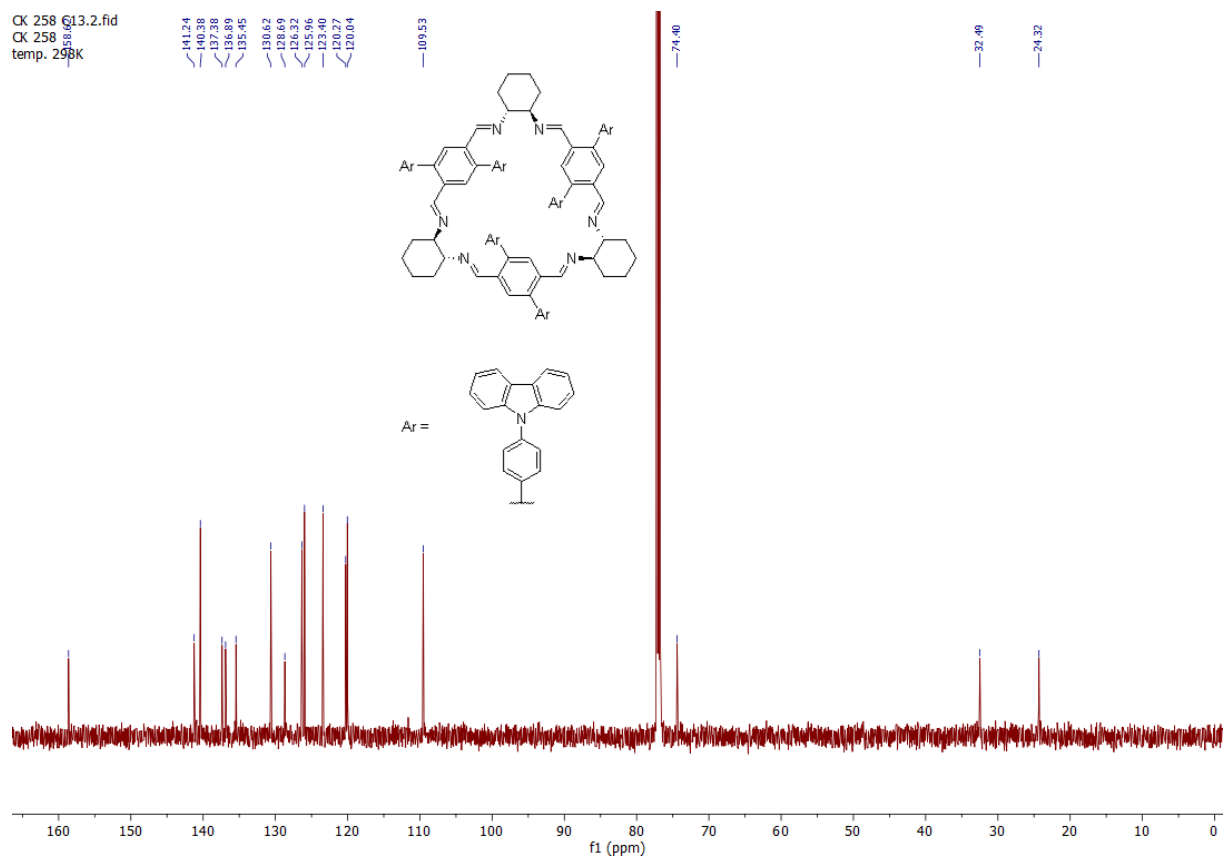
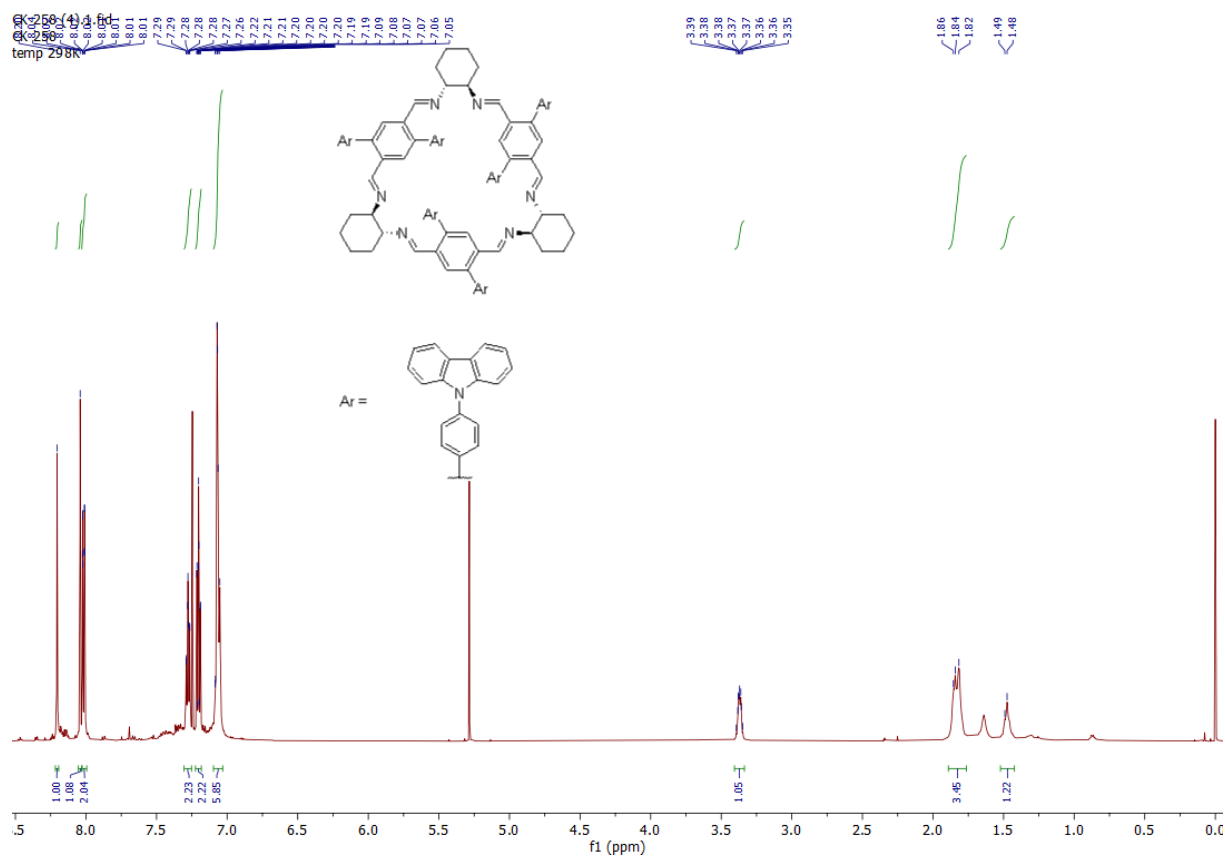
4,4''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]- 2',5'-dikarbaldehyd (0,99 mmol; 0,611 g) oraz *R,R*-DACH (0,99 mmol; 0,113 g) rozpuszczono w 20 ml chloroformu. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez dwa dni. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt rozpuszczono w 50 ml toluenu i ogrzewano w obecności sit molekularnych 3A przez jeden dzień. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt rozpuszczono w chloroformie i przesączono przez watkę. Rozpuszczalnik odparowano. Uzyskany stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu. Powstały bładopomarańczowe kryształy. Uzyskano 0,475 g czystego produktu. Wydajność 69%.

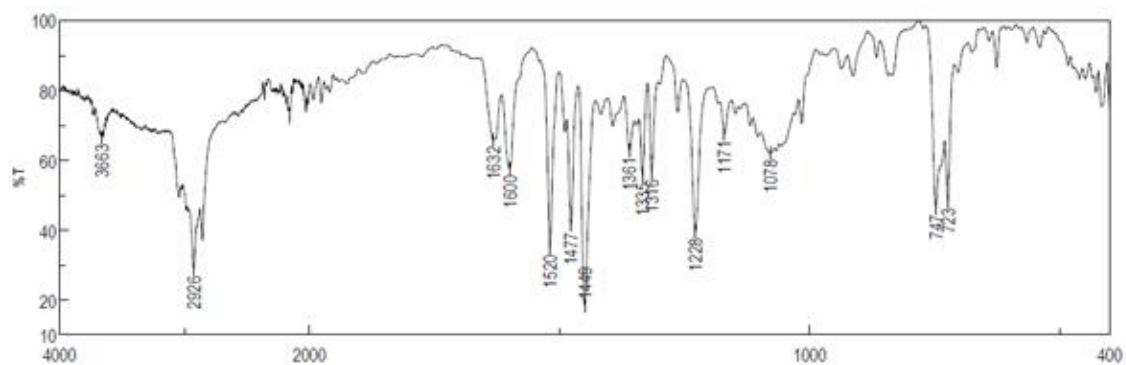
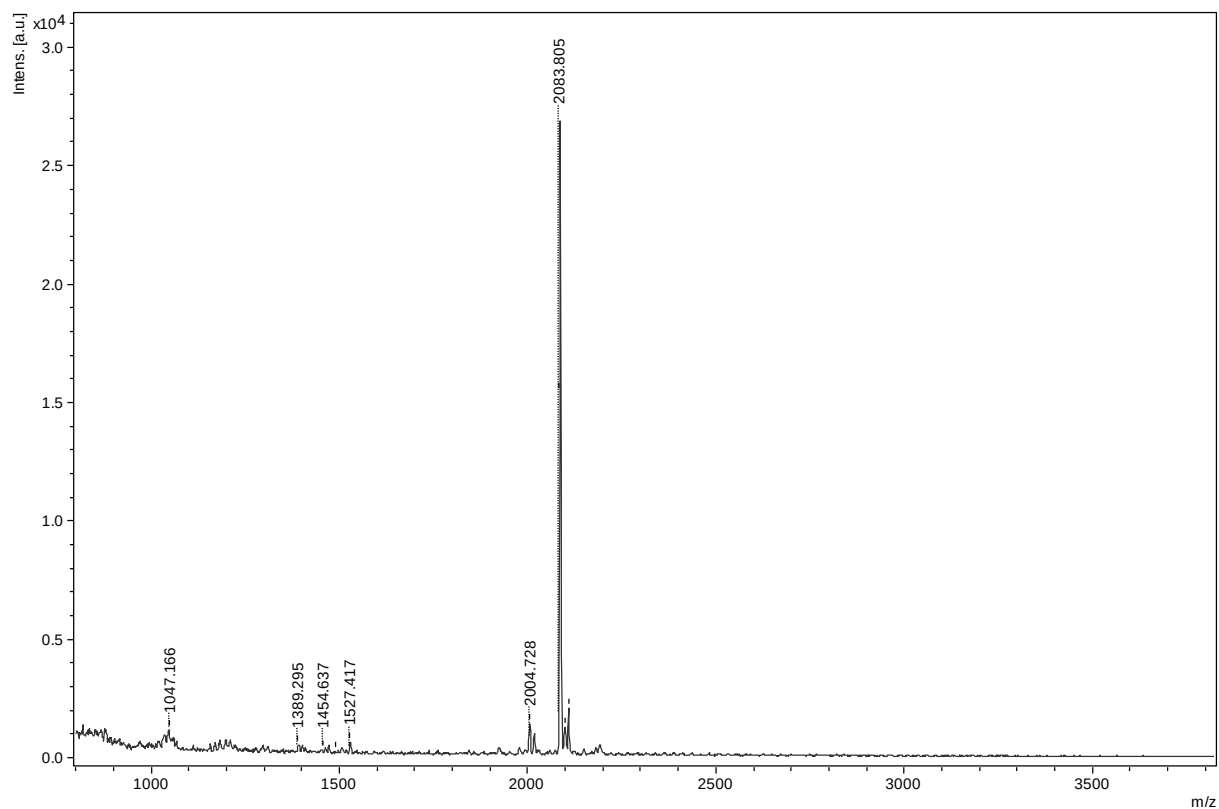
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.20 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.02 (d, J = 7.8, 1.3, 0.7 Hz, 2H), 7.28 (m, J = 8.0, 6.9, 1.3 Hz, 2H), 7.20 (m, J = 7.8, 6.9, 1.0 Hz, 2H), 7.09 – 7.04 (m, 6H), 3.41 – 3.34 (m, 1H), 1.88 – 1.78 (m, 3H), 1.48 (m, J = 9.4 Hz, 1H).

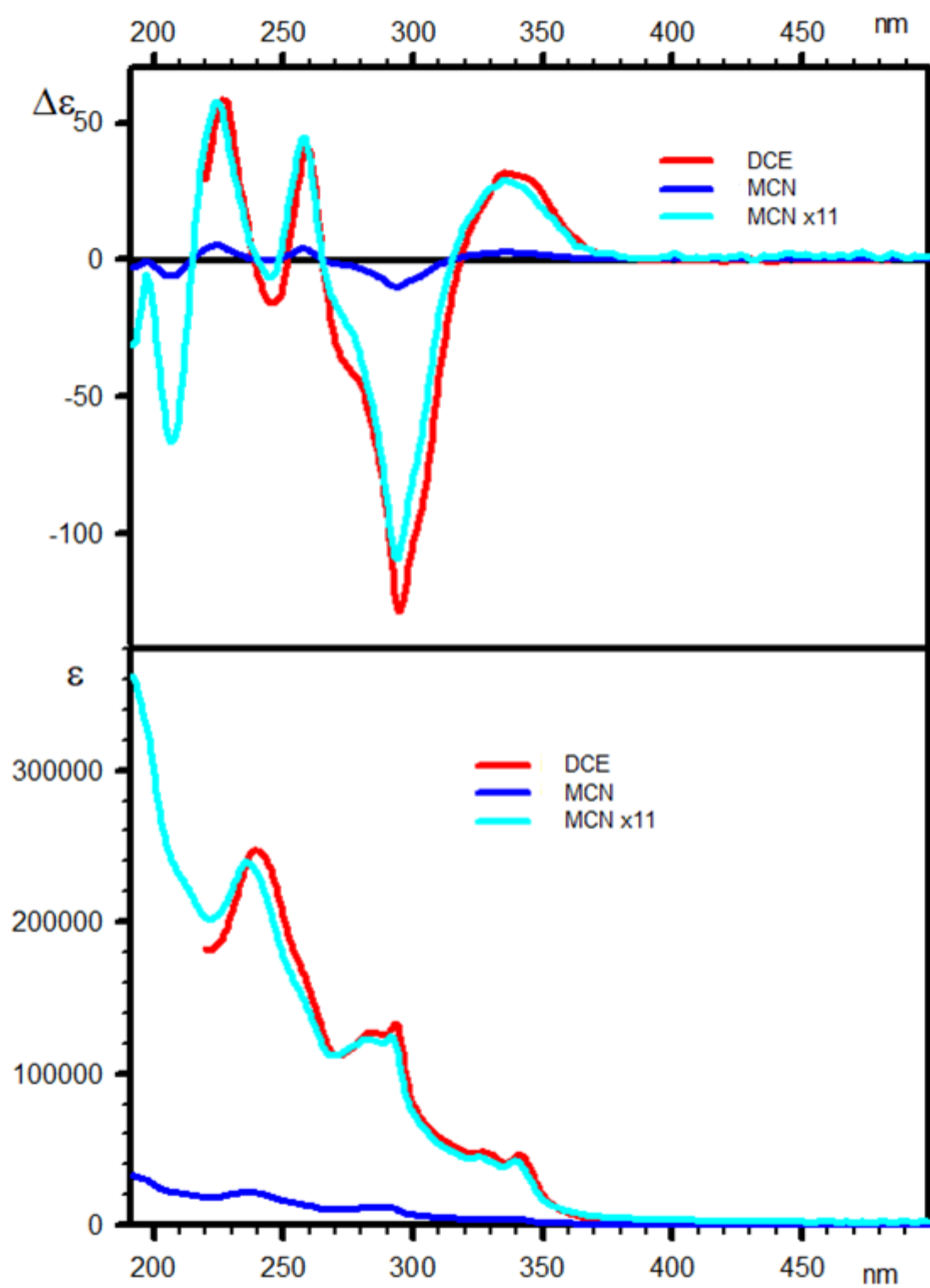
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.62, 141.24, 140.38, 137.38, 136.89, 135.45, 130.62, 128.69, 126.32, 125.96, 123.40, 120.27, 120.04, 109.53, 74.40, 32.49, 24.32.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_{12}$ 2083.9362; znaleziono 2083.8050.

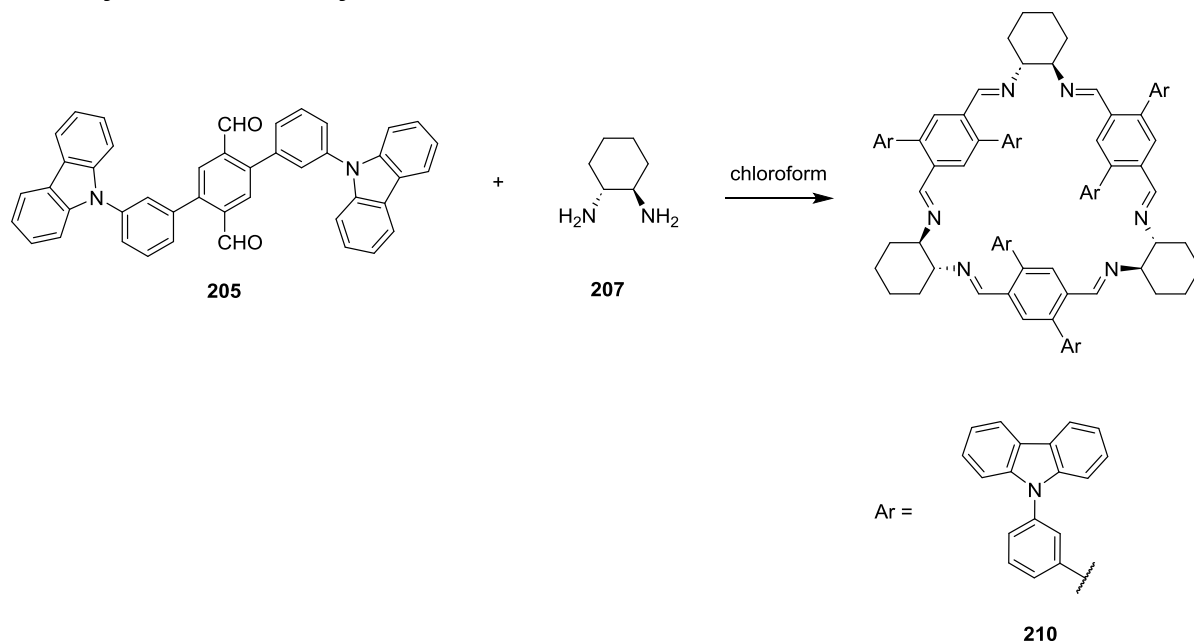
IR (ATR, cm^{-1}): 2926, 1632, 1600, 1520, 1477, 1449, 1361, 1335, 1316, 1228, 1171, 1078, 747, 723.







15.9. Synteza makrocykla 210



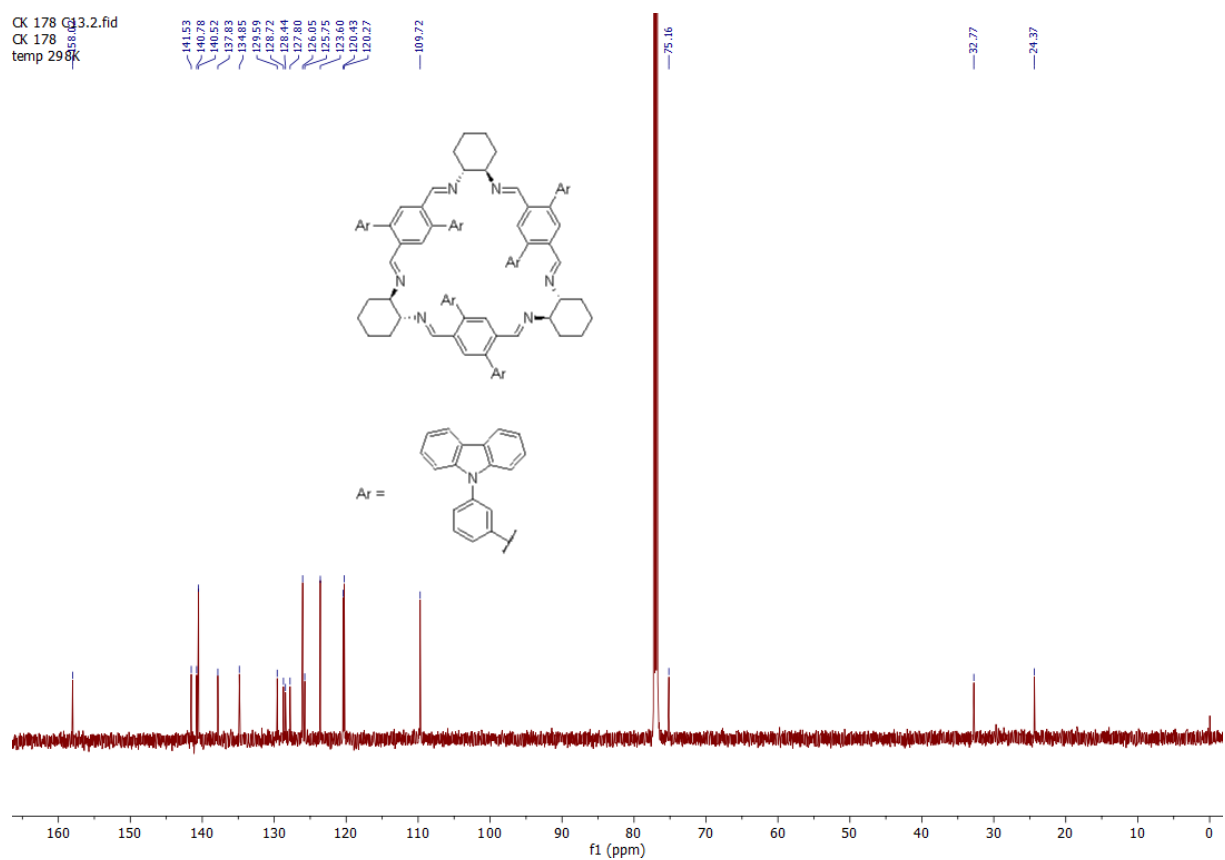
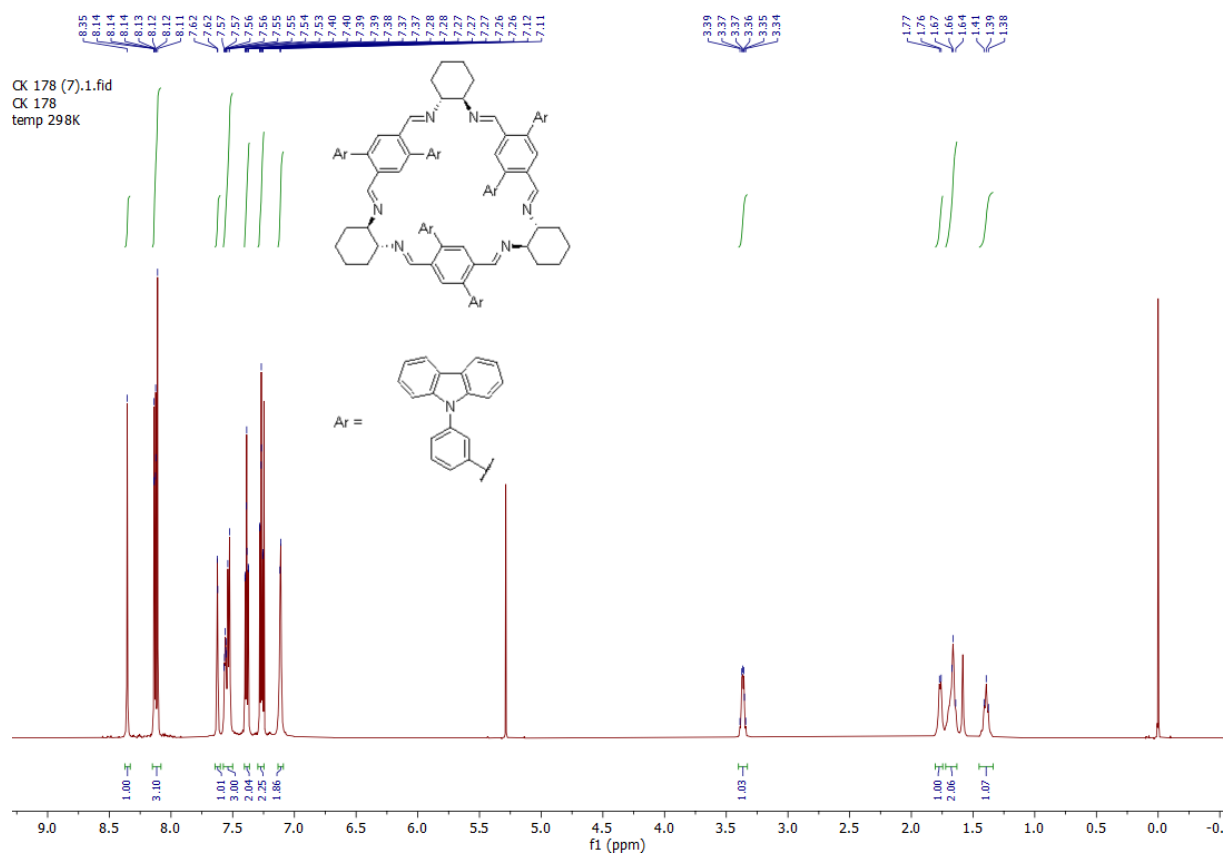
3,3''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenilo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,086 g; 0,14 mmol) i *R,R*-DACH (0,017 g; 0,15 mmol) rozpuszczono w 20 ml chloroformu. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez noc. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano, a uzyskane ciało stałe krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstało białe ciało stałe. Uzyskano 0,014 g czystego produktu. Wydajność 13,5%.

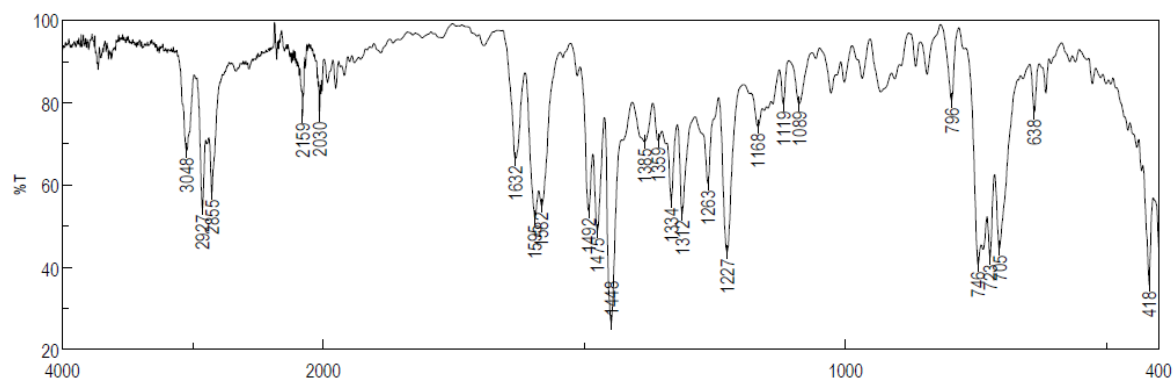
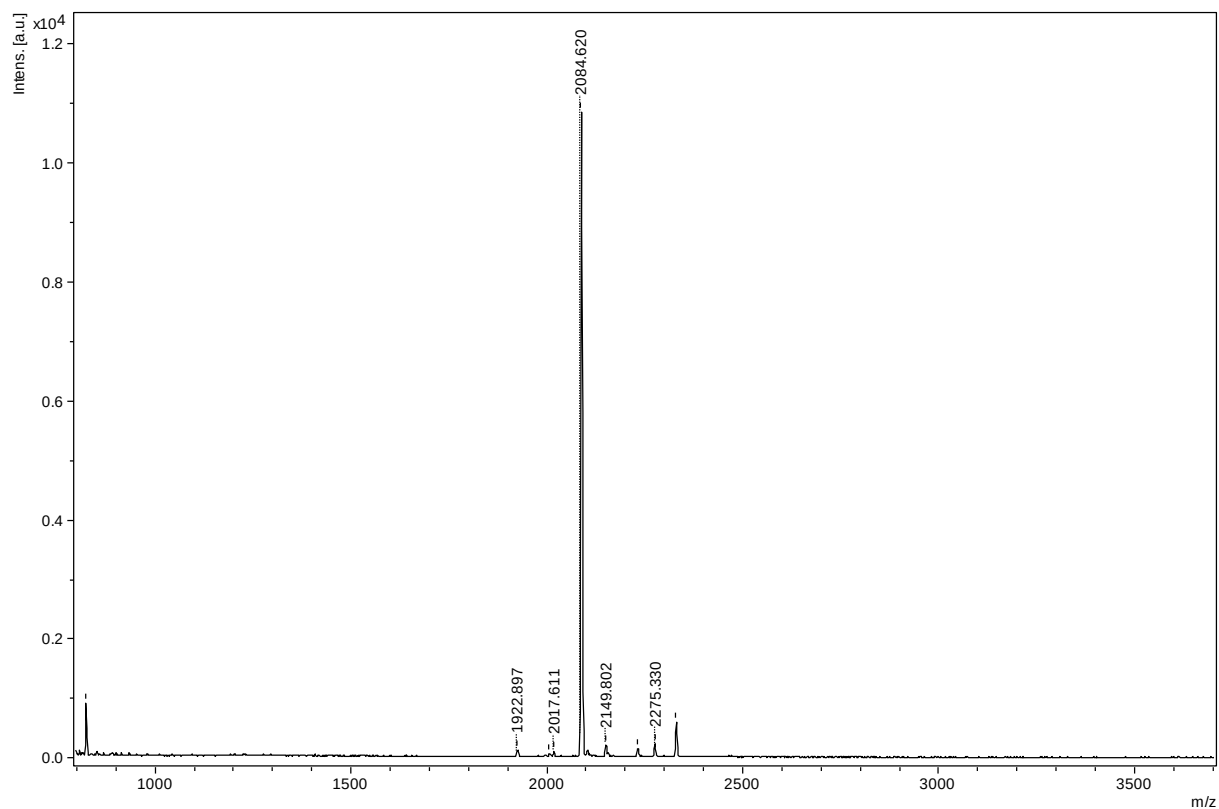
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.35 (s, 1H), 8.17 – 8.06 (m, 3H), 7.62 (s, 1H), 7.57 – 7.48 (m, 3H), 7.39 (m, *J* = 8.3, 7.1, 1.2 Hz, 2H), 7.27 (m, *J* = 7.9, 7.1, 0.9 Hz, 2H), 7.11 (m, *J* = 4.1 Hz, 2H), 3.40 – 3.33 (m, 1H), 1.77 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 1.73 – 1.62 (m, 2H), 1.40 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H).

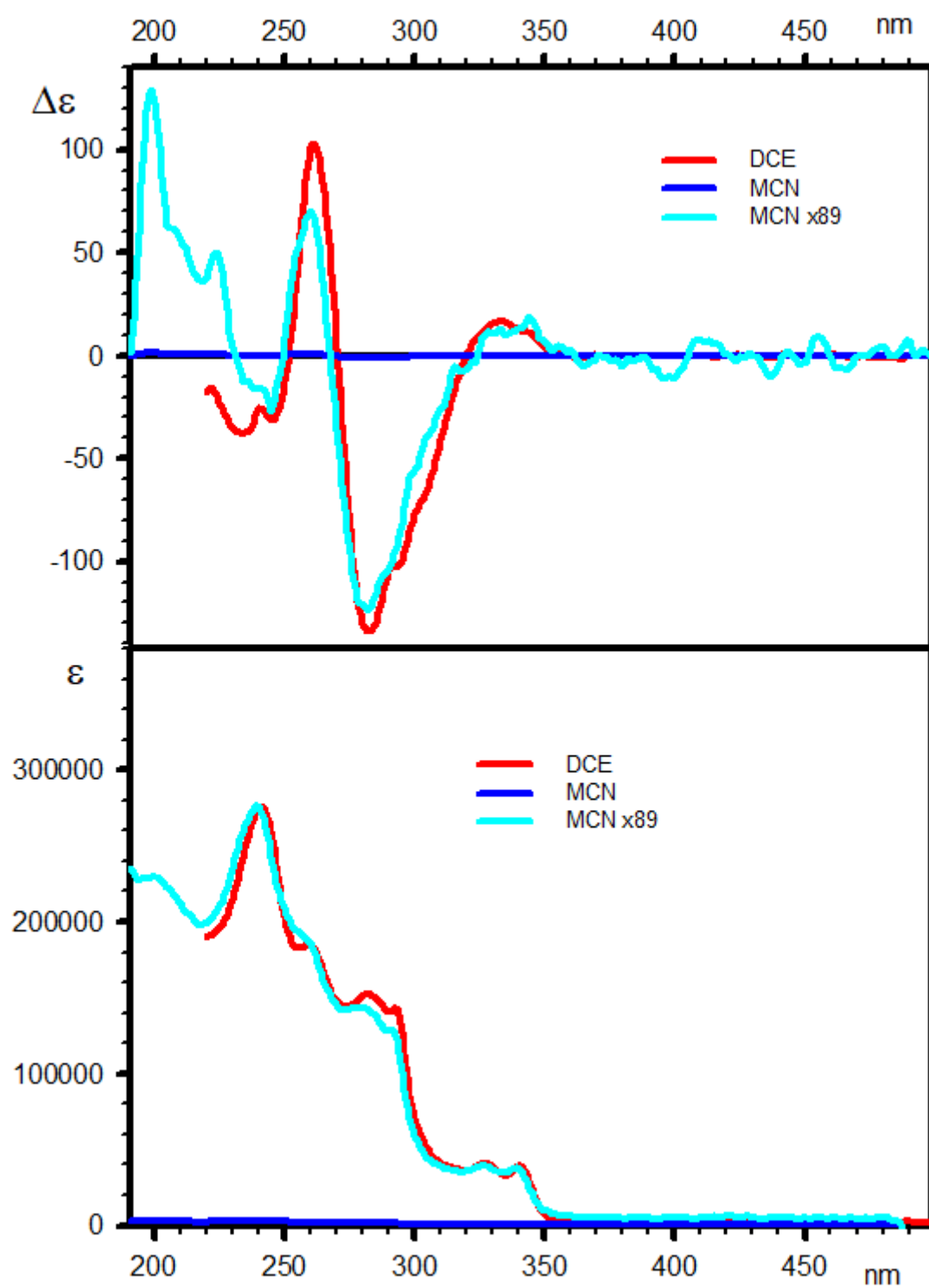
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 158.02, 141.53, 140.78, 140.52, 137.83, 134.85, 129.59, 128.72, 128.44, 127.80, 126.05, 125.75, 123.60, 120.43, 120.27, 109.72, 75.16, 32.77, 24.37.

HRMS (MALDI), m/z : $[M + H]^+$ obliczone dla $C_{150}H_{114}N_{12}$ 2083.9362; znaleziono 2084.620.

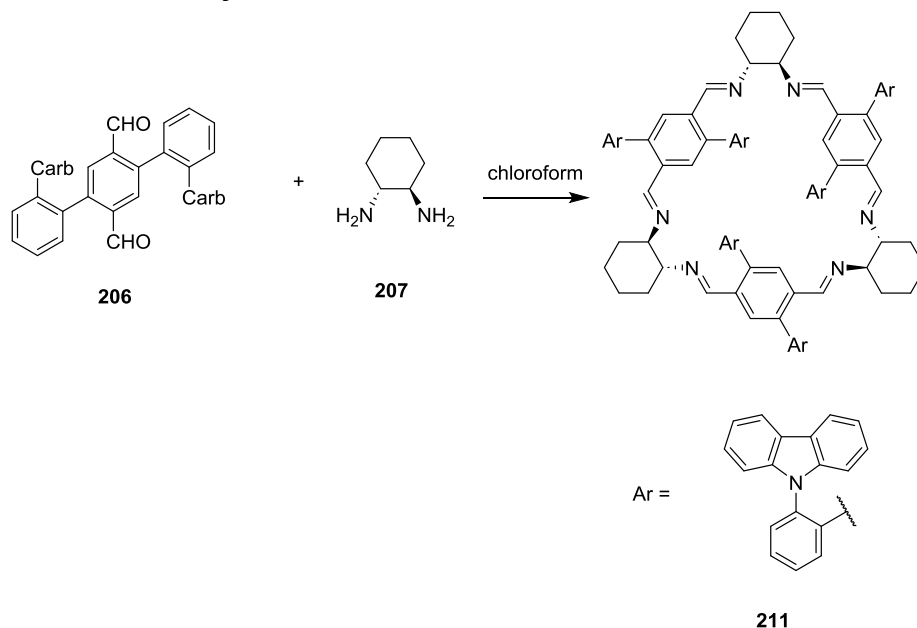
IR (ATR, cm⁻¹): 3048, 2927, 2855, 2159, 2030, 1632, 1595, 1582, 1492, 1475, 1448, 1334, 1312, 1263, 1227, 1168, 1089, 746, 723, 705.







15.10. Synteza makrocykla 211



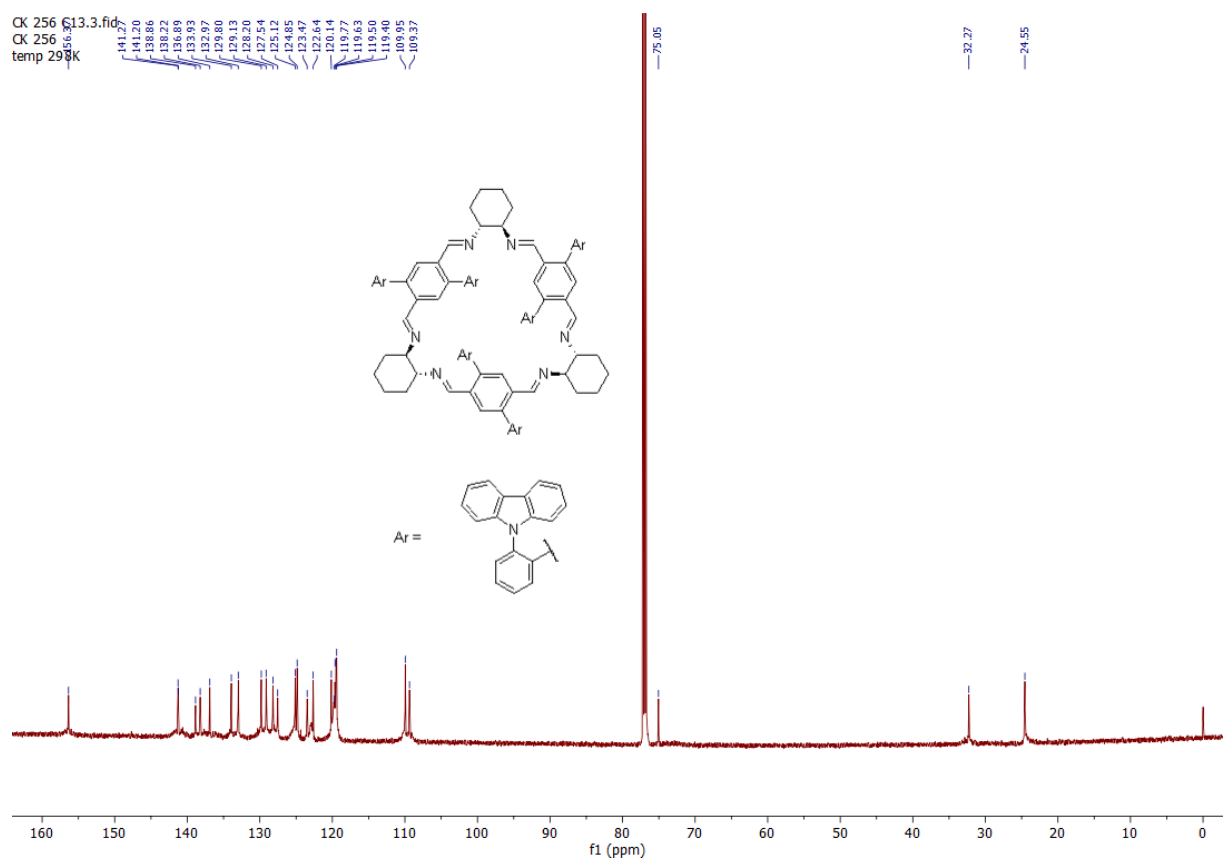
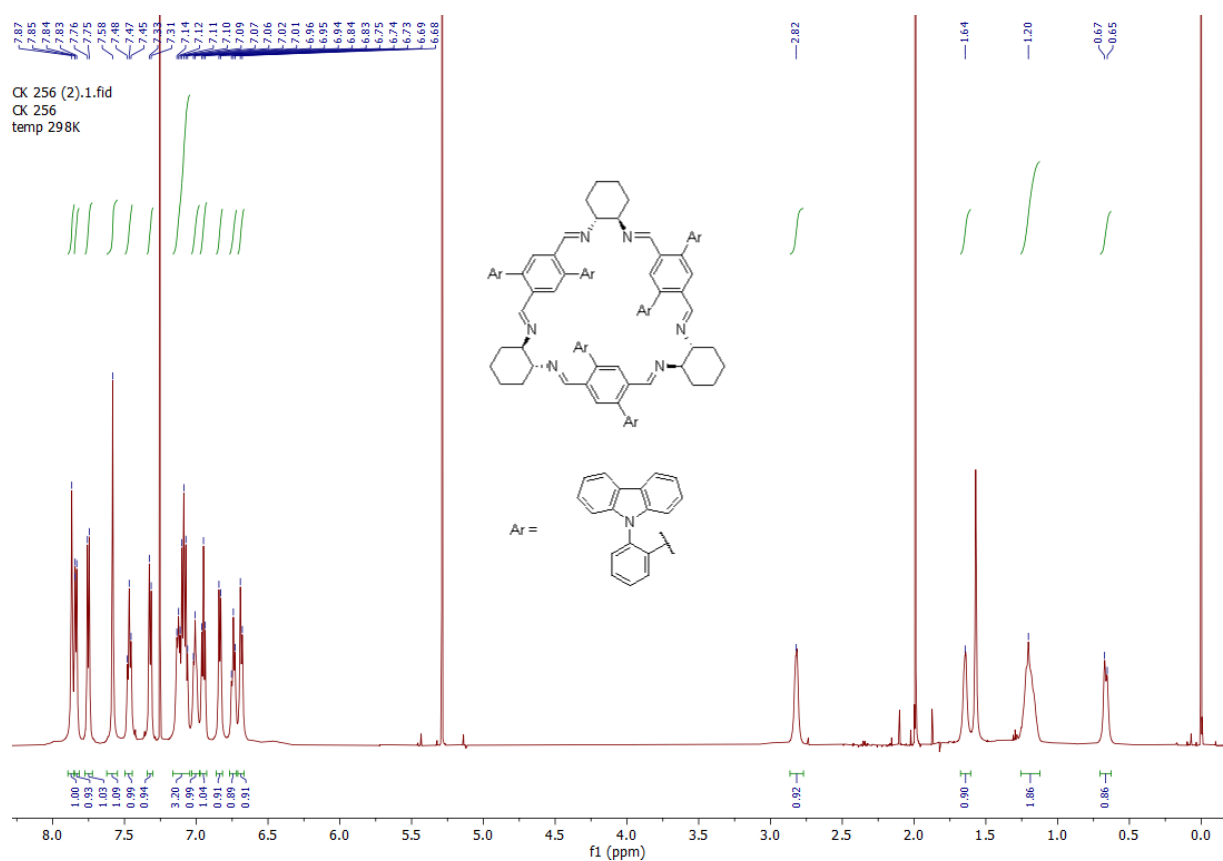
2,2''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,97 mmol; 0,598 g) oraz *R,R*-DACH (0,97 mmol; 0,111 g) rozpuszczono w 20 ml chloroformu. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez dwa dni. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,631 g czystego produktu. Wydajność 94,6%.

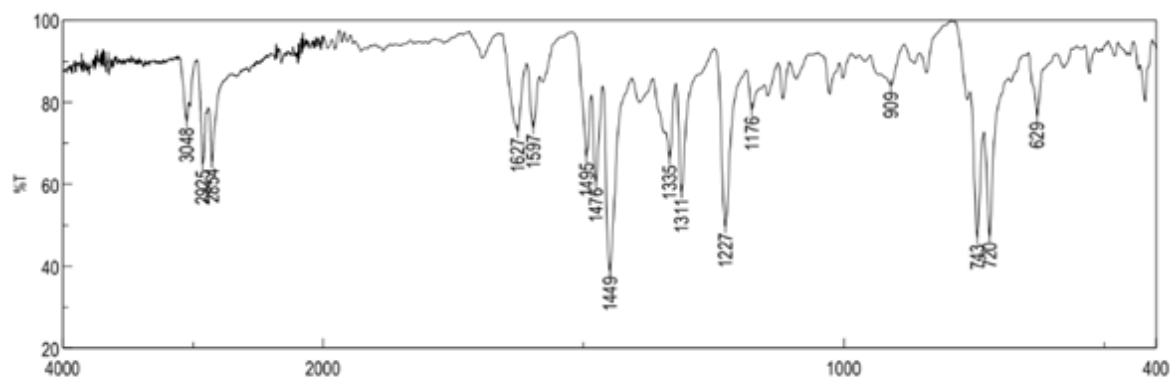
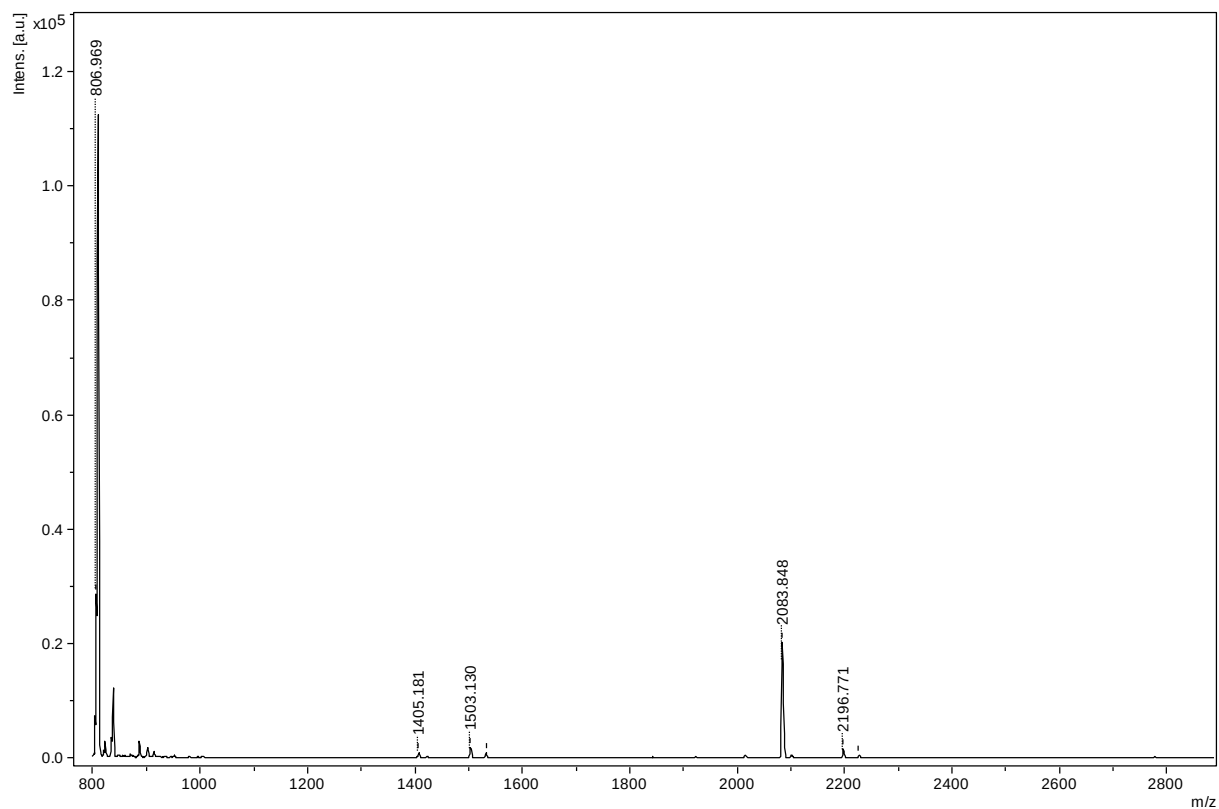
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.87 (s, 1H), 7.85 – 7.83 (d, 1H), 7.75 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.47 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.10 (m, $J = 15.7, 7.0$ Hz, 3H), 7.01 (m, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.95 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.74 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 2.82 (s, 1H), 1.64 (s, 1H), 1.20 (m, 1H), 0.66 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H).

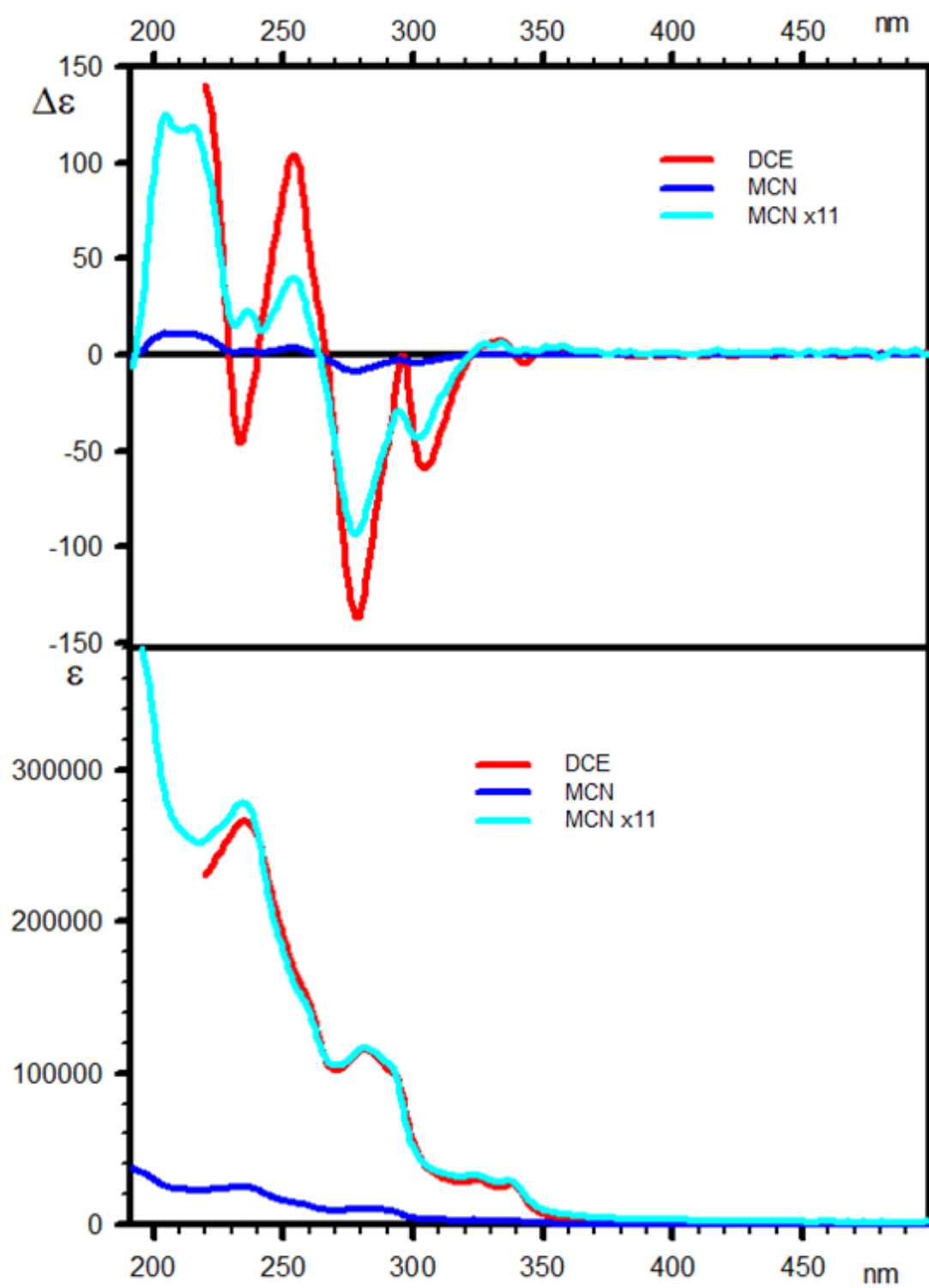
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 156.37, 141.27, 141.20, 138.86, 138.22, 136.89, 133.93, 132.97, 129.80, 129.13, 128.20, 127.54, 125.12, 124.85, 123.47, 122.64, 120.14, 119.77, 119.63, 119.50, 119.40, 109.95, 109.37, 75.05, 32.27, 24.55.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_{12}$ 2083.9362; znaleziono 2083.8480.

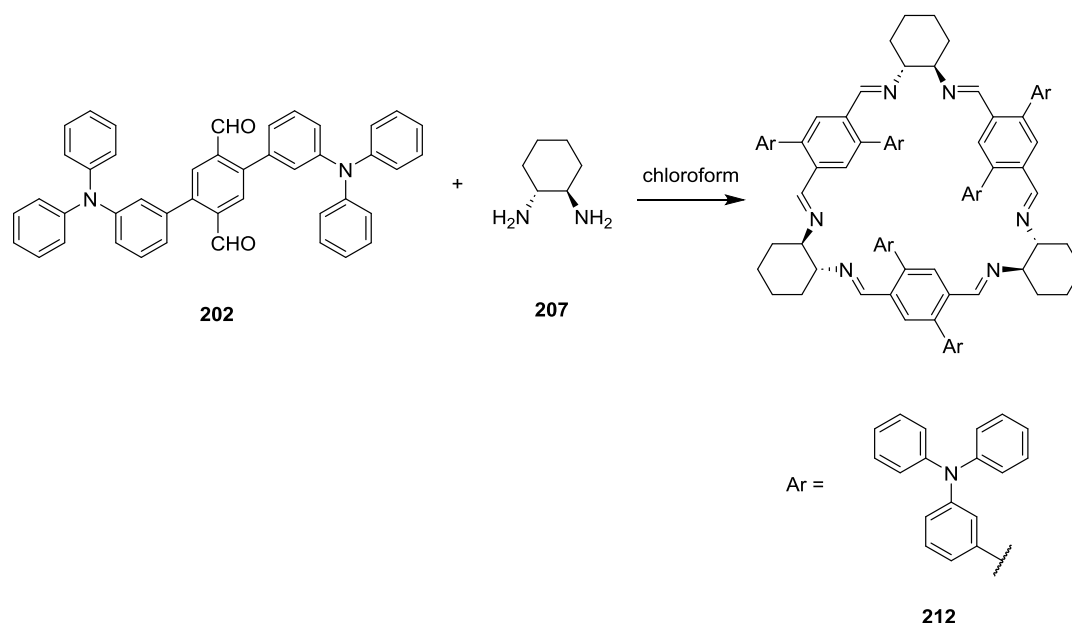
IR (ATR, cm^{-1}): 3048, 2925, 2854, 1627, 1597, 1495, 1476, 1449, 1335, 1311, 1227, 1176, 909, 743, 720, 629.







15.11. Synteza makrocykla 212



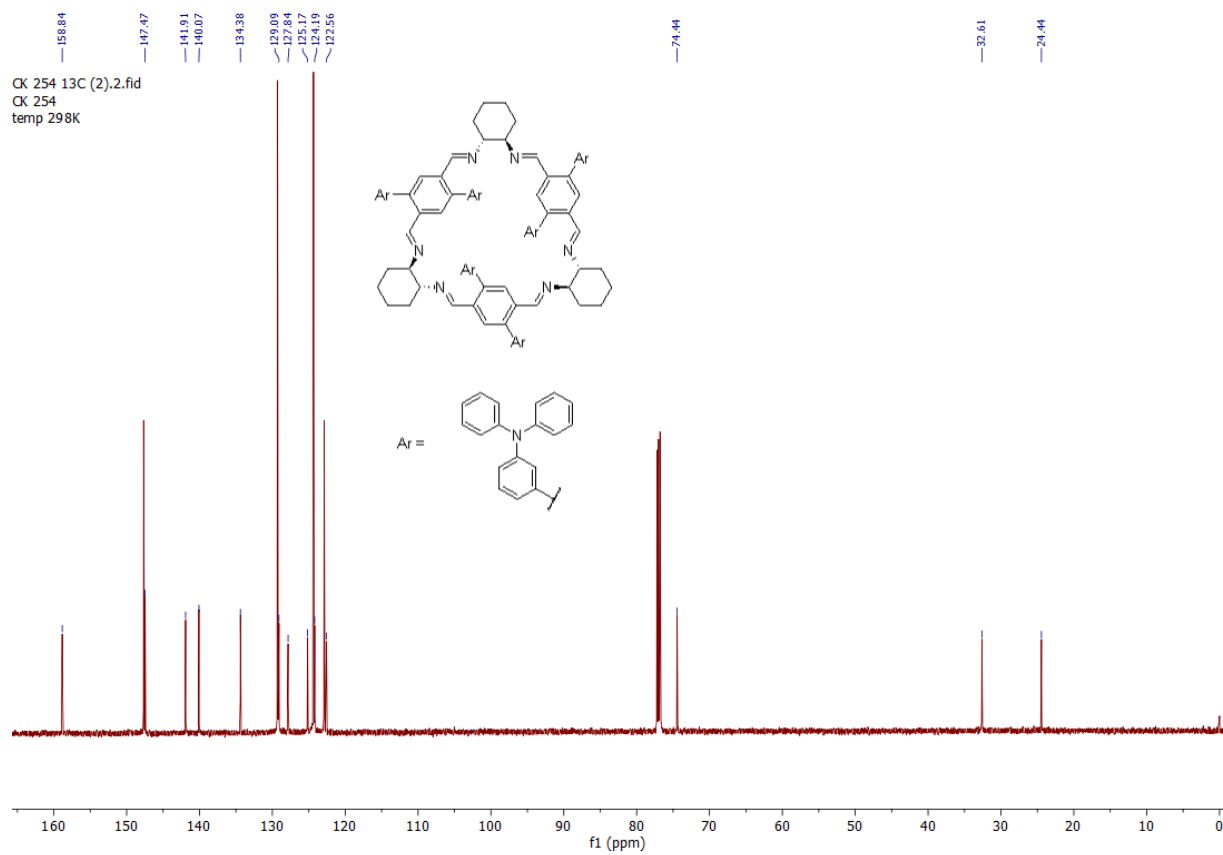
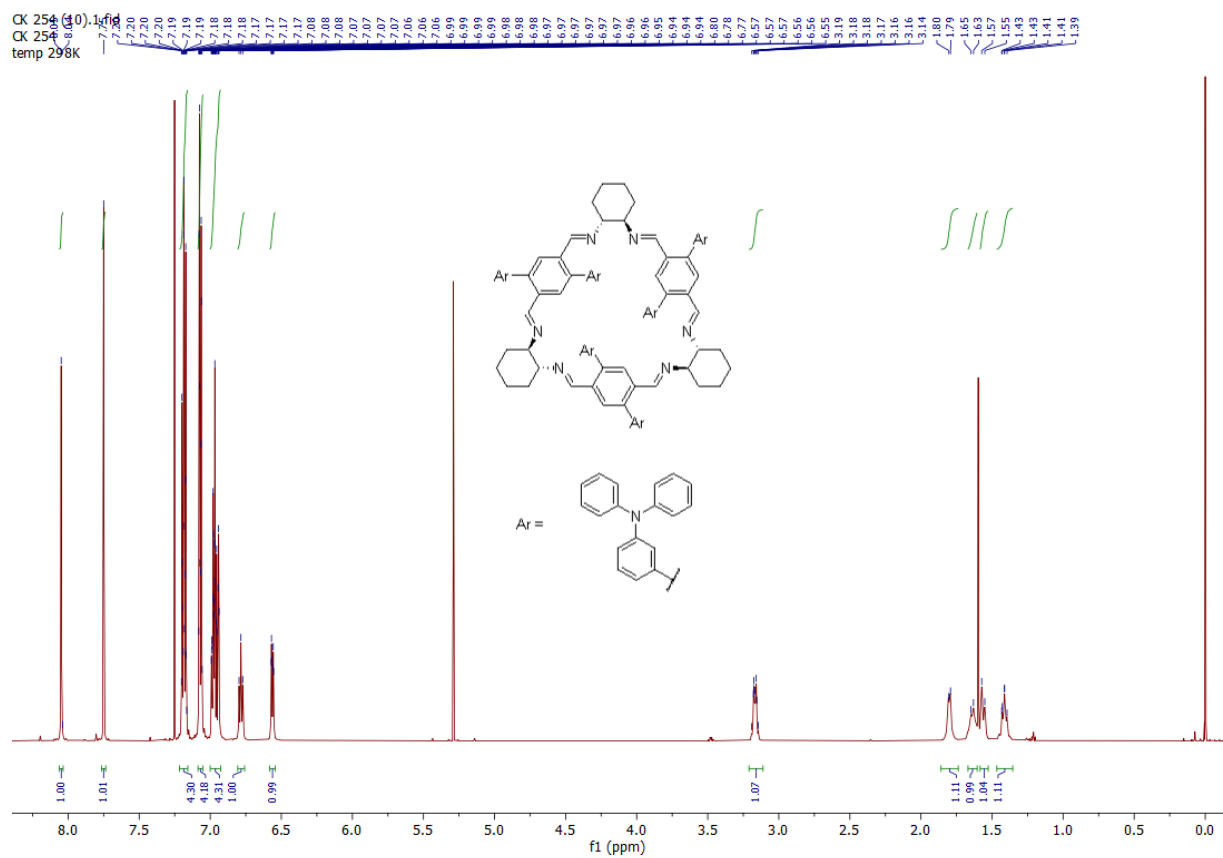
3,3''-bis(difenyloamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,19 mmol; 0,118 g) oraz *R,R*-DACH (0.23 mmol; 0.027 g) rozpuszczono w 20 ml chloroformu. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez noc. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstało jasnożółte ciało stałe. Uzyskano 0,127 g czystego produktu. Wydajność 96%.

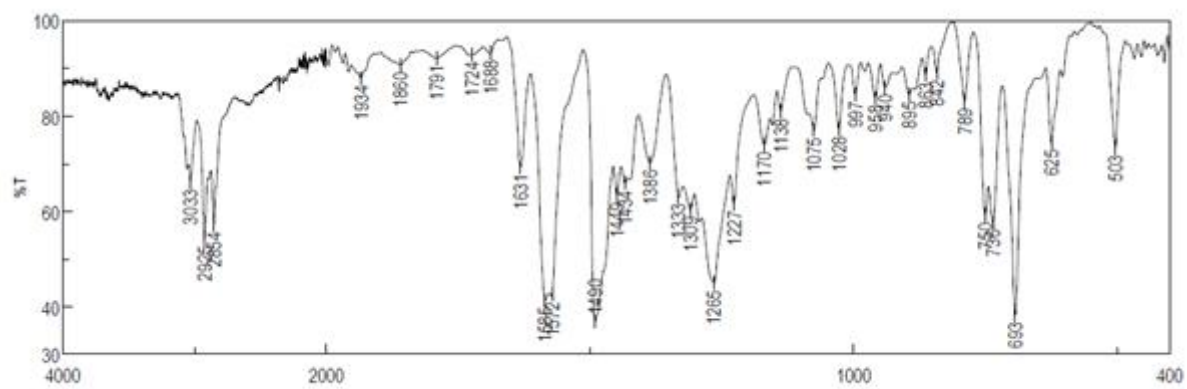
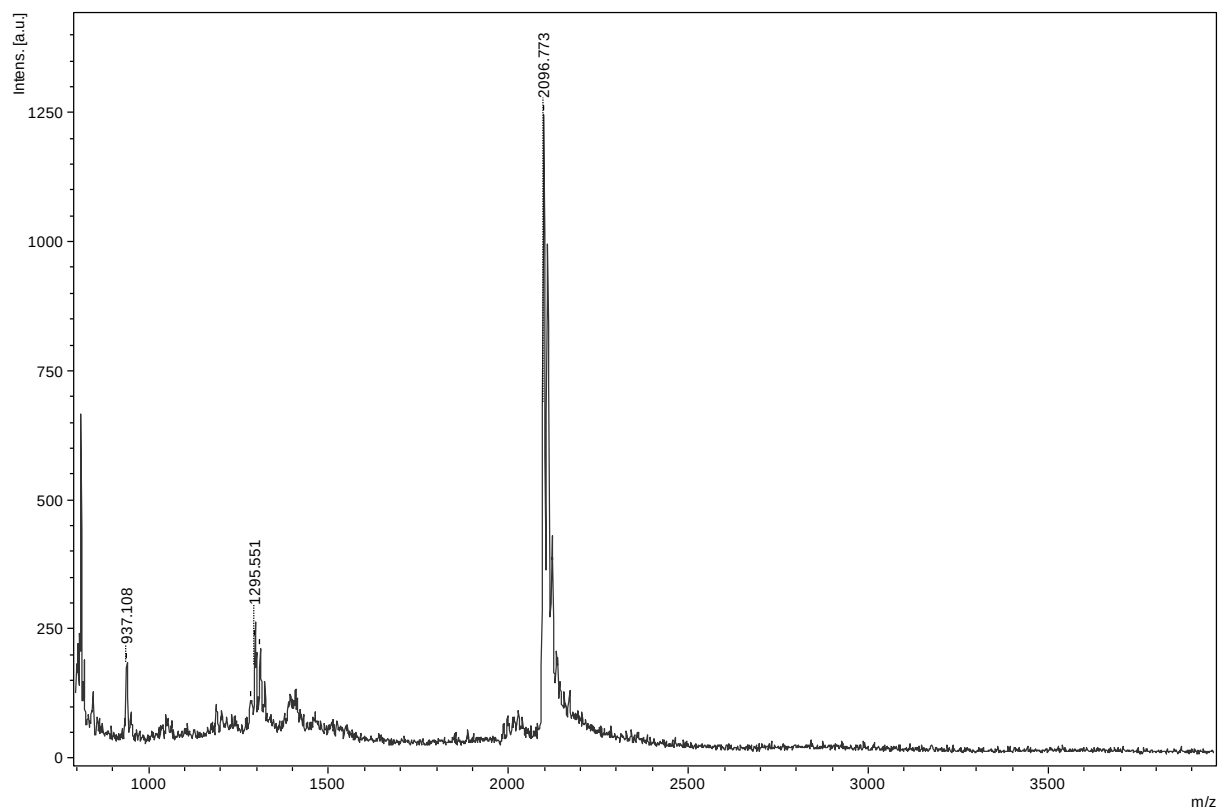
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.21 – 7.16 (m, 4H), 7.09 – 7.05 (m, 4H), 7.00 – 6.93 (m, 4H), 6.78 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.56 (dt, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 3.16 (m, J = 7.8, 4.1 Hz, 1H), 1.80 (m, J = 7.0 Hz, 1H), 1.64 (m, J = 10.9 Hz, 1H), 1.56 (m, J = 13.1 Hz, 1H), 1.44 – 1.37 (m, 1H).

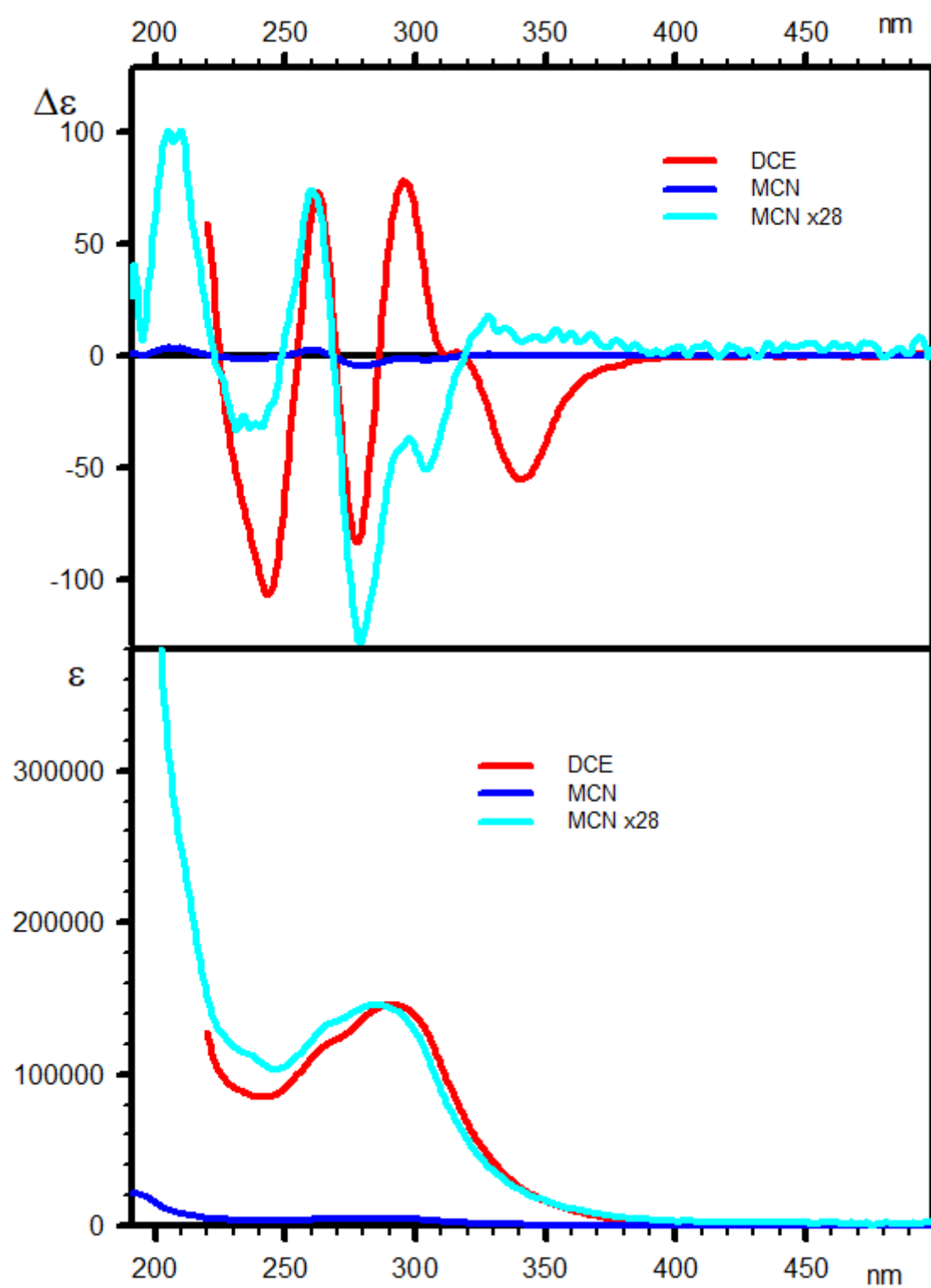
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.84, 147.47, 141.91, 140.07, 134.38, 129.09, 127.84, 125.17, 124.19, 122.56, 74.44, 32.61, 24.44.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{126}\text{N}_{12}$ 2096.0301; znaleziono 2096.7730.

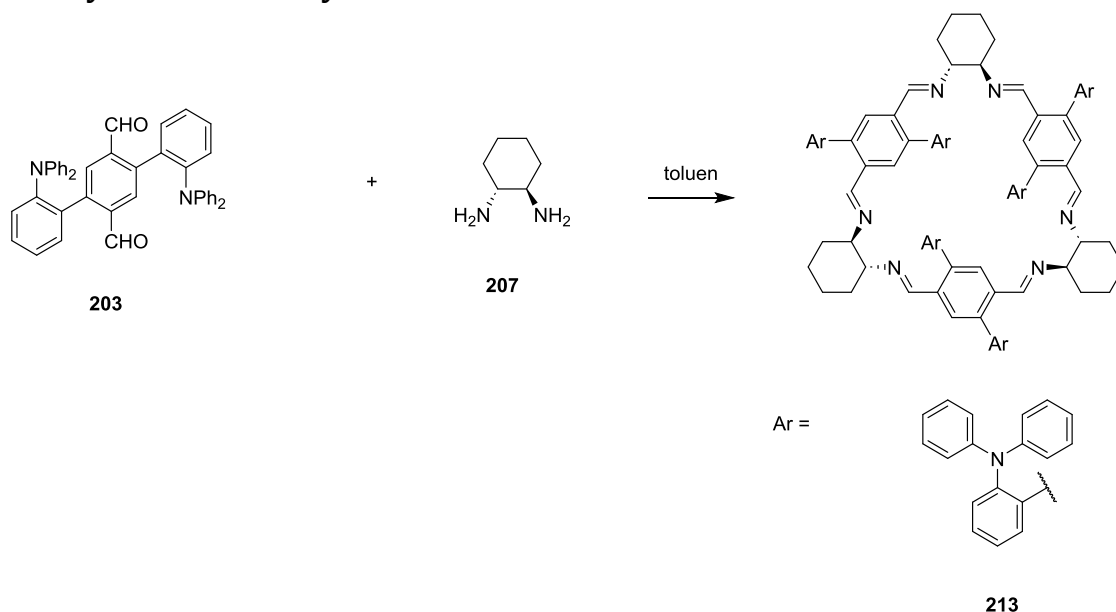
IR (ATR, cm^{-1}): 3033, 2925, 2854, 1631, 1585, 1572, 1490, 1386, 1265, 1170, 1075, 1028, 750, 736, 693, 625, 503.







15.12. Synteza makrocykla 213



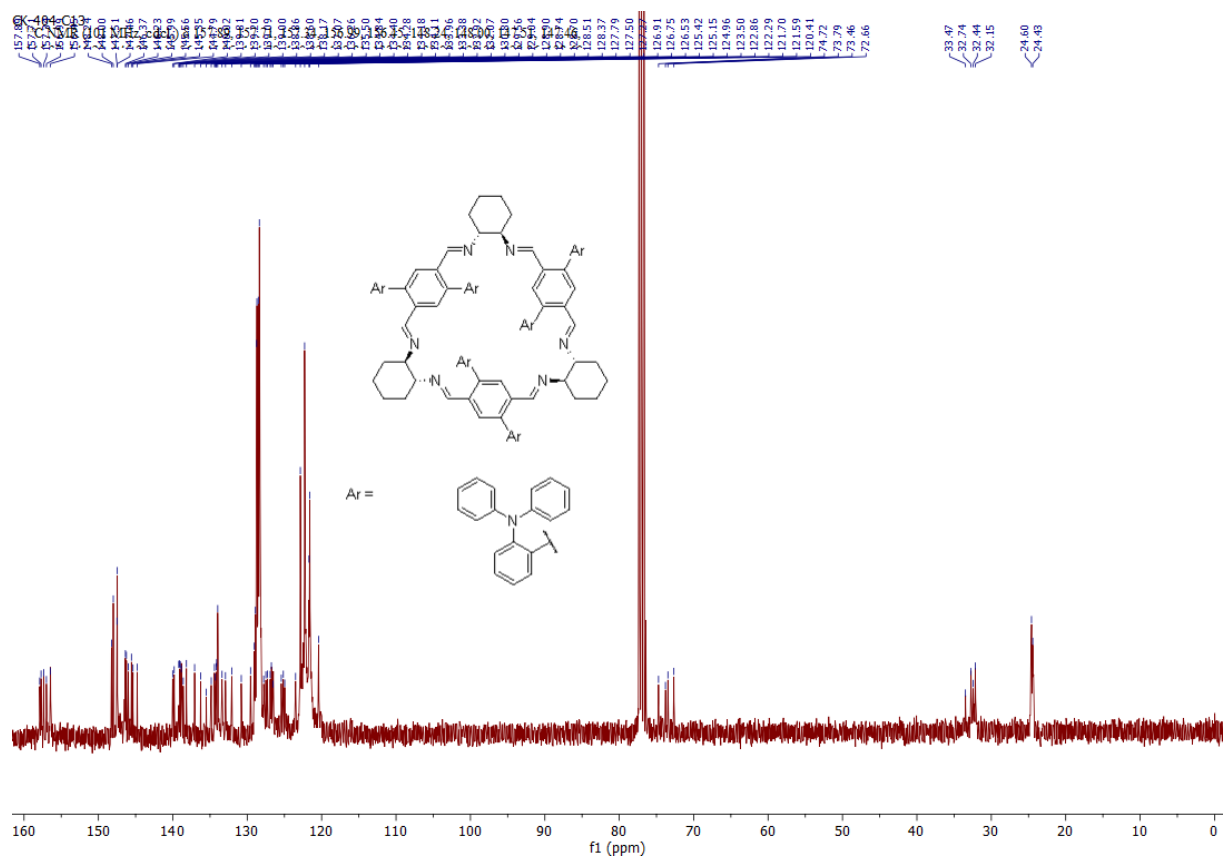
2,2''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,21 mmol; 0,129 g) oraz *R,R*-DACH (0,26 mmol; 0,03 g) rozpuszczono w chloroformie. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez noc. Rozpuszczalnik odparowano. Osad rozpuszczono w toluenie i mieszano we wrzeniu przez dwa dni, pod nasadką z sitami molekularnymi 3A. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstało bladożółte ciało stałe. Uzyskano 0,061 g czystego produktu. Wydajność 41%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.88 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.59 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 7.54 (s, 1H), 7.45 (dd, $J = 8.0, 1.3$ Hz, 1H), 7.41 – 7.30 (m, 13H), 7.24 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.20 (m, $J = 7.9, 6.2, 1.6$ Hz, 3H), 7.16 (s, 1H), 7.11 – 6.98 (m, 11H), 6.98 – 6.91 (m, 10H), 6.86 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 6.82 – 6.74 (m, 14H), 6.74 – 6.67 (m, 9H), 6.67 – 6.60 (m, 14H), 6.53 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.47 – 6.37 (m, 2H), 6.04 (td, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 2H), 5.98 (td, $J = 7.4, 1.3$ Hz, 2H), 2.99 – 2.73 (m, 6H), 2.44 (s, 1H), 1.79 – 1.68 (m, 5H), 1.59 – 0.97 (m, 23H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 157.89, 157.71, 157.34, 156.99, 156.45, 148.24, 148.00, 147.51, 147.46, 146.37, 146.23, 145.99, 145.56, 145.35, 144.79, 140.02, 139.81, 139.20, 139.09, 139.00, 138.86, 138.60, 138.17, 137.07, 136.26, 135.50, 134.84, 134.40, 134.28, 134.18, 134.11, 133.96, 133.38, 132.92, 132.07, 130.80, 129.56, 129.04, 128.90, 128.74, 128.70, 128.51, 128.37, 127.79, 127.50, 127.27, 126.91, 126.75, 126.53, 125.42, 125.15, 124.96, 123.50, 122.86, 122.29, 121.70, 121.59, 120.41, 74.72, 73.79, 73.46, 72.66, 33.47, 32.74, 32.44, 32.15, 24.60, 24.43.

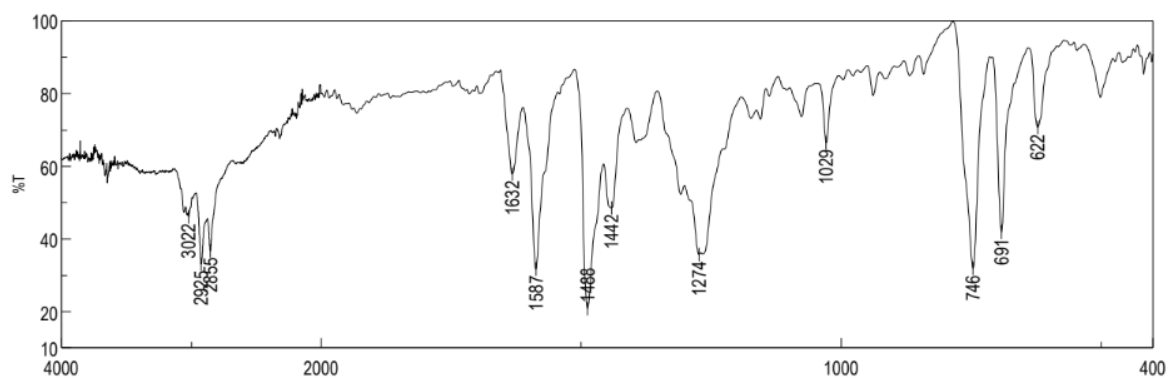
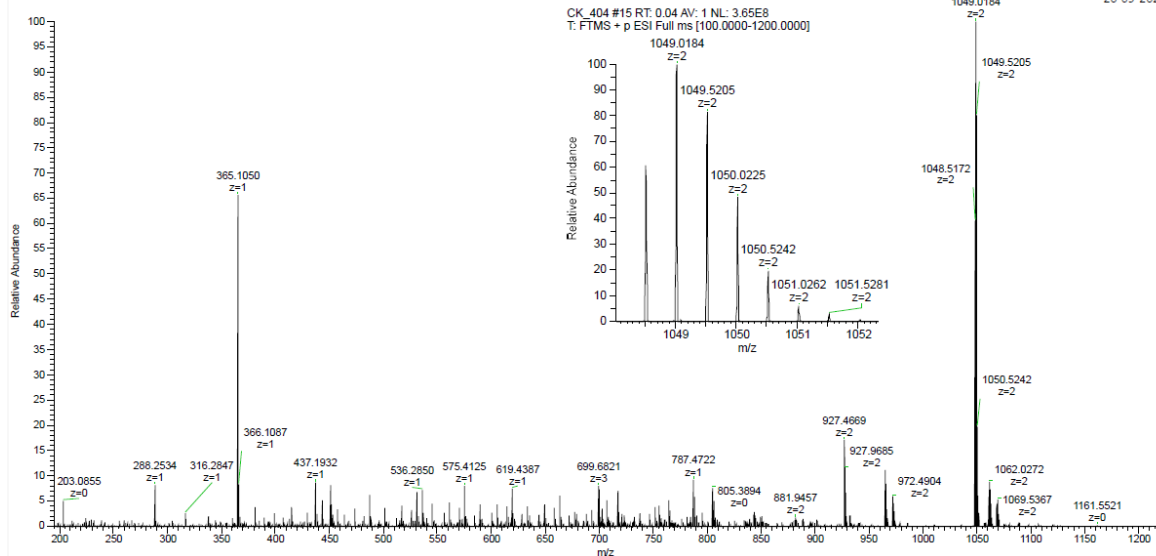
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{126}\text{N}_{12}$ 1048.5187; znaleziono 1048.5172.

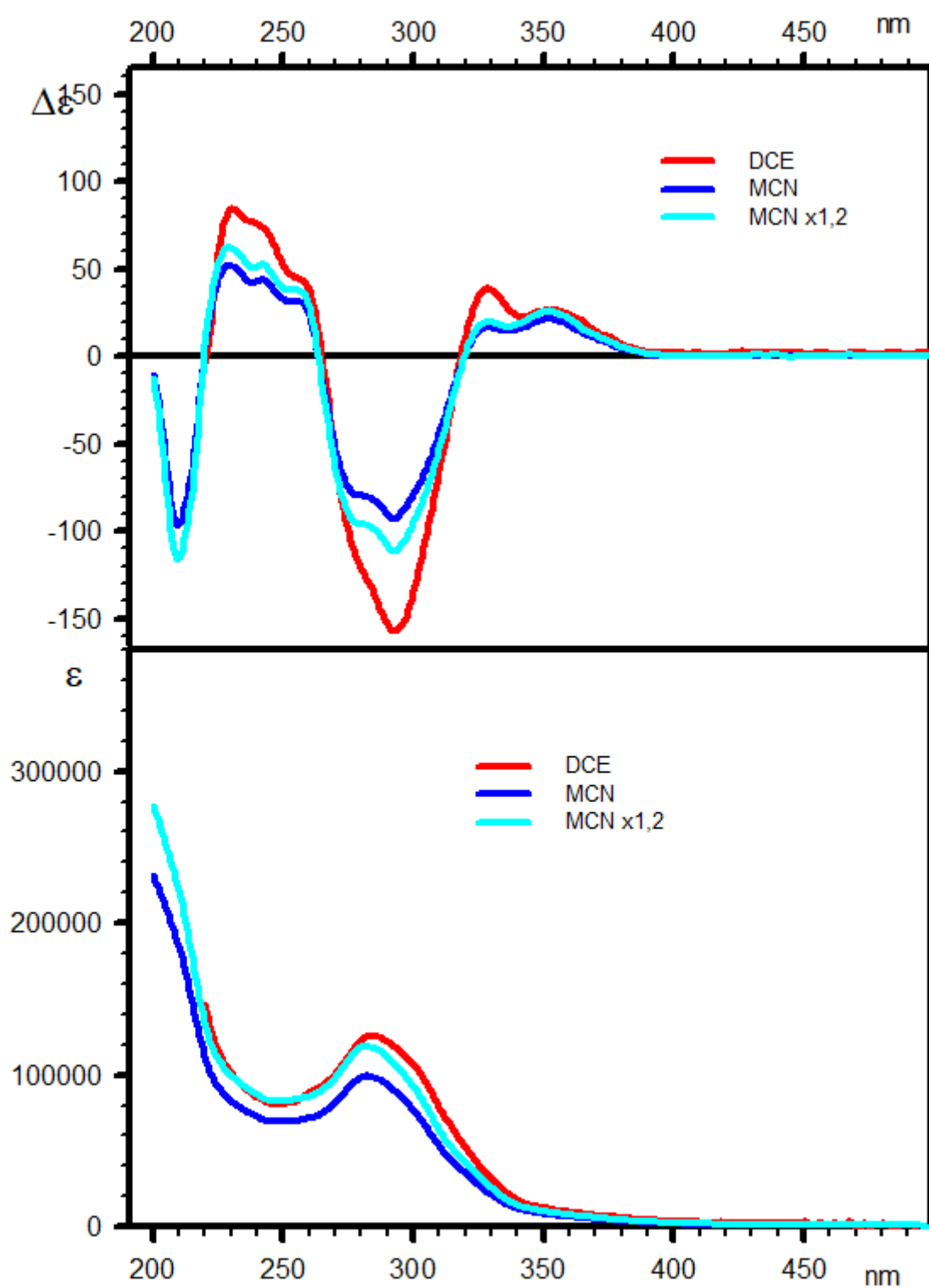
IR (ATR, cm^{-1}): 3022, 2925, 2855, 1632, 1587, 1488, 1442, 1274, 1029, 746, 691, 622.



CK_404 #15 RT: 0.04 AV: 1 NL: 3.65E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

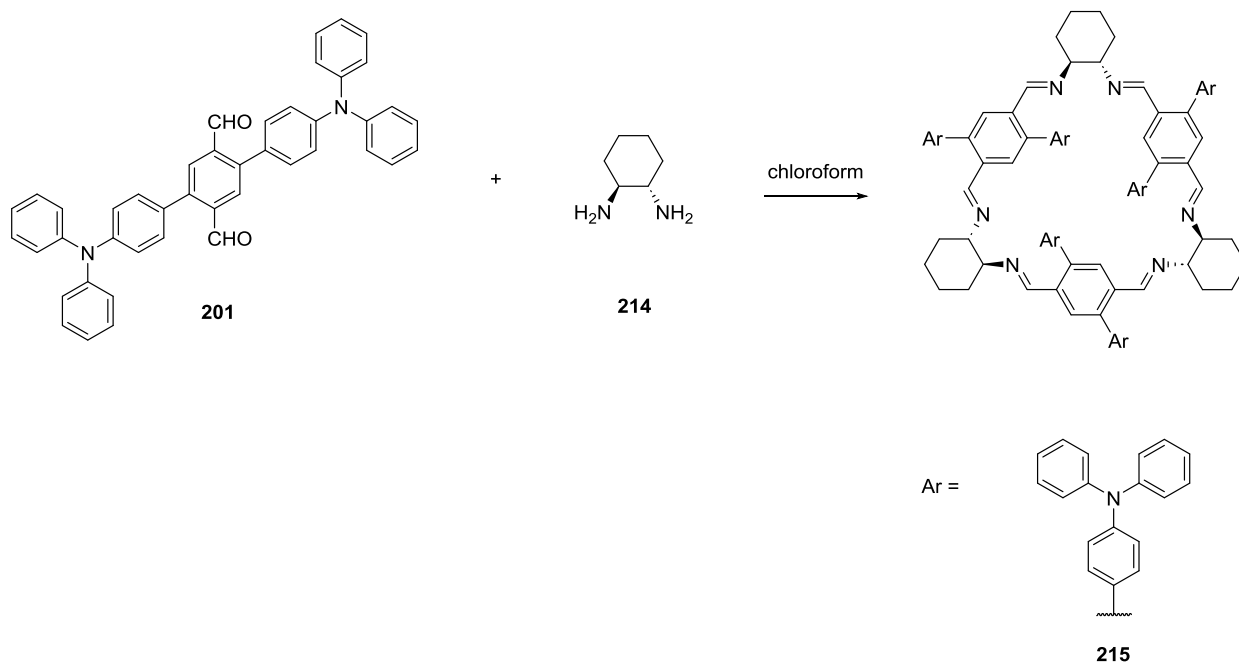
Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.13. Synteza makrocykla 215



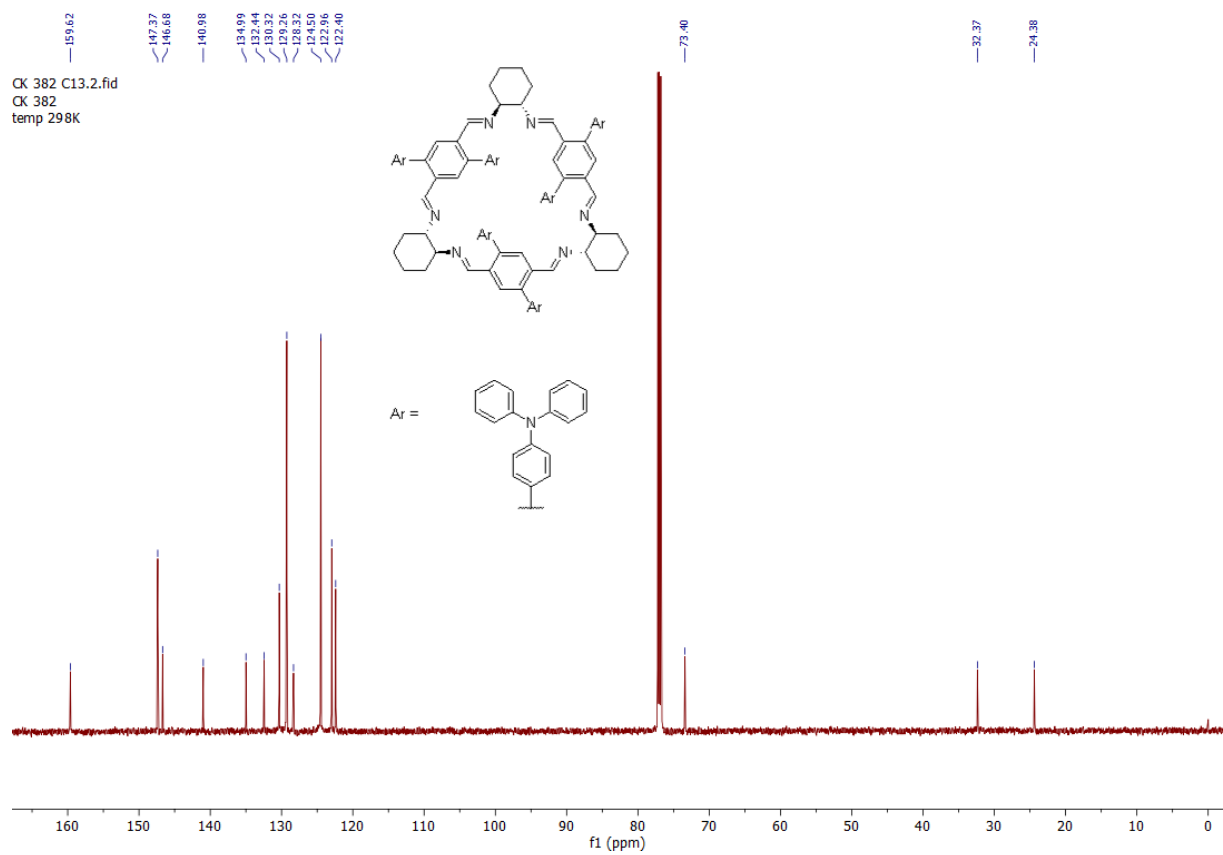
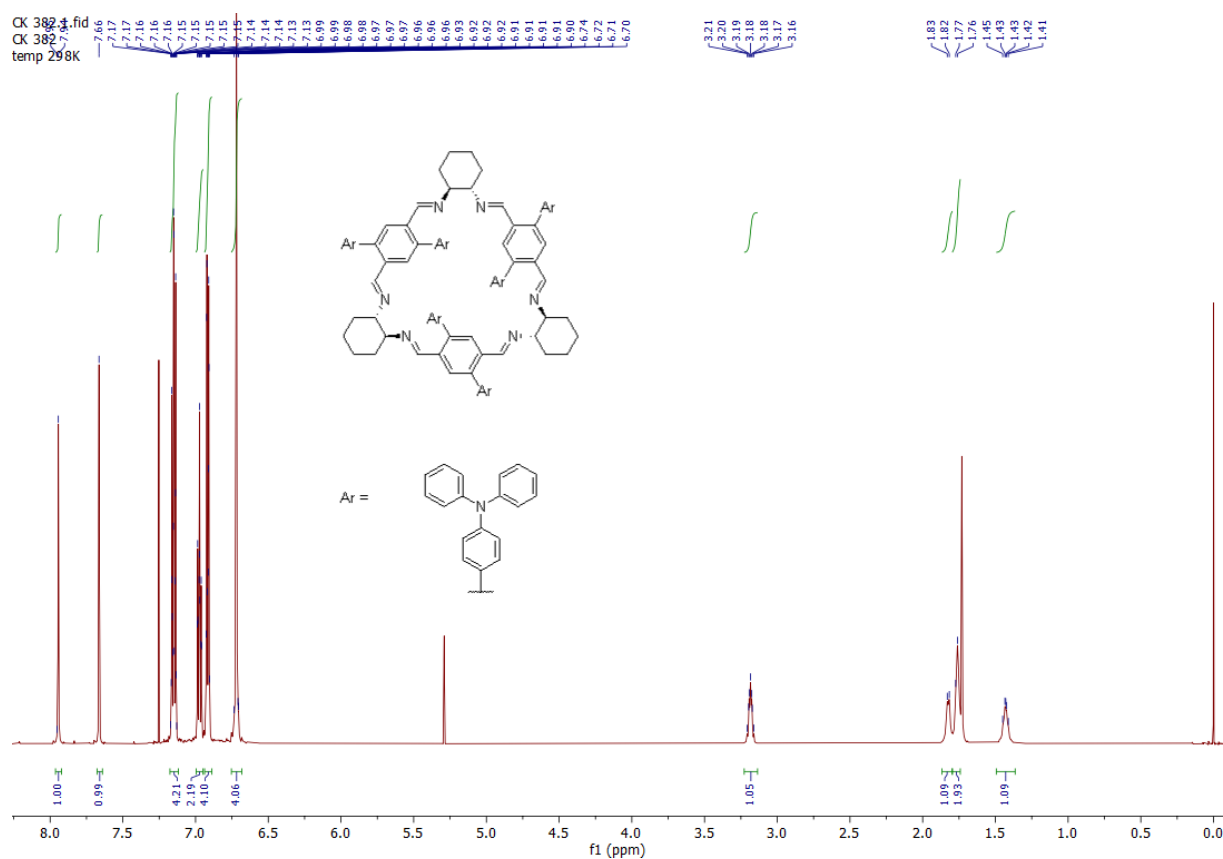
4,4''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]- 2',5'-dikarbaldehyd (0,96 mmol; 0,594 g) oraz *S,S*-DACH (0,96 mmol; 0,11 g) rozpuszczono w chloroformie. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez noc. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chlorku metylenu, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały bladożółte kryształy. Uzyskano 0,63 g czystego produktu. Wydajność 94%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.94 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.17 – 7.12 (m, 4H), 7.00 – 6.95 (m, 2H), 6.94 – 6.89 (m, 4H), 6.72 (s, 4H), 3.18 (m, $J = 7.9, 4.2$ Hz, 1H), 1.82 (m, $J = 8.4$ Hz, 1H), 1.77 (m, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.43 (m, $J = 8.0$ Hz, 1H).

