

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii

**Symetryczne i niesymetryczne pochodne N- alkilofenotiazyny-
synteza oraz badanie ich właściwości fotofizycznych**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Sylwia Zimosz

Promotor: dr hab. Aneta Słodek, prof. UŚ

Promotor pomocniczy: dr inż. Grażyna Szafraniec-Gorol

Katowice 2023

*Składam serdeczne podziękowania dr hab. Anecie Słodek, prof. UŚ
oraz dr inż. Grażynie Szafraniec-Gorol
za nieocenioną pomoc, wsparcie i cierpliwość*

*Dziękuję wszystkim, którzy motywowali mnie do działania
i wspierali w dążeniu do celu*

*Niniejsza dysertacja powstała przy wsparciu projektu PIK – Program Nowych
Interdyscyplinarnych Elementów Kształcenia na studiach doktoranckich na kierunku chemia*



**Rzeczpospolita
Polska**

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Spis treści

Streszczenie	6
Abstract	7
Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń	8
Wstęp.....	10
1. Część literaturowa.....	11
1.1 Fenotiazyna i jej pochodne- budowa, właściwości, zastosowania	11
1.1.1 Organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) oraz ogniwa słoneczne uczulane barwnikiem (DSSC).....	13
1.2 Funkcjonalizacja pierścienia 10H-fenotiazyny- reakcje alkilowania, formylowania oraz bromowania	16
1.3 Symetrycznie i niesymetryczne pochodne 10H-fenotiazyny typu „push-pull”	22
1.3.1 Symetryczne, etynyłowe pochodne 10-alkilo-10H-fenotiazyny.....	22
1.3.2 Niesymetryczne etynyłowe pochodne 10-alkilo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu. Przekształcenia grupy formylowej.....	27
1.4 Wpływ długości łańcucha alkilowego na właściwości optyczne związków heterocyklicznych o budowie donorowo-akceptorowej	35
2. Cel i zakres pracy	40
3. Część badawcza	42
3.1 Symetryczne etynyłowe pochodne N-alkilofenotiazyny z podstawnikami N- alkilokarbazyłowymi (PTZ-A – PTZ-W).....	42
3.1.1 Synteza i charakterystyka.....	44
3.1.2 Właściwości fotofizyczne.....	56
3.2 Symetryczne dicyjanoakrylowe pochodne N-alkilo-10H-fenotiazyny (PTZ-C2- 2CNCOOH, PTZ-C4-2CNCOOH, PTZ-C8-2CNCOOH, PTZ-C12-2CNCOOH).....	65
3.2.1 Synteza i charakterystyka.....	66
3.2.2 Właściwości fotofizyczne.....	68
3.3 Niesymetryczne etynyłowe pochodne N-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu z podstawnikiem N-alkiloimidazolyłowym (P1-P5).....	74

3.3.1	Synteza i charakterystyka	75
3.3.2	Właściwości fotofizyczne.....	83
3.4	Niesymetryczne cyjanokwasowe pochodne N-oktylo-10 <i>H</i> -fenotiazyny, otrzymane w wyniku modyfikacji grupy formylowej związków P1 oraz P4 (R1 i R2)	87
3.4.1	Synteza i charakterystyka.....	88
3.4.2	Właściwości fotofizyczne.....	90
4.	Część eksperymentalna	95
4.1	Odczynniki i aparatura stosowana w pomiarach	95
4.2	Otrzymywanie N-alkilowych pochodnych fenotiazyny	96
4.3	Otrzymywanie 3,7-dibromo-N-alkilowych pochodnych fenotiazyny	98
4.4	Otrzymywanie N-alkilo-10 <i>H</i> -fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydów	100
4.5	Otrzymywanie symetrycznych etynyłowych pochodnych N-alkilo-10 <i>H</i> -fenotiazyny, zabezpieczonych grupą trimetylosililową	102
4.6	Otrzymywanie 10-oktylo-10 <i>H</i> -fenotiazyno-3-karboaldehydu (5)	103
4.7	Otrzymywanie 7-bromo-10-oktylo-10 <i>H</i> -fenotiazyno-3-karboaldehydu (6)	104
4.8	Otrzymywanie 7-trimetylosililoetynylo-10-oktylo-10 <i>H</i> -fenotiazyno-3-karboaldehydu (7).....	105
4.9	Otrzymywanie N-alkilowych pochodnych karbazolu	106
4.10	Otrzymywanie 3-jodo-N-alkilowych pochodnych karbazolu	109
4.11	Otrzymywanie N-alkilowych pochodnych imidazolu	112
4.12	Otrzymywanie 2-jodo-N-alkilowych pochodnych imidazolu	114
4.13	Otrzymywanie symetrycznych etynyłowych pochodnych 10-alkilo-10 <i>H</i> -fenotiazyny z podstawnikami karbazyłowymi o różnej długości łańcuchów alkilowych (PTZA – PTZ-W)	116
4.14	Otrzymywanie symetrycznych dicyjanokwasowych pochodnych 10-alkilo-10 <i>H</i> -fenotiazyny, różniących się długością łańcucha alkilowego (PTZ-C2-2CNCOOH, PTZ-C4-2CNCOOH, PTZ-C8-2CNCOOH, PTZ-C12-2CNCOOH)	131
4.15	Otrzymywanie niesymetrycznych etynyłowych pochodnych N-oktylo-10 <i>H</i> -fenotiazyno-3-karboaldehydu z podstawnikiem N-alkiloimidazylowym (P1-P5).....	133

4.16	Otrzymywanie niesymetrycznych cyjanokwasowych pochodnych N-oktylo-10 <i>H</i> - fenotiazyny z motywem N-alkilimidazolylowym (R1-R2).....	136
5.	Podsumowanie i wnioski	138
	Bibliografia.....	144
	Dorobek naukowy:	156

Streszczenie

Rozwój cywilizacyjny skutkuje zintensyfikowaniem prób projektowania i implementacji coraz efektywniejszych, możliwie tanich i bardziej przyjaznych środowisku rozwiązań technologicznych. Dodatkowo w obliczu dużego zapotrzebowania energetycznego, przy równoczesnym wyczerpywaniu się paliw kopalnych i innych surowców naturalnych, duży nacisk kładzie się na poszukiwanie wydajnych metod pozyskiwania i konwersji energii ze źródeł odnawialnych. W ten trend wpisuje się przemysł organicznej elektroniki, którego urządzenia opierają się na związkach organicznych o strukturach donorowo-akceptorowych (D-A). Zaletą tych układów jest szeroka możliwość modyfikacji pod kątem pożądanych właściwości fizykochemicznych. Odbywa się to głównie przez dobór odpowiednich jednostek o charakterze elektronodonorowym i elektronoakceptorowym. Częsteczką fenotiazyny jest często wykorzystywaną jednostką elektronodonorową w układach D-A. Pochodne fenotiazyny są analizowane pod kątem potencjalnego zastosowania w urządzeniach organicznej elektroniki ze względu na odpowiednie właściwości optyczne, stabilność termiczną i chemiczną oraz wielorakie możliwości funkcjonalizacji struktury.

W ramach niniejszej dysertacji otrzymano oraz zbadano właściwości fotofizyczne symetrycznych i niesymetrycznych pochodnych fenotiazyny o charakterze donorowo-akceptorowym. Synteza docelowych związków, oprócz końcowego etapu sprzęgania Sonogashiry oraz kondensacji Knoevenagla, obejmowała również otrzymywanie produktów pośrednich poprzez reakcje alkilowania, halogenowania oraz formylowania. Struktury nowych pochodnych fenotiazyny zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz spektrometrii mas lub analizy elementarnej. Zbadano także ich stabilność termiczną. Określono wpływ zmian strukturalnych przedstawionych w niniejszej pracy związków bazujących na głównym fragmencie fenotiazyny tworzących układy typu D-A na ich właściwości fotofizyczne.

Abstract

Technological development is causing an intensive search for efficient, possibly low-cost and environmentally friendly solutions. Furthermore, due to the high energy demand and depletion of fossil fuels and other natural resources, great emphasis is placed on the search for efficient methods of obtaining and converting energy from renewable sources. The organic electronics industry, whose devices are based on organic compounds with donor-acceptor (D- A) structures, is part of this trend. The advantage of these systems is the vast possibility of modification for the desired physicochemical properties by selecting appropriate electron donor or acceptor units. The phenothiazine molecule is a frequently used electron-donor motif in D-A systems. Phenothiazine derivatives are extensively studied for their potential application in organic electronics devices due to their optical properties, thermal stability and multiple possibilities for structure functionalization.

The presented doctoral dissertation is devoted to fundamental research in synthesis and selected photophysical properties of symmetric and asymmetric phenothiazine derivatives with donor-acceptor architecture. The synthesis of the target compounds, in addition to the final steps of Sonogashira cross-coupling and Knoevenagel condensation, also involved the preparation of intermediates via alkylation, halogenation and formylation reactions. The structures of the new phenothiazine derivatives were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectrometry or elemental analysis. Their thermal stability was also investigated. The effect of structural changes on selected photophysical properties of the presented compounds based on the phenothiazine skeleton forming the D-A systems was determined.