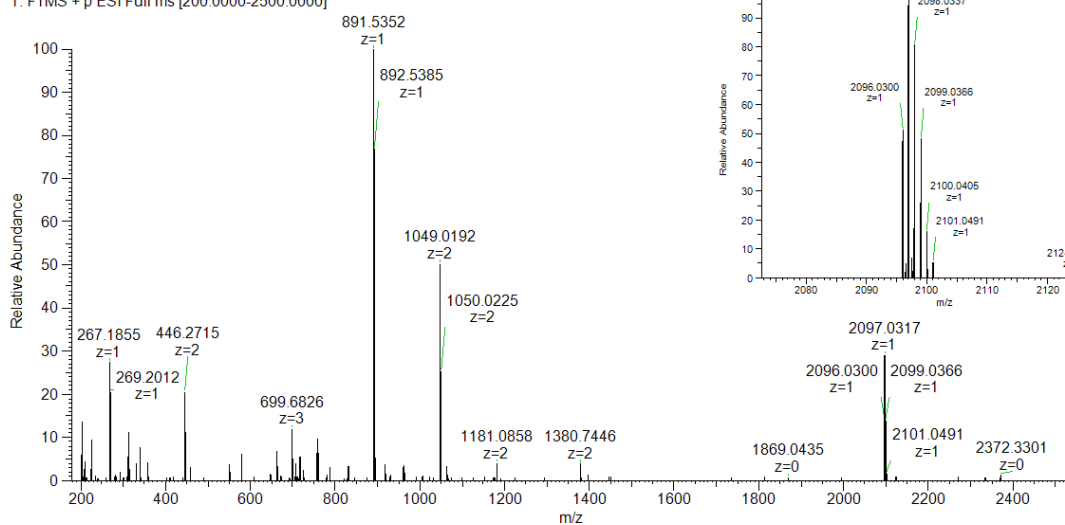
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 159.62, 147.37, 146.68, 140.98, 134.99, 132.44, 130.32, 129.26, 128.32, 124.50, 122.96, 122.40, 73.40, 32.37, 24.38.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{126}\text{N}_{12}$ 2096.0301; znaleziono 2096.0300.

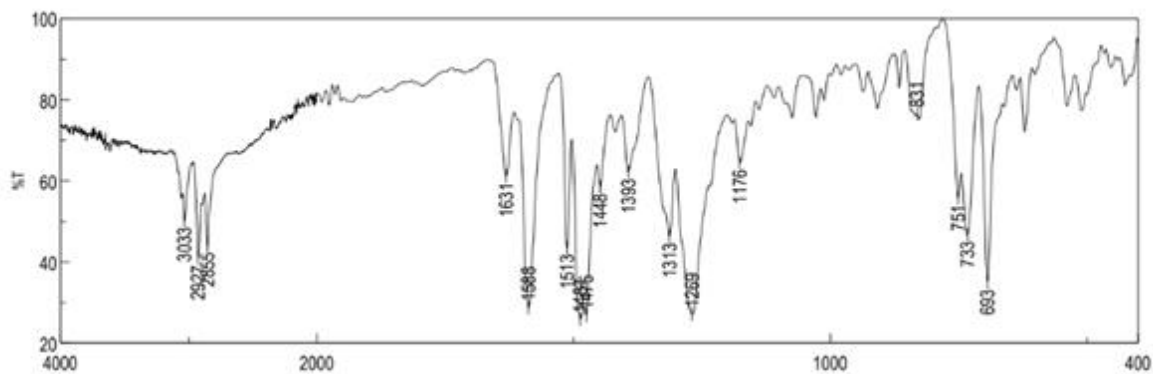
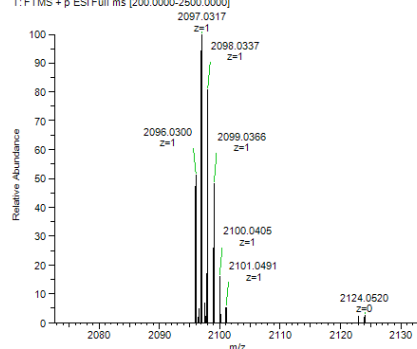
IR (ATR, cm^{-1}): 3033, 2927, 2855, 1631, 1588, 1513, 1497, 1475, 1393, 1313, 1269, 1176, 831, 751, 733, 693.

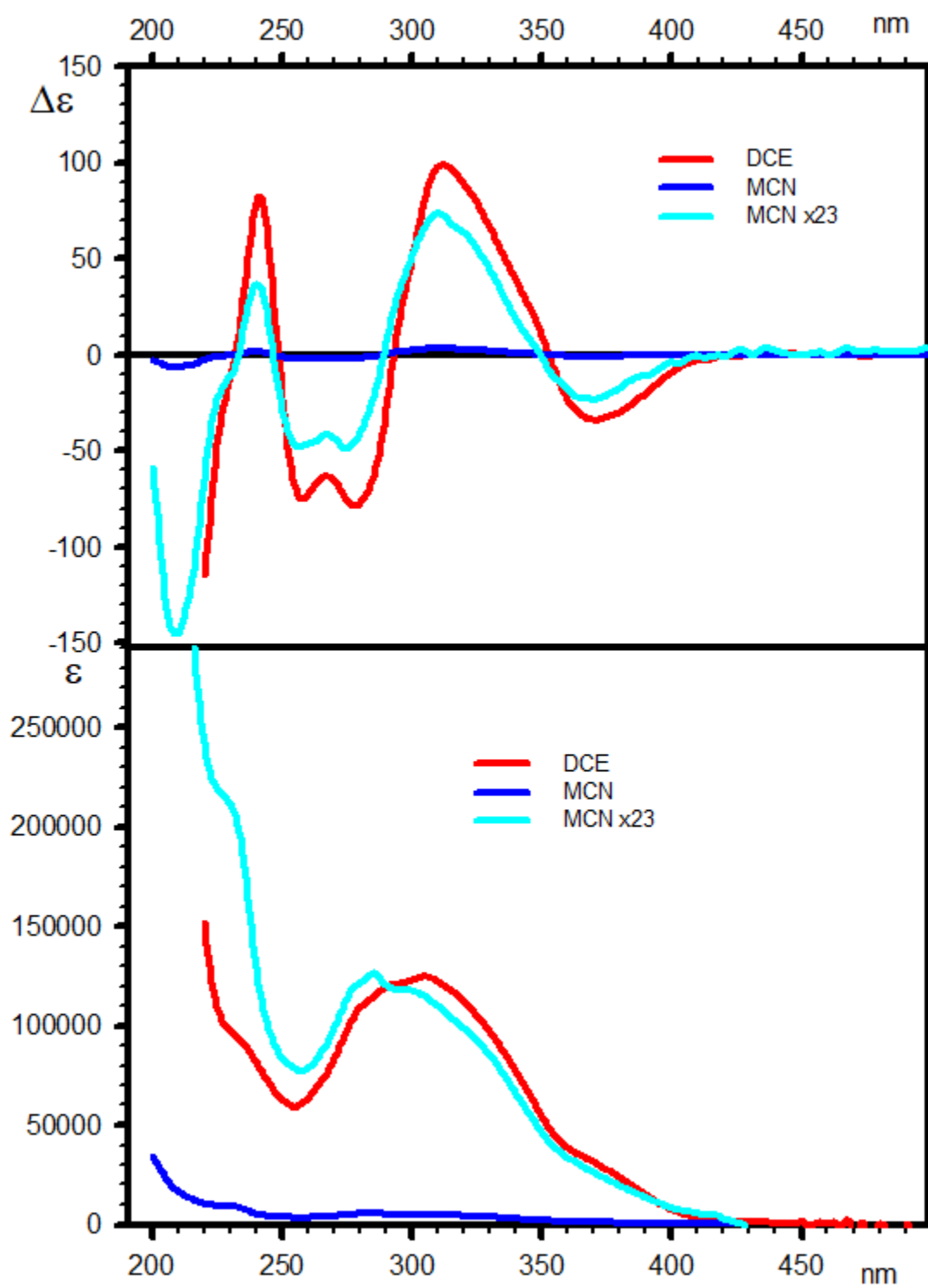


CK_382 #12 RT: 0.08 AV: 1 NL: 5.23E7
T: FTMS + p ESI Full ms [200.0000-2500.0000]



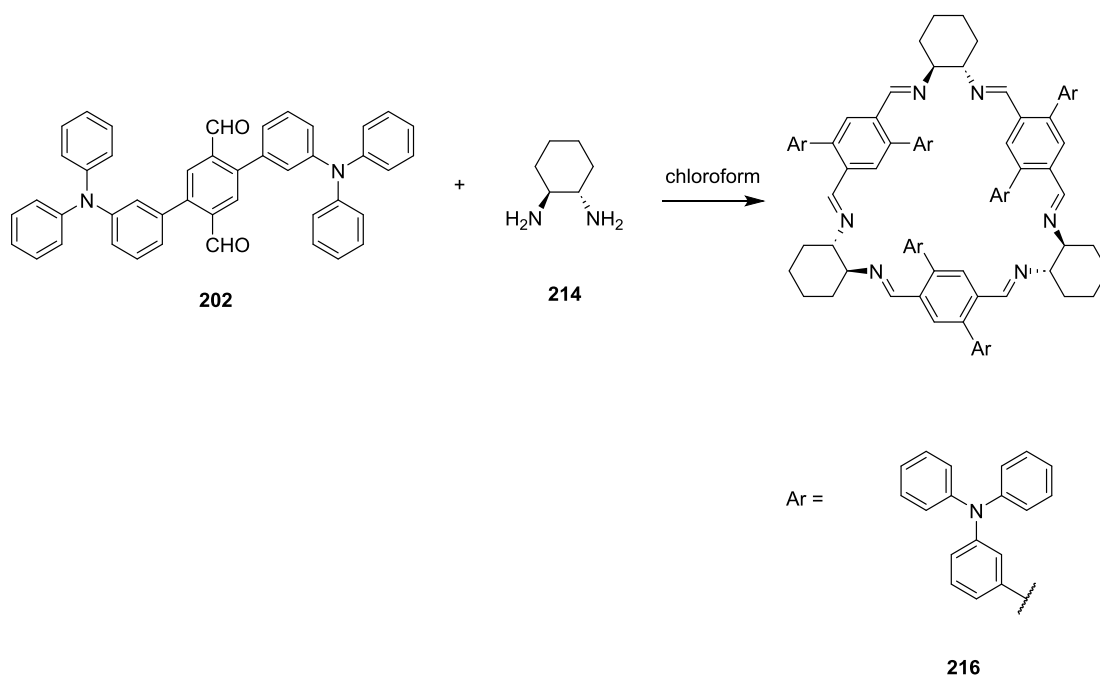
CK_382 #12 RT: 0.08 AV: 1 NL: 1.51E7
T: FTMS + p ESI Full ms [200.0000-2500.0000]





Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.14. Synteza makrocykla 216



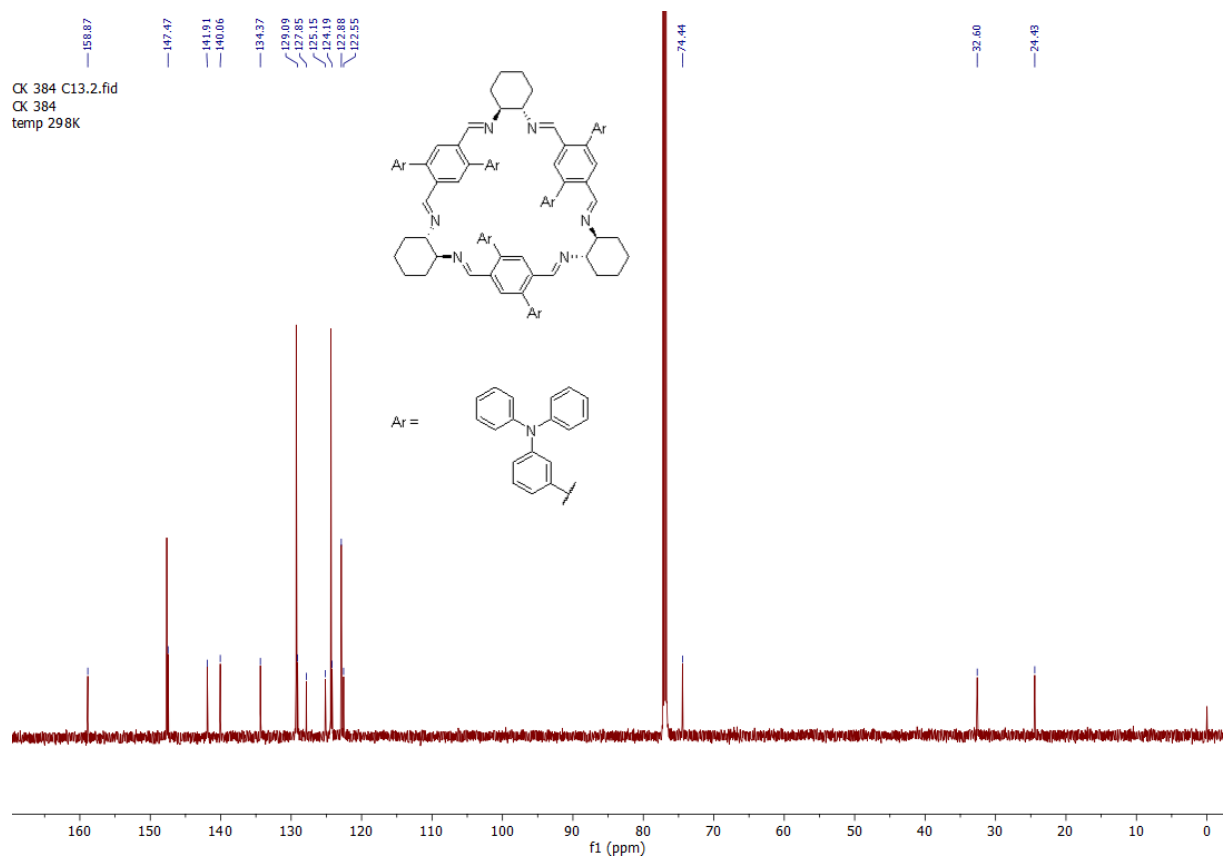
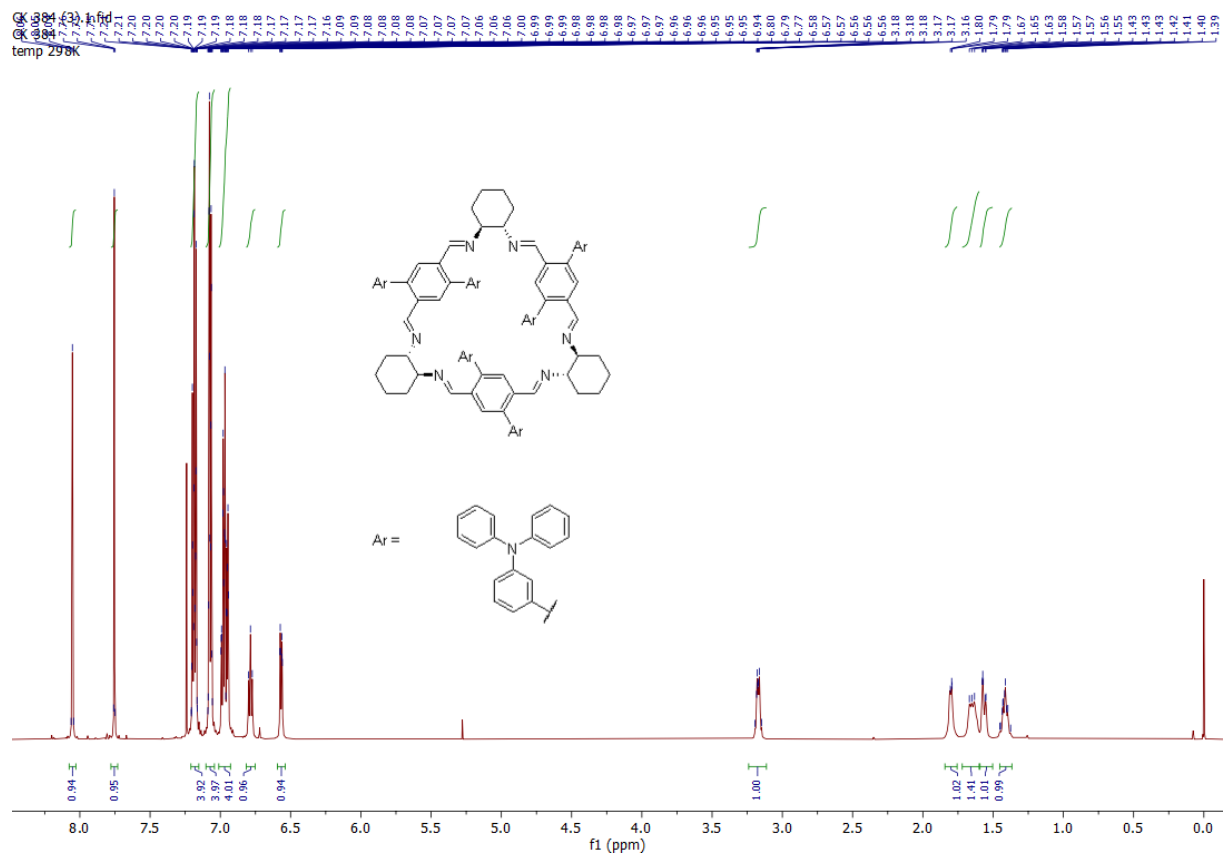
3,3''-bis(difenyloamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,97 mmol; 0,6 g) oraz *S,S*-DACH (1,03 mmol; 0,118 g) rozpuszczono w chloroformie. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 dni. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco chlorku metylenu, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Produkt wymagał kilkukrotnej krystalizacji oraz oddzielenia wydzielającego się oleju. Powstało jasnożółte ciało stałe. Uzyskano 0,031 g czystego produktu. Wydajność końcowa wyniosła 4.6%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.21 – 7.16 (m, 4H), 7.09 – 7.05 (m, 4H), 7.01 – 6.93 (m, 4H), 6.79 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.57 (dt, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1H), 3.21 – 3.14 (m, 1H), 1.80 (m, $J = 7.2$ Hz, 1H), 1.69 – 1.61 (m, 1H), 1.59 – 1.52 (m, 1H), 1.47 – 1.37 (m, 1H).

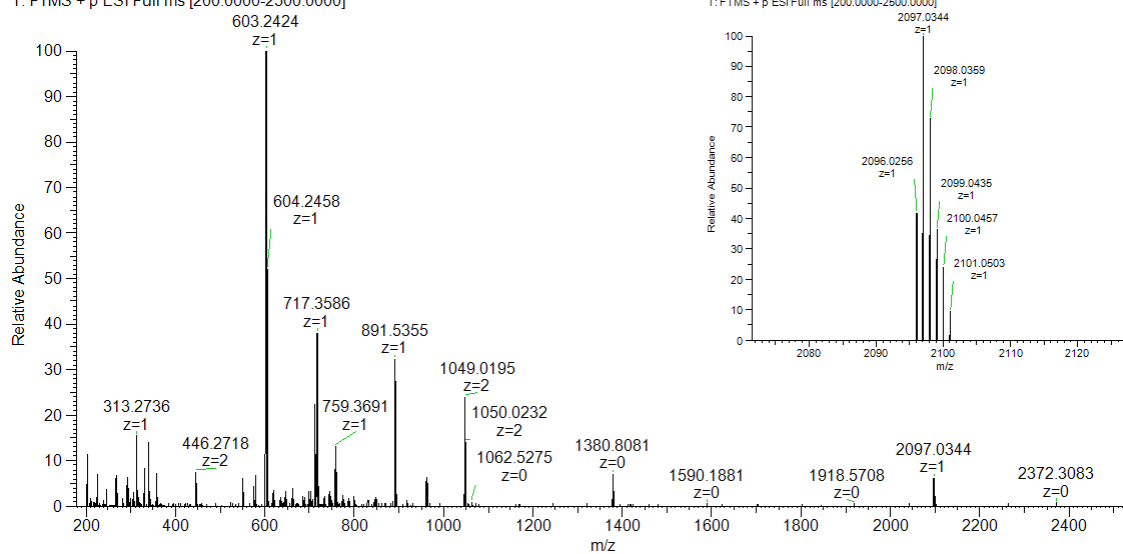
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.87, 147.47, 141.91, 140.06, 134.37, 129.09, 127.85, 125.15, 124.19, 122.88, 122.55, 74.44, 32.60, 24.43.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{126}\text{N}_{12}$ 2096.0301; znaleziono 2096.0256.

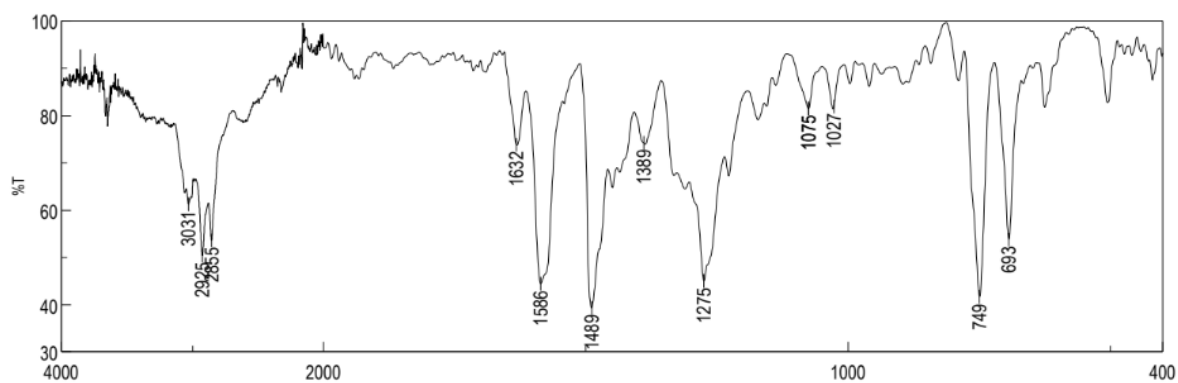
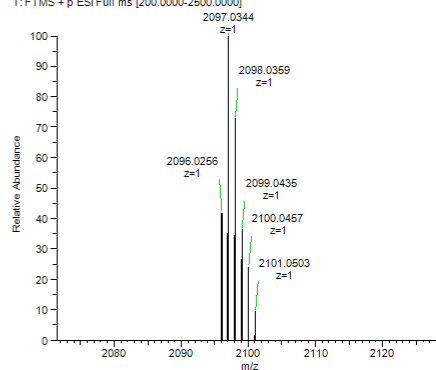
IR (ATR, cm^{-1}): 3031, 2925, 2855, 1632, 1586, 1489, 1389, 1275, 1075, 1027, 749, 693.

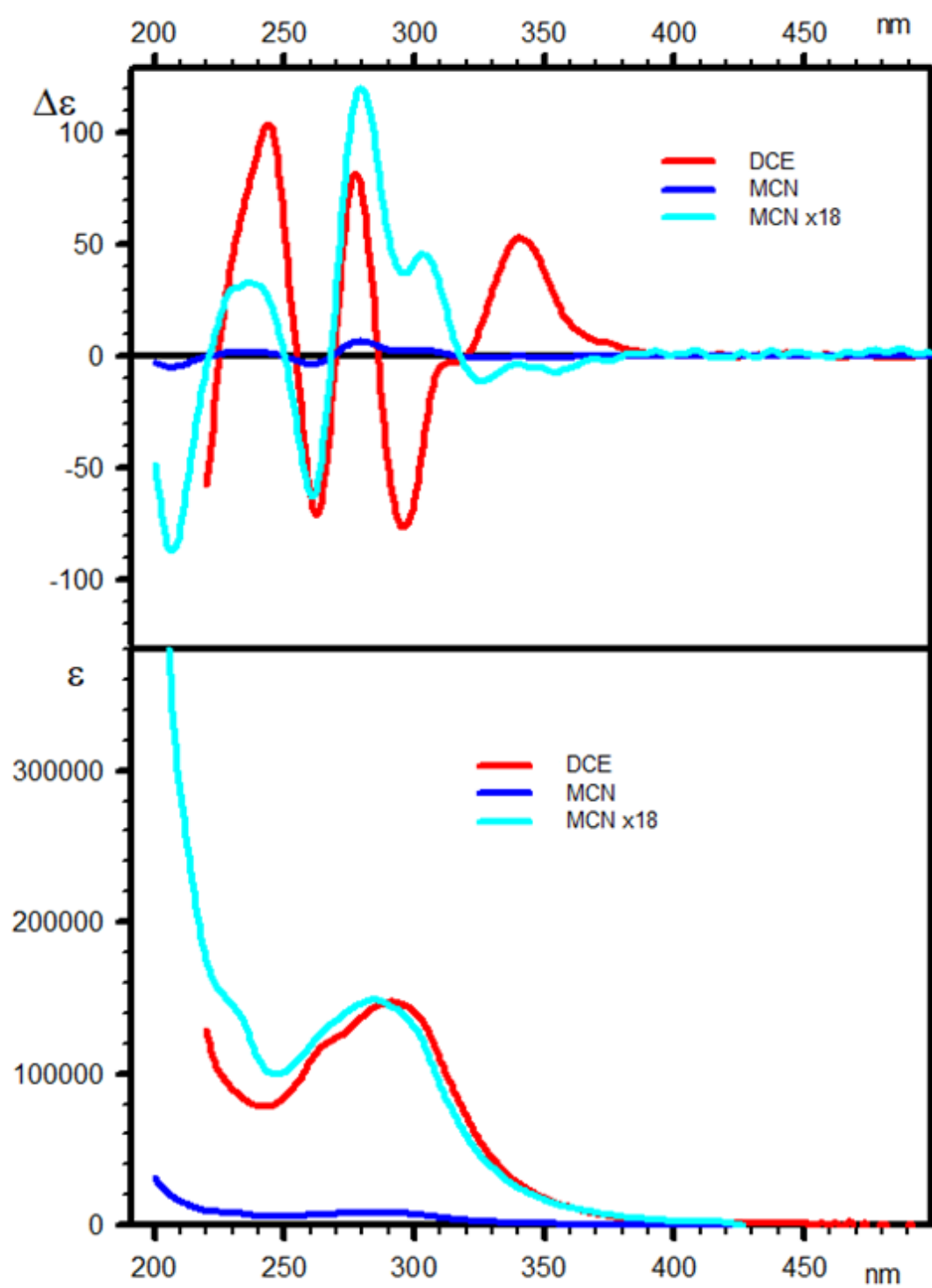


CK_384 #16 RT: 0.11 AV: 1 NL: 2.63E8
T: FTMS + p ESI Full ms [200.0000-2500.0000]



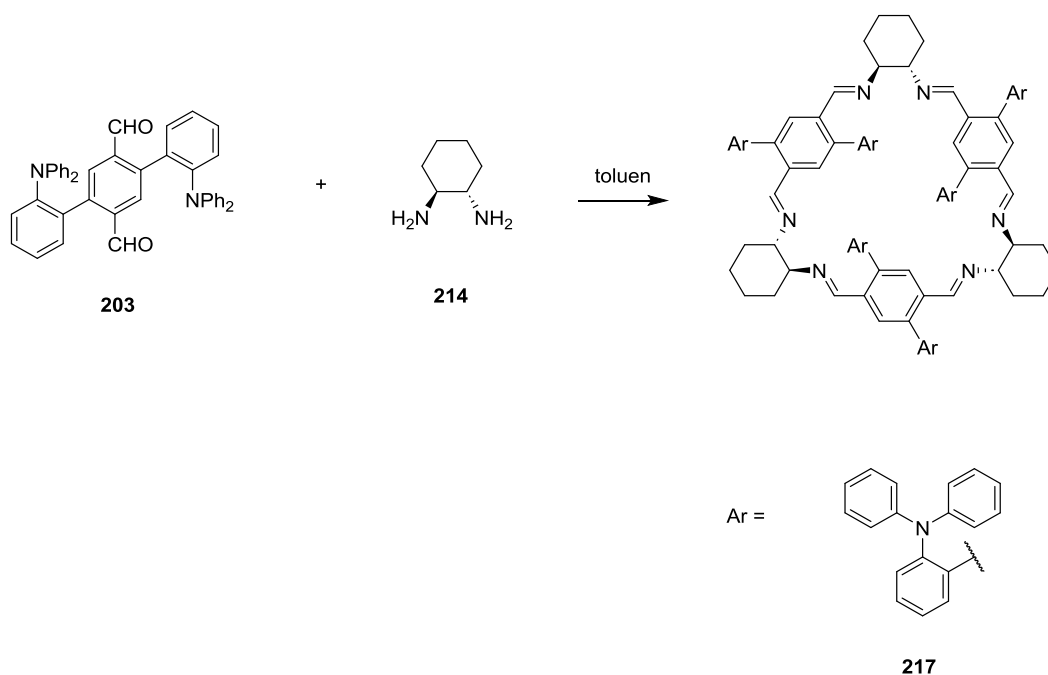
CK_384 #16 RT: 0.11 AV: 1 NL: 1.63E7
T: FTMS + p ESI Full ms [200.0000-2500.0000]





Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.15. Synteza makrocykla 217



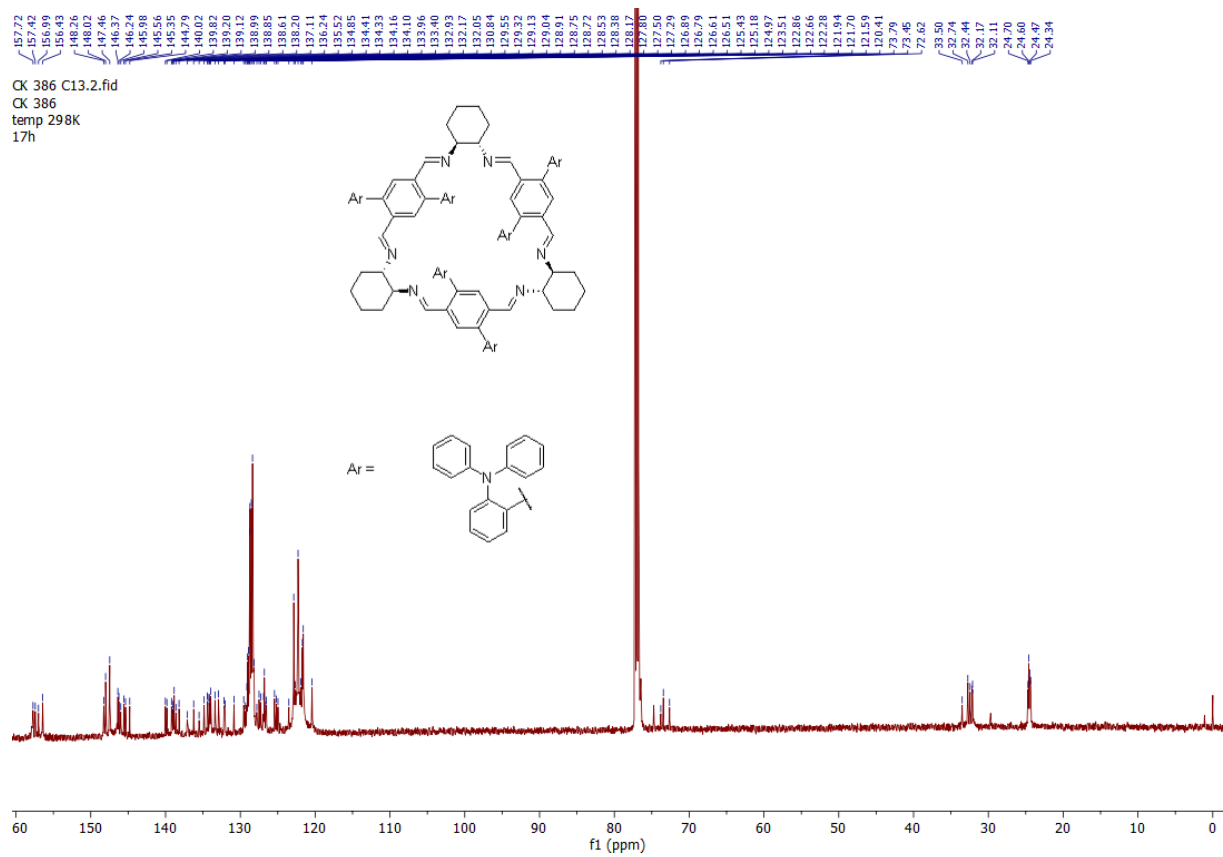
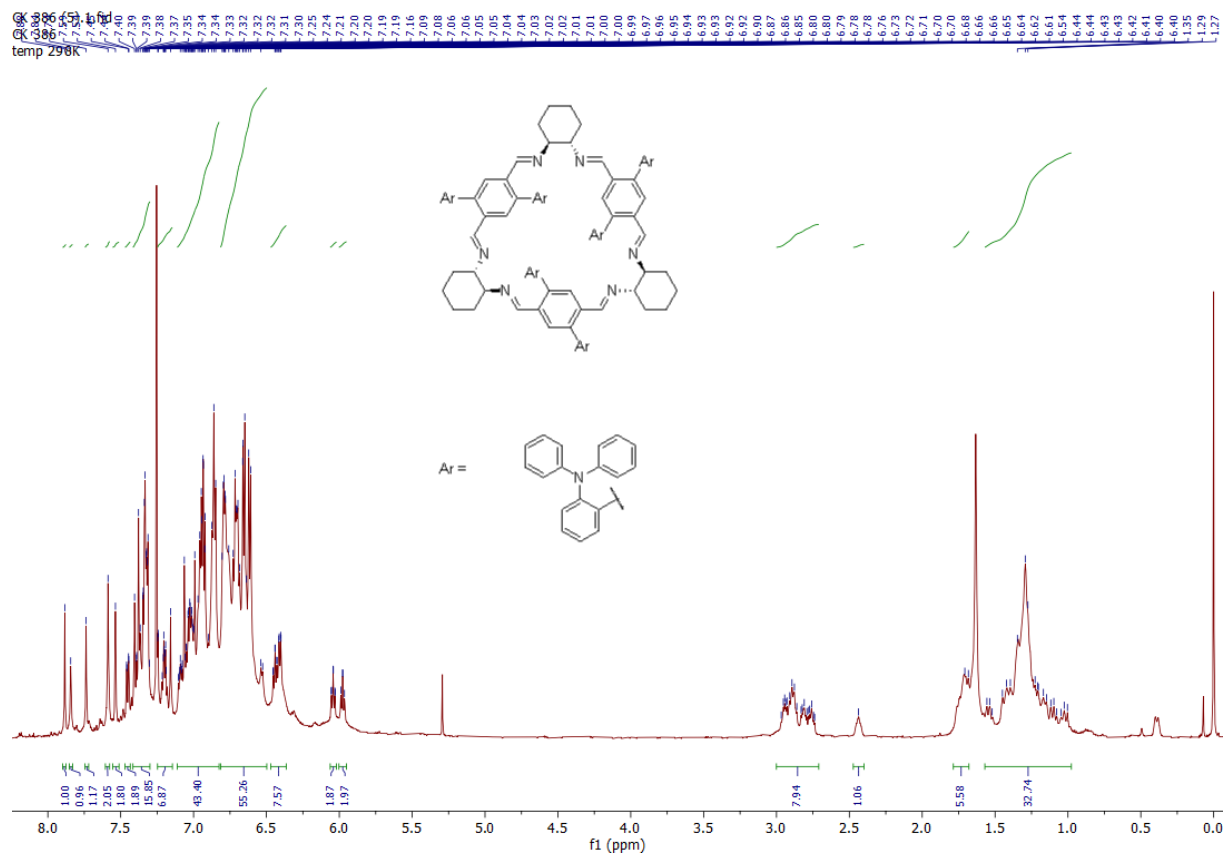
2,2''-bis(difenyldiamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,21 mmol; 0,13 g) oraz *S,S*-DACH (0,245 mmol; 0,028 g) rozpuszczono w chloroformie. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez trzy dni. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Osad po raz kolejny rozpuszczono w chloroformie i ogrzewano pod nasadką z sitami molekularnymi 3A przez dwa dni. Rozpuszczalnik odparowano. Osad rozpuszczono w 20 ml toluenu. Roztwór mieszano we wrzeniu pod nasadką z sitami molekularnymi 3A przez dwa dni. Rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstało bladożółte ciało stałe. Uzyskano 0,018 g czystego produktu. Wydajność 12%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.88 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.59 (s, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.45 (dd, J = 7.9, 1.3 Hz, 2H), 7.42 – 7.29 (m, 15H), 7.25 – 7.14 (m, 7H), 7.12 – 6.82 (m, 43H), 6.82 – 6.50 (m, 55H), 6.48 – 6.38 (m, 8H), 6.04 (td, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 6.00 – 5.94 (m, 2H), 2.98 – 2.71 (m, 8H), 2.44 (s, 1H), 1.71 (s, 6H), 1.58 – 0.98 (m, 33H).

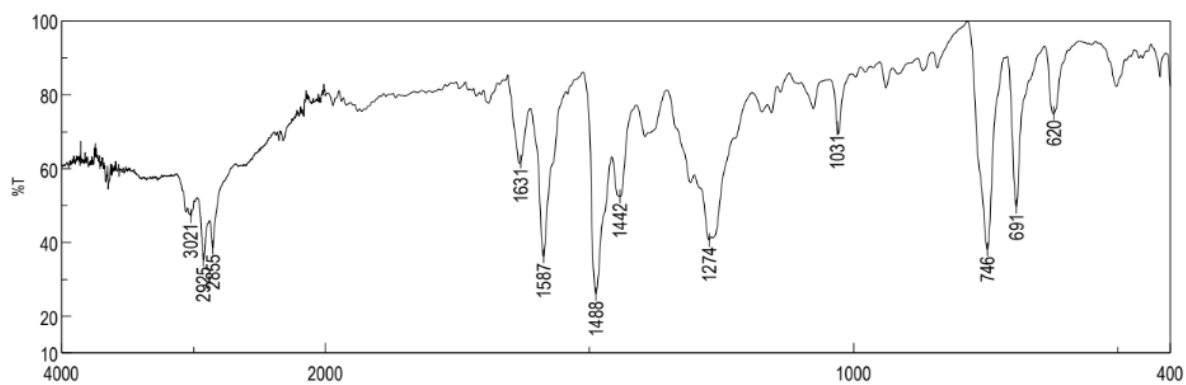
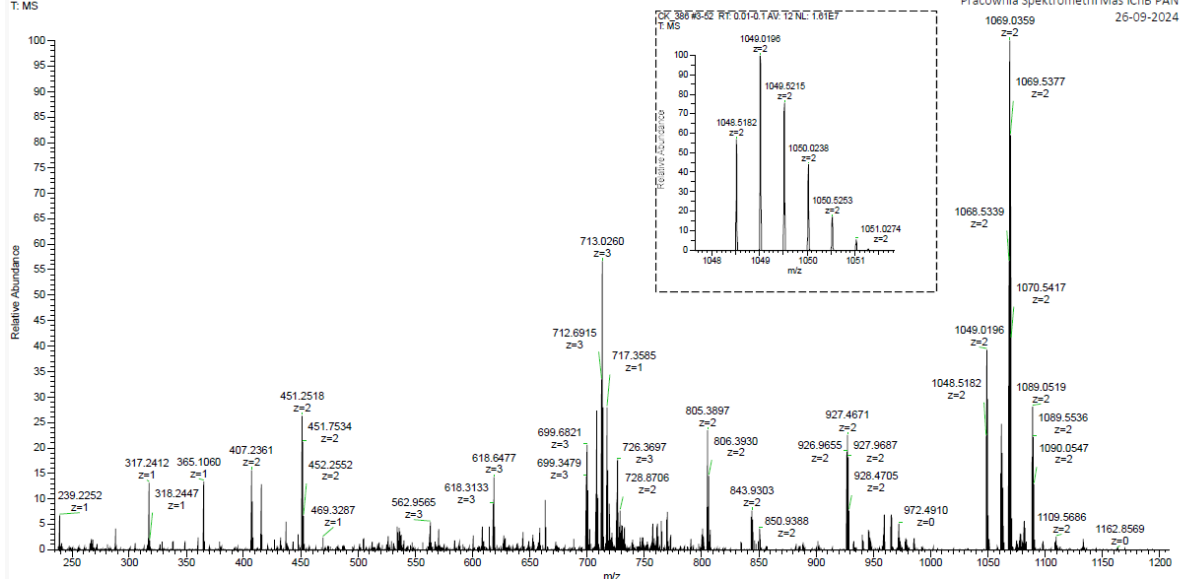
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.72, 157.42, 156.99, 156.43, 148.26, 148.02, 147.46, 146.37, 146.24, 145.98, 145.56, 145.35, 144.79, 140.02, 139.82, 139.20, 139.12, 138.99, 138.85, 138.61, 138.20, 137.11, 136.24, 135.52, 134.85, 134.41, 134.33, 134.16, 134.10, 133.96, 133.40, 132.93, 132.17, 132.05, 130.84, 129.55, 129.32, 129.13, 129.04, 128.91, 128.75, 128.72, 128.53, 128.38, 128.17, 127.80, 127.50, 127.29, 126.89, 126.79, 126.61, 126.51, 125.43, 125.18, 124.97, 123.51, 122.86, 122.66, 122.28, 121.94, 121.70, 121.59, 120.41, 73.79, 73.45, 72.62, 33.50, 32.74, 32.44, 32.17, 32.11, 24.70, 24.60, 24.47, 24.34.

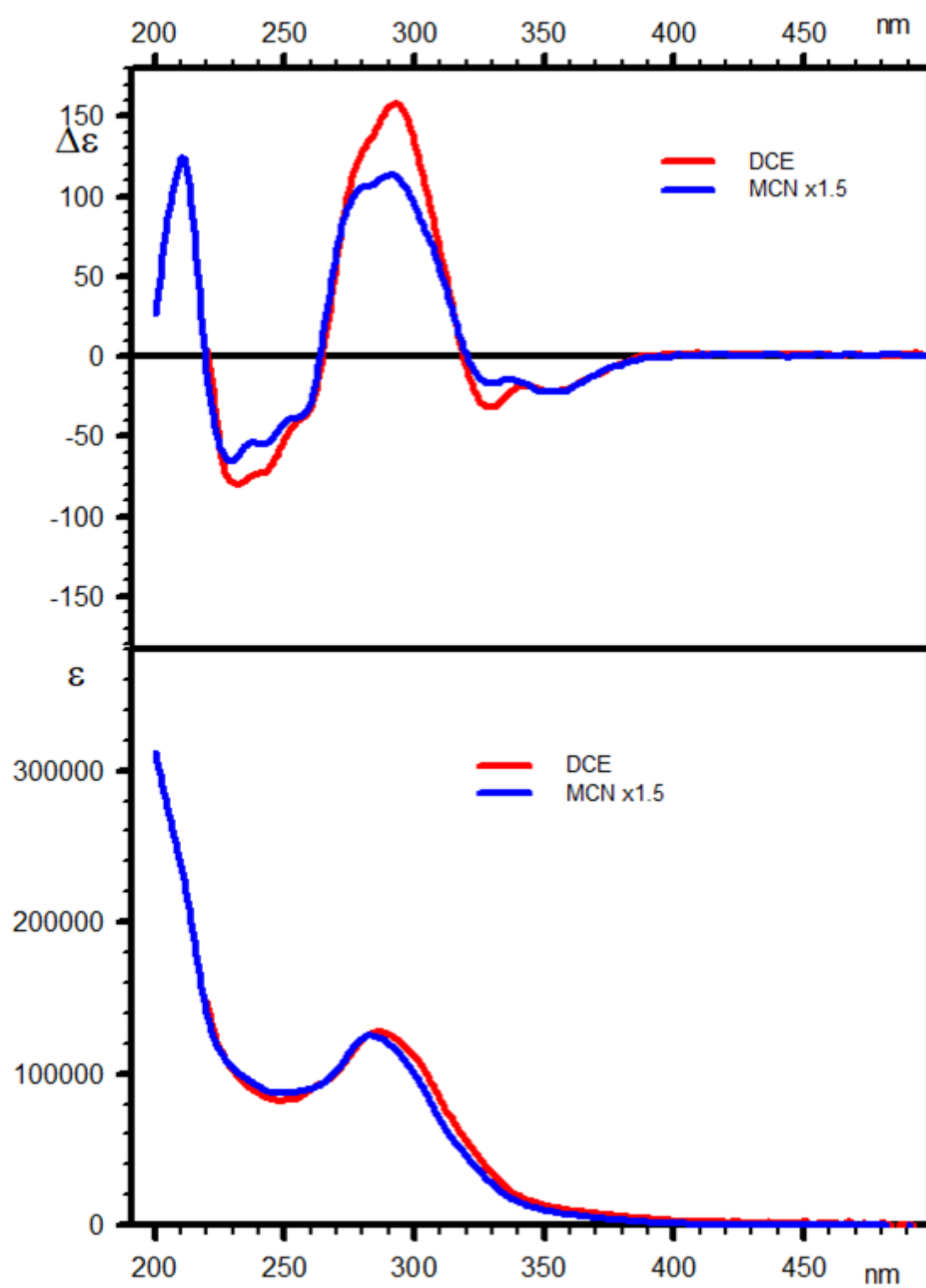
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{126}\text{N}_{12}$ 1048.5187; znaleziono 1048.5182.

IR (ATR, cm^{-1}): 3021, 2925, 2855, 1631, 1587, 1488, 1442, 1274, 1031, 746, 691, 620.



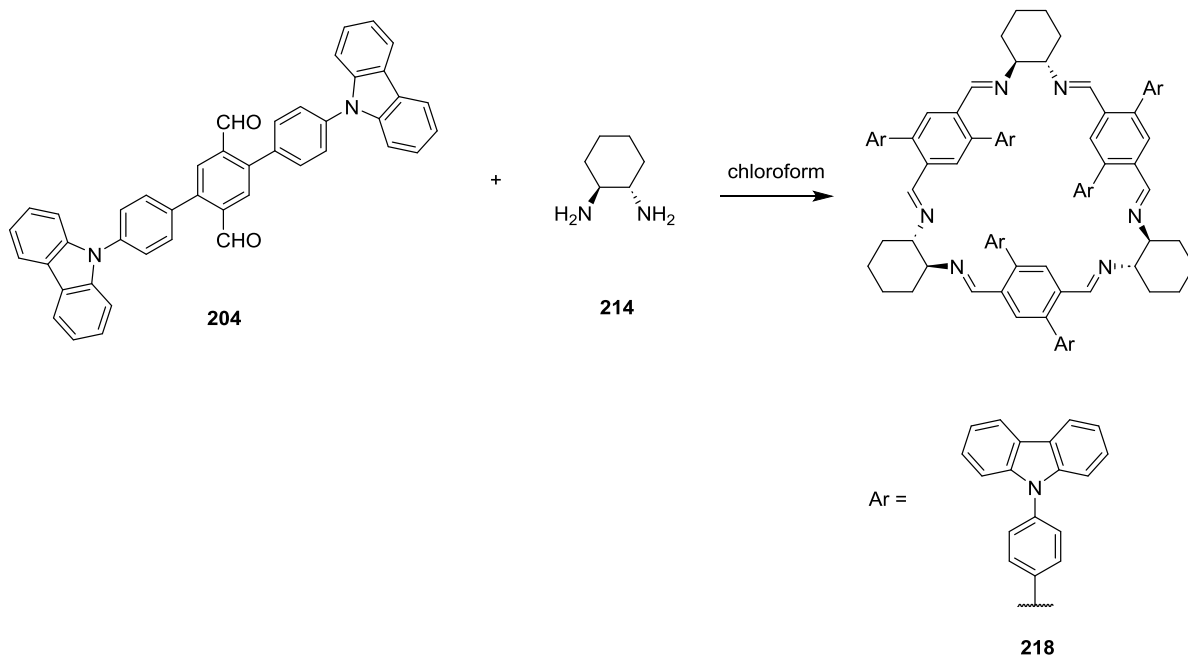
CK_386 #3-52 RT: 0.01-0.1 AV: 12 NL: 4.11E7
T: MS





Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.16. Synteza makrocykla 218



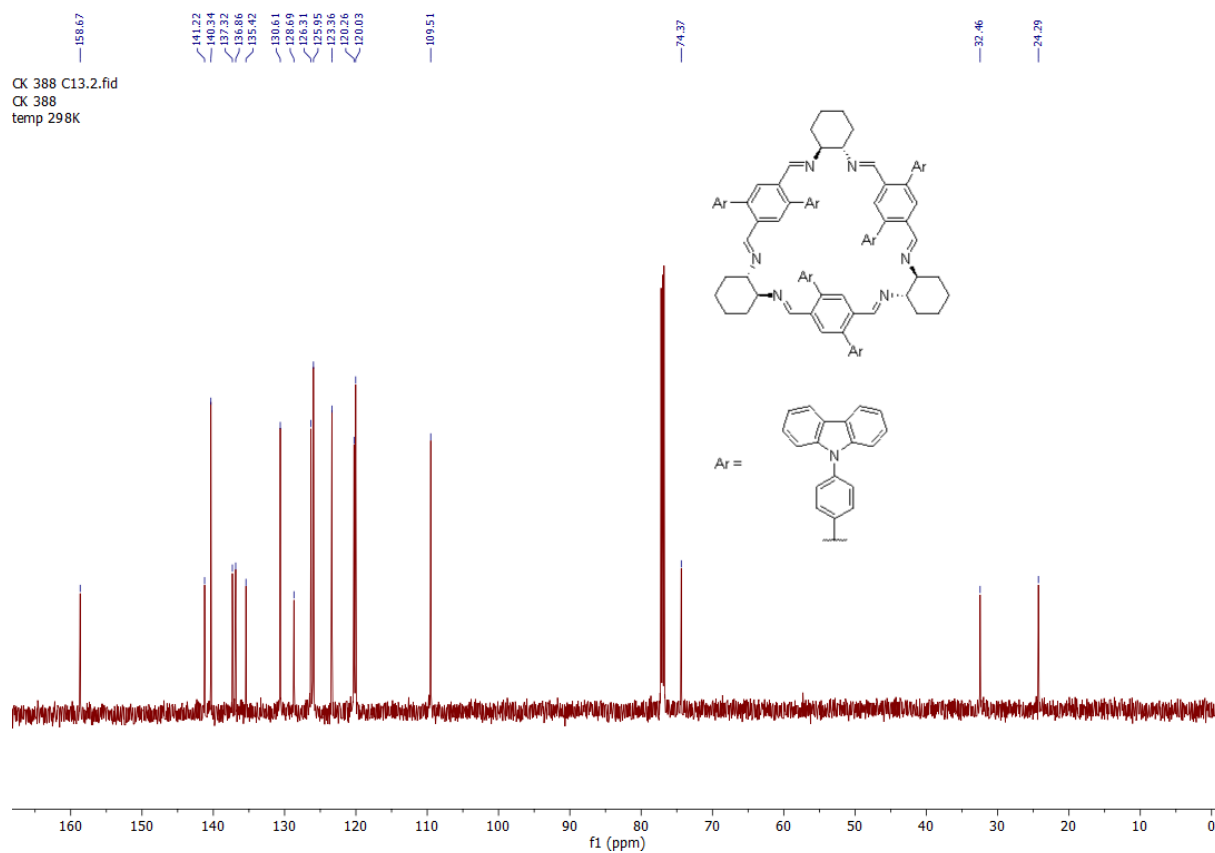
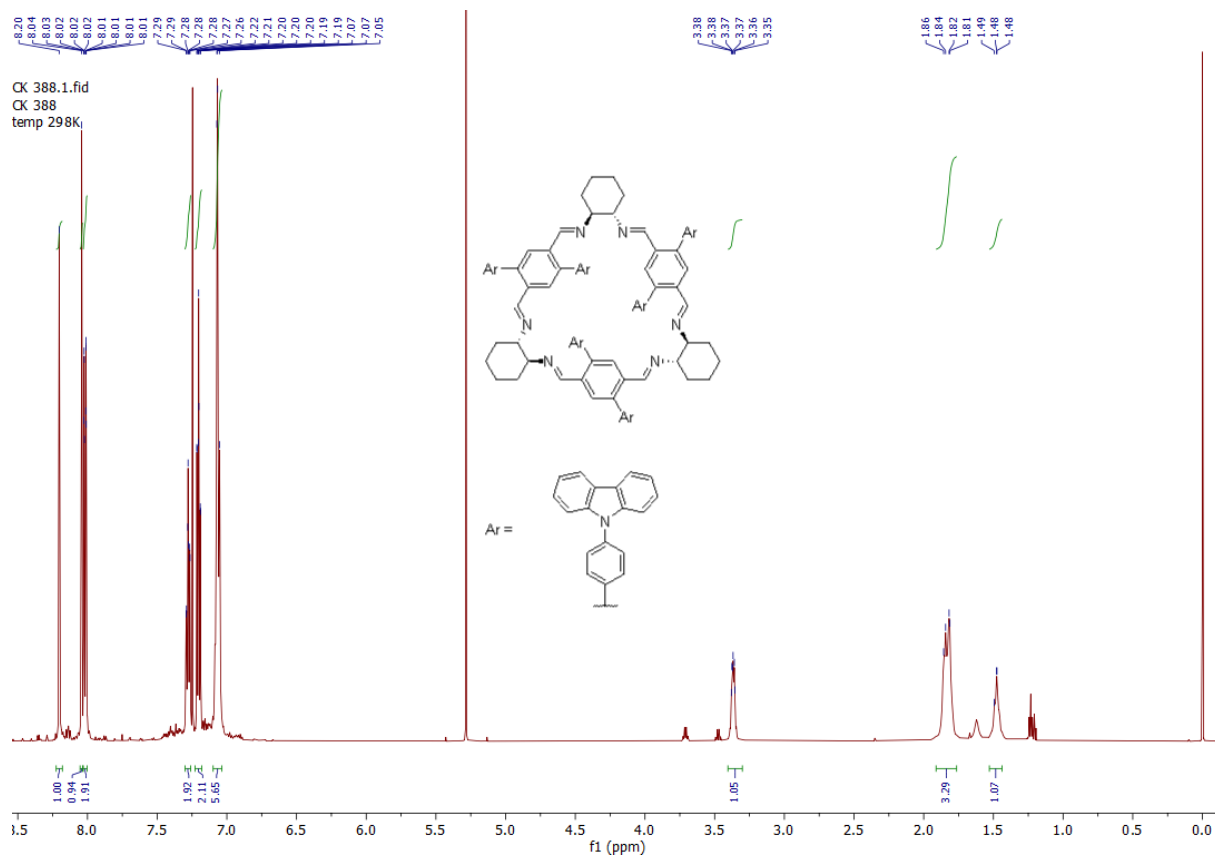
4,4''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]- 2',5'-dikarbaldehyd (0,87 mmol; 0,54 g) rozpuszczono w 30 ml chloroformu, dodano *S,S*-DACH (0,91 mmol; 0,104 g) rozpuszczony w 10 ml tego samego rozpuszczalnika. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez pięć dni. Po tym czasie kolbę ogrzano do temperatury 50 °C i mieszano przez dwa dni. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Po nieudanej próbie rozpuszczenia w toluenie na gorąco, do kolby dodano toluenu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 3 dni. Po ostudzeniu produkt przesączono przez watkę. Rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały bładopomarańczowe kryształy. Uzyskano 0,452 g czystego produktu. Wydajność 75%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.20 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.02 (d, $J = 7.8, 1.3, 0.7$ Hz, 2H), 7.28 (m, $J = 8.2, 6.9, 1.2$ Hz, 2H), 7.20 (m, $J = 7.9, 6.9, 0.9$ Hz, 2H), 7.08 – 7.03 (m, 6H), 3.40 – 3.32 (m, 1H), 1.90 – 1.75 (m, 3H), 1.53 – 1.43 (m, 1H).

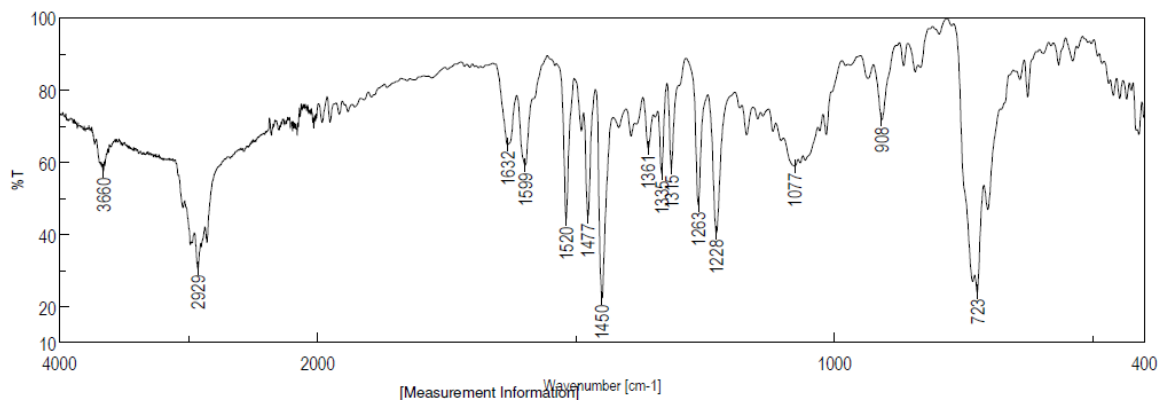
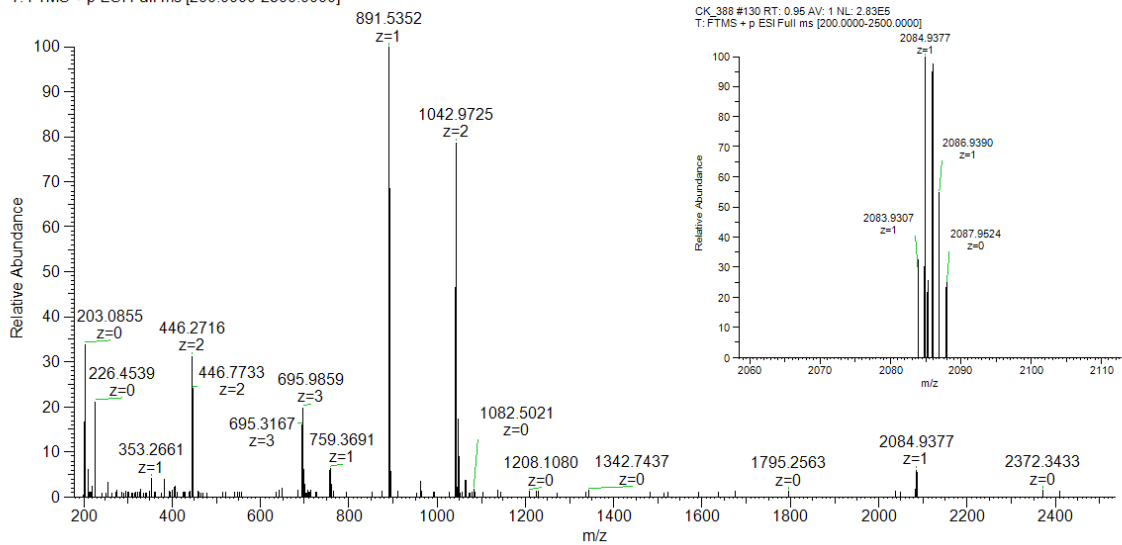
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.67, 141.22, 140.34, 137.32, 136.86, 135.42, 130.61, 128.69, 126.31, 125.95, 123.36, 120.26, 120.03, 109.51, 74.37, 32.46, 24.29.

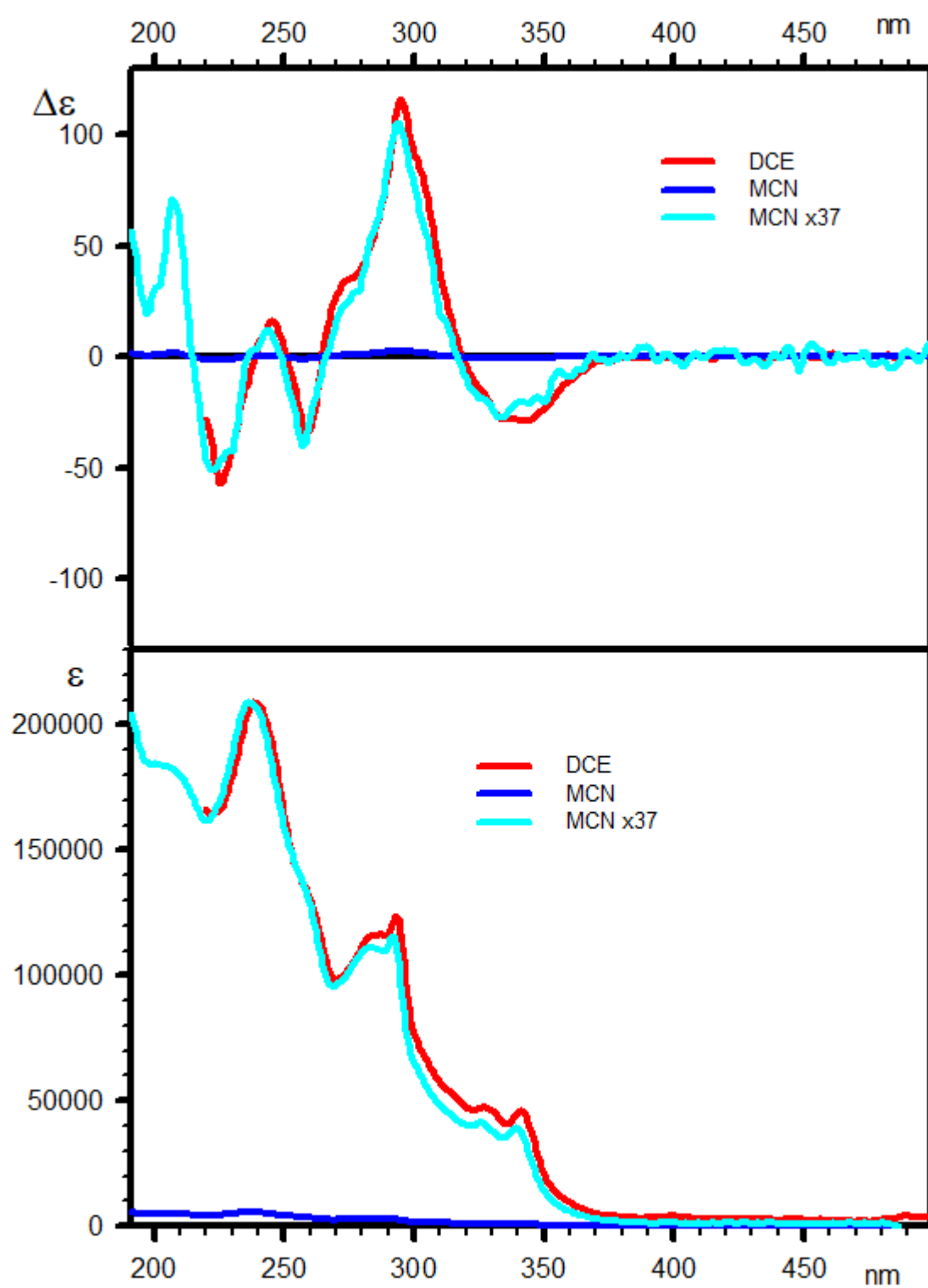
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_{12}$ 2083.9362; znaleziono 2083.9307.

IR (ATR, cm^{-1}): 2929, 1632, 1599, 1520, 1477, 1450, 1335, 1315, 1263, 1228, 1077, 908, 723.

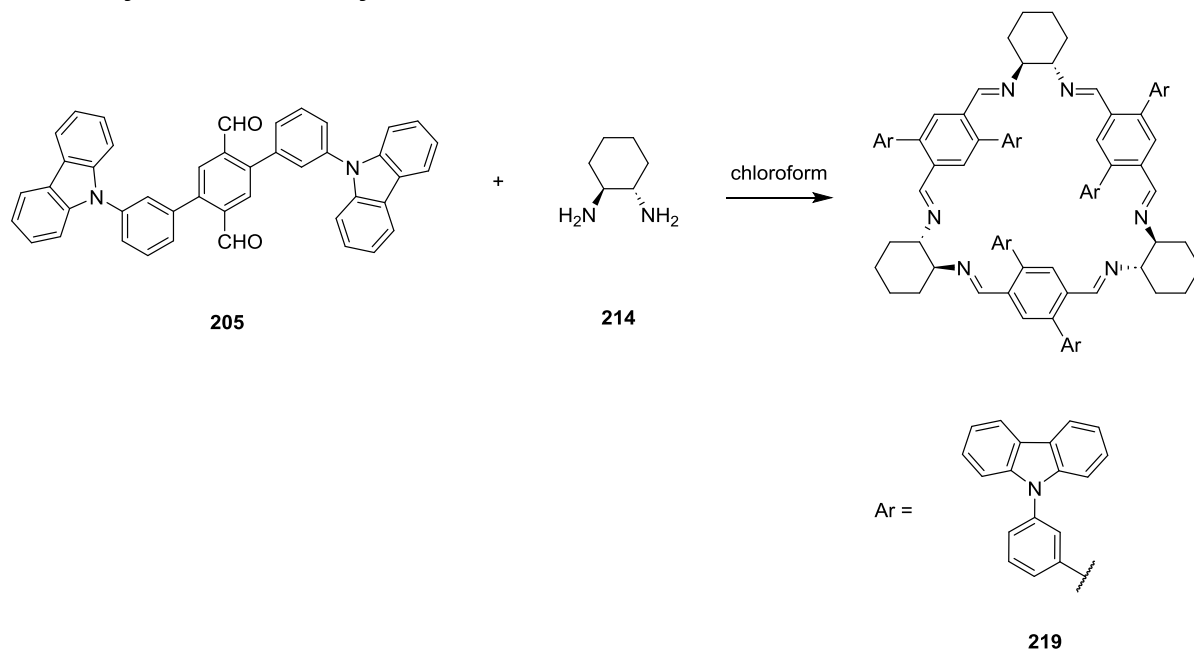


CK_388 #130 RT: 0.95 AV: 1 NL: 4.69E6
T: FTMS + p ESI Full ms [200.0000-2500.0000]





15.17. Synteza makrocykla 219



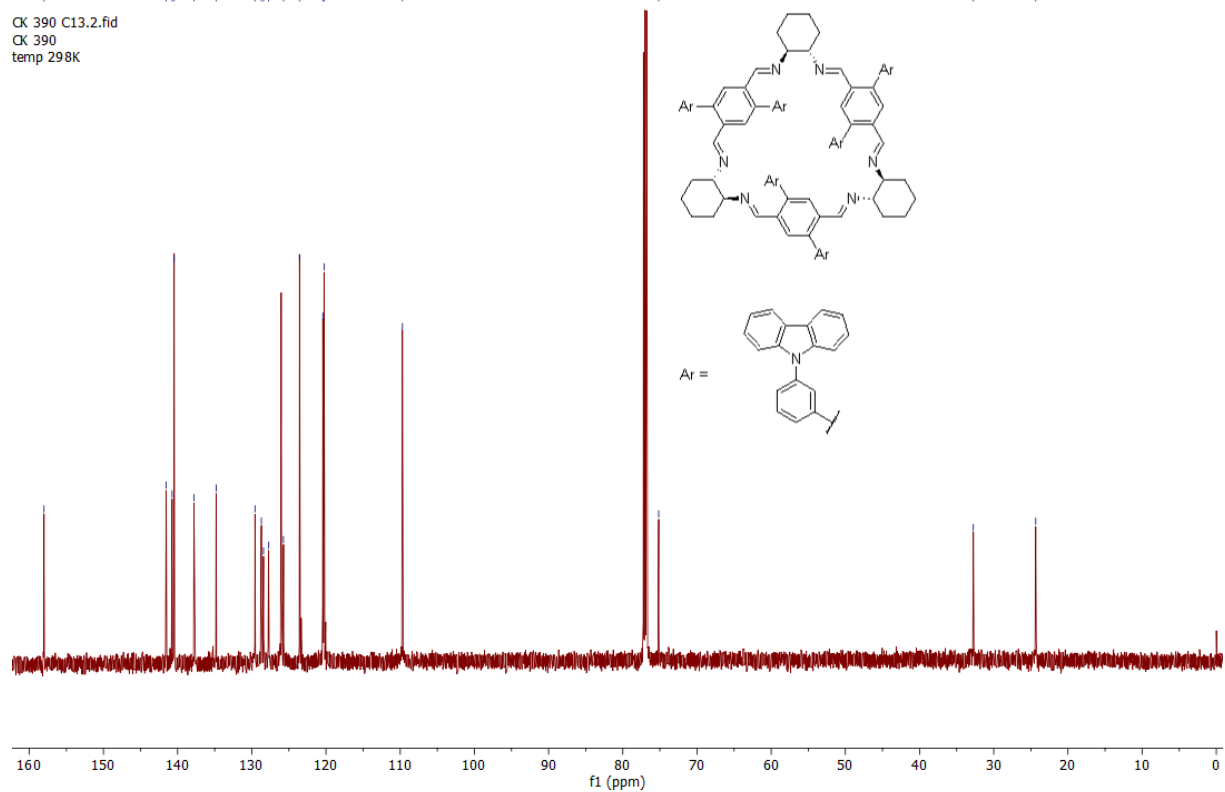
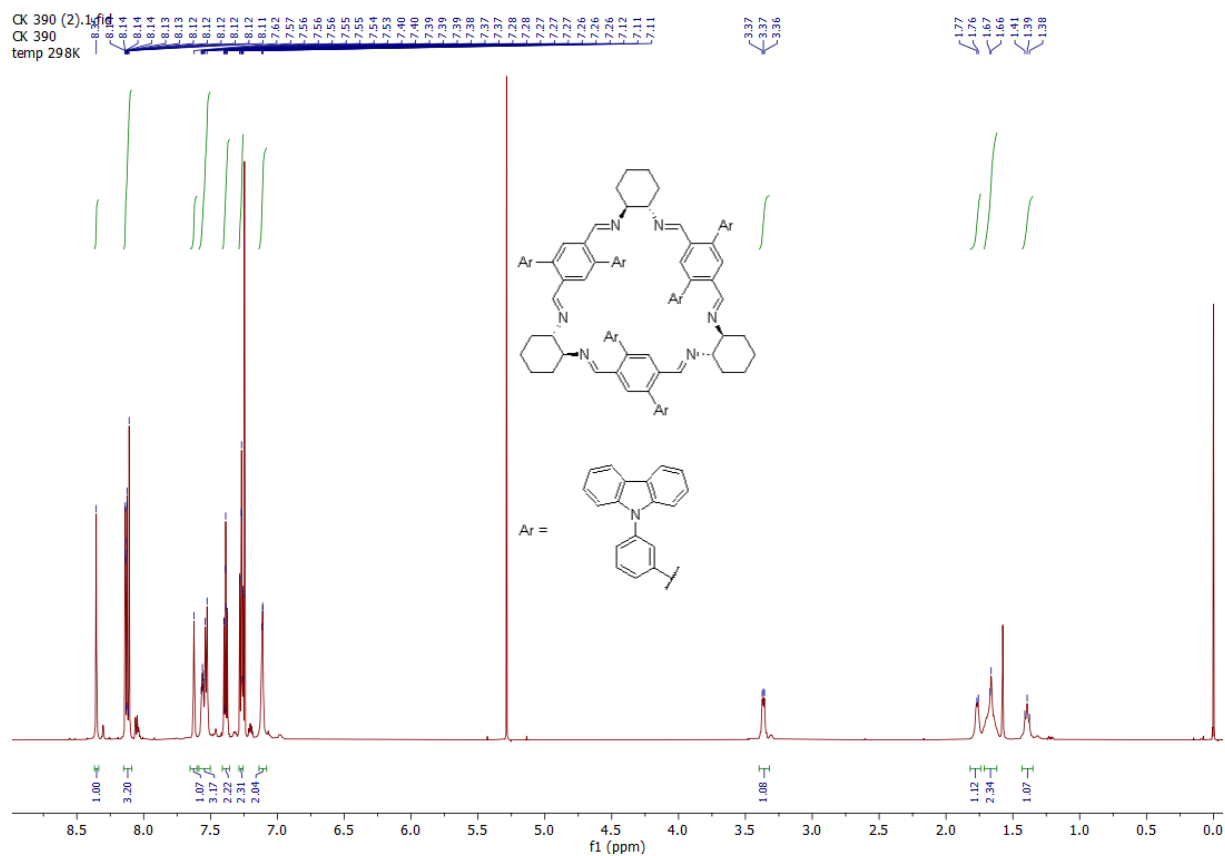
3,3''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,077 g; 0,13 mmol) i *S,S*-DACH (0,014 g; 0,12 mmol) rozpuszczono w 20 ml chloroformu. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez trzy dni. Po tym czasie rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstało białe ciało stałe. Uzyskano 0,068 g czystego produktu. Wydajność 76%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.35 (s, 1H), 8.15 – 8.10 (m, 3H), 7.62 (s, 1H), 7.58 – 7.51 (m, 3H), 7.39 (m, $J = 8.3, 7.1, 1.2$ Hz, 2H), 7.27 (m, $J = 7.9, 7.1, 0.9$ Hz, 2H), 7.13 – 7.10 (m, 2H), 3.39 – 3.34 (m, 1H), 1.76 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 1.73 – 1.64 (m, 2H), 1.40 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H).

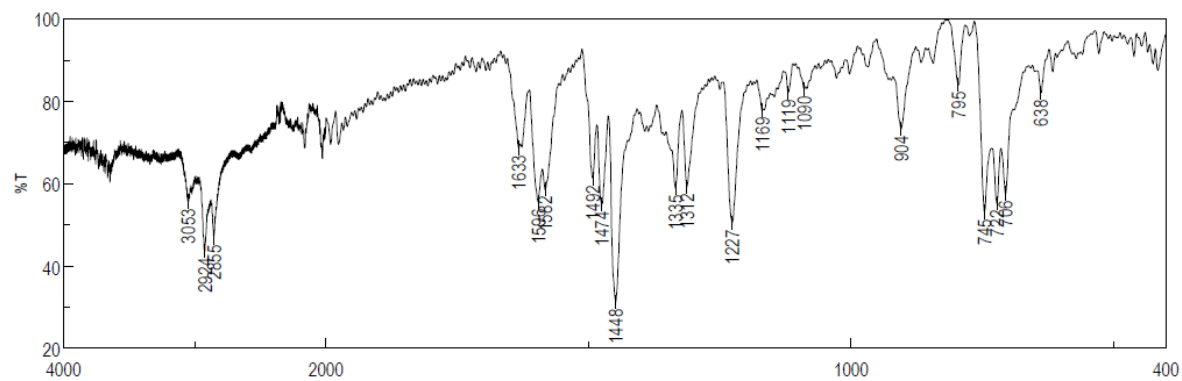
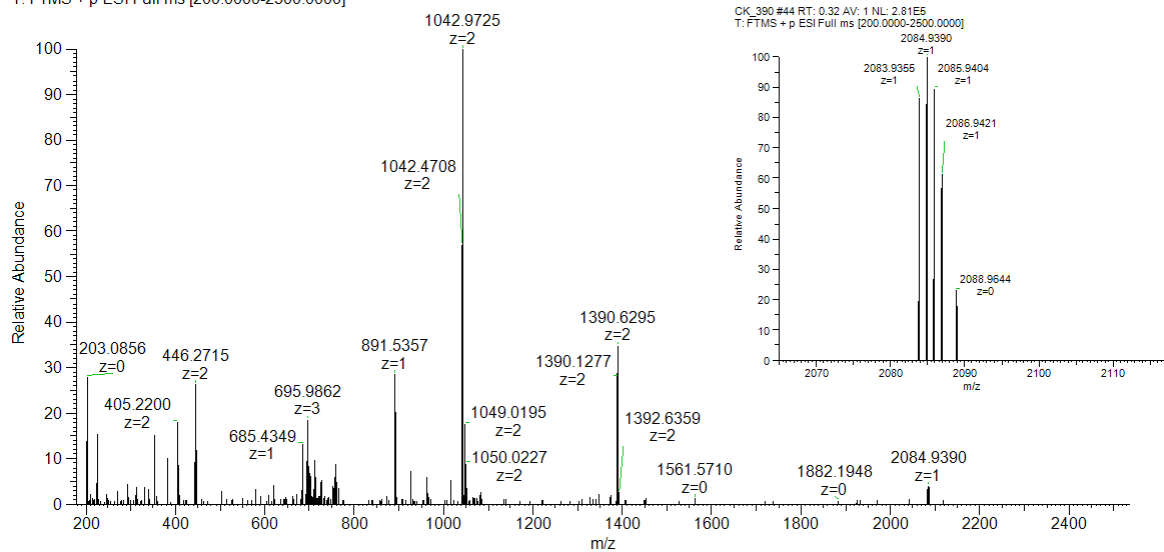
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.01, 141.54, 140.75, 140.47, 137.80, 134.81, 129.57, 128.71, 128.42, 127.75, 125.73, 123.57, 120.43, 120.26, 109.70, 75.16, 32.75, 24.34.

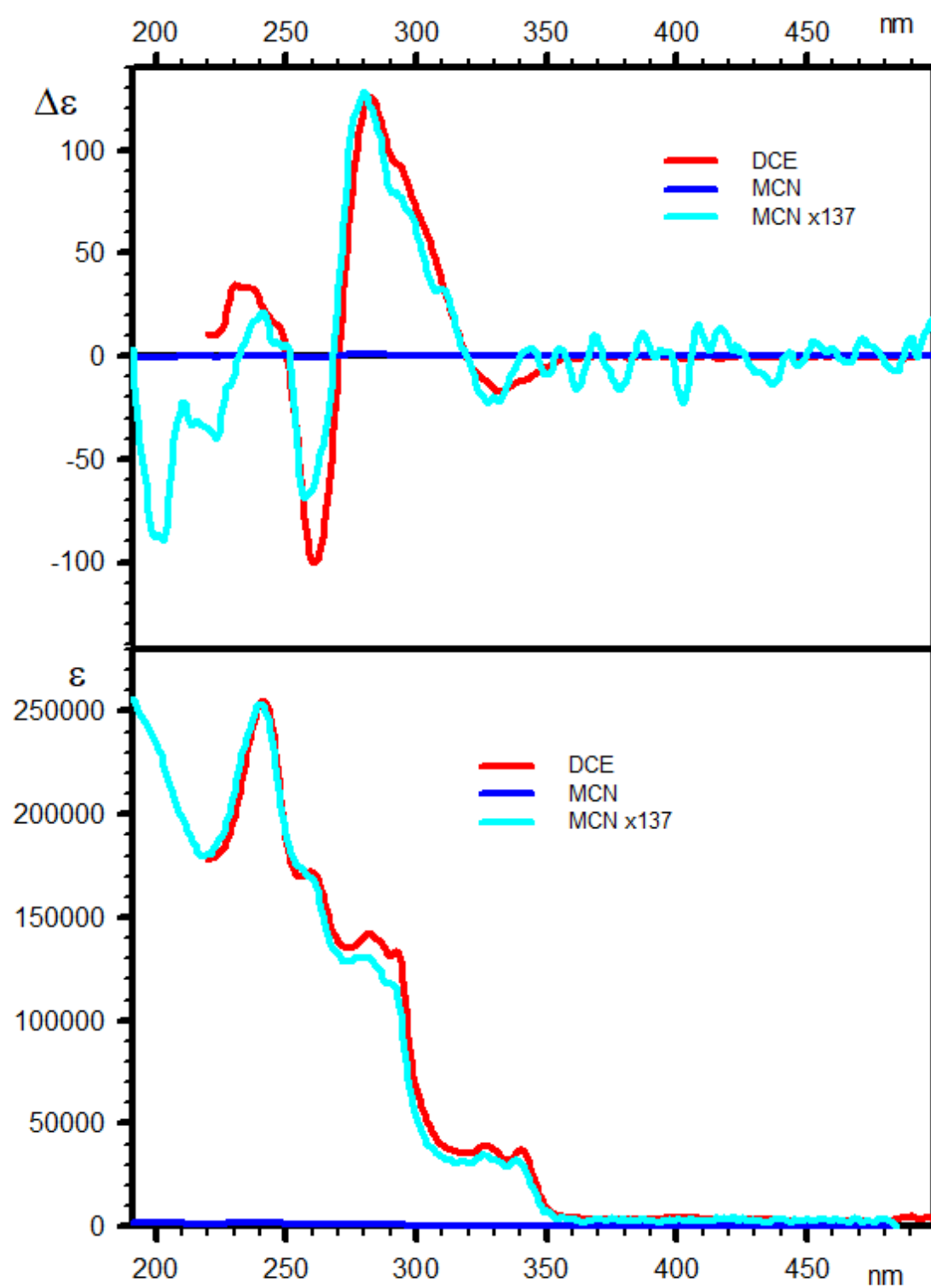
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_{12}$ 2083.9362; znaleziono 2083.9355.

IR (ATR, cm^{-1}): 2924, 2855, 1633, 1596, 1582, 1474, 1448, 1335, 1312, 1227, 904, 745, 722, 706.



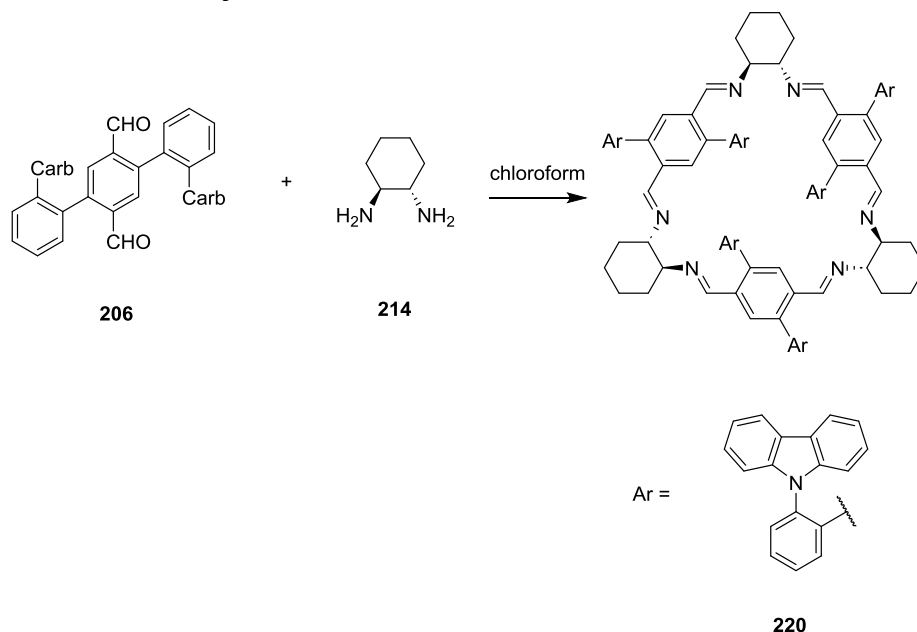
CK_390 #44 RT: 0.32 AV: 1 NL: 7.34E6
T: FTMS + p ESI Full ms [200.0000-2500.0000]





Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.18. Synteza makrocykla 220



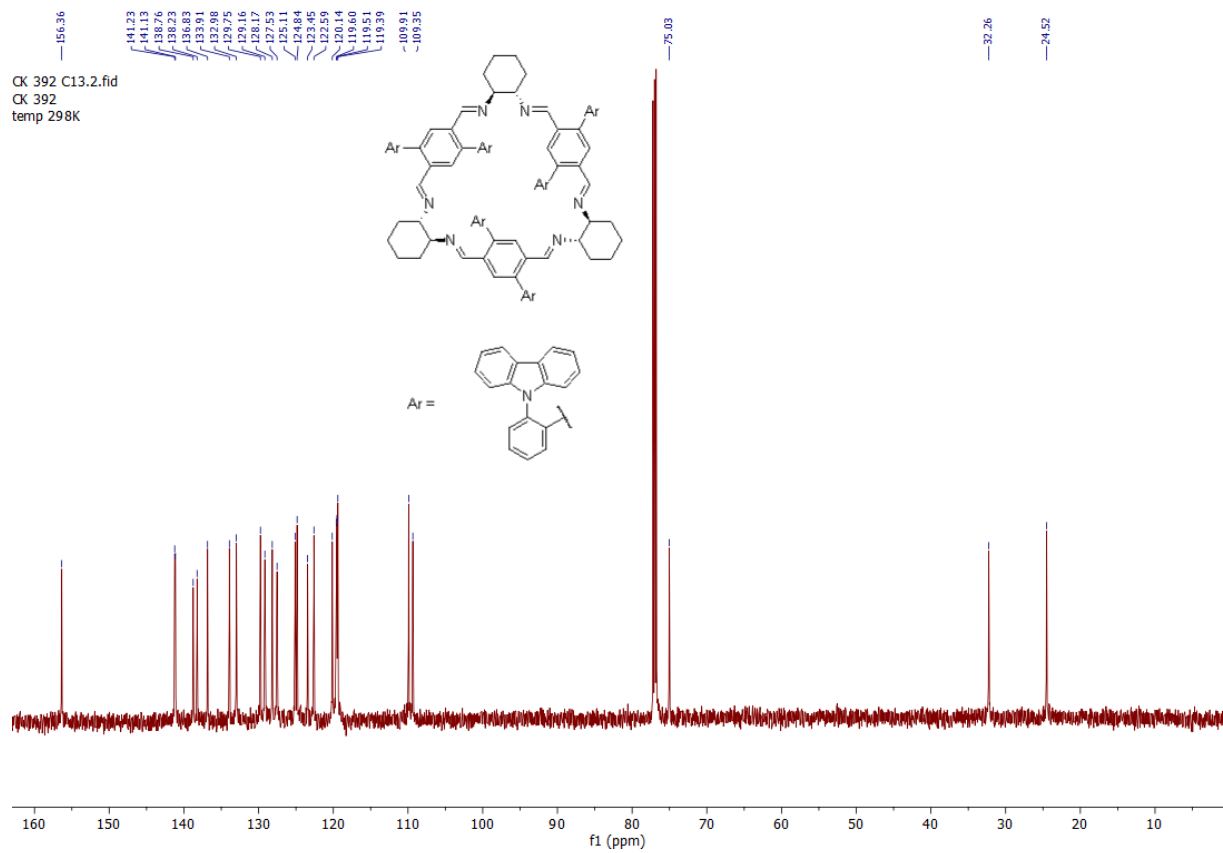
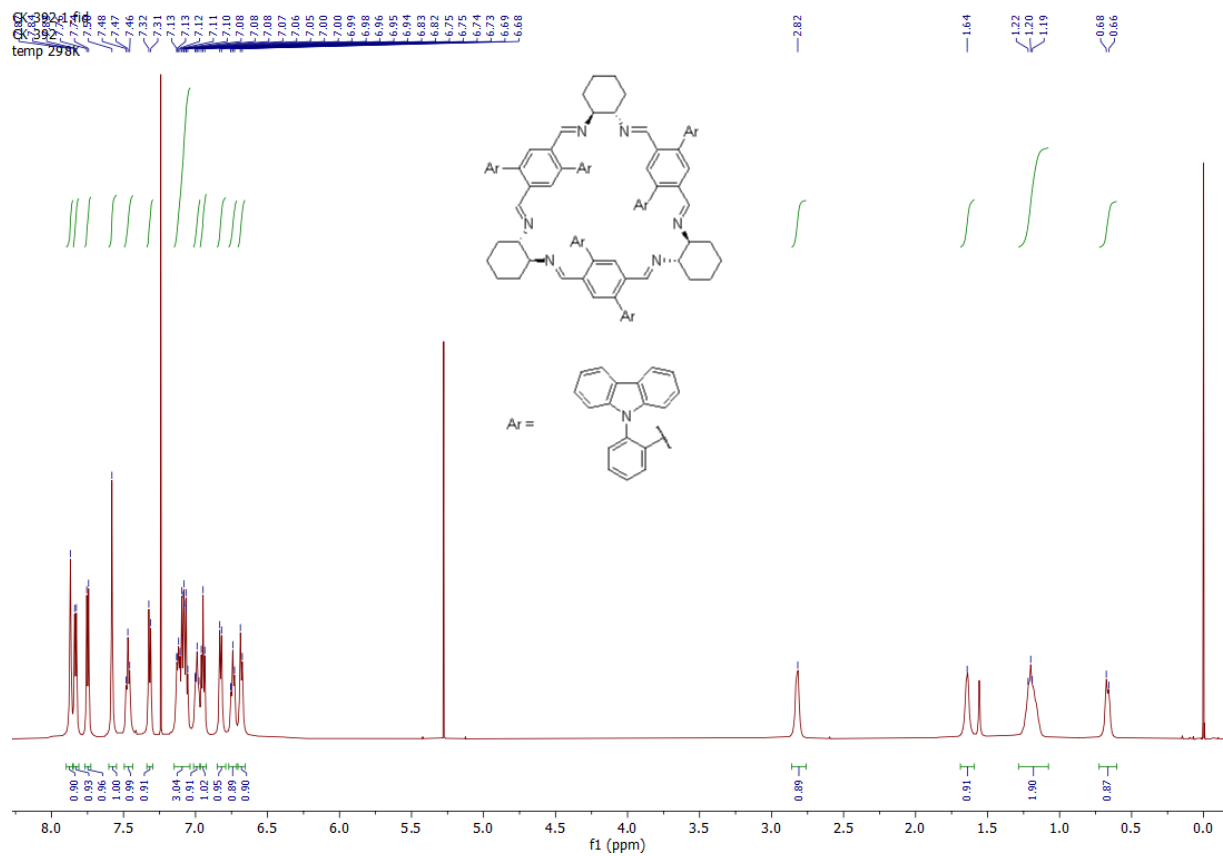
2,2''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,74 mmol; 0,458 g) rozpuszczono w 30 ml chloroformu, dodano *S,S*-DACH (0,8 mmol; 0,092 g) rozpuszczony w 10 ml tego samego rozpuszczalnika. Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez cztery dni. Następnie kolbę ogrzano do 50 °C i mieszano do dnia następnego. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,323 g czystego produktu. Wydajność 62%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.87 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.47 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.14 – 7.04 (m, 3H), 7.00 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.95 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.74 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 2.82 (s, 1H), 1.64 (s, 1H), 1.20 (d, $J = 17.5$ Hz, 2H), 0.67 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H).

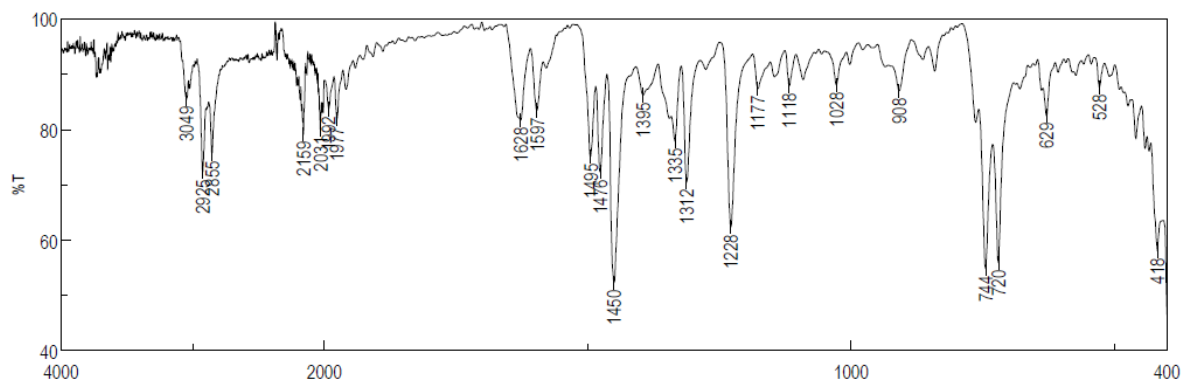
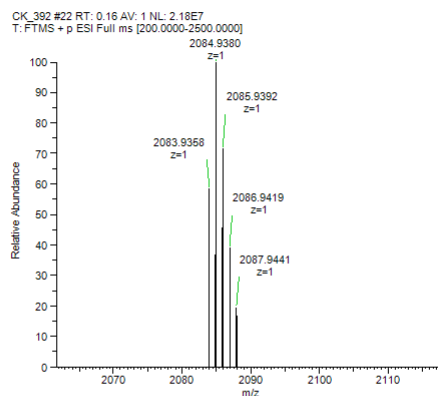
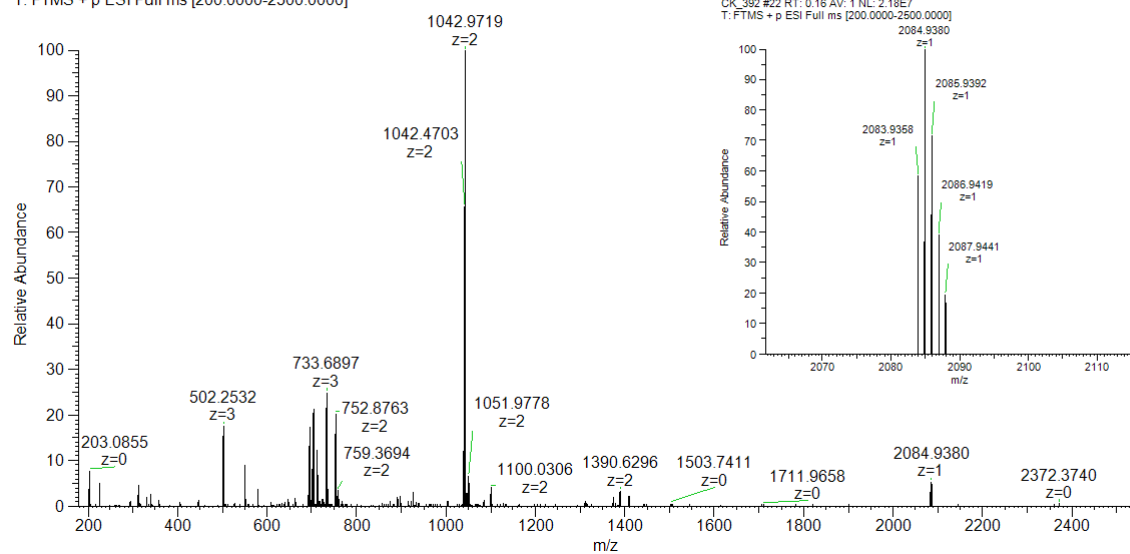
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 156.36, 141.23, 141.13, 138.76, 138.23, 136.83, 133.91, 132.98, 129.75, 129.16, 128.17, 127.53, 125.11, 124.84, 123.45, 122.59, 120.14, 119.60, 119.51, 119.39, 109.91, 109.35, 75.03, 32.26, 24.52.

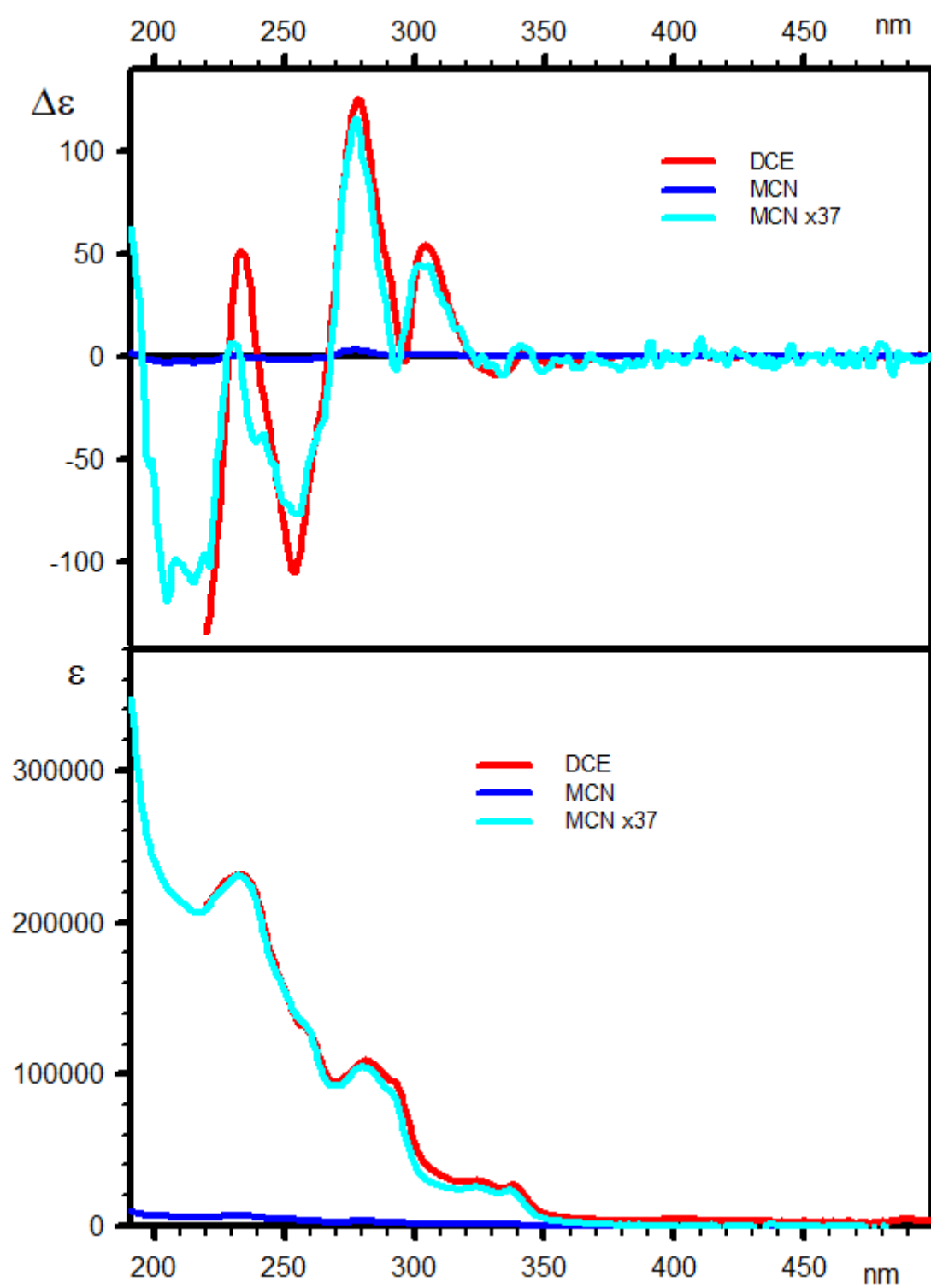
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{150}\text{H}_{114}\text{N}_{12}$ 2083.9362; znaleziono 2083.9358.

IR (ATR, cm^{-1}): 3049, 2925, 2855, 2159, 2031, 1977, 1628, 1597, 1495, 1476, 1450, 1335, 1312, 1228, 1177, 1118, 1028, 908, 744, 720.

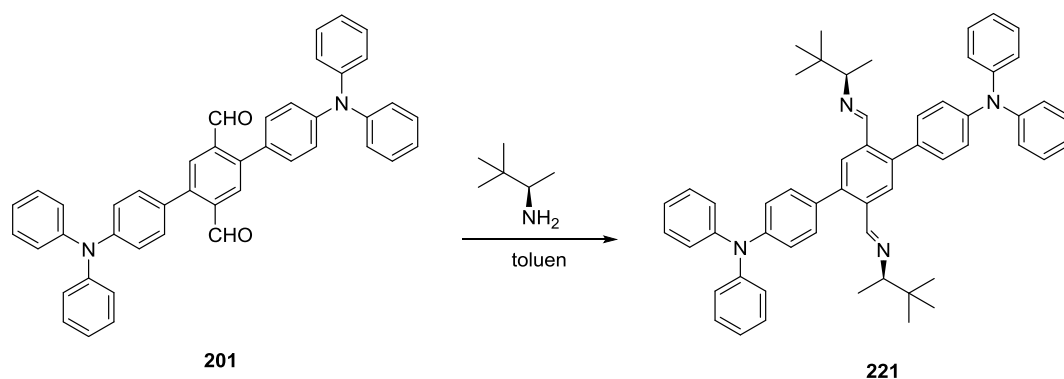


CK_392 #22 RT: 0.16 AV: 1 NL: 4.10E8
T: FTMS + p ESI Full ms [200.0000-2500.0000]





15.19. Synteza diiminy 221



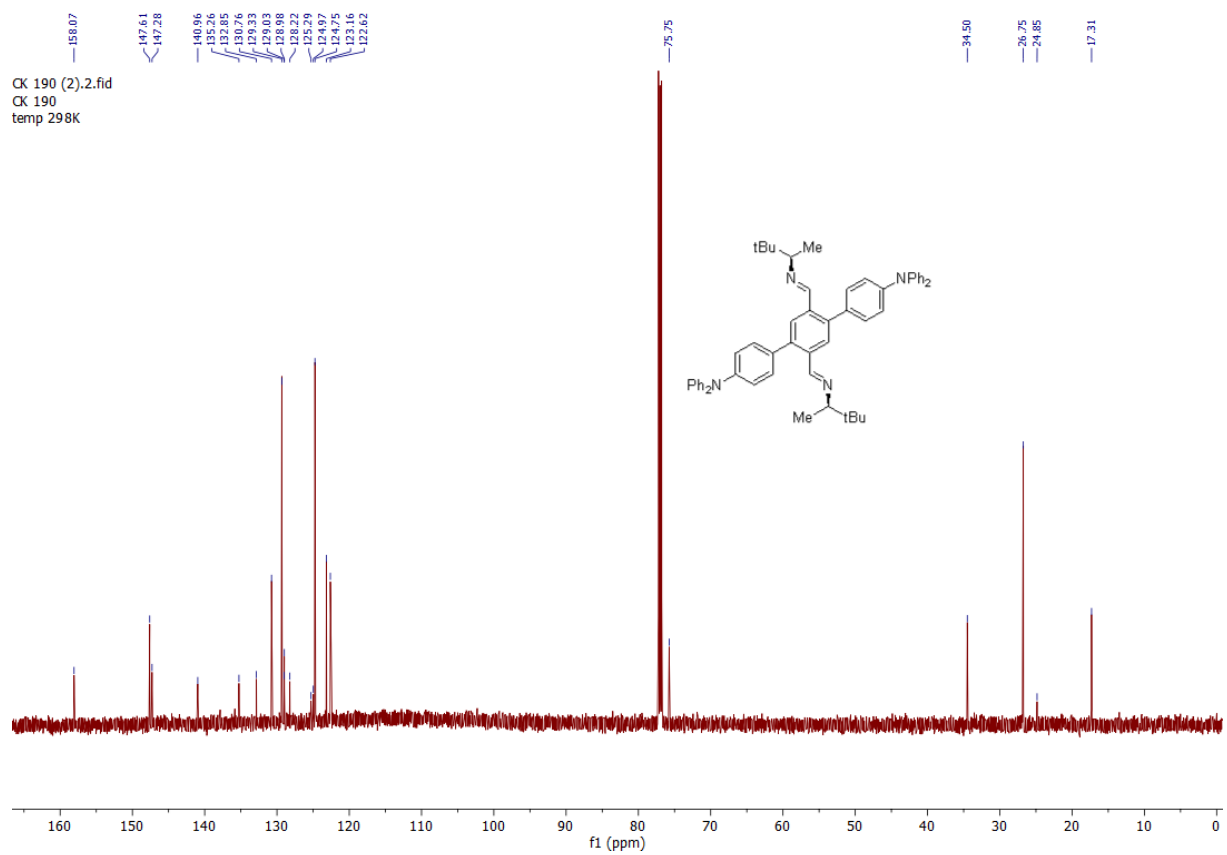
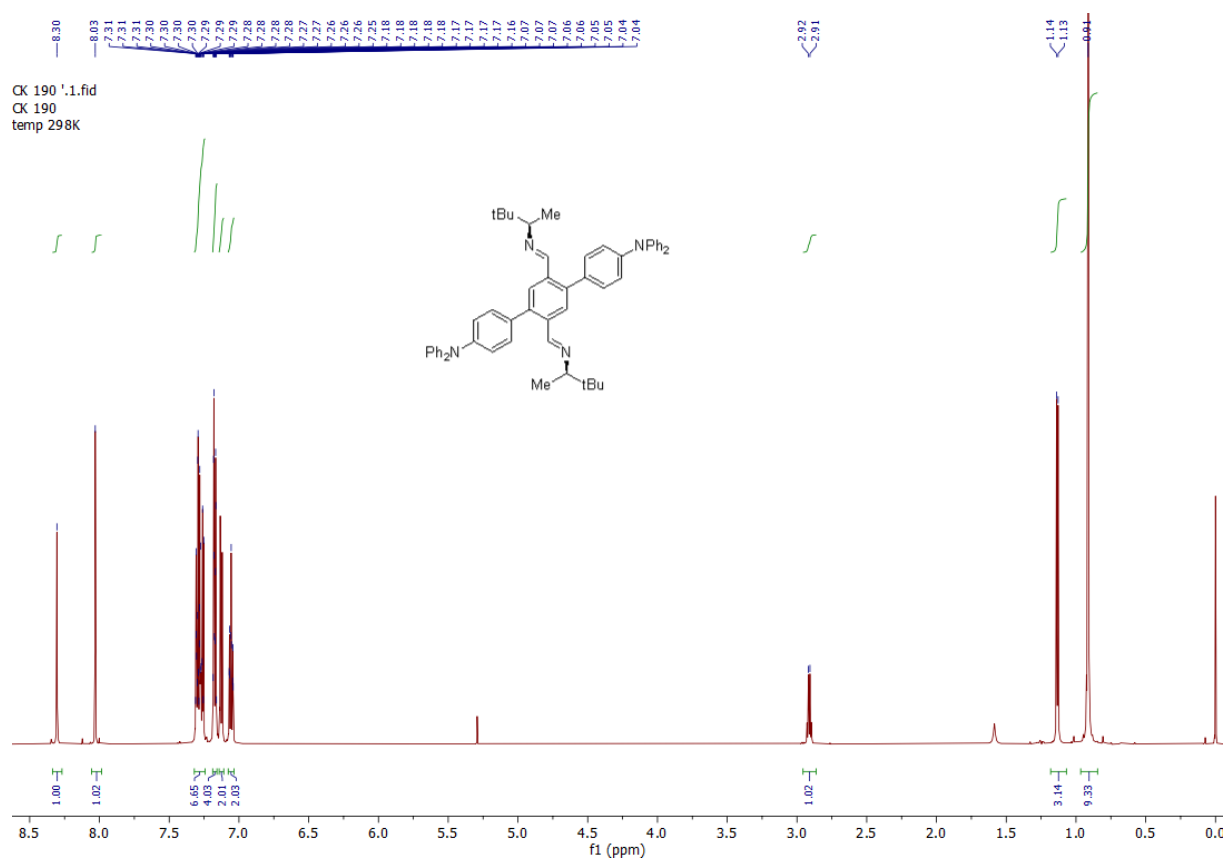
4,4''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]- 2',5'-dikarbaldehyd (0,12 mmol; 0,076 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminę (0,256 mmol; 32 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produktu krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały jasnozielone kryształy. Uzyskano 0,019 g czystego produktu. Wydajność 19%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.31 – 7.25 (m, 6H), 7.19 – 7.16 (m, 4H), 7.14 – 7.11 (m, 2H), 7.06 (m, J = 7.3, 1.2 Hz, 2H), 2.91 (q, J = 6.5 Hz, 1H), 1.13 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 0.91 (s, 10H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.06, 147.59, 147.27, 140.94, 135.24, 132.83, 130.74, 129.32, 129.01, 128.97, 128.20, 125.28, 124.96, 124.73, 123.15, 122.60, 75.74, 34.50, 26.75, 24.84, 17.30.

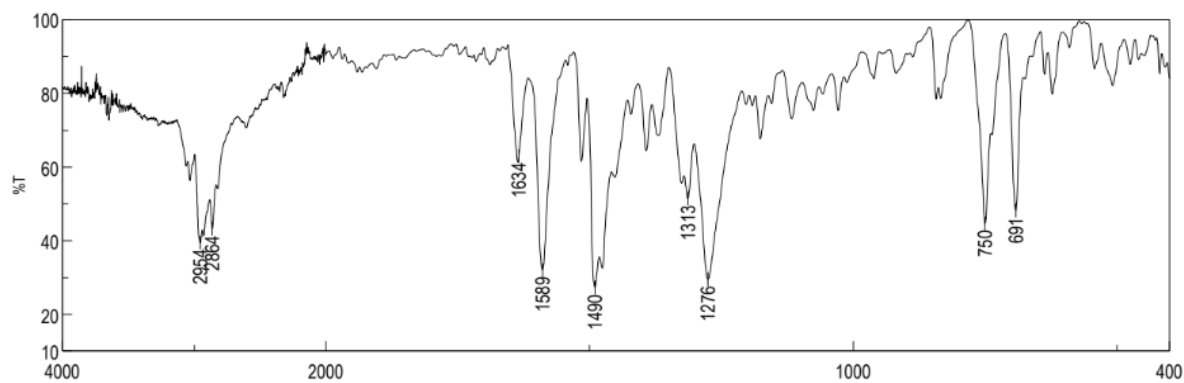
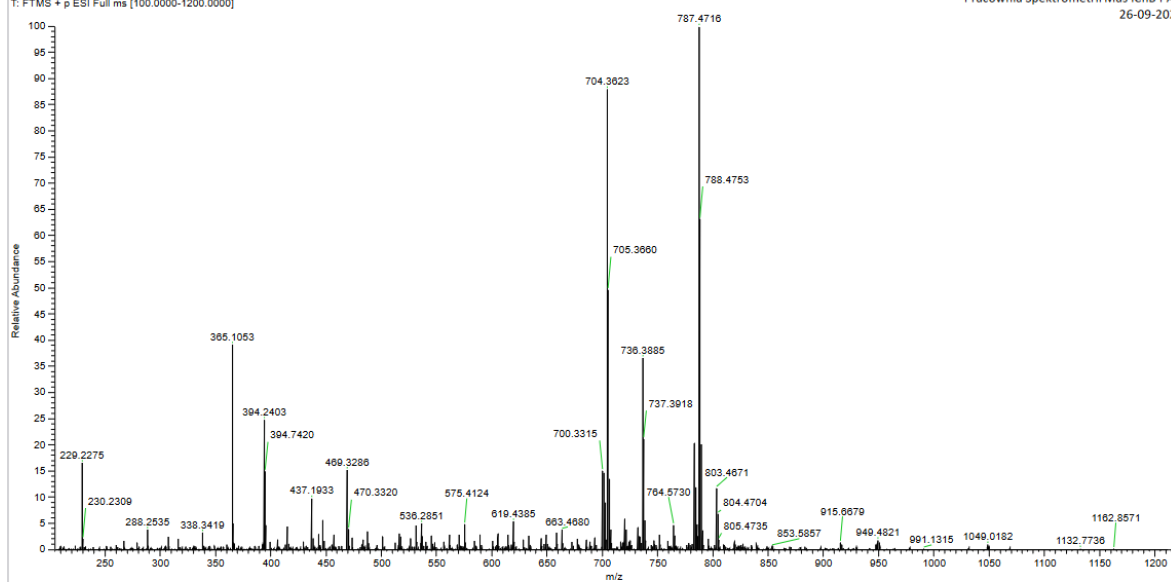
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_4$, 787.4734; znaleziono 787.4716.

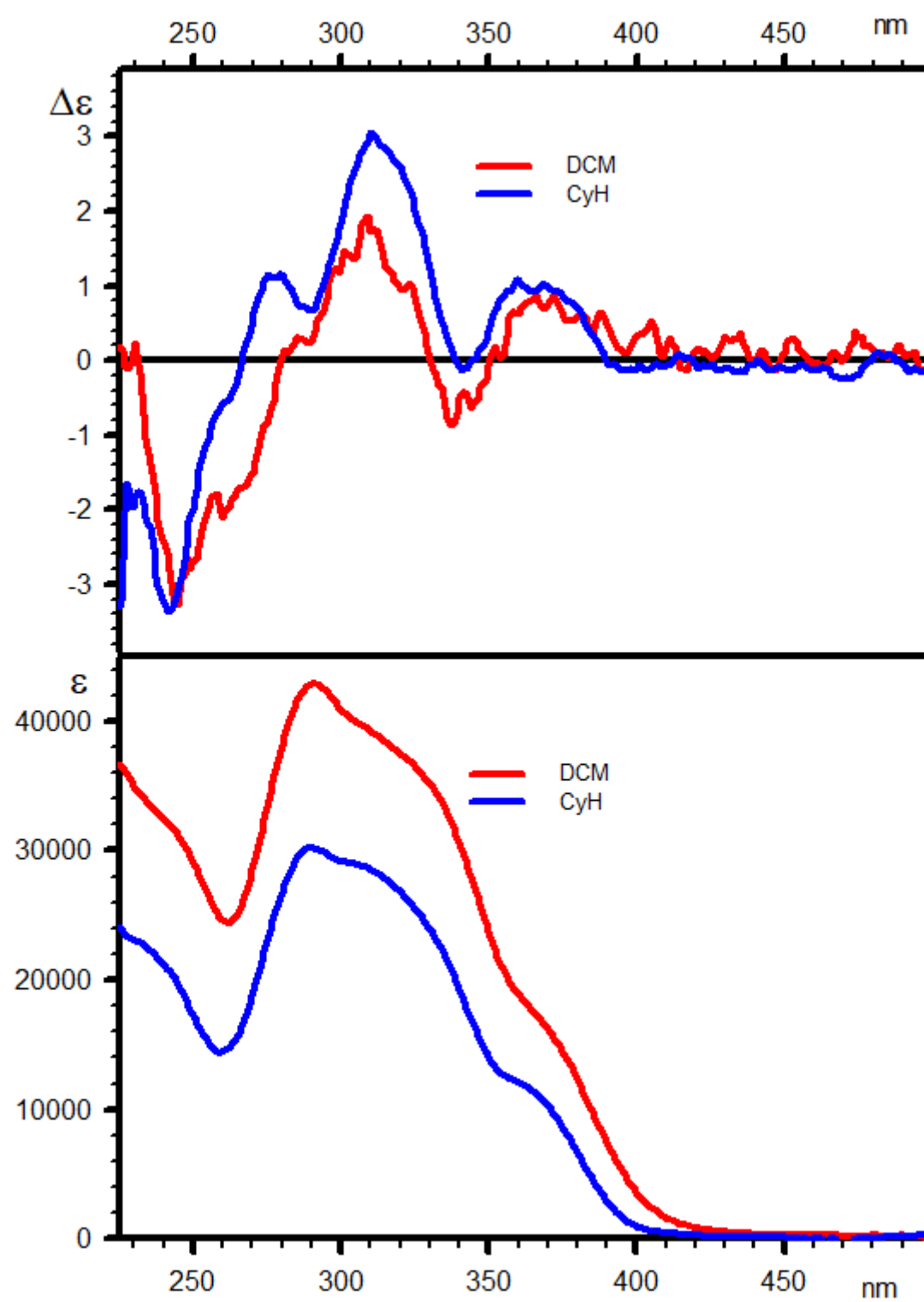
IR (ATR, cm^{-1}): 2954, 2864, 1634, 1589, 1490, 1313, 1276, 750, 691.



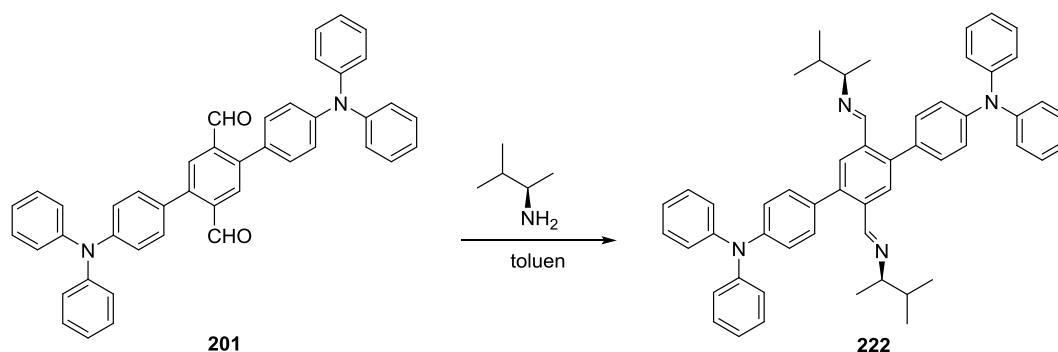
CK_190 #15 RT: 0.04 AV: 1 NL: 4.31E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.20. Synteza diiminy 222



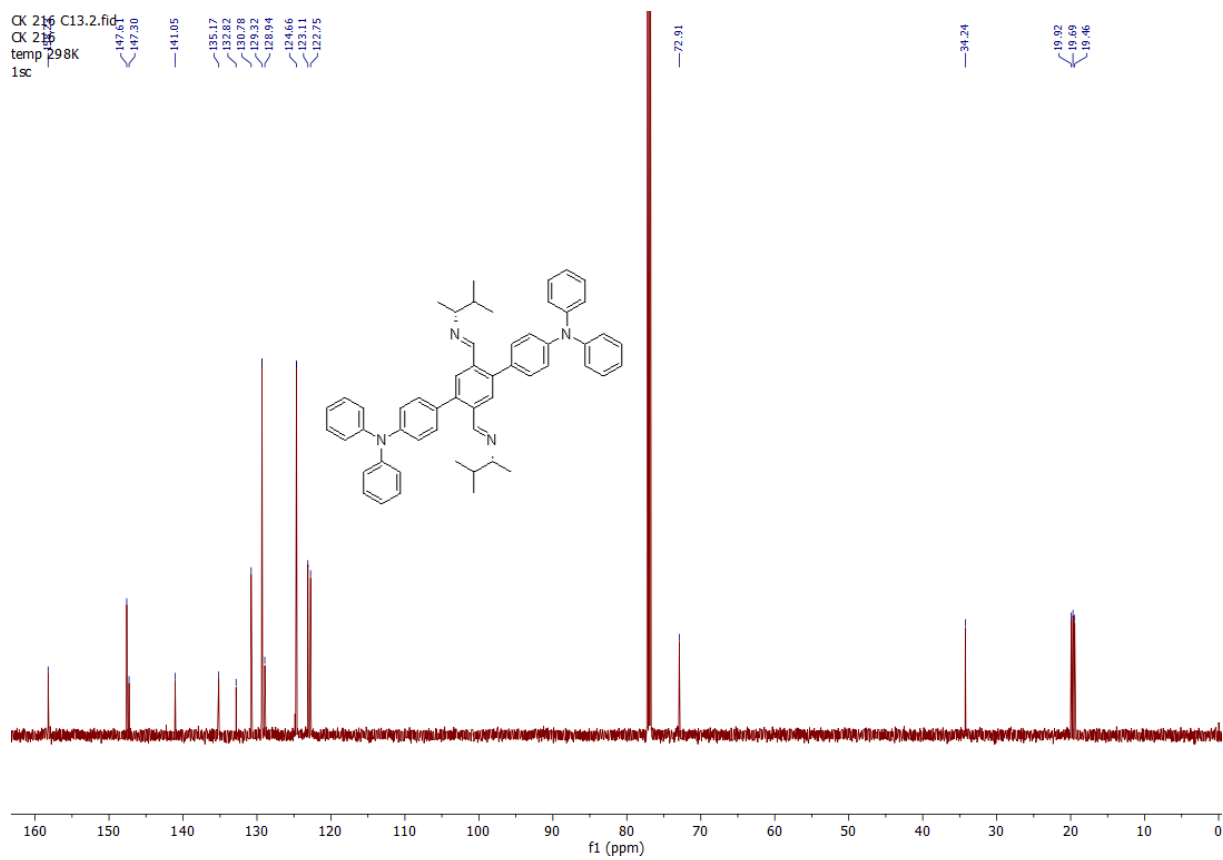
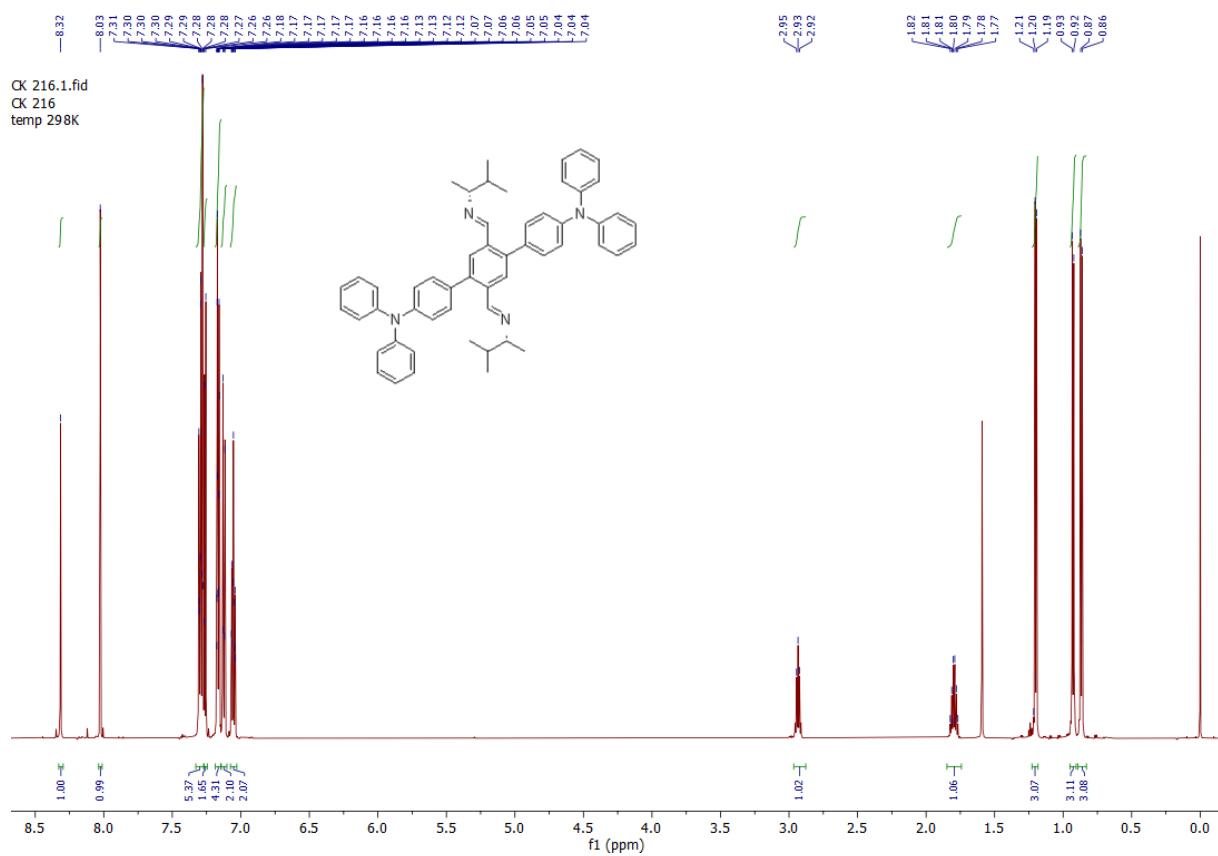
4,4''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]- 2',5'-dikarbaldehyd (0,22 mmol; 0,135 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutan (0,45 mmol; 52,5 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bładozielone kryształy. Uzyskano 0,067 g czystego produktu. Wydajność 41%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.32 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.31 – 7.27 (m, 5H), 7.27 (m, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.18 – 7.15 (m, 4H), 7.14 – 7.11 (m, 2H), 7.07 – 7.03 (m, 2H), 2.97 – 2.90 (p, 1H), 1.84 – 1.76 (m, 1H), 1.20 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 0.93 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.87 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.23, 147.61, 147.30, 141.05, 135.17, 132.82, 130.78, 129.32, 128.94, 124.66, 123.11, 122.75, 72.91, 34.24, 19.92, 19.69, 19.46.

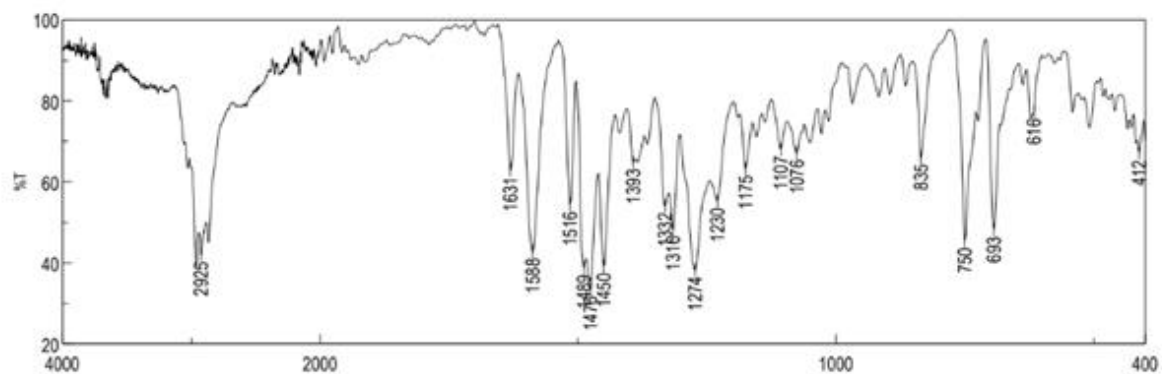
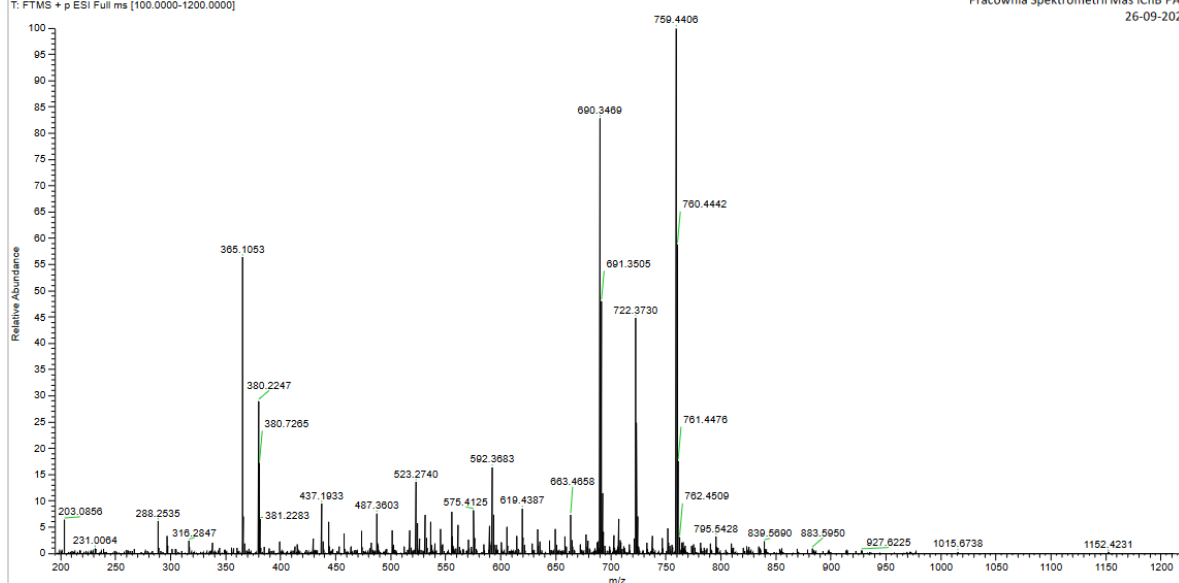
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_4$ 759.4421; znaleziono 759.4406.

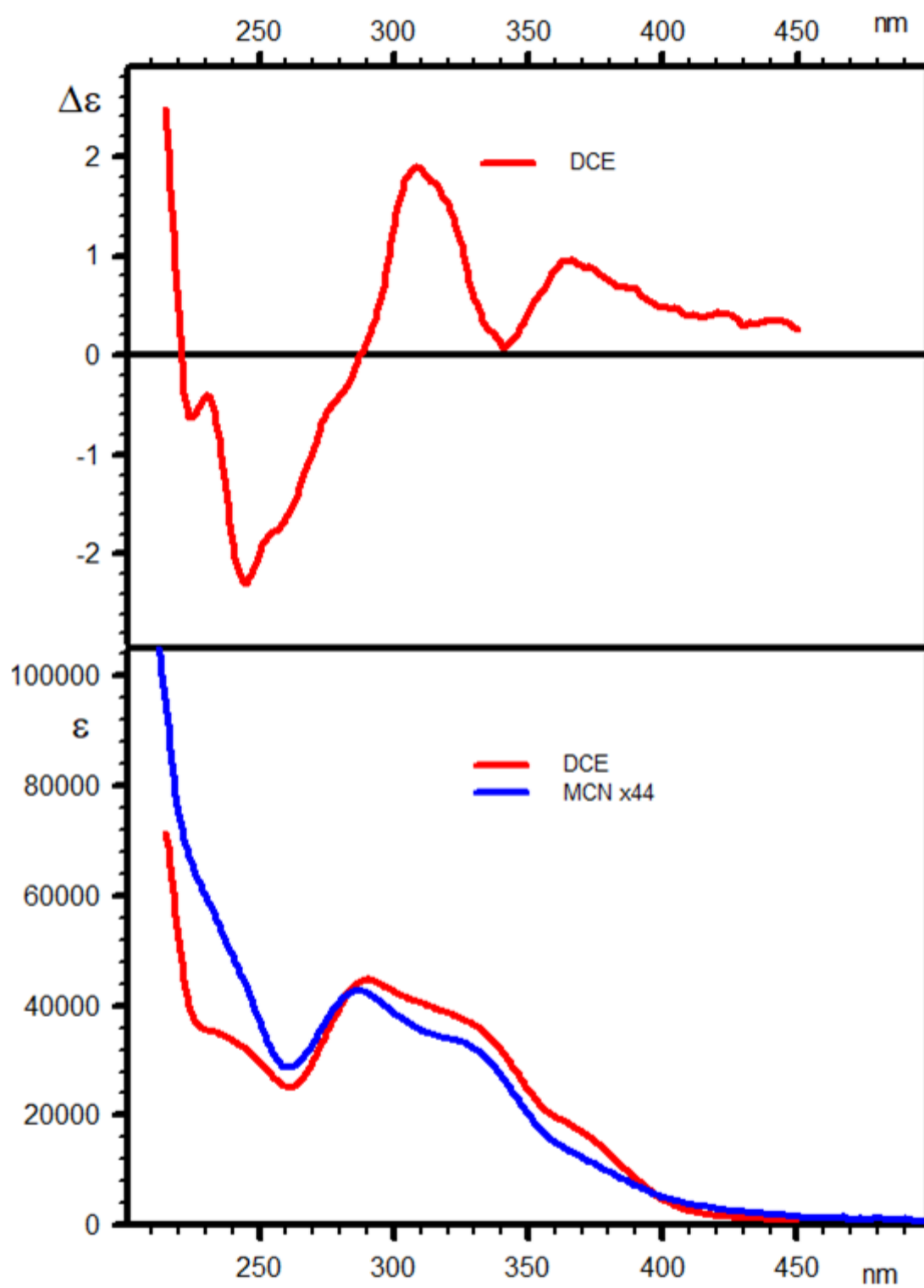
IR (ATR, cm^{-1}): 2925, 1631, 1588, 1516, 1489, 1475, 1450, 1393, 1332, 1316, 1274, 1230, 1175, 1107, 1076, 835, 750, 693.



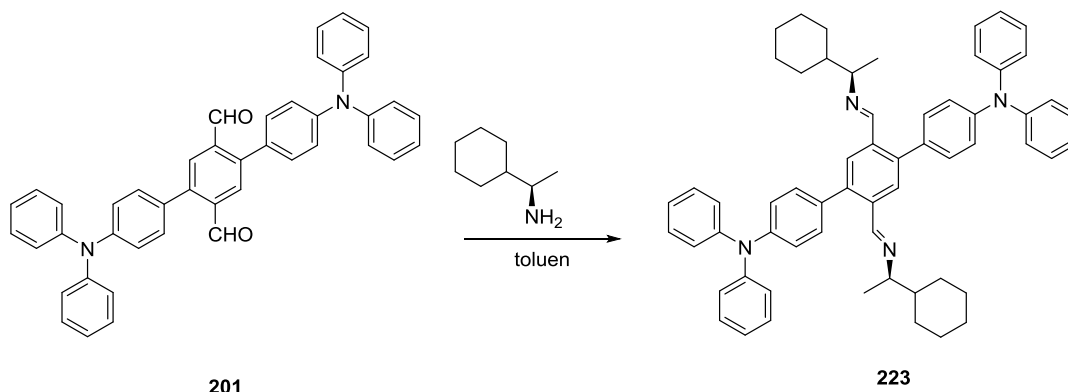
CK_216 #20 RT: 0.04 AV: 1 NL: 3.61E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.21. Synteza diiminy 223



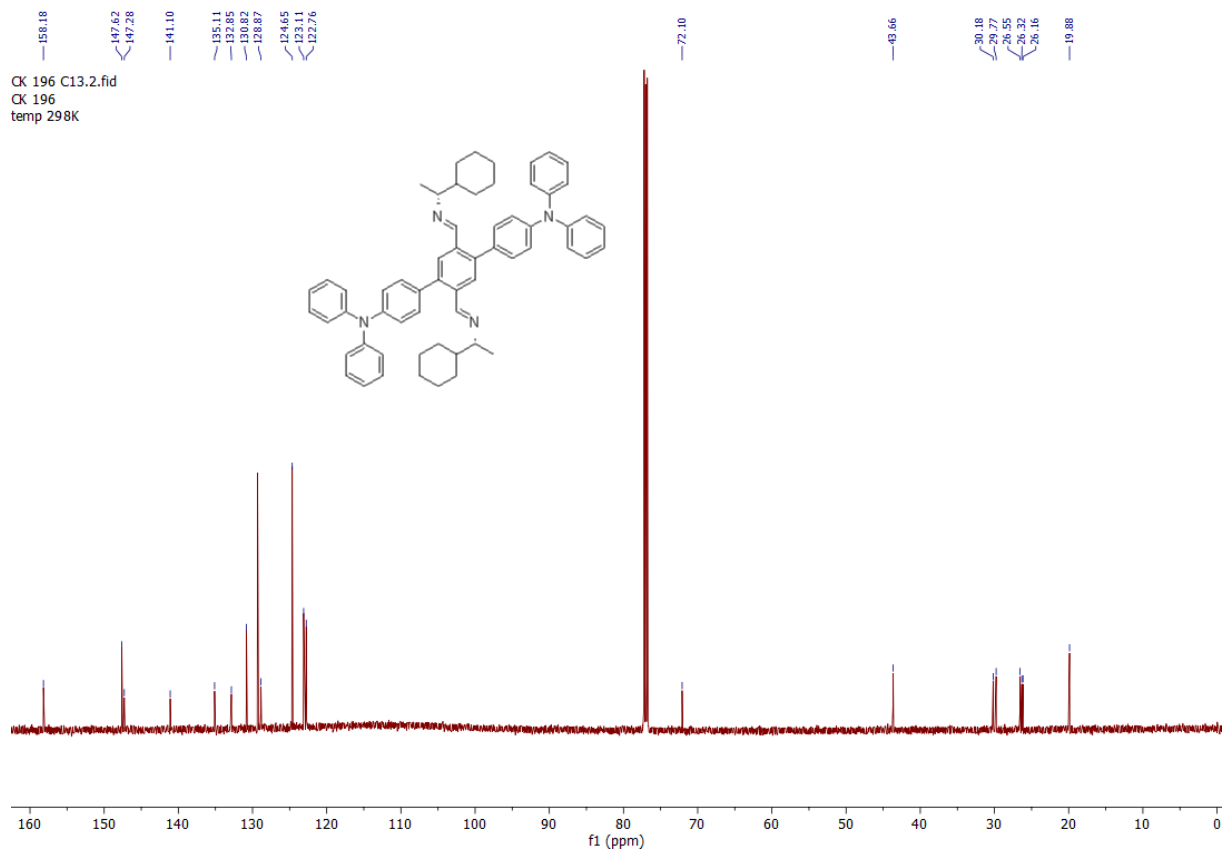
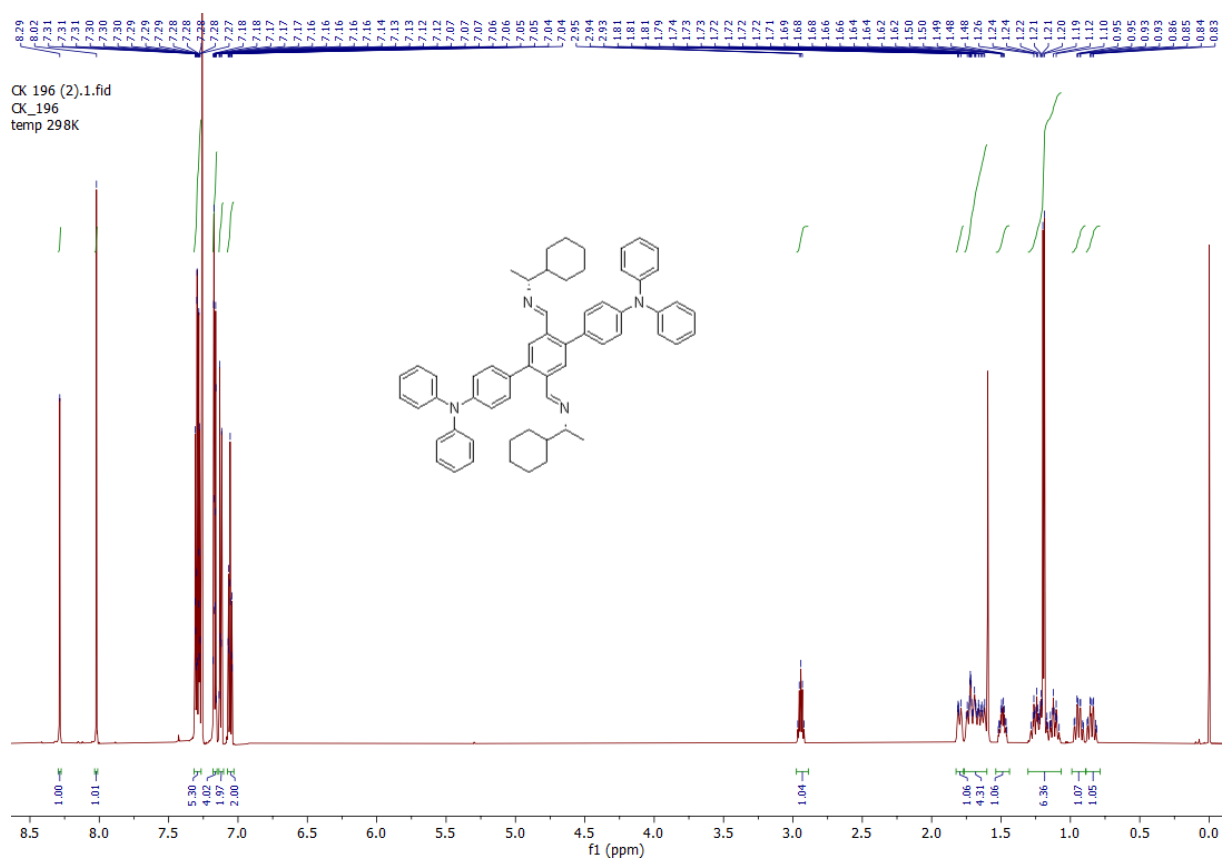
4,4''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]- 2',5'-dikarbaldehyd (0,31 mmol; 0,19 g) rozpuszczono w toluenie i dodano R-(-)-1-cycloheksyloetyloaminę (0,65 mmol; 96,6 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały jasnożółte kryształy. Uzyskano 0,049 g czystego produktu. Wydajność 18%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.28 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.32 – 7.26 (m, 6H), 7.19 – 7.15 (m, 4H), 7.14 – 7.11 (m, 2H), 7.08 – 7.04 (m, 2H), 2.94 (p, J = 6.5 Hz, 1H), 1.83 – 1.77 (m, 1H), 1.75 – 1.61 (m, 4H), 1.49 (m, J = 11.2, 7.0, 3.3 Hz, 1H), 1.29 – 1.08 (m, 6H), 0.94 (qd, J = 12.5, 3.6 Hz, 1H), 0.87 – 0.81 (m, 1H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.18, 147.62, 147.28, 141.10, 135.11, 132.85, 130.82, 128.87, 124.65, 123.11, 122.76, 72.10, 43.66, 30.18, 29.77, 26.55, 26.32, 26.16, 19.88.

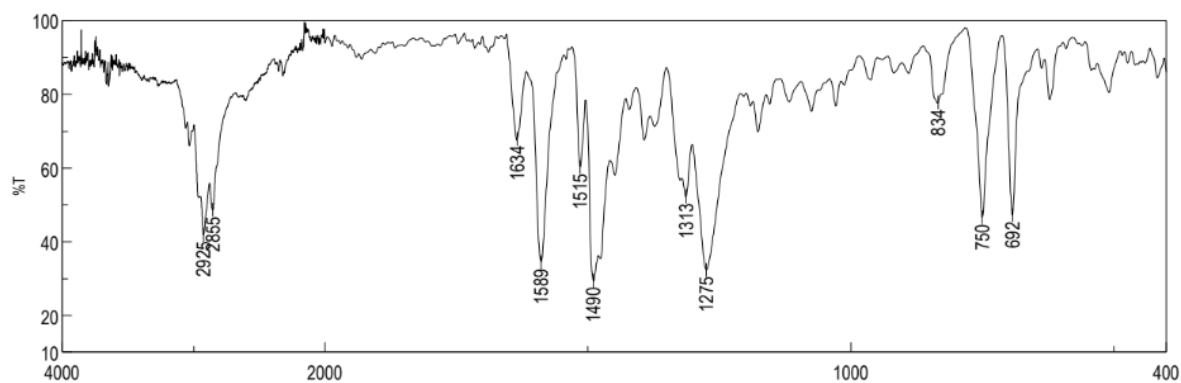
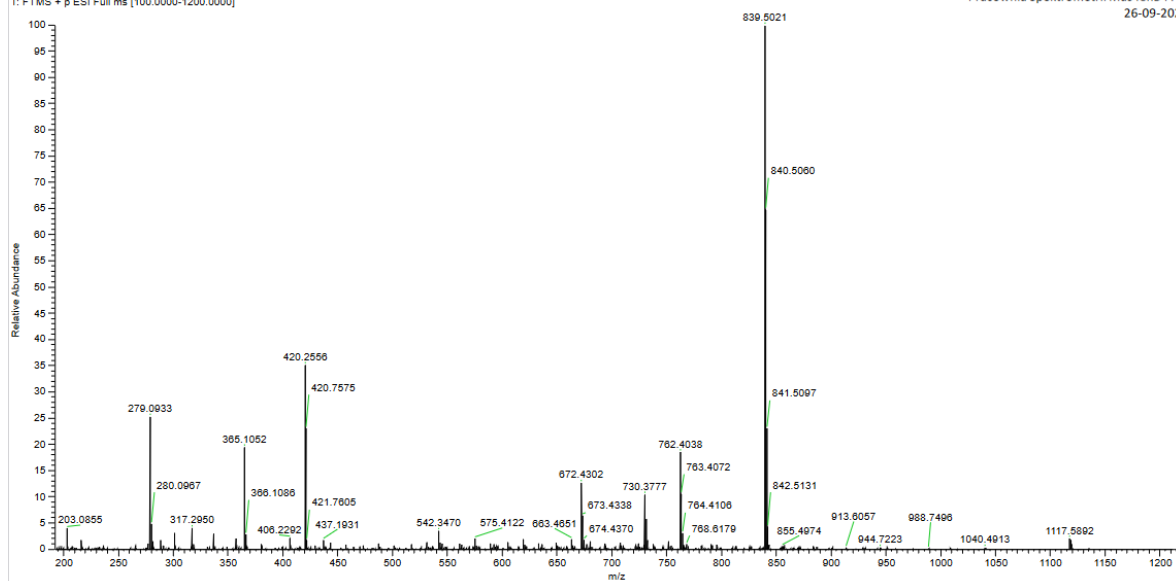
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_4$ 839.5047; znaleziono 839.5021.

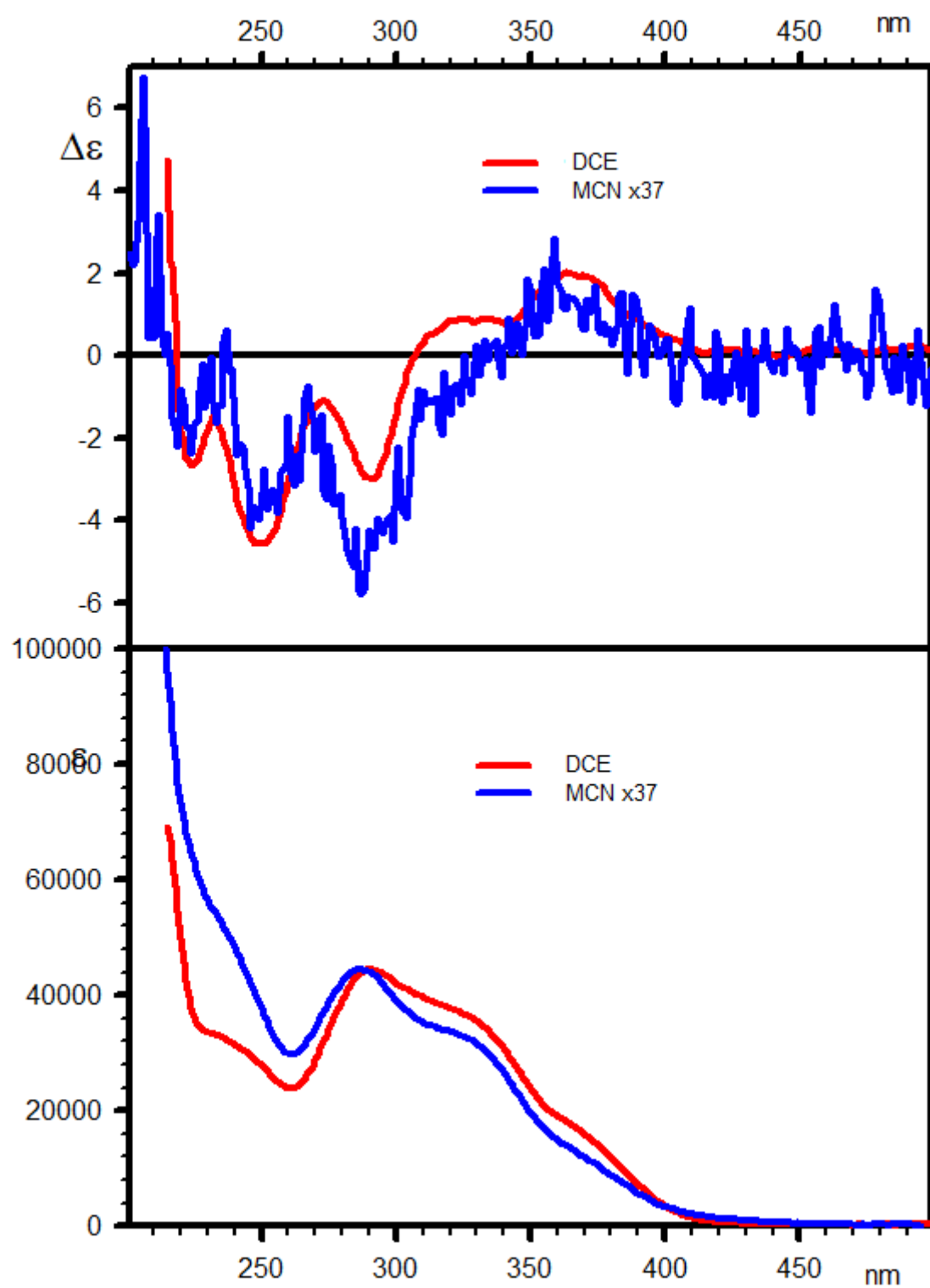
IR (ATR, cm^{-1}): 2925, 2855, 1634, 1589, 1515, 1490, 1313, 1275, 834, 750, 692.



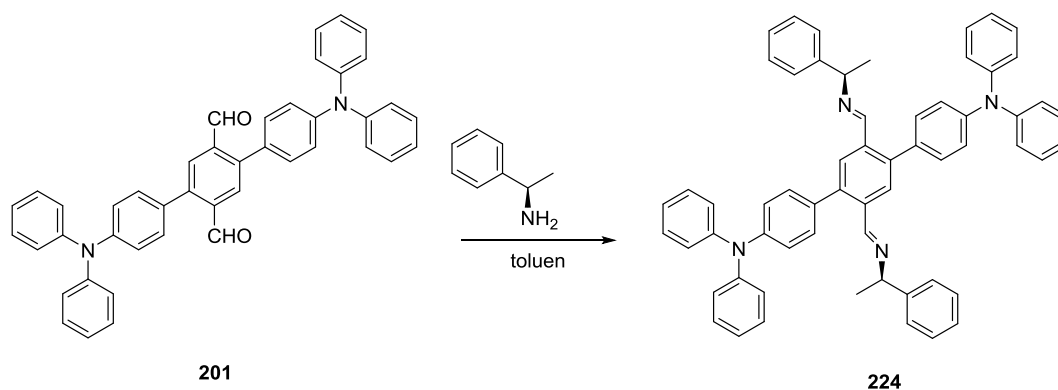
CK_105 #20 RT: 0.04 AV: 1 NL: 8.23E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.22. Synteza diiminy 224



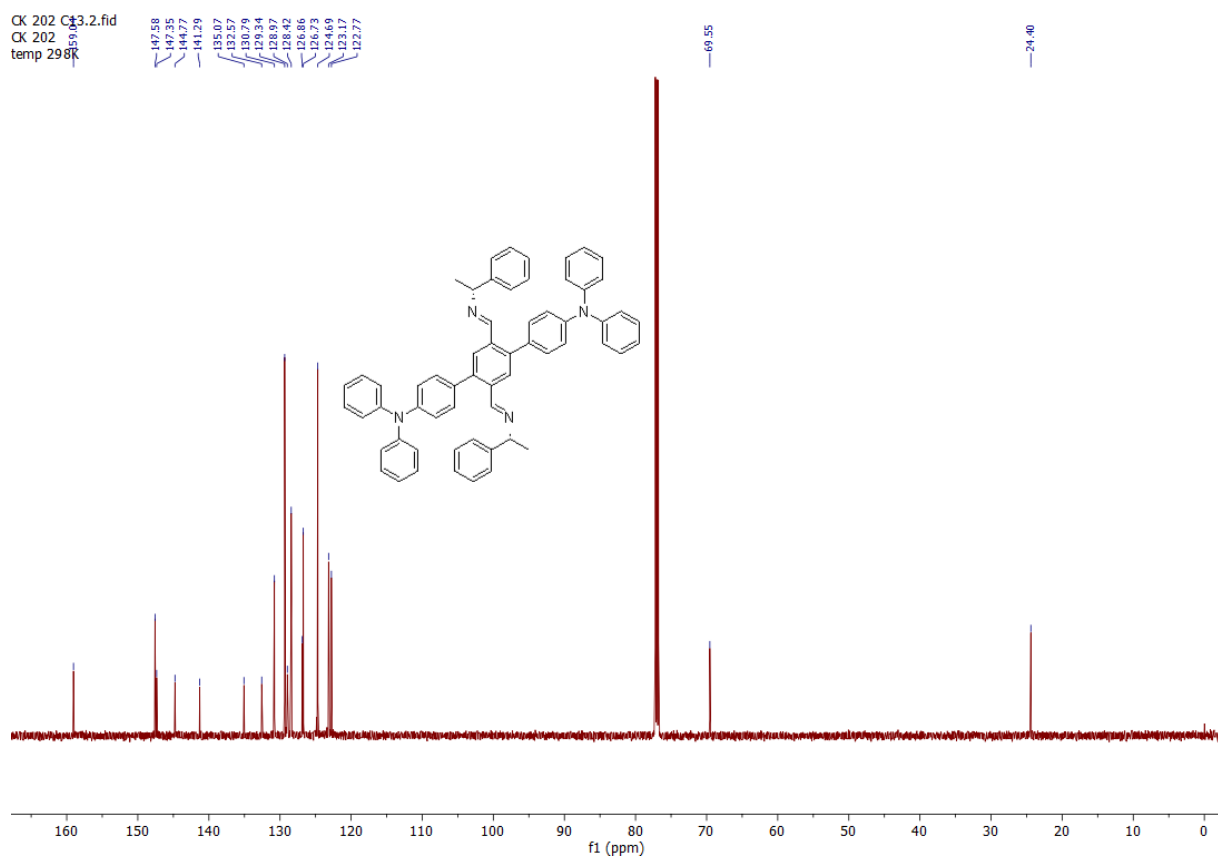
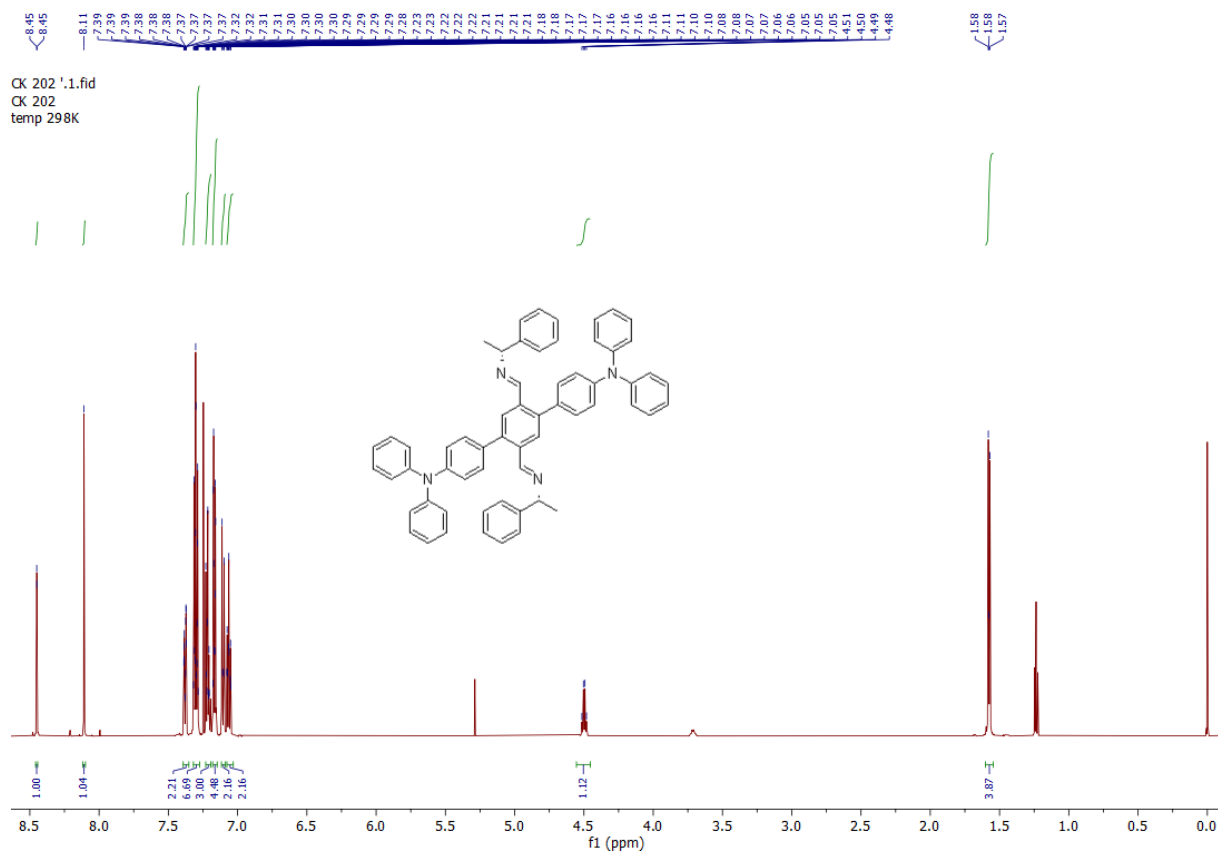
4,4''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]- 2',5'-dikarbaldehyd (0,18 mmol; 0,111 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(+)- α -metylobenzyloaminę (0,38 mmol; 48,3 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały jasnożółte kryształy. Uzyskano 0,044 g czystego produktu. Wydajność 30%.

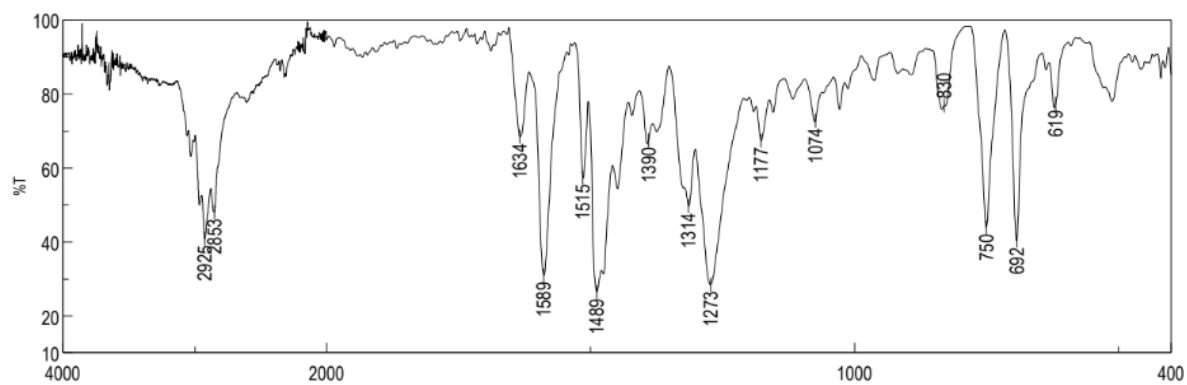
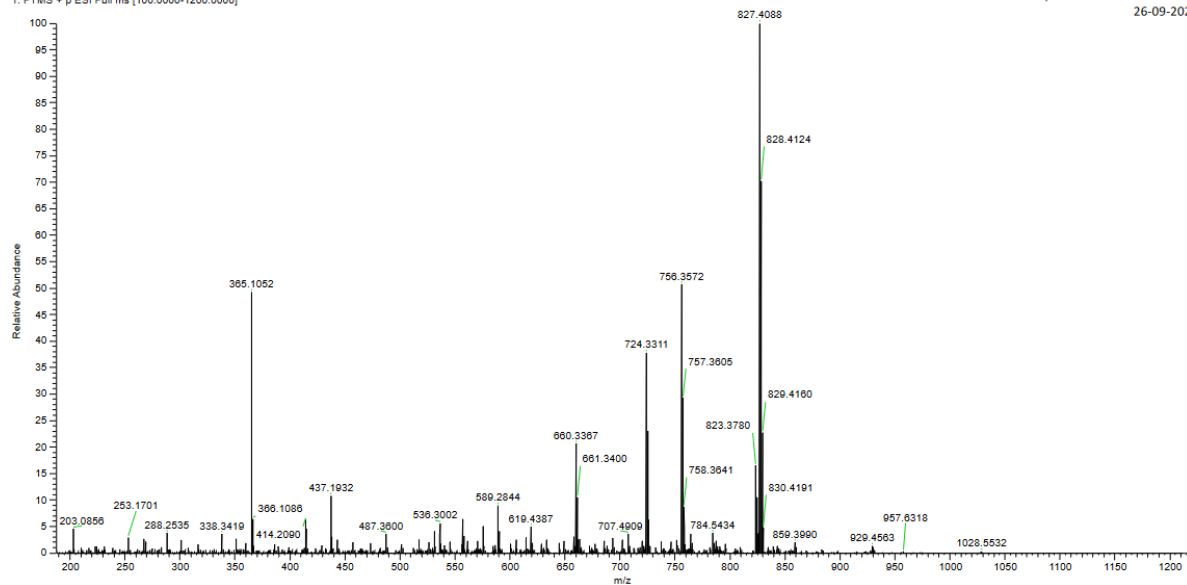
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.45 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.39 – 7.37 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 6H), 7.23 – 7.20 (m, 3H), 7.18 – 7.15 (m, 4H), 7.12 – 7.09 (m, 2H), 7.08 – 7.04 (m, 2H), 4.50 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 1.58 (d, J = 6.7 Hz, 3H).

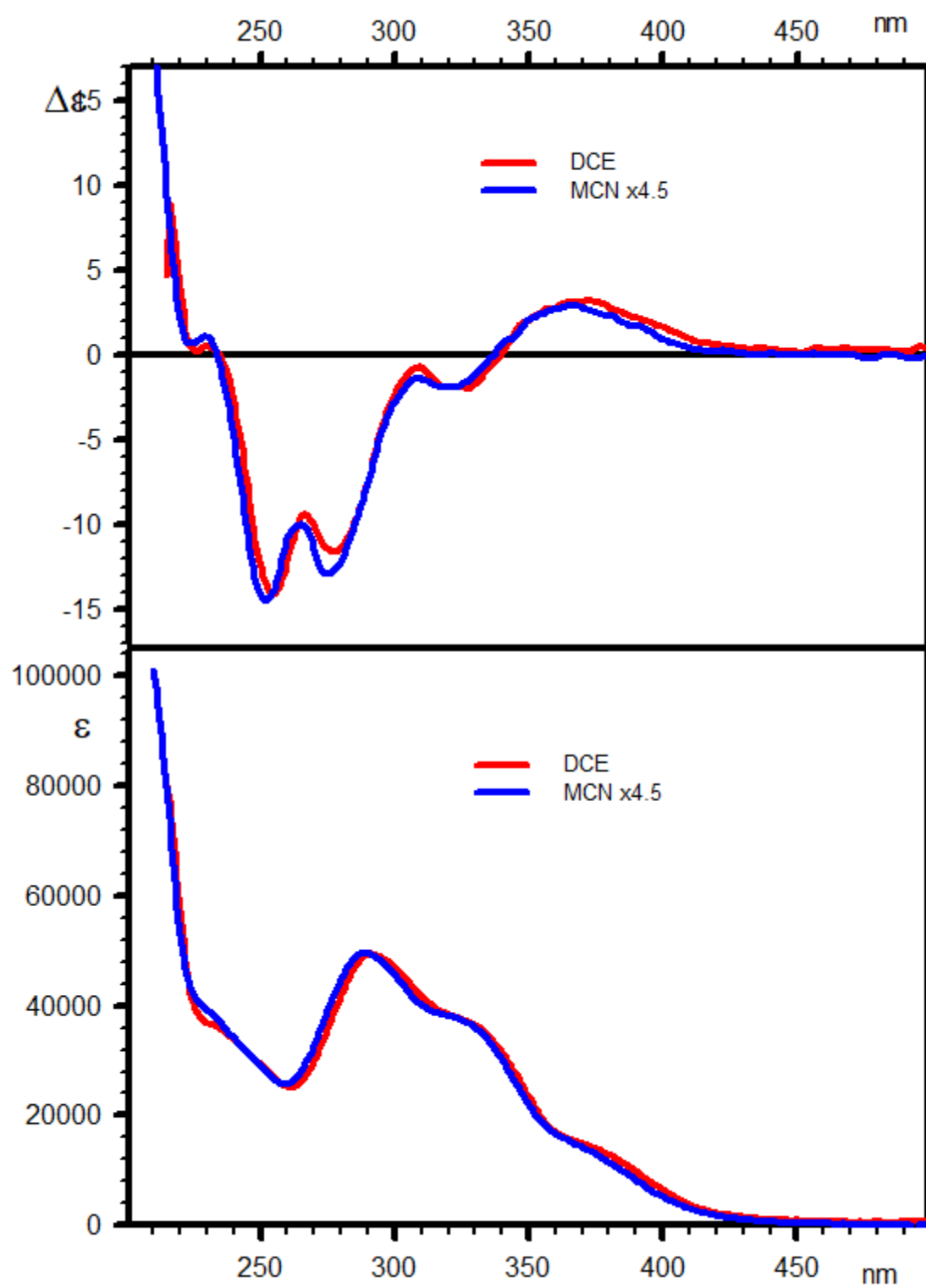
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 159.04, 147.58, 147.35, 144.77, 141.29, 135.07, 132.57, 130.79, 129.34, 128.97, 128.42, 126.86, 126.73, 124.69, 123.17, 122.77, 69.55, 24.40.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_4$ 827.4108; znaleziono 827.4088.

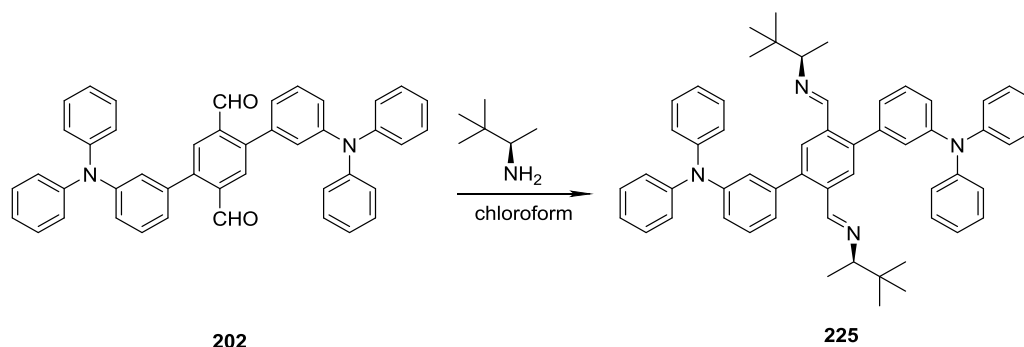
IR (ATR, cm^{-1}): 2925, 2853, 1634, 1589, 1515, 1489, 1390, 1314, 1273, 1117, 1074, 830, 750, 692, 619.







15.23. Synteza diiminy 225



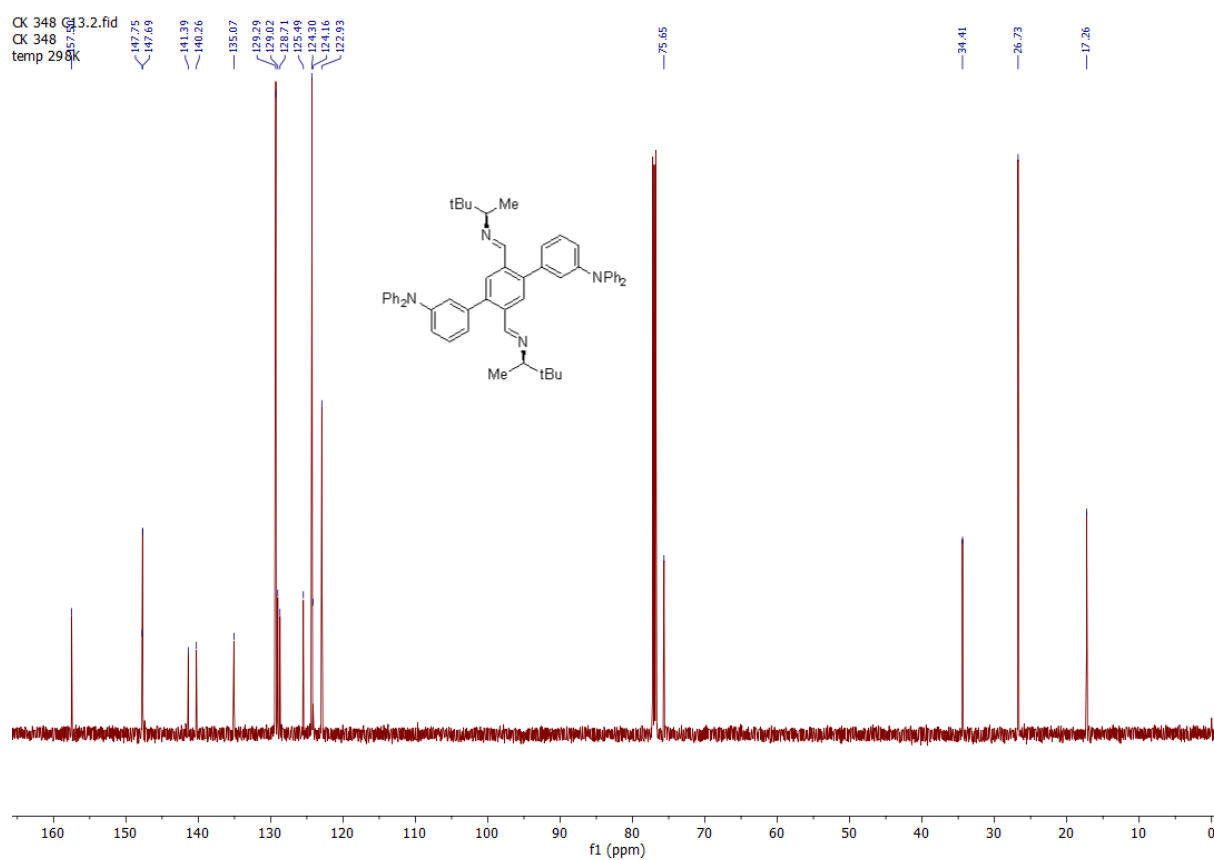
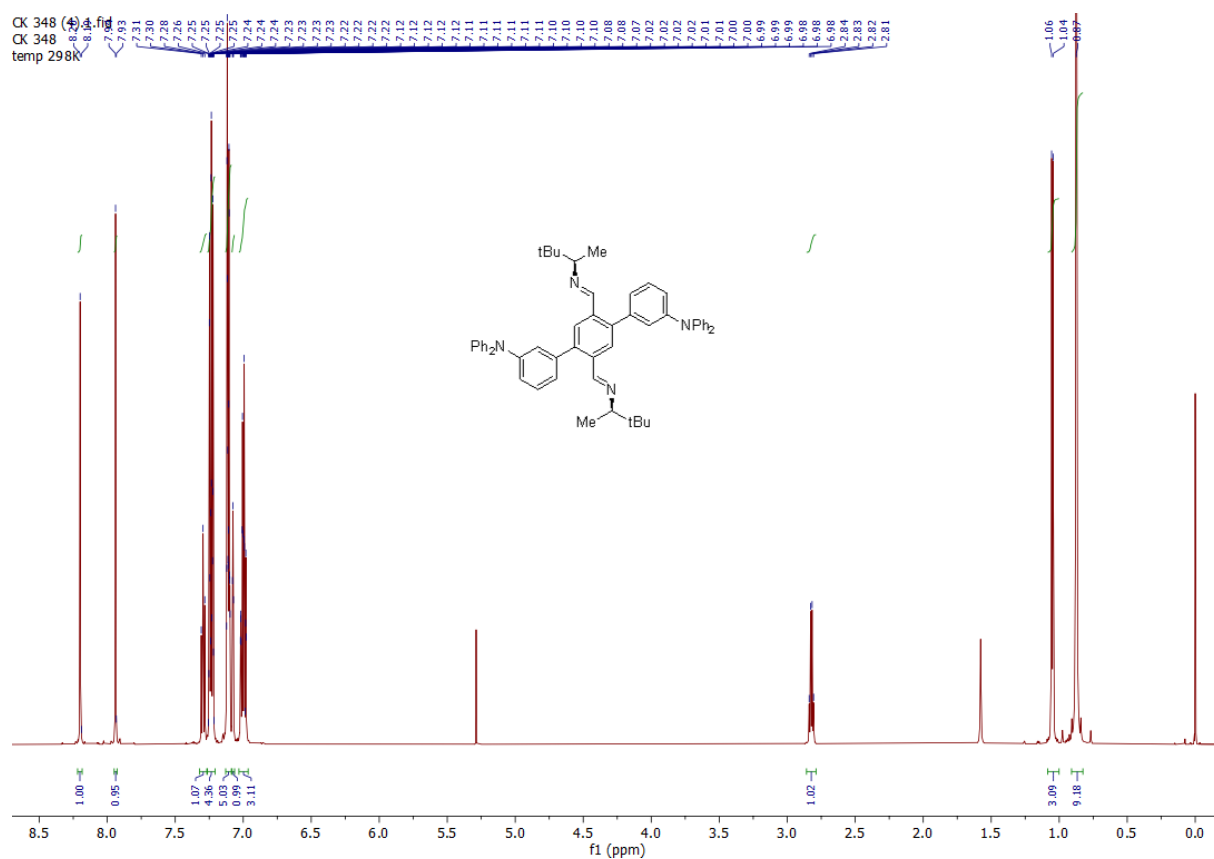
3,3''-bis(diphenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,04 mmol; 0,023 g) rozpuszczono w chloroformie i dodano (*R*)-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminę (0,096 mmol; 12 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 55 °C przez noc. Rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladożółte kryształy. Uzyskano 0,024 g czystego produktu. Wydajność 69%.

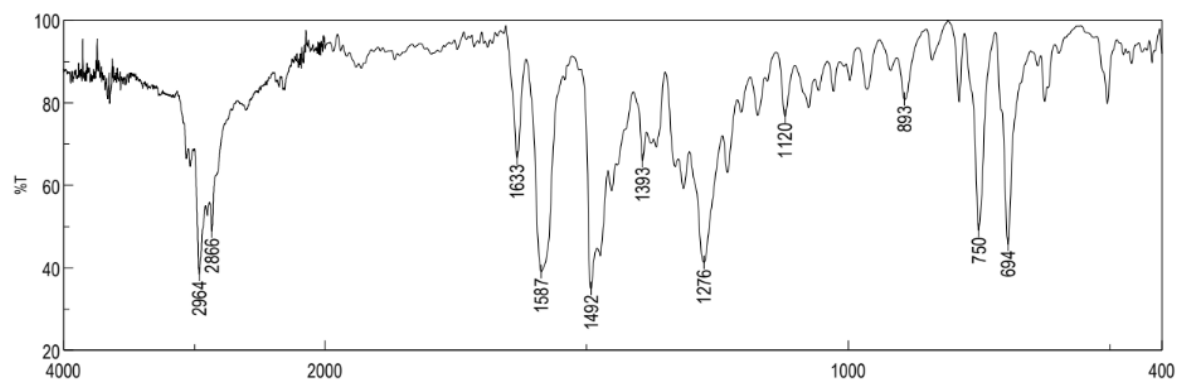
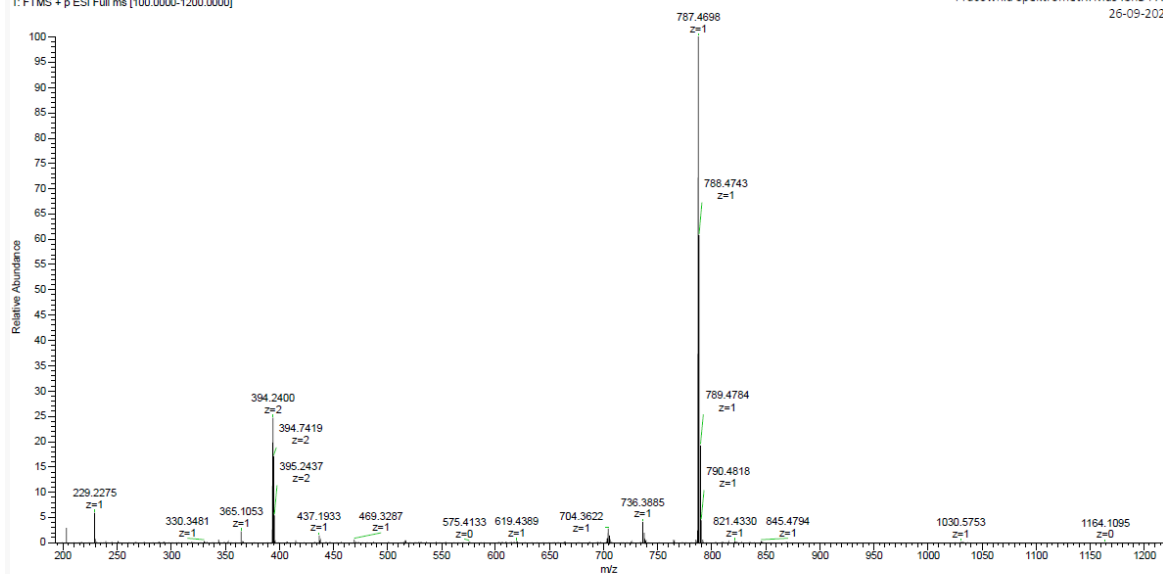
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.20 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.30 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.26 – 7.21 (m, 4H), 7.13 – 7.09 (m, 5H), 7.08 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 7.00 (qt, J = 7.4, 1.1 Hz, 3H), 2.82 (q, J = 6.5 Hz, 1H), 1.05 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 0.87 (s, 9H).

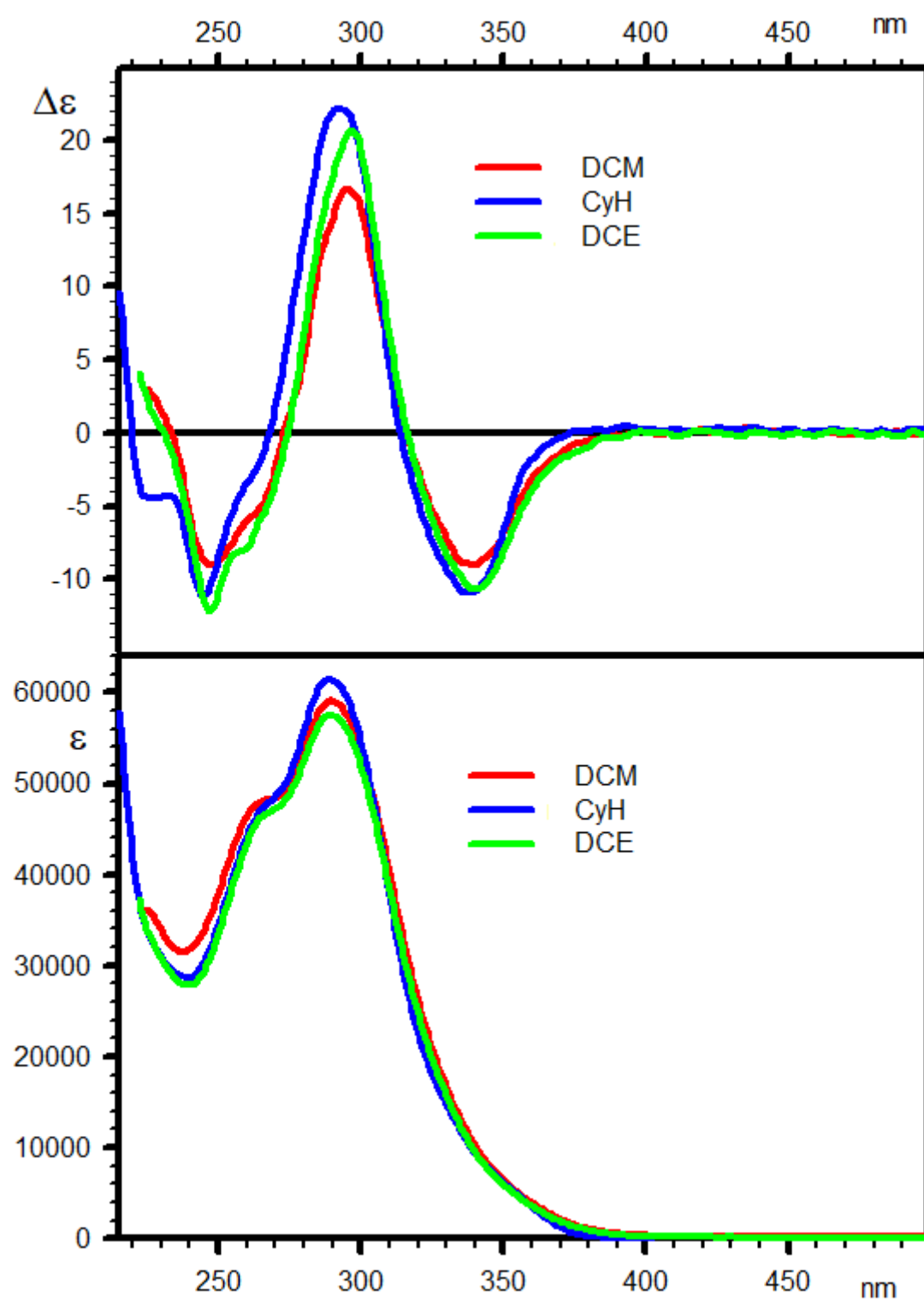
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.50, 147.75, 147.69, 141.39, 140.26, 135.07, 129.29, 129.02, 128.71, 125.49, 124.30, 124.16, 122.93, 75.65, 34.41, 26.73, 17.26.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_4$ 787.4734; znaleziono 787.4698.

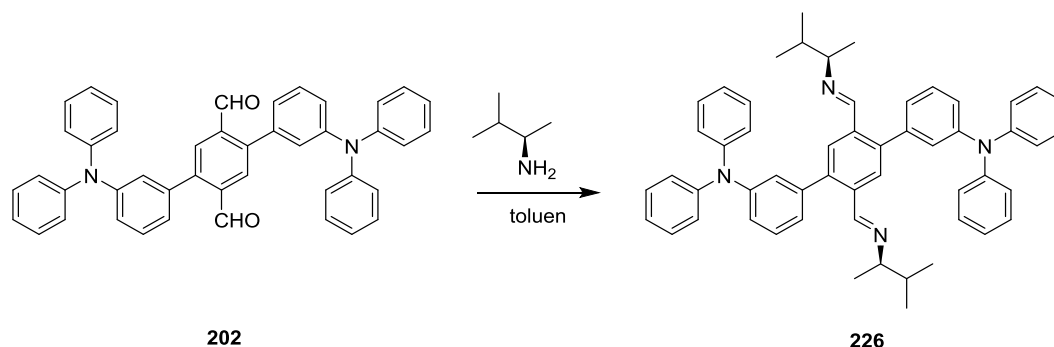
IR (ATR, cm^{-1}): 2964, 2865, 1633, 1587, 1492, 1393, 1276, 1120, 893, 750, 694.







15.24. Synteza diiminy 226



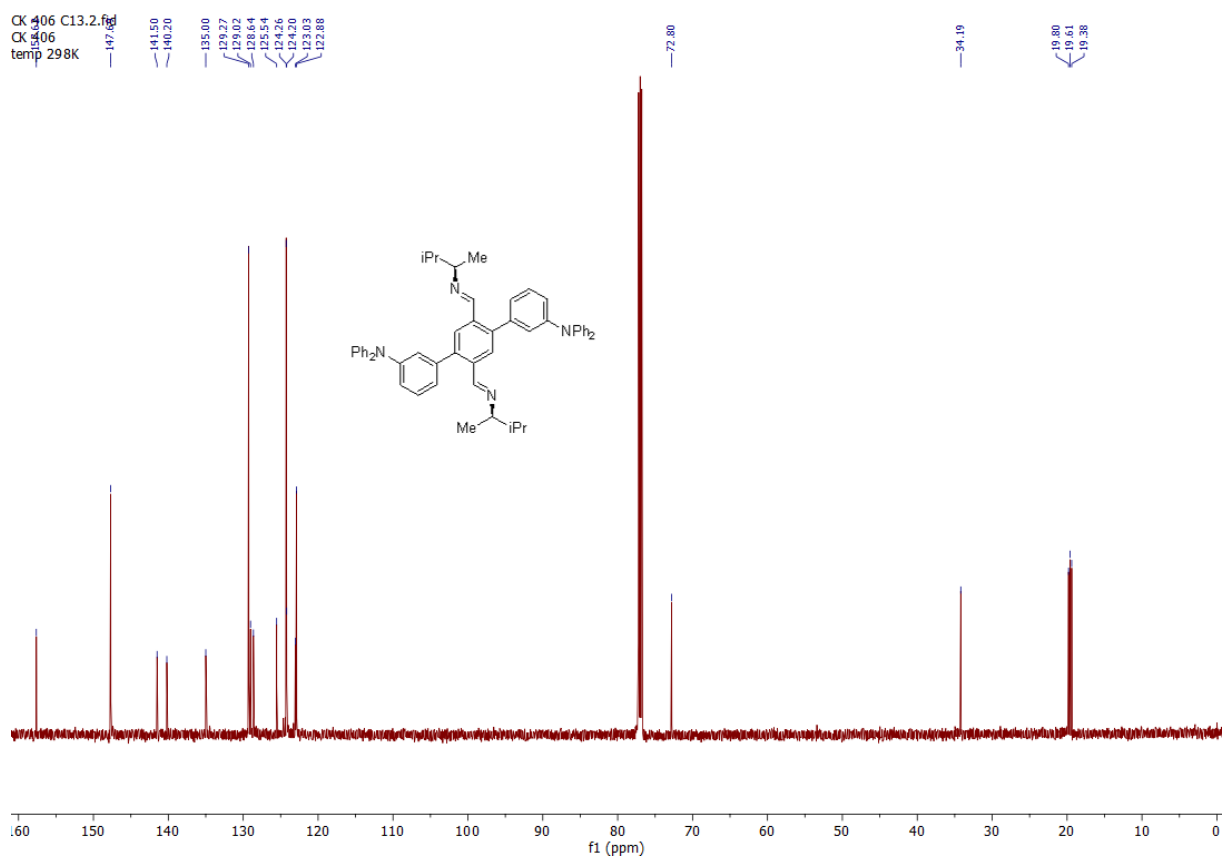
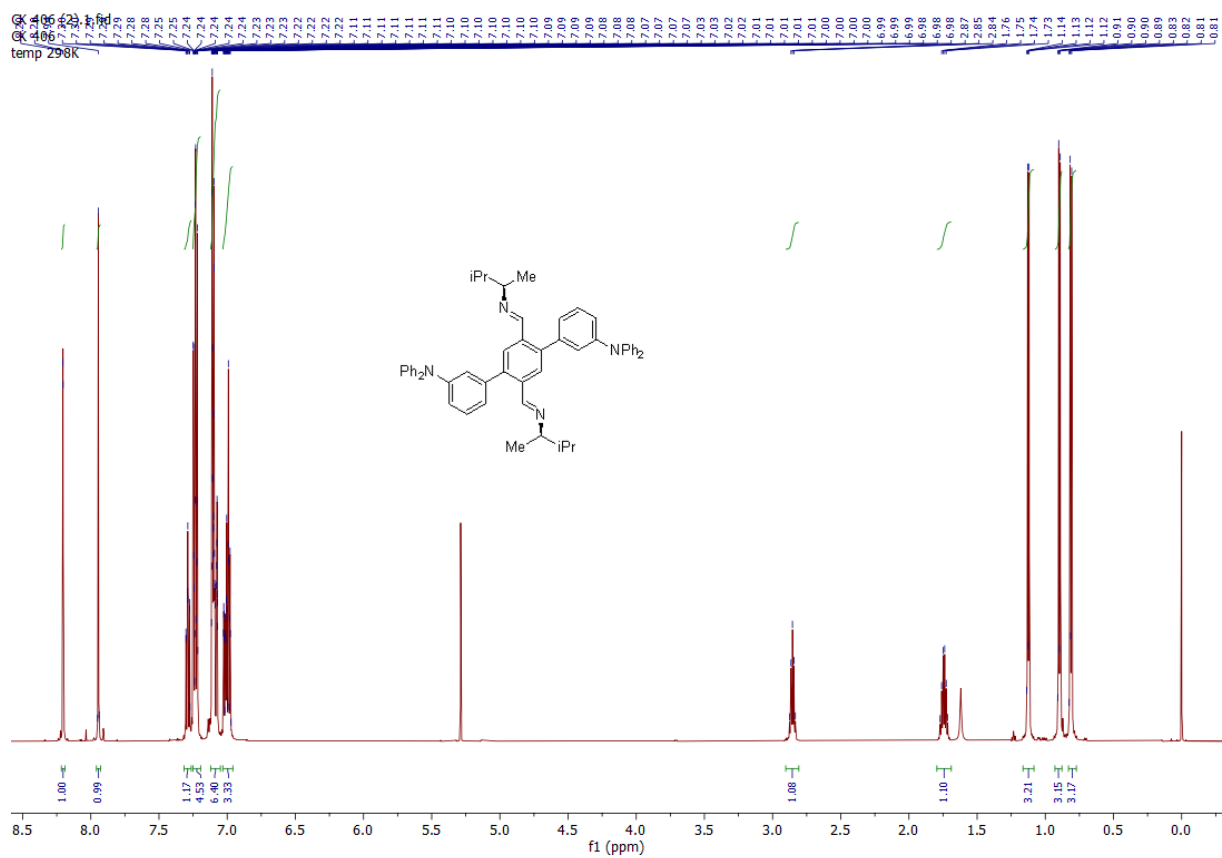
3,3''-bis(difenyloamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,032 mmol; 0,02 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutan (0,077 mmol; 9,6 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po tym czasie dodano kolejne 9,6 μ l (0,077 mmol) (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutanu i mieszano w 5 ml toluenu, w temperaturze 85 °C do dnia następnego. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produktu krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białopomarańczowe kryształy. Uzyskano 0,023 g czystego produktu. Wydajność 92%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.20 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.29 (m, $J = 8.1, 7.5, 0.5$ Hz, 1H), 7.25 – 7.21 (m, 4H), 7.12 – 7.06 (m, 6H), 7.03 – 6.97 (m, 3H), 2.85 (p, $J = 6.5$ Hz, 1H), 1.74 (h, $J = 6.7$ Hz, 1H), 1.12 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 0.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.81 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H).