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń

ACN	acetonitryl
AcOEt	octan etylu
BHJ OSC	organiczne objętościowe ogniwo fotowoltaiczne (ang. bulk heterojunction organic solar cell)
DCM	dichlorometan
DIPA	diizopropylamina
DMF	N,N-dimetyloformamid
DMSO	dimetylosulfotlenek
DSSC	ogniwo słoneczne uczulane barwnikiem (ang. dye-sensitized solar cell)
EML	warstwa emisyjna (ang. emissive layer)
ETL	warstwa transportująca elektrony (ang. electron transporting layer)
HTL	warstwa transportująca dziury (ang. hole transporting layer)
Hx	n-heksan
ICT	wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ang. intramolecular charge transfer)
ITO	szkło pokryte cienką warstwą tlenku indu (III) domieszkowanego tlenkiem cyny (IV) (ang. indium tin oxide)
MeOH	metanol
NBS	N-bromosukcynoimid
NIS	N-jodosukcynoimid
OFET	organiczny tranzystor polowy (ang. organic field-effect transistor)
OLED	organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. organic light-emitting diode)
OPV	organiczne ogniwo fotowoltaiczne (ang. organic photovoltaic)

PCE	sprawność konwersji energii (ang. power conversion efficiency)
PhCH₃	toluen
PTC	katalizator przeniesienia międzyfazowego (ang. phase transfer catalyst)
TCO	przezroczyste podłoże szklane z przewodzącą warstwą tlenku (ang. transparent conducting oxide)
TEA	trietyloamina
TGA	analiza termograwimetryczna (ang. termogravimetric analysis)
THF	tetrahydrofuran
TMS	grupa trimetylosililowa
TMSA	trimetylosililoacetylen

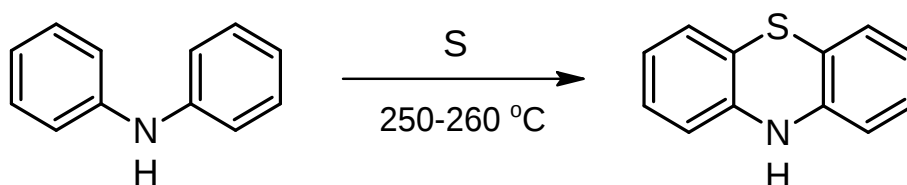
Wstęp

XXI wiek konfrontuje naukowców z wieloma skrajnymi wyzwaniami. Ze względu na ciągły rozwój technologiczny i cywilizacyjny, przy równocześnie nadmiernej eksploatacji naturalnych źródeł surowców poszukuje się materiałów tanich, efektywnych, wydajnych, możliwych do uzyskania metodami laboratoryjnymi a następnie przeniesienia technologii na skalę przemysłową. Jednocześnie, coraz większy nacisk należy kłaść na projektowanie i implementowanie rozwiązań przyjaznych środowisku. Globalny wzrost zapotrzebowania energetycznego stojący w opozycji do wyczerpujących się nieodnawialnych źródeł energii egzekwuje zintensyfikowanie badań nad technologiami umożliwiającymi wykorzystywanie zasobów odnawialnych. W nurt ten wpisuje się przemysł organicznej elektroniki, która obejmuje urządzenia takie jak organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED- ang. organic light-emitting diode), organiczne tranzystory polowe (OFET- ang. organic field-effect transistor) oraz ogniwa słoneczne (OPV - ang. organic photovoltaic, DSSC- ang. dye-sensitized solar cell, BHJ OSC- ang. bulk heterojunction organic solar cell) [1]–[3]. Wymienione urządzenia zbudowane są ze związków organicznych o charakterze donorowo-akceptorowym (D-A). Ogromną zaletą tego typu układów, jest możliwość dostrajania ich właściwości fizykochemicznych poprzez modyfikacje struktury, które opierają się głównie na doborze odpowiednich jednostek donorów i akceptorów elektronów. Grupa nitrowa, nitrylowa, formylowa oraz karboksylowa wskazują na deficyt elektronowy. Cząsteczki zawierające grupę aminową, alkoksylową, hydroksylową, jak również wiele związków heterocyklicznych zaliczają się do związków elektronodonorowych [4], [5]. Jednym z częściej wykorzystywanych motywów donorowych jest fenotiazyna. Ponadto pochodne fenotiazyny są szeroko analizowane pod kątem potencjalnego zastosowania w urządzeniach organicznej elektroniki ze względu na właściwości optyczne, w tym fluorescencyjne, stabilność termiczną oraz wielorakie możliwości funkcjonalizacji ich struktury [6]. Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest otrzymywaniu oraz badaniom parametrów fizykochemicznych symetrycznych i asymetrycznych pochodnych fenotiazyny o potencjalnym zastosowaniu w urządzeniach organicznej elektroniki. Ponadto, usystematyzowanie wiedzy na temat zależności właściwości od zmian strukturalnych pozwoli w przyszłości na bardziej trafne projektowanie pochodnych fenotiazyny pod kątem konkretnych zastosowań, ulepszając dotychczas stosowane materiały.

1. Część literaturowa

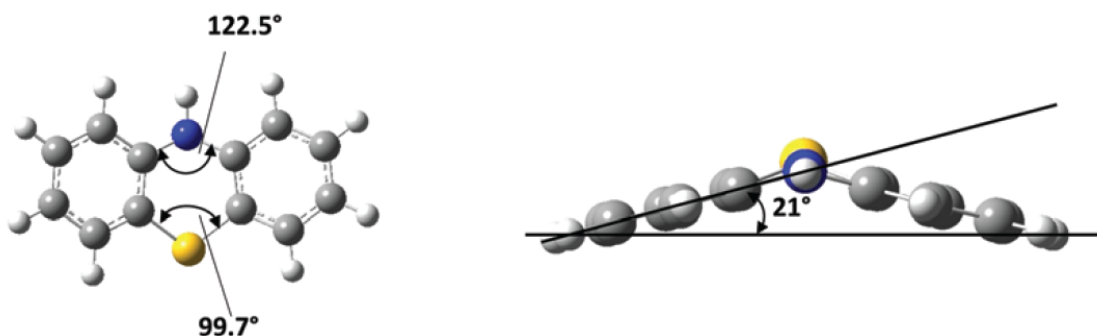
1.1 Fenotiazyna i jej pochodne- budowa, właściwości, zastosowania

Chemia fenotiazyny sięga drugiej połowy XIX wieku, kiedy to odkryto błękit metylenowy oraz tioninę - pochodne fenotiazyny o charakterze soli. Na podstawie badań nad wspomnianymi barwnikami, w 1883 roku niemiecki chemik Heinrich August Bernthsen z sukcesem otrzymał 10*H*-fenotiazynę, zaliczaną do klasy tiazynowych związków heterocyklicznych. Pierwotna synteza opierała się na ogrzewaniu difenyloaminy z siarką w 250-260 °C (Rys. 1). W kolejnych próbach znacznie poprawiono wydajność oraz obniżono temperaturę reakcji dodając niewielką ilość (około 1%) jodu lub chlorku glinu, pełniących funkcję katalizatora. Nie bez znaczenia było także przeprowadzenie syntezy w atmosferze dwutlenku węgla, co znacząco wpłynęło na czystość otrzymanego produktu [7], [8].



Rys. 1 Schemat pierwszej syntezy 10*H*-fenotiazyny przeprowadzonej przez Berenthseana [7].

Fenotiazyna jest jasnożółtym ciałem stałym o temperaturze topnienia 180-181 °C. Trudno rozpuszczalna w wodzie oraz etanolu, na ogół bardzo dobrze rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. Fenotiazyna posiada nieplanarną konformację (ang. „butterfly structure”) (Rys. 2), co zapobiega tworzeniu się agregatów oraz zapewnia stabilność chemiczną i termiczną cząsteczki. Bogate w elektrony atomy siarki i azotu współtworzące strukturę 10*H*- fenotiazyny odpowiadają za jej elektronodonorowy charakter, silniejszy niż wiele innych amin czy związków N-heterocyklicznych [9]. Ponadto fenotiazyna jest często wykorzystywana w kontekście projektowania i otrzymywania nowych leków [10]–[12]. Pochodne fenotiazyny wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej, obejmujące działanie przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, owadobójcze, przeciwbólowe, antyhistaminowe oraz przeciw pasożytnicze [13]–[17].