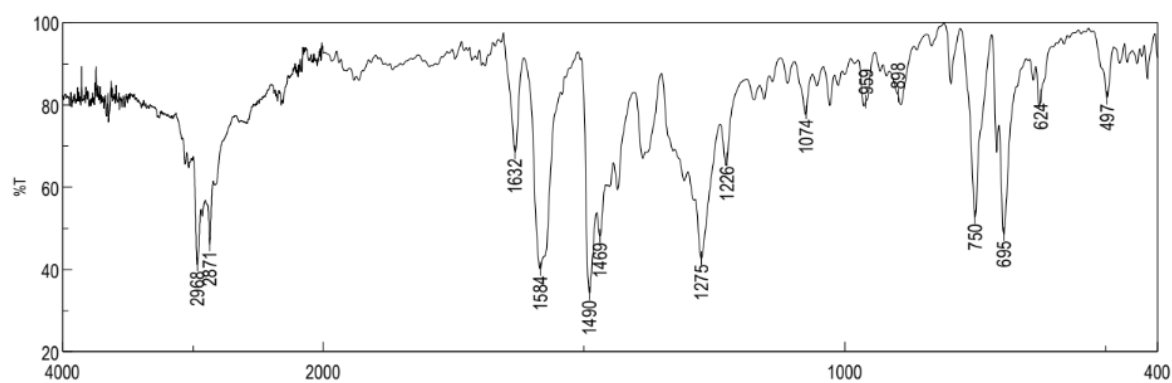
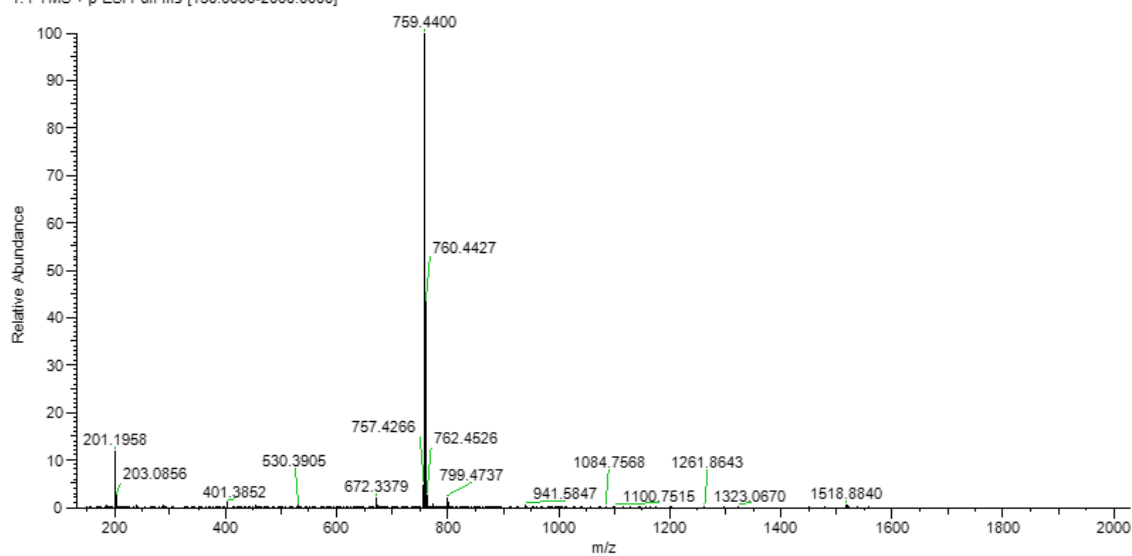
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.62, 147.69, 141.50, 140.20, 135.00, 129.27, 129.02, 128.64, 125.54, 124.26, 124.20, 123.03, 122.88, 72.80, 34.19, 19.80, 19.61, 19.38.

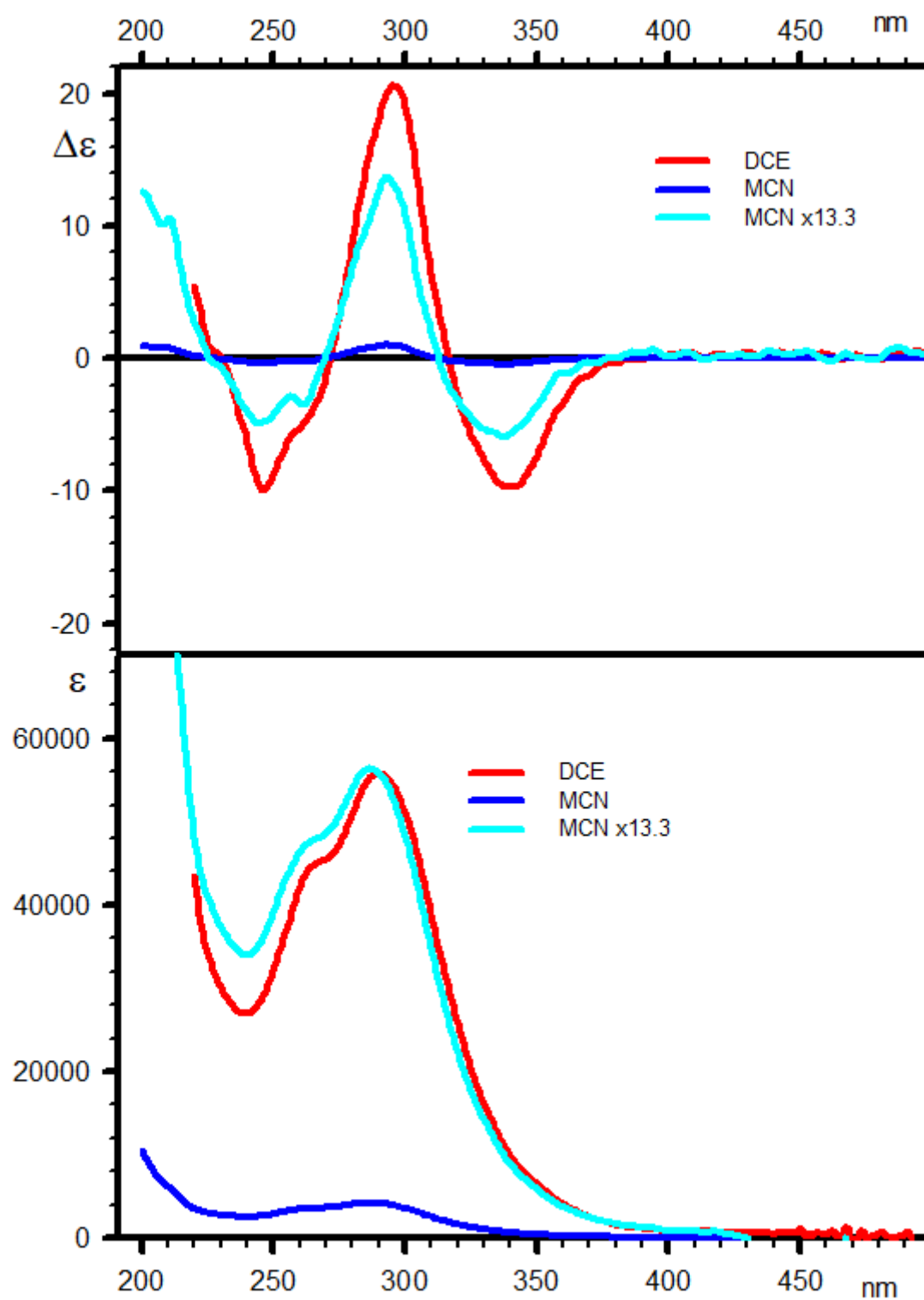
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_4$ 759.4421; znaleziono 759.4400.

IR (ATR, cm^{-1}): 2968, 2871, 1632, 1584, 1490, 1469, 1390, 1275, 1226, 1071, 959, 898, 750, 695.



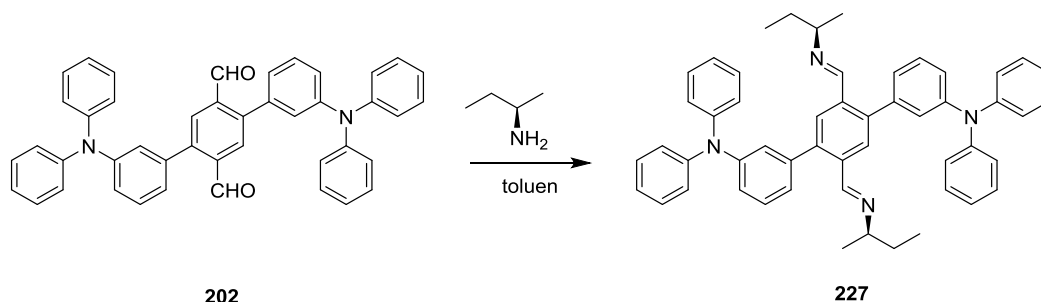
CK_406 #11 RT: 0.08 AV: 1 NL: 6.87E9
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-2000.0000]





Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.25. Synteza diiminy 227



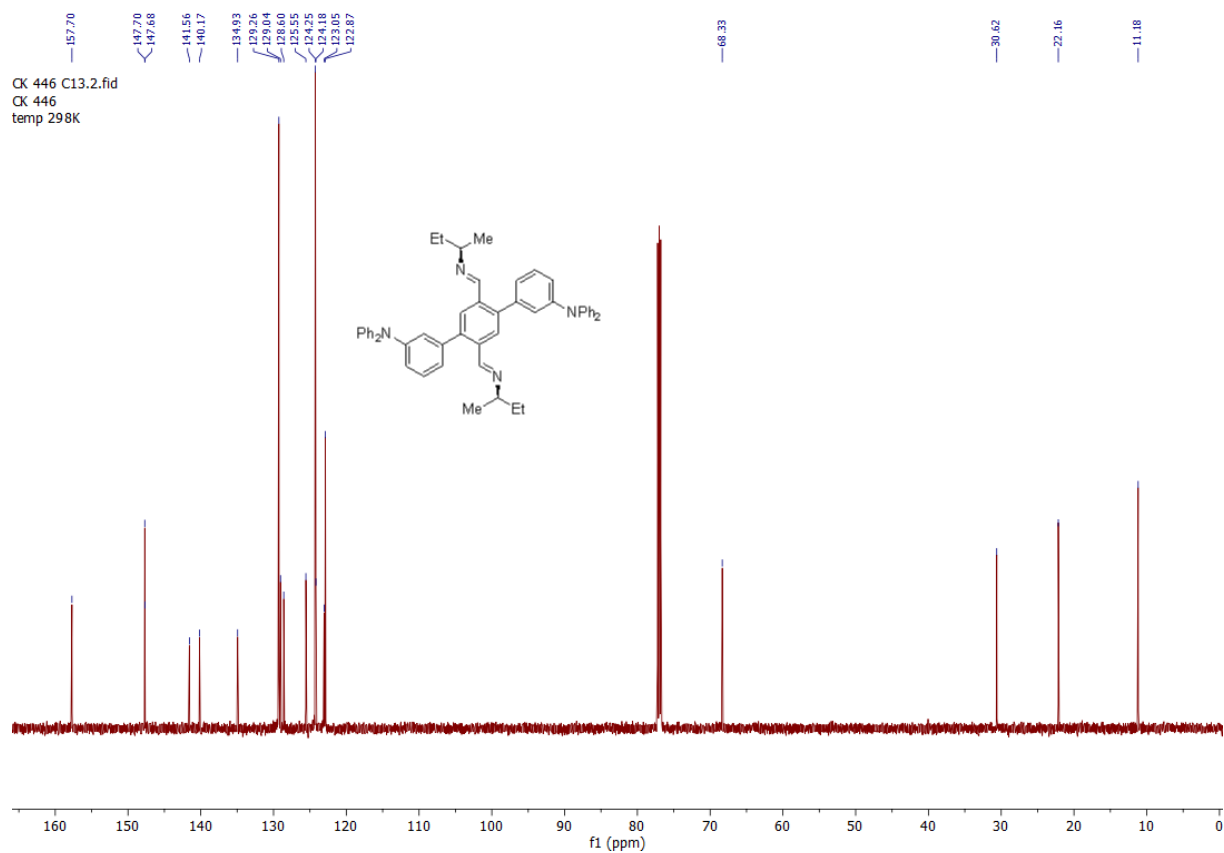
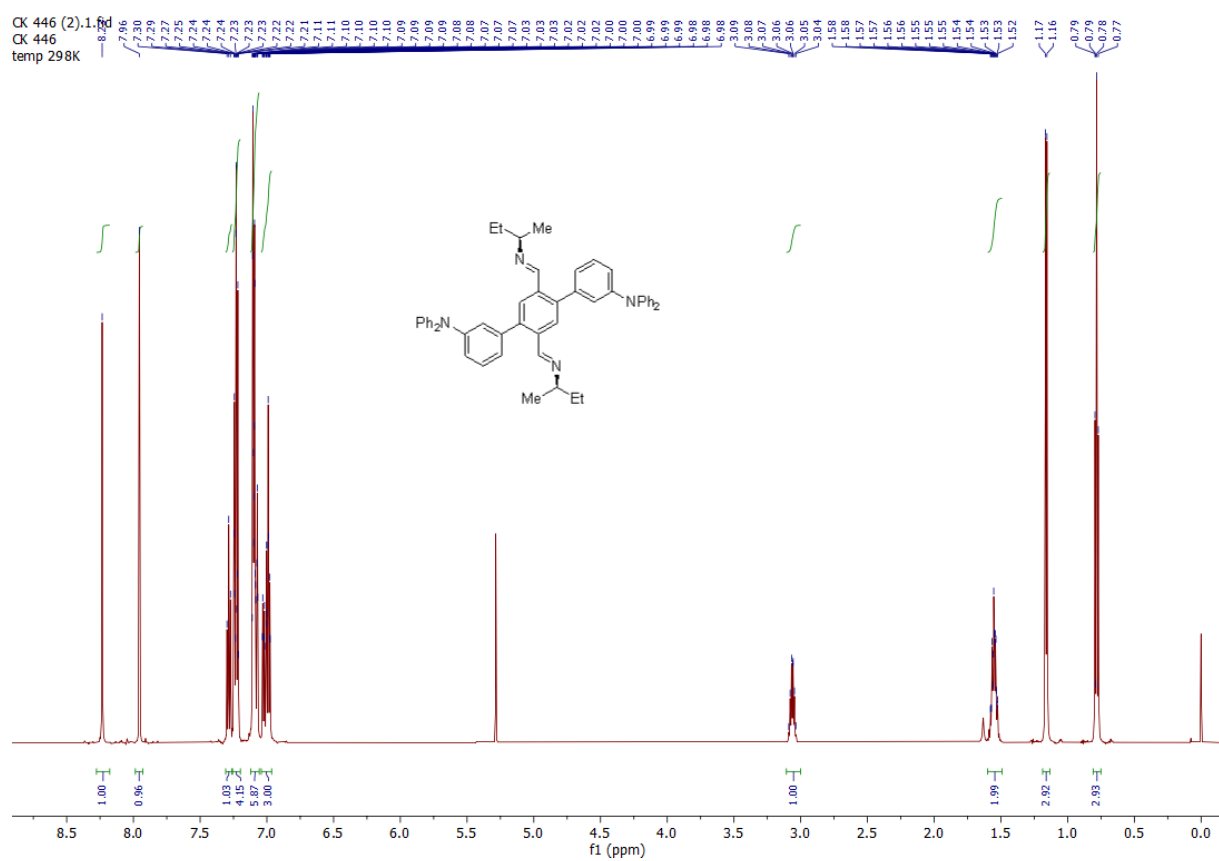
3,3''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,045 mmol; 0,028 g) rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano (*R*)-(-)-sec-butyloaminę (0,108 mmol; 10,5 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 63 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Surowy produkt rozpuszczono w 10 ml toluenu, dodano 10,5 μ l (0,108 mmol) (*R*)-(-)-sec-butyloaminy i mieszano w temperaturze 63 °C do dnia następnego. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladeżółte kryształy. Uzyskano 0,026 g czystego produktu. Wydajność 79,5%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.23 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.29 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.26 – 7.20 (m, 4H), 7.12 – 7.05 (m, 6H), 7.04 – 6.96 (m, 3H), 3.10 – 3.02 (m, 1H), 1.59 – 1.51 (m, 2H), 1.16 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 0.78 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

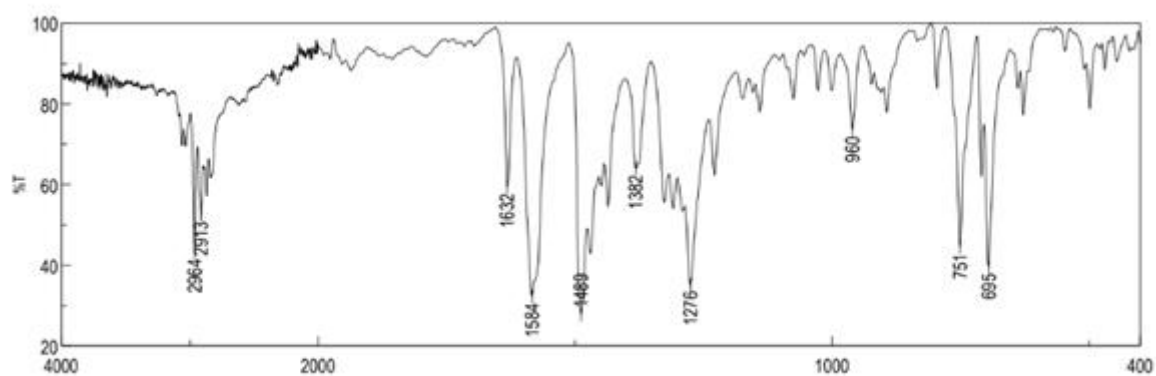
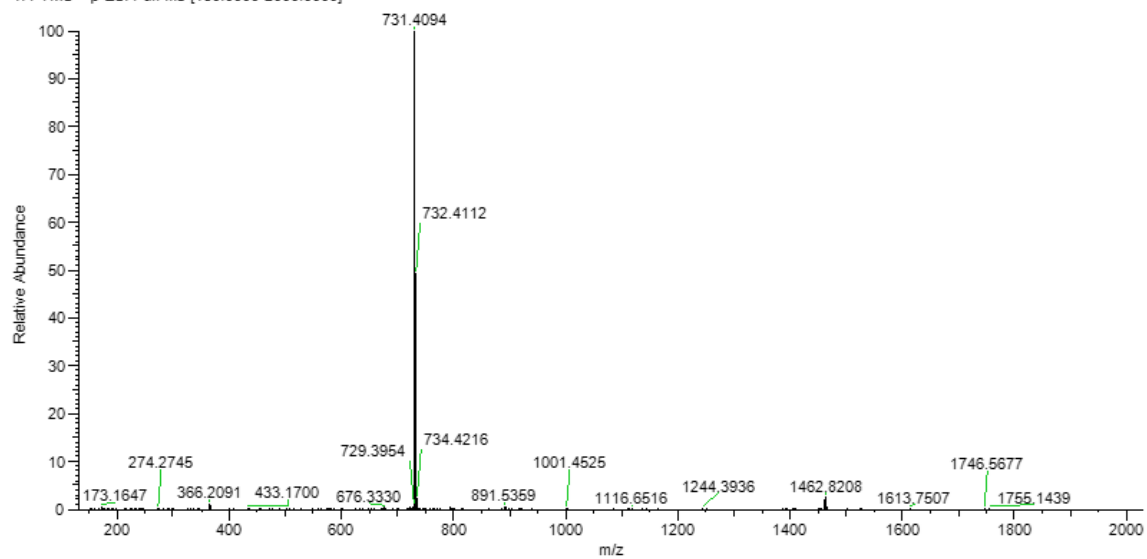
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.70, 147.70, 147.68, 141.56, 140.17, 134.93, 129.26, 129.04, 128.60, 125.55, 124.25, 124.18, 123.05, 122.87, 68.33, 30.62, 22.16, 11.18.

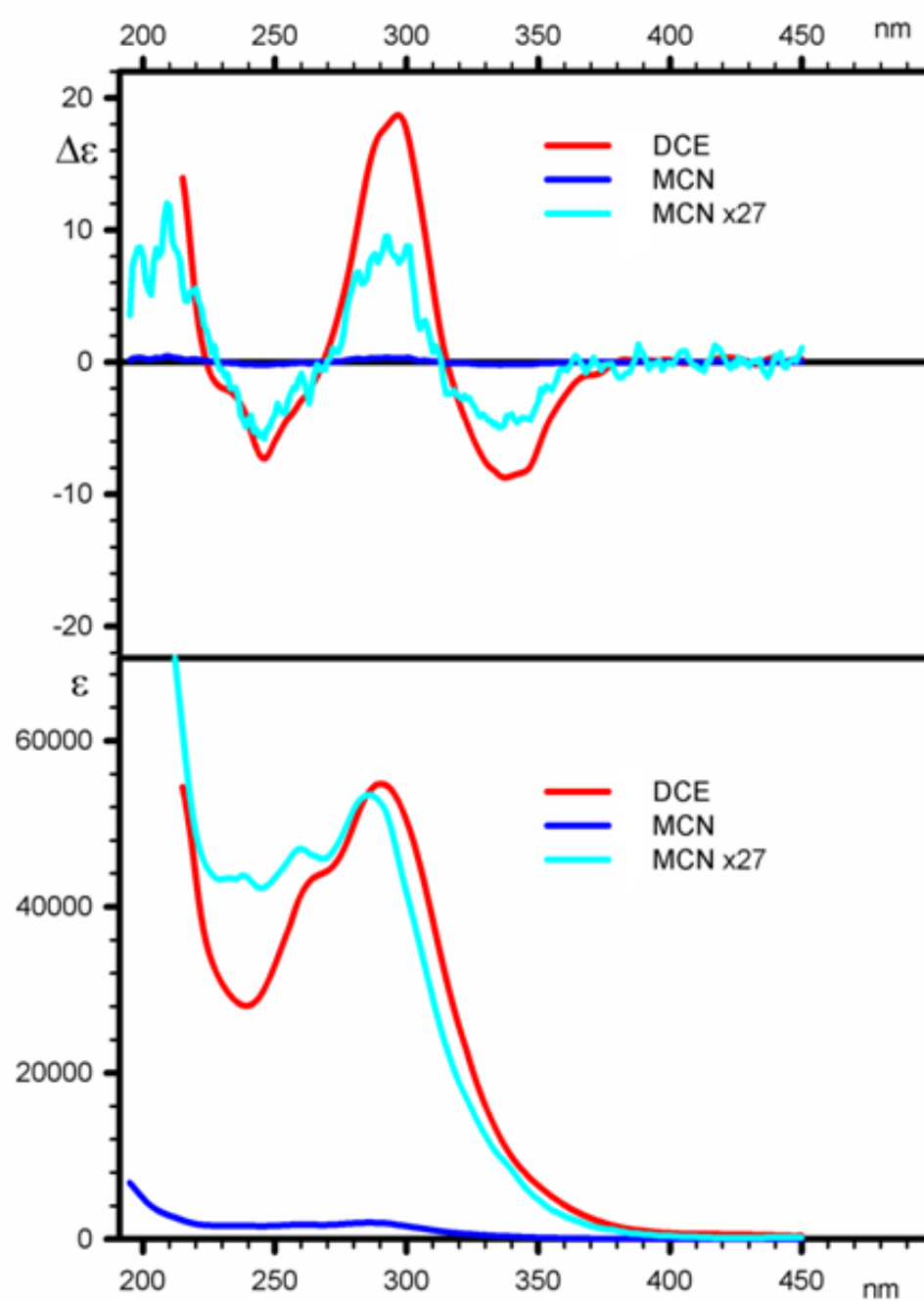
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_4$ 731.4108, znaleziono 731.4094.

IR (ATR, cm^{-1}): 2964, 2913, 1632, 1584, 1489, 1382, 1276, 960, 751, 695.

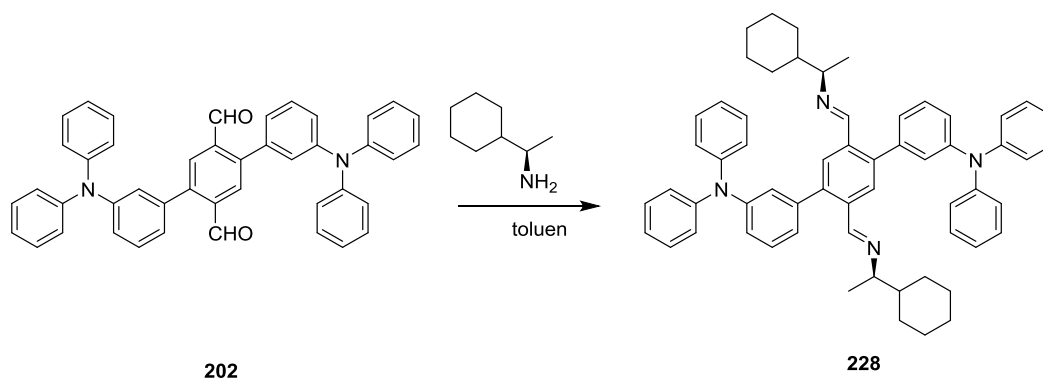


CK_446 #24 RT: 0.17 AV: 1 NL: 1.14E10
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-2000.0000]





15.26. Synteza diiminy 228



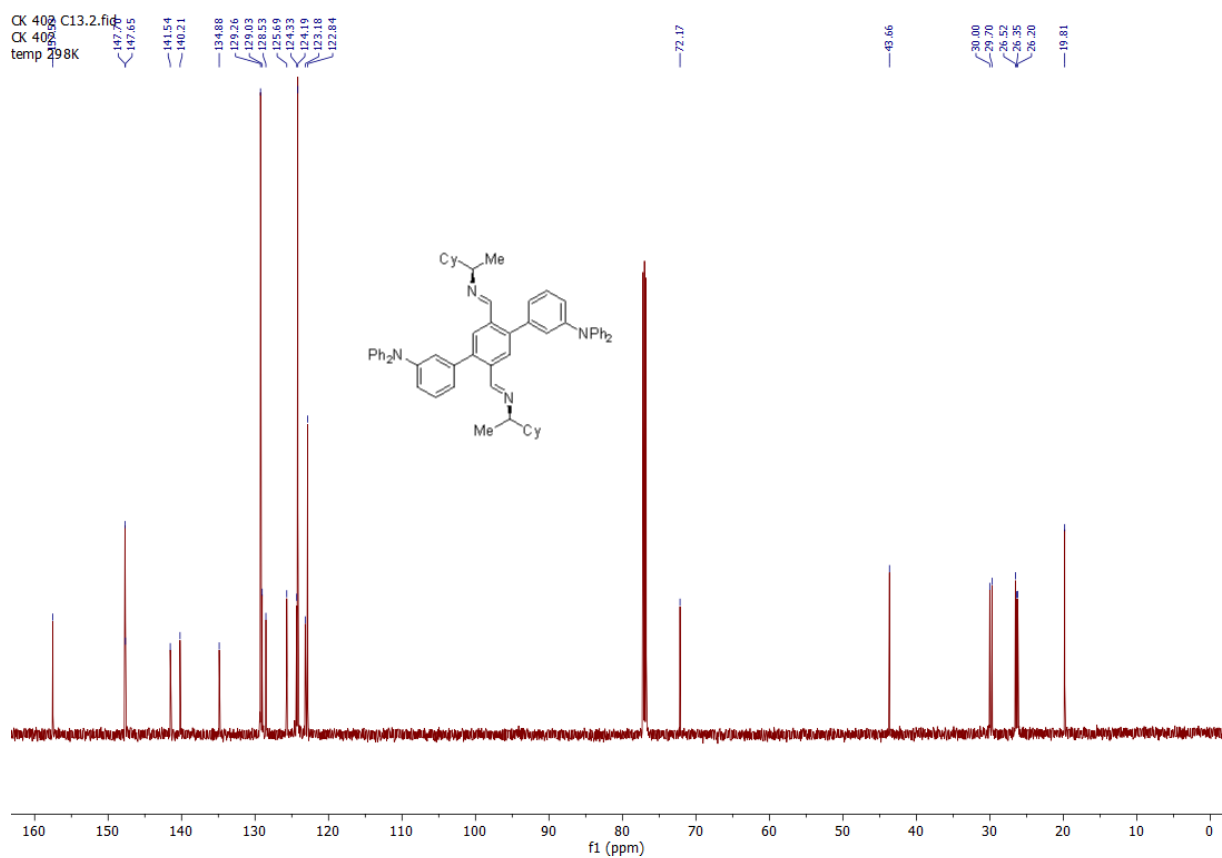
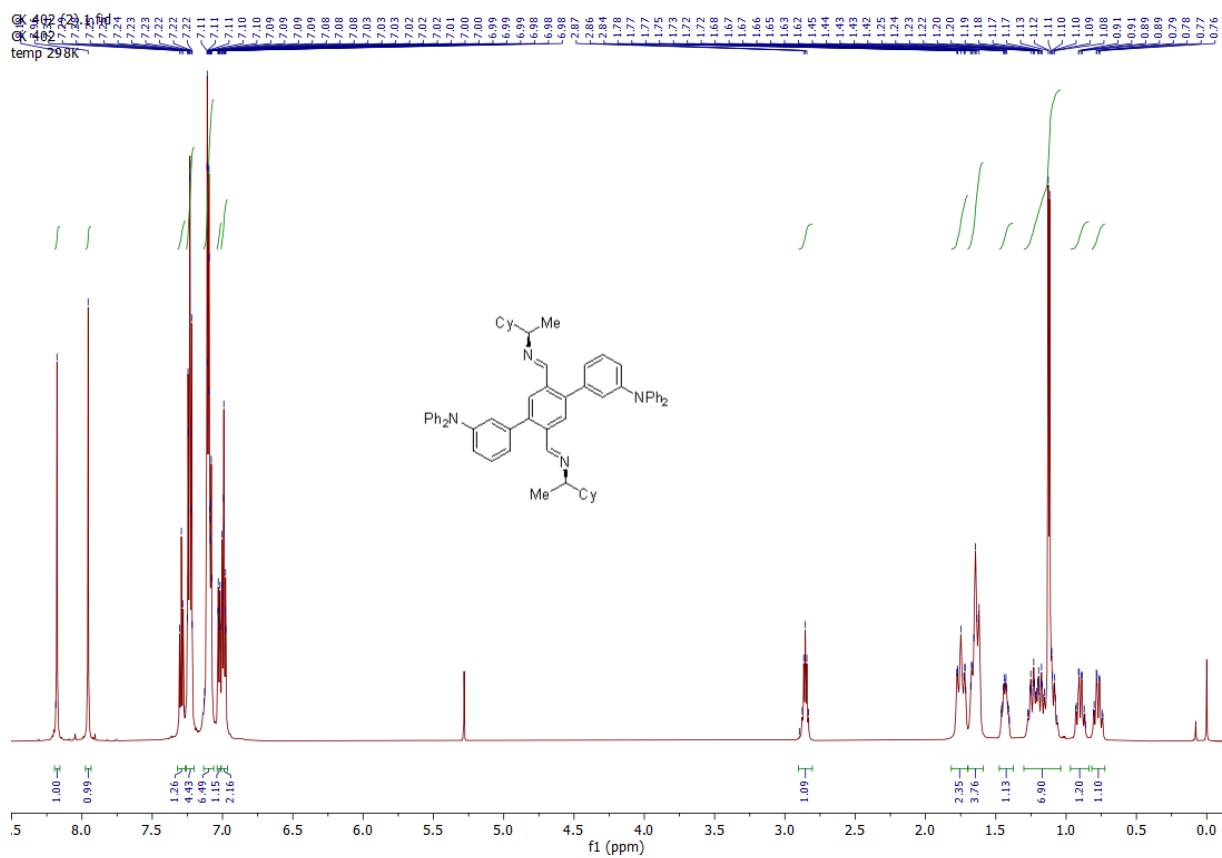
3,3''-bis(difenyloamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,04 mmol; 0,025 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-1-cykloheksyloetyloaminę (0,096 mmol; 14 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladeżółte kryształy. Uzyskano 0,028 g czystego produktu. Wydajność 84%.

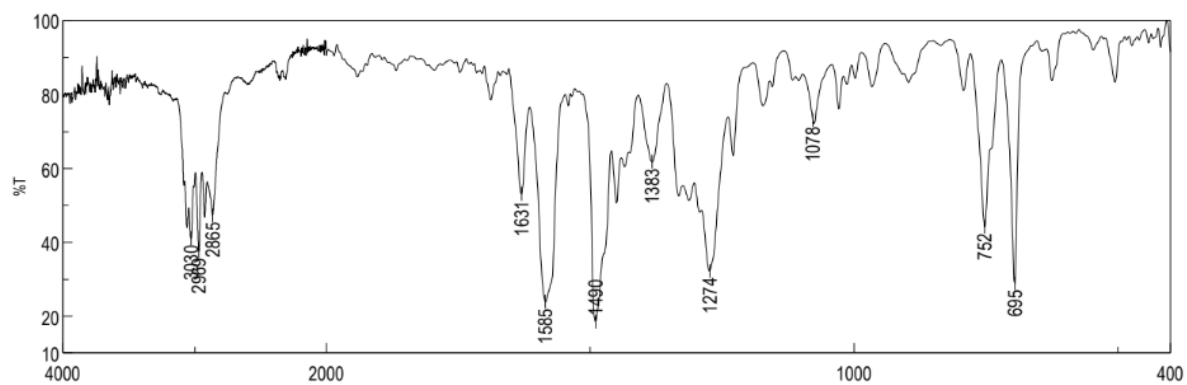
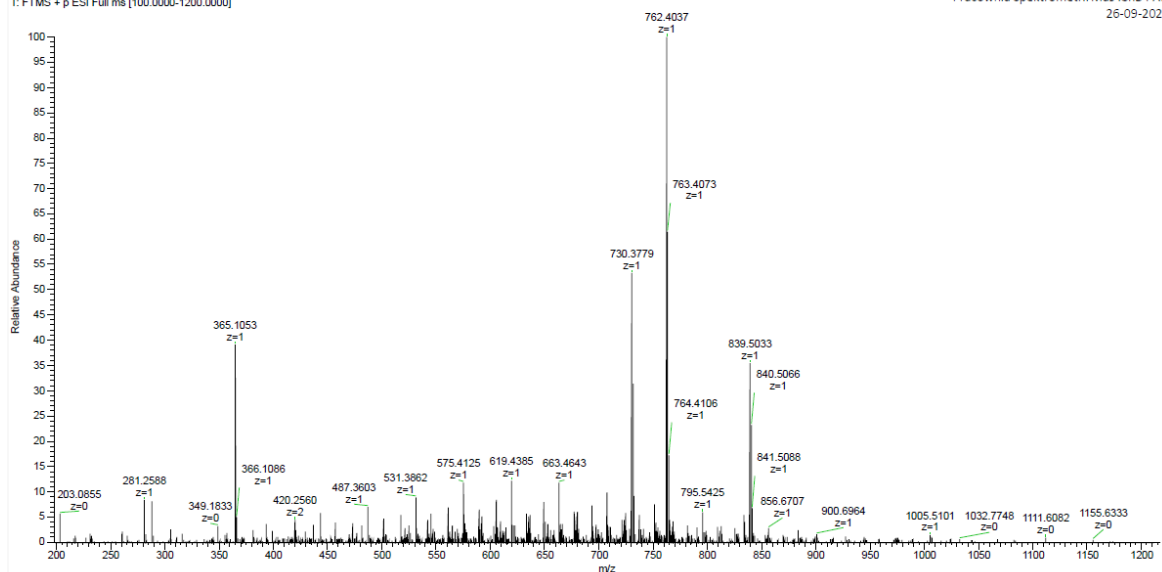
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.29 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.25 – 7.21 (m, 4H), 7.09 (m, J = 10.8, 6.4, 1.7 Hz, 6H), 7.02 (dt, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 6.99 (tt, J = 7.3, 1.2 Hz, 2H), 2.86 (p, J = 6.5 Hz, 1H), 1.81 – 1.70 (m, 2H), 1.69 – 1.58 (m, 3H), 1.43 (m, J = 11.3, 7.8, 3.7 Hz, 1H), 1.30 – 1.06 (m, 6H), 0.90 (qd, J = 12.2, 3.2 Hz, 1H), 0.77 (qd, J = 12.3, 3.1 Hz, 1H).

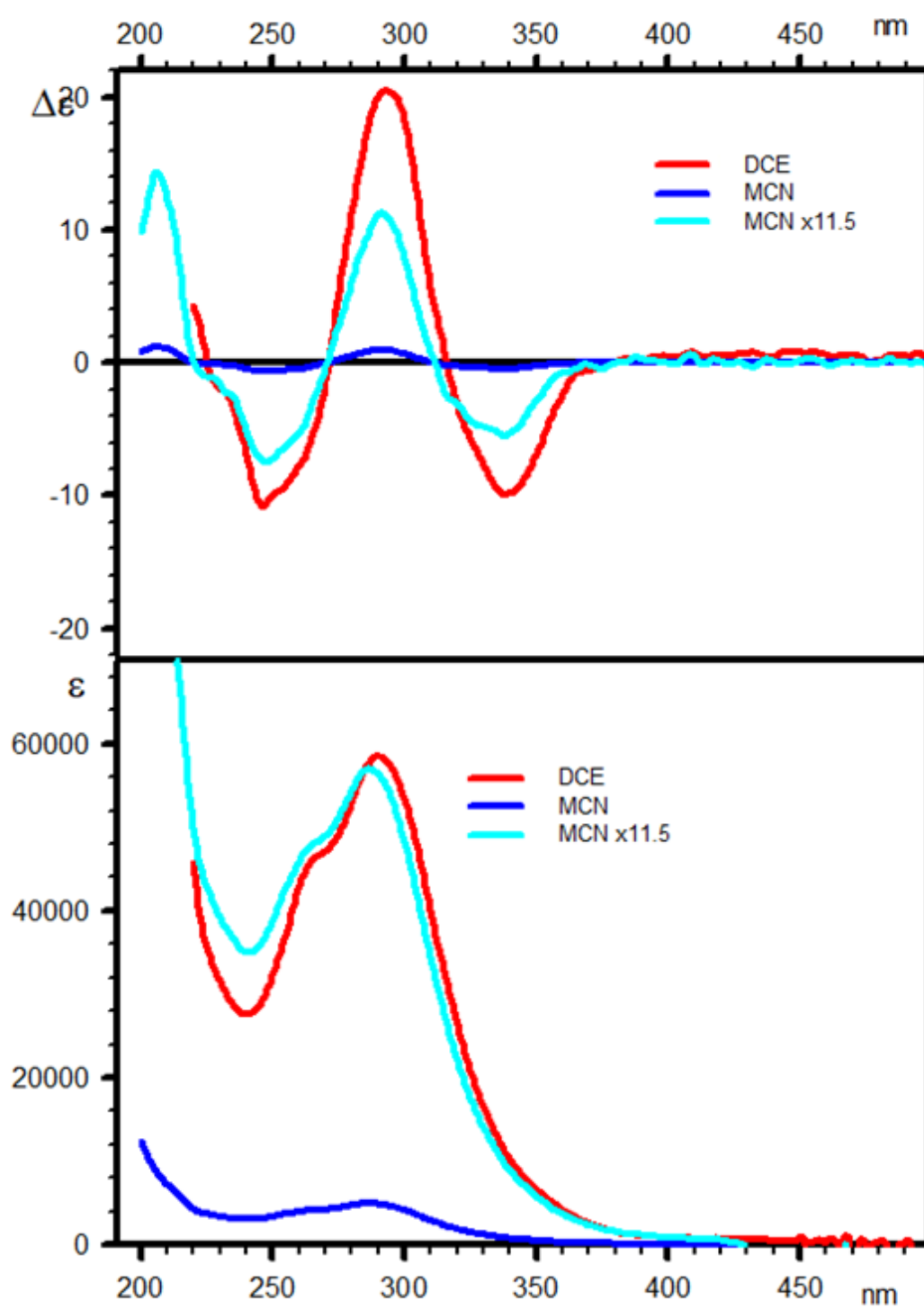
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.53, 147.70, 147.65, 141.54, 140.21, 134.88, 129.26, 129.03, 128.53, 125.69, 124.33, 124.19, 123.18, 122.84, 72.17, 43.66, 30.00, 29.70, 26.52, 26.35, 26.20, 19.81.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_4$ 839.5047; znaleziono 839.5033.

IR (ATR, cm^{-1}): 3030, 2969, 2855, 1631, 1585, 1490, 1383, 1274, 1078, 754, 692.

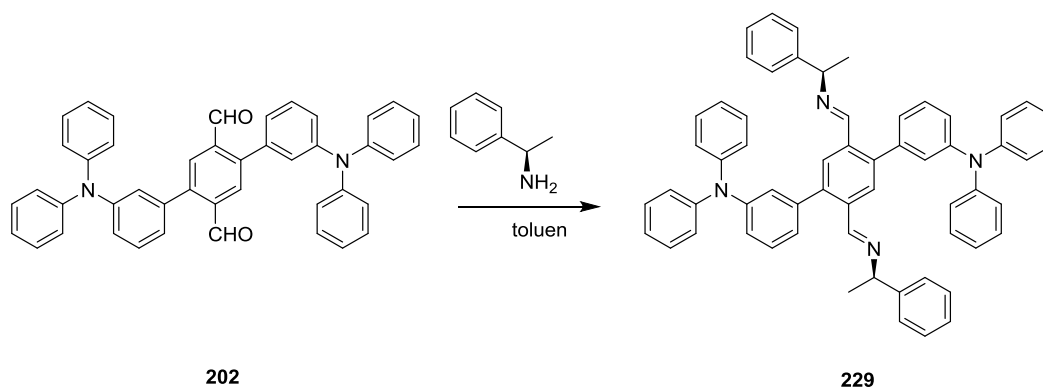






Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.27. Synteza diiminy 229



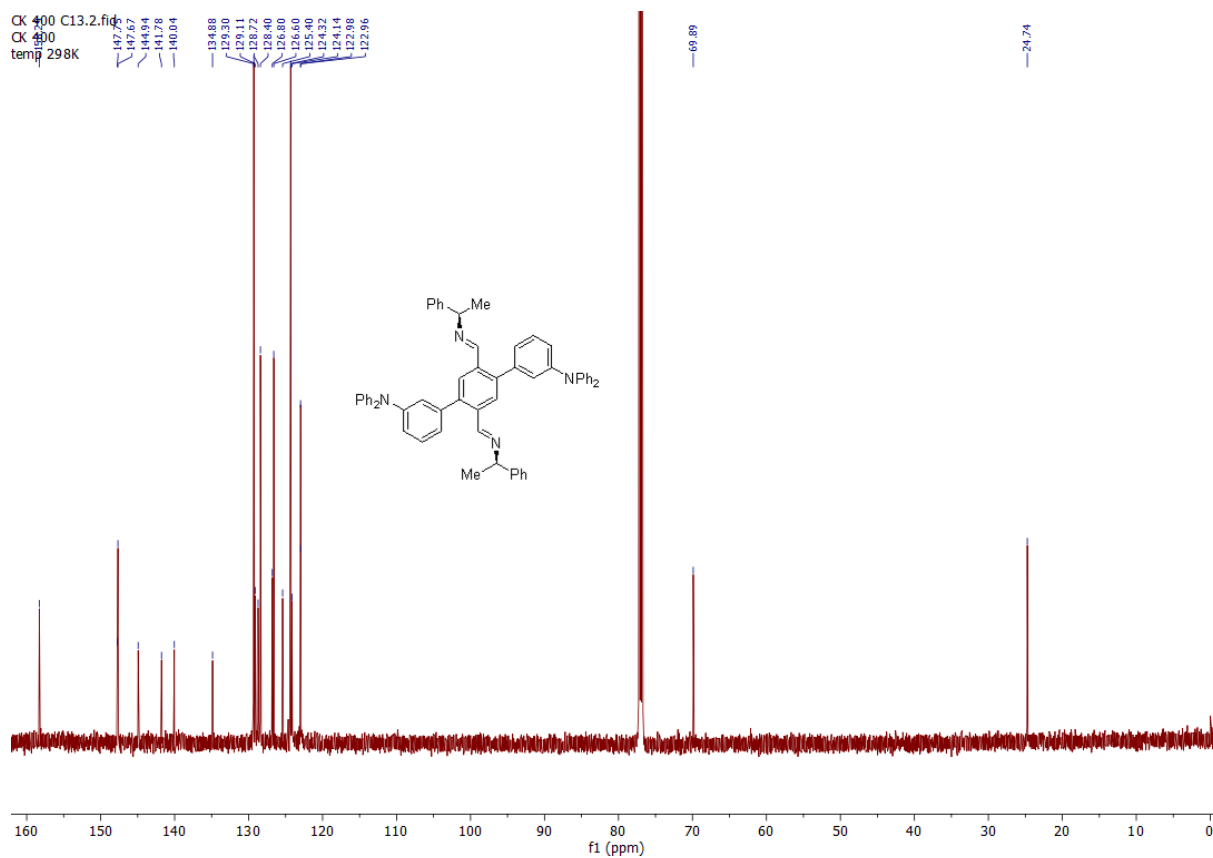
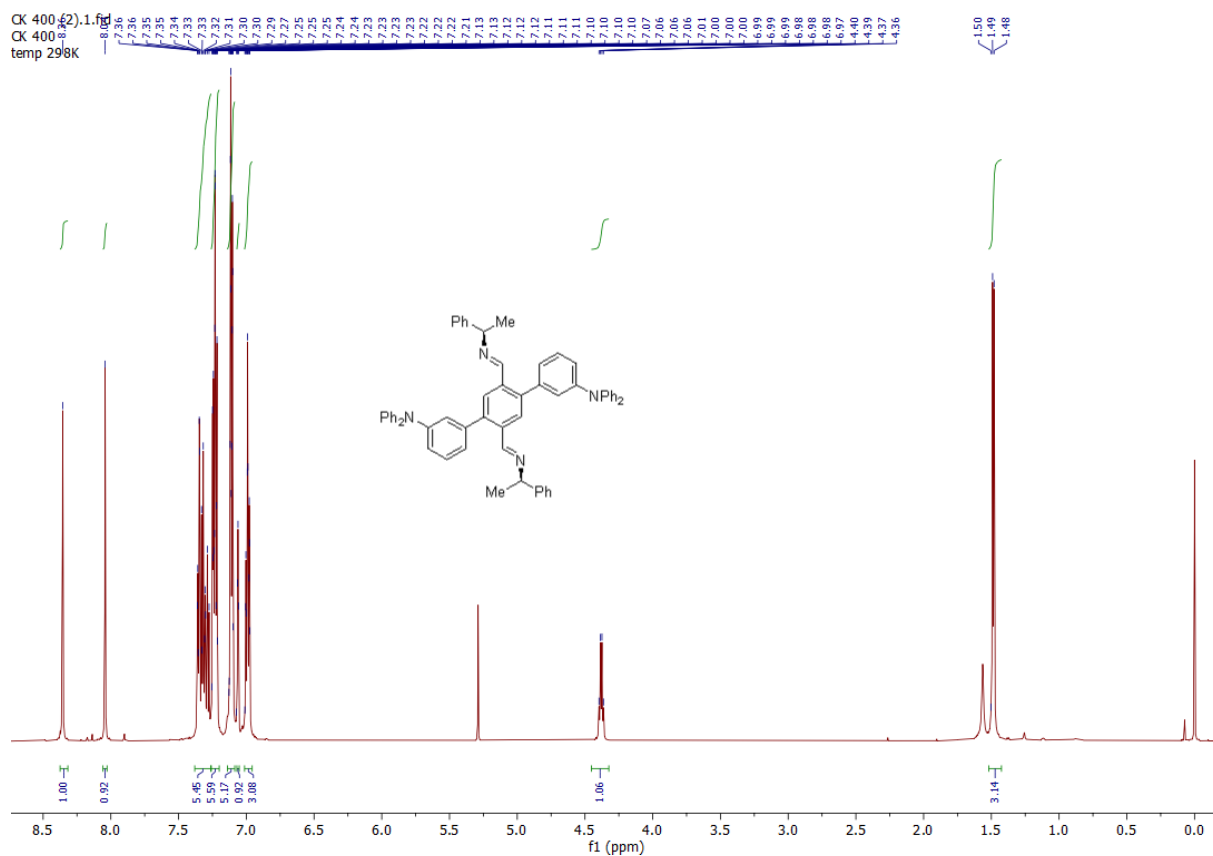
3,3''-bis(difenyloamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,035 mmol; 0,022 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(+)- α -metylobenzyloaminę (0,084 mmol; 10,8 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladeżółte kryształy. Uzyskano 0,014 g czystego produktu. Wydajność 45%.

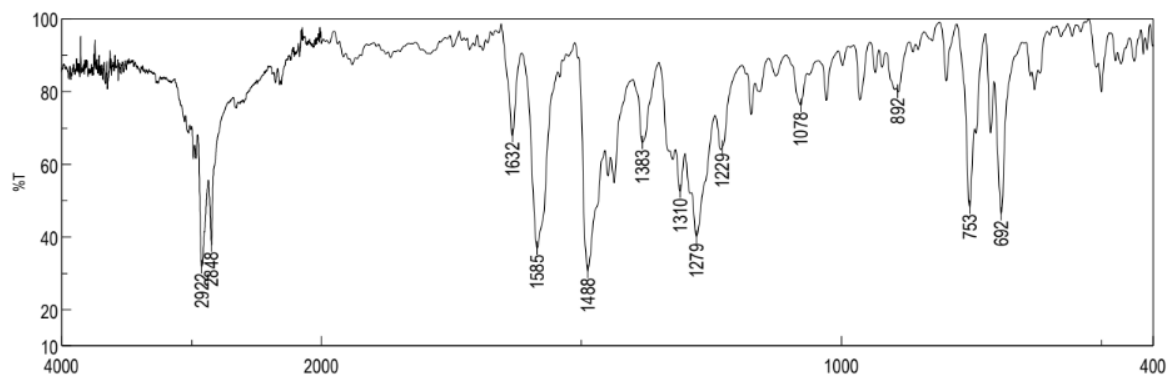
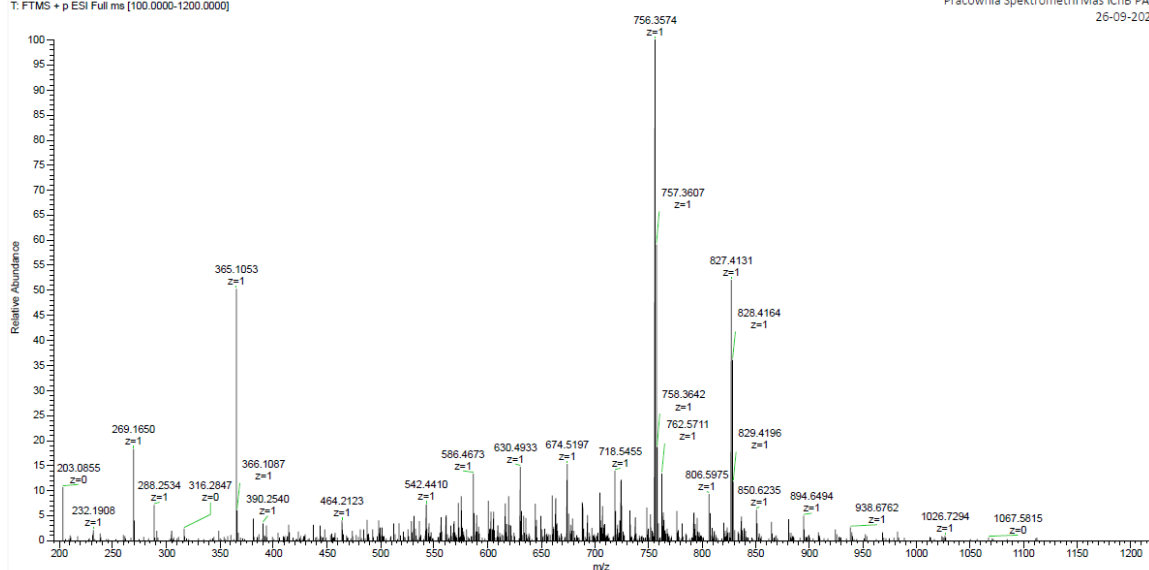
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.36 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.38 – 7.26 (m, 5H), 7.26 – 7.20 (m, 5H), 7.11 (m, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 5H), 7.06 (m, $J = 2.0$ Hz, 1H), 6.99 (m, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 3H), 4.38 (q, $J = 6.6$ Hz, 1H), 1.49 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H).

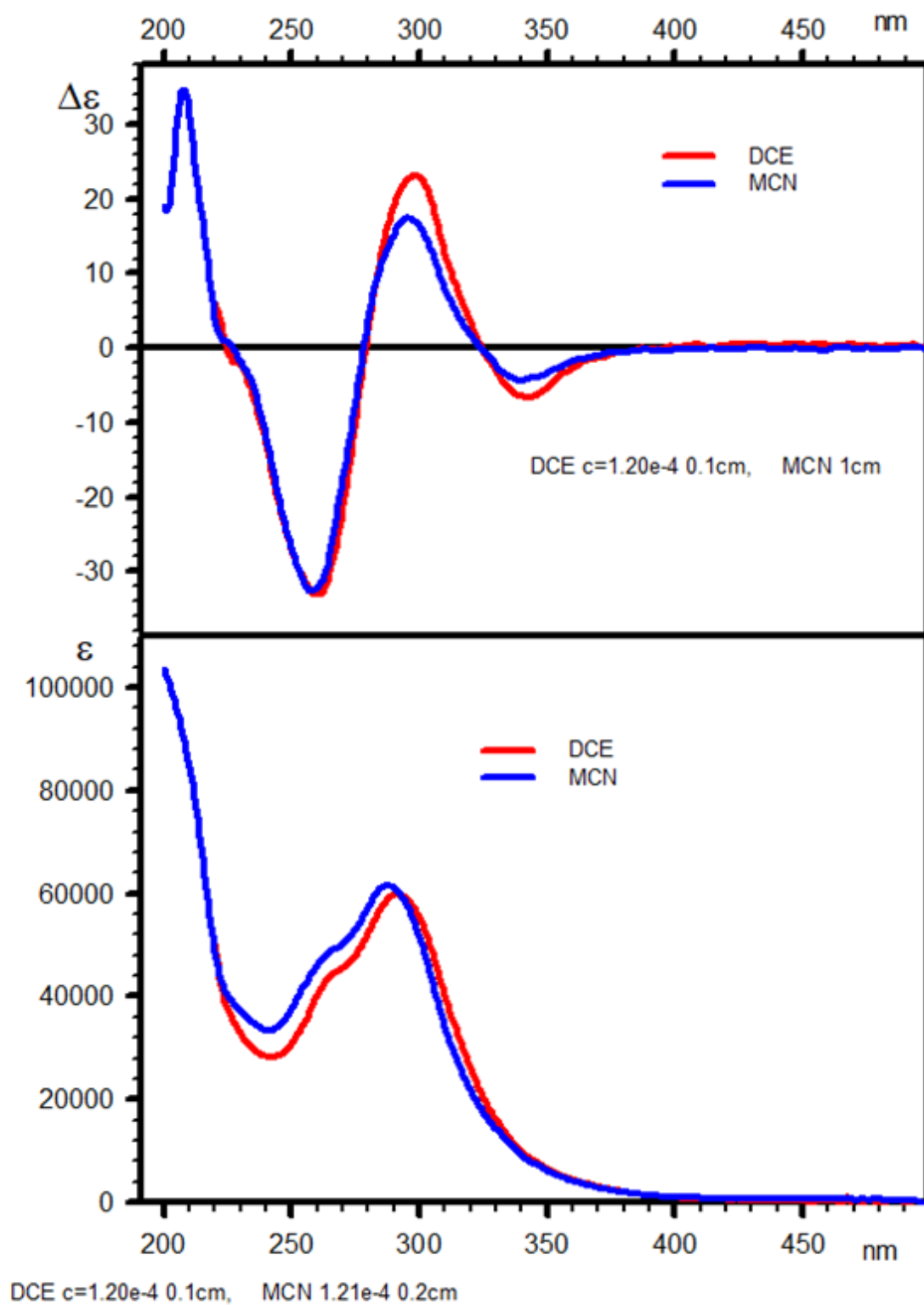
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.29, 147.75, 147.67, 144.94, 141.78, 140.04, 134.88, 129.30, 129.11, 128.72, 128.40, 126.80, 126.60, 125.40, 124.32, 124.14, 122.98, 122.96, 69.89, 24.74.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_4$, 827.4108; znaleziono 827.4131.

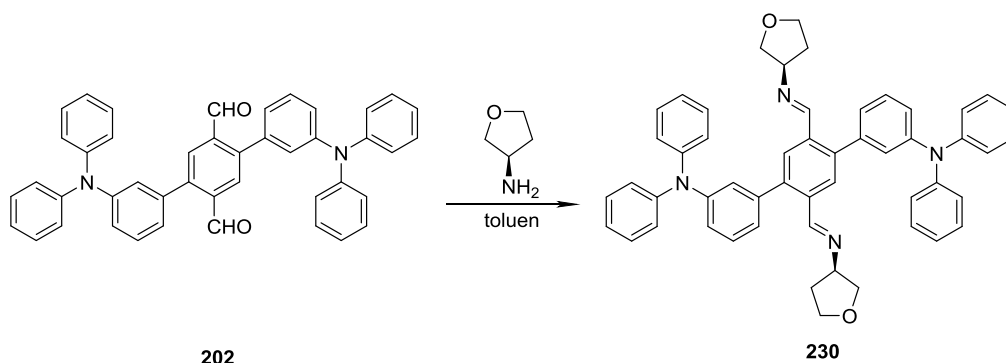
IR (ATR, cm^{-1}): 2922, 2848, 1632, 1585, 1488, 1383, 1310, 1279, 1229, 1078, 892, 753, 692.







15.28. Synteza diiminy 230



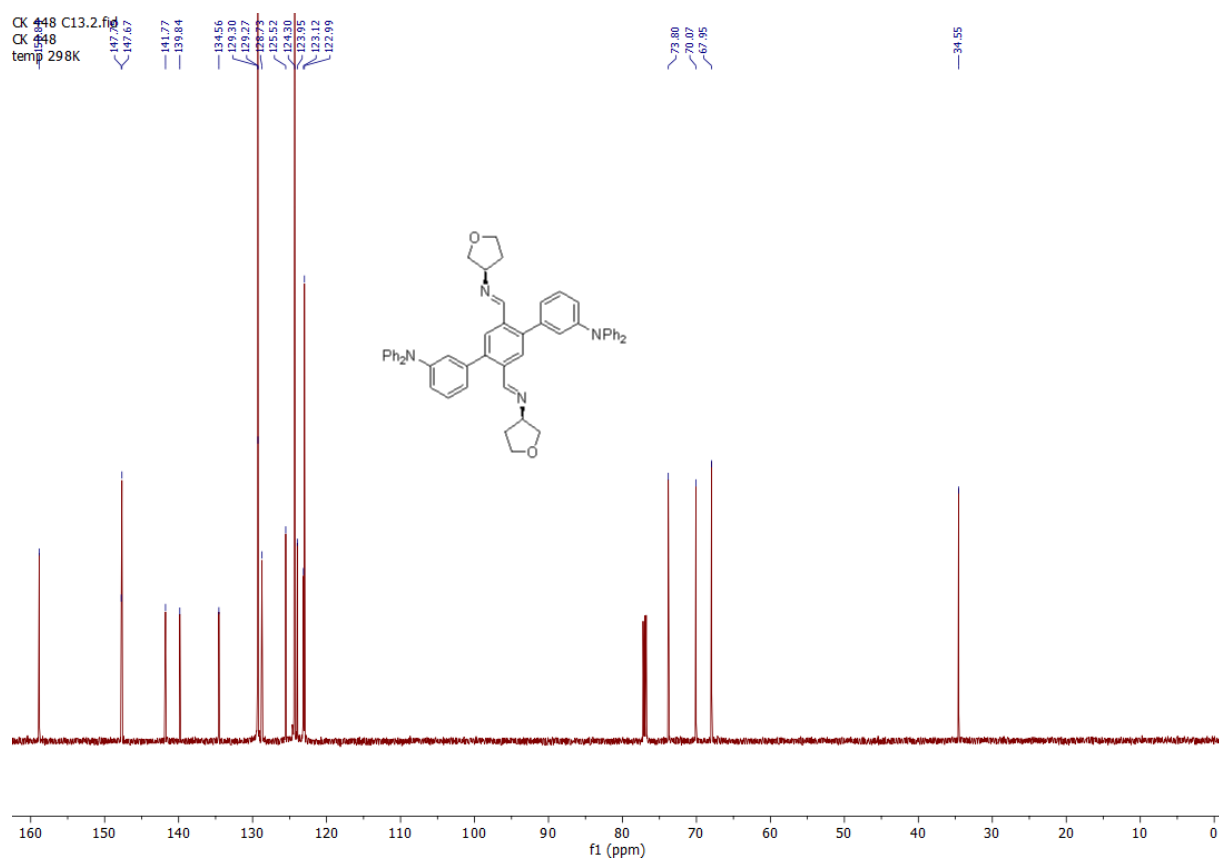
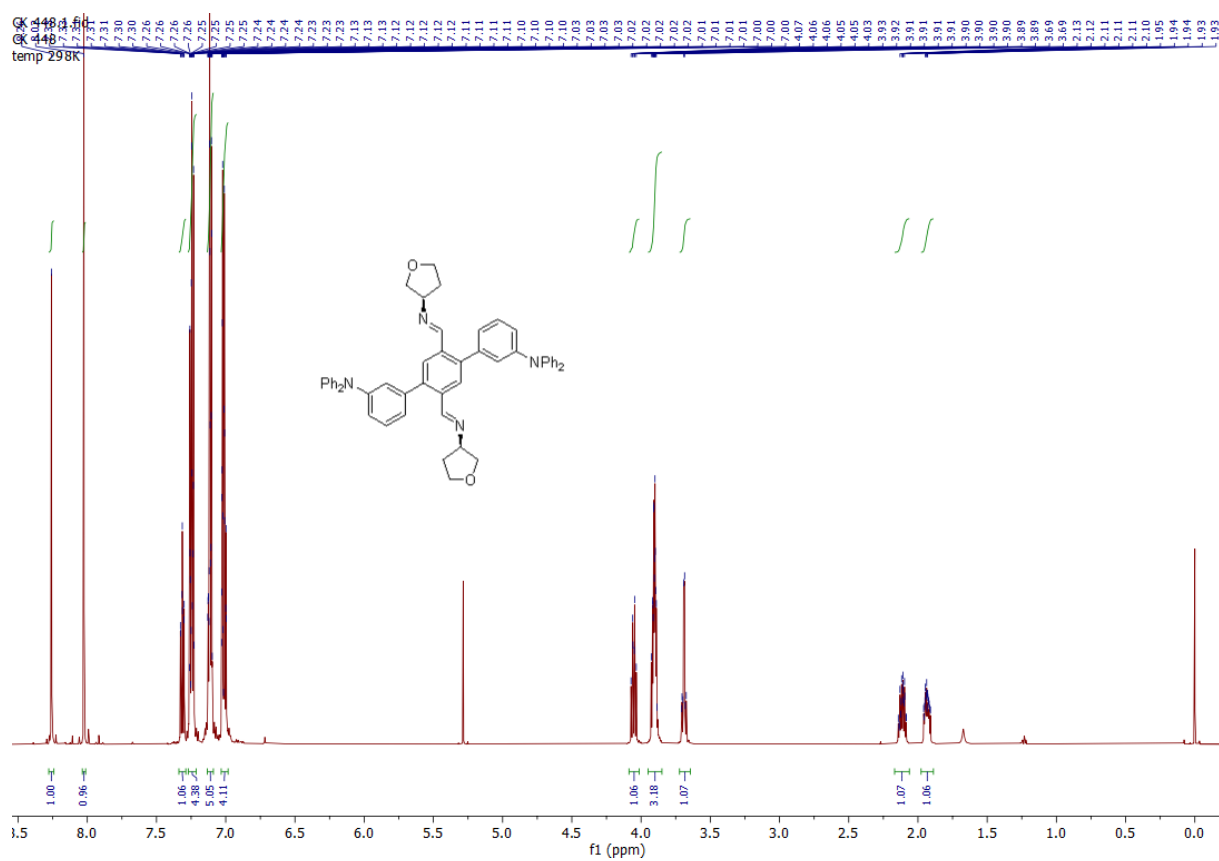
3,3''-bis(difenyloamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,045 mmol; 0,028 g) rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano (*R*)-tetrahydrofurano-3-aminę (0,108 mmol; 9,3 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110°C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladożółte kryształy. Uzyskano 0,031 g czystego produktu. Wydajność 92%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.26 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.31 (m, J = 8.1, 7.3, 0.7 Hz, 1H), 7.27 – 7.21 (m, 4H), 7.12 (m, J = 7.8, 5.4, 2.1, 1.1 Hz, 5H), 7.03 – 6.98 (m, 4H), 4.05 (dt, J = 8.4, 7.2 Hz, 1H), 3.94 – 3.86 (m, 3H), 3.72 – 3.65 (m, 1H), 2.17 – 2.07 (m, 1H), 1.97 – 1.89 (m, 1H).

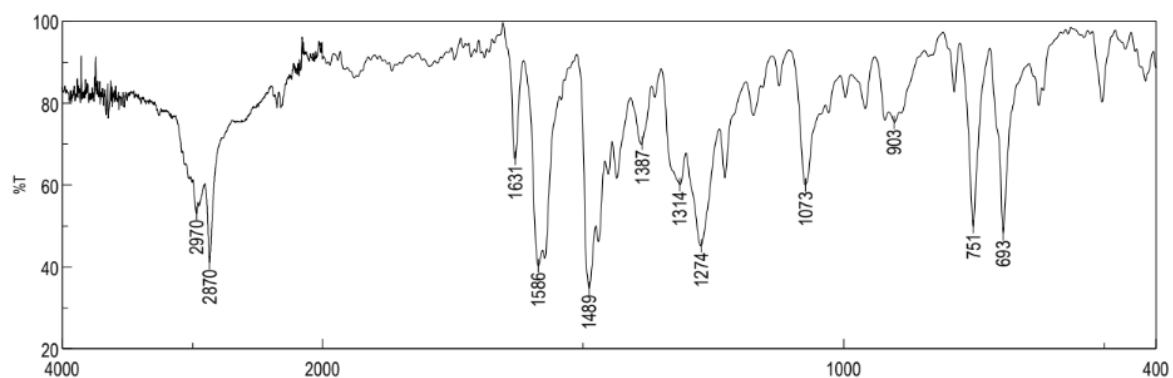
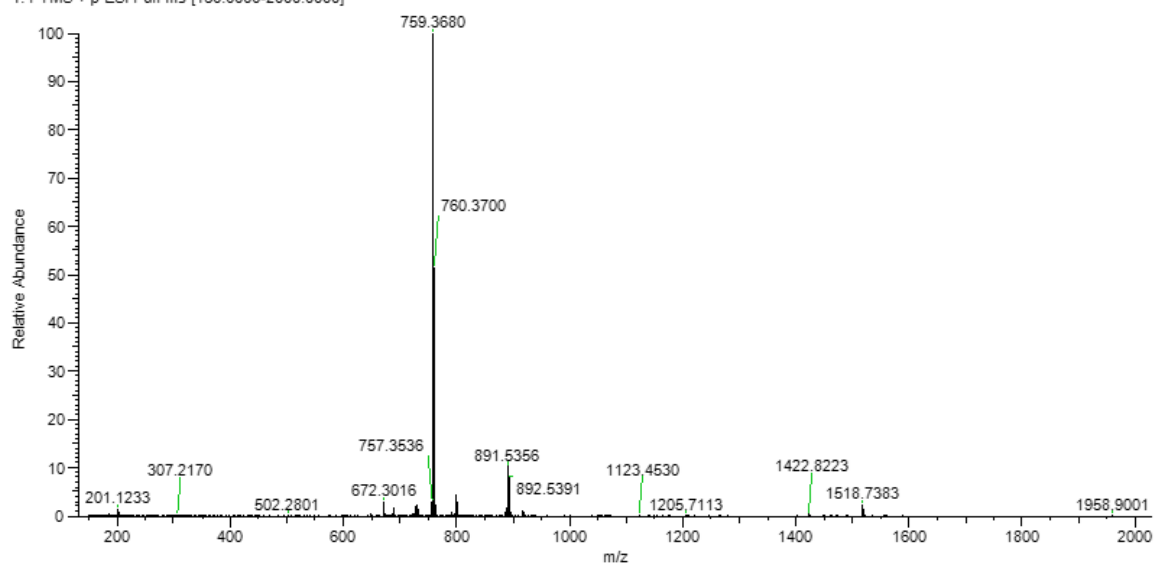
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.84, 147.75, 147.67, 141.77, 139.84, 134.56, 129.30, 129.27, 128.73, 125.52, 124.30, 123.95, 123.12, 122.99, 73.80, 70.07, 67.95, 34.55.

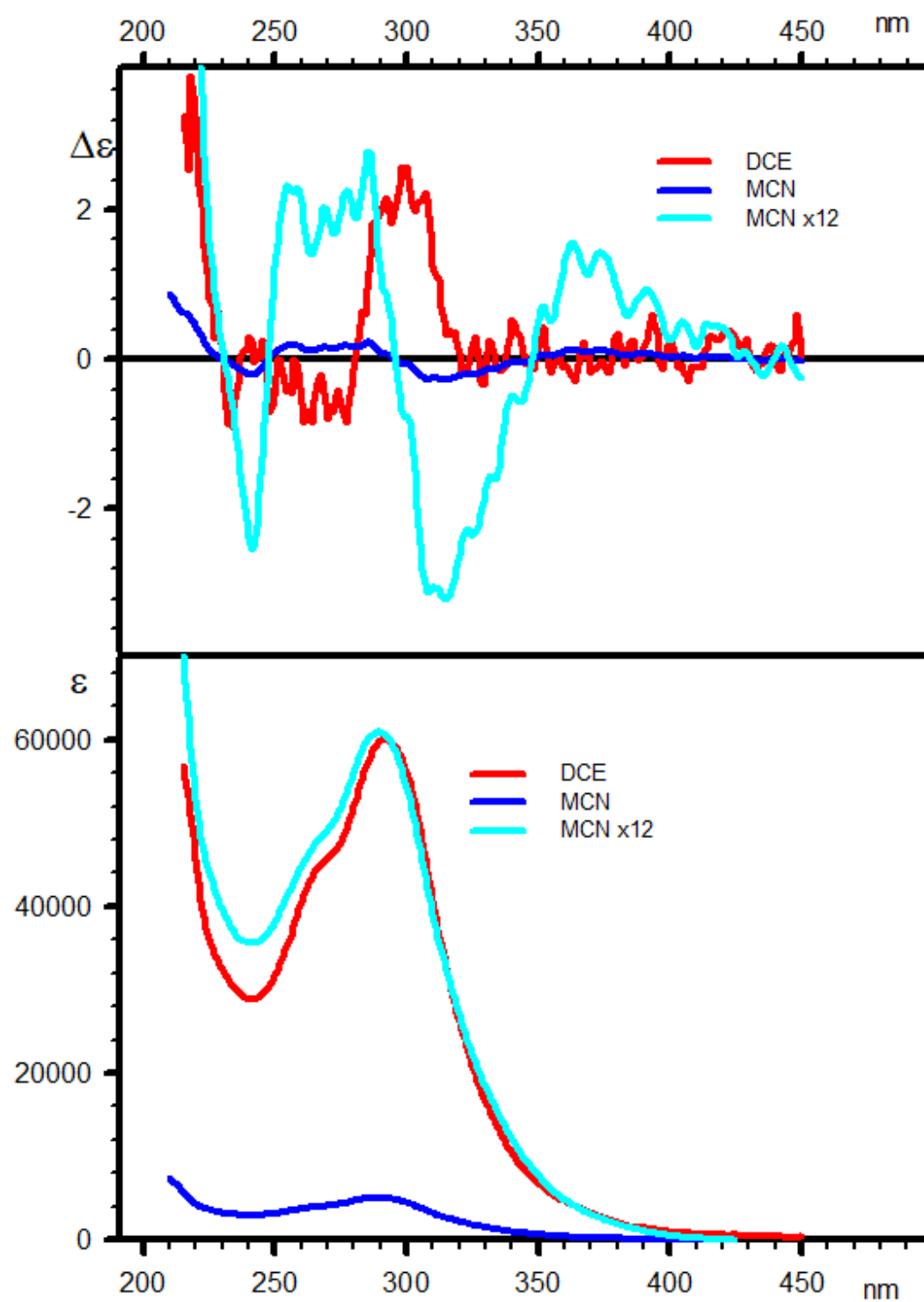
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ 759.3694, znaleziono 759.3680.

IR (ATR, cm^{-1}): 2970, 2870, 1631, 1586, 1489, 1387, 1314, 1274, 1073, 903, 751, 693.



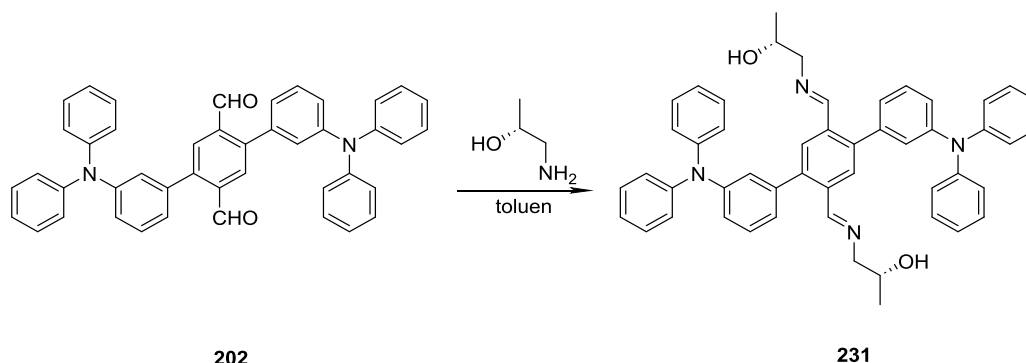
CK_448 #15 RT: 0.10 AV: 1 NL: 7.21E9
T: FTMS + p ESI Full ms [160.0000-2000.0000]





Nie rozpuścił się całkowicie w MCN, in DCE $c=1.33\text{e-}4$ 0.1cm, in MCN 1cm

15.29. Synteza diiminy 231



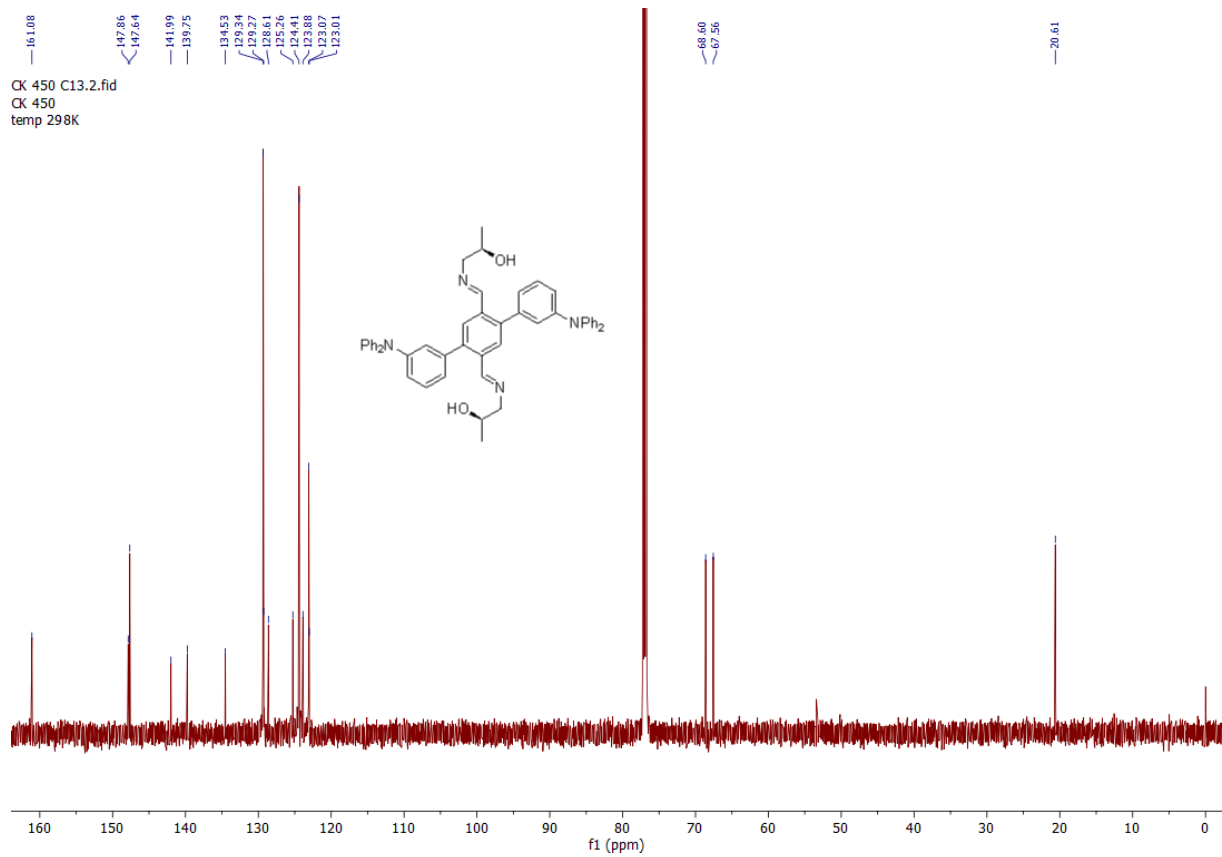
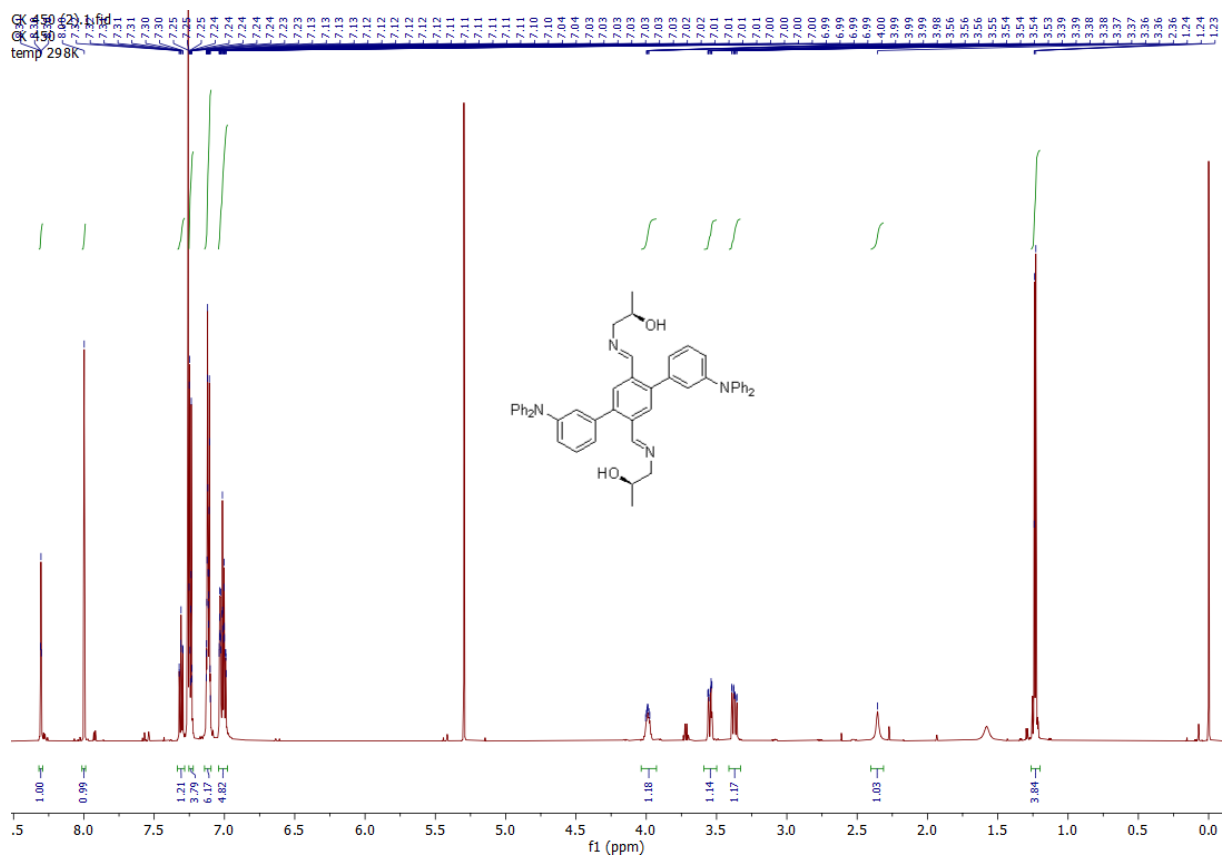
3,3''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,043 mmol; 0,027 g) rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano (*R*)-(-)-1-amino-2-propanol (0,103 mmol; 8,1 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Surowy produkt rozpuszczono w 10 ml toluenu, dodano 8,1 μ l (0,103 mmol) (*R*)-(-)-1-amino-2-propanolu i mieszano w temperaturze 110 °C przez 3 dni. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,017 g czystego produktu. Wydajność 52%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.31 (m, $J = 8.0, 7.5, 0.4$ Hz, 1H), 7.25 – 7.22 (m, 3H), 7.13 – 7.09 (m, 6H), 7.04 – 6.98 (m, 4H), 4.03 – 3.96 (m, 1H), 3.55 (m, $J = 12.4, 3.5, 1.4$ Hz, 1H), 3.37 (m, $J = 12.4, 8.0, 1.5$ Hz, 1H), 2.36 (s, 1H), 1.23 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H).

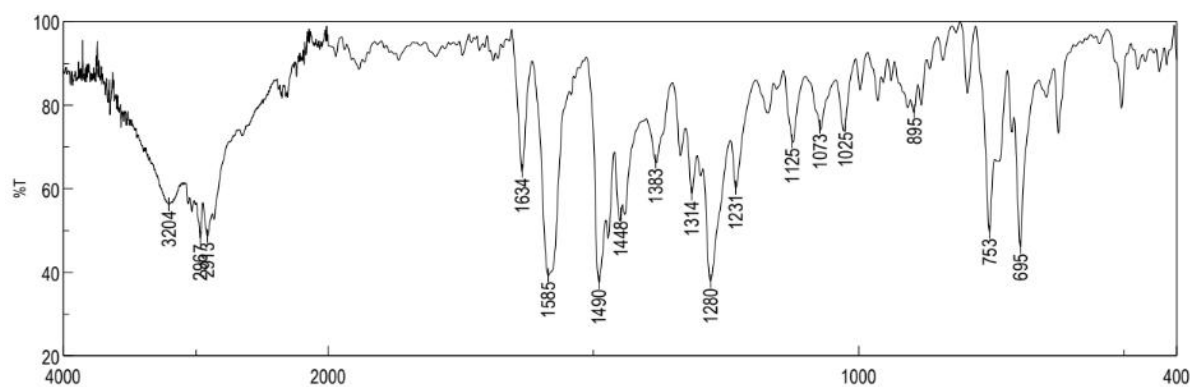
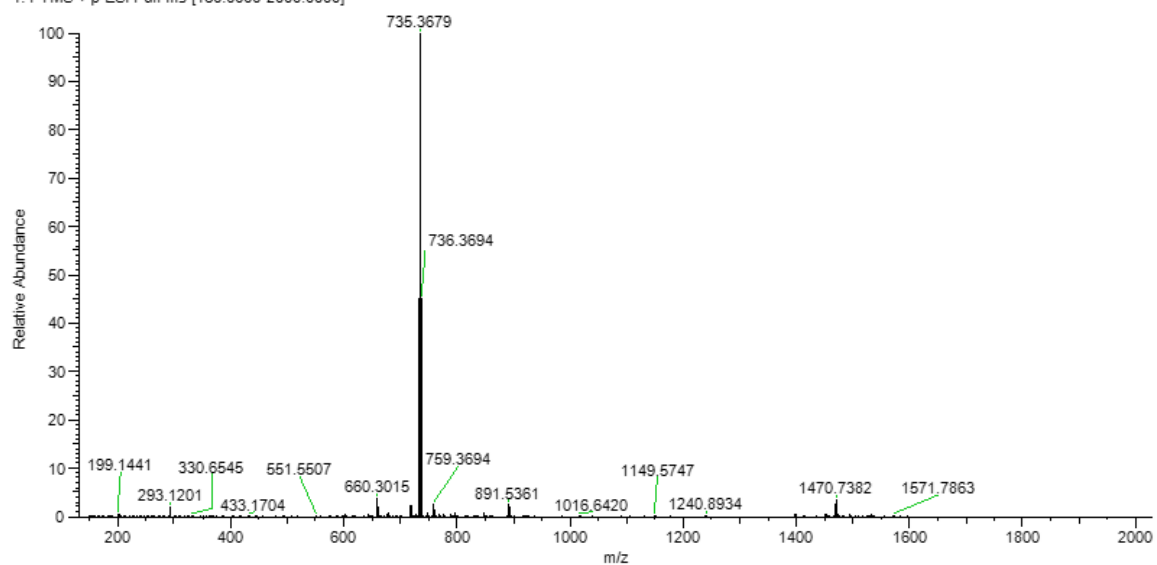
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 161.08, 147.86, 147.64, 141.99, 139.75, 134.53, 129.34, 129.27, 128.61, 125.26, 124.41, 123.88, 123.07, 123.01, 68.60, 67.56, 20.61.

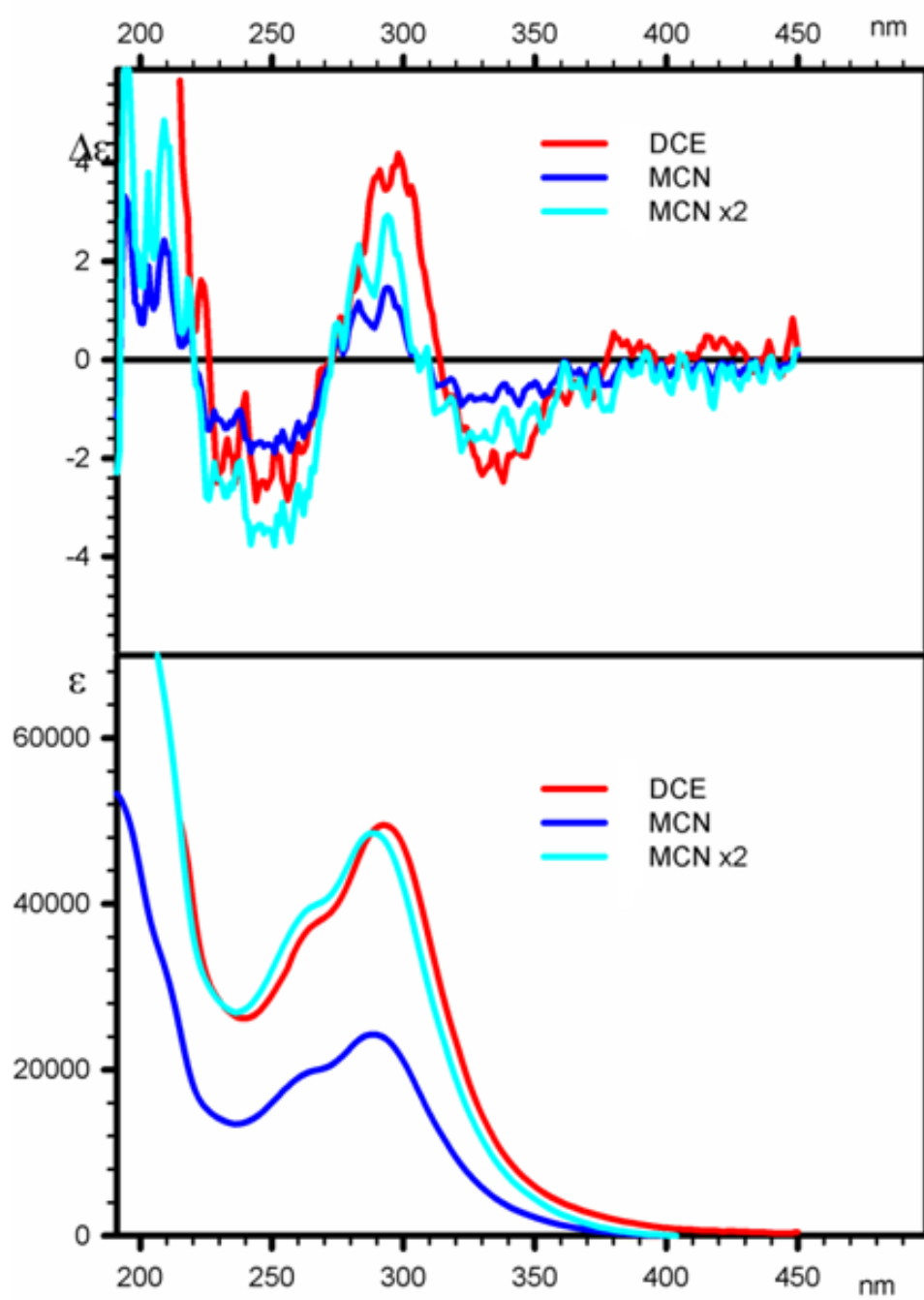
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ 735.3694, znaleziono 735.3679.

IR (ATR, cm^{-1}): 3204, 2967, 2913, 1634, 1585, 1490, 1448, 1383, 1280, 1231, 1125, 1073, 1025, 895, 753, 695.

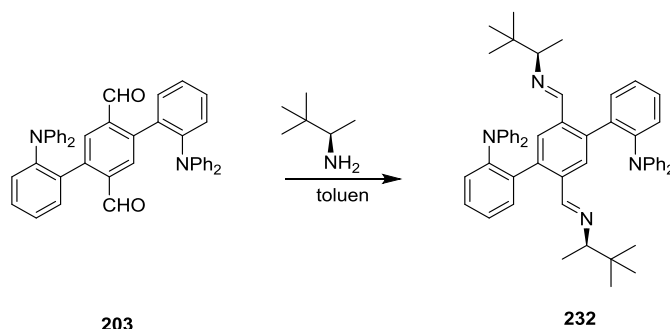


CK_450 #9 RT: 0.06 AV: 1 NL: 6.93E9
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-2000.0000]





15.30. Synteza diiminy 232



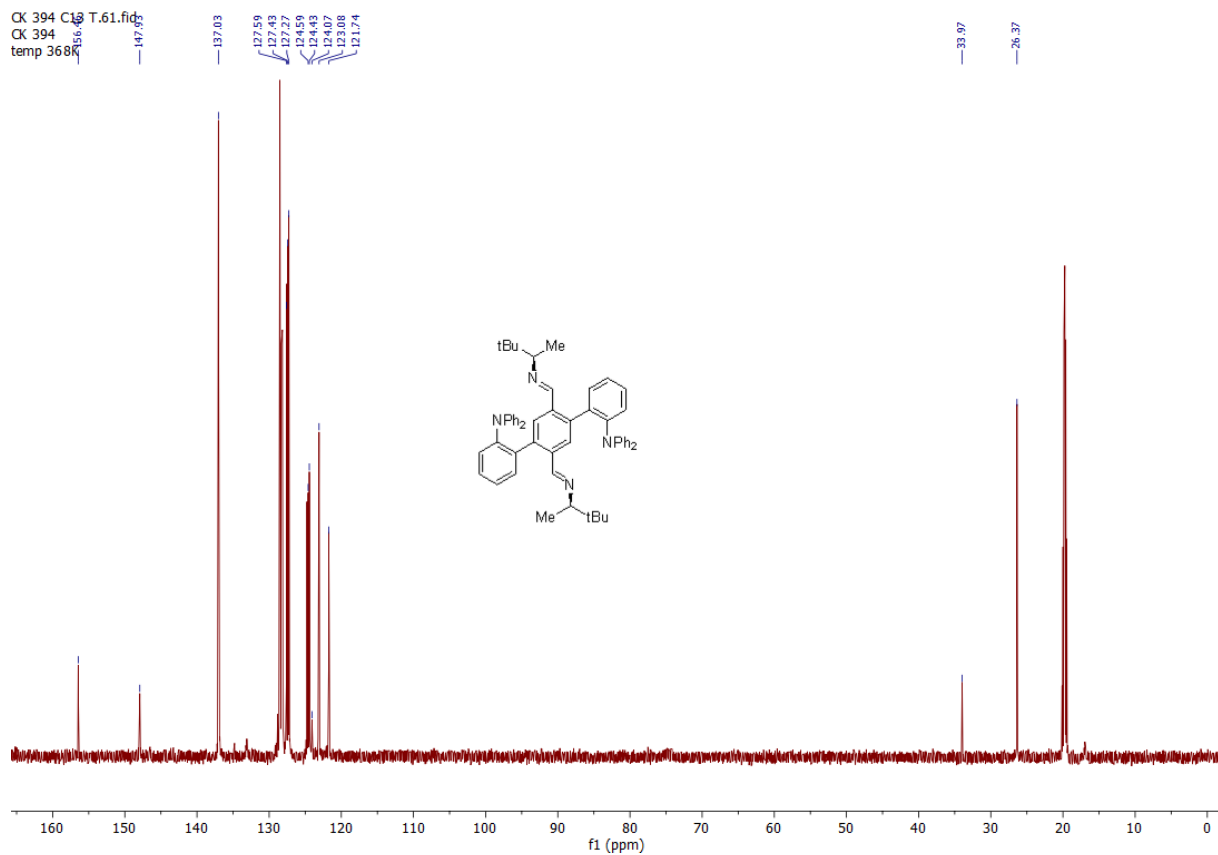
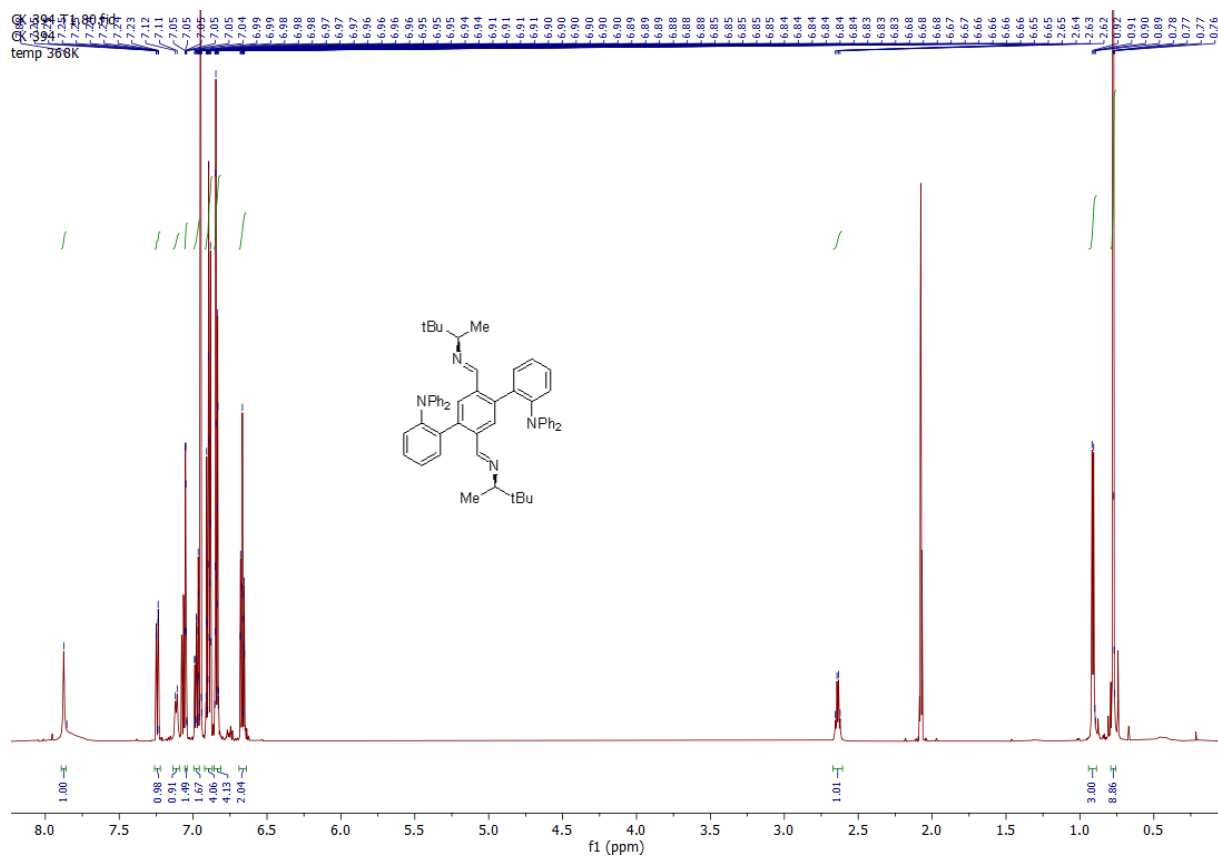
2,2''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2',5'-dikarboaldehyd (0,039 mmol; 0,024 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminę (0,094 mmol; 12,6 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Całość połączono i odparowano. Osad ponownie rozpuszczono w toluenie i dodano 13 μ l (0,097 mmol) (*R*)-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminy. Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladożółte kryształy. Uzyskano 0,02 g czystego produktu. Wydajność 67%.