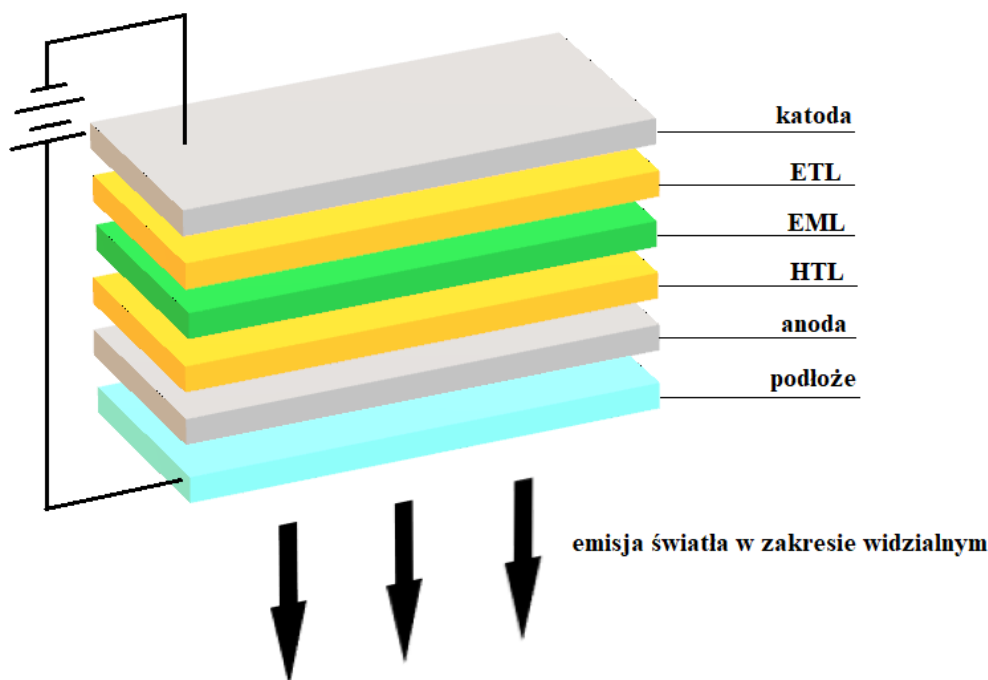
Rys. 2 Budowa 10*H*-fenotiazyny oraz jej nieplanarna struktura (ang. „butterfly structure”) [9].

Przełomowym odkryciem była chloropromazyna, którą w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku zaczęto stosować jako lek przeciwpsychotyczny co umownie uważane jest za początek psychofarmakologii [18]. Cząsteczka fenotiazyny jest ważnym farmakoforem, na bazie którego projektuje się potencjalne leki przeciwnowotworowe czy też wspomagające terapie chorób neurodegeneracyjnych [19]–[25]. Połączenie aktywności biologicznej oraz właściwości luminescencyjnych pochodnych fenotiazyny, poskutkowało zastosowaniem ich w bioobrazowaniu jako molekularnych sond fluorescencyjnych [26]–[29]. Heteroatomy siarki i azotu determinujące elektronodonorowy charakter fenotiazyny, jak również wiele możliwości funkcjonalizacji sprawiają, że jest ona powszechnie występującą jednostką w sprzężonych układach donorowo- π -akceptorowych (D- π -A) [30]. Cząsteczki typu „push- pull” cechuje zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT, ang. intramolecular charge transfer). W związkach tych gęstość elektronowa przesuwana się z jednostki stanowiącej donor poprzez π -sprzężony łącznik na ugrupowanie akceptorowe a wzbudzenie elektronów następuje pod wpływem światła z zakresu widzialnego, dlatego nazywa się je także chromoforami z przeniesieniem ładunku [31]. Wysokie molowe współczynniki absorpcji (ϵ), intensywna luminescencja, π -sprzężenie, wysoka stabilność termiczna i chemiczna, a także nieplanarna konformacja zapobiegająca agregacji sprawiają, że układy D- π -A zawierające motyw fenotiazynylowy są powszechnie wykorzystywane w projektowaniu nowych materiałów dedykowanych potrzebom organicznej elektroniki, takich jak warstwy aktywne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED, ang. organic light-emitting diode) czy barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych (DSSC, dye-sensitized solar cell) [9], [32]–[38].

1.1.1 Organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) oraz ogniwa słoneczne uczulane barwnikiem (DSSC)

Dzięki wielorakim możliwościom syntezy oraz funkcjonalizacji, wysokiej stabilności termicznej, zdolności absorpcji promieniowania słonecznego, właściwościom przewodzącym a także luminescencyjnym chromofory z przeniesieniem ładunku stanowią ważny element rozwoju chemii materiałowej, szczególnie urządzeń z obszaru przemysłu optoelektronicznego. Organiczna elektronika rozwinęła się mocno w ciągu ostatnich dwudziestu lat. Obejmuje takie urządzenia jak organiczne diody elektroluminescencyjne oraz ogniwa słoneczne uczulane barwnikiem, którym poświęcono uwagę w niniejszym rozdziale [2].

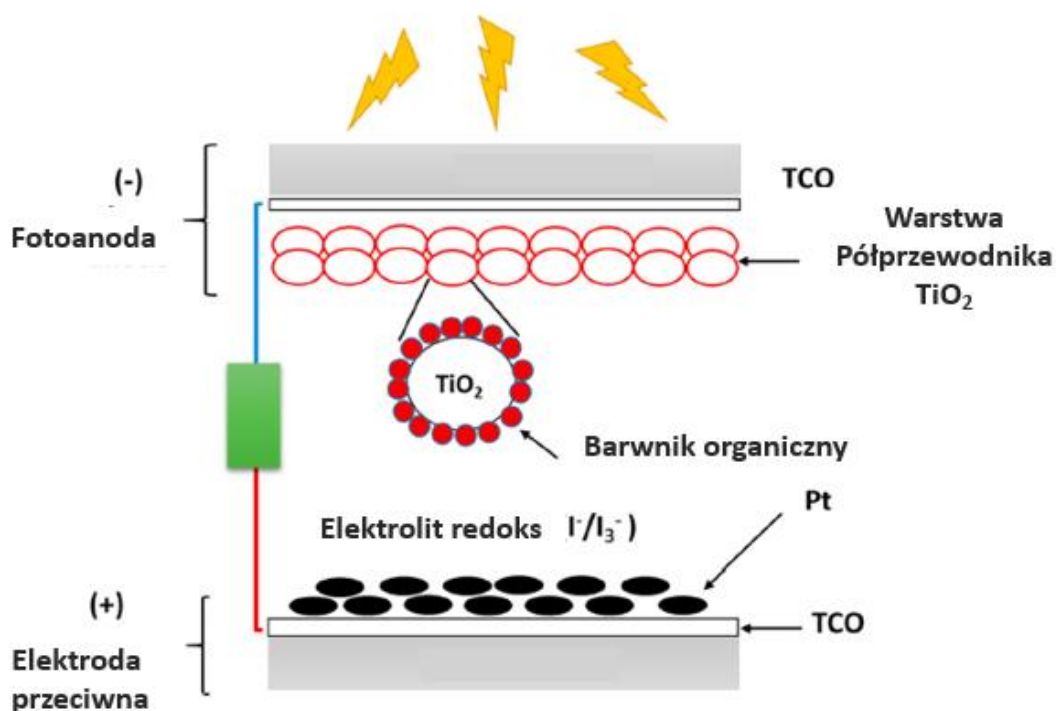
Zjawisko elektroluminescencji zostało zaobserwowane w materiałach organicznych po raz pierwszy w roku 1950. Od tamtego czasu właściwości fotoluminescencyjne związków były eksplorowane przez naukowców, aż pod koniec XX wieku Tang oraz Van Slyke opisali i wykonali pierwszą diodę OLED nadającą się do praktycznego użytku [39]. W kolejnych latach wprowadzono szereg ulepszeń usprawniających działanie urządzeń oraz ich wydajność. Organiczna dioda elektroluminescencyjna posiada warstwową budowę, schematycznie przedstawioną na rysunku (Rys. 3). Zewnętrzna warstwa to przezroczyste podłoże zbudowane ze szkła lub tworzywa sztucznego. Następnie, znajdują się elektrody: anoda (najczęściej tlenek indowu – cynowy, ITO, ang. indium tin oxide) i katoda (zbudowana ze stopów metali). Pomiędzy nimi umieszczone są warstwy przewodzące: warstwa transportująca dziury (HTL – ang. hole transporting layer) oraz elektrony (ETL – ang. electron transporting layer). W centralnej części urządzenia znajdują się warstwa emisyjna (EML – ang. emissive layer), która emituje światło w zakresie widzialnym w wyniku przyłożonego z zewnątrz napięcia. Grubości warstw w technologii OLED nie przekraczają mikrometra [3], [40], [41]. Zaletami diod OLEDs w stosunku do konwencjonalnych technologii stosowanych w wyświetlaczach są: lepsza jakość barw, elastyczność, szeroki kąt widzenia, niższe koszty produkcji, większa przyjazność środowiskowa, wyższy współczynnik kontrastu, szybszy czas reakcji oraz mniejsze wymiary urządzenia. Parametry nad poprawą których pracuje się obecnie najintensywniej to żywotność urządzenia i wydajność warstw emisyjnych [2].



Rys. 3 Schemat warstwowej budowy organicznej diody elektroluminescencyjnej [3].

Poszukiwanie efektywnych rozwiązań w celu pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych stanowi jedno z priorytetowych wyzwań nauki i przemysłu. Ogniwa słoneczne uczulane barwnikiem są jednym z rodzajów organicznych ogniw fotowoltaicznych (OPV, ang. organic photovoltaic). Pierwsze takie ogniwo zostało skonstruowane w 1988 roku, a jego twórcy to Brian O'Regan and Michael Grätzel. Urządzenie składa się z kilku kluczowych elementów (Rys. 4): przezroczystego podłoża szklanego z przewodzącą warstwą tlenku (TCO, ang. transparent conducting oxide), warstwy półprzewodnika z zaadsorbowanym na powierzchni barwnikiem organicznym absorbującym promieniowanie słoneczne, elektrolitu zdolnego do transportu elektronów i regeneracji barwnika oraz elektrody przeciwnej czyli szkła przewodzącego pokrytego cienką warstwą platyny katalizującą procesy utleniania i redukcji. Zasada działania ogniwa DSSC bazuje na absorpcji światła słonecznego przez barwnik organiczny, którego elektrony zostają przeniesione ze stanu podstawowego w stan wzbudzony. Następnie elektrony zostają wstrzyknięte do pasma przewodnictwa półprzewodnika, elektrolit przywraca molekule barwnika do stanu podstawowego. Elektrony zostają przetransportowane z anody na katodę poprzez obieg zewnętrzny i kolejno trafiają do elektrolitu redoks. Proces ten jest powtarzany, w wyniku czego dochodzi do przekształcenia energii świetlnej w elektryczną. Co ważne, materiały ogniwa DSSC nie zużywają się, są na bieżąco kondycjonowane [1], [42],

[43]. Do najczęściej wymienianych zalet ogniw słonecznych uczulanych barwnikiem w porównaniu do ogniw półprzewodnikowych należą niższy koszt oraz tańszy proces wytwarzania z dodatkowo dużo niższą emisją dwutlenku węgla do atmosfery. Wydajność urządzeń DSSC jest wciąż niższa niż ogniw pierwszej generacji, natomiast sam stosunek wydajności do ceny jest korzystniejszy w przypadku tych pierwszych. Ogniw barwnikowe nie ulegają degradacji pod wpływem trudnych warunków atmosferycznych, co wpływa znacząco na ich żywotność. Ponadto, są zdolne do pracy przy szerokim kącie padania światła oraz przy niskim natężeniu promieniowania, dodatkowo są wytrzymałe mechanicznie co ma związek między innymi z ich elastycznością. Możliwa jest zmiana koloru i przezroczystości ogniwa przez wybór odpowiedniego barwnika czy też rozmiar cząstek tlenku metalu fotoelektrody. Proces ten jest tym łatwiejszy, że komponenty ogniwa DSSC można modyfikować niezależnie od siebie [44]–[46].

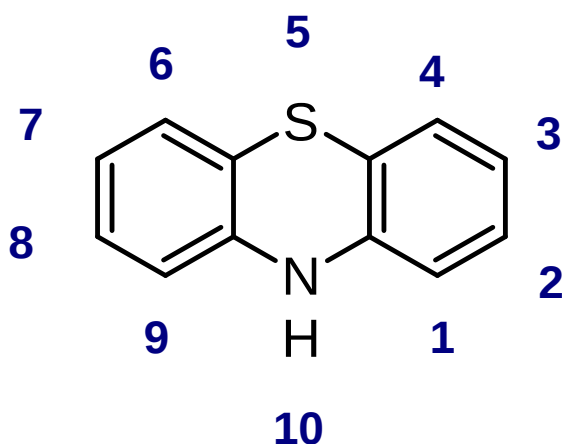


Rys. 4 Schemat budowy ogniwa słonecznego uczulanego barwnikiem (DSSC) [47].

Warstwy aktywne obu wymienionych urządzeń zbudowane są z barwników organicznych o budowie donorowo-akceptorowej. Pierwsze z nich na ogół zawierały w swojej strukturze metale. Obecnie związki kompleksowe są w dalszym ciągu z powodzeniem badane pod kątem potencjalnego zastosowania w urządzeniach organicznej elektroniki, jednakże barwniki pozbawione metali posiadają kilka istotnych zalet. Ich przewaga obejmuje przede wszystkim niższe koszty produkcji oraz większą przyjazność środowiskową [48]–[50]. Modyfikacje strukturalne barwników wprowadza się poprzez dobór odpowiednich jednostek donorowych, akceptorowych oraz łączników π -elektronowych [51]–[53]. Barwniki stosowane w projektowaniu urządzeń DSSC muszą bezwzględnie posiadać grupę (lub kilka) kotwiczącą warunkującą adsorpcję sensybilizatora na powierzchni dwutlenku tytanu [54]. Barwniki posiadające budowę D- π -A można rozbudowywać, wzbogacać o kolejne jednostki konstrukcyjne. Jak wynika z literatury ma to korzystny wpływ na profil właściwości barwnika [55]–[57]. Cząsteczka fenotiazyny jest popularnym rdzeniem wielu barwników jako materiał donorowy. Oprócz pożądaných właściwości optycznych zawdzięcza to szerokim możliwościom funkcjonalizacji pierścienia [58]. Najpopularniejsze metody modyfikacji pierścienia, które zostały wykorzystane w badaniach zaprezentowanych w niniejszej dysertacji opisano w kolejnych rozdziałach pracy.

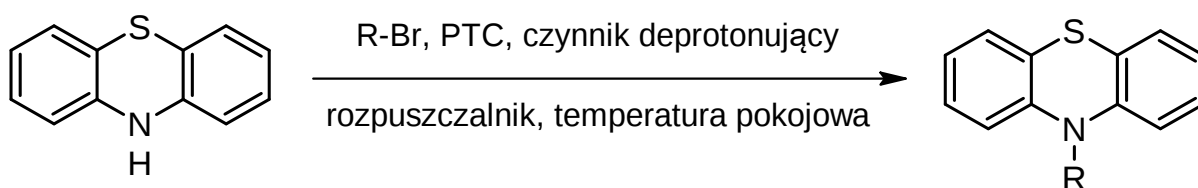
1.2 Funkcjonalizacja pierścienia 10H-fenotiazyny- reakcje alkilowania, formylowania oraz bromowania

Reakcja otrzymywania 10H-fenotiazyny, nazwana reakcją tionowania posłużyła do otrzymania wielu podstawionych pochodnych fenotiazyny. Metody syntezy pochodnych fenotiazyny były przez lata modyfikowane i ulepszone, aczkolwiek opierały się głównie na zamykaniu pierścienia [58]. Obecnie, dzięki nowoczesnym technikom preparatyki organicznej, dostępności odczynników i materiałów możliwa jest funkcjonalizacja pierścienia fenotiazyny na drodze wieloetapowych syntez służących otrzymywaniu pochodnych zaprojektowanych w celu konkretnie określonych zastosowań [6]. Cząsteczka 10H-fenotiazyny (Rys. 5) charakteryzuje się znakomitymi predyspozycjami w kierunku funkcjonalizacji pierścienia, w którym uprzywilejowane do modyfikacji są pozycje N-10, C-3, C-7 [59], aczkolwiek w literaturze pojawiają się także modyfikacje pozycji C-2 oraz C-8 [60], [61].



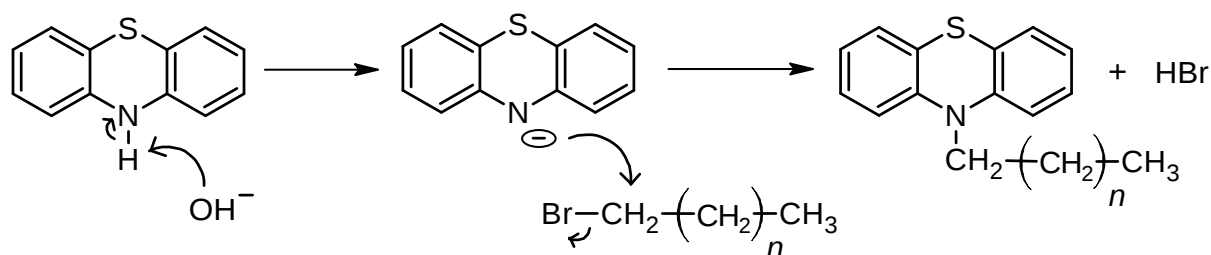
Rys. 5 Struktura cząsteczki 10*H*-fentiazyny wraz z numeracją pozycji w pierścieniu.

Podczas, gdy w pozycji N-10 najczęściej zachodzi podstawienie łańcuchem alkilowym [62]–[64], pozycje C-3 oraz C-7 ulegają reakcjom formylowania i halogenowania (substytucji elektrofilowej), które poprzedzają etap sprzęgania z ugrupowaniami akceptorów lub donorów elektronów, w zależności od pożądanych właściwości produktów finalnych. Karboaldehydowe pochodne fenotiazyny można kolejno poddawać reakcjom kondensacji. W ten sposób, na drodze wieloetapowych syntez uzyskuje się symetryczne lub niesymetryczne pochodne fenotiazyny [63], [65], [66]. Wprawdzie funkcjonalizacja cząsteczki fenotiazyny jest stosunkowo łatwa, niemniej jednak wymaga wielu etapów. W literaturze jako jeden z pierwszych możliwych etapów syntezy pochodnych fenotiazyny, wymieniane jest N-alkilowanie (Rys 6). Ze względu na obecność kwaśnego wodoru przy atomie azotu fenotiazyna jest związkiem, który stosunkowo łatwo ulega tej reakcji przebiegającej z wydajnością rzędu 65–98%. Wprowadzenie łańcucha alkilowego do cząsteczki fenotiazyny znacznie poprawia rozpuszczalność jej pochodnych w wielu komercyjnie dostępnych rozpuszczalnikach, co jest niezwykle ważne w kolejnych krokach syntezy oraz na etapie badań i analiz [67]–[70].