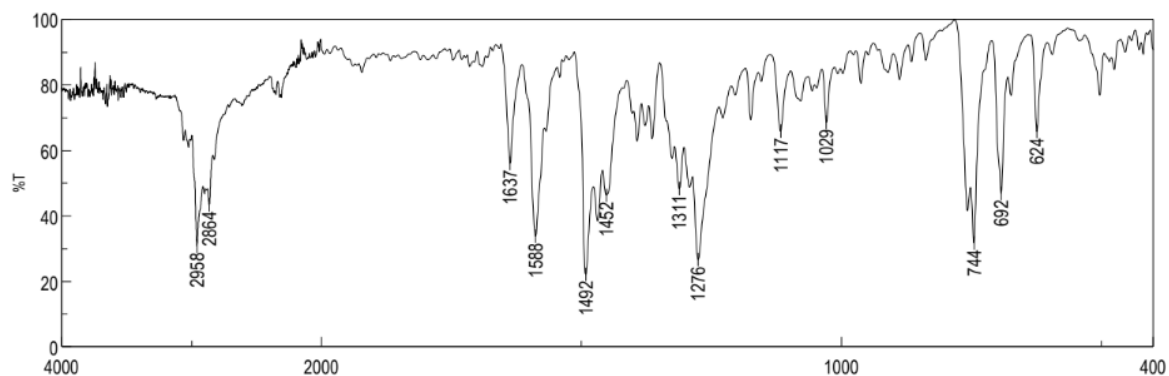
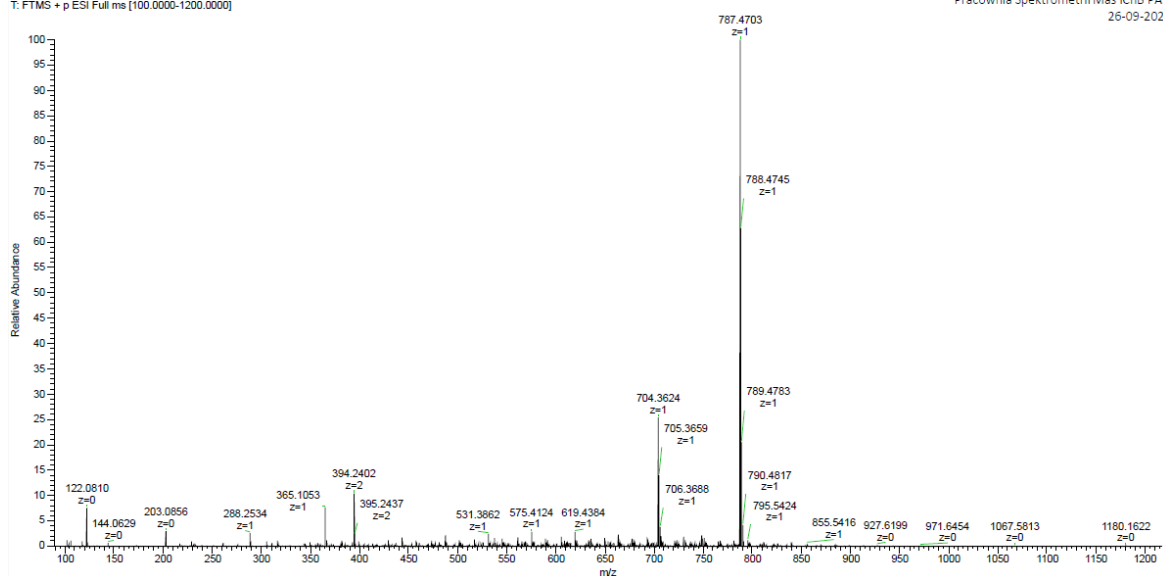
¹H NMR (600 MHz, Tol) δ 7.88 (s, 1H), 7.24 (m, *J* = 8.0, 1.3, 0.4 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.05 (dt, *J* = 2.3, 1.3 Hz, 1H), 7.00 – 6.96 (m, 2H), 6.91 – 6.87 (m, 4H), 6.86 – 6.81 (m, 4H), 6.69 – 6.64 (m, 2H), 2.64 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 0.91 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.78 (s, 9H).

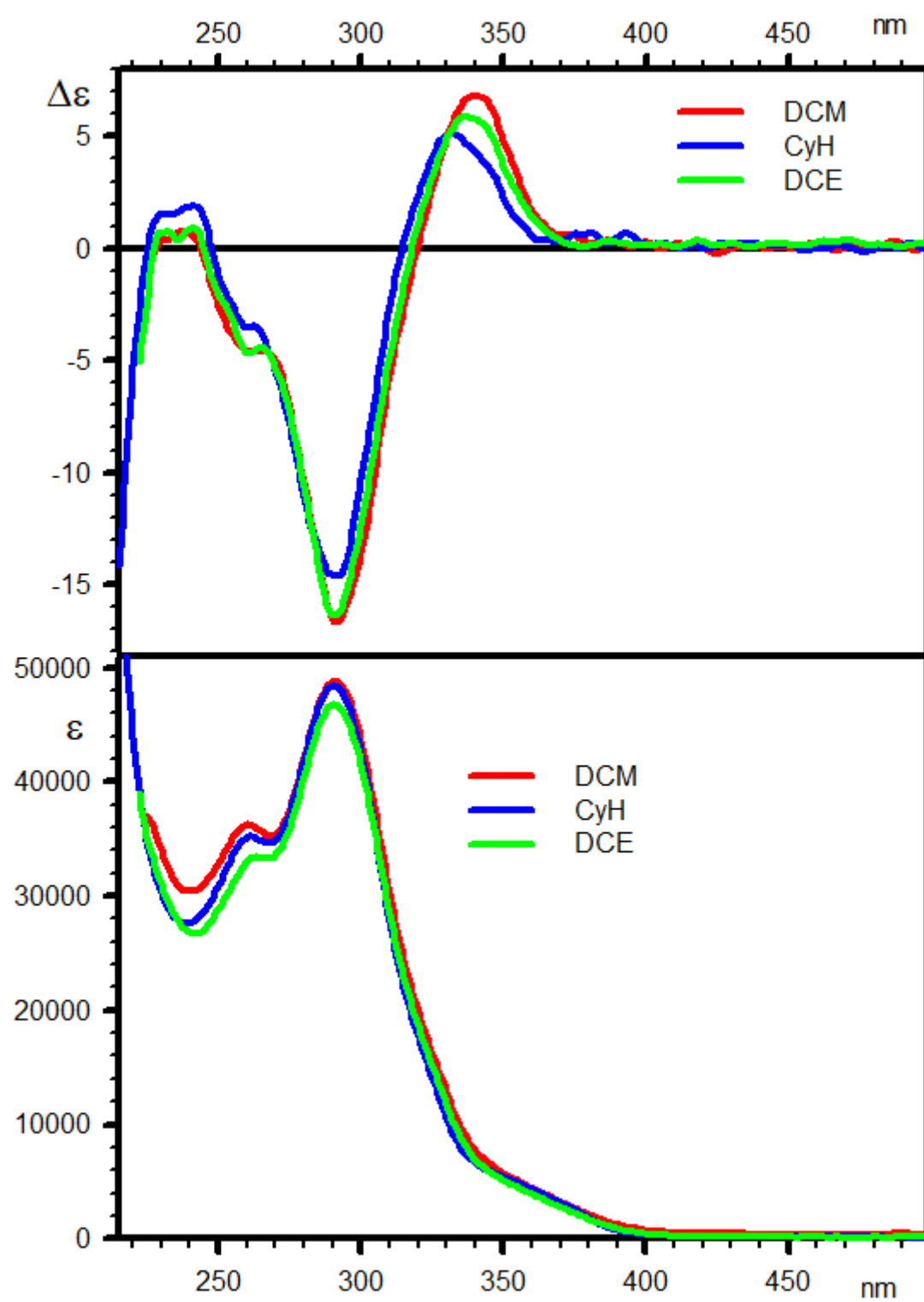
¹³C NMR (151 MHz, Tol) δ 156.46, 147.93, 127.59, 127.43, 127.27, 124.59, 124.43, 124.07, 123.08, 121.74, 33.97, 26.37.

HRMS (MALDI), *m/z*: [M + H]⁺ obliczone dla C₅₆H₅₈N₄ 787.4734; znaleziono 787.4703.

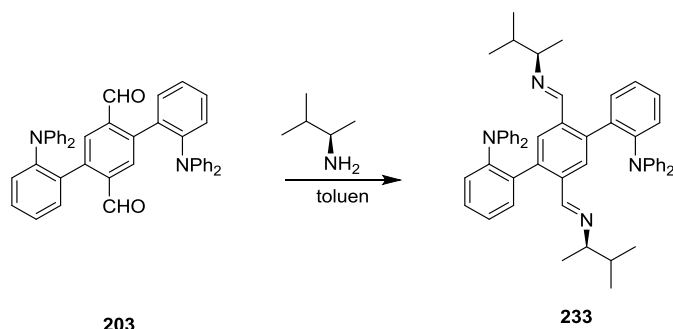
IR (ATR, cm⁻¹): 2958, 2864, 1637, 1588, 1492, 1452, 1311, 1276, 1117, 1029, 744, 692, 624.







15.31. Synteza diiminy 233



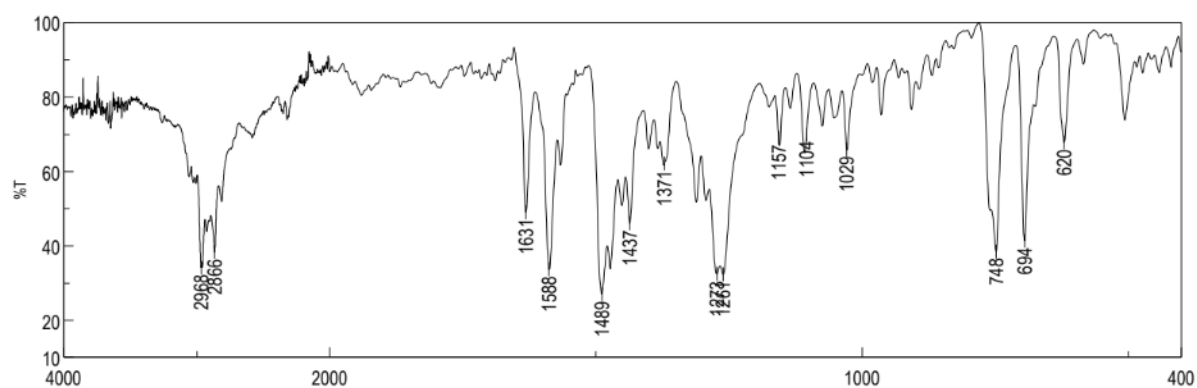
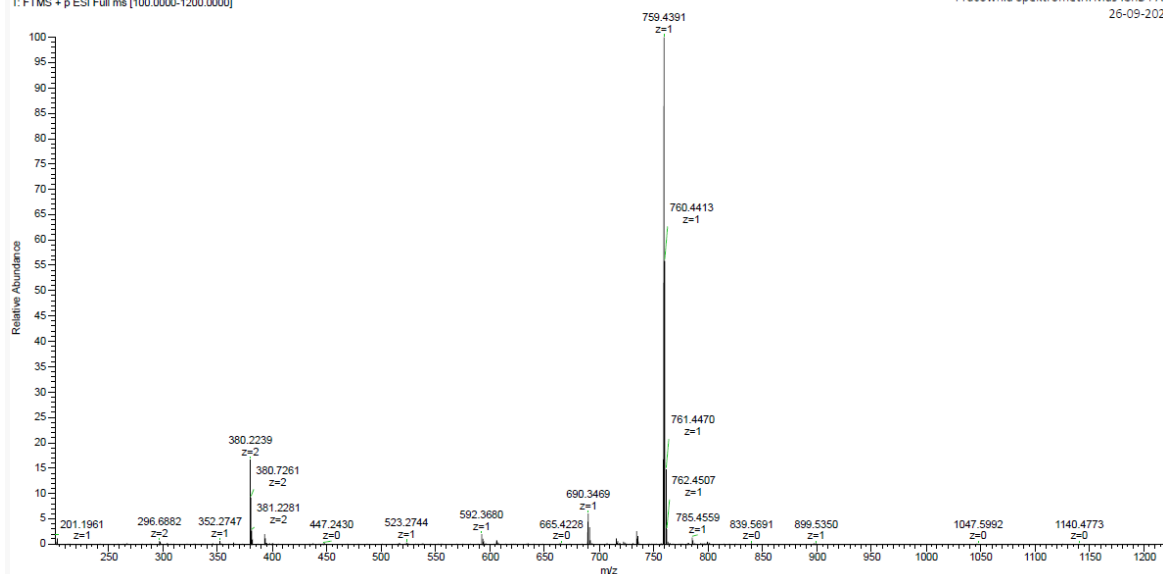
2,2''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2',5'-dikarboaldehyd (0,033 mmol; 0,021 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutan (0,079 mmol; 9,6 μ l). Roztwór mieszało w temperaturze 110 °C przez noc. Po tym czasie dodano kolejne 9,6 μ l (0,079 mmol) (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutanu i mieszało w toluenie, w temperaturze 110 °C do dnia następnego. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,021 g czystego produktu. Wydajność 79%.

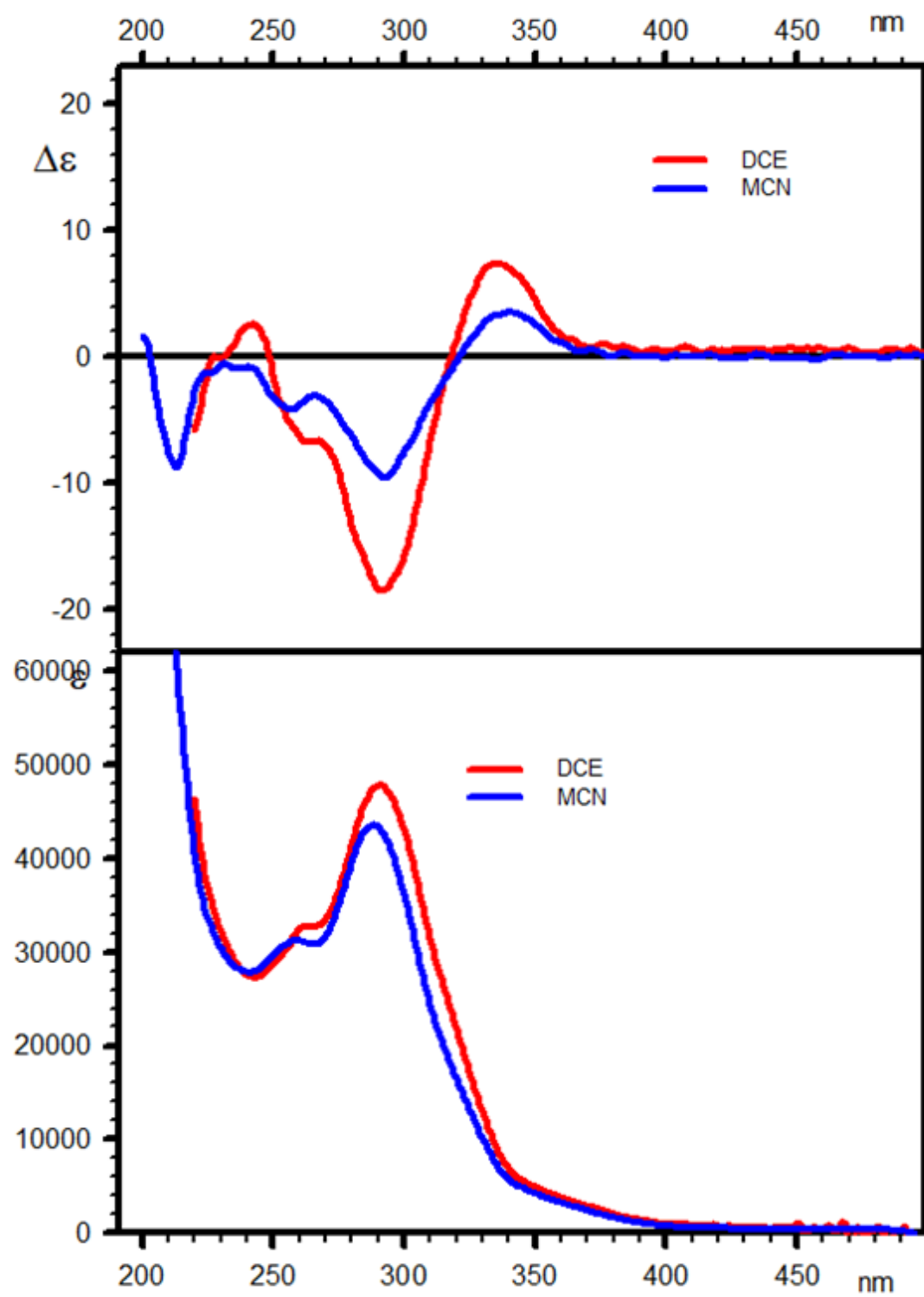
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.89 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.37 (m, J = 8.0, 1.7 Hz, 3H), 7.32 (m, J = 8.0, 3.1, 1.6 Hz, 2H), 7.24 – 7.15 (m, 3H), 7.10 (dd, J = 7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.03 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.00 – 6.92 (m, 10H), 6.79 – 6.70 (m, 15H), 2.73 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 2.68 (q, J = 6.3 Hz, 1H), 1.53 (dq, J = 11.7, 6.6 Hz, 2H), 0.96 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.85 (d, J = 6.2 Hz, 3H), 0.77 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.74 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.61 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.57 (d, J = 6.7 Hz, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156.74, 155.92, 147.37, 147.19, 146.46, 146.18, 139.03, 138.62, 136.54, 136.47, 134.41, 134.28, 133.02, 132.58, 128.83, 128.56, 128.53, 128.12, 127.83, 127.28, 124.26, 124.17, 122.97, 122.78, 121.83, 121.68, 72.67, 71.35, 34.29, 34.02, 19.66, 19.49, 19.40, 19.34, 19.03, 18.94.

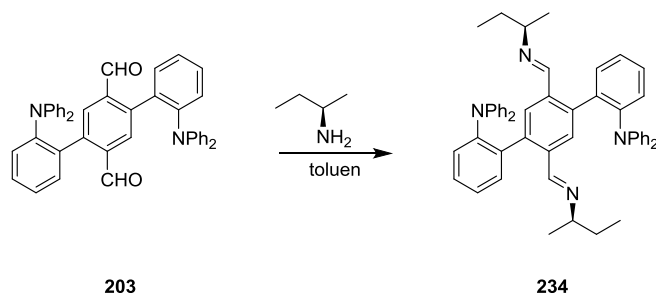
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_4$ 759.4421; znaleziono 759.4391.

IR (ATR, cm^{-1}): 2968, 2866, 1631, 1588, 1489, 1437, 1371, 1278, 1261, 1157, 1104, 1029, 748, 694, 620.





15.32. Synteza diiminy 234



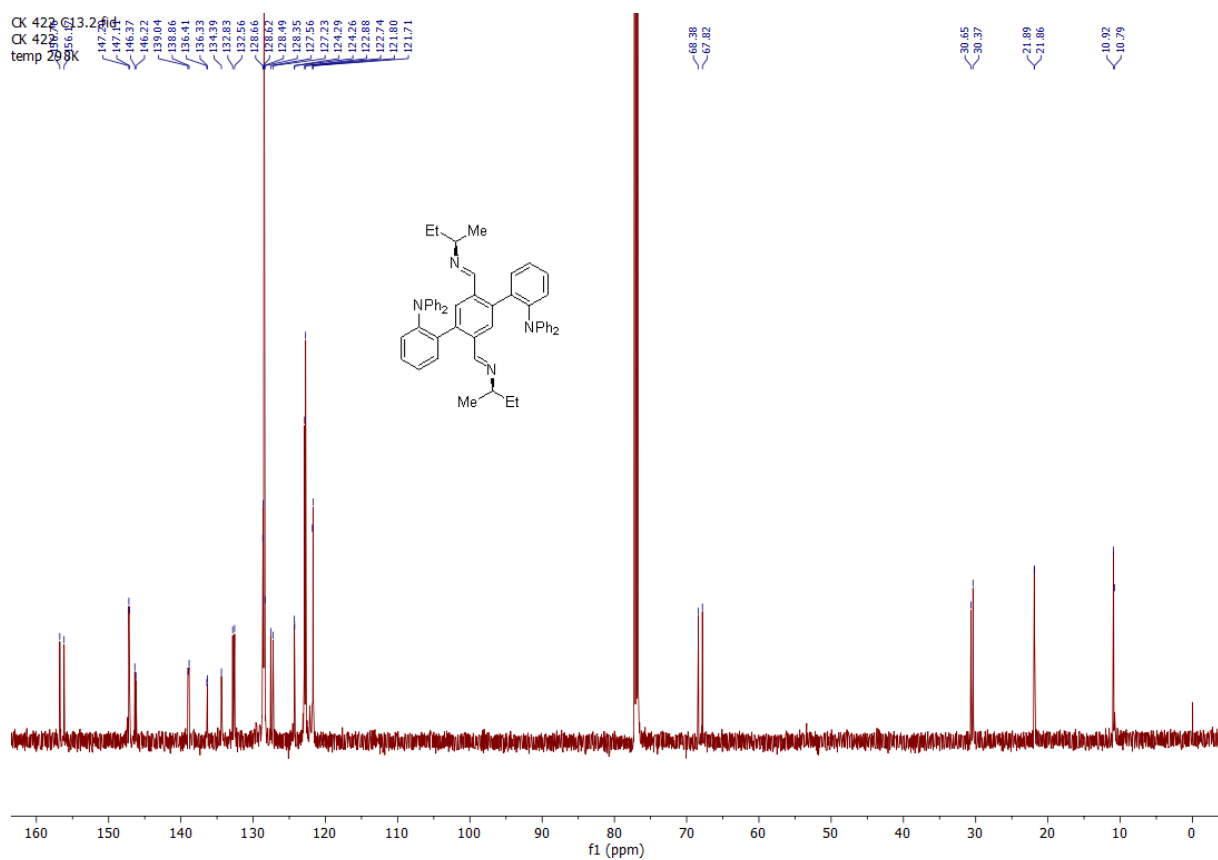
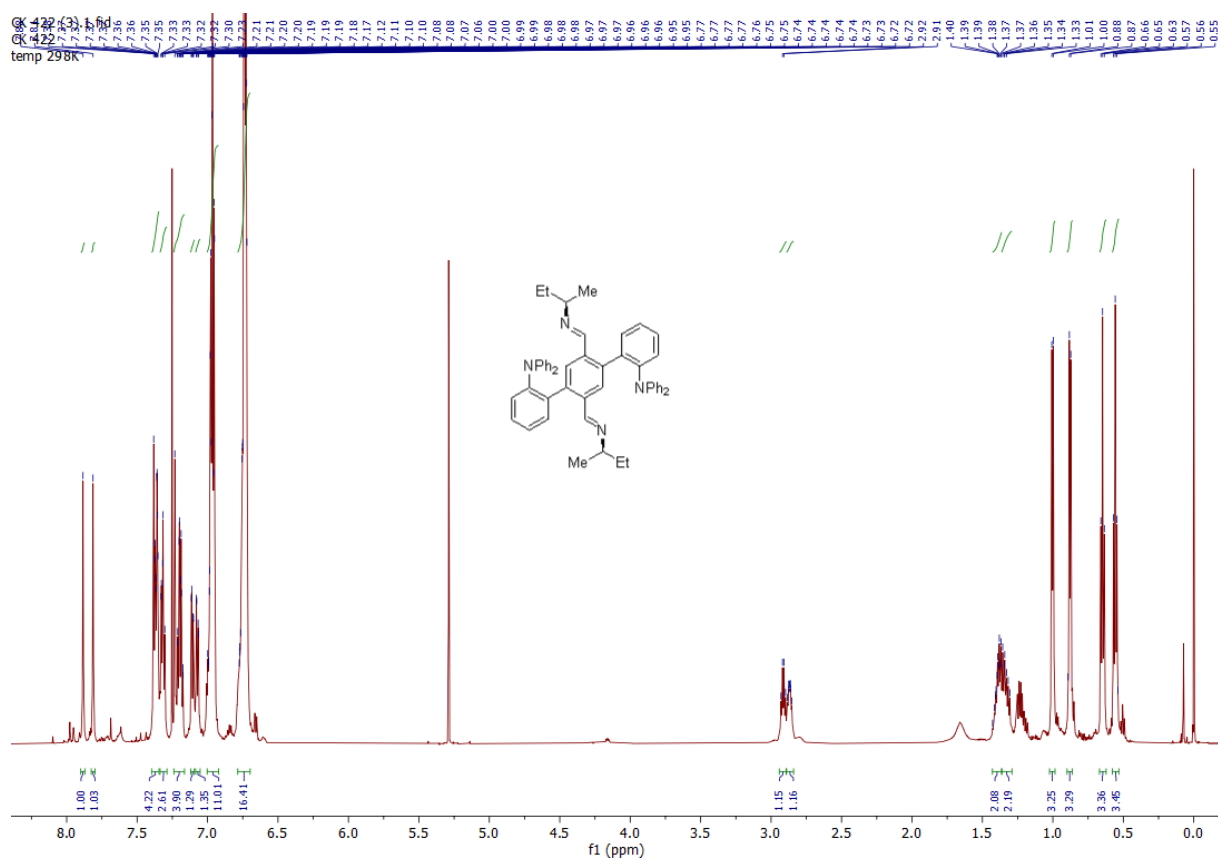
2,2''-bis(diphenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,064 mmol; 0,04 g) rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano (*R*)-(-)-sec-butyloaminę (0,154 mmol; 15 μ l). Roztwór mieszano w 63 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Następnie dodano 14 μ l (0,144 mmol) (*R*)-(-)-sec-butyloaminy i mieszano w 10 ml toluenu w temperaturze 60 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białozółte kryształy. Uzyskano 0,021 g czystego produktu. Wydajność 42,5%.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.39 – 7.35 (m, 4H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 4H), 7.11 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.07 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.00 – 6.93 (m, 11H), 6.79 – 6.71 (m, 17H), 2.91 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.89 – 2.85 (m, 1H), 1.39 (m, *J* = 14.3, 6.8, 2.4 Hz, 1H), 1.36 – 1.30 (m, 1H), 1.00 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 0.88 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 0.65 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.56 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

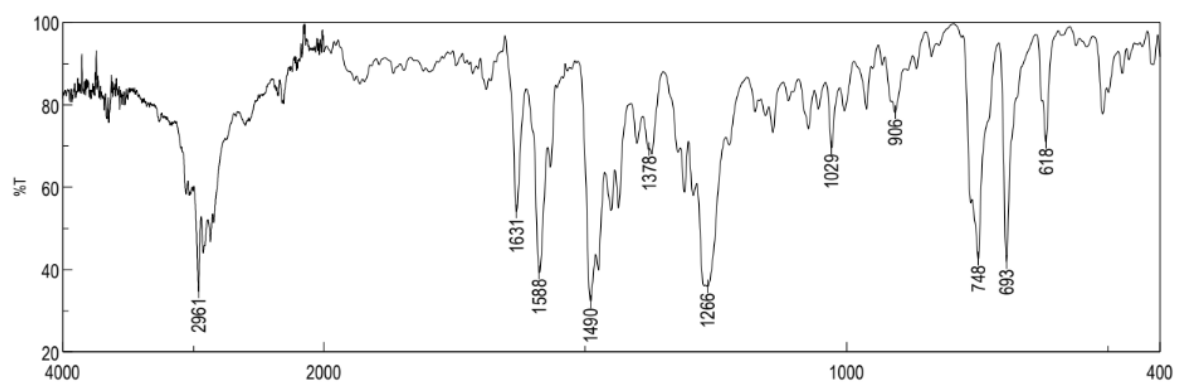
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 156.76, 156.17, 147.20, 147.11, 146.37, 146.22, 139.04, 138.86, 136.41, 136.33, 134.39, 132.83, 132.56, 128.66, 128.62, 128.49, 128.35, 127.56, 127.23, 124.29, 124.26, 122.88, 122.74, 121.80, 121.71, 68.38, 67.82, 30.65, 30.37, 21.89, 21.86, 10.92, 10.79.

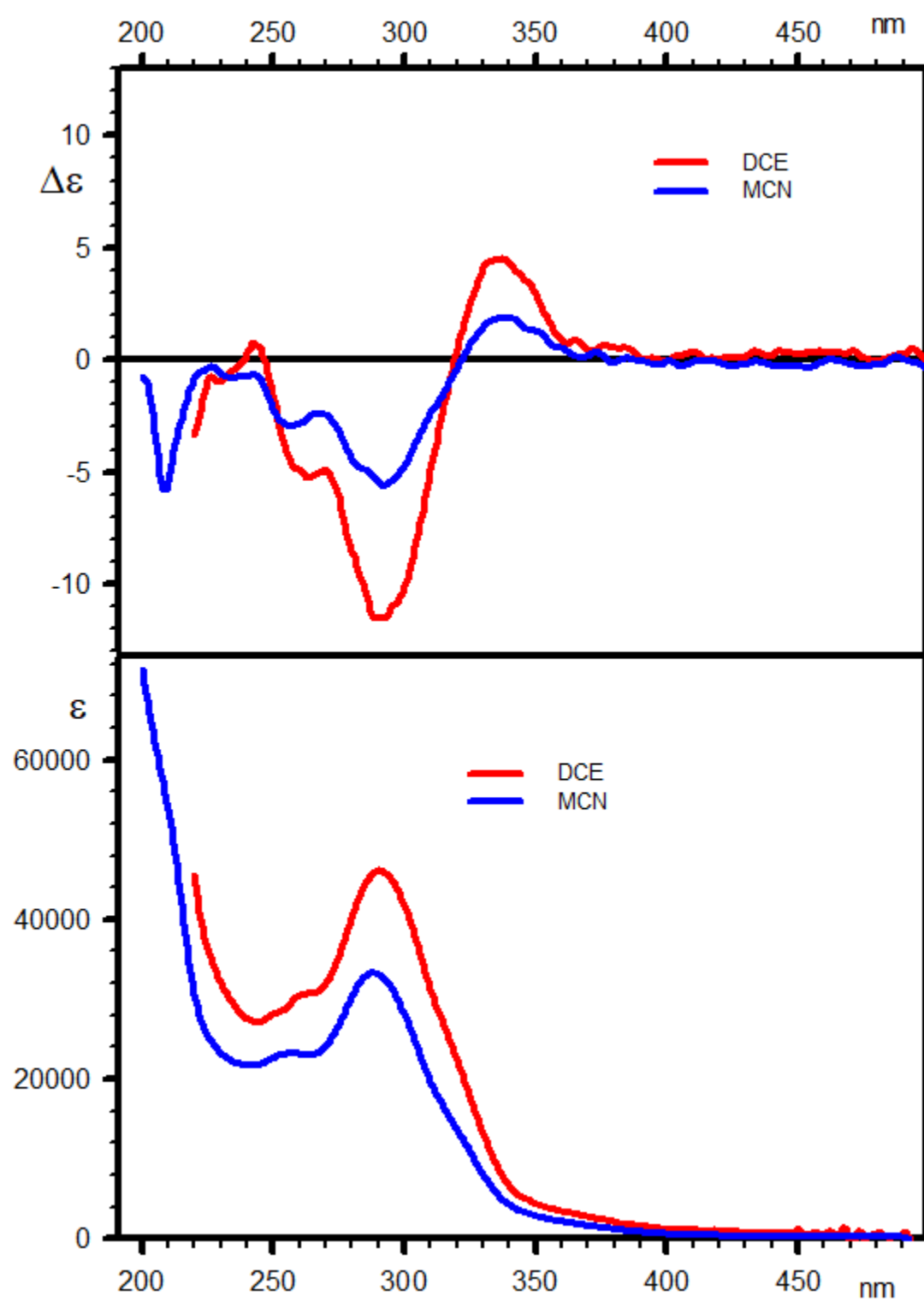
HRMS (MALDI), *m/z*: [M + H]⁺ obliczone dla C₅₂H₅₀N₄ 731.4108; znaleziono 731.4104.

IR (ATR, cm⁻¹): 2961, 1631, 1588, 1490, 1378, 1266, 1029, 906, 748, 693, 618.

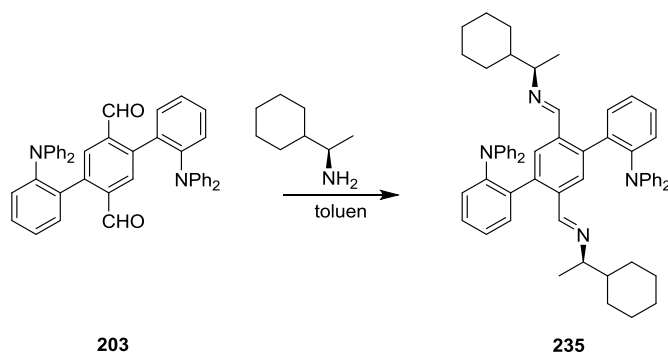


PK 422 #9 RT: 0.08 AV: 1 NL: 4.61E8
 1: FIMS + p ESI Full ms [400.0000-2500.0000]
 732.4147
 757.4271
 769.4395
 781.4519
 793.4643
 805.4767
 817.4891
 829.5015
 841.5139
 853.5263
 865.5387
 877.5511
 889.5635
 901.5759
 913.5883
 925.6007
 937.6131
 949.6255
 961.6379
 973.6503
 985.6627
 997.6751
 1009.6875
 1021.7000
 1033.7124
 1045.7248
 1057.7372
 1069.7496
 1081.7620
 1093.7744
 1105.7868
 1117.7992
 1129.8116
 1141.8240
 1153.8364
 1165.8488
 1177.8612
 1189.8736
 1201.8860
 1213.8984
 1225.9108
 1237.9232
 1249.9356
 1261.9480
 1273.9604
 1285.9728
 1297.9852
 1309.9976
 1321.0100
 1333.0224
 1345.0348
 1357.0472
 1369.0596
 1381.0720
 1393.0844
 1405.0968
 1417.1092
 1429.1216
 1441.1340
 1453.1464
 1465.1588
 1477.1712
 1489.1836
 1501.1960
 1513.2084
 1525.2208
 1537.2332
 1549.2456
 1561.2580
 1573.2704
 1585.2828
 1597.2952
 1609.3076
 1621.3200
 1633.3324
 1645.3448
 1657.3572
 1669.3696
 1681.3820
 1693.3944
 1705.4068
 1717.4192
 1729.4316
 1741.4440
 1753.4564
 1765.4688
 1777.4812
 1789.4936
 1801.5060
 1813.5184
 1825.5308
 1837.5432
 1849.5556
 1861.5680
 1873.5804
 1885.5928
 1897.6052
 1909.6176
 1921.6300
 1933.6424
 1945.6548
 1957.6672
 1969.6796
 1981.6920
 1993.7044
 2005.7168
 2017.7292
 2029.7416
 2041.7540
 2053.7664
 2065.7788
 2077.7912
 2089.8036
 2101.8160
 2113.8284
 2125.8408
 2137.8532
 2149.8656
 2161.8780
 2173.8904
 2185.9028
 2197.9152
 2209.9276
 2221.9400
 2233.9524
 2245.9648
 2257.9772
 2269.9896
 2281.0020
 2293.0144
 2305.0268
 2317.0392
 2329.0516
 2341.0640
 2353.0764
 2365.0888
 2377.1012
 2389.1136
 2401.1260
 2413.1384
 2425.1508
 2437.1632
 2449.1756
 2461.1880
 2473.2004
 2485.2128
 2497.2252
 2509.2376
 2521.2500
 2533.2624
 2545.2748
 2557.2872
 2569.2996
 2581.3120
 2593.3244
 2605.3368
 2617.3492
 2629.3616
 2641.3740
 2653.3864
 2665.3988
 2677.4112
 2689.4236
 2701.4360
 2713.4484
 2725.4608
 2737.4732
 2749.4856
 2761.4980
 2773.5104
 2785.5228
 2797.5352
 2809.5476
 2821.5600
 2833.5724
 2845.5848
 2857.5972
 2869.6096
 2881.6220
 2893.6344
 2905.6468
 2917.6592
 2929.6716
 2941.6840
 2953.6964
 2965.7088
 2977.7212
 2989.7336
 3001.7460
 3013.7584
 3025.7708
 3037.7832
 3049.7956
 3061.8080
 3073.8204
 3085.8328
 3097.8452
 3109.8576
 3121.8700
 3133.8824
 3145.8948
 3157.9072
 3169.9196
 3181.9320
 3193.9444
 3205.9568
 3217.9692
 3229.9816
 3241.9940
 3253.0064
 3265.0188
 3277.0312
 3289.0436
 3301.0560
 3313.0684
 3325.0808
 3337.0932
 3349.1056
 3361.1180
 3373.1304
 3385.1428
 3397.1552
 3409.1676
 3421.1800
 3433.1924
 3445.2048
 3457.2172
 3469.2296
 3481.2420
 3493.2544
 3505.2668
 3517.2792
 3529.2916
 3541.3040
 3553.3164
 3565.3288
 3577.3412
 3589.3536
 3601.3660
 3613.3784
 3625.3908
 3637.4032
 3649.4156
 3661.4280
 3673.4404
 3685.4528
 3697.4652
 3709.4776
 3721.4900
 3733.5024
 3745.5148
 3757.5272
 3769.5396
 3781.5520
 3793.5644
 3805.5768
 3817.5892
 3829.6016
 3841.6140
 3853.6264
 3865.6388
 3877.6512
 3889.6636
 3901.6760
 3913.6884
 3925.7008
 3937.7132
 3949.7256
 3961.7380
 3973.7504
 3985.7628
 3997.7752
 4009.7876
 4021.8000
 4033.8124
 4045.8248
 4057.8372
 4069.8496
 4081.8620
 4093.8744
 4105.8868
 4117.8992
 4129.9116
 4141.9240
 4153.9364
 4165.9488
 4177.9612
 4189.9736
 4201.9860
 4213.9984
 4225.0108
 4237.0232
 4249.0356
 4261.0480
 4273.0604
 4285.0728
 4297.0852
 4309.0976
 4321.1100
 4333.1224
 4345.1348
 4357.1472
 4369.1596
 4381.1720
 4393.1844
 4405.1968
 4417.2092
 4429.2216
 4441.2340
 4453.2464
 4465.2588
 4477.2712
 4489.2836
 4501.2960
 4513.3084
 4525.3208
 4537.3332
 4549.3456
 4561.3580
 4573.3704
 4585.3828
 4597.3952
 4609.4076
 4621.4200
 4633.4324
 4645.4448
 4657.4572
 4669.4696
 4681.4820
 4693.4944
 4705.5068
 4717.5192
 4729.5316
 4741.5440
 4753.5564
 4765.5688
 4777.5812
 4789.5936
 4801.6060
 4813.6184
 4825.6308
 4837.6432
 4849.6556
 4861.6680
 4873.6804
 4885.6928
 4897.7052
 4909.7176
 4921.7300
 4933.7424
 4945.7548
 4957.7672
 4969.7796
 4981.7920
 4993.8044
 5005.8168
 5017.8292
 5029.8416
 5041.8540
 5053.8664
 5065.8788
 5077.8912
 5089.9036
 5101.9160
 5113.9284
 5125.9408
 5137.9532
 5149.9656
 5161.9780
 5173.9904
 5185.0028
 5197.0152
 5209.0276
 5221.0400
 5233.0524
 5245.0648
 5257.0772
 5269.0896
 5281.1020
 5293.1144
 5305.1268
 5317.1392
 5329.1516
 5341.1640
 5353.1764
 5365.1888
 5377.2012
 5389.2136
 5401.2260
 5413.2384
 5425.2508
 5437.2632
 5449.2756
 5461.2880
 5473.3004
 5485.3128
 5497.3252
 5509.3376
 5521.3500
 5533.3624
 5545.3748
 5557.3872
 5569.3996
 5581.4120
 5593.4244
 5605.4368
 5617.4492
 5629.4616
 5641.4740
 5653.4864
 5665.4988
 5677.5112
 5689.5236
 5701.5360
 5713.5484
 5725.5608
 5737.5732
 5749.5856
 5761.5980
 5773.6104
 5785.6228
 5797.6352
 5809.6476
 5821.6600
 5833.6724
 5845.6848
 5857.6972
 5869.7096
 5881.7220
 5893.7344
 5905.7468
 5917.7592
 5929.7716
 5941.7840
 5953.7964
 5965.8088
 5977.8212
 5989.8336
 6001.8460
 6013.8584
 6025.8708
 6037.8832
 6049.8956
 6061.9080
 6073.9204
 6085.9328
 6097.9452
 6109.9576
 6121.9700
 6133.9824
 6145.9948
 6157.0072
 6169.0196
 6181.0320
 6193.0444
 6205.0568
 6217.0692
 6229.0816
 6241.0940
 6253.1064
 6265.1188
 6277.1312
 6289.1436
 6301.1560
 6313.1684
 6325.1808
 6337.1932
 6349.2056
 6361.2180
 6373.2304
 6385.2428
 6397.2552
 6409.2676
 6421.2800
 6433.2924
 6445.3048
 6457.3172
 6469.3296
 6481.3420
 6493.3544
 6505.3668
 6517.3792
 6529.3916
 6541.4040
 6553.4164
 6565.4288
 6577.4412
 6589.4536
 6601.4660
 6613.4784
 6625.4908
 6637.5032
 6649.5156
 6661.5280
 6673.5404
 6685.5528
 6697.5652
 6709.5776
 6721.5900
 6733.6024
 6745.6148
 6757.6272
 6769.6396
 6781.6520
 6793.6644
 6805.6768
 6817.6892
 6829.7016
 6841.7140
 6853.7264
 6865.7388
 6877.7512
 6889.7636
 6901.7760
 6913.7884
 6925.8008
 6937.8132
 6949.8256
 6961.8380
 6973.8504
 6985.8628
 6997.8752
 7009.8876
 7021.9000
 7033.9124
 7045.9248
 7057.9372
 7069.9496
 7081.9620
 7093.9744
 7105.9868
 7117.9992
 7129.0116
 7141.0240
 7153.0364
 7165.0488
 7177.0612
 7189.0736
 7201.0860
 7213.0984
 7225.1108
 7237.1232
 7249.1356
 7261.1480
 7273.1604
 7285.1728
 7297.1852
 7309.1976
 7321.2100
 7333.2224
 7345.2348
 7357.2472
 7369.2596
 7381.2720
 7393.2844
 7405.2968
 7417.3092
 7429.3216
 7441.3340
 7453.3464
 7465.3588
 7477.3712
 7489.3836
 7501.3960
 7513.4084
 7525.4208
 7537.4332
 7549.4456
 7561.4580
 7573.4704
 7585.4828
 7597.4952
 7609.5076
 7621.5200
 7633.5324
 7645.5448
 7657.5572
 7669.5696
 7681.5820
 7693.5944
 7705.6068
 7717.6192
 7729.6316
 7741.6440
 7753.6564
 7765.6688
 7777.6812
 7789.6936
 7801.7060
 7813.7184
 7825.7308
 7837.7432
 7849.7556
 7861.7680
 7873.7804
 7885.7928
 7897.8052
 7909.8176
 7921.8300
 7933.8424
 7945.8548
 7957.8672
 7969.8796
 7981.8920
 7993.9044
 8005.9168
 8017.9292
 8029.9416
 8041.9540
 8053.9664
 8065.9788
 8077.9912
 8089.0036
 8101.0160
 8113.0284
 8125.0408
 8137.0532
 8149.0656
 8161.0780
 8173.0904
 8185.1028
 8197.1152
 8209.1276
 8221.1400
 8233.1524
 8245.1648
 8257.1772
 8269.1896
 8281.2020
 8293.2144
 8305.2268
 8317.2392
 8329.2516
 8341.2640
 8353.2764
 8365.2888
 8377.3012
 8389.3136
 8401.3260
 8413.3384
 8425.3508
 8437.3632
 8449.3756
 8461.3880
 8473.4004
 8485.4128
 8497.4252
 8509.4376
 8521.4500
 8533.4624
 8545.4748
 8557.4872
 8569.4996
 8581.5120
 8593.5244
 8605.5368
 8617.5492
 8629.5616
 8641.5740
 8653.5864
 8665.5988
 8677.6112
 8689.6236
 8701.6360
 8713.6484
 8725.6608
 8737.6732
 8749.6856
 8761.6980
 8773.7104
 8785.7228
 8797.7352
 8809.7476
 8821.7600
 8833.7724
 8845.7848
 8857.7972
 8869.8096
 8881.8220
 8893.8344
 8905.8468
 8917.8592
 8929.8716
 8941.8840
 8953.8964
 8965.9088
 8977.9212
 8989.9336
 9001.9460
 9013.9584
 9025.9708
 9037.9832
 9049.9956
 9061.0080
 9073.0204
 9085.0328
 9097.0452
 9109.0576
 9121.0700
 9133.0824
 9145.0948
 9157.1072
 9169.1196
 9181.1320
 9193.1444
 9205.1568
 9217.1692
 9229.1816
 9241.1940
 9253.2064
 9265.2188
 9277.2312
 9289.2436
 9301.2560
 9313.2684
 9325.2808
 9337.2932
 9349.3056
 9361.3180
 9373.3304
 9385.3428
 9397.3552
 9409.3676
 9421.3800
 9433.3924
 9445.4048
 9457.4172
 9469.4296
 9481.4420
 9493.4544
 9505.4668
 9517.4792
 9529.4916
 9541.5040
 9553.5164
 9565.5288
 9577.5412
 9589.5536
 9601.5660
 9613.5784
 9625.5908
 9637.6032
 9649.6156
 9661.6280
 9673.6404
 9685.6528
 9697.6652
 9709.6776
 9721.6900
 9733.7024
 9745.7148
 9757.7272
 9769.7396
 9781.7520
 9793.7644
 9805.7768
 9817.7892
 9829.8016
 9841.8140
 9853.8264
 9865.8388
 9877.8512
 9889.8636
 9901.8760
 9913.8884
 9925.9008
 9937.9132
 9949.9256
 9961.9380
 9973.9504
 9985.9628
 9997.9752
 10000.0000





15.33. Synteza diiminy 235



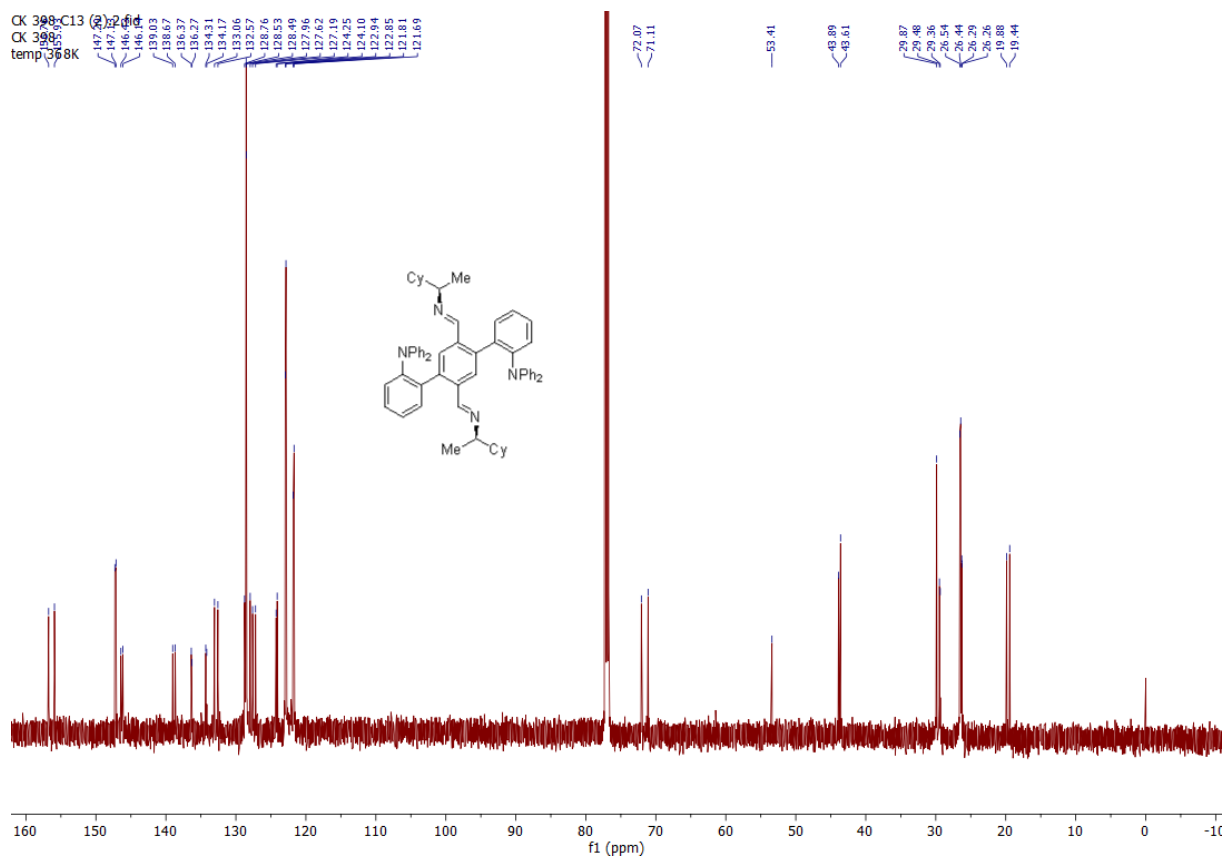
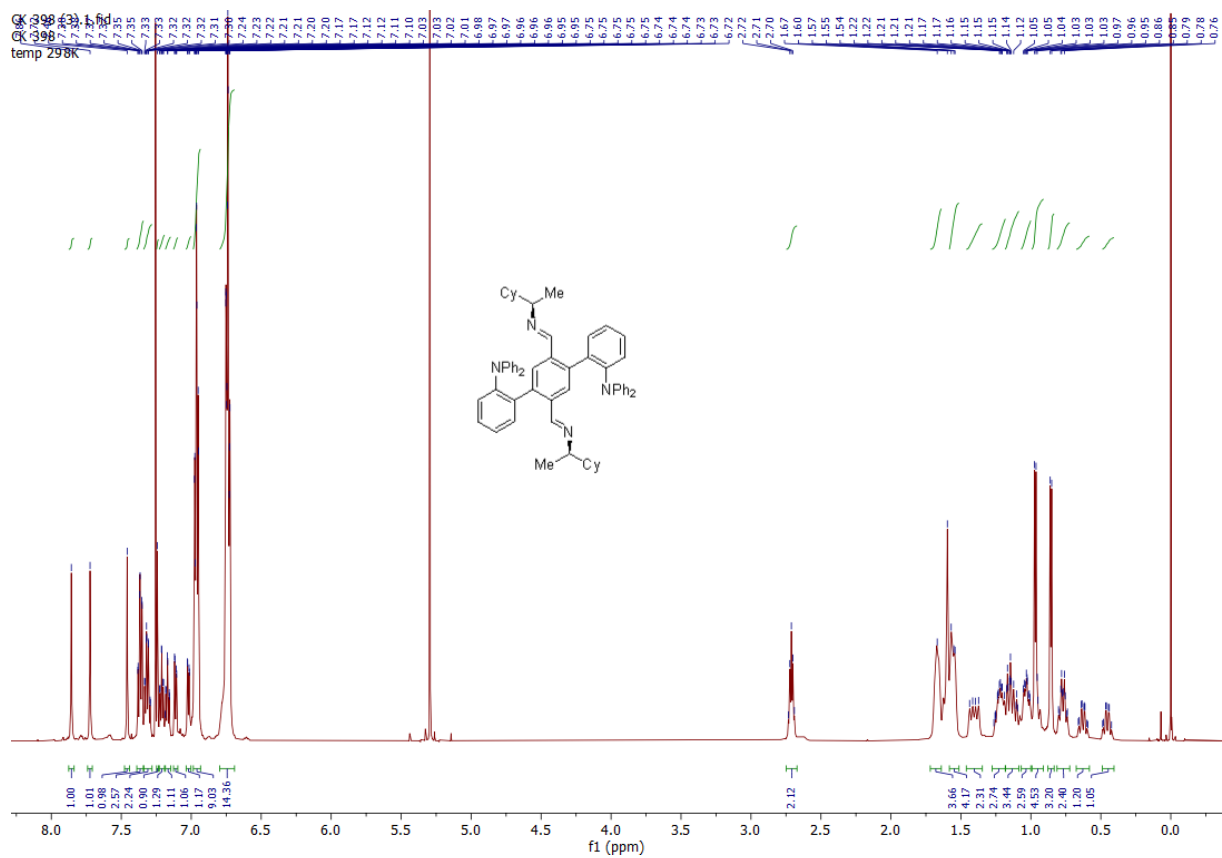
2,2''-bis(difenyldiamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,03 mmol; 0,02 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-1-cykloheksyloetyloaminę (0,072 mmol; 10,8 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po odparowaniu dodano kolejne 10,8 μ l (0,072 mmol) (*R*)-(-)-1-cykloheksyloaminy i mieszano w 5 ml toluenu w temperaturze łaźni 116 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladeżółte kryształy. Uzyskano 0,017 g czystego produktu. Wydajność 59%.

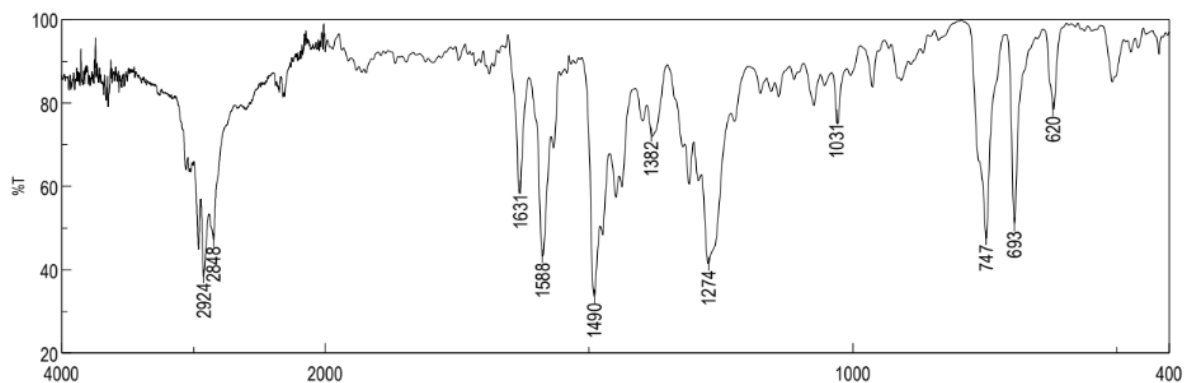
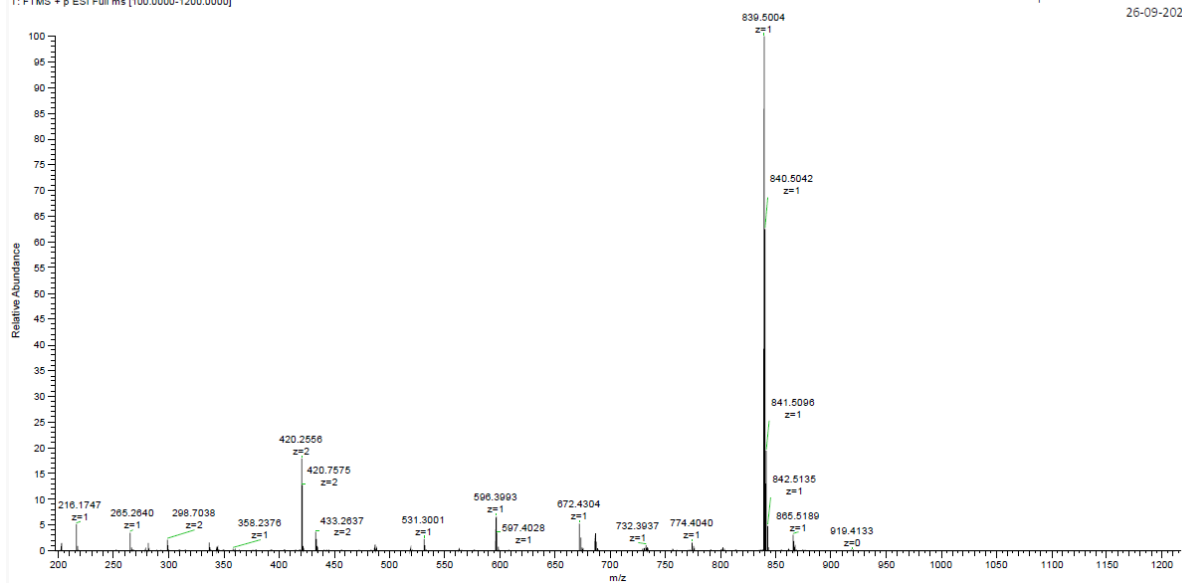
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.86 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.21 (td, J = 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.17 (td, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.02 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 6.98 – 6.94 (m, 9H), 6.79 – 6.71 (m, 14H), 2.71 (p, J = 6.5 Hz, 2H), 1.67 (s, 4H), 1.59 – 1.52 (m, 4H), 1.46 – 1.35 (m, 2H), 1.22 (m, J = 18.0, 13.9, 10.5, 6.2 Hz, 3H), 1.18 – 1.09 (m, 3H), 1.03 (m, J = 15.8, 10.0, 3.6 Hz, 2H), 0.97 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.86 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 0.81 – 0.73 (m, 2H), 0.67 – 0.58 (m, 1H), 0.49 – 0.41 (m, 1H).

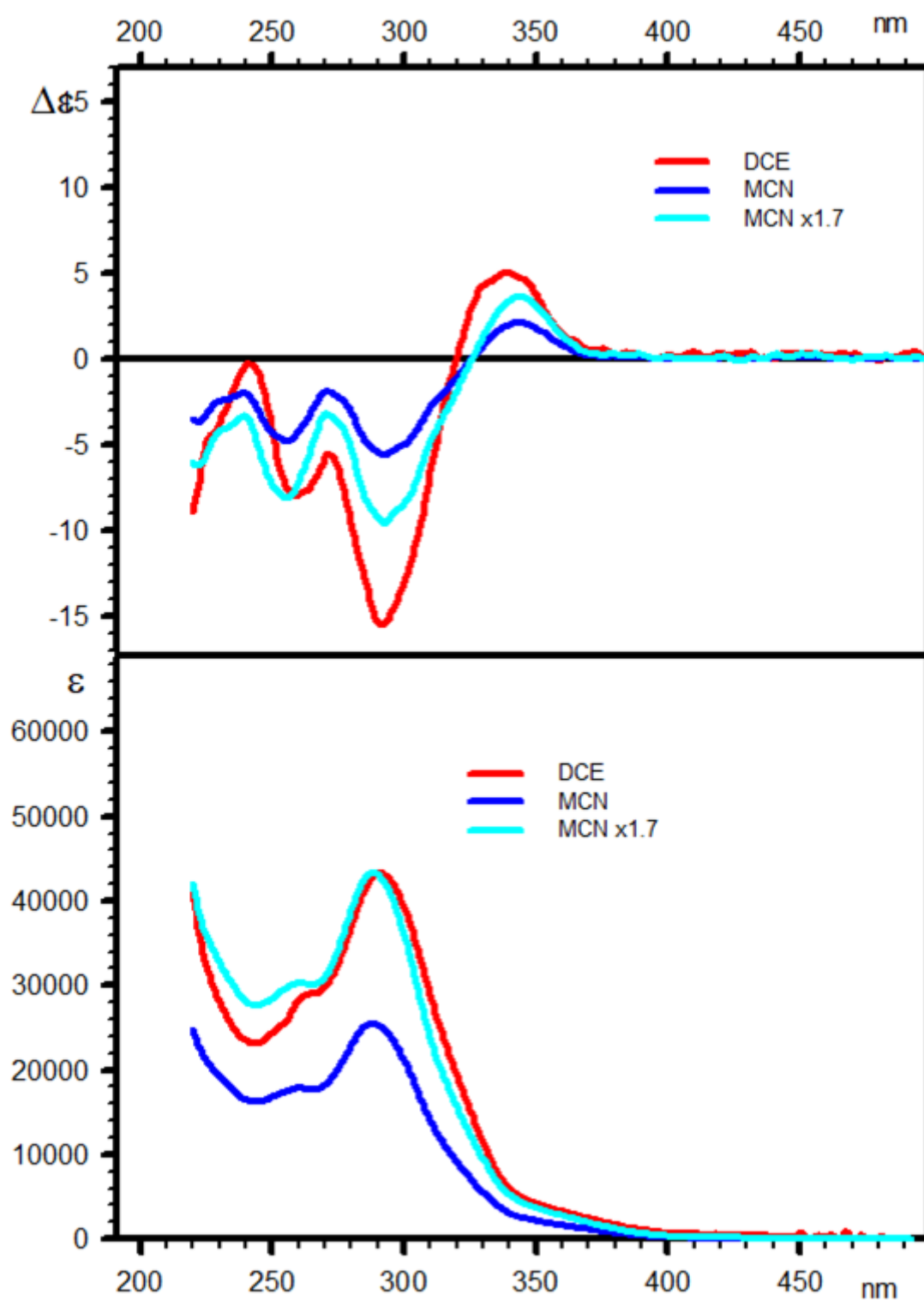
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 156.76, 155.93, 147.29, 147.13, 146.43, 146.14, 139.03, 138.67, 136.37, 136.27, 134.31, 134.17, 133.06, 132.57, 128.76, 128.53, 128.49, 127.96, 127.62, 127.19, 124.25, 124.10, 122.94, 122.85, 121.81, 121.69, 72.07, 71.11, 53.41, 43.89, 43.61, 29.87, 29.48, 29.36, 26.54, 26.44, 26.29, 26.26, 19.88, 19.44.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_4$ 839.5047; znaleziono 839.5004.

IR (ATR, cm^{-1}): 2924, 2848, 1631, 1588, 1490, 1382, 1274, 1031, 747, 693, 620.

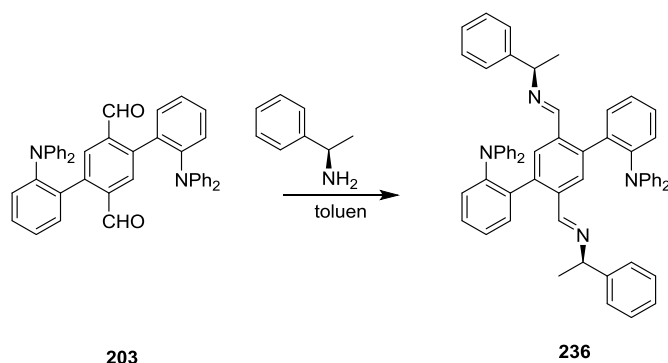






Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.34. Synteza diiminy 236



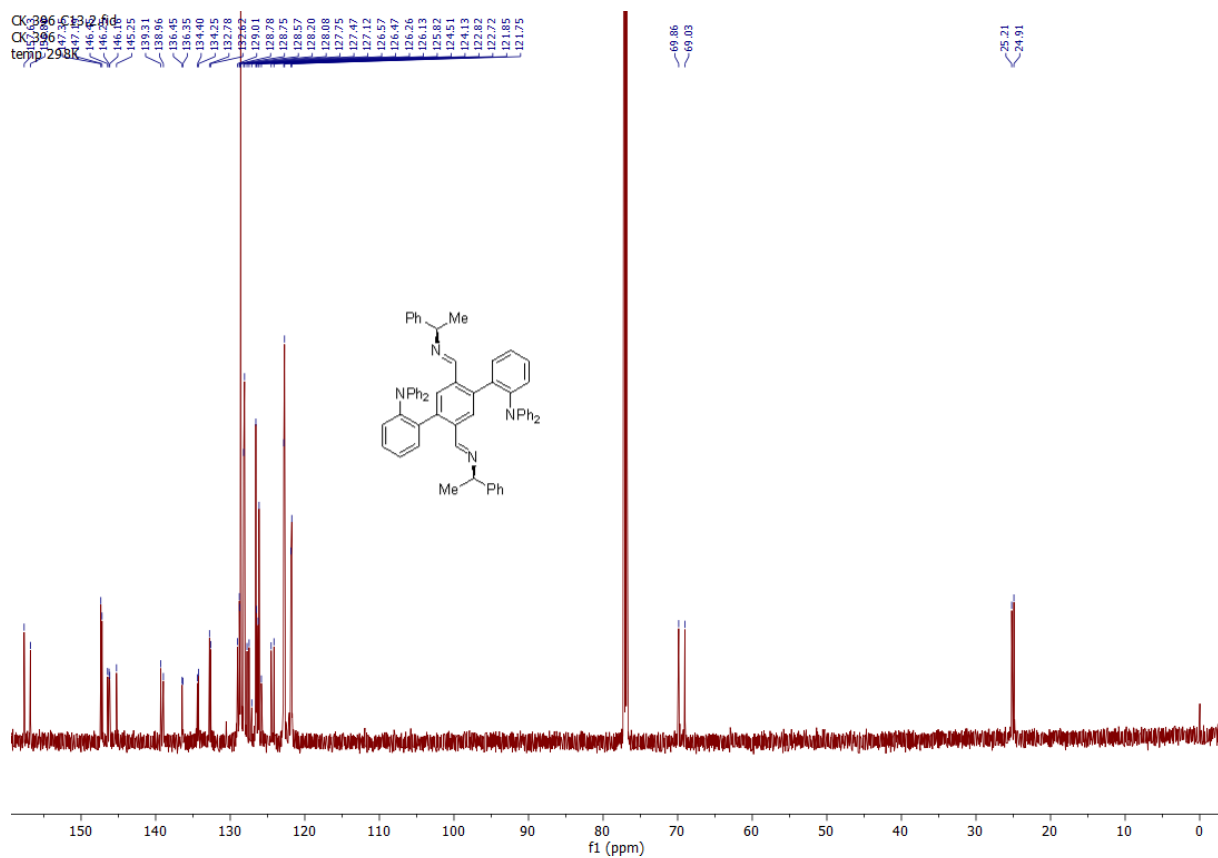
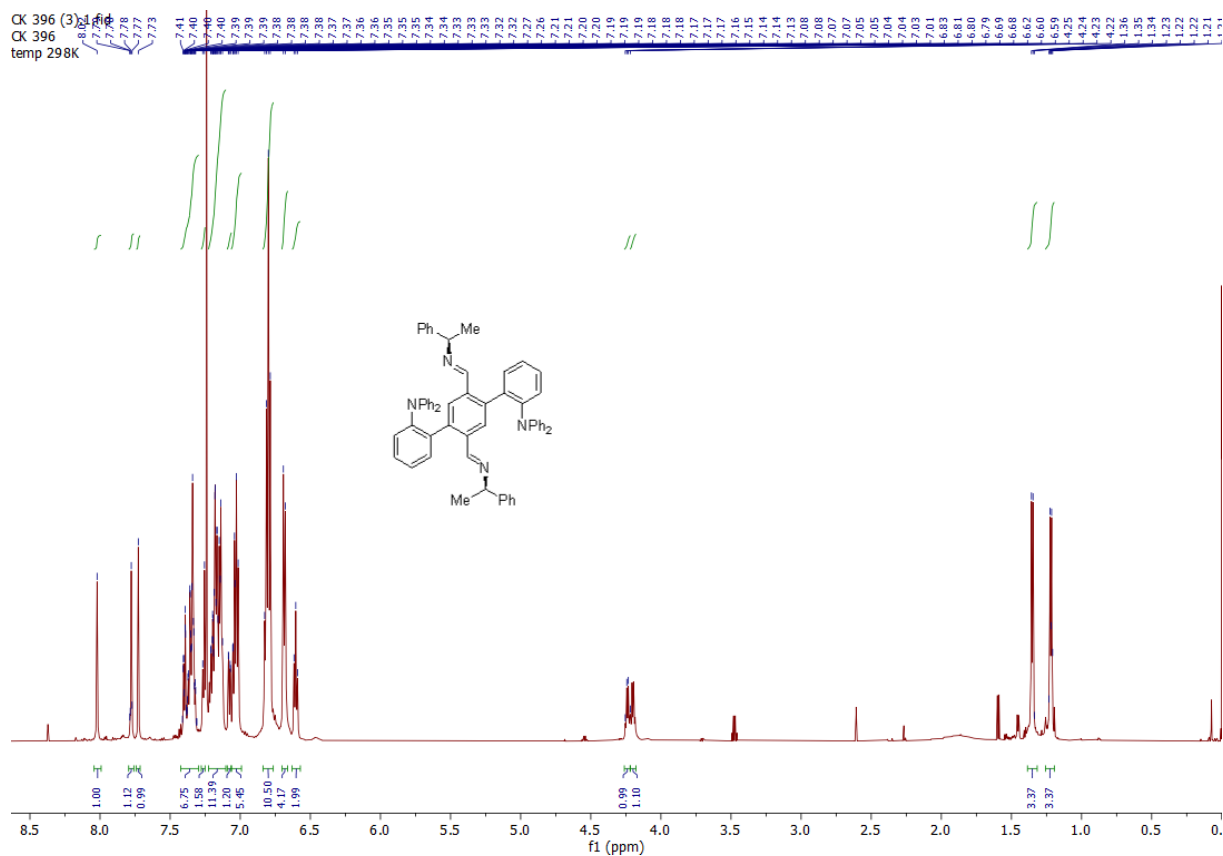
2,2''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,037 mmol; 0,023 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(+)- α -metylobenzyloaminę (0,089 mmol; 10,8 μ l). Roztwór mieszało w temperaturze 110 °C przez noc. Następnie dodano kolejne 10,8 μ l (0,089 mmol) (*R*)-(+)- α -metylobenzyloaminy i mieszało w 5 ml toluenu, w temperaturze 110 °C do dnia następnego. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały bladeżółte kryształy. Uzyskano 0,023 g czystego produktu. Wydajność 76%.

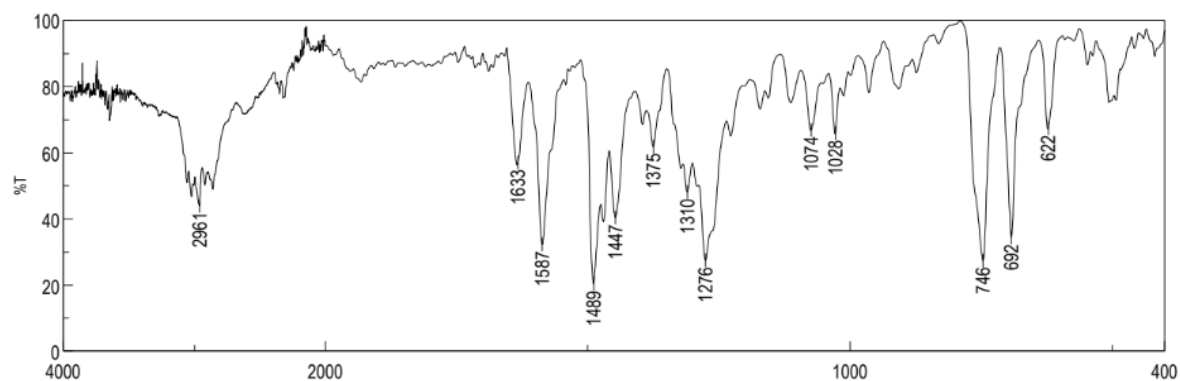
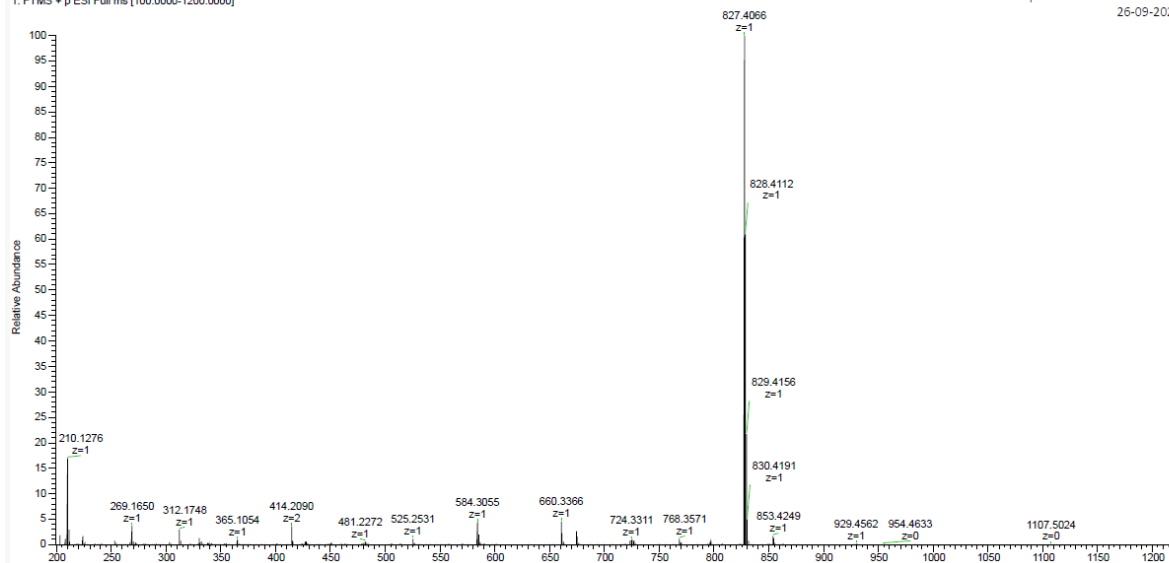
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.02 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.42 – 7.31 (m, 6H), 7.26 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.22 – 7.11 (m, 11H), 7.08 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.05 – 7.01 (m, 5H), 6.81 (m, *J* = 8.0 Hz, 10H), 6.69 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 6.60 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 4.24 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H), 4.22 (q, 1H), 1.35 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.22 (d, *J* = 6.8, 4.0 Hz, 3H).

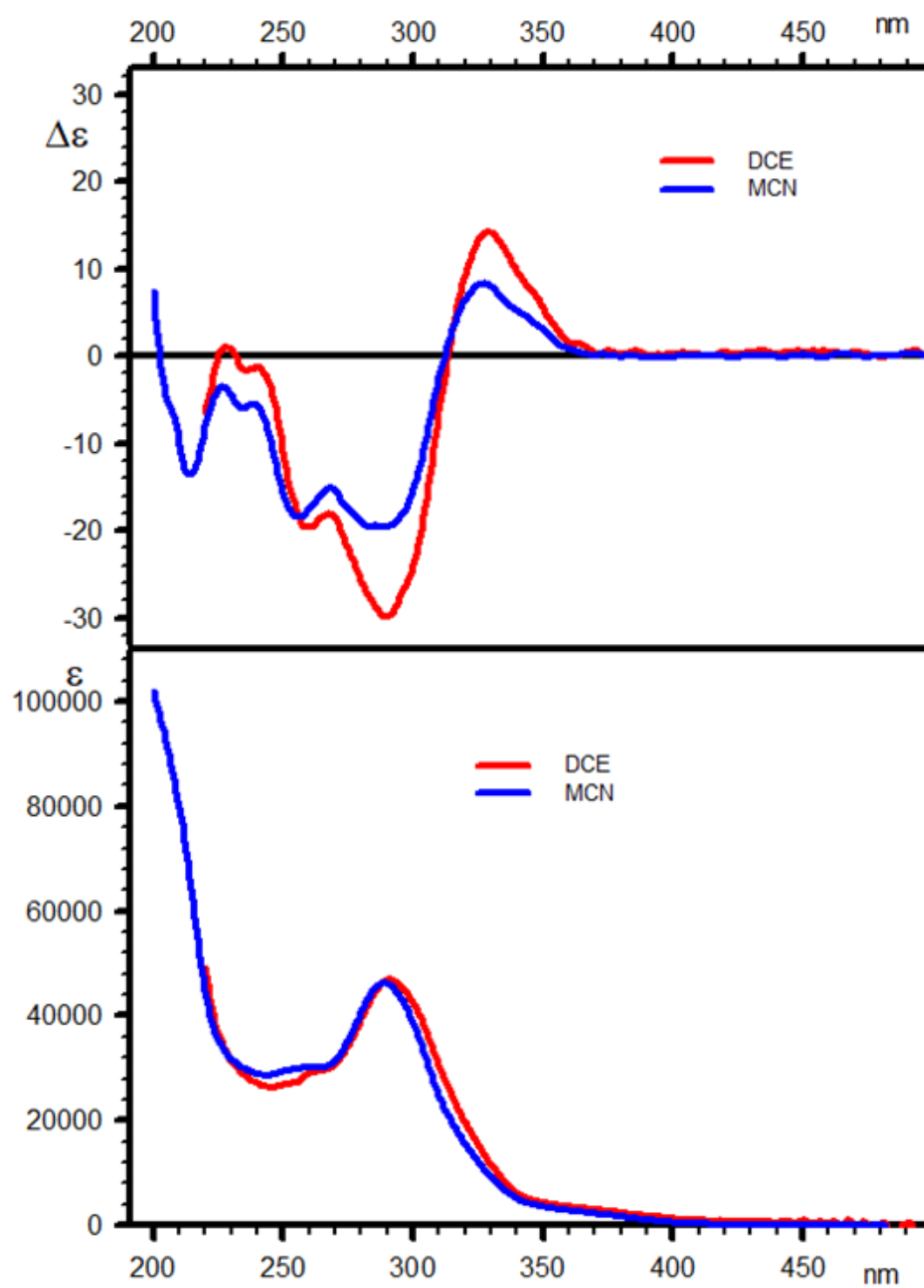
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 157.63, 156.80, 147.35, 147.19, 146.45, 146.25, 146.16, 145.25, 139.31, 138.96, 136.45, 136.35, 134.40, 134.25, 132.78, 132.62, 129.01, 128.78, 128.75, 128.57, 128.20, 128.08, 127.75, 127.47, 127.12, 126.57, 126.47, 126.26, 126.13, 125.82, 124.51, 124.13, 122.82, 122.72, 121.85, 121.75, 69.86, 69.03, 25.21, 24.91.

HRMS (MALDI), *m/z*: [M + H]⁺ obliczone dla C₆₀H₅₀N₄ 827.4108; znaleziono 827.4066.

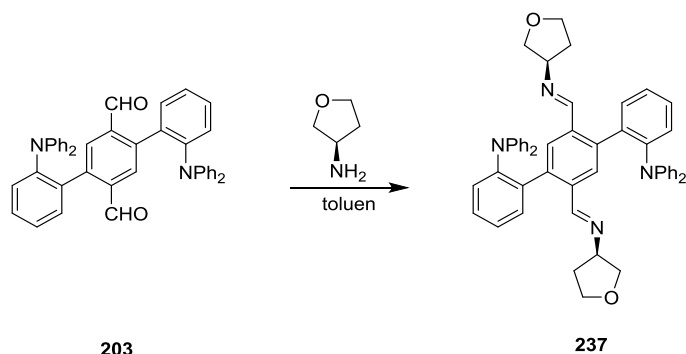
IR (ATR, cm⁻¹): 2961, 1633, 1587, 1489, 1447, 1375, 1310, 1276, 1074, 1028, 746, 692, 622.







15.35. Synteza diiminy 237



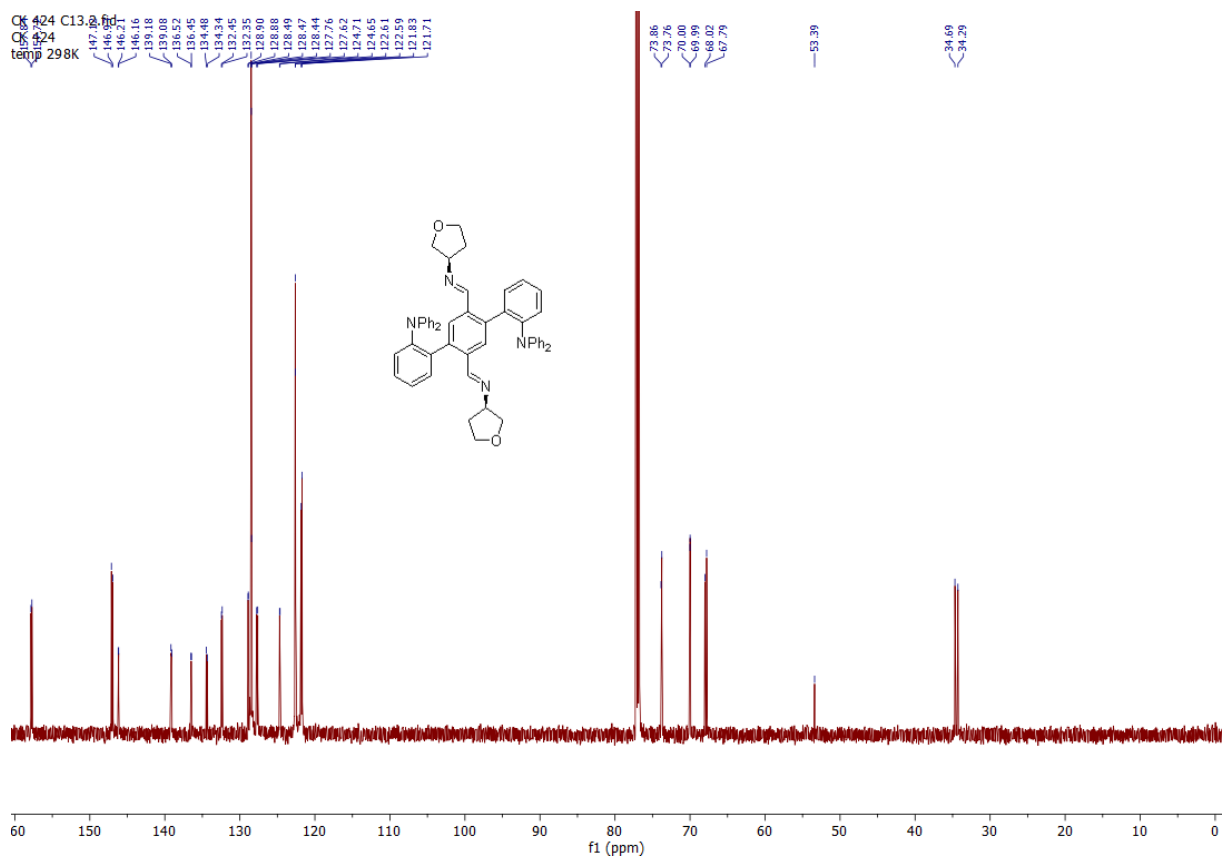
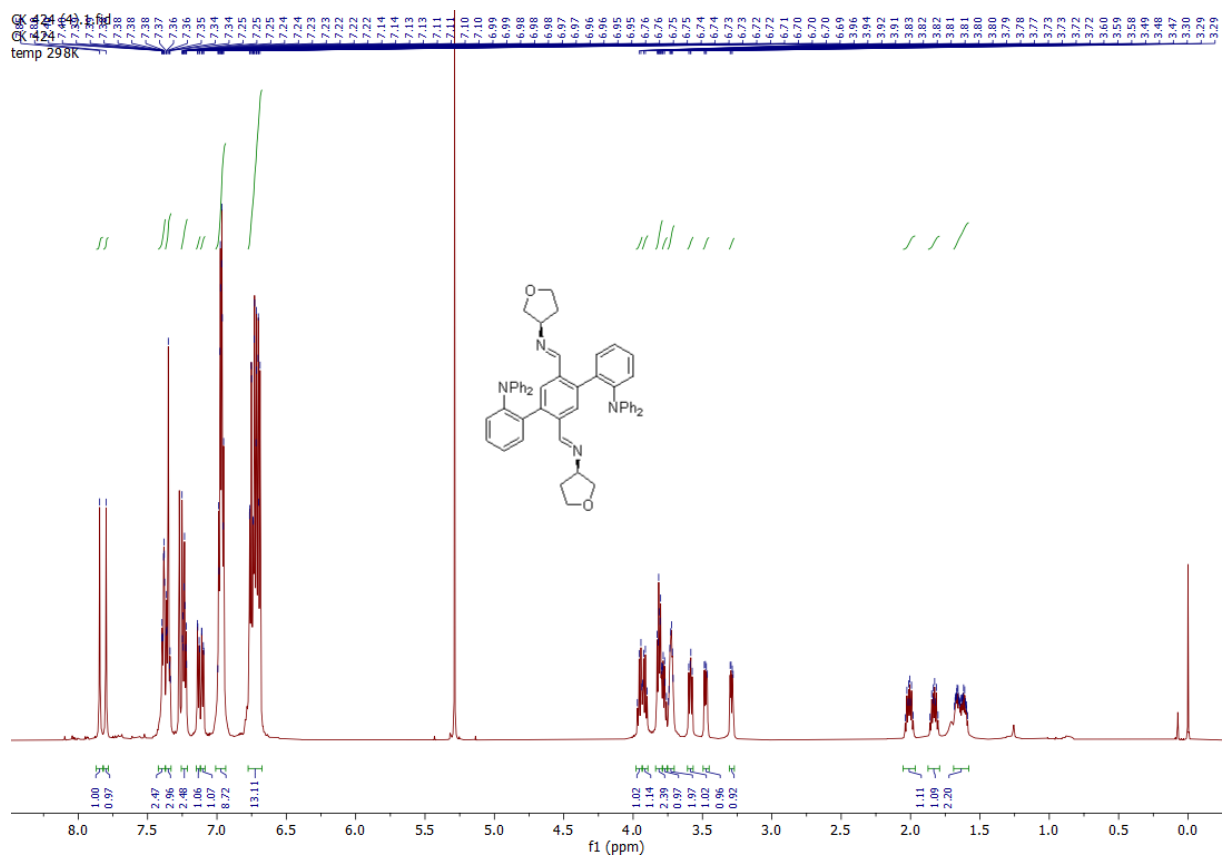
2,2''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,068 mmol, 0,042 g) rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano (*R*)-tetrahydrofuran-3-aminę (0,163 mmol; 14,04 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Surowy produkt rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano 10 μ l (0,116 mmol) (*R*)-tetrahydrofuran-3-aminy. Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladeżółte kryształy. Uzyskano 0,033 g czystego produktu. Wydajność 65%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.85 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.39 (m, J = 8.1, 3.0, 1.4 Hz, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 3H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.13 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 6.97 (m, J = 7.3, 5.8, 1.7 Hz, 8H), 6.79 – 6.68 (m, 13H), 3.97 – 3.93 (m, 1H), 3.93 – 3.90 (m, 1H), 3.83 – 3.79 (m, 2H), 3.79 – 3.76 (m, 1H), 3.73 (dq, J = 7.0, 3.6 Hz, 2H), 3.59 (dd, J = 9.0, 5.8 Hz, 1H), 3.48 (dd, J = 8.8, 4.5 Hz, 1H), 3.29 (dd, J = 9.0, 3.8 Hz, 1H), 2.01 (dq, J = 12.4, 7.4 Hz, 1H), 1.83 (dq, J = 12.5, 7.3 Hz, 1H), 1.69 – 1.58 (m, 2H).

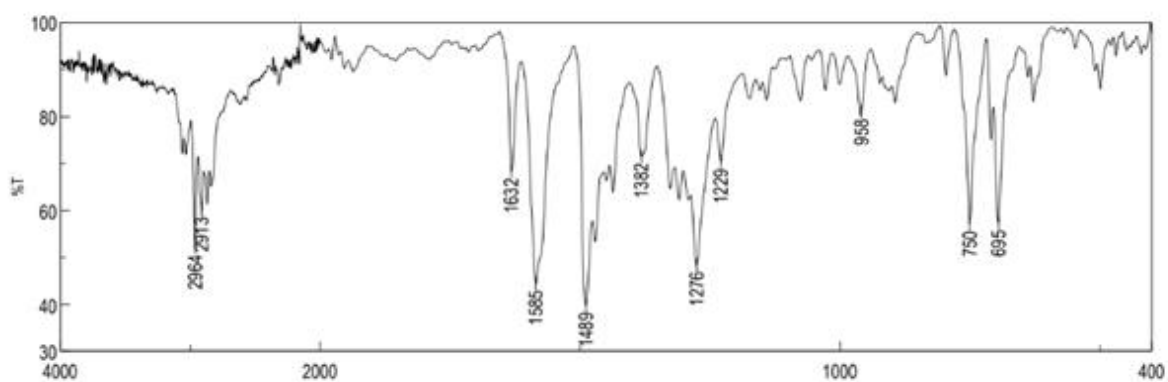
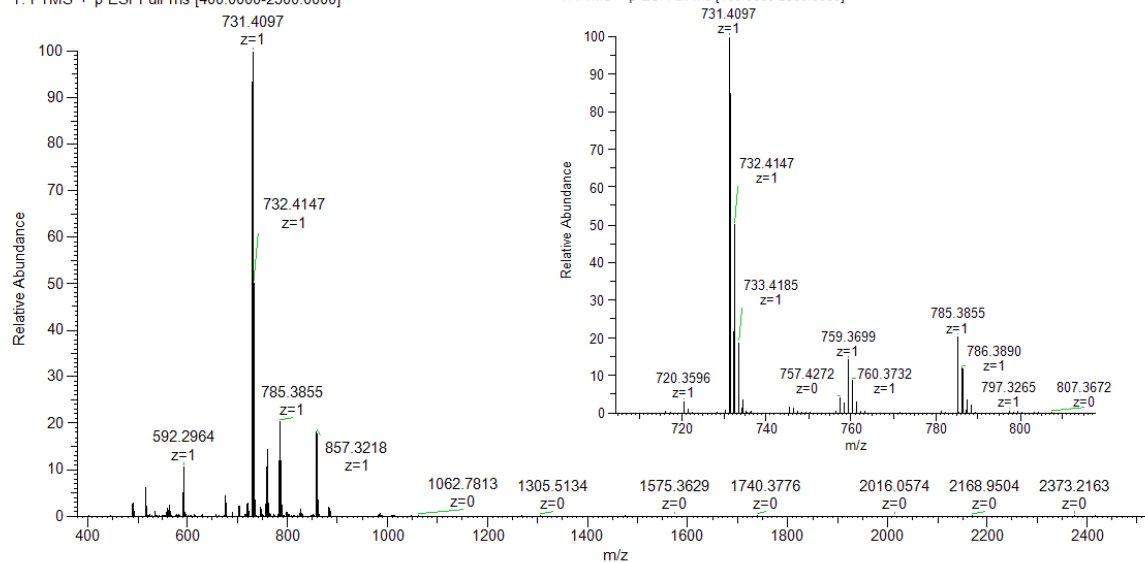
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.84, 157.72, 147.12, 146.93, 146.21, 146.16, 139.18, 139.08, 136.52, 136.45, 134.48, 134.34, 132.45, 132.35, 128.90, 128.88, 128.49, 128.47, 128.44, 127.76, 127.62, 124.71, 124.65, 122.61, 122.59, 121.83, 121.71, 73.86, 73.76, 70.00, 69.99, 68.02, 67.79, 53.39, 34.69, 34.29.

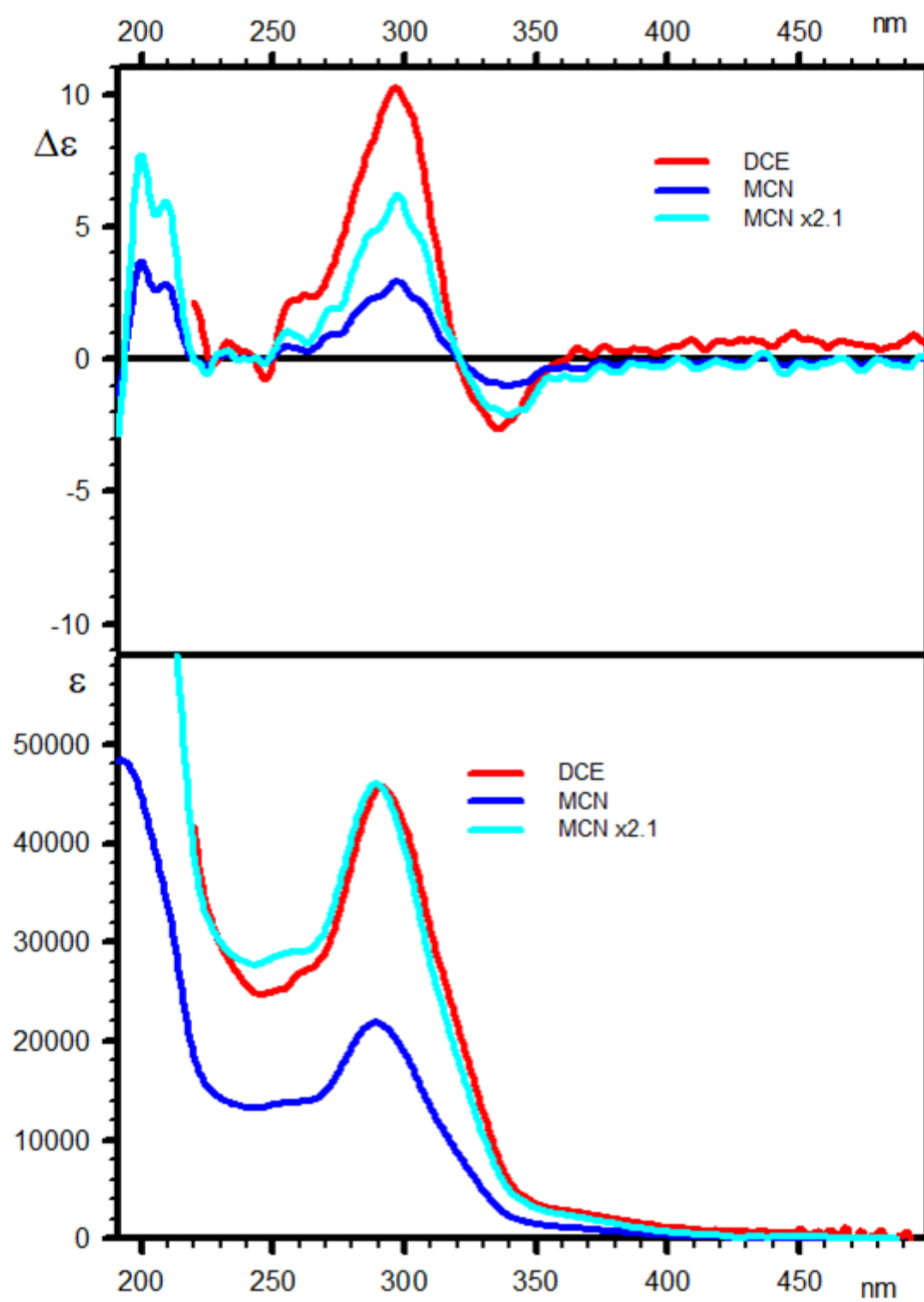
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ 759.3694; znaleziono 759.3699.