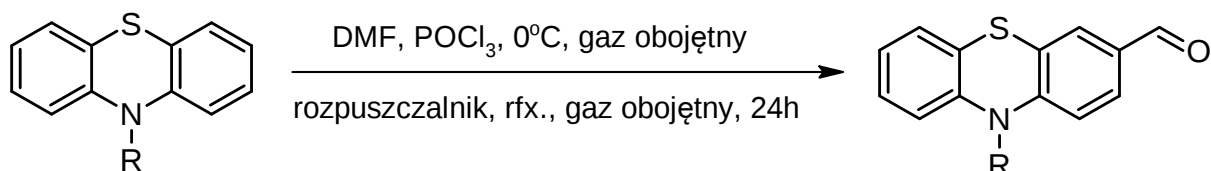
Rys. 6 Ogólny schemat reakcji N-alkilowania 10*H*-fenotiazyny, gdzie: R-Br to odpowiedni bromek alkilowy; PTC- katalizator przeniesienia międzyfazowego [65].

Reakcje te najczęściej przeprowadza się w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego, w łagodnych warunkach temperaturowych (w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej). Stosuje się intensywne mieszanie w celu ułatwienia wędrówki międzyfazowej reagentów. Z uwagi na łatwą dostępność oraz stosunkowo niskie ceny najchętniej stosowanymi katalizatorami przeniesienia międzyfazowego (PTC, ang. phase transfer catalyst) są czwartorzędowe sole amoniowe [71]–[73]. Stosowanym rozpuszczalnikiem jest zwykle dimetylosulfotlenek (DMSO), rzadziej tetrahydrofuran (THF) czy N,N-dimetyloformamid (DMF), a także toluen i aceton. Jako substraty będące czynnikami alkilującymi, wykorzystuje się najczęściej bromki alkilowe, które w zestawieniu z wygenerowanym wcześniej anionem fenotiazynyowym ulega reakcji substytucji nukleofilowej (Rys. 7) [68], [74]–[76]. Rolę czynnika deprotonującego, którego zadaniem jest rozerwanie wiązania N–H, pełni z reguły wodorotlenek sodu lub potasu, wodorek sodu, ale i również alkoholany, głównie tert-butanolan sodu oraz potasu [62]–[64], [77].



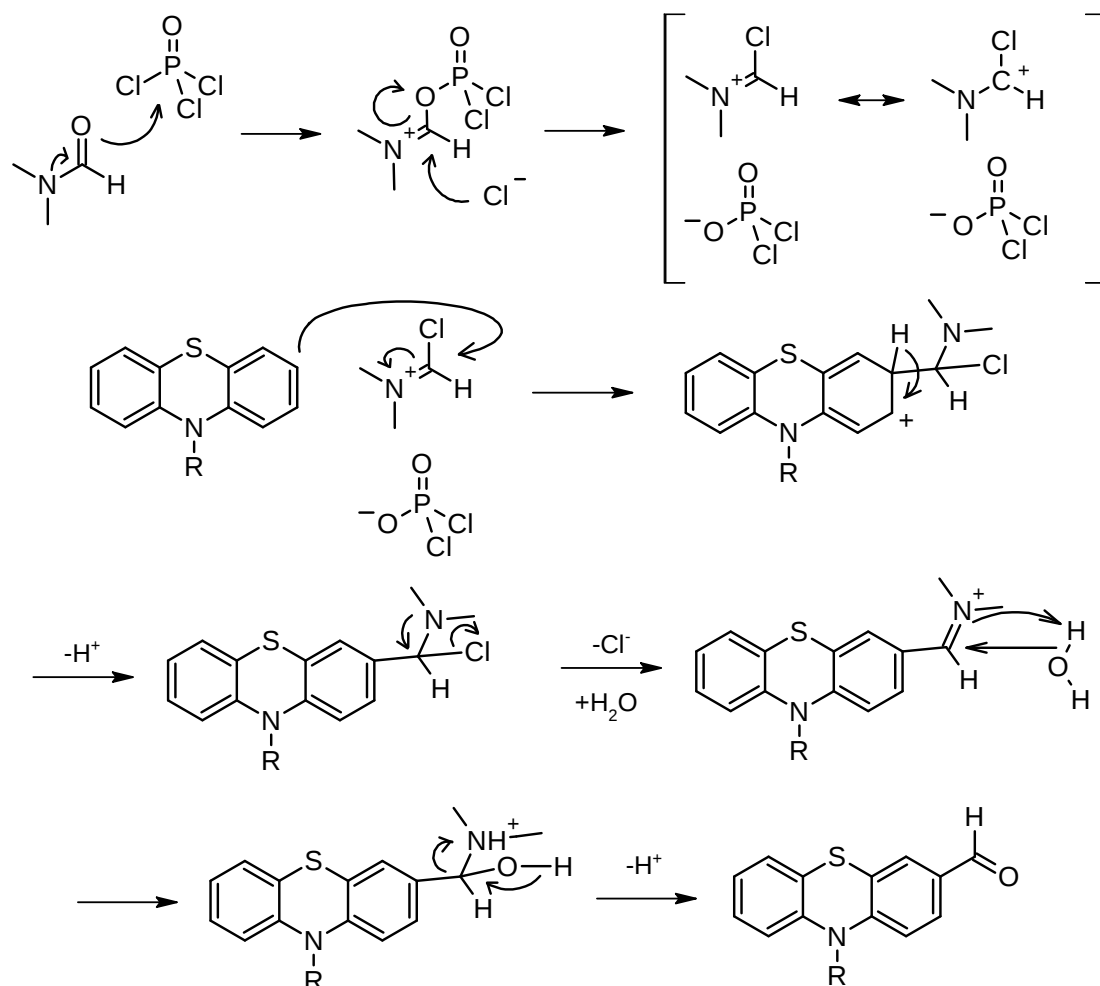
Rys. 7 Mechanizm reakcji N-alkilowania 10H-fenotiazyny [78].

Wprowadzenie grupy aldehydowej do pierścienia fenotiazynyowego w pozycję C-3 następuje najczęściej w wyniku reakcji Vilsmeiera-Haacka (Rys. 8) [65].



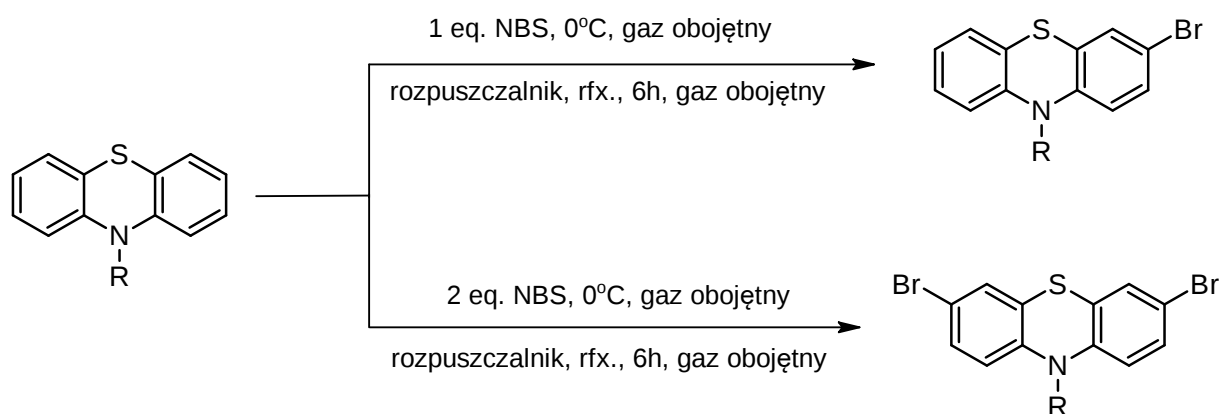
Rys. 8 Ogólny schemat otrzymywania N-alkilo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu, gdzie R- łańcuch alkilowy [65].

W mechanizmie formylowania kluczowym momentem jest wytworzenie soli chloroiminiowej stanowiącej odczynnik Vilsmeiera, która *in situ* generuje się w reakcji N,N- dimetyloformamidu (DMF) z trichlorkiem fosforu (POCl_3). Użycie POCl_3 jest podyktowane łatwością wiązania atomu tlenu grupy karbonylowej obecnej w DMF przez atom fosforu, powodując tym samym wytworzenie wspomnianej soli. Wygenerowany w ten sposób odczynnik reaguje następnie z arenem bogatym w elektrony tworząc przejściowy jon iminiowy, który w ostatnim etapie hydrolizuje do aldehydu (Rys. 9). Wzrost wydajności reakcji następuje w przypadku, gdy dodawanie POCl_3 jest prowadzone w niskiej temperaturze (najczęściej stosując łaźnię lodową o temperaturze 0°C). Znane reakcje formylowania 10-alkilo-10H-fenotiazyny prowadzone są w obecności różnych rozpuszczalników takich jak: chloroform, dichlorometan, 1,2-dichloroetan czy 1,1,2- trichloroetan, jednak nie zaobserwowano istotnego wpływu zastosowanego rozpuszczalnika na wydajność reakcji [65], [79]–[81].