IR (ATR, cm^{-1}): 2964, 2913, 1632, 1585, 1489, 1382, 1276, 1229, 958, 750, 695.

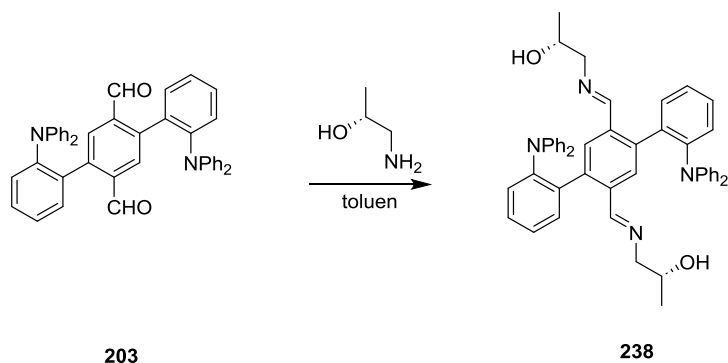


CK_424 #11 RT: 0.08 AV: 1 NL: 1.11E9
T: FTMS + p ESI Full ms [400.0000-2500.0000]





15.36. Synteza diiminy 238



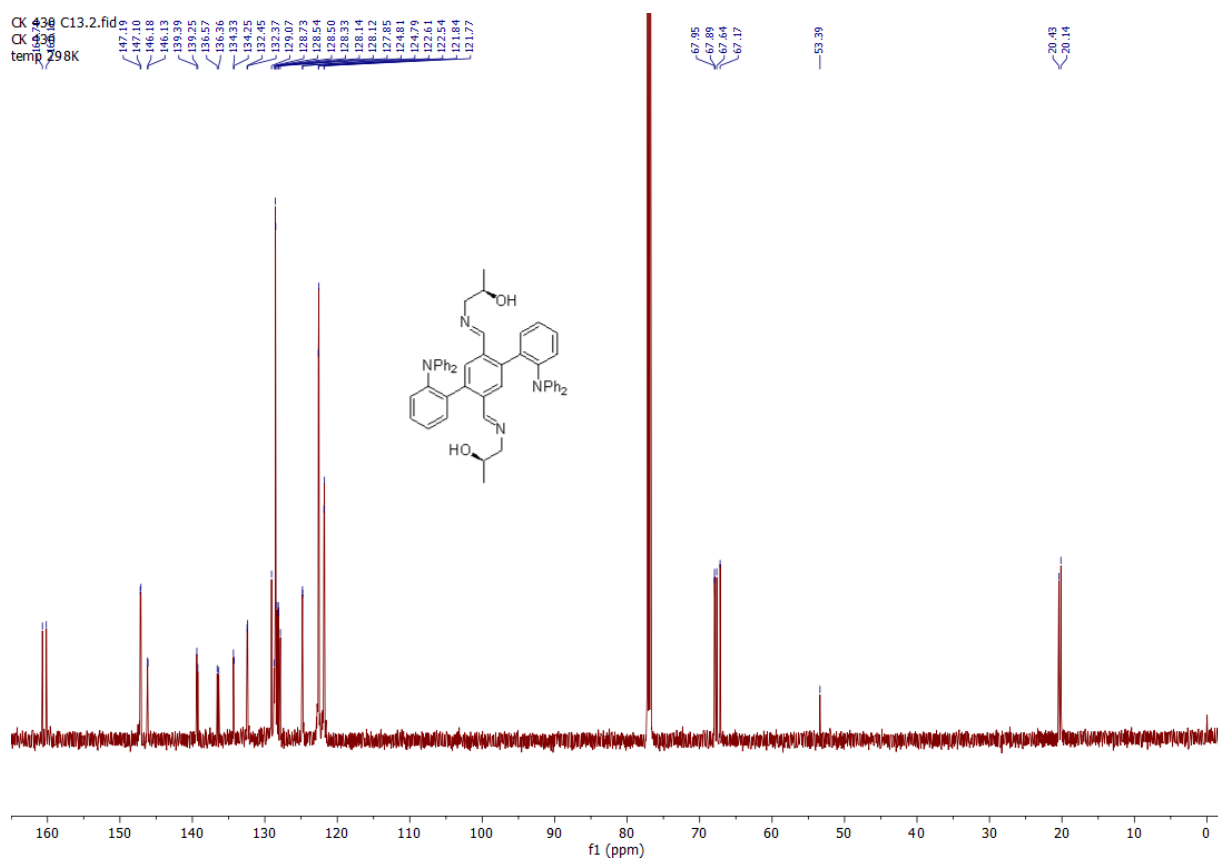
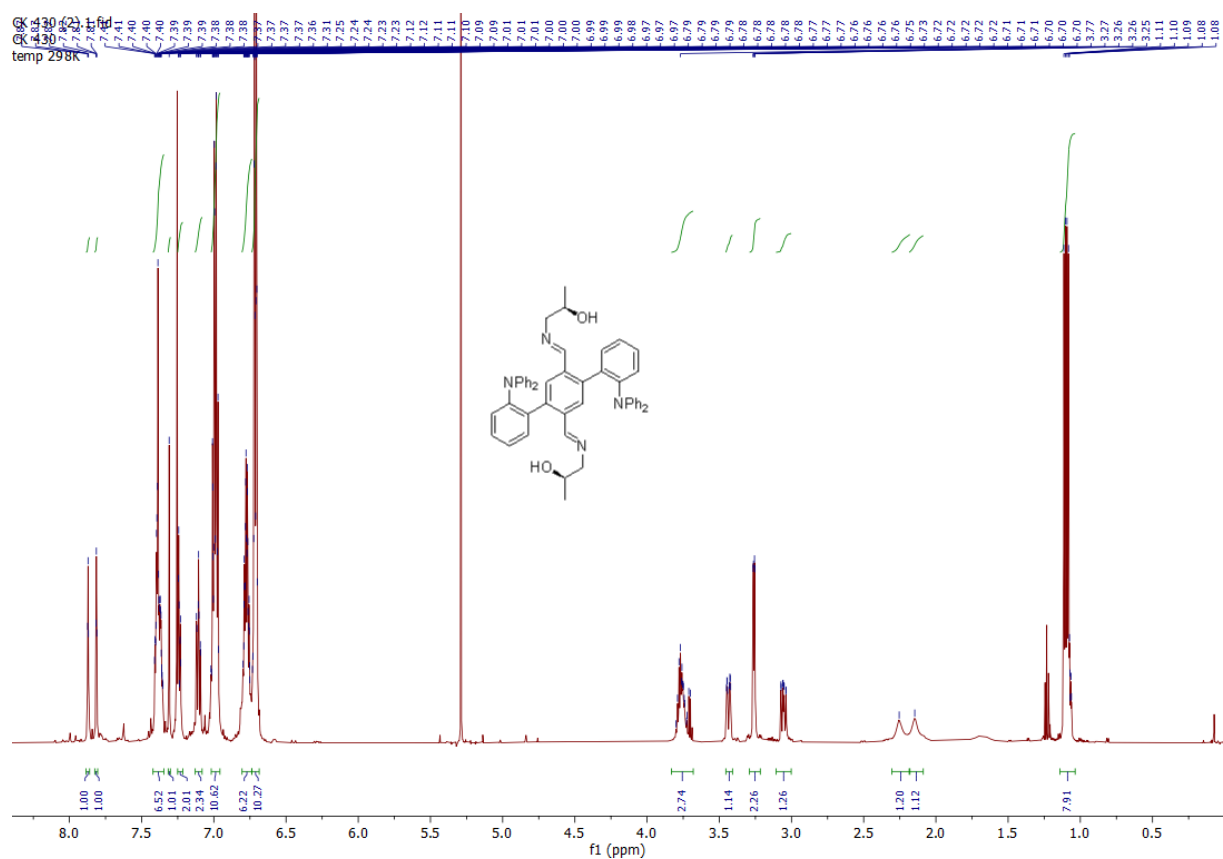
2,2''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,061 mmol; 0,038 g) rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano (*R*)-(-)-1-amino-2-propanol (0,146 mmol; 11,5 μ l). Roztwór mieszało w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,032 g czystego produktu. Wydajność 69%.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.87 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.42 – 7.35 (m, 7H), 7.31 (s, 1H), 7.24 (dt, *J* = 7.2, 1.4 Hz, 2H), 7.11 (m, *J* = 8.9, 7.5, 1.6 Hz, 2H), 6.99 (m, *J* = 7.1, 1.4 Hz, 11H), 6.77 (m, *J* = 7.4, 5.2, 1.1 Hz, 6H), 6.71 (m, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 10H), 3.82 – 3.69 (m, 2H), 3.44 (m, *J* = 12.4, 3.3, 1.7 Hz, 1H), 3.26 (dd, *J* = 5.7, 1.4 Hz, 2H), 3.06 (m, *J* = 12.5, 8.2, 1.3 Hz, 1H), 2.25 (s, 1H), 2.15 (s, 1H), 1.13 – 1.06 (m, 7H).

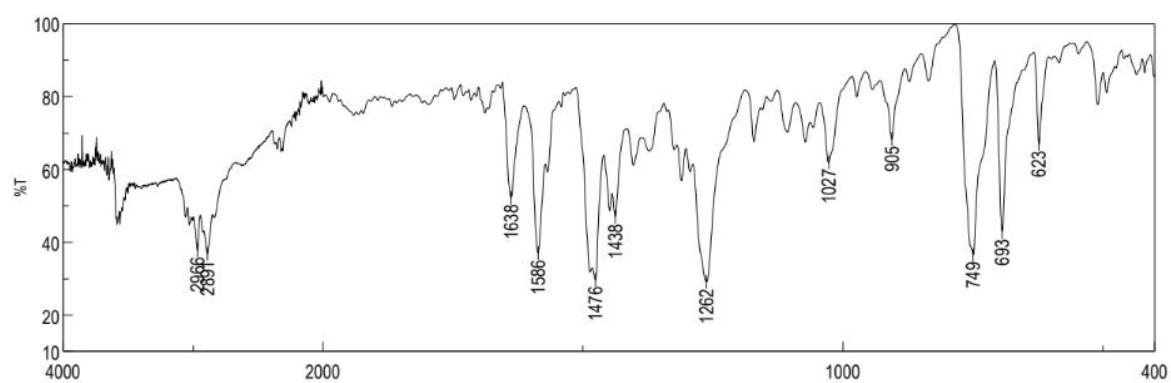
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 160.70, 160.16, 147.19, 147.10, 146.18, 146.13, 139.39, 139.25, 136.57, 136.36, 134.33, 134.25, 132.45, 132.37, 129.07, 128.73, 128.54, 128.50, 128.33, 128.14, 128.12, 127.85, 124.81, 124.79, 122.61, 122.54, 121.84, 121.77, 67.95, 67.89, 67.64, 67.17, 53.39, 20.43, 20.14.

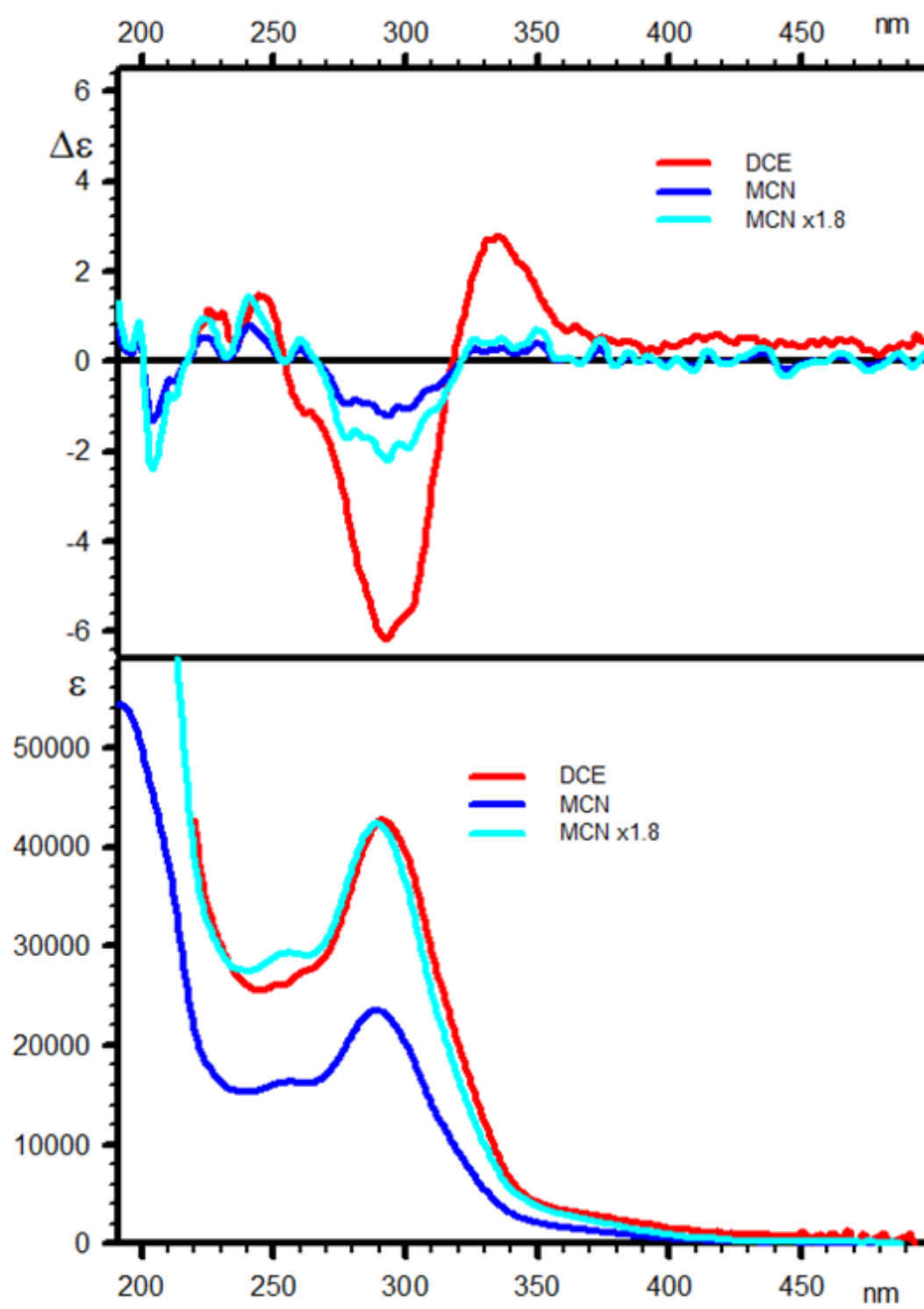
HRMS (MALDI), *m/z*: [M + H]⁺ obliczone dla C₅₀H₄₆N₄O₂ 735.3694; znaleziono 735.3677.

IR (ATR, cm⁻¹): 3668, 2966, 2891, 1638, 1586, 1476, 1438, 1027, 905, 749, 693, 623.

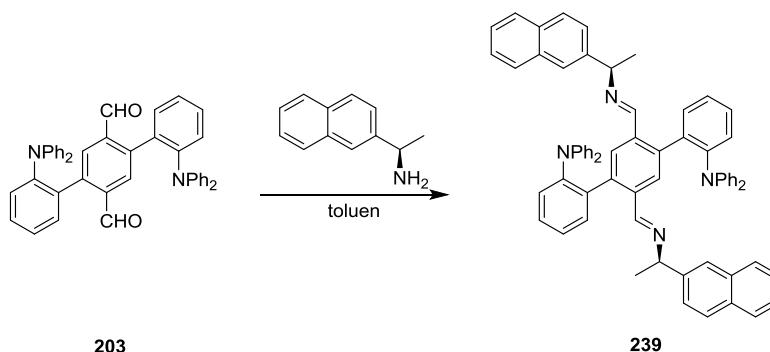


PK 430 #11 RT: 0.09 AV: 1 NL: 2.18E8
 I: FIMS + p ESI Full ms [400.0000-2500.0000]
 736.2730
 761.2852
 799.2950
 819.3052
 839.3154
 859.3256
 879.3358
 899.3460
 919.3562
 939.3664
 959.3766
 979.3868
 999.3970
 1019.4072
 1039.4174
 1059.4276
 1079.4378
 1099.4480
 1119.4582
 1139.4684
 1159.4786
 1179.4888
 1199.4990
 1219.5092
 1239.5194
 1259.5296
 1279.5398
 1299.5500
 1319.5602
 1339.5704
 1359.5806
 1379.5908
 1399.6010
 1419.6112
 1439.6214
 1459.6316
 1479.6418
 1499.6520
 1519.6622
 1539.6724
 1559.6826
 1579.6928
 1599.7030
 1619.7132
 1639.7234
 1659.7336
 1679.7438
 1699.7540
 1719.7642
 1739.7744
 1759.7846
 1779.7948
 1799.8050
 1819.8152
 1839.8254
 1859.8356
 1879.8458
 1899.8560
 1919.8662
 1939.8764
 1959.8866
 1979.8968
 1999.9070
 2019.9172
 2039.9274
 2059.9376
 2079.9478
 2099.9580
 2119.9682
 2139.9784
 2159.9886
 2179.9988
 2199.0090
 2219.0192
 2239.0294
 2259.0396
 2279.0498
 2299.0600
 2319.0702
 2339.0804
 2359.0906
 2379.1008
 2399.1110
 2419.1212
 2439.1314
 2459.1416
 2479.1518
 2499.1620
 2519.1722
 2539.1824
 2559.1926
 2579.2028
 2599.2130
 2619.2232
 2639.2334
 2659.2436
 2679.2538
 2699.2640
 2719.2742
 2739.2844
 2759.2946
 2779.3048
 2799.3150
 2819.3252
 2839.3354
 2859.3456
 2879.3558
 2899.3660
 2919.3762
 2939.3864
 2959.3966
 2979.4068
 2999.4170
 3019.4272
 3039.4374
 3059.4476
 3079.4578
 3099.4680
 3119.4782
 3139.4884
 3159.4986
 3179.5088
 3199.5190
 3219.5292
 3239.5394
 3259.5496
 3279.5598
 3299.5700
 3319.5802
 3339.5904
 3359.6006
 3379.6108
 3399.6210
 3419.6312
 3439.6414
 3459.6516
 3479.6618
 3499.6720
 3519.6822
 3539.6924
 3559.7026
 3579.7128
 3599.7230
 3619.7332
 3639.7434
 3659.7536
 3679.7638
 3699.7740
 3719.7842
 3739.7944
 3759.8046
 3779.8148
 3799.8250
 3819.8352
 3839.8454
 3859.8556
 3879.8658
 3899.8760
 3919.8862
 3939.8964
 3959.9066
 3979.9168
 3999.9270
 4019.9372
 4039.9474
 4059.9576
 4079.9678
 4099.9780
 4119.9882
 4139.9984
 4159.0086
 4179.0188
 4199.0290
 4219.0392
 4239.0494
 4259.0596
 4279.0698
 4299.0800
 4319.0902
 4339.1004
 4359.1106
 4379.1208
 4399.1310
 4419.1412
 4439.1514
 4459.1616
 4479.1718
 4499.1820
 4519.1922
 4539.2024
 4559.2126
 4579.2228
 4599.2330
 4619.2432
 4639.2534
 4659.2636
 4679.2738
 4699.2840
 4719.2942
 4739.3044
 4759.3146
 4779.3248
 4799.3350
 4819.3452
 4839.3554
 4859.3656
 4879.3758
 4899.3860
 4919.3962
 4939.4064
 4959.4166
 4979.4268
 4999.4370
 5019.4472
 5039.4574
 5059.4676
 5079.4778
 5099.4880
 5119.4982
 5139.5084
 5159.5186
 5179.5288
 5199.5390
 5219.5492
 5239.5594
 5259.5696
 5279.5798
 5299.5900
 5319.6002
 5339.6104
 5359.6206
 5379.6308
 5399.6410
 5419.6512
 5439.6614
 5459.6716
 5479.6818
 5499.6920
 5519.7022
 5539.7124
 5559.7226
 5579.7328
 5599.7430
 5619.7532
 5639.7634
 5659.7736
 5679.7838
 5699.7940
 5719.8042
 5739.8144
 5759.8246
 5779.8348
 5799.8450
 5819.8552
 5839.8654
 5859.8756
 5879.8858
 5899.8960
 5919.9062
 5939.9164
 5959.9266
 5979.9368
 5999.9470
 6019.9572
 6039.9674
 6059.9776
 6079.9878
 6099.9980
 6119.0082
 6139.0184
 6159.0286
 6179.0388
 6199.0490
 6219.0592
 6239.0694
 6259.0796
 6279.0898
 6299.0900
 6319.1002
 6339.1104
 6359.1206
 6379.1308
 6399.1410
 6419.1512
 6439.1614
 6459.1716
 6479.1818
 6499.1920
 6519.2022
 6539.2124
 6559.2226
 6579.2328
 6599.2430
 6619.2532
 6639.2634
 6659.2736
 6679.2838
 6699.2940
 6719.3042
 6739.3144
 6759.3246
 6779.3348
 6799.3450
 6819.3552
 6839.3654
 6859.3756
 6879.3858
 6899.3960
 6919.4062
 6939.4164
 6959.4266
 6979.4368
 6999.4470
 7019.4572
 7039.4674
 7059.4776
 7079.4878
 7099.4980
 7119.5082
 7139.5184
 7159.5286
 7179.5388
 7199.5490
 7219.5592
 7239.5694
 7259.5796
 7279.5898
 7299.6000
 7319.6102
 7339.6204
 7359.6306
 7379.6408
 7399.6510
 7419.6612
 7439.6714
 7459.6816
 7479.6918
 7499.7020
 7519.7122
 7539.7224
 7559.7326
 7579.7428
 7599.7530
 7619.7632
 7639.7734
 7659.7836
 7679.7938
 7699.8040
 7719.8142
 7739.8244
 7759.8346
 7779.8448
 7799.8550
 7819.8652
 7839.8754
 7859.8856
 7879.8958
 7899.9060
 7919.9162
 7939.9264
 7959.9366
 7979.9468
 7999.9570
 8019.9672
 8039.9774
 8059.9876
 8079.9978
 8099.0080
 8119.0182
 8139.0284
 8159.0386
 8179.0488
 8199.0590
 8219.0692
 8239.0794
 8259.0896
 8279.0998
 8299.1100
 8319.1202
 8339.1304
 8359.1406
 8379.1508
 8399.1610
 8419.1712
 8439.1814
 8459.1916
 8479.2018
 8499.2120
 8519.2222
 8539.2324
 8559.2426
 8579.2528
 8599.2630
 8619.2732
 8639.2834
 8659.2936
 8679.3038
 8699.3140
 8719.3242
 8739.3344
 8759.3446
 8779.3548
 8799.3650
 8819.3752
 8839.3854
 8859.3956
 8879.4058
 8899.4160
 8919.4262
 8939.4364
 8959.4466
 8979.4568
 8999.4670
 9019.4772
 9039.4874
 9059.4976
 9079.5078
 9099.5180
 9119.5282
 9139.5384
 9159.5486
 9179.5588
 9199.5690
 9219.5792
 9239.5894
 9259.5996
 9279.6098
 9299.6200
 9319.6302
 9339.6404
 9359.6506
 9379.6608
 9399.6710
 9419.6812
 9439.6914
 9459.7016
 9479.7118
 9499.7220
 9519.7322
 9539.7424
 9559.7526
 9579.7628
 9599.7730
 9619.7832
 9639.7934
 9659.8036
 9679.8138
 9699.8240
 9719.8342
 9739.8444
 9759.8546
 9779.8648
 9799.8750
 9819.8852
 9839.8954
 9859.9056
 9879.9158
 9899.9260
 9919.9362
 9939.9464
 9959.9566
 9979.9668
 9999.9770
 10000.0000





15.37. Synteza diiminy 239



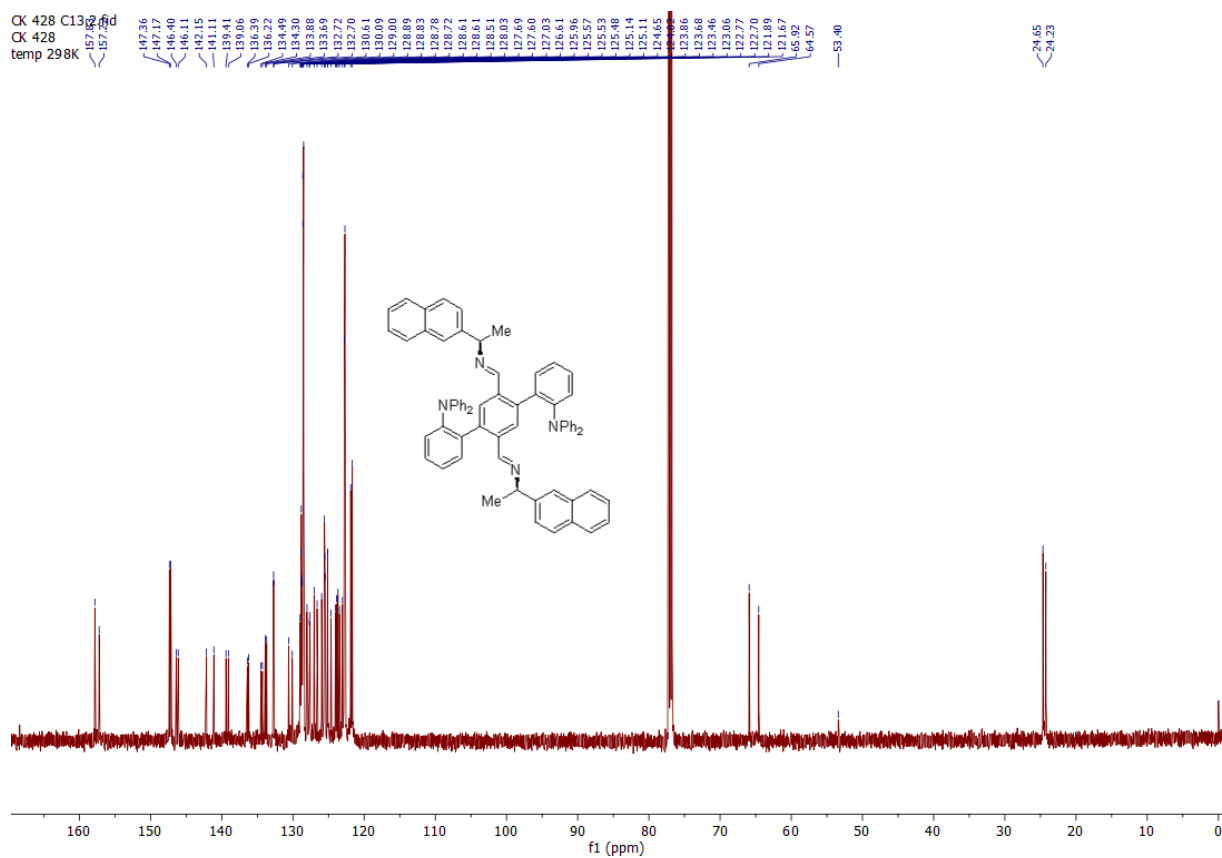
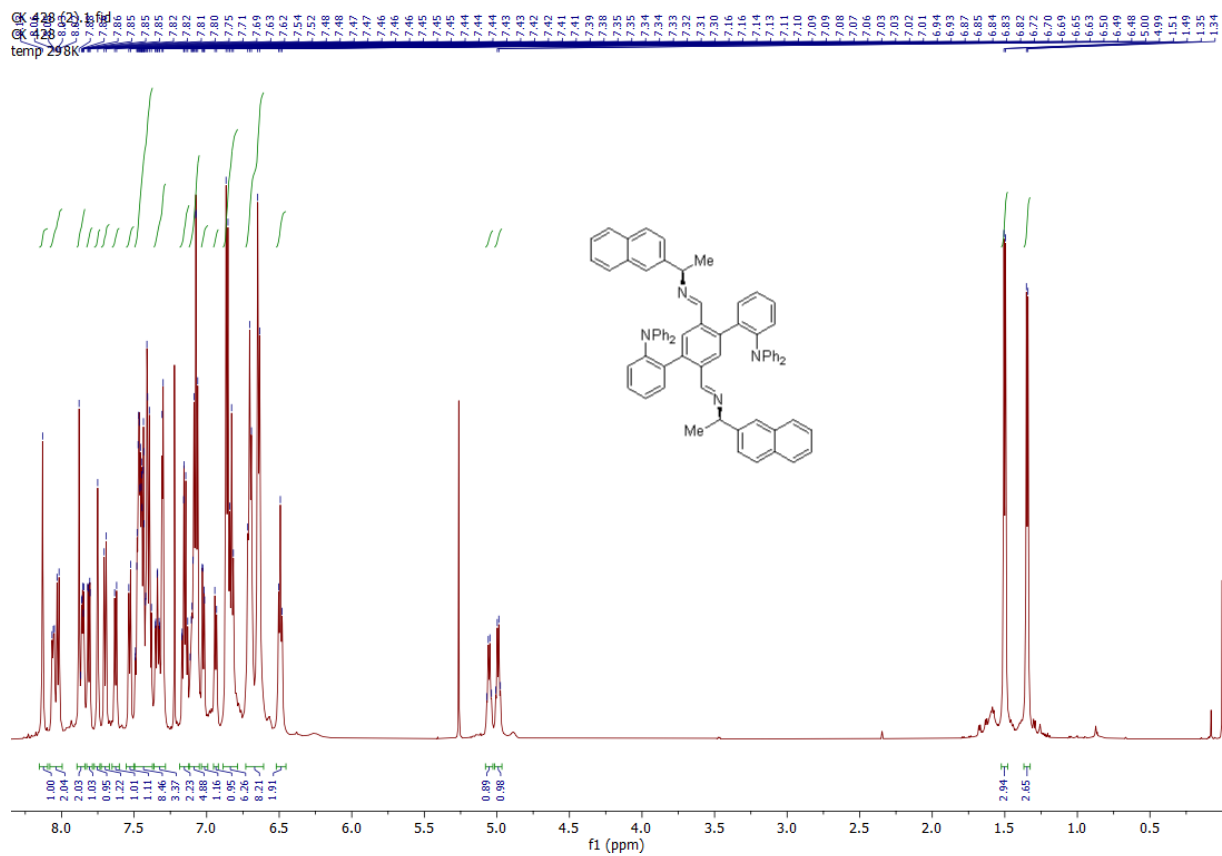
2,2''-bis(difenyldiamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,064 mmol; 0,04 g) rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano (*R*)-(+)-1-(1-naftylo)etyloaminę (0,153 mmol; 24,7 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez 3 dni. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bledożółte kryształy. Uzyskano 0,04 g czystego produktu. Wydajność 65%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (s, 1H), 8.09 – 7.99 (m, 2H), 7.90 – 7.83 (m, 2H), 7.83 – 7.79 (m, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.70 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.50 – 7.38 (m, 8H), 7.37 – 7.28 (m, 3H), 7.18 – 7.12 (m, 2H), 7.11 – 7.05 (m, 4H), 7.02 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.88 – 6.80 (m, 6H), 6.74 – 6.61 (m, 8H), 6.49 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 5.05 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 4.99 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 1.50 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.35 (d, J = 6.4 Hz, 3H).

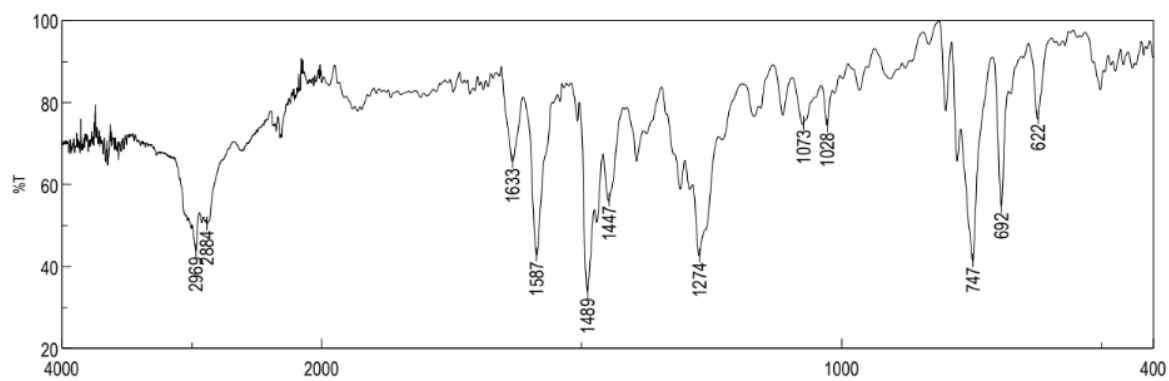
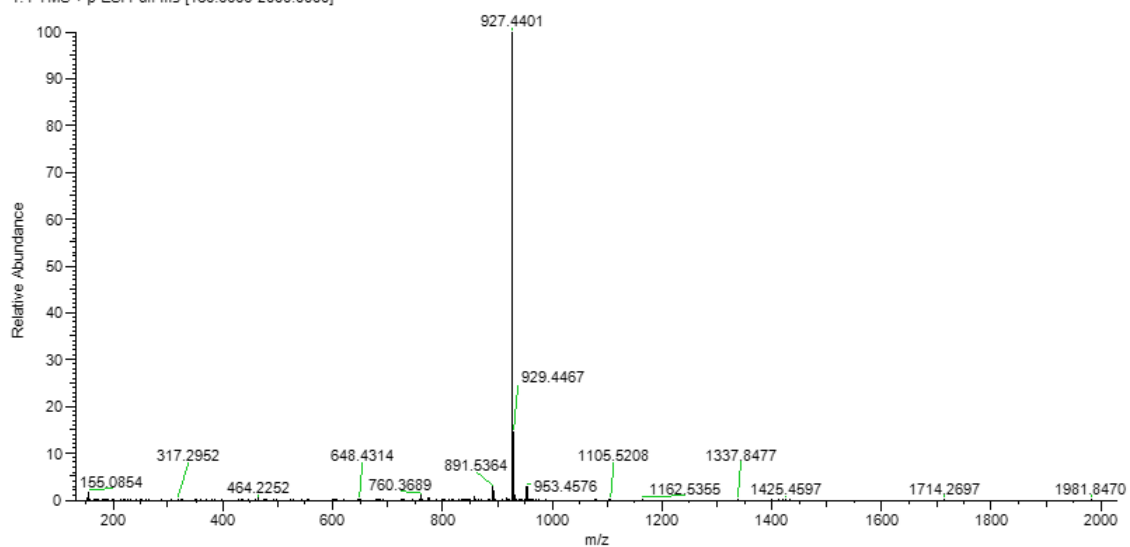
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.83, 157.22, 147.36, 147.17, 146.40, 146.11, 142.15, 141.11, 139.41, 139.06, 136.39, 136.22, 134.49, 134.30, 133.88, 133.69, 132.72, 132.70, 130.61, 130.09, 129.00, 128.89, 128.83, 128.78, 128.72, 128.61, 128.61, 128.51, 128.03, 127.69, 127.60, 127.03, 126.61, 125.96, 125.57, 125.53, 125.48, 125.14, 125.11, 124.65, 124.02, 123.86, 123.68, 123.46, 123.06, 122.77, 122.70, 121.89, 121.67, 65.92, 64.57, 53.40, 24.65, 24.23.

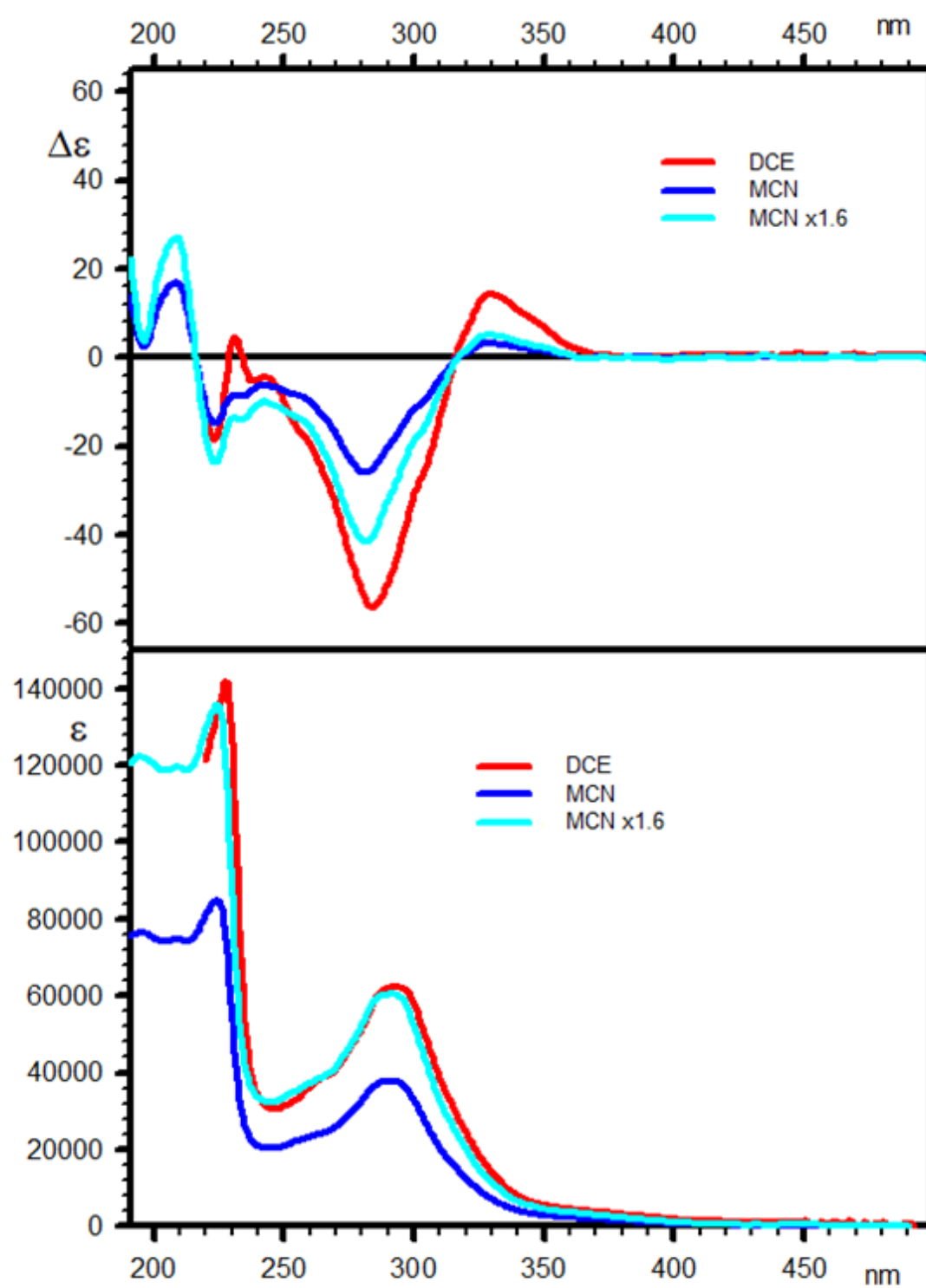
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{68}\text{H}_{54}\text{N}_4$ 927.4421; znaleziono 927.4401.

IR (ATR, cm^{-1}): 2969, 2884, 1633, 1587, 1489, 1447, 1274, 1073, 1028, 747, 692, 622.

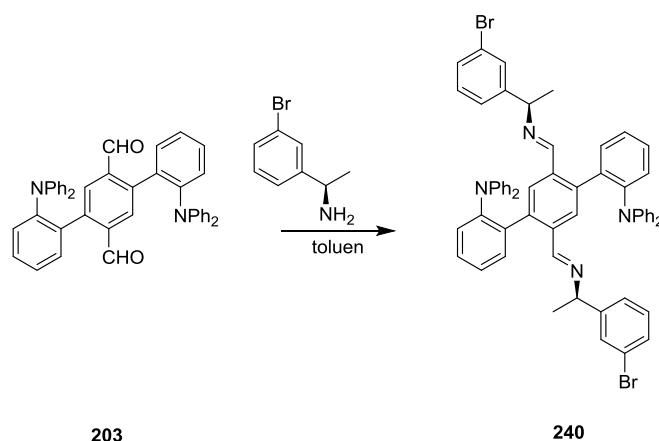


CK_428 #51 RT: 0.37 AV: 1 NL: 6.99E9
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-2000.0000]





15.38. Synteza diiminy 240



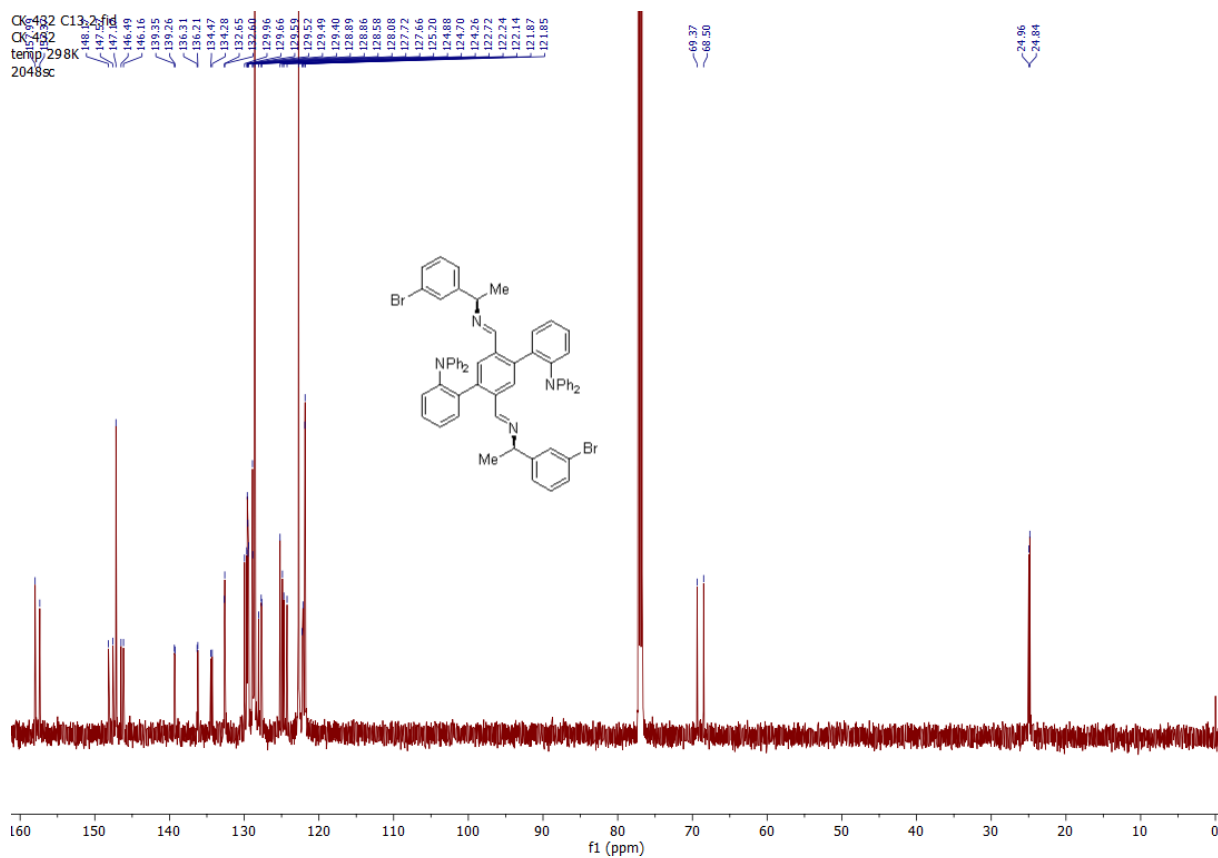
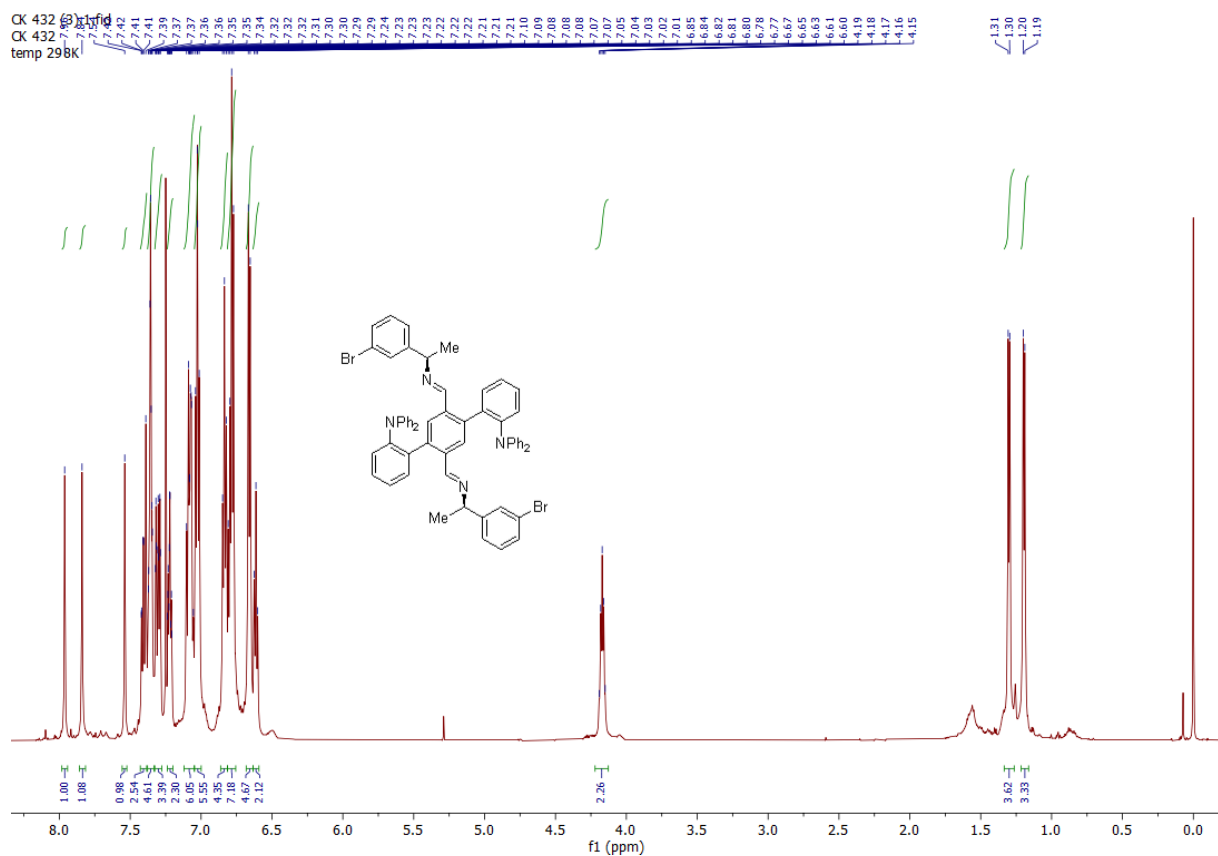
2,2''-bis(difenylamino)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarboaldehyd (0,063 mmol; 0,039 g) rozpuszczono w 10 ml toluenu i dodano (*R*)-3-bromo- α -metylobenzyloaminę (0,146 mmol; 11,5 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladeżółte kryształy. Uzyskano 0,021 g czystego produktu. Wydajność 34%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.96 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.42 – 7.38 (m, 2H), 7.38 – 7.34 (m, 4H), 7.33 – 7.28 (m, 3H), 7.24 – 7.20 (m, 2H), 7.11 – 7.05 (m, 6H), 7.05 – 7.00 (m, 5H), 6.84 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 6.78 (t, J = 7.6 Hz, 7H), 6.66 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 6.61 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 4.17 (p, J = 6.3 Hz, 2H), 1.30 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.19 (d, J = 6.5 Hz, 3H).

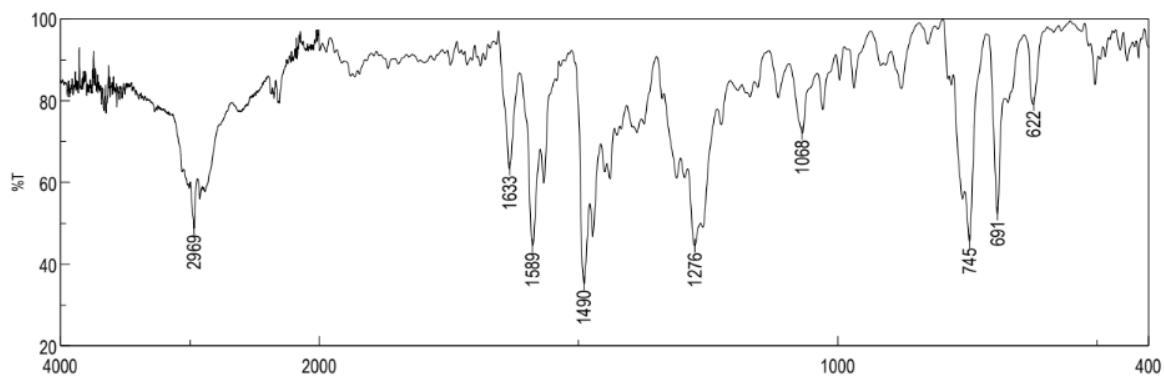
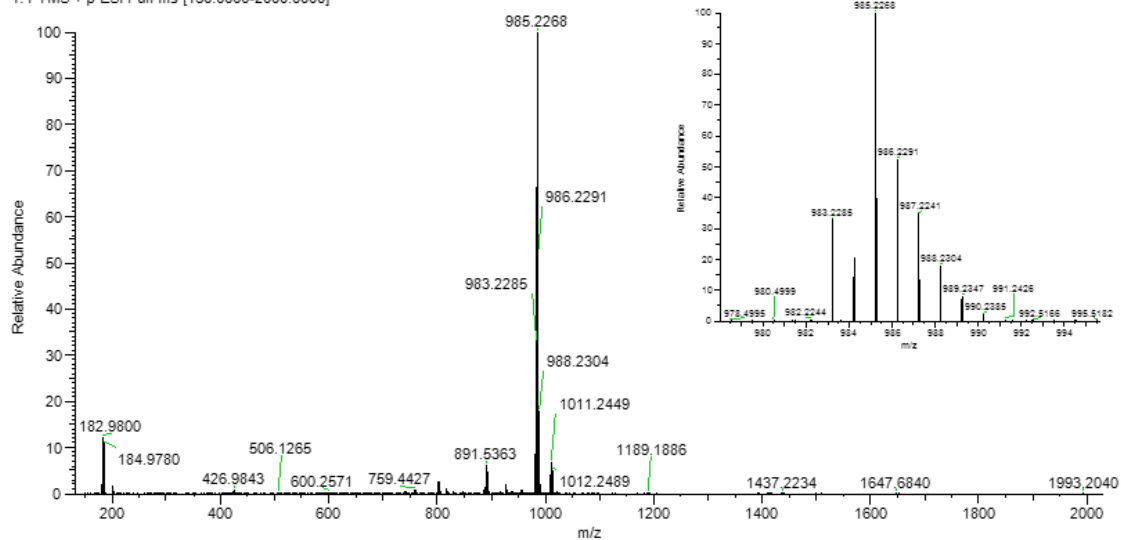
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.99, 157.37, 148.17, 147.57, 147.17, 146.49, 146.16, 139.35, 139.26, 136.31, 136.21, 134.47, 134.28, 132.65, 132.60, 129.96, 129.66, 129.59, 129.52, 129.49, 129.40, 128.89, 128.86, 128.58, 128.08, 127.72, 127.66, 125.20, 124.88, 124.70, 124.26, 122.72, 122.24, 122.14, 121.87, 121.85, 69.37, 68.50, 24.96, 24.84.

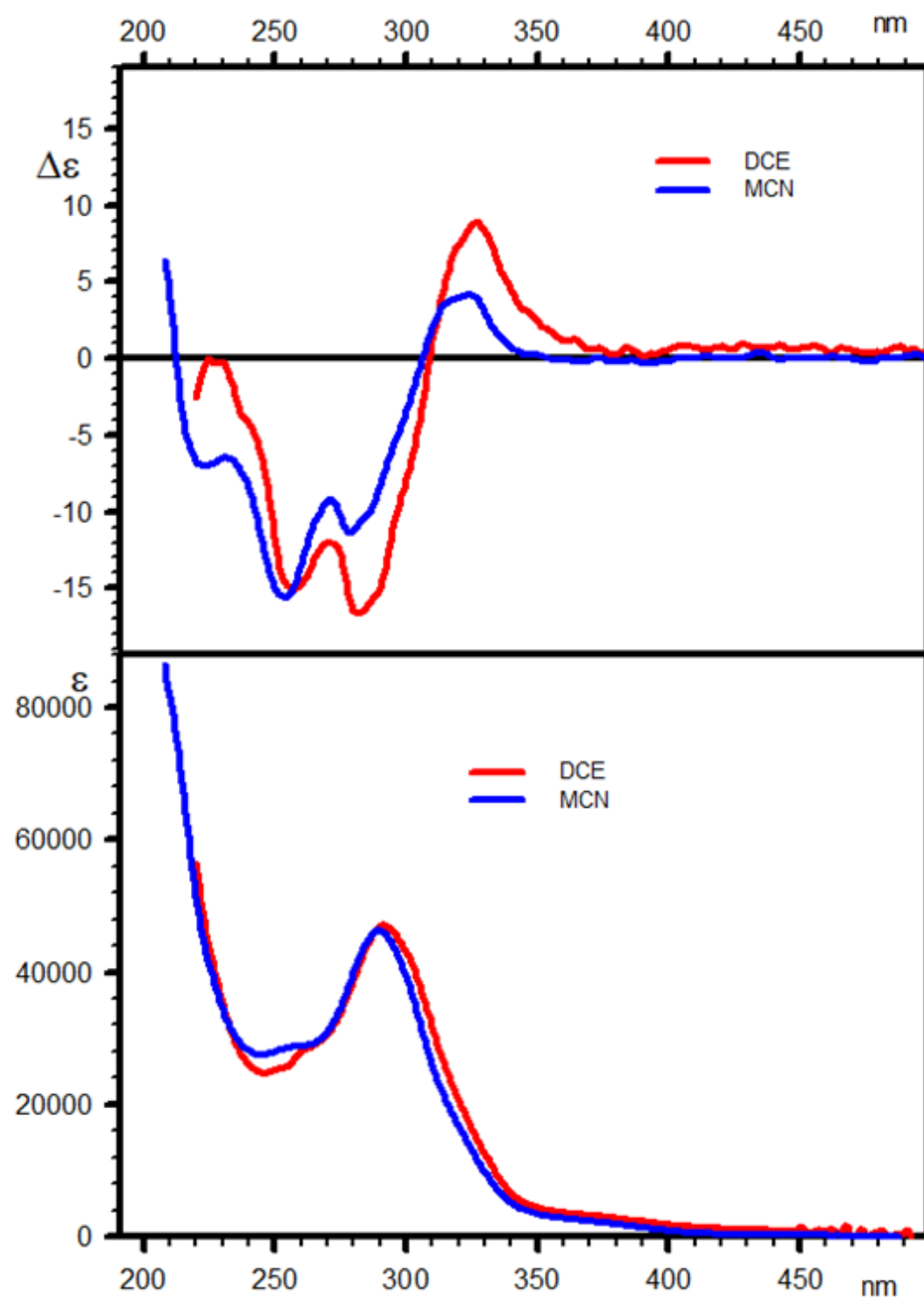
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_4$ 985.2259; znaleziono 985.2268.

IR (ATR, cm^{-1}): 2969, 1633, 1589, 1490, 1276, 1068, 745, 691, 622.

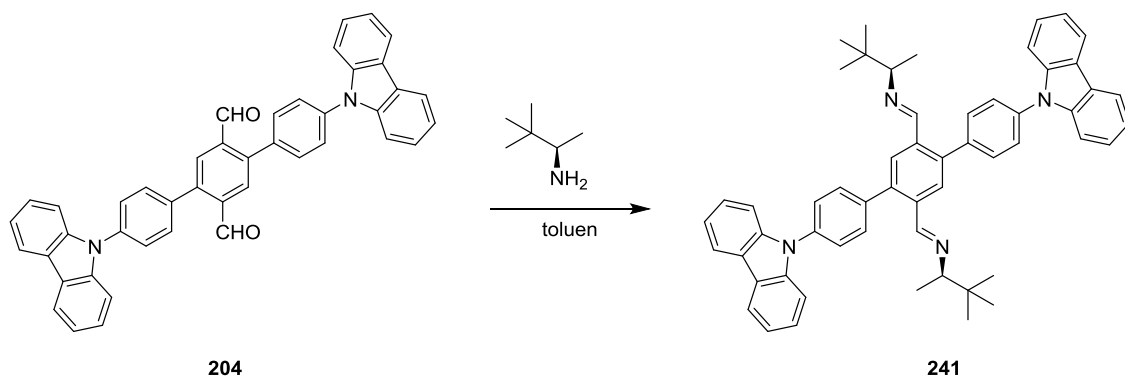


CK_432 #7 RT: 0.05 AV: 1 NL: 2.69E9
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-2000.0000]





15.39. Synteza diiminy 241



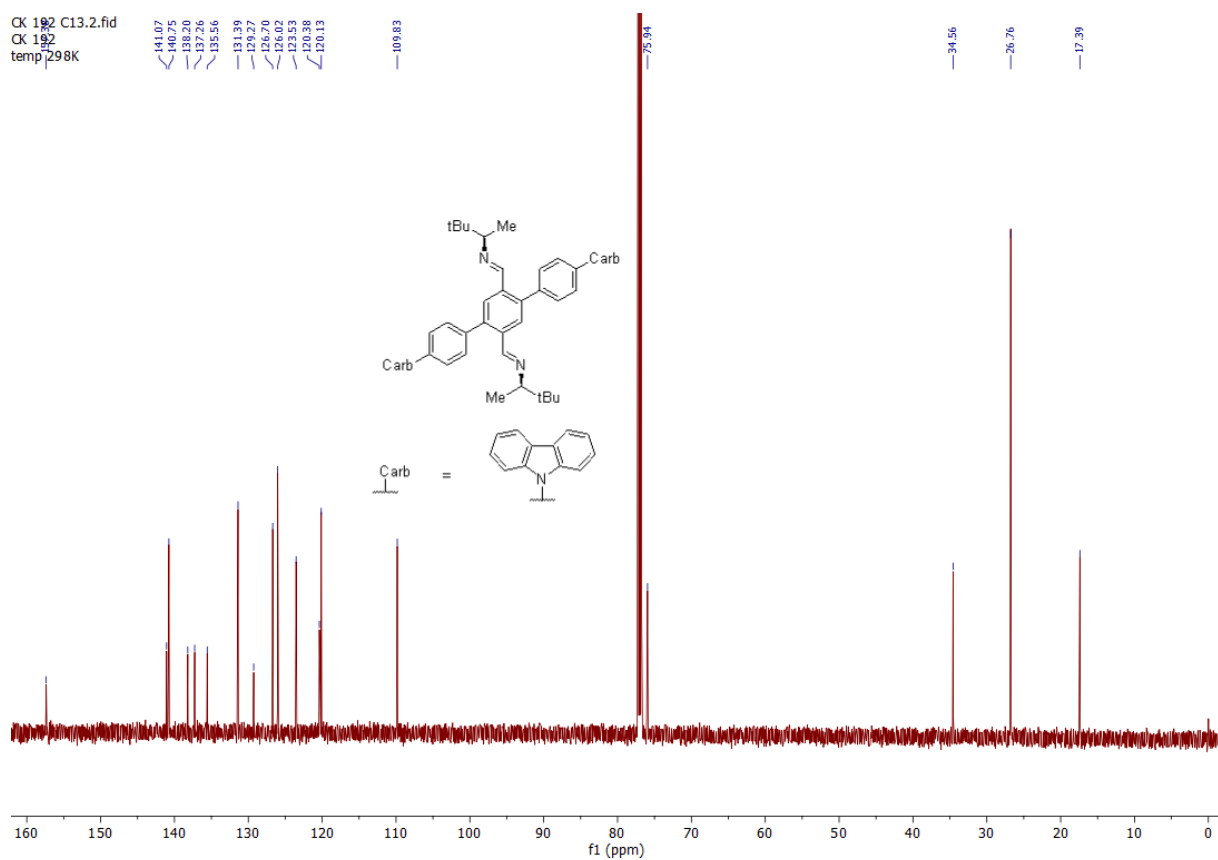
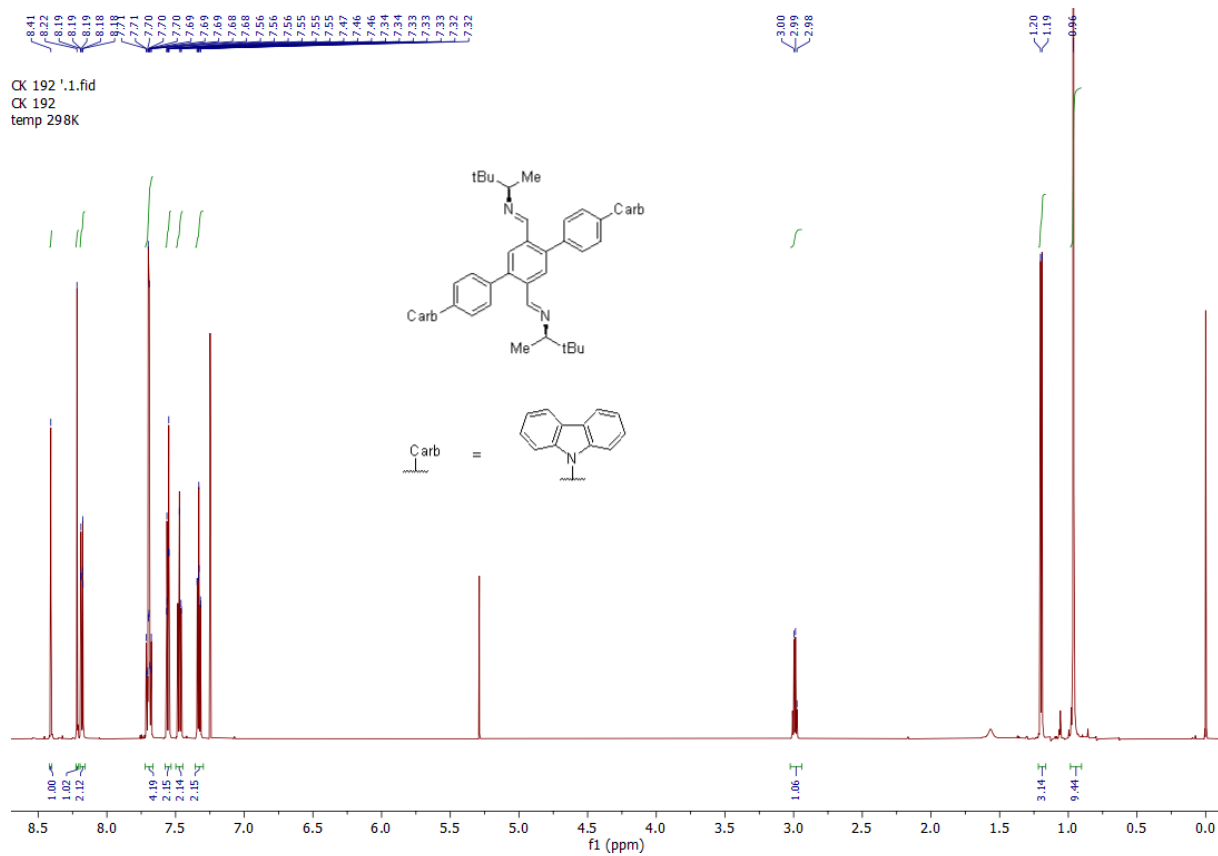
4,4''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]- 2',5'-dikarbaldehyd (0,6 mmol; 0,37 g) rozpuszczono w toluenie, dodano R-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminę (1,3 mmol; 17 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez 3 dni. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano metanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,055 g czystego produktu. Wydajność 12%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.41 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.18 (dt, $J = 7.7, 0.9$ Hz, 2H), 7.72 – 7.67 (m, 4H), 7.56 (dt, $J = 8.2, 0.9$ Hz, 2H), 7.47 (m, $J = 8.2, 7.0, 1.2$ Hz, 2H), 7.33 (m, $J = 7.9, 7.0, 0.9$ Hz, 2H), 2.99 (q, $J = 6.5$ Hz, 1H), 1.20 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.96 (s, 9H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.38, 141.07, 140.75, 138.20, 137.26, 135.56, 131.39, 129.27, 126.70, 126.02, 123.53, 120.38, 120.13, 109.83, 75.94, 34.56, 26.76, 17.39.

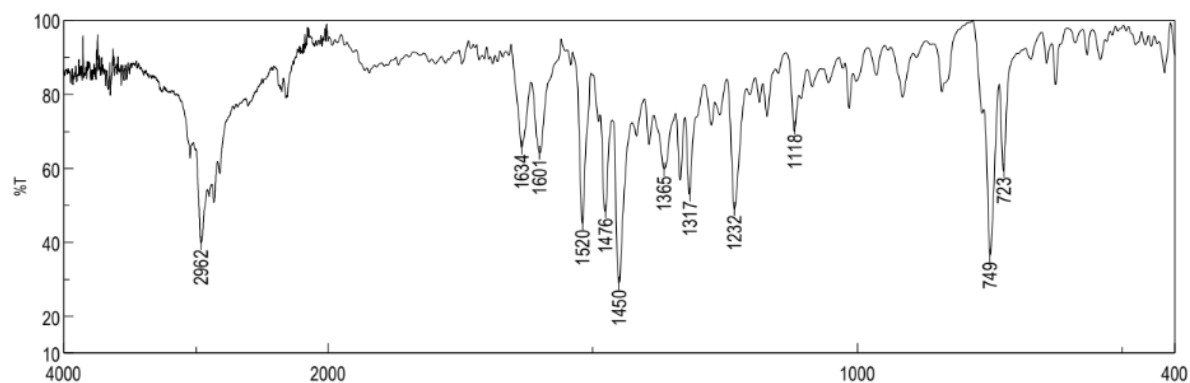
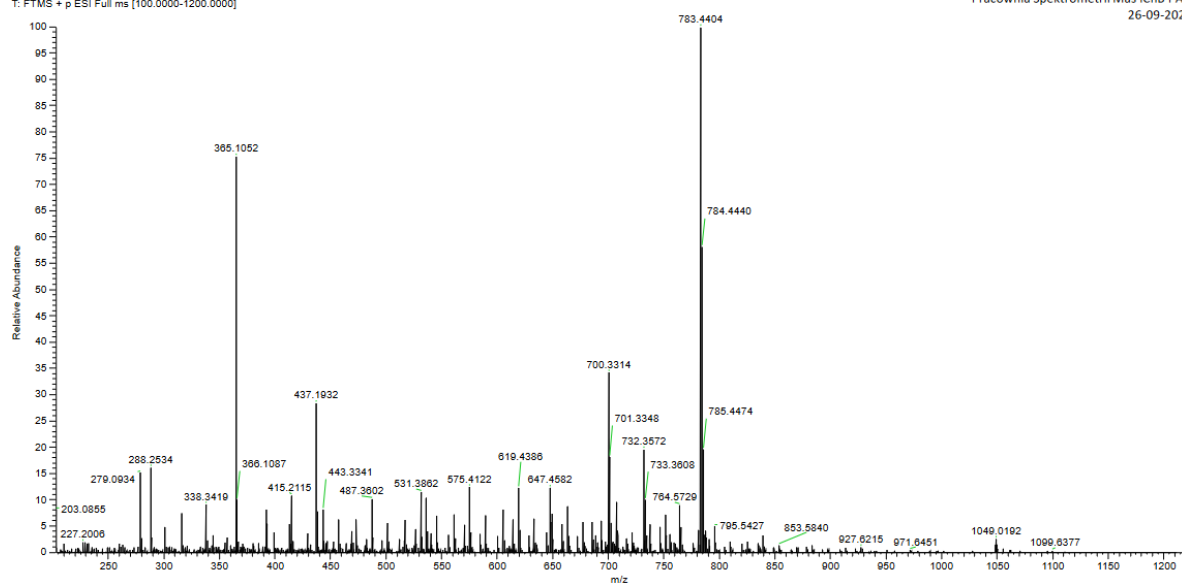
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{N}_4$, 783.4421; znaleziono 783.4404.

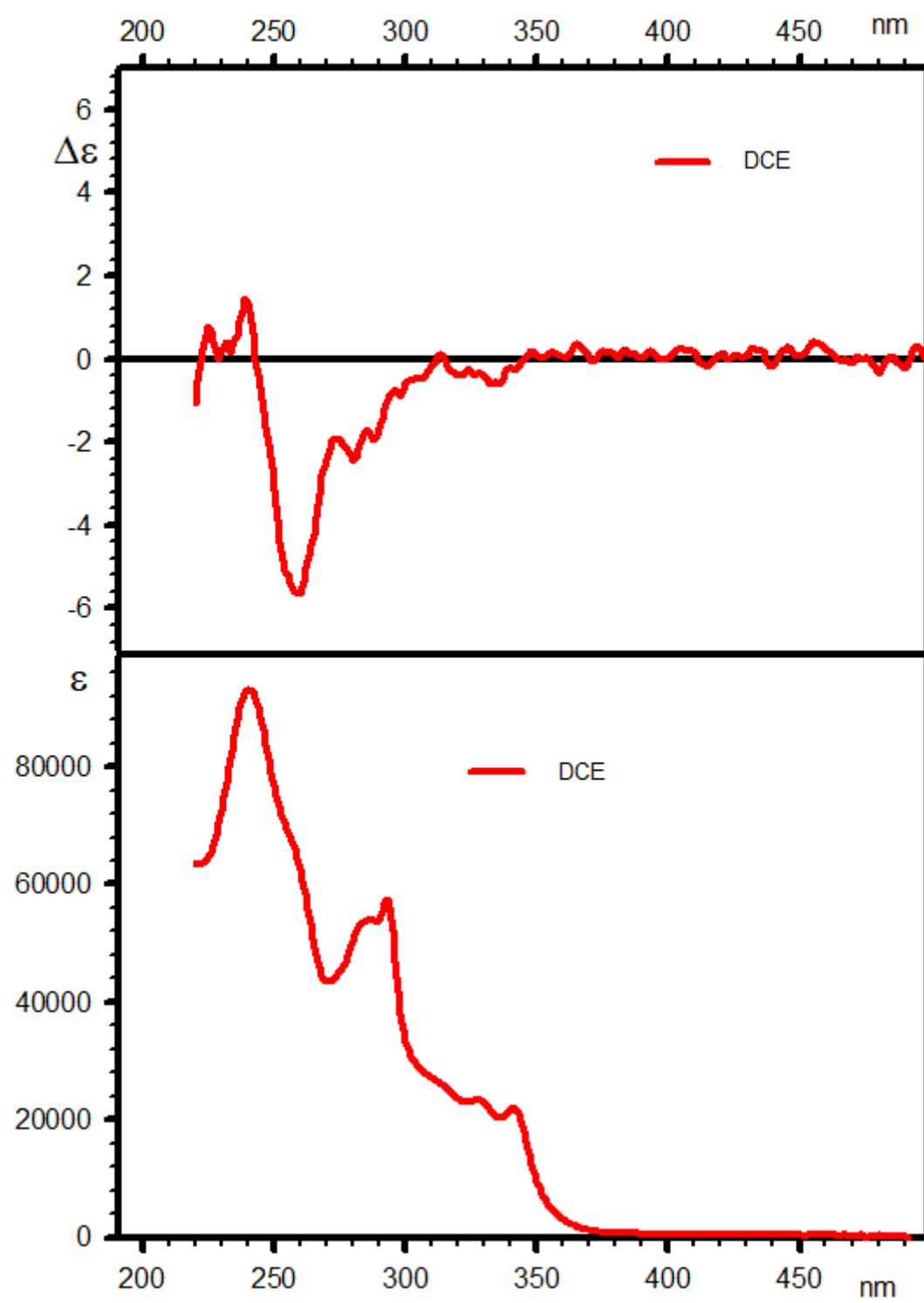
IR (ATR, cm^{-1}): 2962, 1634, 1601, 1520, 1476, 1450, 1365, 1317, 1232, 1118, 749, 723.



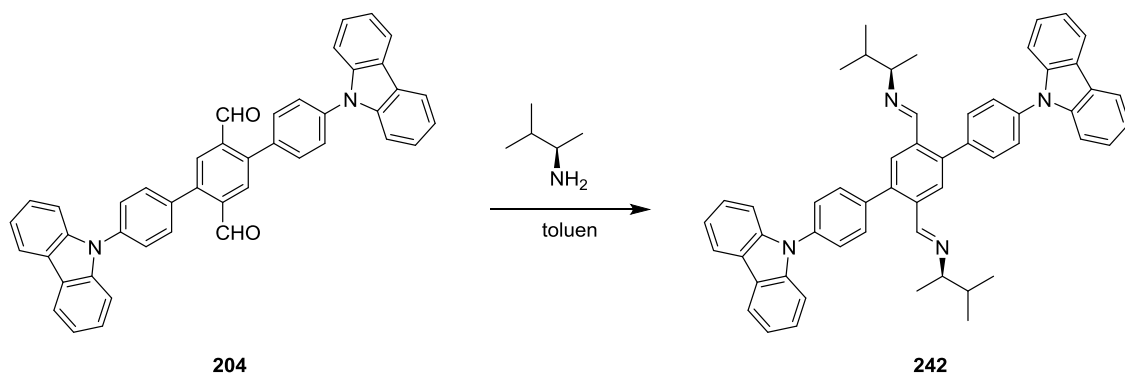
CK_192 #15 RT: 0.04 AV: 1 NL: 2.71E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.40. Synteza diiminy 242



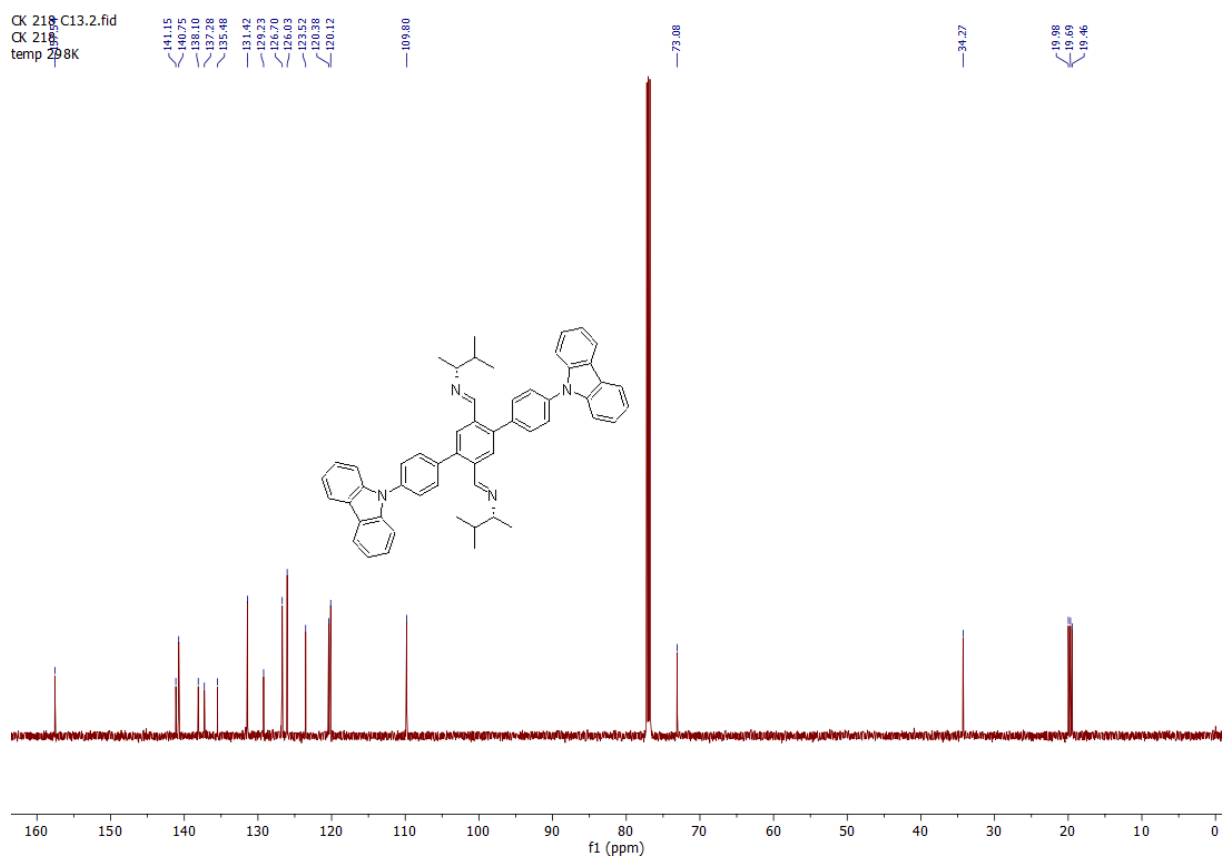
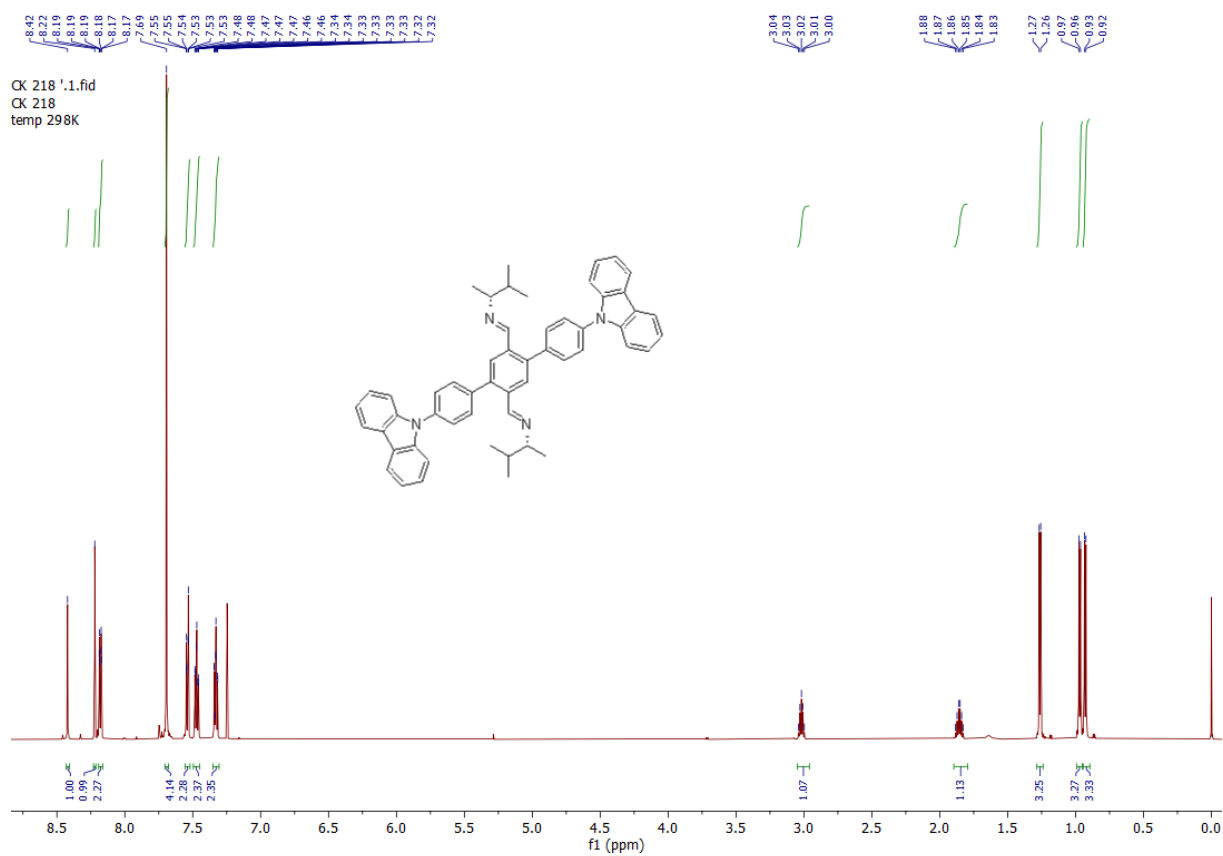
4,4''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,09 mmol; 0,054 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutan (0,185 mmol; 21 μ l). Roztwór mieszało w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano, rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białopomarańczowe kryształy. Uzyskano 0,033 g czystego produktu. Wydajność 49%.

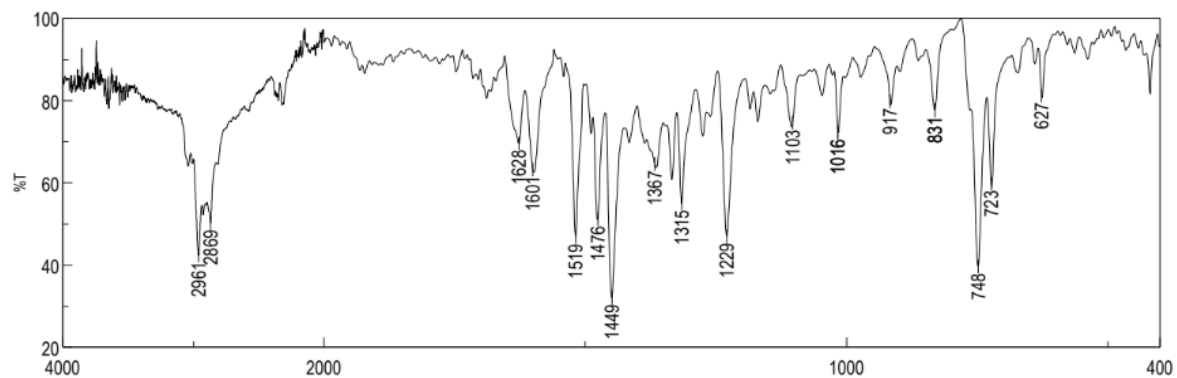
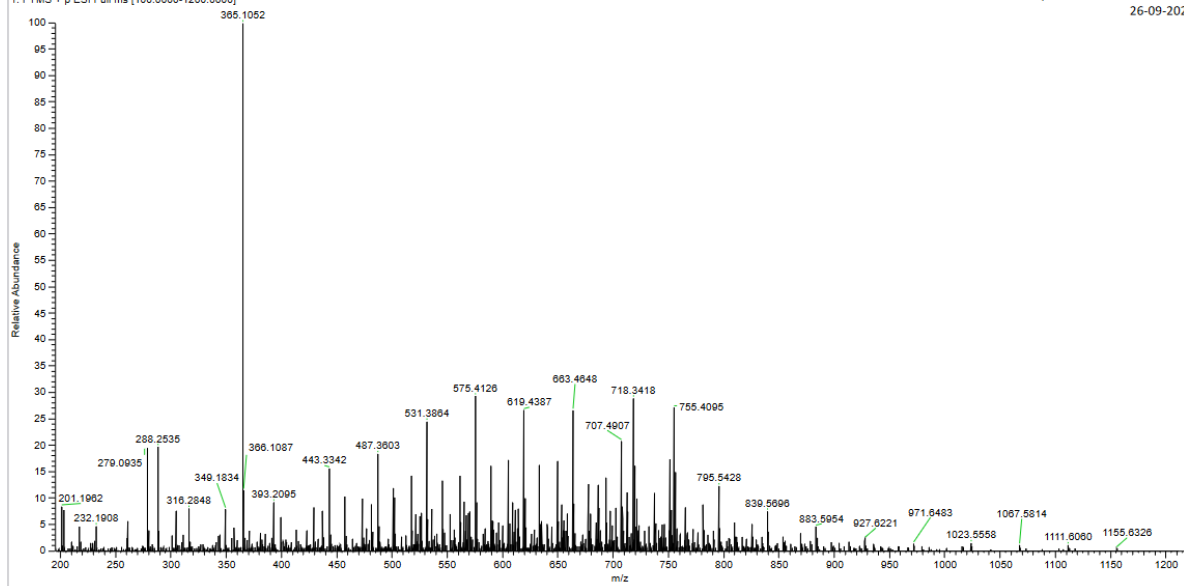
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.42 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.18 (dt, J = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 7.69 (s, 4H), 7.54 (dt, J = 8.2, 0.9 Hz, 2H), 7.47 (m, J = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 2H), 7.33 (m, J = 7.9, 7.0, 1.0 Hz, 2H), 3.02 (p, J = 6.5 Hz, 1H), 1.90 – 1.82 (m, 1H), 1.26 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.97 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.93 (d, J = 6.7 Hz, 3H).

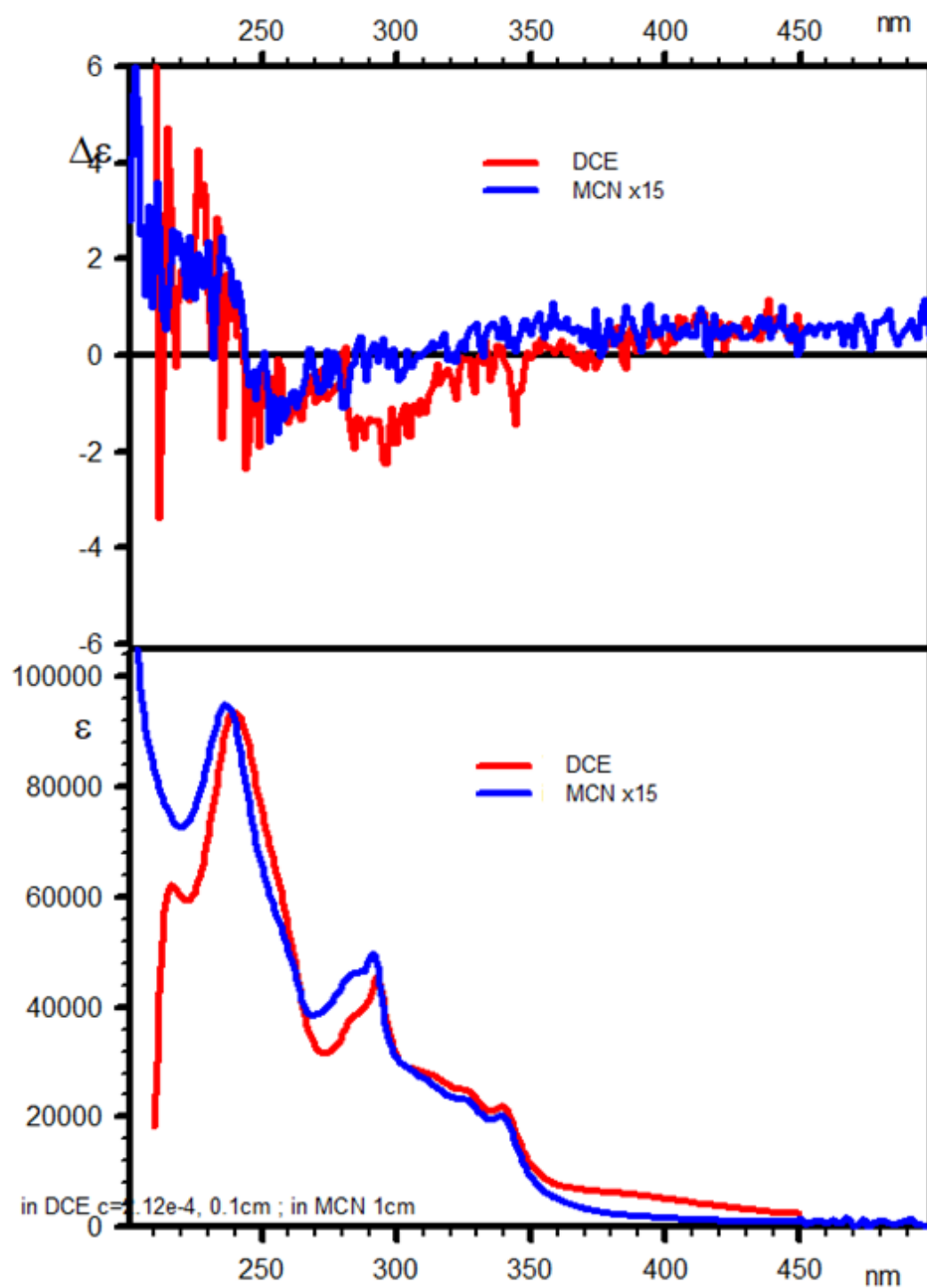
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.54, 141.15, 140.75, 138.10, 137.28, 135.48, 131.42, 129.23, 126.70, 126.03, 123.52, 120.38, 120.12, 109.80, 73.08, 34.27, 19.98, 19.69, 19.46.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{N}_4$ 755.4108; znaleziono 755.4095.

IR (ATR, cm^{-1}): 2961, 2869, 1628, 1601, 1519, 1476, 1449, 1367, 1229, 1103, 1016, 917, 831, 748, 723.

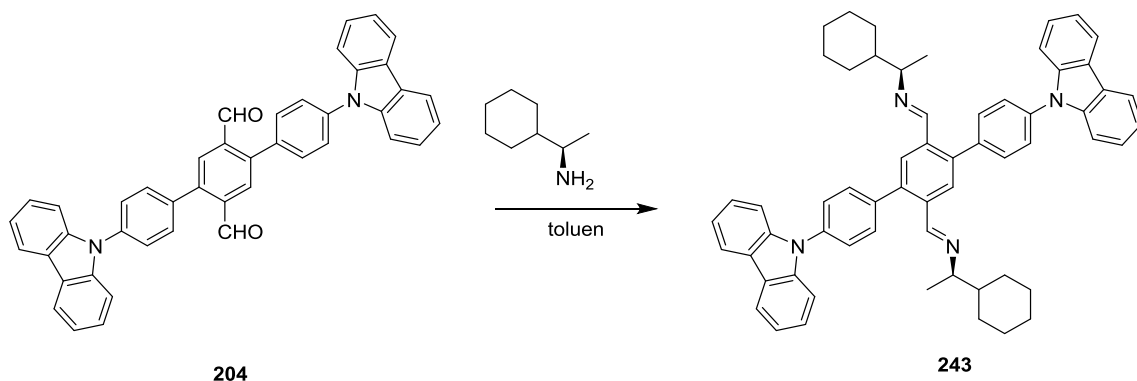






nierozpuszcza się całkowicie w MCN.