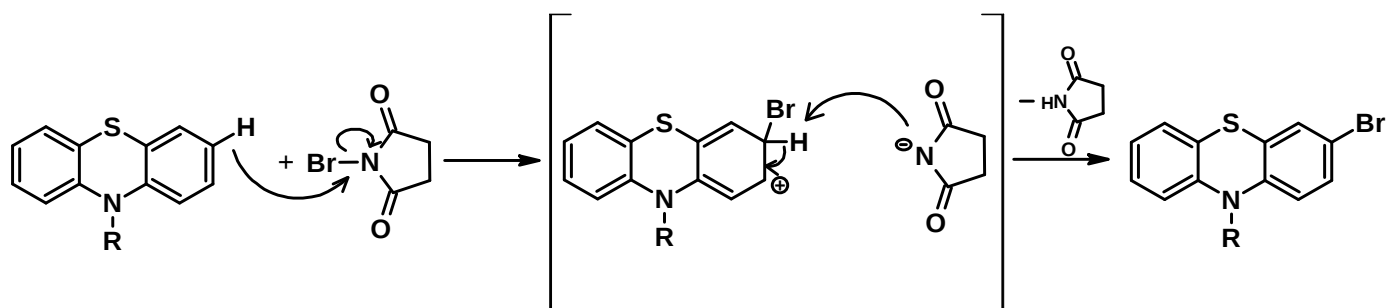


Rys. 9 Mechanizm reakcji Vilsmeiera-Haacka na przykładzie formylowania N-alkilo-10H-fenotiazyny, gdzie R to łańcuch alkilowy [80].

Spośród przedstawianych w literaturze reakcji halogenowania najczęściej spotyka się bromowanie, które zachodzi zgodnie z mechanizmem substytucji elektrofilowej w pozycji C-3 przy użyciu jednego równoważnika czynnika bromującego (Rys. 11) lub w pozycjach C-3 oraz C-7 stosując jego dwukrotny nadmiar [82]. Powszechną metodą jest stosowanie chloroformowego roztworu bromu w środowisku lodowatego kwasu octowego oraz wodorotlenku sodu [83]. Metoda ta posiada jednak wady. W trakcie reakcji wydziela się toksyczny bromowódór, a już sam brom ma niekorzystny wpływ na zdrowie. Z tego powodu, opracowano metodę z zastosowaniem N-bromosukcynoimidu (NBS) jako czynnika bromującego w środowisku dimetyloformamidu lub chloroformu, w temperaturze 0 °C (Rys. 10) [84], [85]. Dodatkową korzyścią tej metody jest ponadto nawet czterokrotnie krótszy czas reakcji [83]–[85].

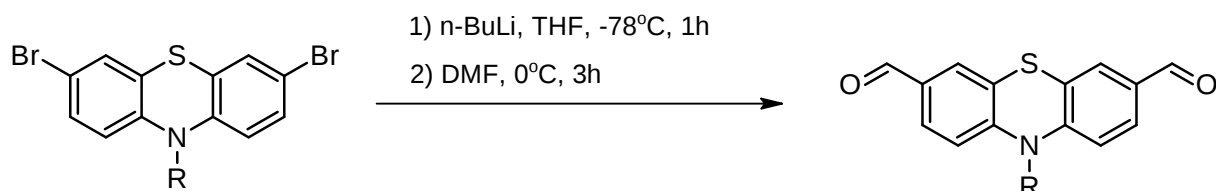


Rys. 10 Ogólny schemat bromowania N-alkilo-10*H*-fenotiazyny z użyciem NBS-u jako czynnika bromującego, gdzie R to łańcuch alkilowy [82].

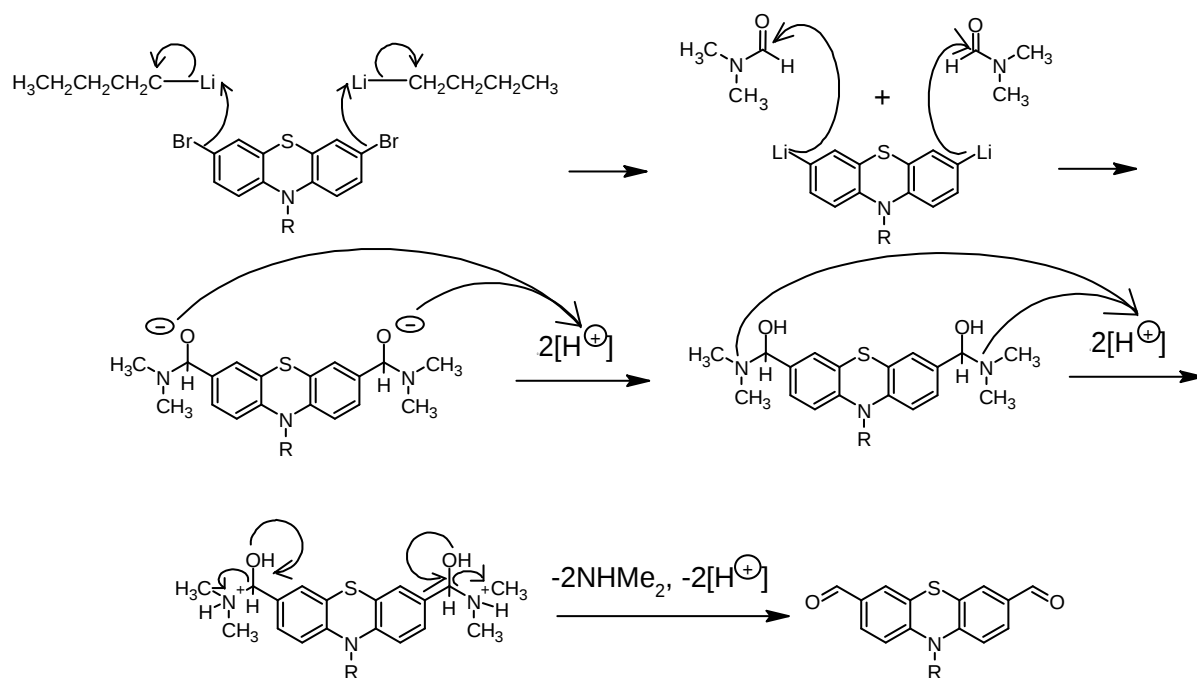


Rys. 11 Mechanizm substytucji elektrofilowej N-alkilo-10*H*-fenotiazyny z użyciem 1 ekwiwalentu czynnika bromującego (NBS), gdzie R to łańcuch alkilowy [82].

Otrzymywanie 10-alkilo-10*H*-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydu jest możliwe w roztworze tetrahydrofuranu (THF), w wyniku wymiany bromowo-litowej 3,7-dibromo-10-alkilo-10*H*-fenotiazyny, stosując roztwór *n*-butylolitu (*n*-BuLi) z następującym po niej sekwencyjnym wychwytywaniem pochodnych dilitowych fenotiazyny za pomocą *N,N*-dimetyloformamidu (Rys. 12, 13) [86]–[88].



Rys. 12 Schemat otrzymywania 10-alkilo-10*H*-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydu, gdzie R-łańcuch alkilowy [89].



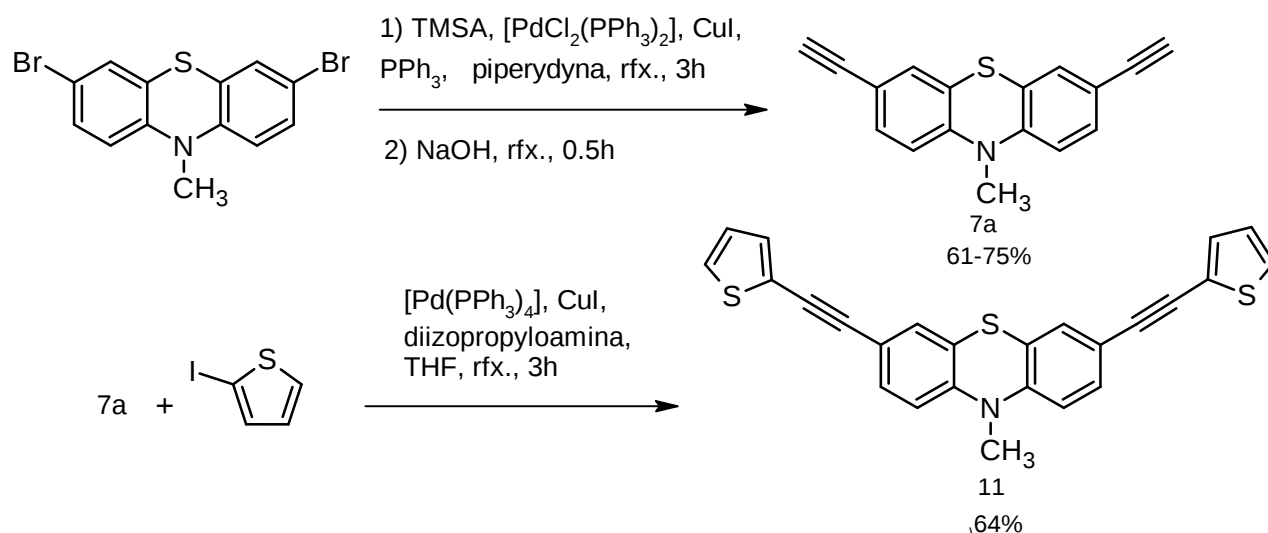
Rys. 13 Mechanizm formylowania 3,7-dibromo-10-alkilo-10*H*-fenotiazyny z użyciem *n*-BuLi, gdzie R to łańcuch alkilowy [90].