15.41. Synteza diiminy 243



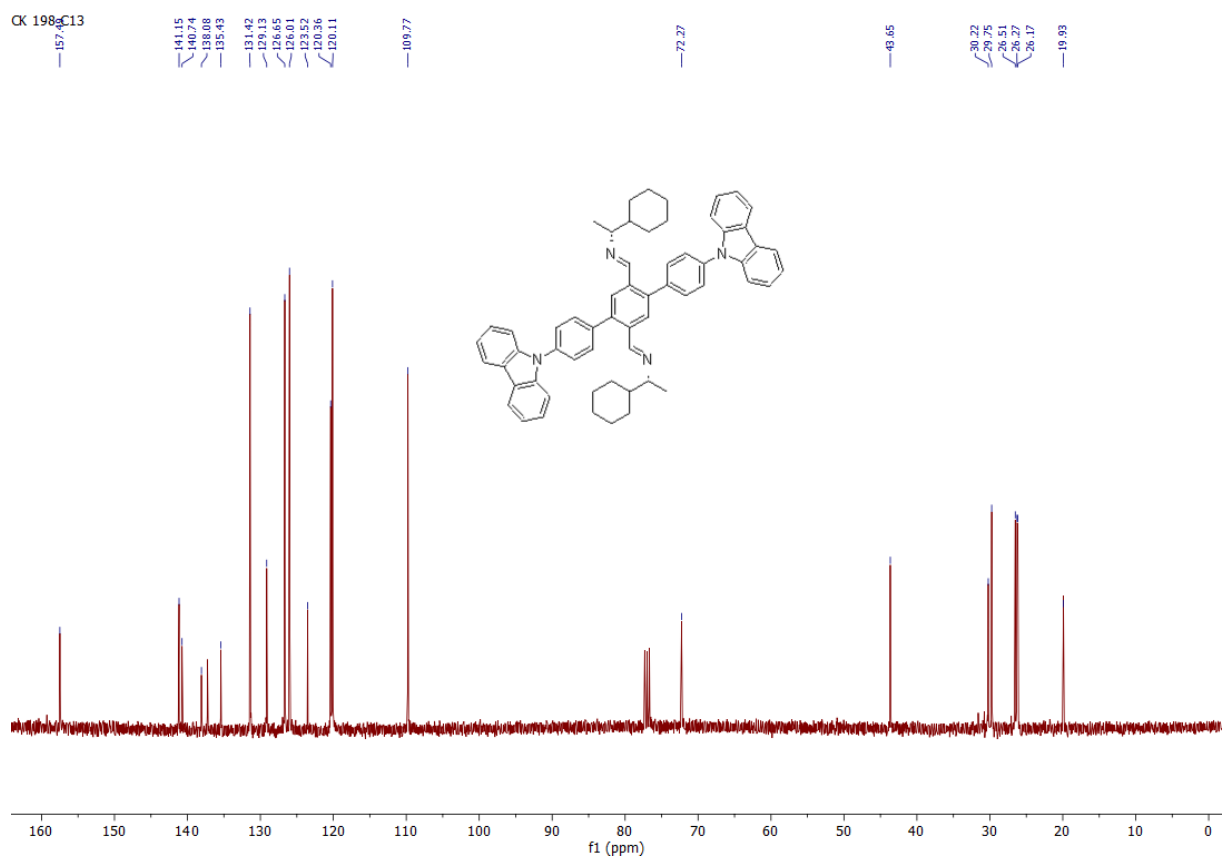
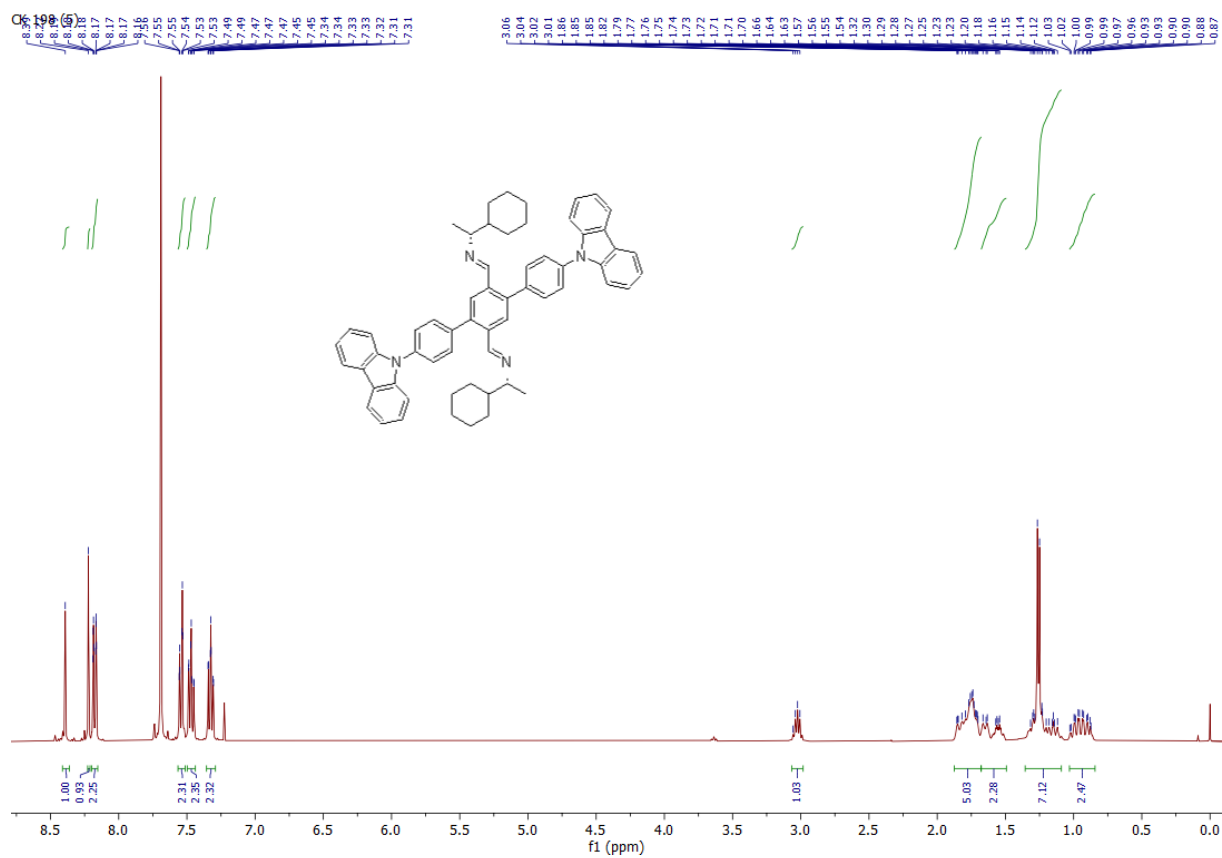
4,4''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,1 mmol; 0,063 g) rozpuszczono w toluenie i dodano *R*-(-)-1-cykloheksyloetyloaminę (0,24 mmol; 36 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały bładożółte kryształy. Uzyskano 0,042 g czystego produktu. Wydajność 49%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.39 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.18 (m, J = 7.8, 1.3, 0.7 Hz, 2H), 7.69 (m, J = 1.3 Hz, 4H), 7.53 (d, J = 0.9 Hz, 2H), 7.47 (m, J = 8.3, 7.0, 1.3 Hz, 2H), 7.33 (m, J = 8.0, 7.0, 1.1 Hz, 2H), 3.02 (p, 1H), 1.89 – 1.69 (m, 5H), 1.65 (dt, J = 11.6, 3.0 Hz, 1H), 1.55 (m, J = 11.1, 7.0, 3.5 Hz, 1H), 1.38 – 1.10 (m, 5H), 1.04 – 0.85 (m, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 157.49, 141.15, 140.74, 138.08, 135.43, 131.42, 129.13, 126.65, 126.01, 123.52, 120.36, 120.11, 109.77, 72.27, 43.65, 30.22, 29.75, 26.51, 26.27, 26.17, 19.93.

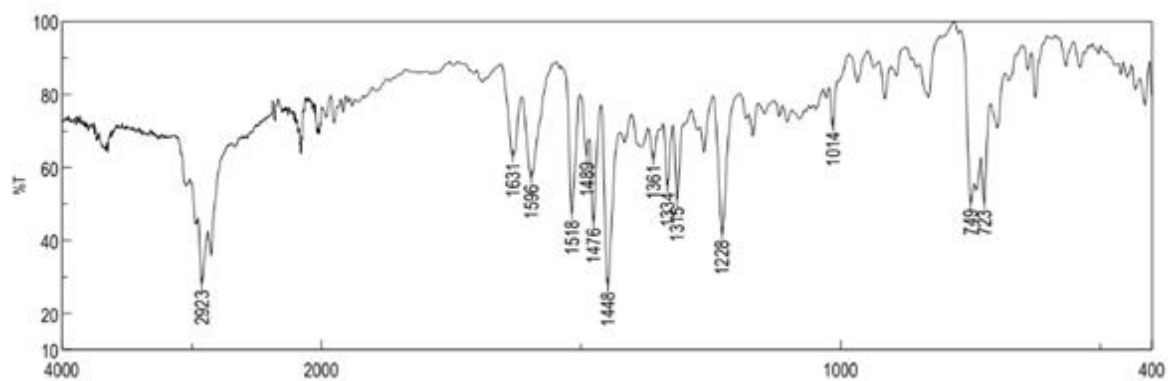
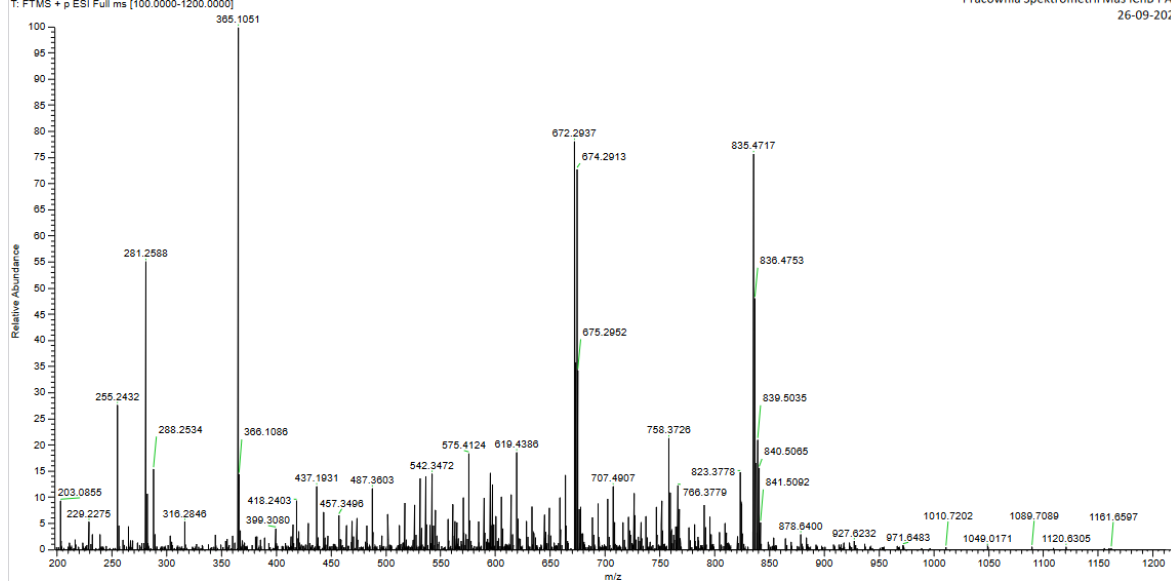
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{58}\text{N}_4$ 835.4734; znaleziono 835.4717.

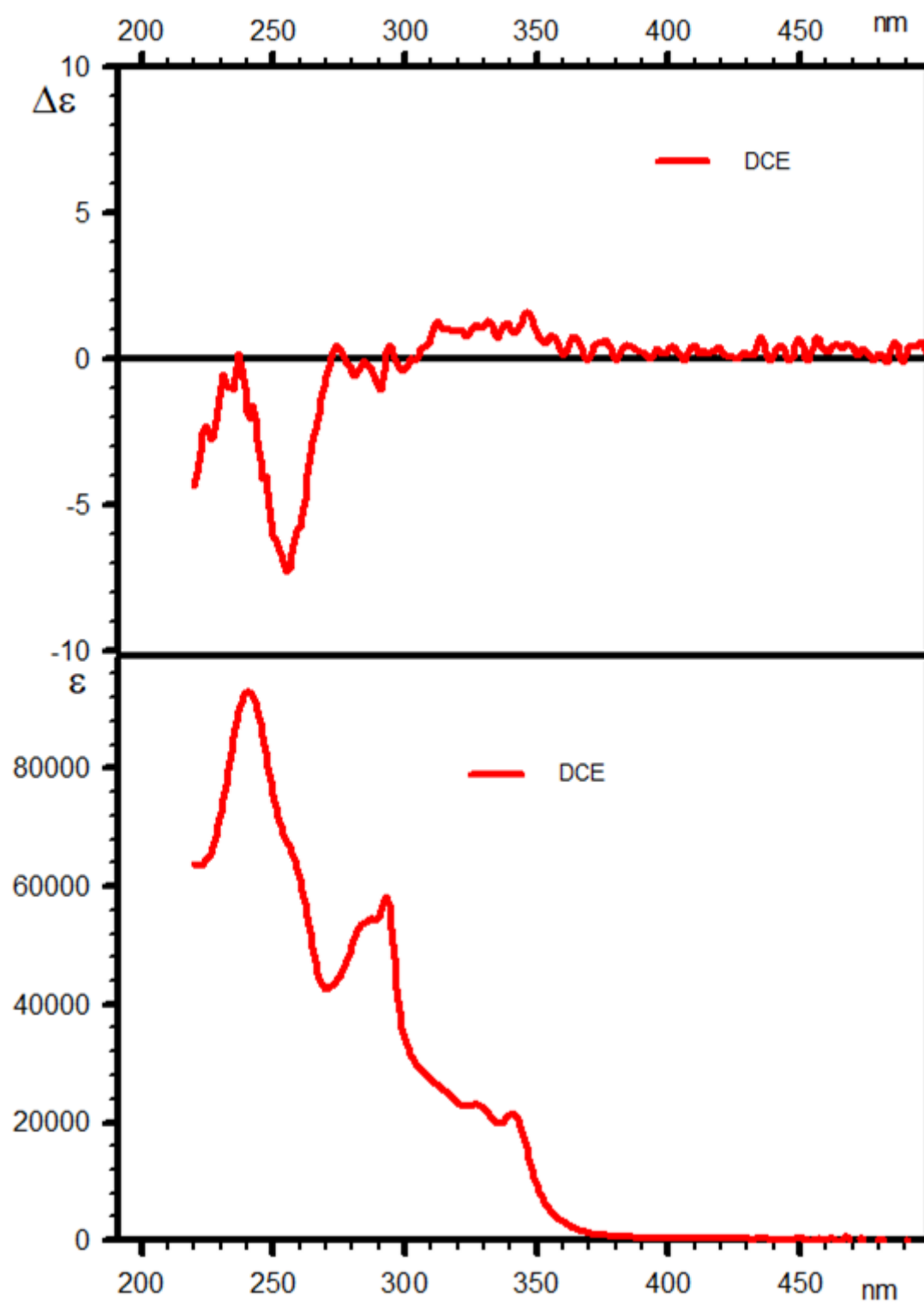
IR (ATR, cm^{-1}): 2923, 1631, 1596, 1518, 1476, 1448, 1334, 1315, 1228, 749, 723.



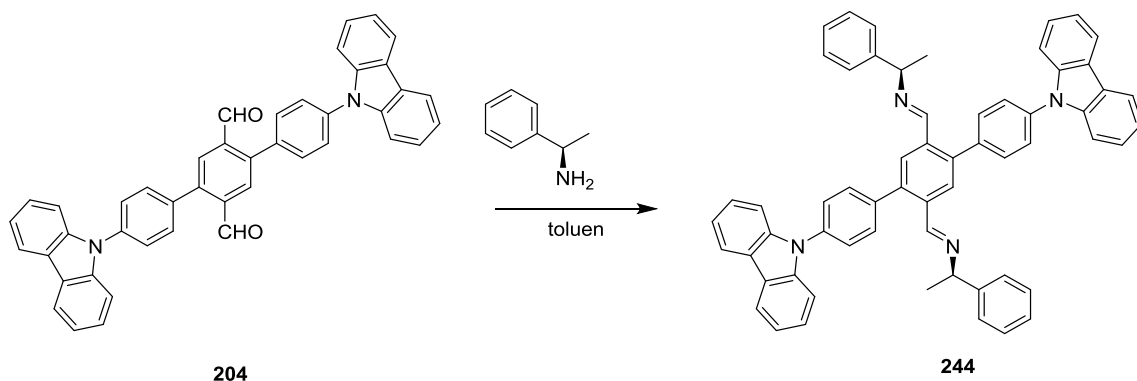
CK_198 #15 RT: 0.04 AV: 1 NL: 1.76E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.42. Synteza diiminy 244



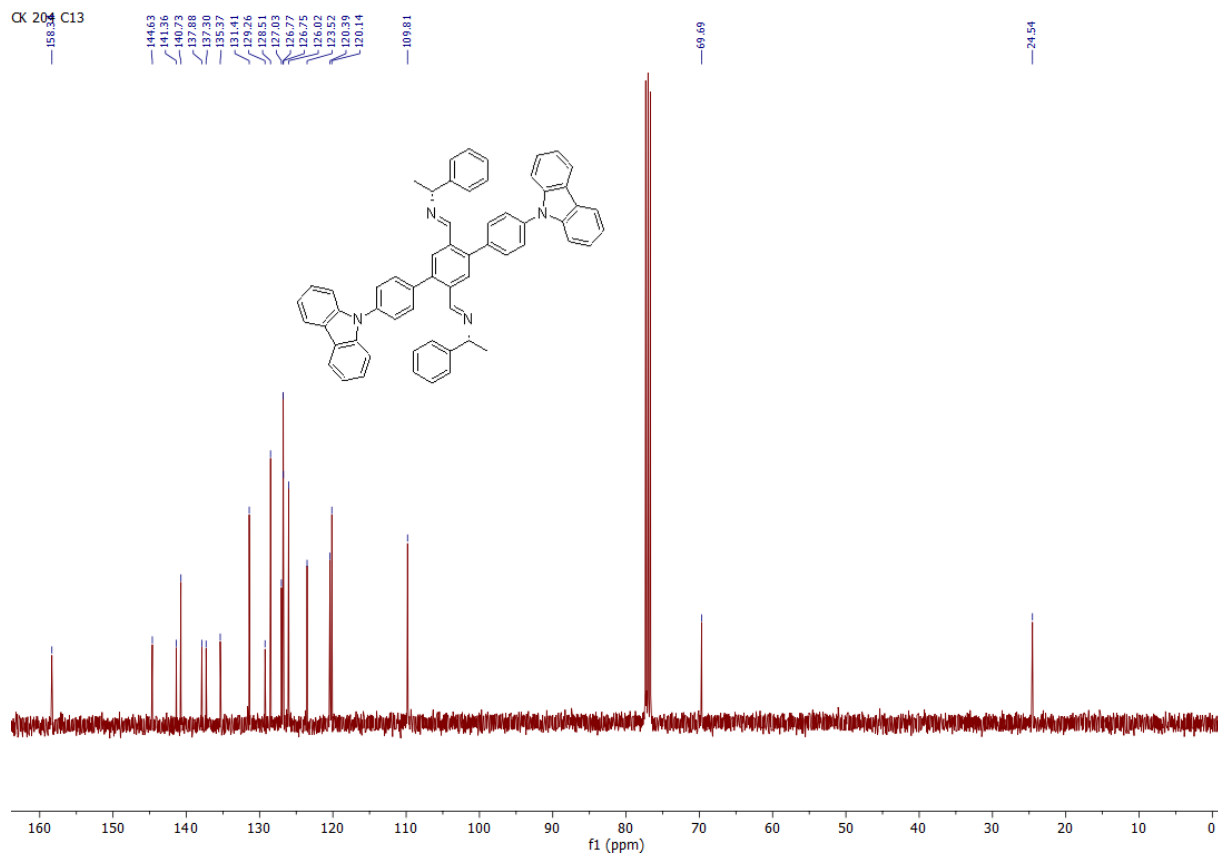
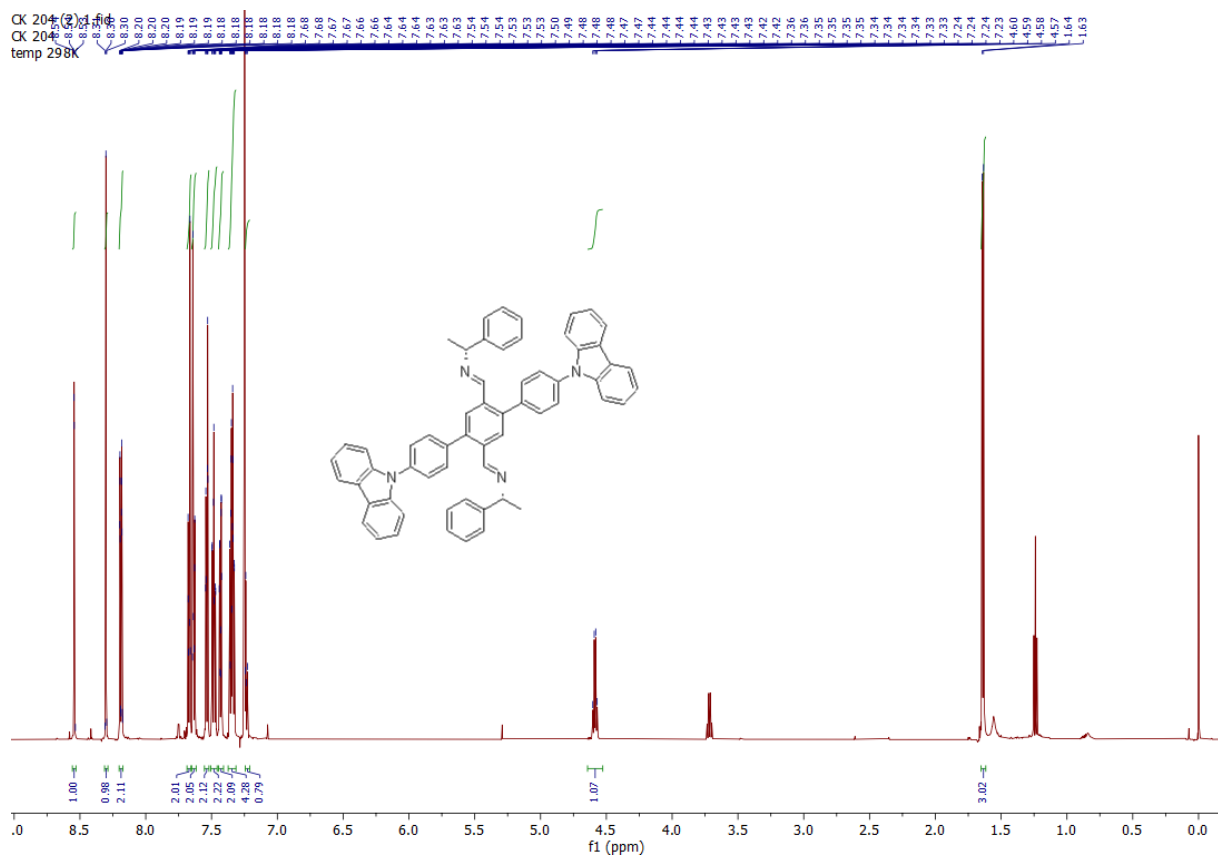
4,4''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,14 mmol; 0,086 g) rozpuszczono w toluenie, dodano (*R*)-(+)- α -metylobenzylaminę (0,29 mmol; 37,8 μ l) i całość mieszało w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu. Powstały jasnożółte kryształy. Uzyskano 0,038 g czystego produktu. Wydajność 33%.

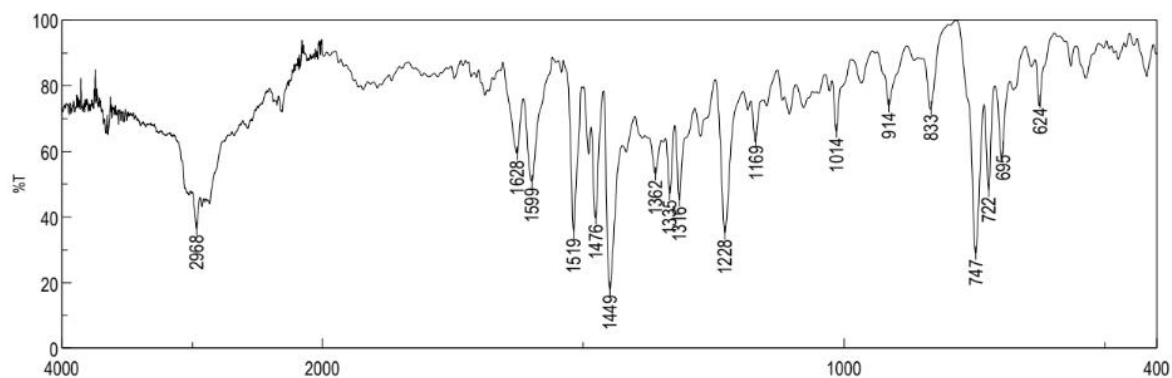
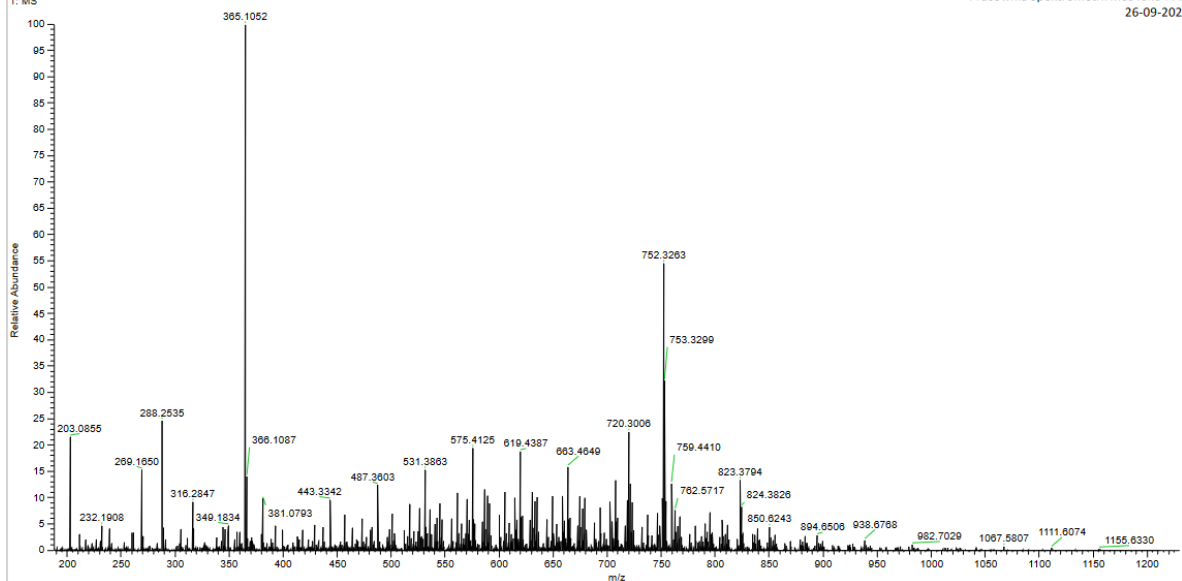
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.54 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.19 (m, J = 7.8, 1.2, 0.7 Hz, 2H), 7.69 – 7.65 (m, 2H), 7.65 – 7.62 (m, 2H), 7.54 (dt, J = 8.1, 0.9 Hz, 2H), 7.48 (m, J = 8.2, 6.9, 1.2 Hz, 2H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 7.34 (m, J = 7.9, 6.9, 5.4, 1.5 Hz, 4H), 7.25 – 7.21 (m, 1H), 4.59 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 1.64 (d, J = 6.7 Hz, 3H).

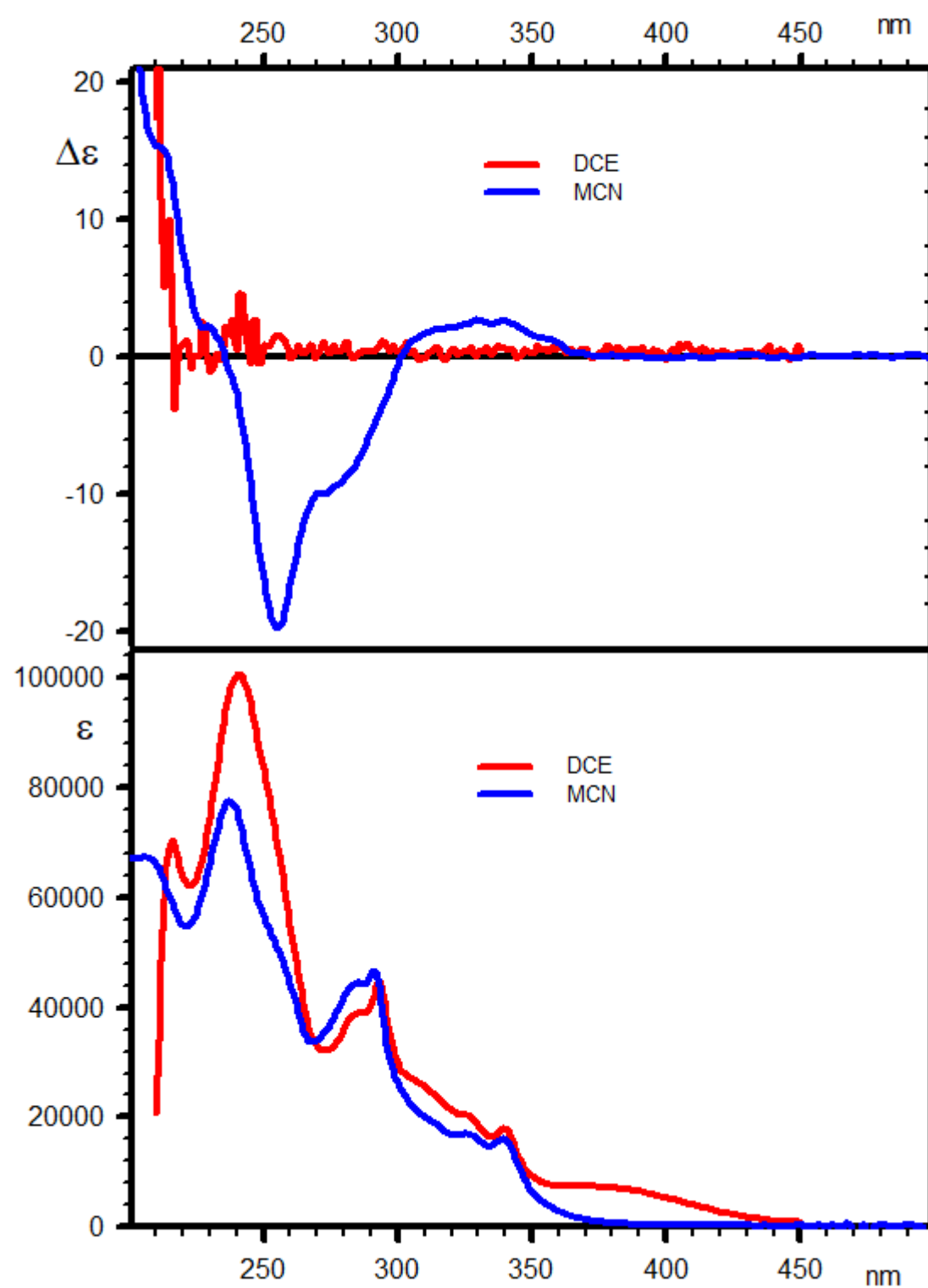
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158.34, 144.63, 141.36, 140.73, 137.88, 137.30, 135.37, 131.41, 129.26, 128.51, 127.03, 126.77, 126.75, 126.02, 123.52, 120.39, 120.14, 109.81, 69.69, 24.54.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{N}_4$ 823.3795; znaleziono 823.3794.

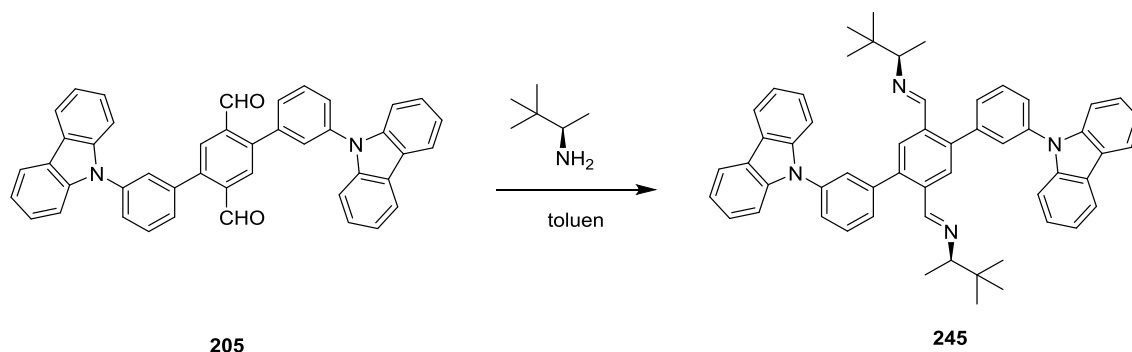
IR (ATR, cm^{-1}): 2968, 1628, 1599, 1519, 1476, 1449, 1362, 1335, 1316, 1228, 1169, 1014, 914, 833, 747, 722, 695.







15.42. Synteza diiminy 245



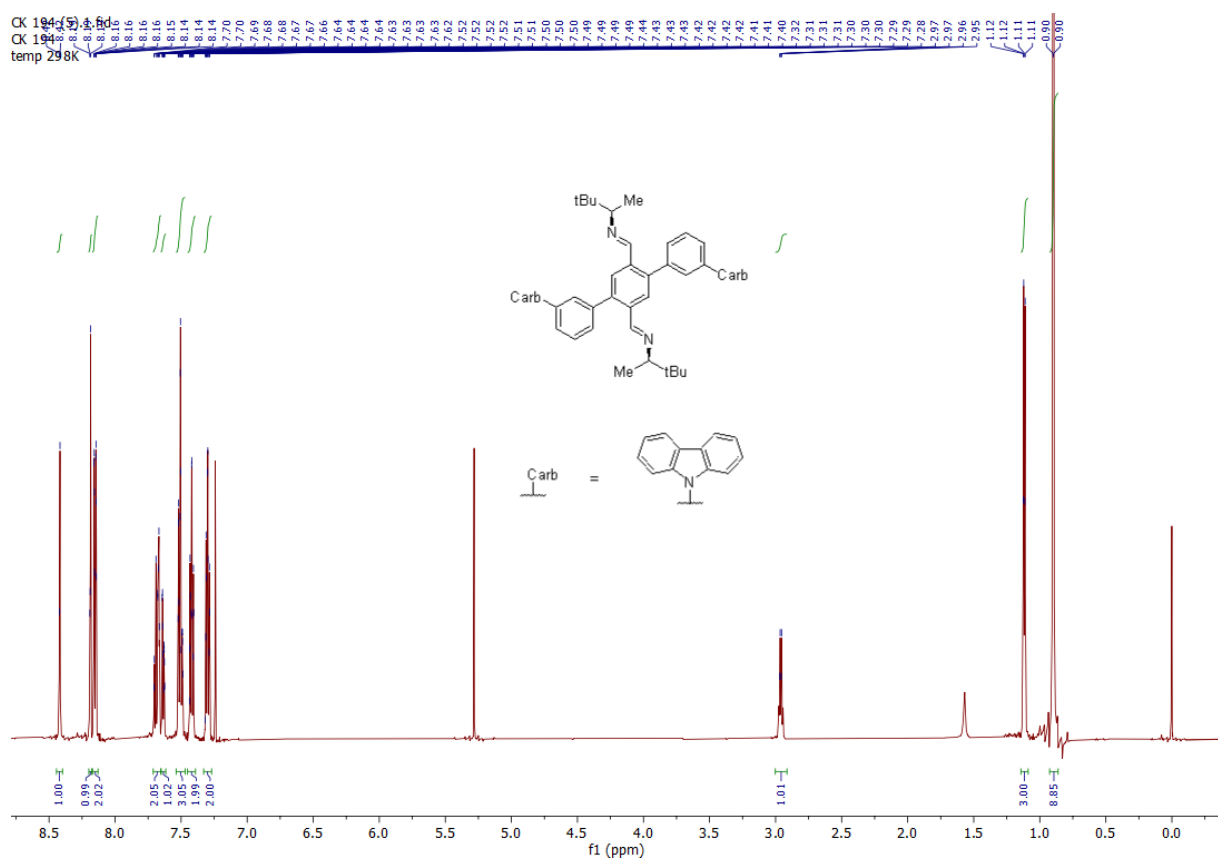
3,3''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,05 mmol; 0,028 g) rozpuszczono w toluenie, dodano R-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminę (0,12 mmol; 15,6 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez 3 dni. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,031 g czystego produktu. Wydajność 86%.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.42 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 8.17 – 8.14 (m, 2H), 7.71 – 7.66 (m, 2H), 7.63 (m, J = 7.9, 2.1, 1.2 Hz, 1H), 7.54 – 7.48 (m, 3H), 7.42 (m, J = 8.3, 7.1, 1.2 Hz, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 2.96 (q, J = 6.5, 1.8 Hz, 1H), 1.12 (d, J = 6.5, 1.8 Hz, 3H), 0.90 (s, 9H).

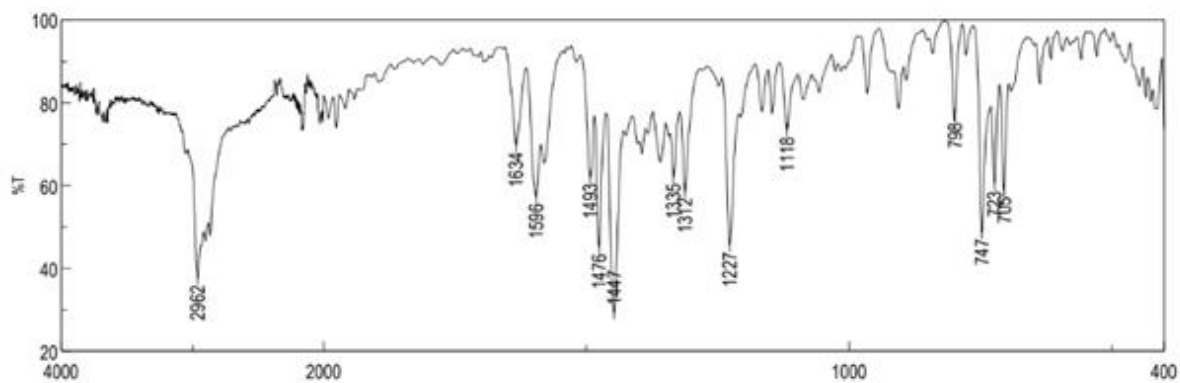
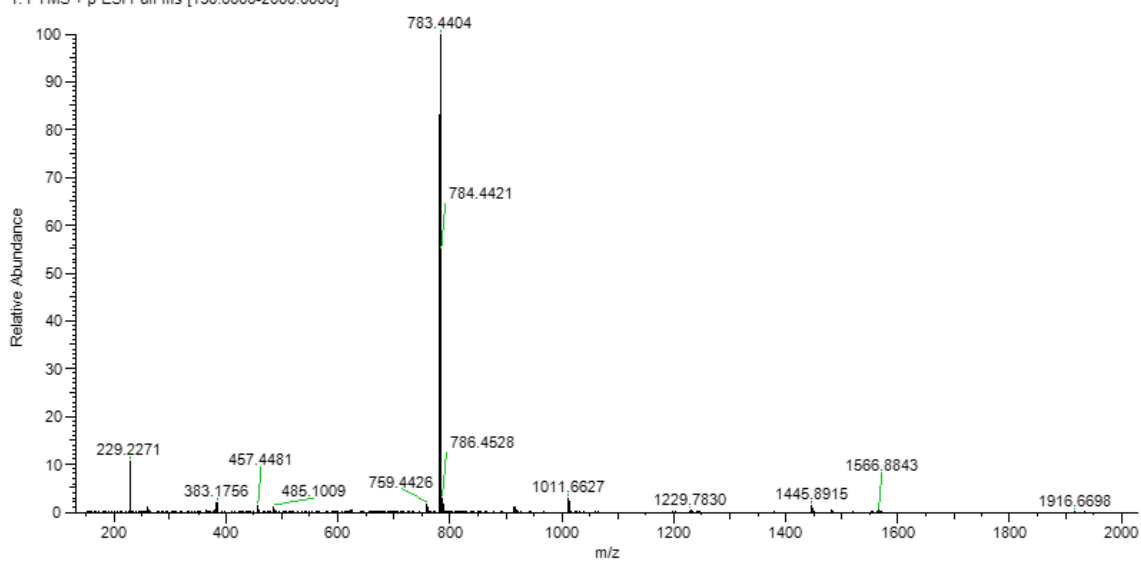
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 156.89, 141.03, 140.98, 140.76, 137.84, 135.40, 129.72, 129.24, 129.01, 128.23, 126.14, 126.00, 123.48, 120.35, 120.08, 109.74, 75.92, 34.49, 26.71, 17.38.

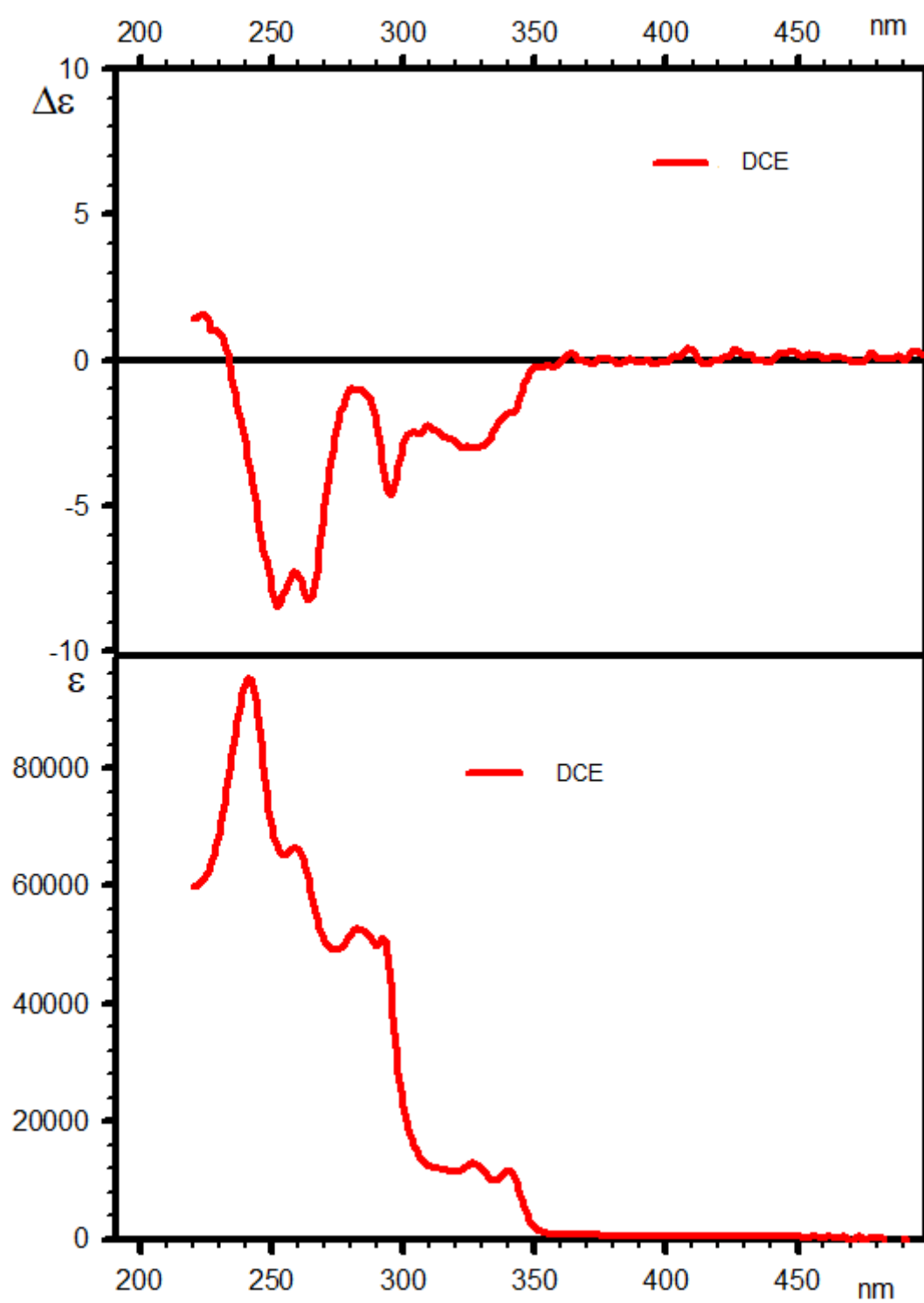
HRMS (MALDI), m/z : [M + H]⁺ obliczone dla C₅₆H₅₄N₄ 783.4421; znaleziono 783.4404.

IR (ATR, cm⁻¹): 2962, 1634, 1596, 1493, 1476, 1447, 1335, 1312, 1227, 1118, 798, 747, 723, 705.

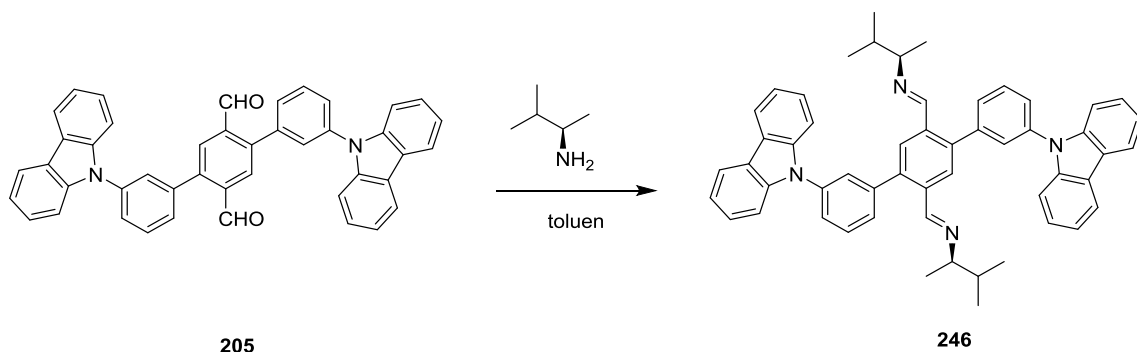


CK_194 #8 RT: 0.05 AV: 1 NL: 7.97E9
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-2000.0000]





15.43. Synteza diiminy 246



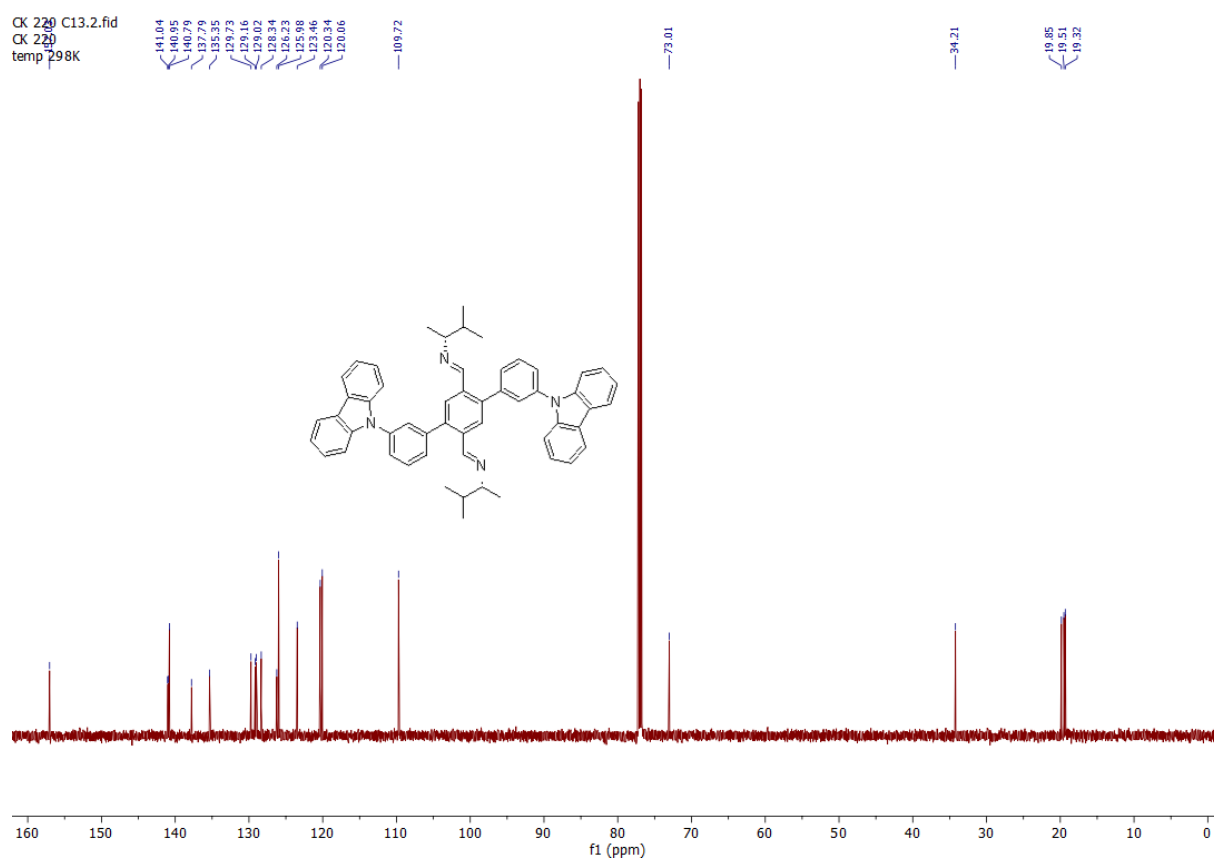
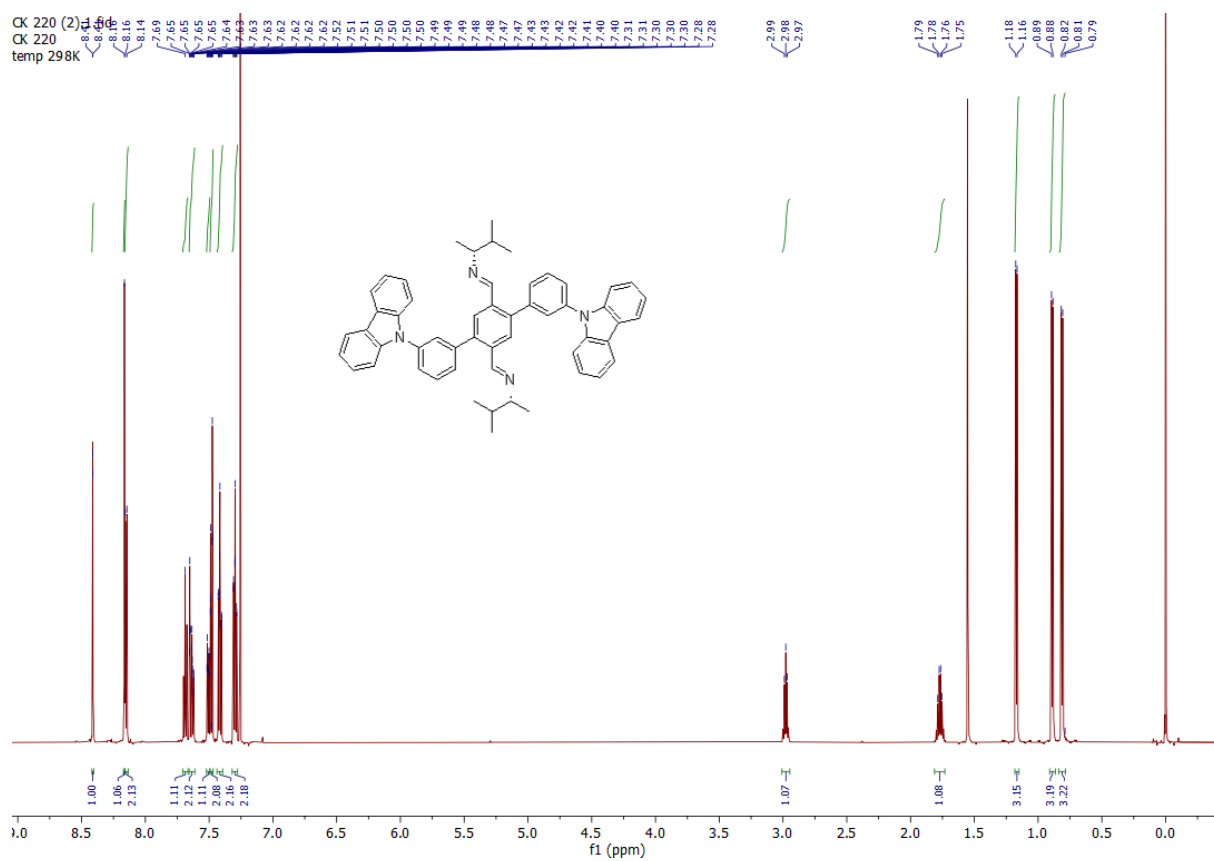
3,3''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,11 mmol; 0,066 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutan (0,231 mmol; 26,25 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,021 g czystego produktu. Wydajność 34%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.41 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.15 (dt, J = 7.6, 1.0 Hz, 2H), 7.71 – 7.67 (m, 1H), 7.66 – 7.61 (m, 2H), 7.51 (dt, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.48 (dt, J = 8.2, 0.9 Hz, 2H), 7.42 (m, J = 8.2, 7.1, 1.2 Hz, 2H), 7.30 (m, J = 7.9, 7.1, 1.0 Hz, 2H), 2.98 (p, J = 6.4 Hz, 1H), 1.77 (m, J = 6.7 Hz, 1H), 1.17 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 0.89 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.81 (d, J = 6.7 Hz, 3H).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.03, 141.04, 140.95, 140.79, 137.79, 135.35, 129.73, 129.16, 129.02, 128.34, 126.23, 125.98, 123.46, 120.34, 120.06, 109.72, 73.01, 34.21, 19.85, 19.51, 19.32.

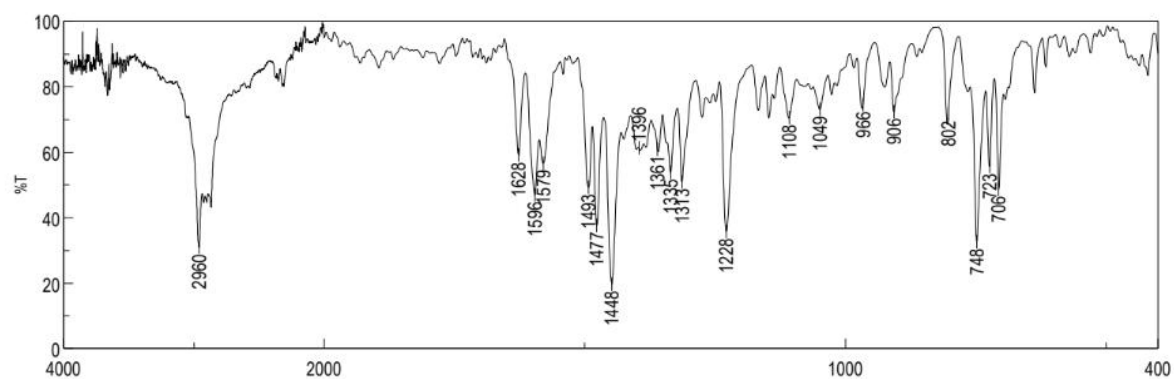
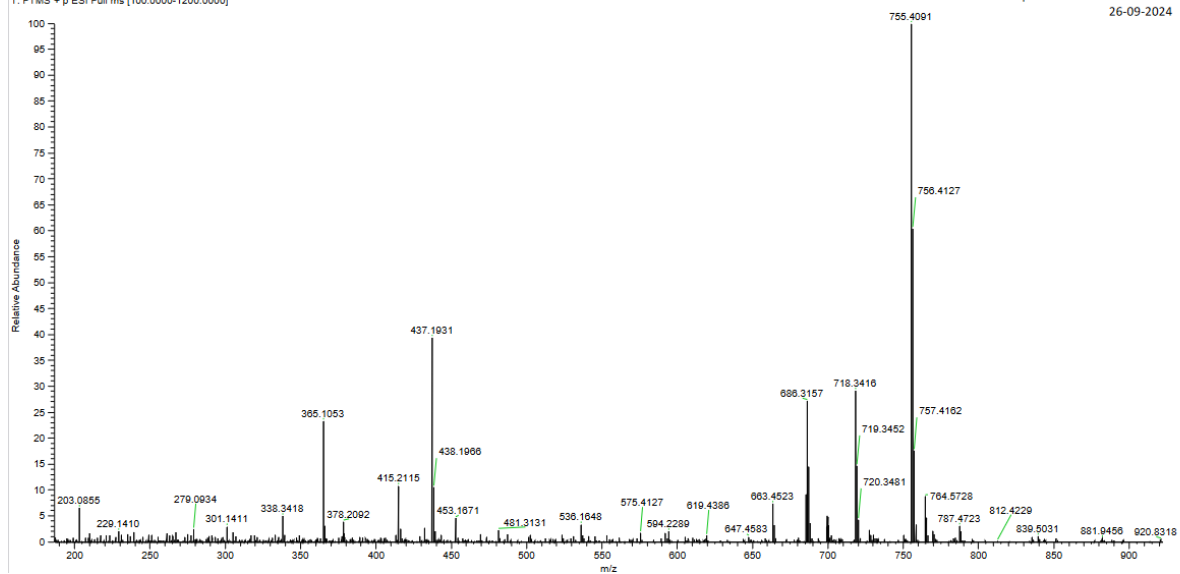
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{N}_4$ 755.4108; znaleziono 755.4091.

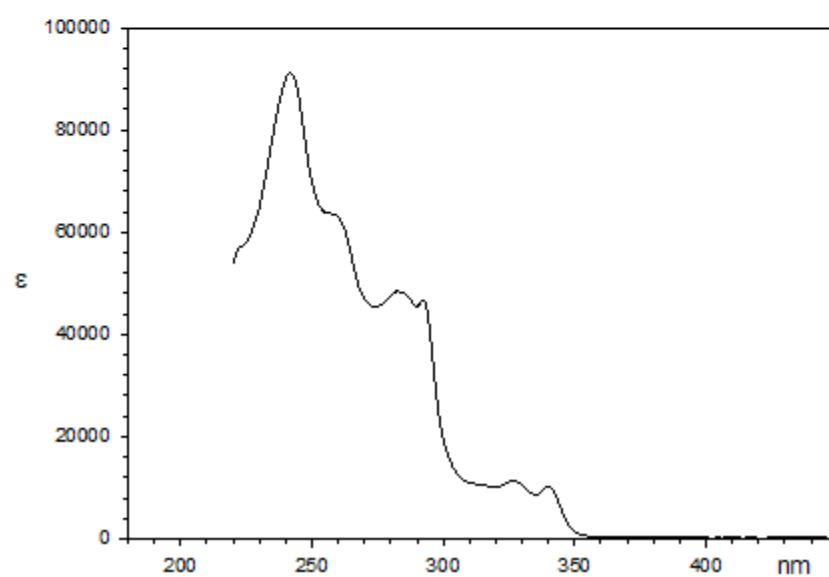
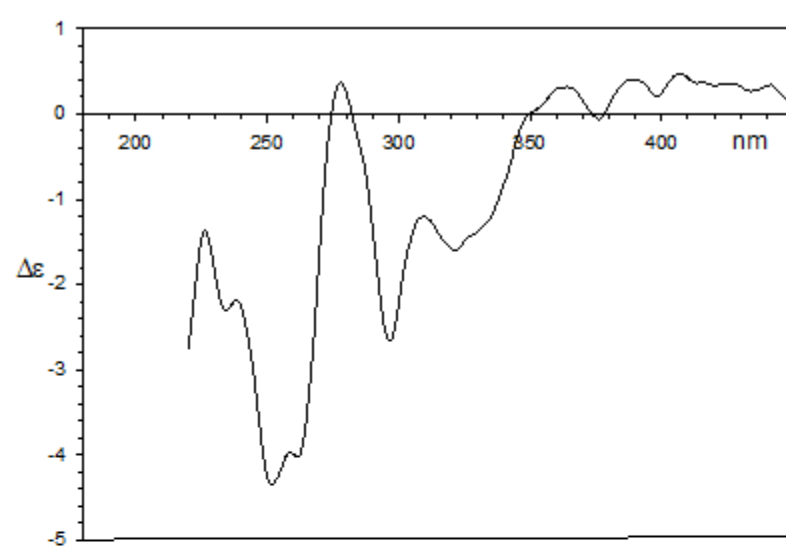
IR (ATR, cm^{-1}): 2960, 1628, 1596, 1579, 1493, 1477, 1448, 1396, 1361, 1335, 1313, 1228, 1108, 1049, 966, 906, 802, 748, 723, 706.



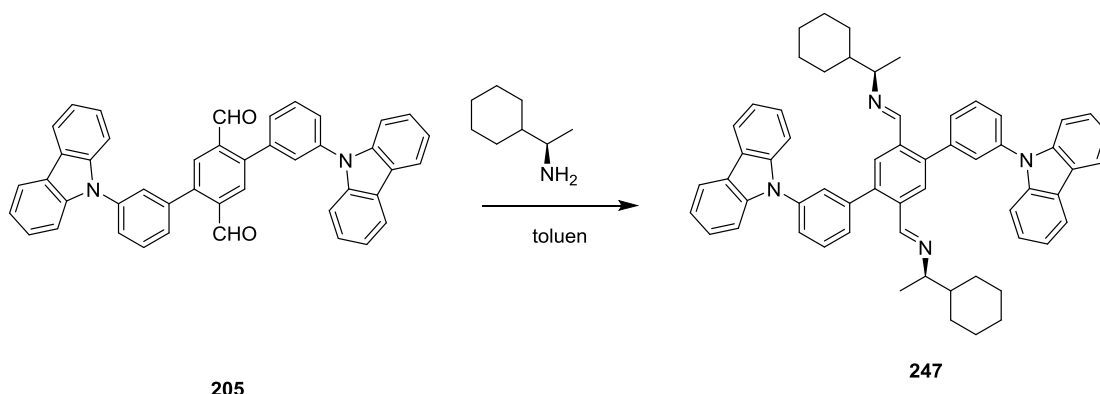
ChC_220 #20 RT: 0.04 AV: 1 NL: 2.46E8
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.44. Synteza diiminy 247



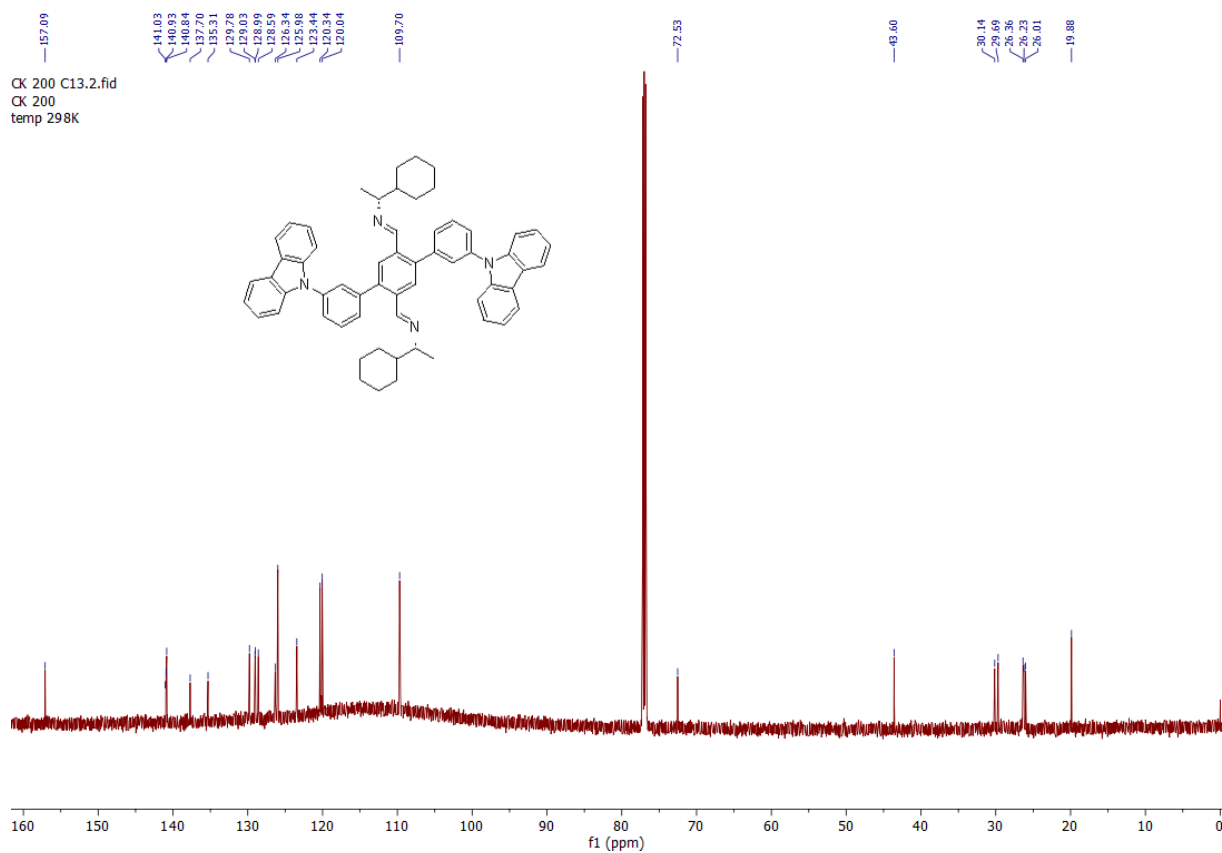
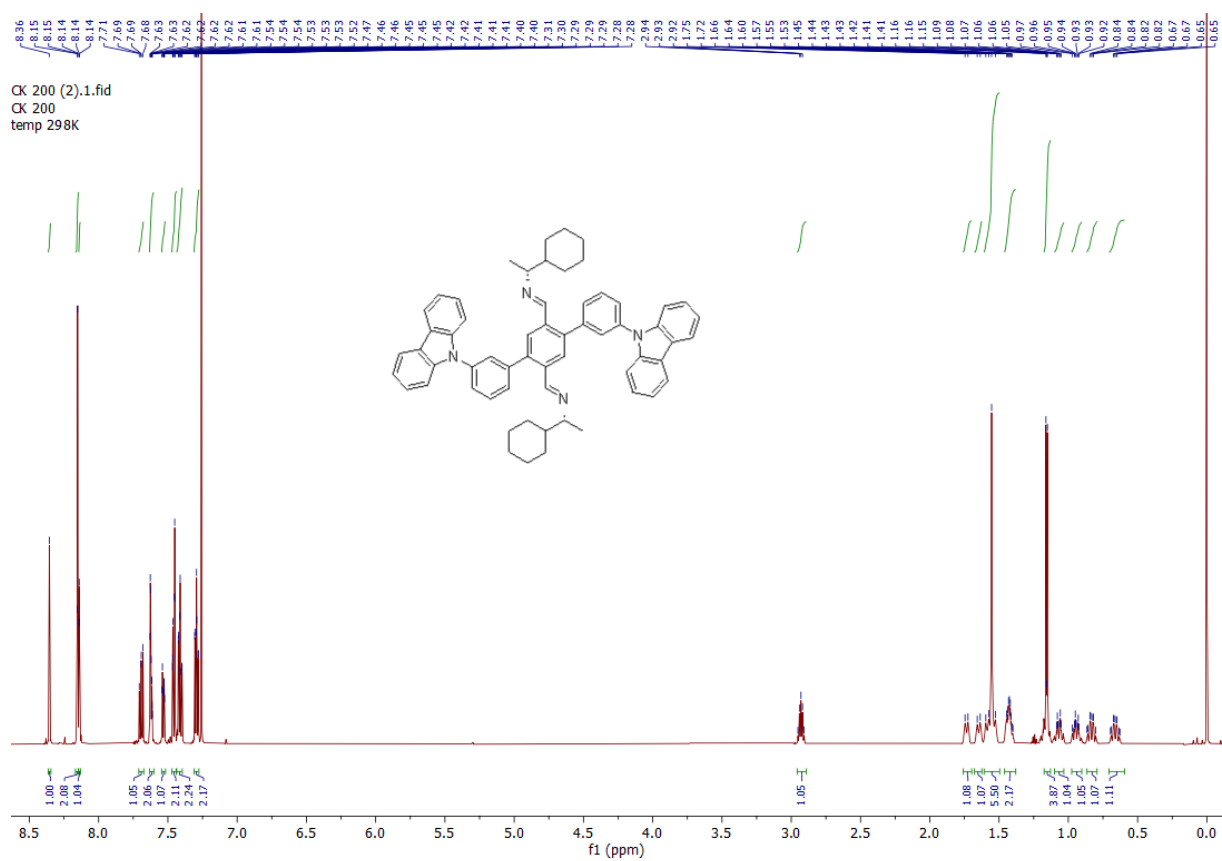
3,3''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,06 mmol; 0,038 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-1-cycloheksyloetyloaminę (0,14 mmol; 20,9 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 105 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanol, do uzyskania zmętnienia. Ze względu na obecność aldehydu w produkcie końcowym, osad rozpuszczono w 5 ml toluenu i dodano 20,9 μ l (*R*)-(-)-1-cycloheksyloetyloaminy. Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,044 g czystego produktu. Wydajność 85%.

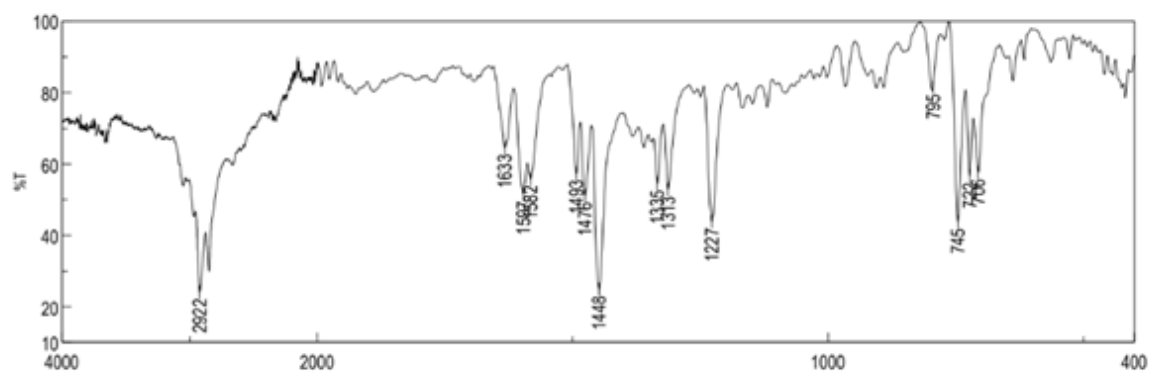
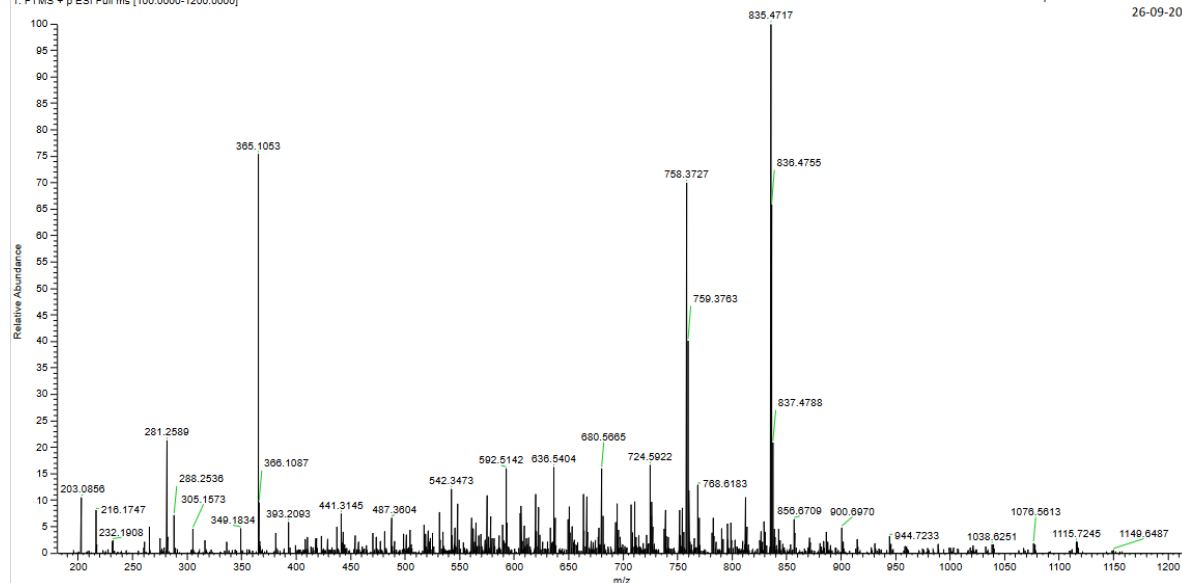
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.36 (s, 1H), 8.15 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 8.14 (s, 1H), 7.69 (m, J = 8.5, 7.6 Hz, 1H), 7.64 – 7.61 (m, 2H), 7.55 – 7.51 (m, 1H), 7.46 (dt, J = 8.2, 0.9 Hz, 2H), 7.41 (m, J = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 2H), 7.29 (m, J = 7.9, 7.0, 1.1 Hz, 2H), 2.93 (p, J = 6.5 Hz, 1H), 1.73 (d, J = 12.8 Hz, 1H), 1.65 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 1.55 (m, 3H), 1.43 (td, J = 7.8, 4.1 Hz, 2H), 1.16 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.10 – 1.02 (m, 1H), 0.95 (s, 1H), 0.83 (m, J = 12.5, 3.6 Hz, 1H), 0.69 – 0.62 (m, 1H).

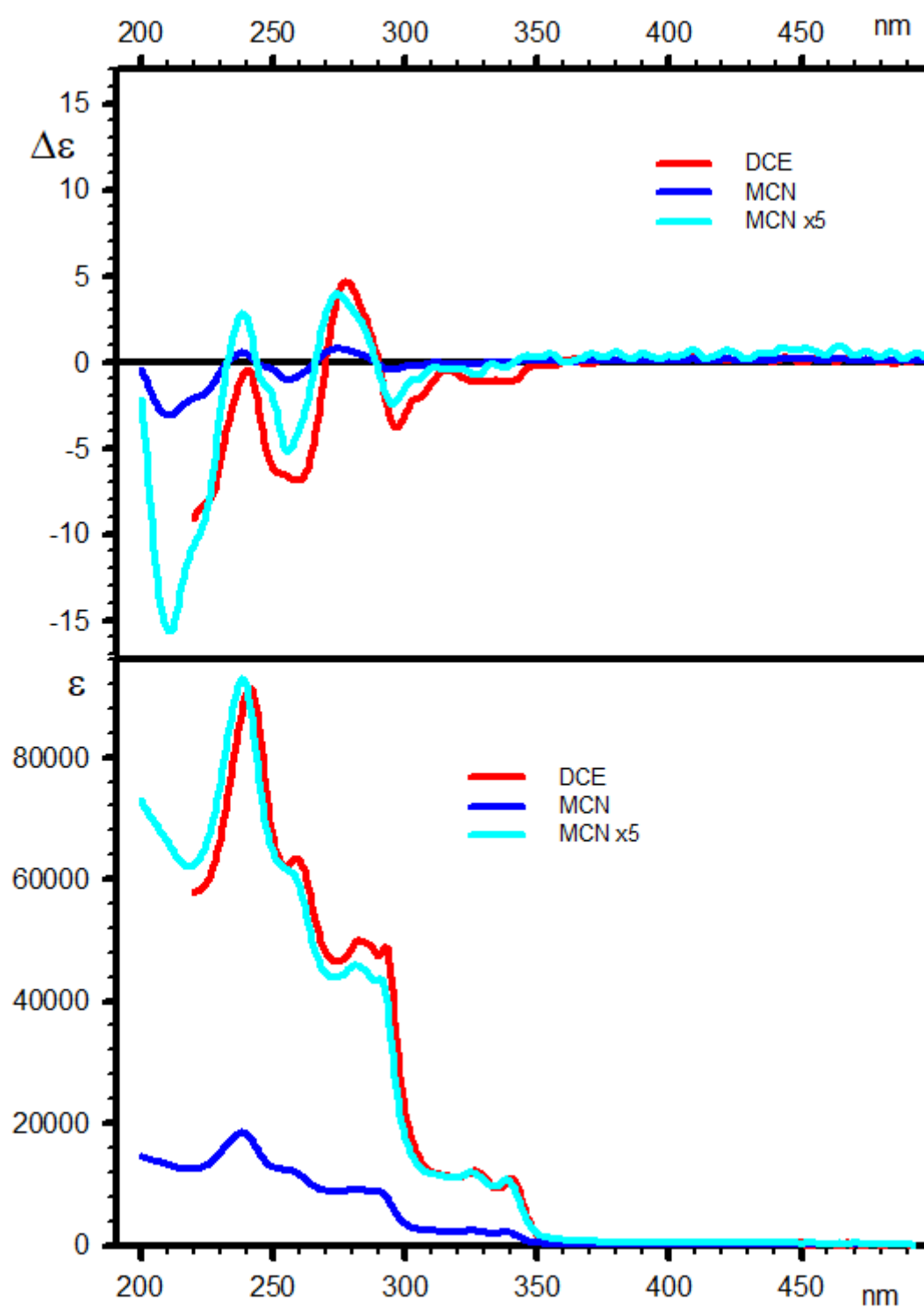
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 157.09, 141.03, 140.93, 140.84, 137.70, 135.31, 129.78, 129.03, 128.99, 128.59, 126.34, 125.98, 123.44, 120.34, 120.04, 109.70, 72.53, 43.60, 30.14, 29.69, 26.36, 26.23, 26.01, 19.88.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{58}\text{N}_4$ 835.4734; znaleziono 835.4717.

IR (ATR, cm^{-1}): 2922, 1633, 1597, 1582, 1493, 1476, 1448, 1335, 1313, 1227, 795, 745, 722, 706.

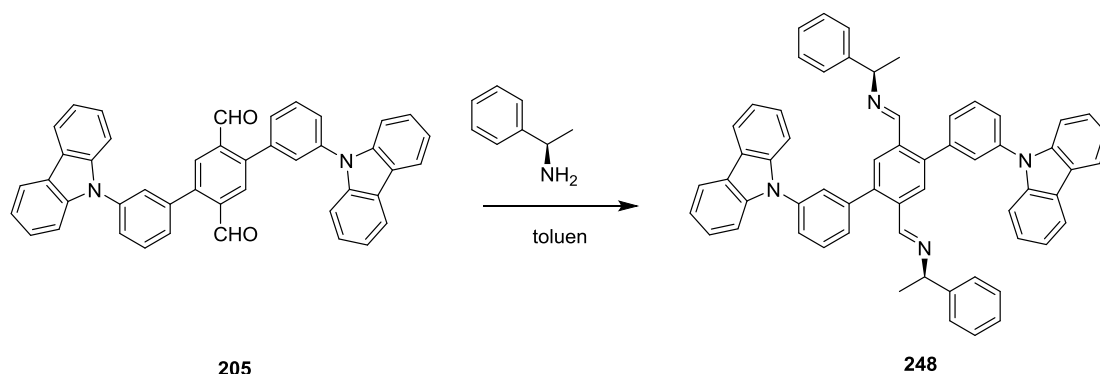






Nie rozpuścił się całkowicie w MCN DCE 1.24×10^{-4} 0,1 cm, MCN 0.5cm

15.45. Synteza diiminy 248



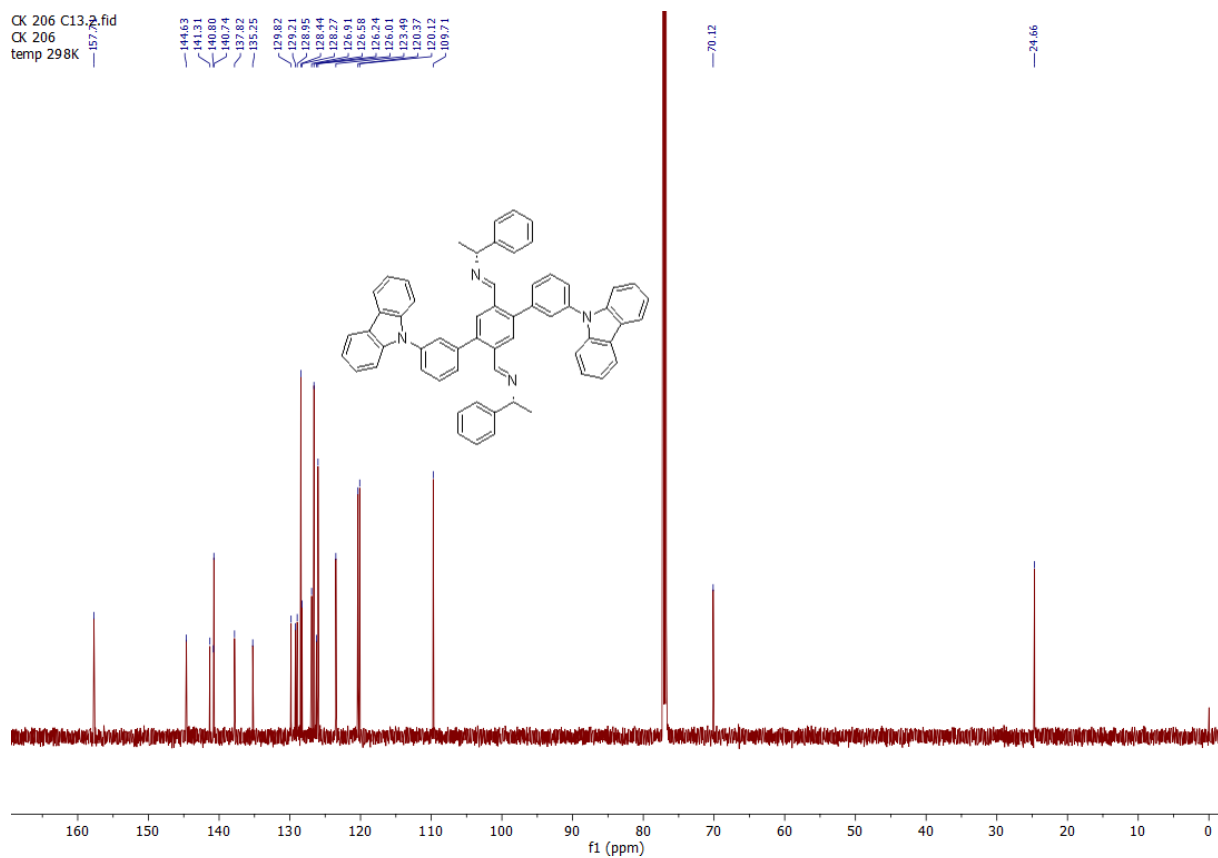
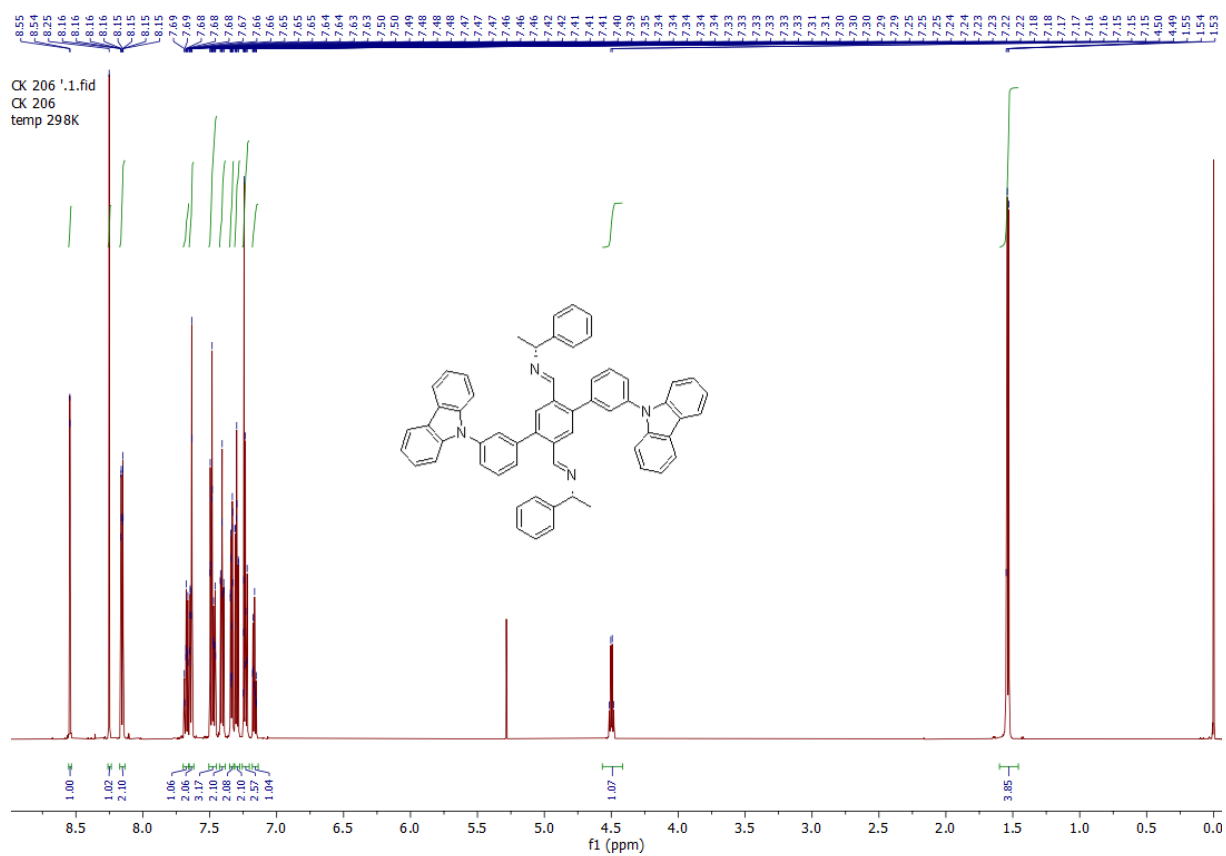
3,3''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,039 mmol; 0,024 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(+)- α -metylobenzylaminę (0,82 mmol; 9,45 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały bladeżółte kryształy. Uzyskano 0,009 g czystego produktu. Wydajność 29%.

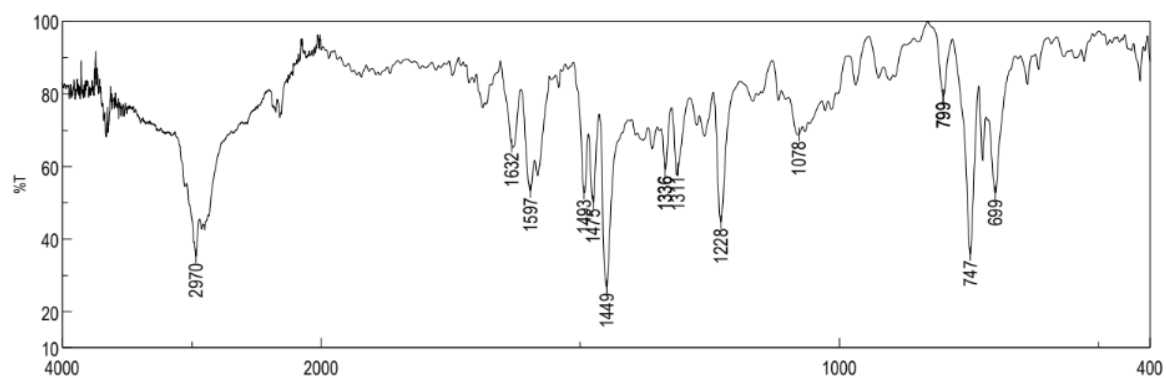
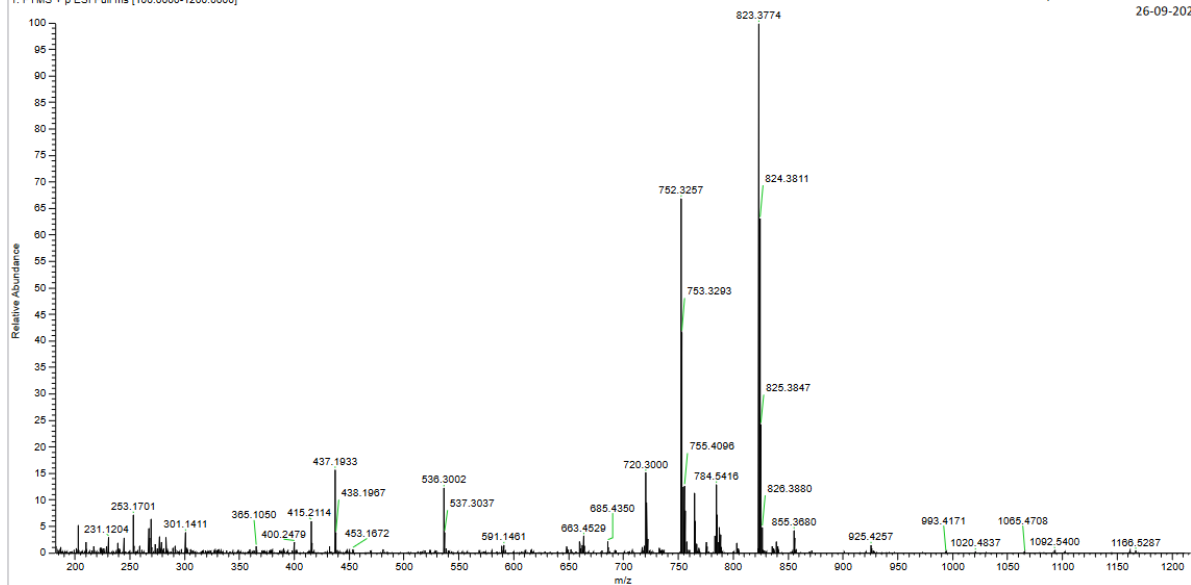
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.55 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 8.17 – 8.14 (m, 2H), 7.69 – 7.66 (m, 1H), 7.65 – 7.62 (m, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 3H), 7.41 (m, *J* = 8.2, 7.1, 1.2 Hz, 2H), 7.35 – 7.32 (m, 2H), 7.30 (m, *J* = 7.9, 7.1, 1.0 Hz, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.16 (s, 1H), 4.50 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.54 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H).

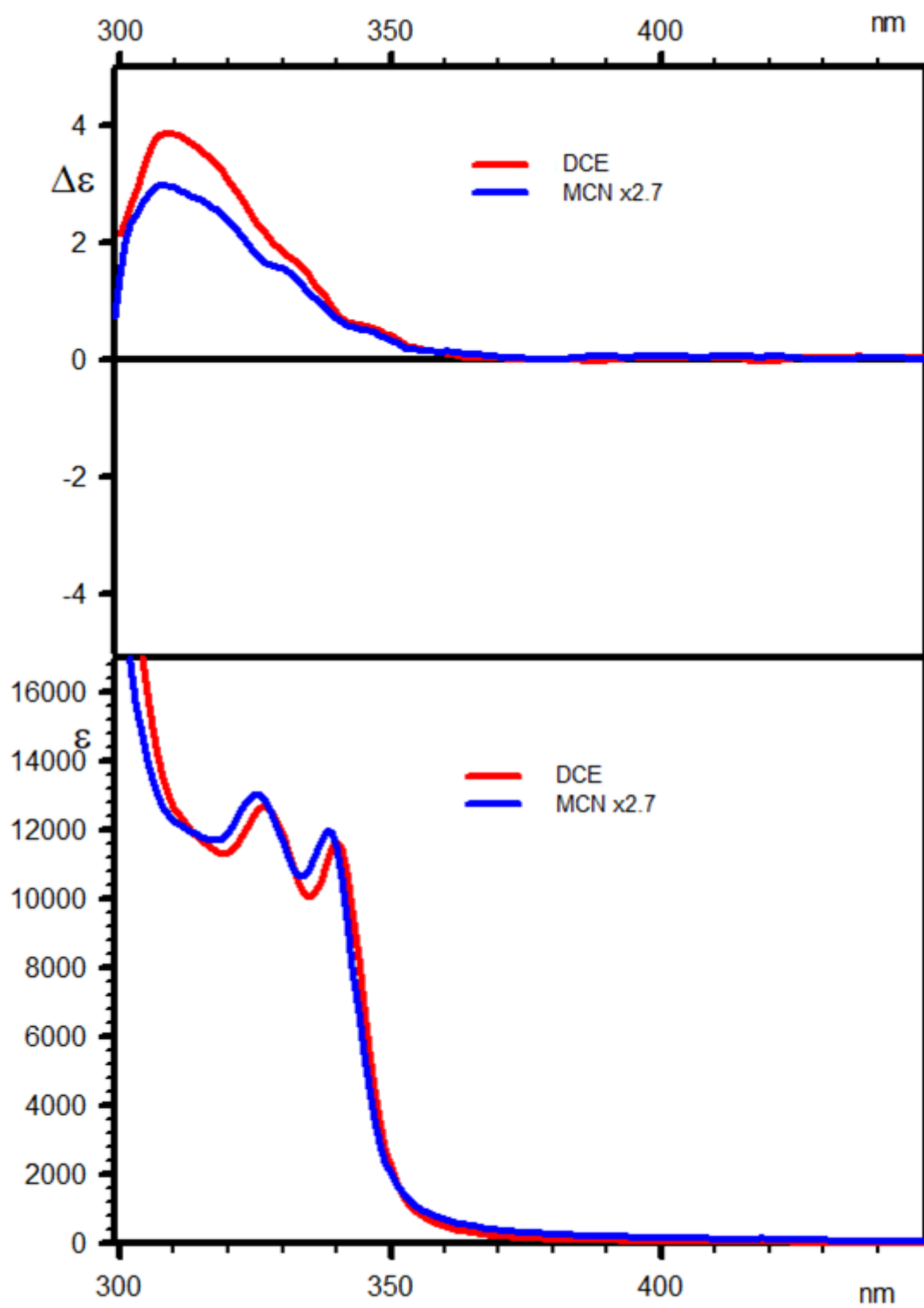
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 157.71, 144.63, 141.31, 140.80, 140.74, 137.82, 135.25, 129.82, 129.21, 128.95, 128.44, 128.27, 126.91, 126.58, 126.24, 126.01, 123.49, 120.37, 120.12, 109.71, 70.12, 24.66.

HRMS (MALDI), *m/z*: [M + H]⁺ obliczone dla C₆₀H₄₆N₄ 823.3795; znaleziono 823.3774.

IR (ATR, cm⁻¹): 2970, 1632, 1597, 1493, 1475, 1449, 1336, 1311, 1228, 1078, 799, 747, 699.