1.3 Symetrycznie i niesymetryczne pochodne 10*H*-fenotiazyny typu „push-pull”

Mając do dyspozycji struktury wyjściowe uzyskane na drodze omówionych wyżej reakcji alkirowania, bromowania i formylowania można przejść do kolejnych przekształceń stanowiących głównie różne warianty reakcji sprzęgania [91]. Tworzenie wiązania węgiel-węgiel należy do jednego z najważniejszych zadań w syntezie organicznej. W ciągu ostatnich pięćdziesięciu lat reakcje sprzęgania z zastosowaniem katalizatorów zawierających metale przejściowe zrewolucjonizowały syntezę organiczną ale też uległy licznym modyfikacjom. Ich znaczenie zostało uhonorowane w 2010 roku Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii. Spośród reakcji sprzęgania, dla potencjalnych zastosowań projektowanych cząsteczek w organicznej elektronice, obok reakcji sprzęgania Negishiego, Suzukiego-Miyaura, Stille’a, duże znaczenie ma także sprzęganie Sonogashiry [92]. Nazwa pochodzi od nazwiska odkrywcy reakcji, a przebiega ona między terminalnymi alkinami a halogenkami aryłowymi lub winylowymi w środowisku zasadowym. Układ katalityczny stanowi kompleks fosfino-palladowy oraz sól miedziowa (jako ko-katalizator) [93]. Jak dowiedziono obecność mostków acetylenowych w związkach typu D-A wpływa pozytywnie na ich właściwości optyczne oraz przewodzące, stąd rosnąca popularność metody i pojawiające się nowe modyfikacje poprawiające jej efektywność. Dodatkowo mostki acetylenowe są wprowadzane do struktury w celu zahamowania rotacji cząsteczki. Położenie podstawników w układach typu D-A w jednej płaszczyźnie prowadzi do efektywniejszego przepływu ładunku, wpływając pozytywnie na właściwości fotofizyczne, w tym również na kwantową wydajność fluorescencji [70], [92], [94].

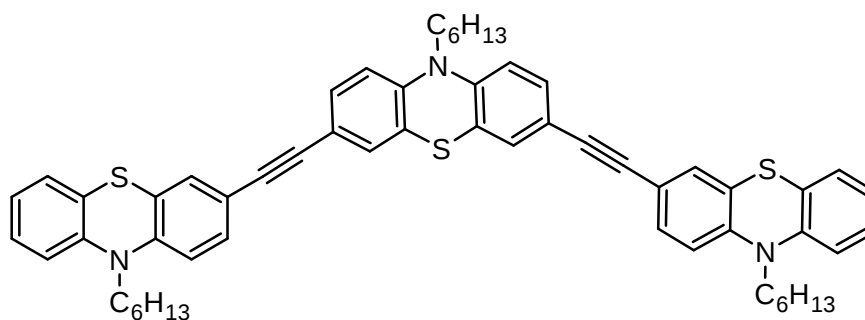
1.3.1 Symetryczne, etynyłowe pochodne 10-alkilo-10*H*-fenotiazyny

Dotychczasowy stan wiedzy na temat otrzymywania i właściwości symetrycznych, etynyłowych pochodnych 10-alkilo-10*H*-fenotiazyny jest stosunkowo niewielki. Pierwsza praca prezentująca związki tego typu została opublikowana w 2000 roku. Kramer i współpracownicy przedstawili pochodną z terminalnymi podstawnikami tiofenylowymi, połączonymi mostkami acetylenowymi z centralnym donorowym pierścieniem N-alkilo-fenotiazynyłowym. Cząsteczka została otrzymana na drodze wieloetapowej syntezy. Finałnym etapem było sprzęganie 2-jodotiofenu z symetryczną 3,7-bisetynylo-10-metylo-10*H*-fenotiazyną, po uprzednim usunięciu grup trimetylosililowych w środowisku alkalicznym (Rys. 14).



Rys. 14 Schemat otrzymywania 3,7-bis(tiofen-2-yl)etynylo-N-metylofenotiazyny [91].

Spektroskopia UV-Vis opisaną 3,7-bis(tiofen-2-yl)etynylo-N-metylofenotiazynę o budowie typu D- π -D- π -D w roztworze chloroformowym wykazała szerokie pasmo absorpcji z dwoma maksimami przy 302 oraz 375 nm z wysokimi molowymi współczynnikami absorpcji (ϵ) odpowiednio 50800 oraz 21300. Pochodna o architekturze D- π -D- π -D charakteryzuje się emisją światła niebieskiego z maksimum emisji przy 479 nm ze znaczącym przesunięciem Stokesa wynoszącym 6100 cm^{-1} przy równocześnie niewielkiej wartości wydajności kwantowej fluorescencji równej 20% [91]. W 2003 roku Ci sami autorzy opublikowali pracę, w której opisano syntezę oraz właściwości fizykochemiczne 3,7-bis(10-heksylo-10H-fenotiazyn-3-yl)etynylo-10-heksylo-10H-fenotiazyny (Rys. 15). Powyższy związek posiadający również budowę typu D- π -D- π -D otrzymano w taki sam sposób jak uprzednio opisany związek 3,7-bis(tiofen-2-yl)etynylo-N-metylofenotiazyny. Finalną pochodną uzyskano z wydajnością 82% w postaci pomarańczowego oleju. Właściwości absorpcyjne oraz fluorescencyjne (Tab. 1) wskazują na potencjalne zastosowanie układu D- π -D- π -D jako warstwy aktywnej w urządzeniach organicznej elektroniki [95].

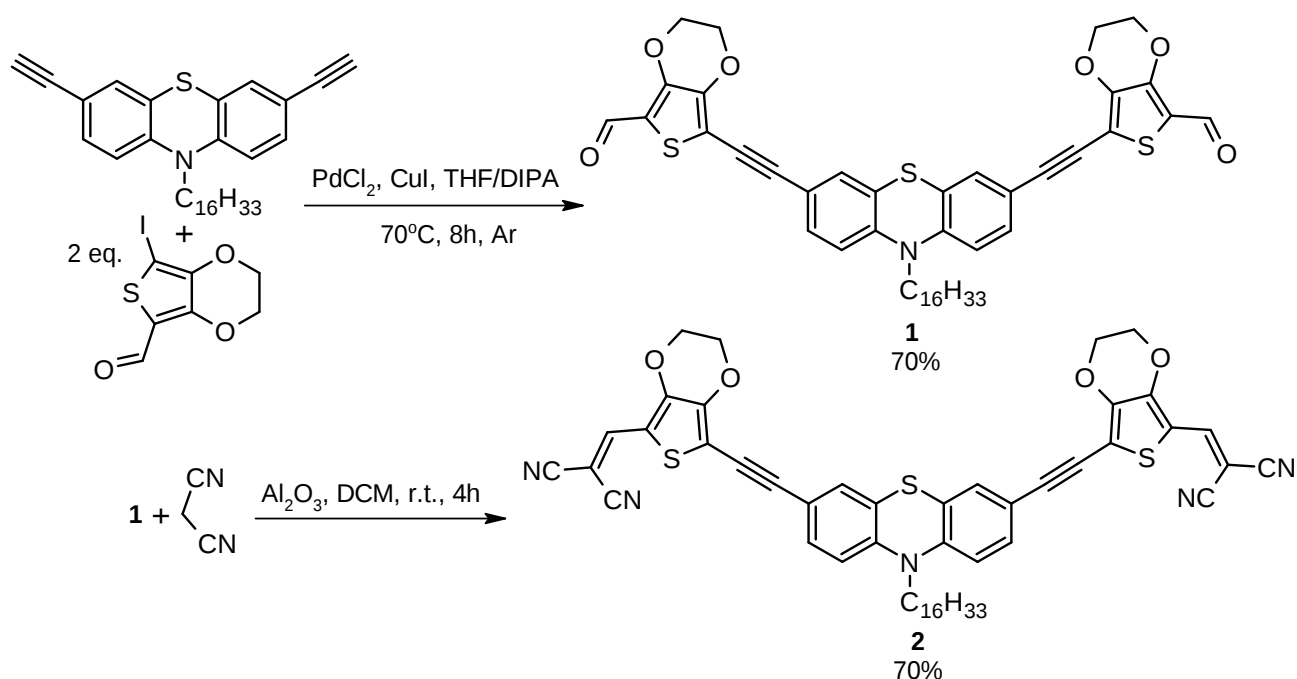


Rys. 15 Struktura 3,7-bis(10-heksylo-10*H*-fenothiazyn-3-yloetynylo)-10-heksylo-10*H*-fenothiazyny [95].

Tab. 1 Właściwości absorpcyjne i fluorescencyjne 3,7-bis(10-heksylo-10*H*-fenothiazyn-3-yloetynylo)-10-heksylo-10*H*-fenothiazyny w roztworze dichlorometanu ($c=10^{-5}$ mol*L⁻¹) [95].