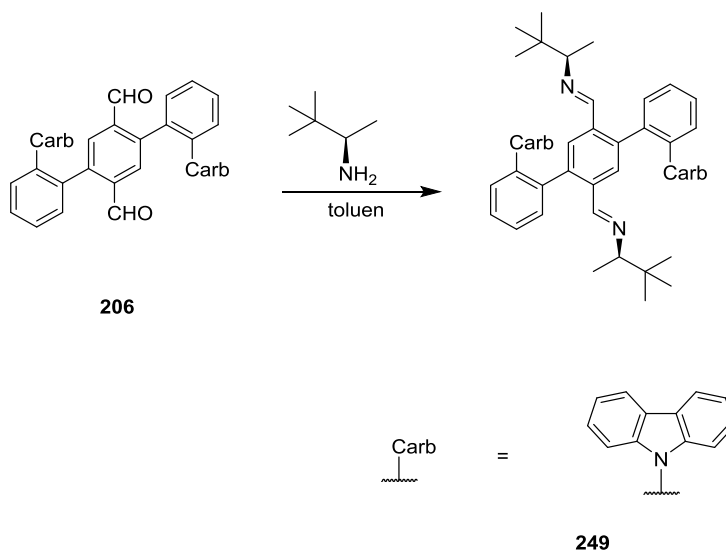






nierozpuszcza się całkowicie w MCN
CD skalowane według UV

15.46. Synteza diiminy 249



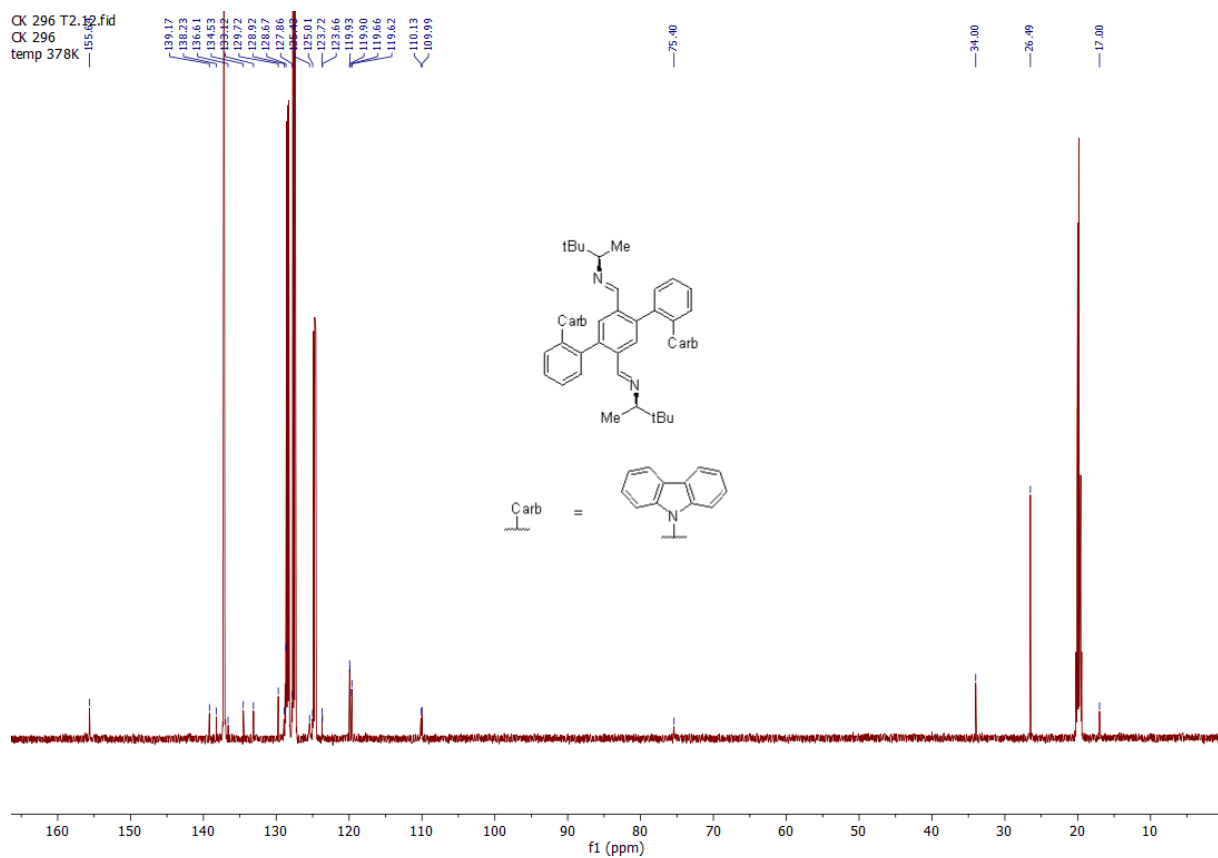
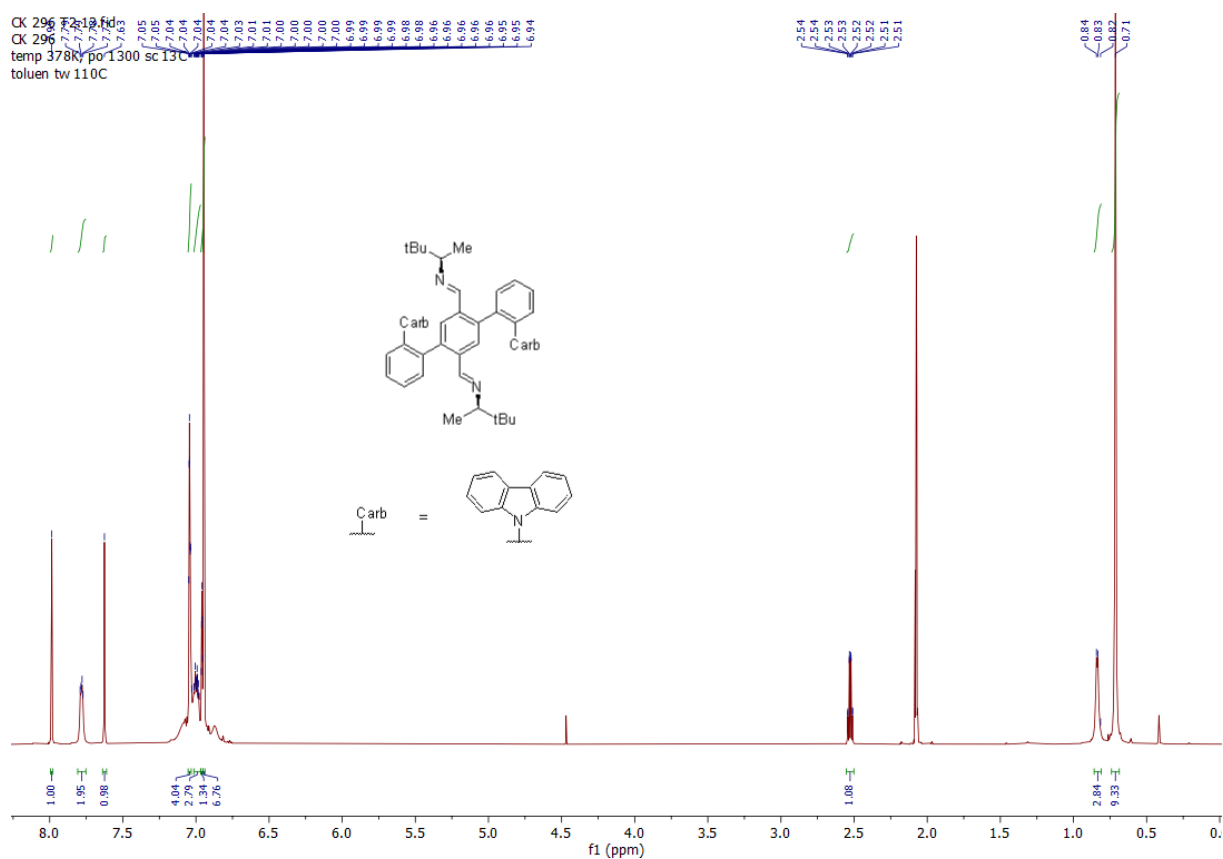
2,2''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,065 mmol; 0,04 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-3,3-dimetylo-2-butyloaminę (0.14 mmol; 17.8 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,016 g czystego produktu. Wydajność 31%.

^1H NMR (600 MHz, Tol) δ 7.99 (s, 1H), 7.78 (m, J = 8.1, 3.7 Hz, 2H), 7.63 (s, 1H), 7.04 (m, J = 3.4, 2.3, 1.2 Hz, 4H), 7.02 – 6.97 (m, 2H), 6.96 (m, J = 1.1 Hz, 1H), 6.95 – 6.94 (m, 7H), 2.53 (qd, J = 6.4, 0.7 Hz, 1H), 0.84 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.71 (s, 9H).

^{13}C NMR (151 MHz, Tol) δ 155.64, 139.17, 138.23, 136.61, 134.53, 133.12, 129.72, 128.92, 128.67, 127.86, 125.43, 125.01, 123.72, 123.66, 119.93, 119.90, 119.66, 119.62, 110.13, 109.99, 75.40, 34.00, 26.49, 17.00.

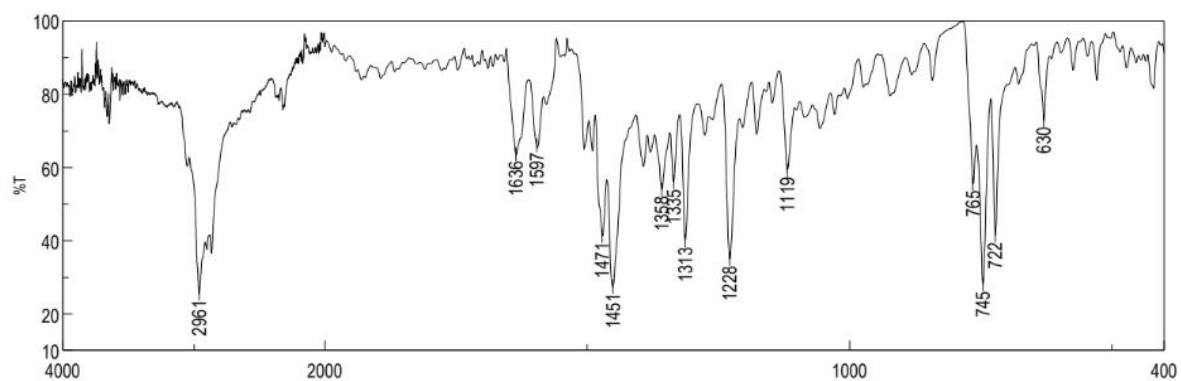
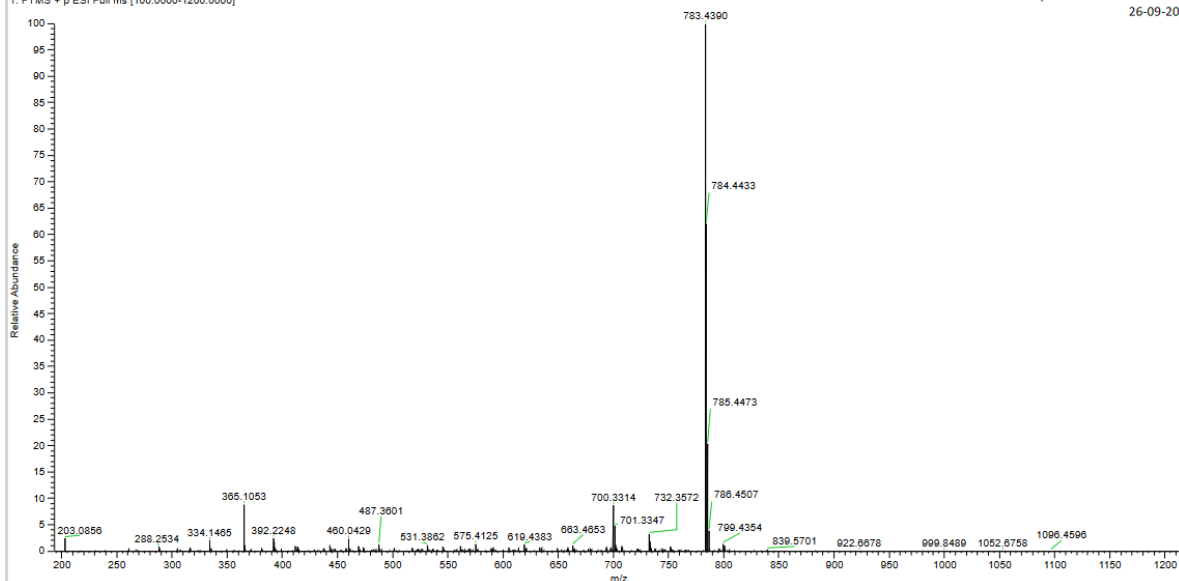
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{N}_4$ 783.4432; znaleziono 783.4390.

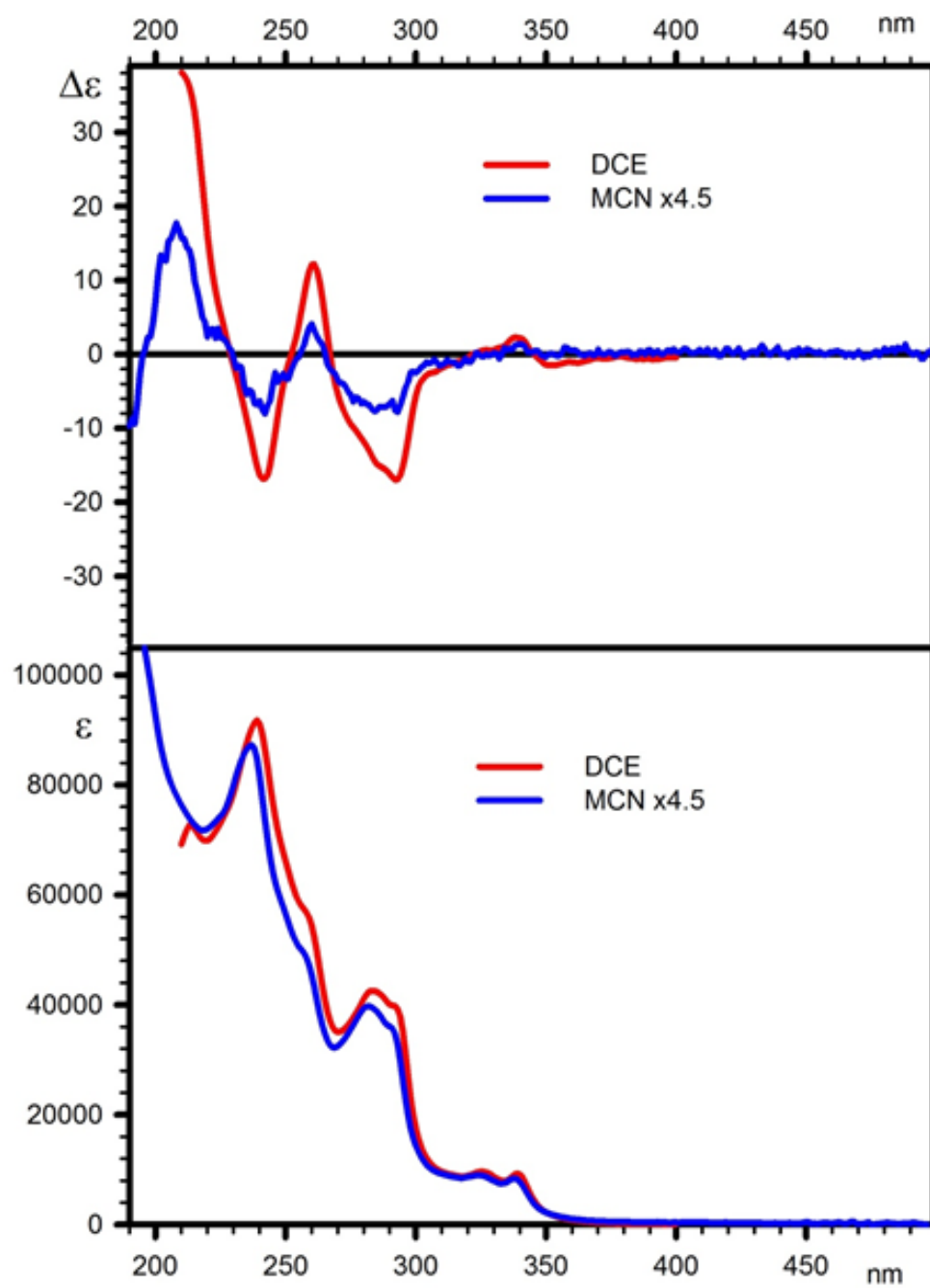
IR (ATR, cm^{-1}): 2961, 1636, 1597, 1471, 1451, 1358, 1335, 1313, 1228, 1119, 765, 745, 722, 630.



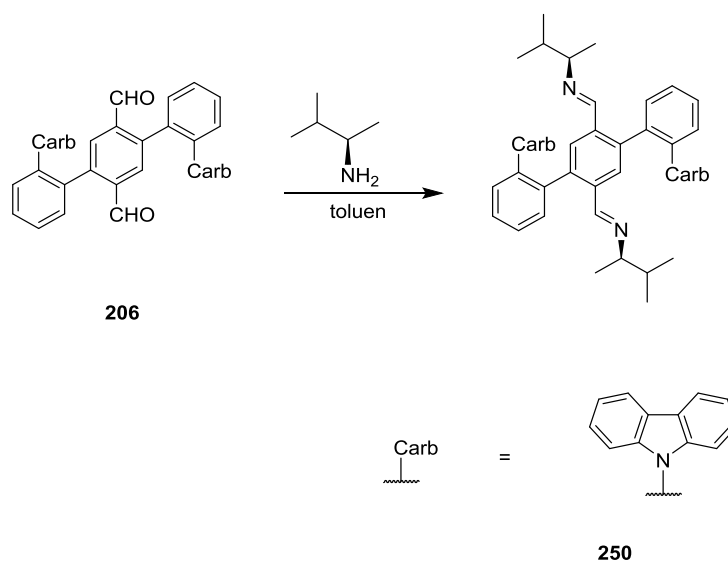
CK_296 #20 RT: 0.04 AV: 1 NL: 2.02E9
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15.47. Synteza diiminy 250



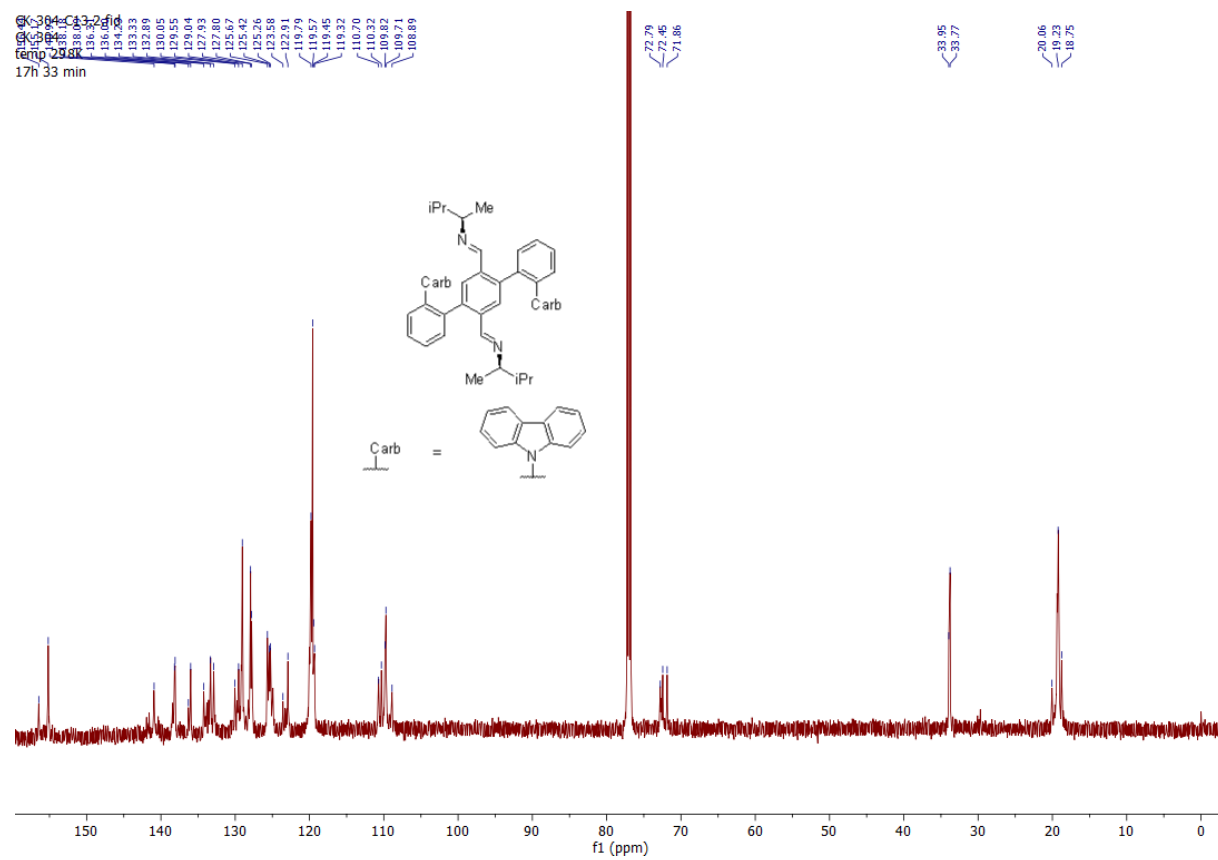
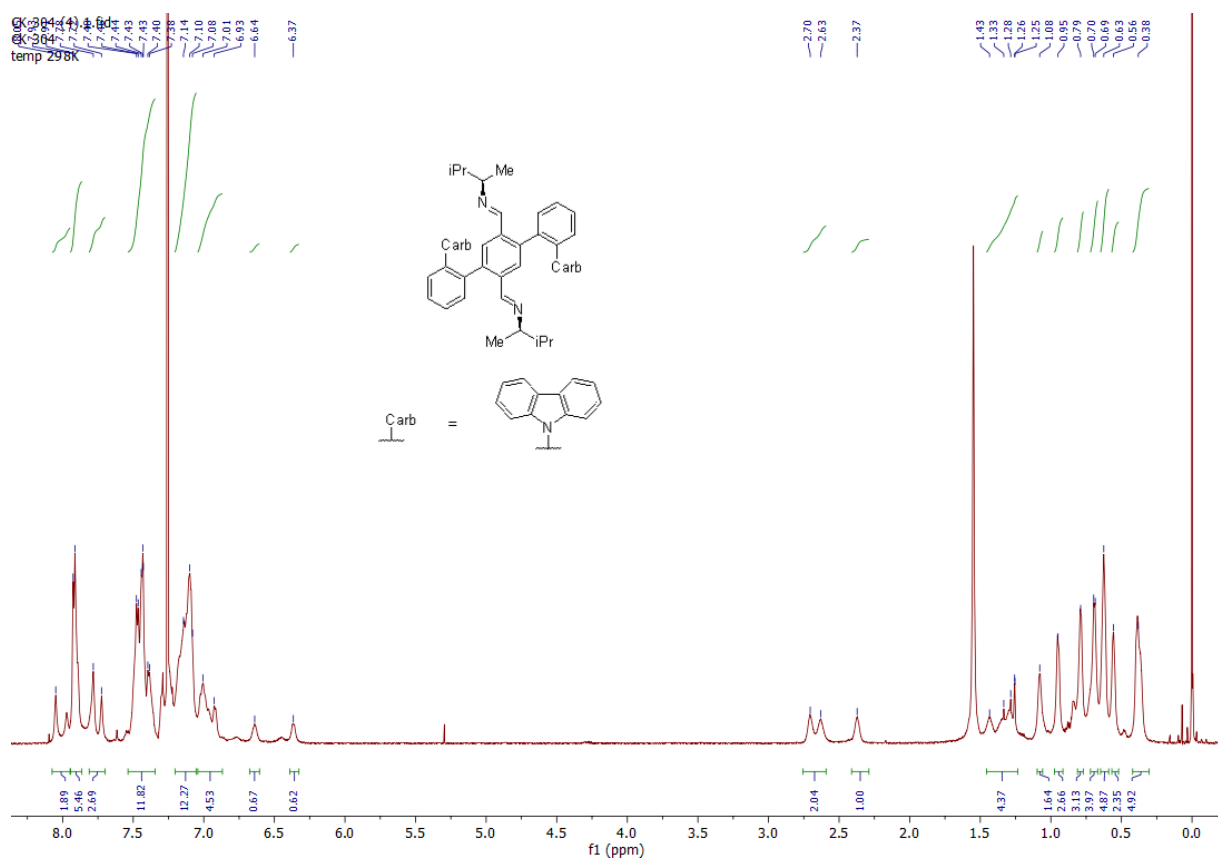
2,2''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,046 mmol; 0,029 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutan (0,096 mmol; 11,5 μ l). Roztwór mieszało w temperaturze 110 °C przez noc. Rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt ponownie rozpuszczono w toluenie, po czym dodano kolejne 11 μ l (*R*)-(-)-2-amino-3-metylobutanu. Roztwór mieszało w temperaturze 83 °C przez noc. Rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,012 g czystego produktu. Wydajność 33%.

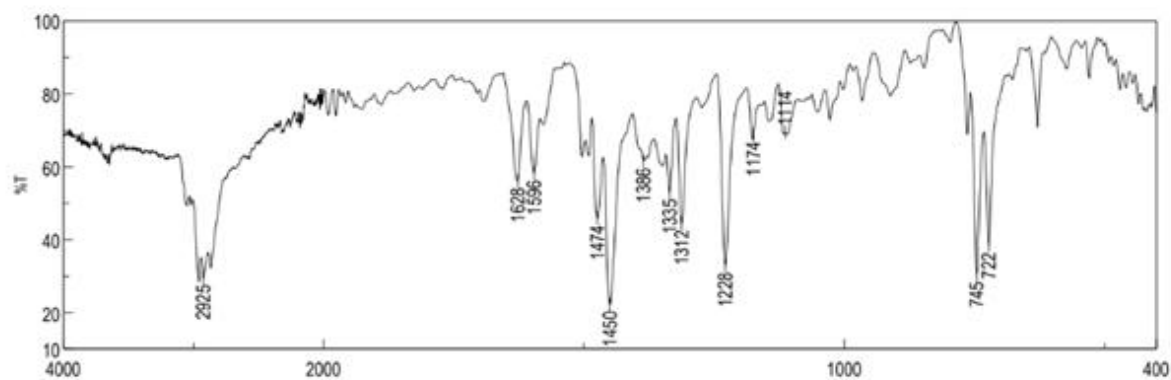
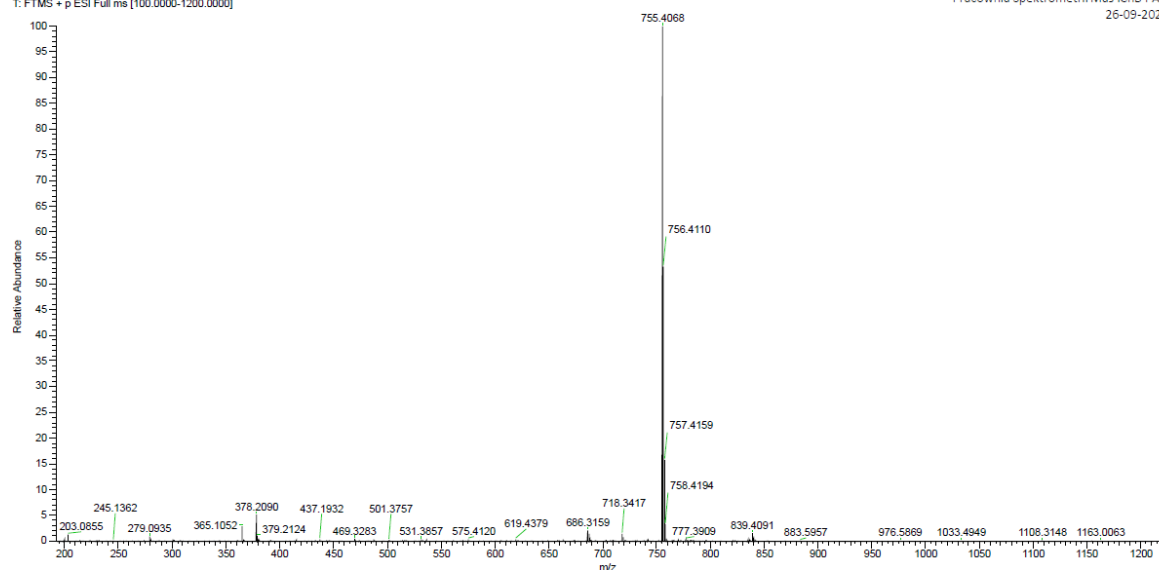
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (s, 2H), 7.92 (d, J = 8.0 Hz, 5H), 7.78 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.50 – 7.35 (m, 12H), 7.19 – 7.05 (m, 12H), 7.03 – 6.85 (m, 4H), 6.64 (s, 1H), 6.37 (s, 1H), 2.74 – 2.56 (m, 2H), 2.37 (s, 1H), 1.47 – 1.17 (m, 4H), 1.08 (s, 2H), 0.95 (s, 2H), 0.79 (s, 3H), 0.69 (d, J = 6.5 Hz, 4H), 0.63 (s, 5H), 0.56 (s, 2H), 0.38 (s, 5H).

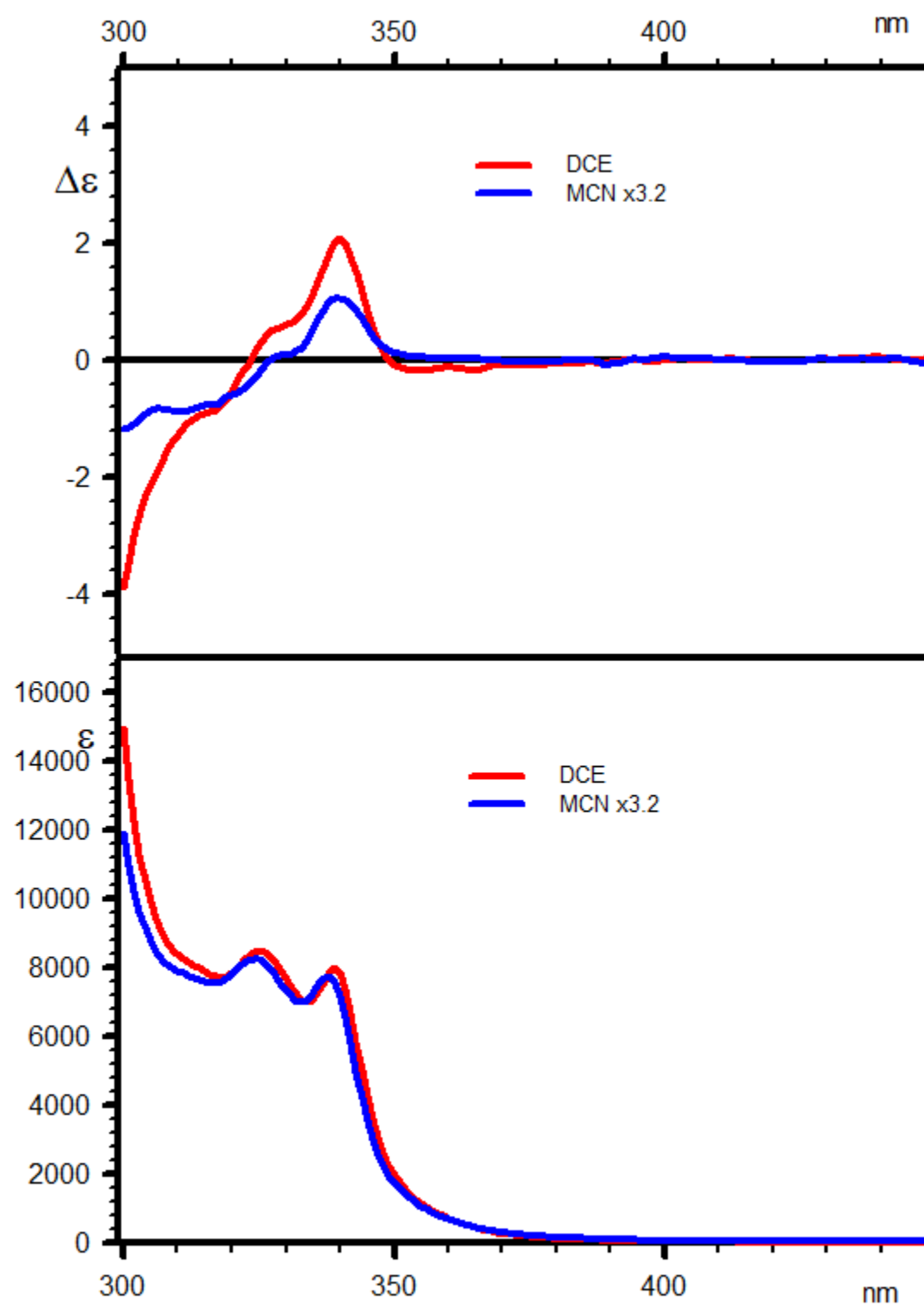
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 156.44, 155.17, 140.92, 138.18, 138.09, 136.31, 136.00, 134.23, 133.33, 132.89, 130.05, 129.55, 129.04, 127.93, 127.80, 125.67, 125.42, 125.26, 123.58, 122.91, 119.79, 119.57, 119.45, 119.32, 110.70, 110.32, 109.82, 109.71, 108.89, 72.79, 72.45, 71.86, 33.95, 33.77, 20.06, 19.23, 18.75.

HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone $\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{N}_4$ 755.4119; znaleziono 755.4068.

IR (ATR, cm^{-1}): 2925, 1628, 1596, 1474, 1450, 1386, 1335, 1312, 1228, 1174, 1114, 745, 722.

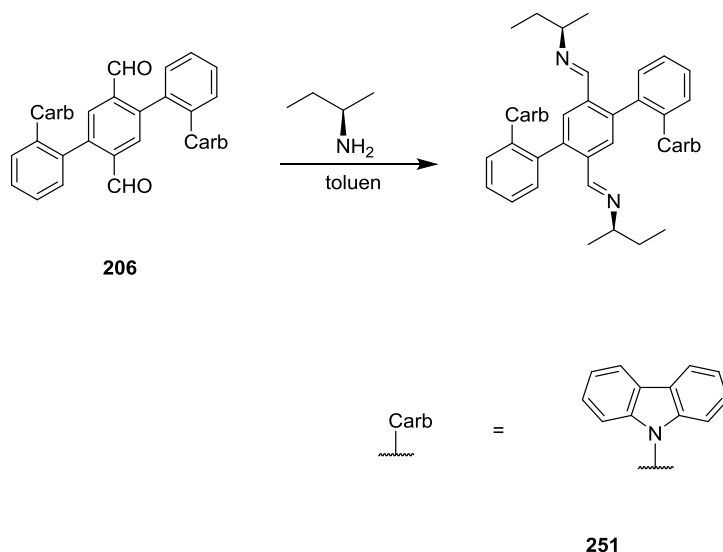






nierozpuszcza się całkowicie w MCN
 CD skalowane według UV

15.48. Synteza diiminy 251



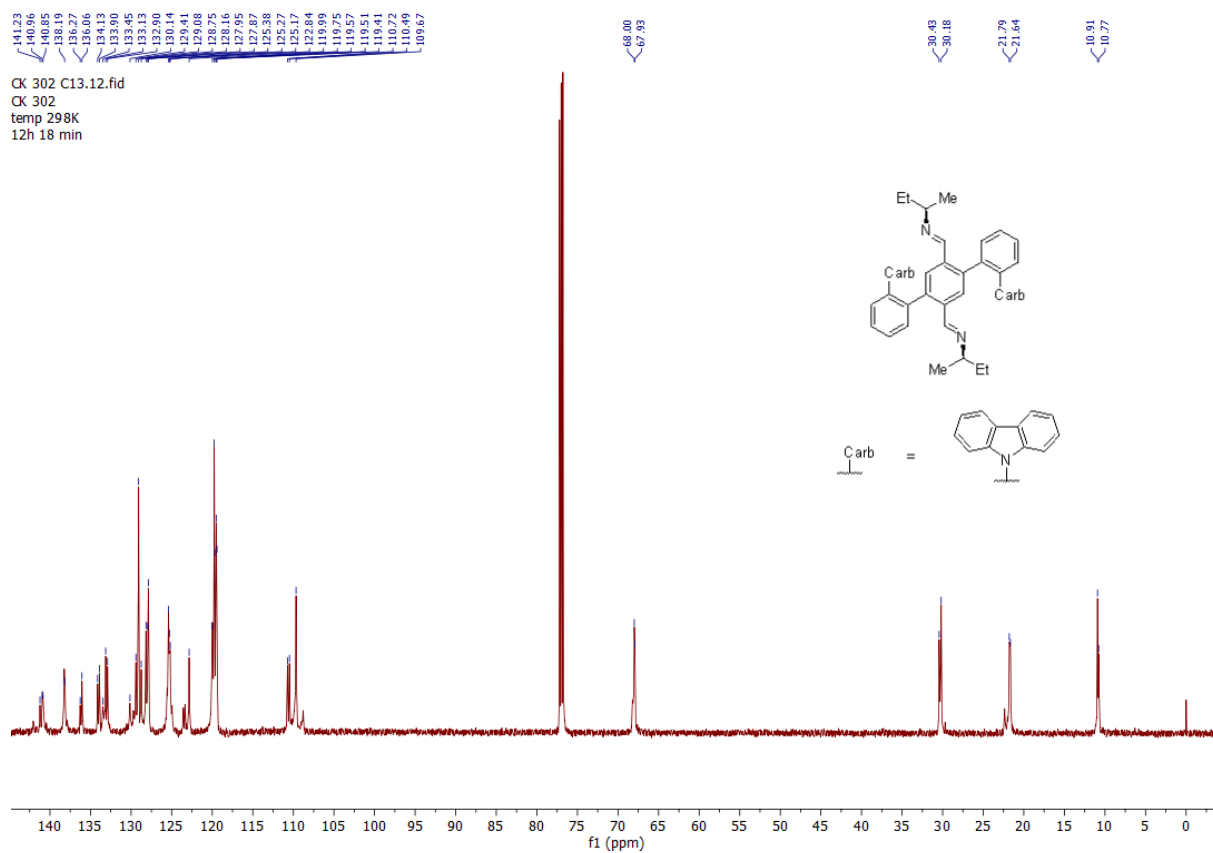
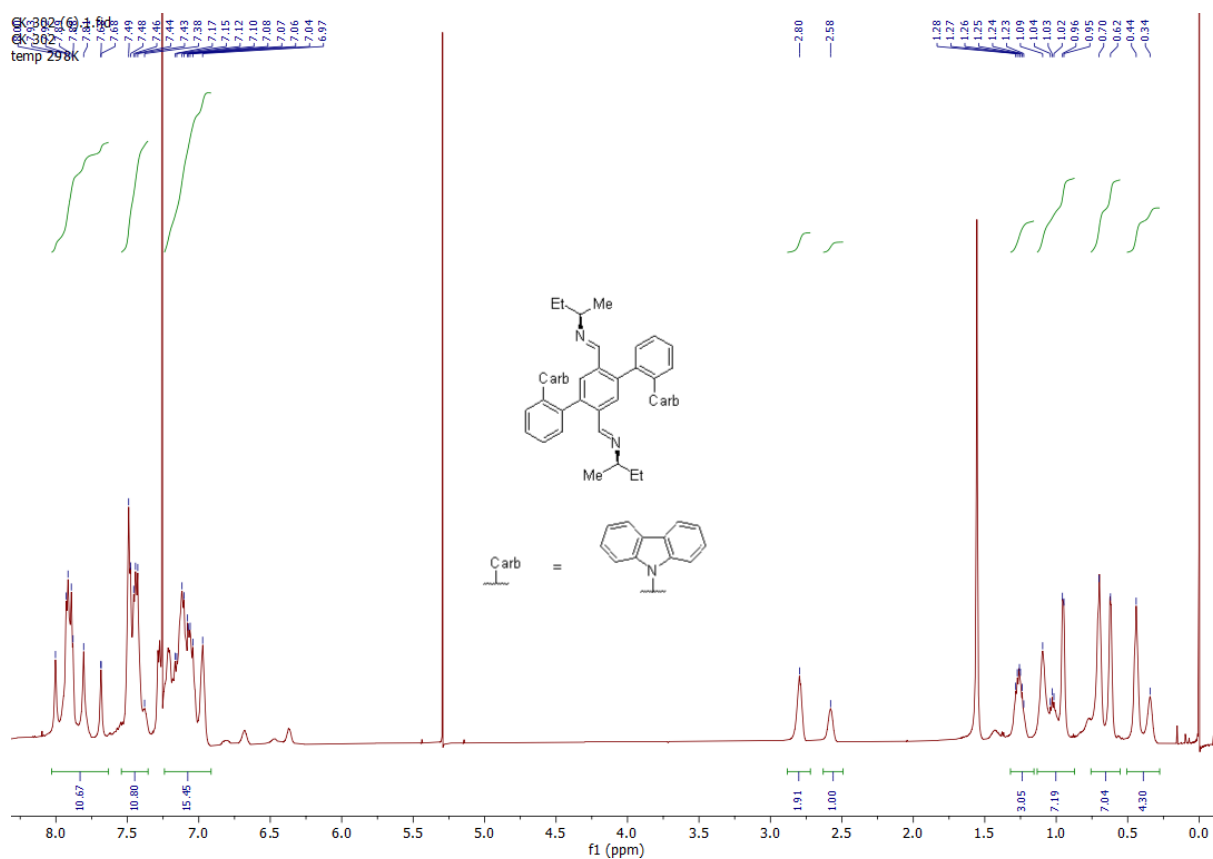
2,2''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,05 mmol; 0,031 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-sec-butyloaminę (0,123 mmol; 12 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 63 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,022 g czystego produktu. Wydajność 59%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.09 – 7.63 (m, 10H), 7.55 – 7.34 (m, 10H), 7.20 – 6.93 (m, 15H), 2.80 (s, 2H), 2.58 (s, 1H), 1.26 (q, J = 9.0 Hz, 3H), 1.14 – 0.91 (m, 7H), 0.77 – 0.60 (m, 7H), 0.48 – 0.33 (m, 4H).

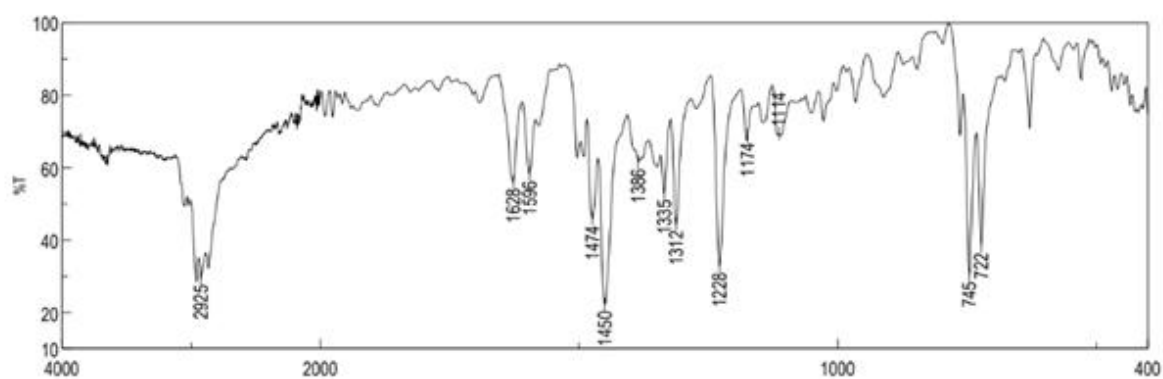
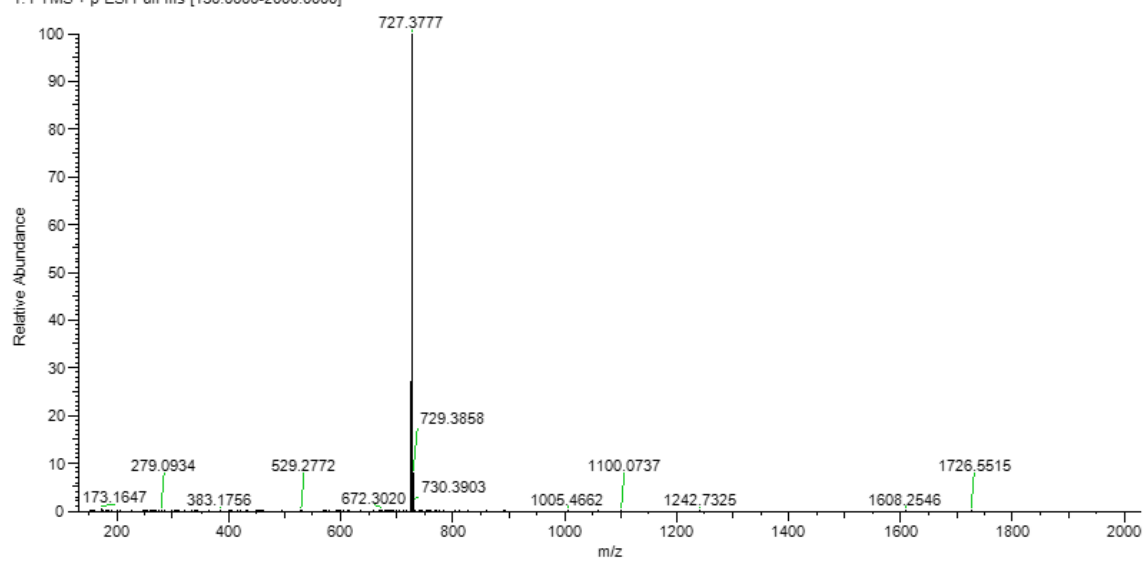
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 156.13, 155.17, 141.23, 140.96, 140.85, 138.19, 136.27, 136.06, 134.13, 133.90, 133.45, 133.13, 132.90, 130.14, 129.41, 129.08, 128.75, 128.16, 127.95, 127.87, 125.38, 125.27, 125.17, 122.84, 119.99, 119.75, 119.57, 119.51, 119.41, 110.72, 110.49, 109.67, 68.00, 67.93, 30.43, 30.18, 21.79, 21.64, 10.91, 10.77.

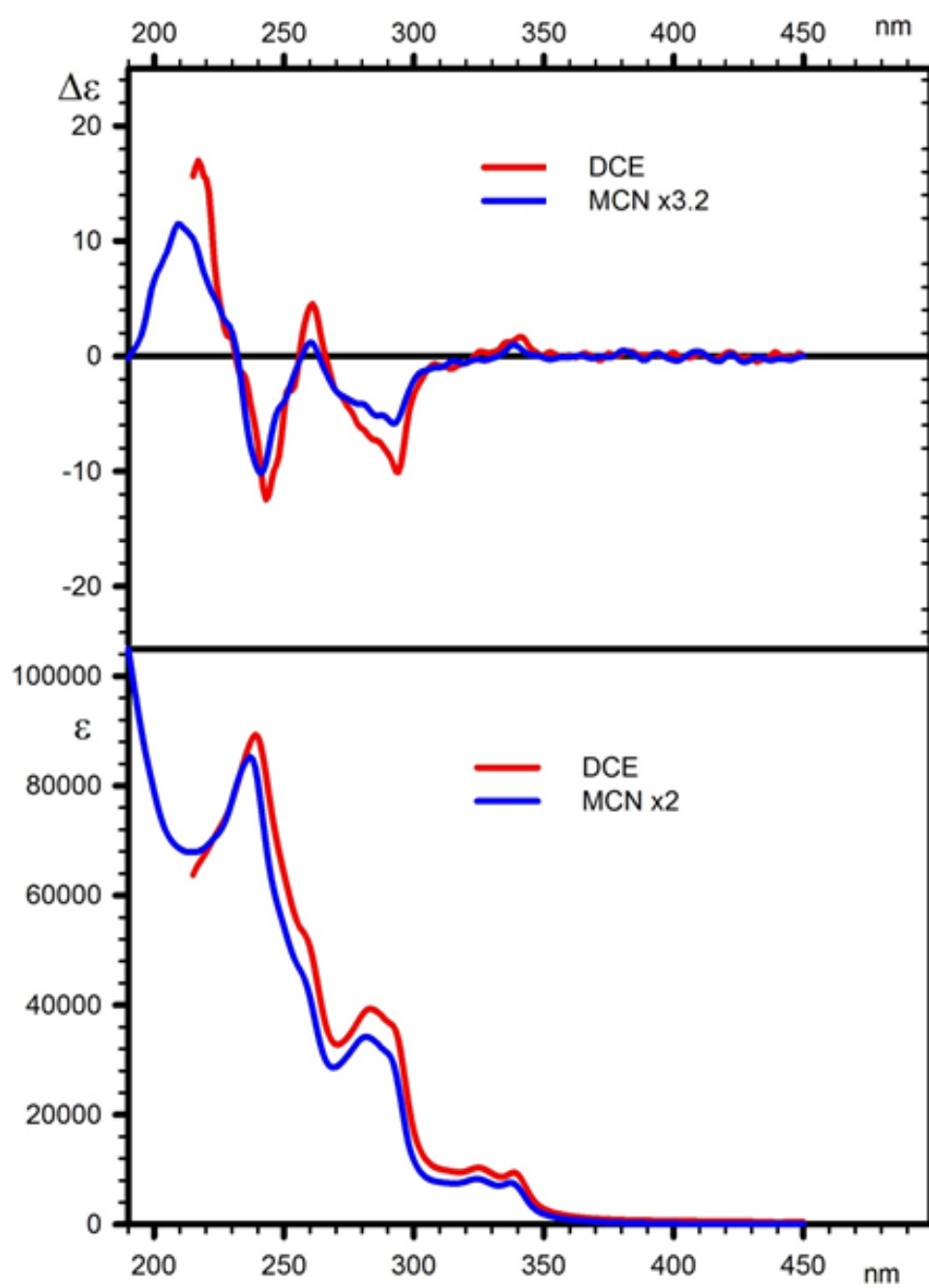
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4$ 727.3795; znaleziono 727.3777.

IR (ATR, cm^{-1}): 2923, 1631, 1597, 1475, 1449, 1335, 1313, 1228, 746, 722.

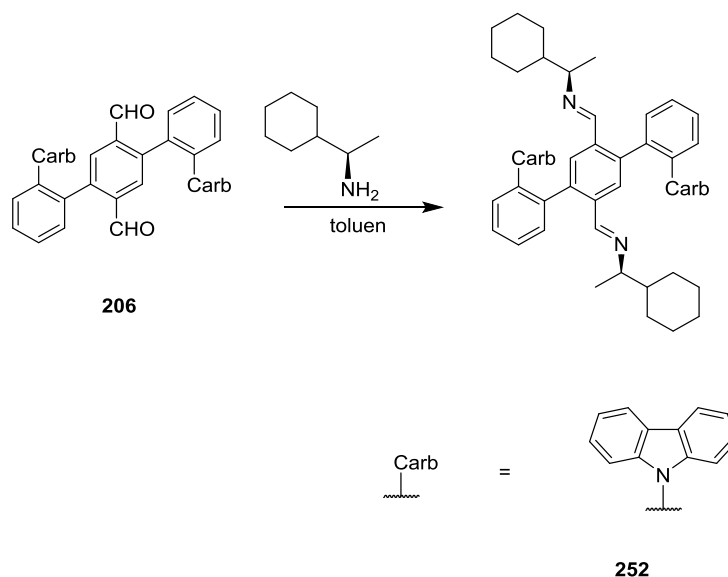


CK_302 #9 RT: 0.06 AV: 1 NL: 2.36E10
T: FTMS + p ESI Full ms [150.0000-2000.0000]





15.49. Synteza diiminy 252



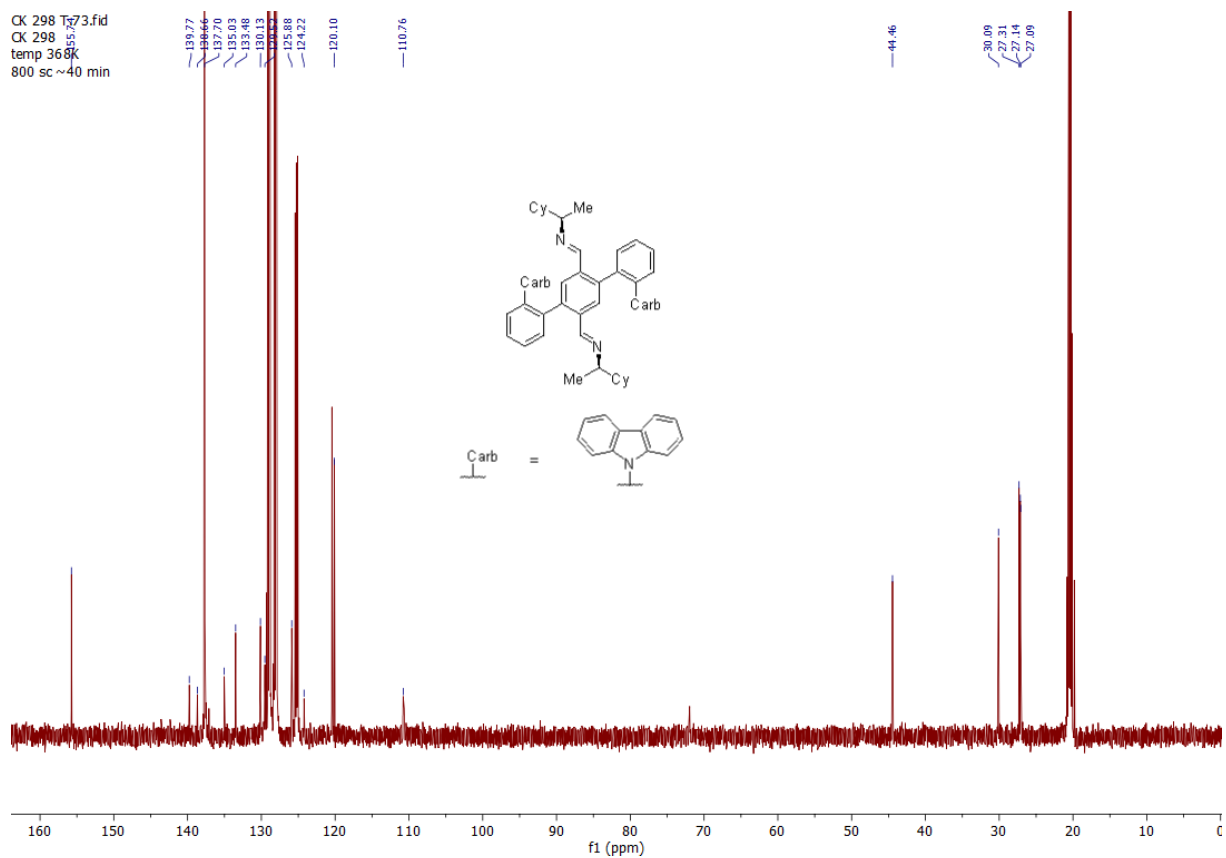
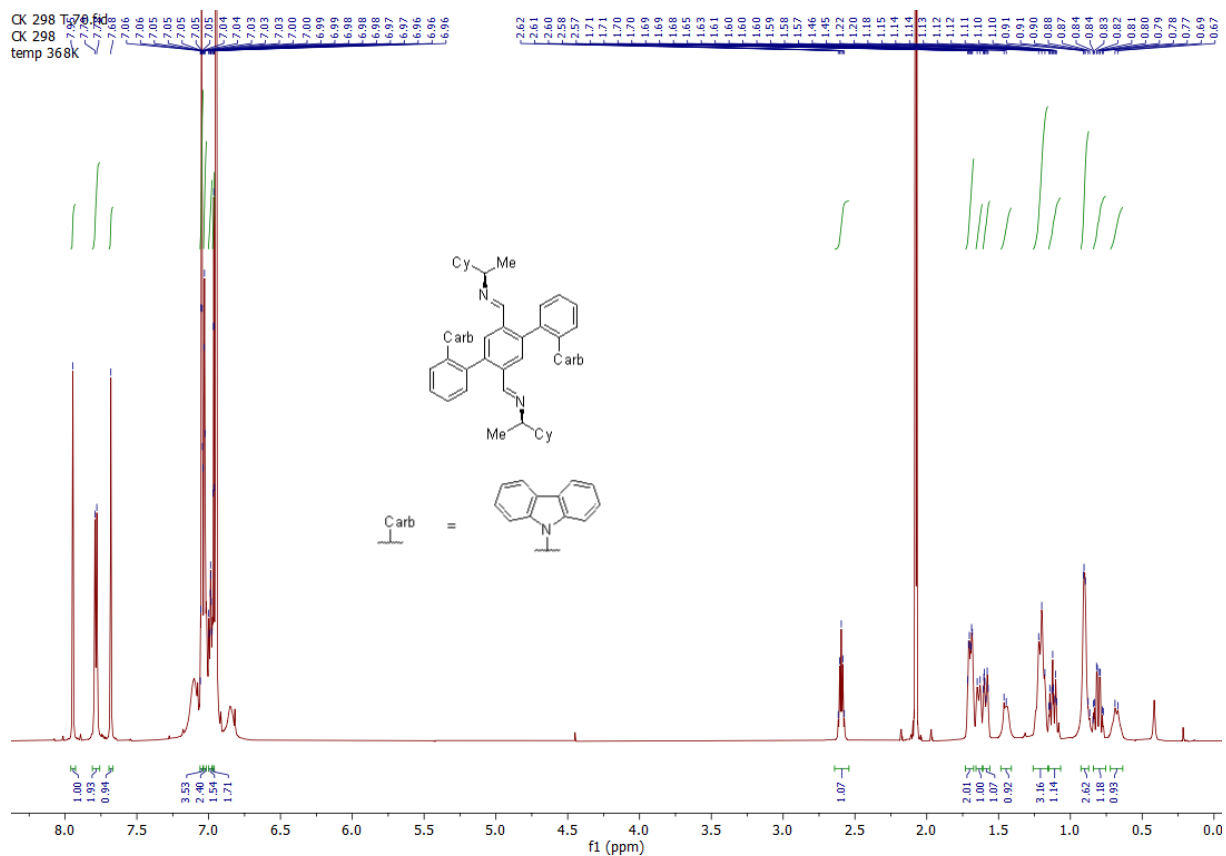
2,2''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,05 mmol; 0,031 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(-)-1-cycloheksyletyloaminę (0,11 mmol; 16 μ l). Roztwór mieszano w temperaturze 110 °C przez dwa dni. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,019 g czystego produktu. Wydajność 45%.

^1H NMR (600 MHz, Tol) δ 7.95 (s, 1H), 7.79 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.05 (m, J = 3.1, 1.6 Hz, 4H), 7.04 – 7.02 (m, 2H), 7.00 – 6.98 (m, 1H), 6.96 (p, J = 1.1 Hz, 2H), 2.60 (p, J = 6.3 Hz, 1H), 1.73 – 1.67 (m, 2H), 1.64 (d, J = 12.2 Hz, 1H), 1.61 – 1.57 (m, 1H), 1.45 (m, J = 9.5 Hz, 1H), 1.21 (m, J = 13.1 Hz, 3H), 1.12 (m, J = 12.6, 3.3 Hz, 1H), 0.95 – 0.86 (m, 3H), 0.80 (m, J = 12.4, 3.6 Hz, 1H), 0.68 (m, J = 12.6 Hz, 1H).

^{13}C NMR (151 MHz, Tol) δ 155.74, 139.77, 138.66, 137.70, 135.03, 133.48, 130.13, 129.52, 125.88, 124.22, 120.10, 110.76, 44.46, 30.09, 27.31, 27.14, 27.09.

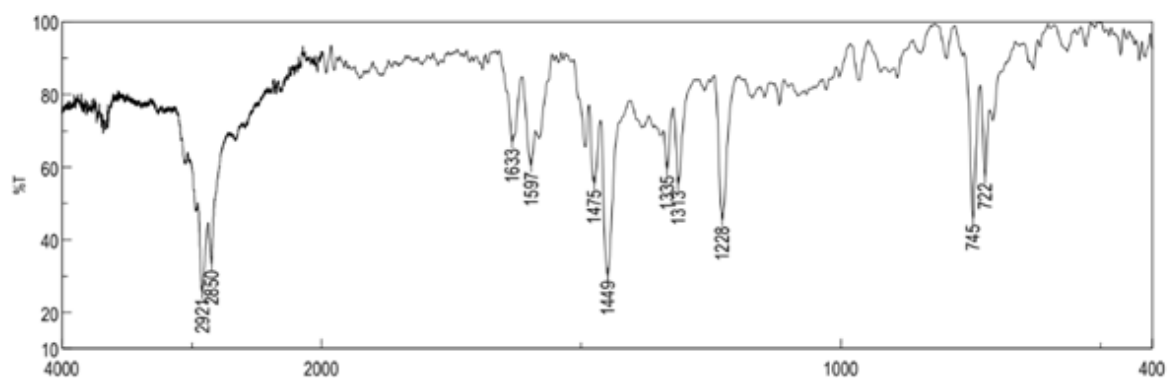
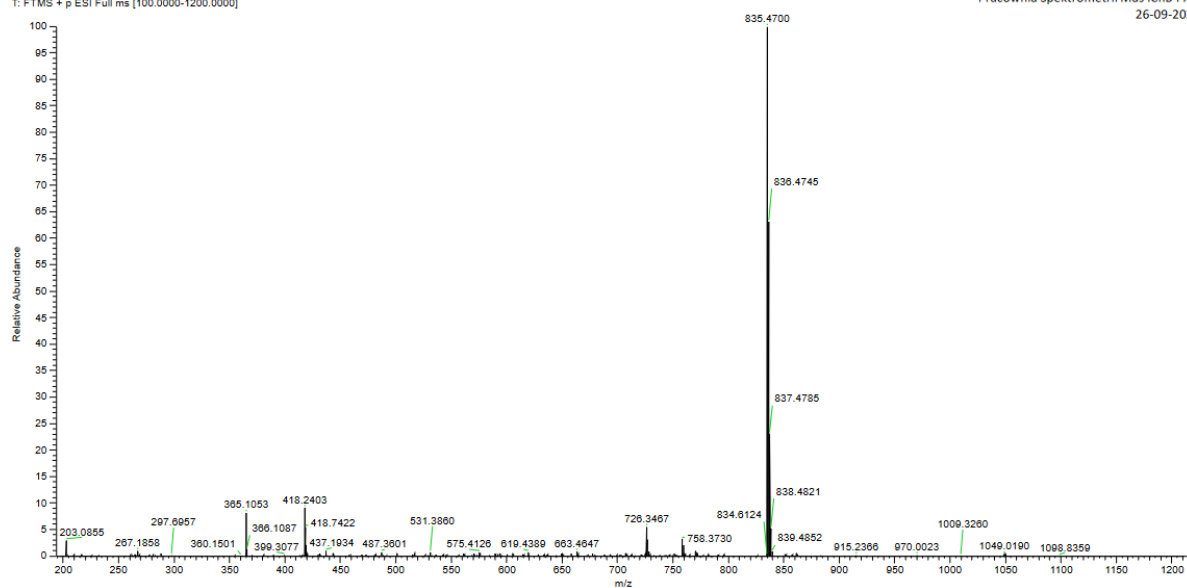
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{58}\text{N}_4$ 835.4734; znaleziono 835.4700.

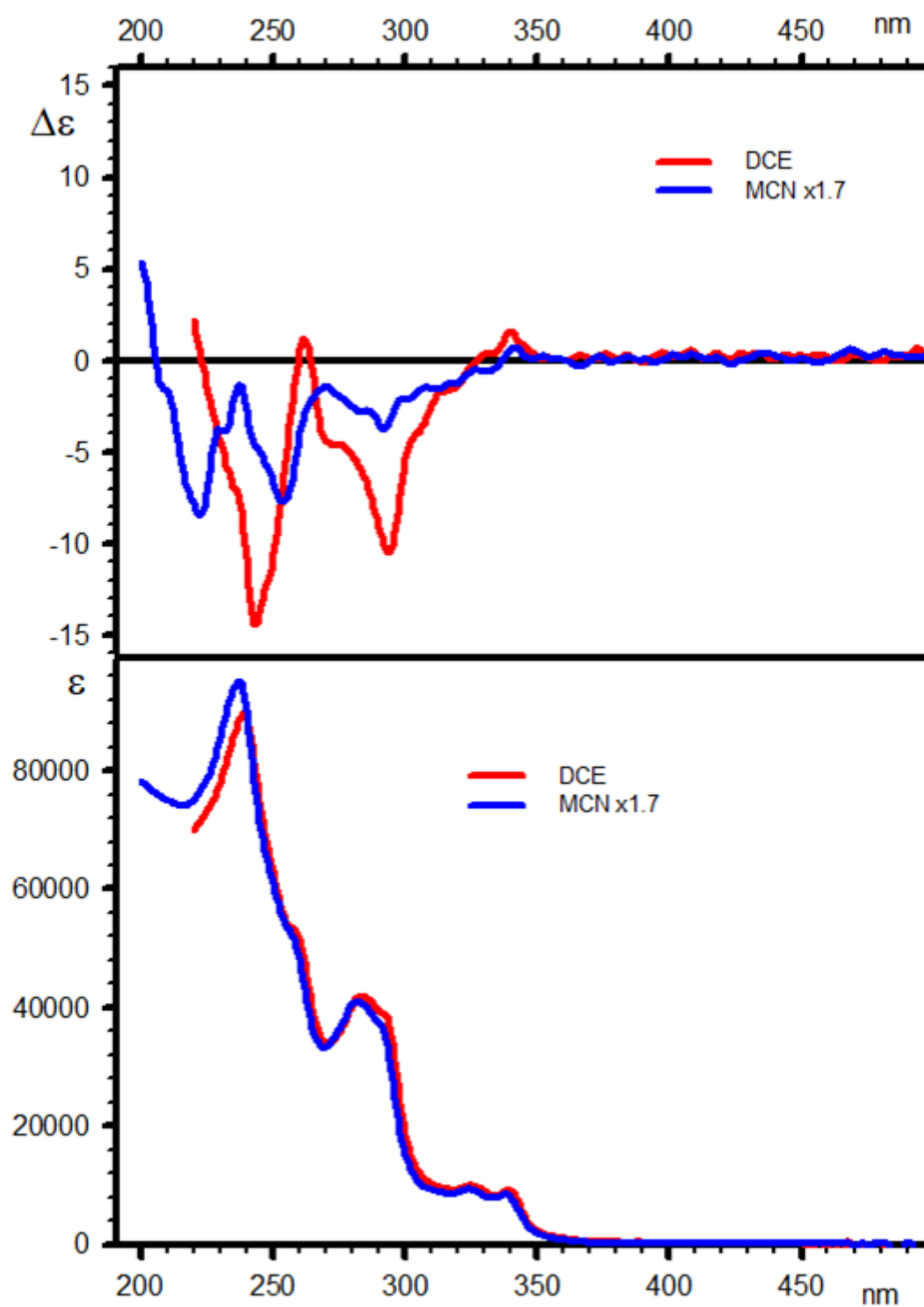
IR (ATR, cm^{-1}): 2921, 2850, 1633, 1597, 1475, 1449, 1335, 1313, 1228, 1068, 745, 722.



CK_298 #15 RT: 0.04 AV: 1 NL: 2.08E9
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

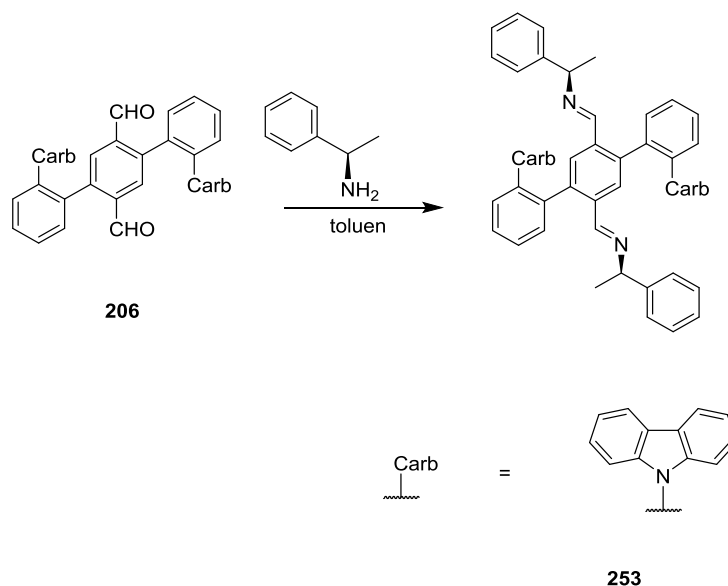
Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





Nie rozpuścił się całkowicie w MCN

15.50. Synteza diiminy 253



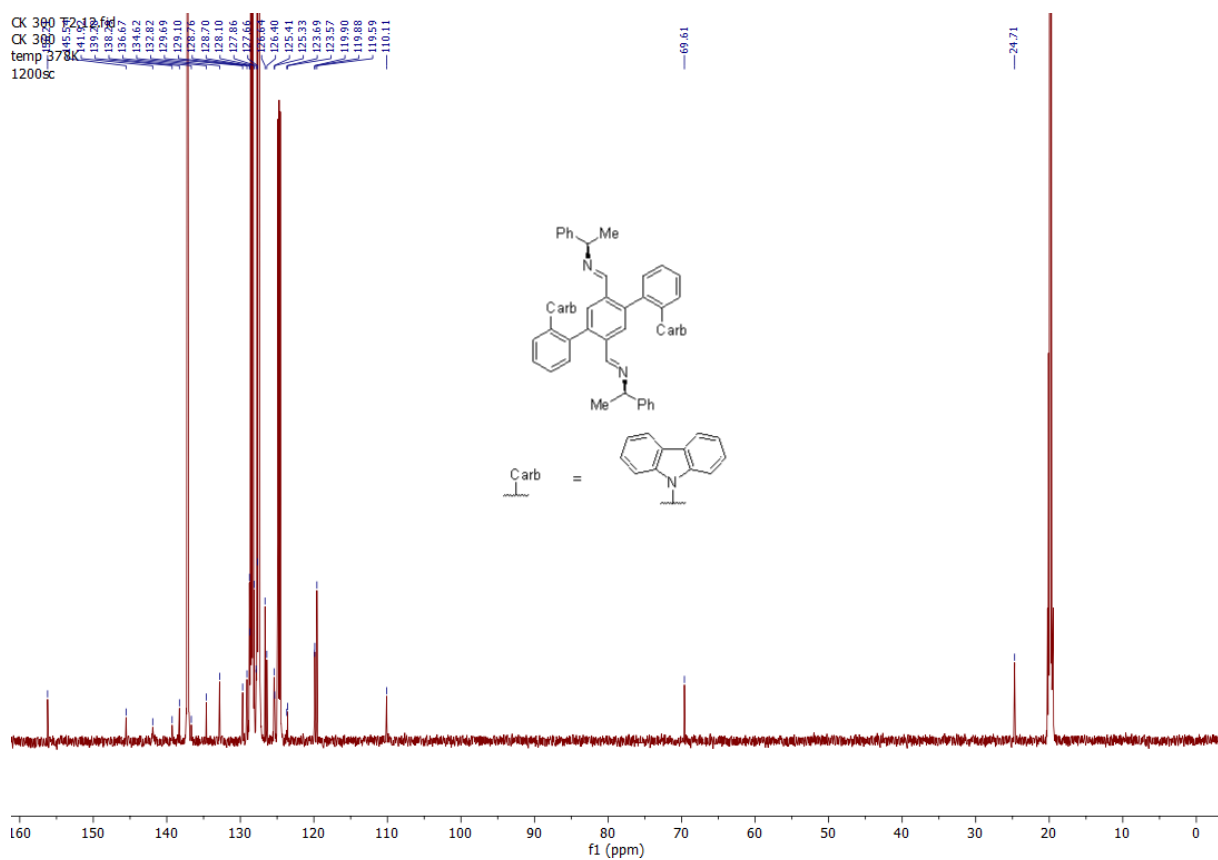
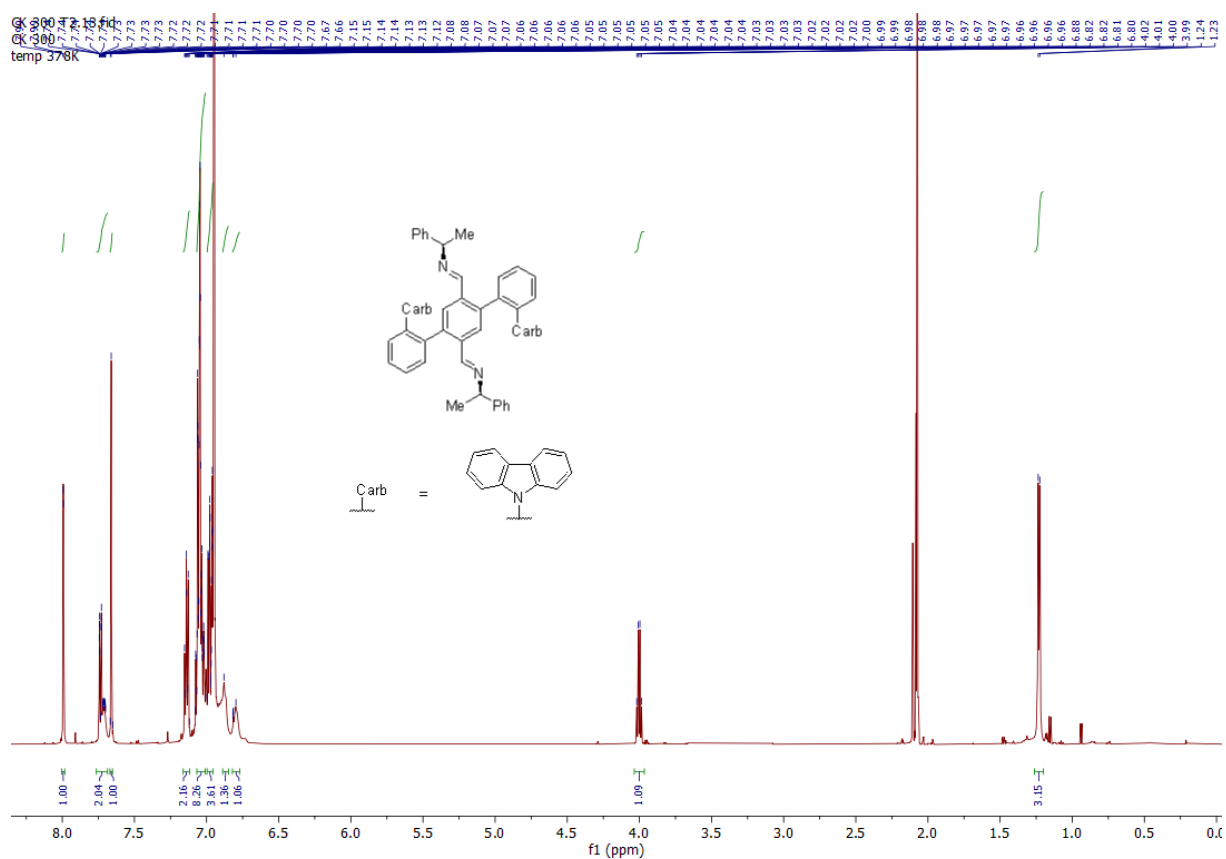
2,2''-di(9H-karbazol-9-ylo)-[1,1':4',1''-terfenylo]-2',5'-dikarbaldehyd (0,05 mmol; 0,033 g) rozpuszczono w toluenie i dodano (*R*)-(+)- α -metylobenzyloaminę (0,11 mmol; 13,65 μ l). Roztwór mieszało w temperaturze 110 °C przez noc. Po ostudzeniu rozpuszczalnik odparowano. Stały produkt krystalizowano rozpuszczając na gorąco w chloroformie, po czym stopniowo dodawano etanolu, do uzyskania zmętnienia. Powstały białe kryształy. Uzyskano 0,028 g czystego produktu. Wydajność 64%.

^1H NMR (600 MHz, Tol) δ 7.99 (s, 1H), 7.76 – 7.69 (m, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.14 (m, J = 8.3, 7.0 Hz, 2H), 7.08 – 7.01 (m, 8H), 7.00 – 6.96 (m, 3H), 6.88 (m, 1H), 6.81 (m, J = 10.4 Hz, 1H), 4.00 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 1.23 (d, J = 6.6 Hz, 3H).

^{13}C NMR (151 MHz, Tol) δ 156.21, 145.54, 141.92, 139.28, 138.29, 136.67, 134.62, 132.82, 129.69, 129.10, 128.76, 128.70, 128.10, 127.86, 127.66, 126.64, 126.40, 125.41, 125.33, 123.69, 123.57, 119.90, 119.88, 119.59, 110.11, 69.61, 24.71.

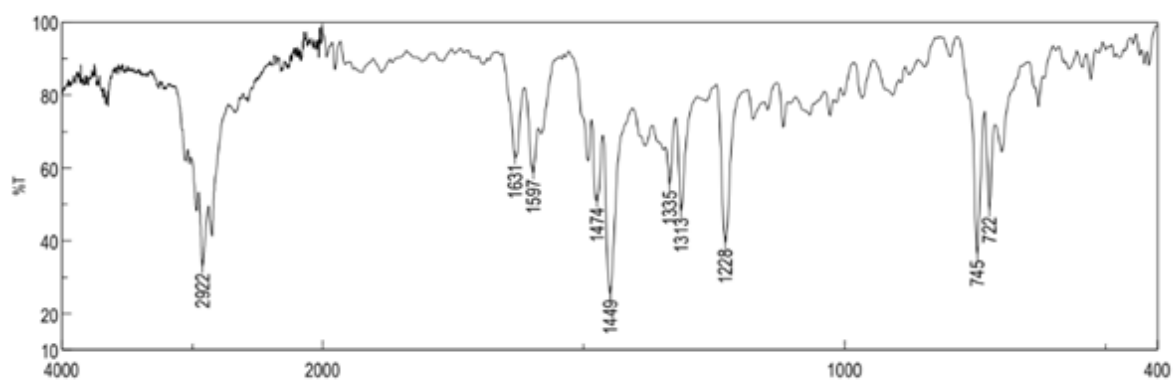
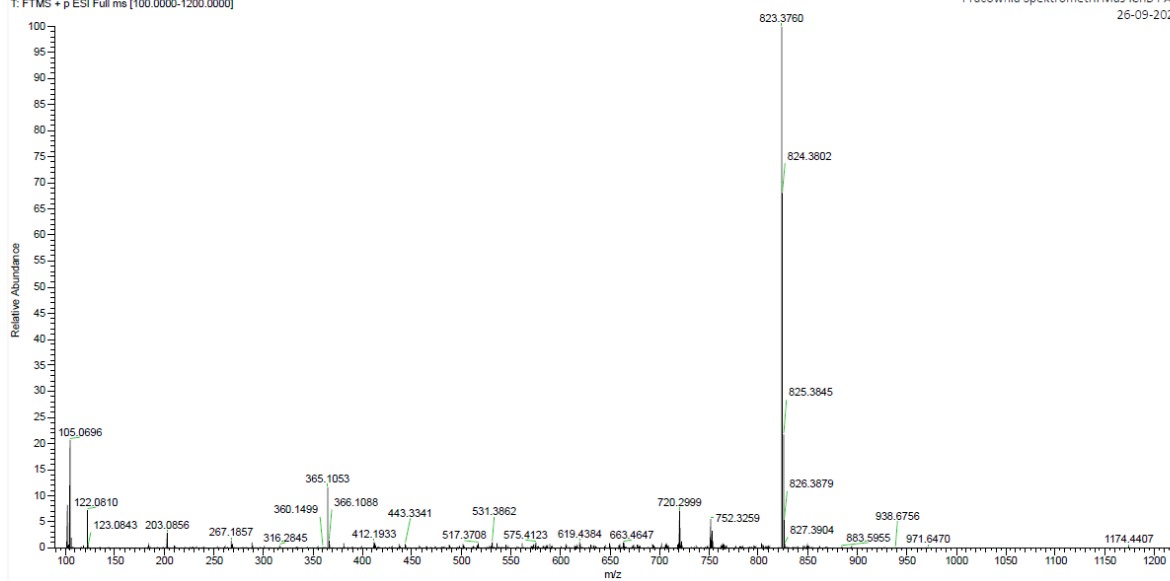
HRMS (MALDI), m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ obliczone dla $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{N}_4$, 823.3795; znaleziono 823.3760.

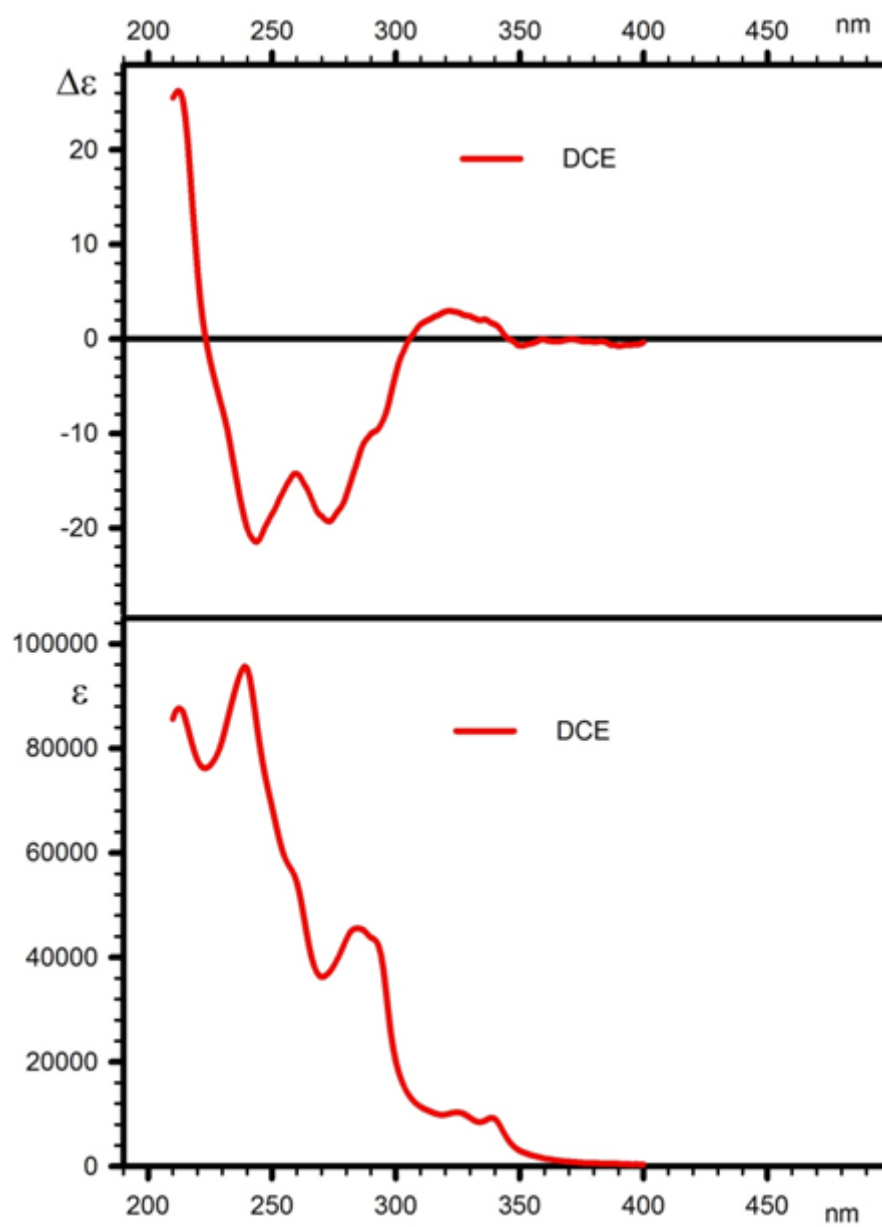
IR (ATR, cm^{-1}): 2922, 1631, 1597, 1474, 1449, 1335, 1313, 1228, 745, 722



CK_300 #20 RT: 0.04 A/V: 1.71E9
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-1200.0000]

Pracownia Spektrometrii Mas IChB PAN
26-09-2024





15. Bibliografia

- ¹ Dietrich, B., Viout, P., Lehn, J.-M., *Macrocyclic Chemistry. Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*. **1993**, ISBN 3-527-28330-7 (VCH, Weinheim), ISBN 1-56081-164-1 (VCH, New York).
- ² Jimenez, D. G. Poongavanam, V., Kihlberg, J., *J. Med. Chem.* **2023**, 66(8), 5377–5396.
- ³ Dodziuk, H., *Wstęp do chemii supramolekularnej*. **2008**, ISBN 978-83-235-0569-3
- ⁴ Wang, H., Tang, Y., Krishna Bisoyi, H., Li, Q., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202216600; *Angew. Chem.* **2023**, 135, e202216600.
- ⁵ Gaedke, M., Hupatz, H., Witte, F., Rupf, S. M., Douglas, C., Schröder, H. V., Fischer, L., Malischewski, M., Paulus, B., Schalley, C. A., *Org. Chem. Front.*, **2022**, 9(1), 64-74.
- ⁶ Ochiai, E., Busch, D. H., *Inorg. Chem.* **1969**, 8(8), 1798-1799.
- ⁷ Tong, S., Li, J.-T., Liang, D.-D., Zhang, Y.-E., Feng, Q.-Y., Zhang, X., Zhu, J., Wang, M.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142(34), 14393-14750.
- ⁸ Jiang, B., Han, Y., Wu, S., Li, Z., Wu, J., *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, 5(10), 14027 – 14030.
- ⁹ Leibiger, B., Stapf, M., Mazik, M., *Molecules*. **2022**, 27, 7630.
- ¹⁰ Lin, C.-Y., Lu, C.-H., Kuo, K.-H., Wang, M., Tang, Y., Dou, Y., Hu, B., Wu, C.-C., Wong, K.-T., *Adv. Optical Mater.* **2023**, 11(5), 2202292.
- ¹¹ David, A. H. G., Garci, A., Abid, S., Li, X., Young, R. M., Seale, J. S. W., Hornick, J. E., Azad, C. S., Jiao, Y., Roy, I., Akpınar, I., Kesharwani, T., Stern, C. L., Wasilewski, M. R., Stoddart J. F., *J. A. Chem. Soc.* **2023**, 145, 9182-9190.
- ¹² Grajewski, J., Zgorzelak, M., Janiak, A., Taras-Goślińska, K., *ChemPlusChem*, **2022**, 87, e202100510.
- ¹³ Chaundry, M. T., Ota, S., Lelj, F., MacLachlan, M. J., *Org. Lett.* **2021**, 23, 9538-9542.
- ¹⁴ Zgorzelak, M., Grajewski, J., Gawroński, J., Kwit, M., *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2301.
- ¹⁵ Hermann, M., Wassy, D., Kohn, J., Seitz, P., Betschart, M. U., Grimme, S., Esser, B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60(19), 10680–10689.
- ¹⁶ He, H., Li, J.-A., Zhang, Y., Idrees, S., Cai, J., Li, Y., Osuka, A., Xu, B., Jiang, H.-W., *Org. Chem. Front.*, **2022**, 9(11), 2932.
- ¹⁷ Lucas, F., Rault-Berthelot, J., Quinton, C., Poriol, C., *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(37), 14000-14009.
- ¹⁸ Zhan, L., Dai, C., Zhang, G., Zhu, J., Zhang, S., Wang, H., Zeng, Y., Tung, C.-H., Wu, L.-Z., Cong, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61(5), e202113334.
- ¹⁹ Zhang, X., Liu, H., Zhuang, G., Yang, S., Du, P., *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 3543.
- ²⁰ Eder, S., Ding, B., Thornton, D. B., Sammut, D., White, A. J. P., Plasser, F., Stephens, I. E., L., Heeney, M., Mezzavilla, S., Glöckhofer, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61(48), e202212623.
- ²¹ Bold, K., Stoltz, M., Shoyama K., Holzappel M., Schmiedel A., Lambert C., Würthner F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61(1), e202113598.
- ²² Yang F., Zhen M., Wang S., Wei W., He H., Xu Y., *Chin. Chem. Lett.* **2022**, 33(12), 5088-5091.
- ²³ Penty, S. E., Zwiijnenburg, M. A., Orton, G. R. F., Stachelek, P., Pal, R., Xie, Y., Griffin, S. L., Barendt, T. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144(27), 12290-12298.
- ²⁴ Schneebeli, S. T., Frascioni, M., Liu, Z., Wu, Y., Gardner, D. M., Strutt, N. L., Cheng, C., Carmieli, R., Wasielewski, M. R., Stoddart, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52(49), 13100-13104.
- ²⁵ Wu, Y., Frascioni, M., Gardner, D. M., McGonigal, P. R., Schneebeli, S. T., Wasielewski, M. R., Stoddart, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53(36), 9476 –9481.
- ²⁶ Wu, Y., Young, M. R., Frascioni, M., Schneebeli, S. T., Spent, P., Gardner, D. M., Brown, K. E., Würthner, F., Stoddart, J. F., Wasielewski, M. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137(41), 13236–13239.
- ²⁷ Samanta, A., Liu, Z., Nalluri, S. K. M., Zhang, Y., Schatz, G. C., Stoddart, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138(43), 14469–14480.
- ²⁸ Nalluri, S. K. M., Liu, Z., Wu, Y., Hermann, K. R., Samanta, A., Kim, D. J., Krzyaniak, M. D., Wasielewski, M. R., Stoddart, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138(18), 5968–5977.
- ²⁹ Nalluri, S. K. M., Zhou, J., Cheng, T., Liu, Z., Nguyen, M. T., Chen, T., Pate, I. H. A., Krzyaniak, M. D., Goddard III, W. A., Wasielewski M. R., Stoddart J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141(3), 1290-1303.
- ³⁰ King, B., Radford, C. L., Vebber, M. C., Ronnasi, B., Lessard, B. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(11), 14937-14947.

- ³¹ Lee, H., Joo, J.-U., Dhamija, A., Gunnam, A., Koo, J., Giri, P., Ko, Y. H., Hwang, I.-C., Kim, D.-P., Kim, K., *Chem. Eur. J.* **2023**, 29(34), e202300760.
- ³² Kim, I., Dhamija, A., Hwang, I.-C., Lee, H., Ko, Y. H., Kim, K., *Chem Asian J.* **2021**, 16(20), 3209-3212.
- ³³ Feng, H.-T., Song, S., Chen, Y.-C., Shen, C.-H., Zheng, Y.-S., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2(13), 2353-2359.
- ³⁴ Wang, J.-H., Xiong, J.-B., Zhang, X., Song, S., Zhu, Z.-H., Zheng, Y.-S., *RSC Adv.*, **2015**, 5(74), 60096-60100.
- ³⁵ Wang, J.-H., Feng, H.-T., Luo, J., Zheng, Y.-S., *J. Org. Chem.* **2014**, 79(12), 5746-5751.
- ³⁶ Feng, H.-T., Wang, J.-H., Zheng, Y.-S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, 6(22), 20067-20074.
- ³⁷ Xie, W.-Z., Zhang, H.-C., Zheng, Y.-S., *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5(40), 10462-10468.
- ³⁸ Liu, Y., Lin, F. X., Feng, Y., Liu, X., Wang, L., Yu, Z.-Q., Tang, B. Z., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, 11(37), 34232-34240.
- ³⁹ Wang, Y., Cui, L., Wang, Y., Li, F., Li, Y., Meng, Q., *Chem. Eur. J.* **2023**, 29(68) e202302373.
- ⁴⁰ Meng, Q., Cui, L., Liao, Q., Xu, J., Wang, Y., *Chem. Commun.* **2022**, 58(74), 10384-10387.
- ⁴¹ Wang, Y., Liu, X., Li, H., Liu, X., Wang, L., Liu, Y., *Chin. J. Chem.* **2022**, 40(20), 23932393-23992399.
- ⁴² Ye, F.-Y., Hu, M., Zheng, Y.-S., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15(35), 42056-42065.
- ⁴³ Hoshi, M., Kaneko, N., Nishiyabu, R., Kubo, Y., *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(41), 11052-11062.
- ⁴⁴ Feng, F., Peng, Y., Zhang, L., Huang, W., *Dyes Pigm.* **2021**, 194, 109657.
- ⁴⁵ Li, Y., Dong, Y., Cheng, L., Qin, C., Nian, H., Zhang, H., Yu, Y., Cao, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141(21), 8412-8415.
- ⁴⁶ Zheng, X., Zhu, W., Zhang, C., Zhang, Y., Zhong, C., Li, H., Xie, G., Wang, X., Yang, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141(11), 4704-4710.
- ⁴⁷ Bian, L., Tang, M., Liu, J., Liang, Y., Wu, L., Liu, Z., *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(41), 15394-15399.
- ⁴⁸ Jia, Y., Li, P., Liu, K., Li, C., Liu, M., Di, J., Wang, N., Yin, X., Zhang, N., Chen, P., *Chem. Sci.* **2022**, 13(39), 11672-11679.
- ⁴⁹ Chen, P., Jäkle, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(50), 20142-20145.
- ⁵⁰ Zhu, H., Li, Q., Gao, Z., Wang, H., Shi, B., Wu, Y., Shangguan, L., Hong, X., Wang, F., Huang, F., *Angew. Chem.* **2020**, 59(27), 10868-10872.
- ⁵¹ Zhang, F., Du, X.-S., Zhang, D.-W., Wang, Y.-F., Lu, H.-Y., Chen, C.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60(28), 15291-15295.
- ⁵² Liu, S., Yan, T., Wu, Q., Xu, Z., Han, J., *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 33(1), 239-242.
- ⁵³ Li, J., Zhou, H., Han, Y., Chen, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60(40), 21927-21933.
- ⁵⁴ Zhou, H.-Y., Zhang, D.-W., Han, X.-N., Han, Y., Chen, C.-F., *Chem. Commun.* **2022**, 58(87), 12180-12183.
- ⁵⁵ Garci, A., Abid, S., David, A. H. G., Codesal, M. D., Đorđević, L., Young, R. M., Sai, H., Le Bras, L., Perrier, A., Ovalle, M., Brown, P. J., Stern, C. L., Campaña, A. G., Stupp, S. I., Wasielewski, M. R., Blanco, V., Stoddart, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61(40), e202208679.
- ⁵⁶ Zhang, Y.-Z., Xu, M.-M., Si, X.-X., Hou, J.-L., Cai, Q., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144(50), 22858-22864.
- ⁵⁷ Liu, A., Meng, X., Shen, C.-C., Zhang, Li, C., *Chem. Commun.* **2022**, 58(91), 12684-12687.
- ⁵⁸ Song, C.-L., Li, Z., Wu, J.-R., Lu, T., Yang, Y.-W., *Chem. Mater.* **2022**, 34(22), 10181-10189.
- ⁵⁹ Pfeuffer-Rooschütz, J., Heim, S., Prescimone, A., Tiefenbacher, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61(42), e202209885.
- ⁶⁰ Chen, Z., Guieu, S., White, N. G., Lelj, F., MacLachlan, M. J., *Chem. Eur. J.* **2016**, 22(49), 1-17.
- ⁶¹ Boden, B. N., Hui, J. K.-H., MacLachlan, M. J., *J. Org. Chem.* **2008**, 73(20), 8069-8072.
- ⁶² Gawroński, J., Kołbon, H., Kwit, M., Katrusiak, A., *J. Org. Chem.* **2000**, 65(18), 5768-5773.
- ⁶³ Janiak, A., Petryk, M., Barbour, L. J., Kwit, M., *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14(2), 669-673.
- ⁶⁴ Petryk, M., Biniek, K., Janiak, A., Kwit, M., *CrystEngComm*, **2016**, 18(26), 4996-5003.
- ⁶⁵ Petryk, M., Janiak, A., Kwit, M., *CrystEngComm*, **2017**, 19(39), 5825-5829.
- ⁶⁶ Szymkowiak, J., Warżajtis, B., Rychlewska, U., Kwit, M., *Chem. Eur. J.* **2018**, 24(23), 6041-6046.
- ⁶⁷ Petryk, M., Janiak, A., Barbour, L. J., Kwit, M., *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018(16), 1916-1923.
- ⁶⁸ Gajewy, J., Szymkowiak, J., Kwit, M., *RSC Adv.* **2016**, 6(58), 53358-53369.
- ⁶⁹ Szymkowiak, J., Warżajtis, B., Rychlewska, U., Kwit, M., *CrystEngComm*, **2018**, 20(35), 5200-5208.
- ⁷⁰ Prusinowska, N., Bardziński, M., Janiak, A., Skowronek, P., Kwit, M., *Chem. Asian J.* **2018**, 13(18), 2691-2699.
- ⁷¹ Wang, Z., Nour, H. F., Roch, L. M., Guo, M., Li, W., Baldrige, K. K., Sue, A. C.-H., Olso M. A., *J. Org. Chem.*, **2017**, 82(5), 2472-2480.
- ⁷² Kunde, T., Pausch, T., Reiss, G. J., Schmidt, B. M., *Synlett*, **2022**, 33(02), 161-165.
- ⁷³ Ślepokura, K., Cabrerós, T. A., Müller, G., Lisowski, J., *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 18442-18454.
- ⁷⁴ Lisowski, J., *Molecules*, **2022**, 27, 4097.

-
- ⁷⁵ Nowak, K., Morawski, O., Zinna, F., Pescitelli, G., Di Bari, L., Górecki, M., Grzybowski, M., *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300932.
- ⁷⁶ Rodger, A., Nordén, B., *Circular Dichroism and Linear Dichroism*, **1997**, Oxford University Press.
- ⁷⁷ Longhi, G., Castiglioni, E., Koshoubu, J., Mazzeo, G., Abbate, S., *Chirality*, **2016**, 28(10), 696-707.
- ⁷⁸ Tanaka, H., Inoue, Y., Mori, T., *ChemPhotoChem*, **2018**, 2(5), 10.1002/cptc.201800015.
- ⁷⁹ Mądry, T., Czapik, A., Kwit, M., *J. Org. Chem.* **2020**, 85(16), 10413-10431.
- ⁸⁰ Mądry, T., Czapik, A., Kwit, M., *Symmetry* **2021**, 13(2), 325.
- ⁸¹ Zhong, Z., Zhu, X., Wang, X., Zheng, Y., Geng, S., Zhou, Z., Feng, X. J., Zhao, Z., Lu H., *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32(26), 2112969.
- ⁸² Li, S., Liu, K., Feng, X.-C., Li, Z.-X., Zhang, Z.-Y., Wang, B., Li, M., Bai, Y.-L., Cui, L., Li, C. *Nat Commun.* **2022**, 13, 2850.
- ⁸³ Wang, L., Yinm L., Wang, L., Xie, B., Ji, C., Li, Y., *Dye. Pigment.* 2017, 140, 203–211.