Maksimum absorpcji $\lambda_{\max}$ [nm]	238, 276, 296, 388
Molowy współczynnik absorpcji ε	48400, 67500, 79200, 41900
Maksimum emisji λ_{em} [nm]	481
Przesunięcie Stokesa [cm ⁻¹]	5000
Wydajność kwantowa fluorescencji Φ [%]	43

W 2015 roku zainteresowanie naukowców wzbudziły układy A- π -D- π -A. Zsyntezowane zostały dwa fluorofory oparte na strukturze fenotiazyny w roli donora elektronów oraz etylenodioksytyofenu (EDOT) jako fragmentów akceptorowych. Pochodną diformylową (1) w postaci czerwonego ciała stałego otrzymano na drodze klasycznego sprzęgania Sonogashiry dialkinu fenotiazyny z jodo aldehydem EDOT. Następnie, w wyniku prostej kondensacji uzyskanego dialdehydu z malononitrylem w obecności Al₂O₃ uzyskano pochodną podstawioną grupami dicyjanowinyłowymi w postaci czarnego ciała stałego (Rys. 16).

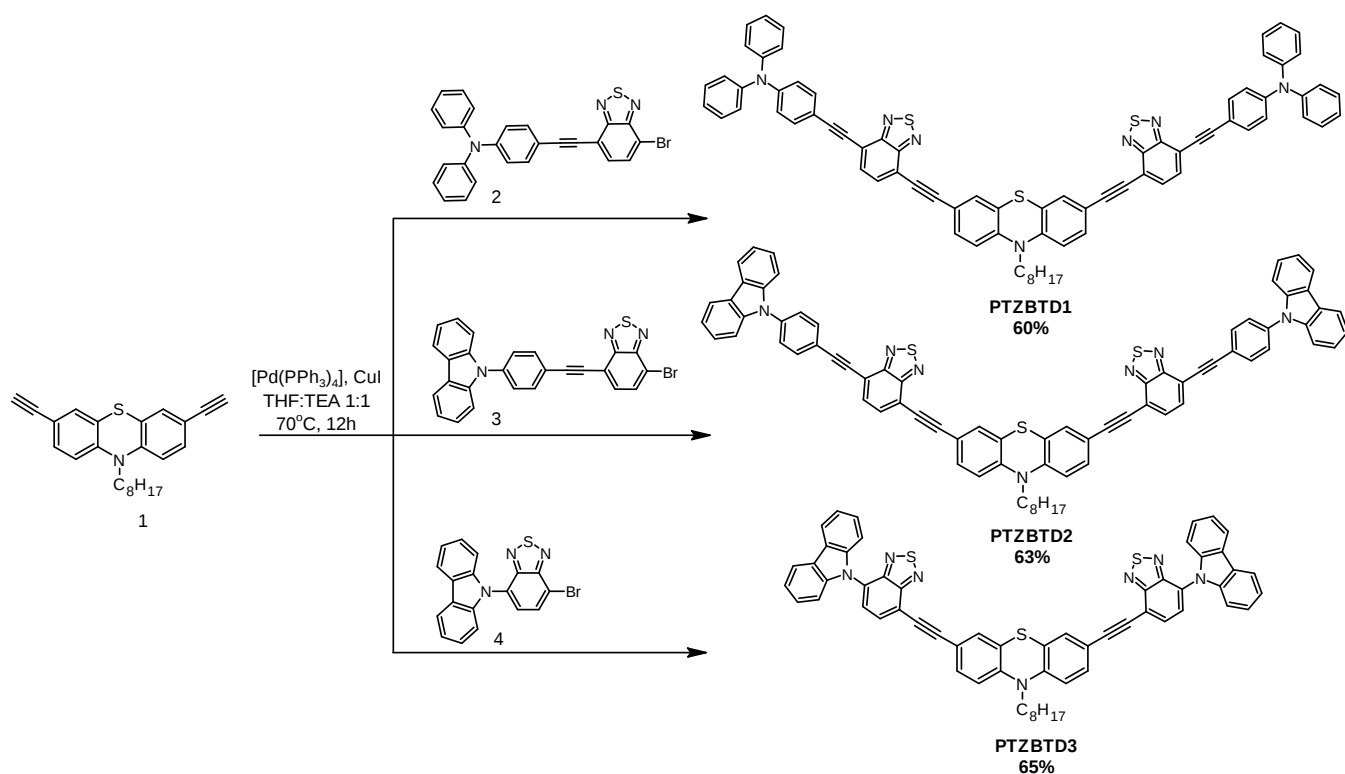


Rys. 16 Schemat otrzymywania układów A- π -D- π -A z grupami formylowymi (1) oraz dicyjanowinyłowymi (2) [96].

Widma absorpcyjne (mierzone w toluenie) pochodnych dialdehydu (1) oraz dimalononitrylu (2) wykazały po dwa maksima absorpcji, odpowiednio przy 335 i 420 nm oraz 405 i 494 nm. Pierwsze maksimum absorpcji jest związane z przejściem elektronowym $\pi \rightarrow \pi^*$, natomiast drugie z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku. Maksimum emisji dla związku z grupami formylowymi wynosiło 534 nm, podczas gdy dla pochodnej z grupami dicyjanowinyłowymi 629 nm. Widma absorpcji i emisji dimalononitrylu przesunięte bathochromowo są wynikiem silniejszych właściwości elektronoakceptorowych grup dicyjanowinyłowych. Badanie obu związków zostało również przeprowadzone w ciele stałym, gdzie zaobserwowano podobnie jak w roztworze podwójne maksima absorpcji. Maksimum emisji dla związku **1** zostało zarejestrowane przy 600 nm, natomiast dla związku **2** zaobserwowano je przy 739 nm. Analiza termogravimetryczna (TGA) otrzymanych pochodnych wykazała ich wysoką stabilność termiczną z 5% ubytkiem masy w temperaturze 383 oraz 394 $^\circ\text{C}$ odpowiednio dla pochodnej dialdehydu (1) oraz dimalononitrylu (2). Ze względu na właściwości fluorescencyjne oraz wysoką stabilność termiczną obie pochodne posiadają potencjał aplikacyjny do zastosowań w organicznej elektronice, szczególnie jako warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED). Badanie dostarczyło także wiedzy na temat wpływu przekształcenia grup formylowych

w dicyjanowinyłowe o silniejszym charakterze elektronodonorowym, na właściwości fizykochemiczne związków [96].

W 2020 roku Rout i współpracownicy przedstawili trzy symetryczne, rozbudowane związki typu „push-pull” o konfiguracjach D- π -A- π -D'- π -A- π -D i D-A- π -D'- π -A-D. Centralną jednostkę stanowił pierścienie fenotiazynyłowy (D') połączony mostkiem acetylenowym z jednostkami akceptorowymi benzotiadiazolu (A) oraz różnymi terminalnymi jednostkami donorowymi (D). Otrzymano je w wyniku wieloetapowej syntezy, której finalnym krokiem było sprzęganie Sonogashiry według schematu przedstawionego na rysunku 17.

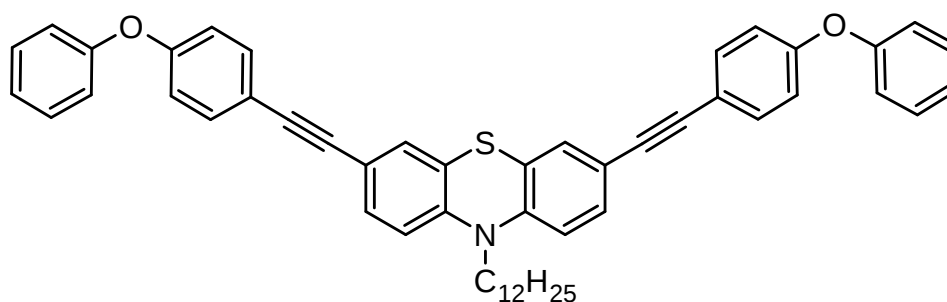


Rys. 17 Schemat otrzymywania chromoforów PTZBTD1-PTZBTD3 [97].

Wszystkie otrzymane pochodne wykazały po dwa odrębne procesy wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT). Pierwszy ICT przypisano przeniesieniu ładunku z terminalnych donorów w kierunku akceptorów, natomiast drugi proces ICT przesunięciu elektronów z centralnego pierścienia fenotiazynyłowego w kierunku ugrupowań akceptorowych. Konsekwencją dwóch niezależnych procesów ICT była zaobserwowana podwójna emisja cząsteczek PTZBTD1-PTZBTD3. Związki wykazały absorpcję dwufotonową, która była wzmacniana wraz ze zwiększeniem charakteru elektronodonorowego terminalnych podstawników oraz π -sprzężenia układu. Uzyskane właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne opisywanych pochodnych czynią je atrakcyjnymi materiałami

organicznymi do zastosowań w urządzeniach opartych na konwersji energii świetlnej w elektryczną [97].

X. Jia i współpracownicy przedstawili z kolei układy typu A- π -D- π -A z fragmentami benzotiofenyłowymi w roli jednostek akceptorowych, natomiast funkcję donora elektronów pełniły motywy karbazolowy, tryfenyloaminowy lub fenotiazynyłowy (Rys. 18). Nieplanarna konformacja związku zawierającego fragment fenotiazynyłowy wpłynęła korzystnie na wewnątrzcząsteczkowy przepływ ładunku, fotostabilność. Związek P-DBP wykazywał pozytywny solwatochromizm, którego widma emisyjne wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika były przesunięte bathochromowo. Pochodna P-DBP wykazała również maksimum emisji przesunięte w kierunku fal dłuższych oraz największą wartość przesunięcia Stokesa w porównaniu do pozostałych badanych związków [98].

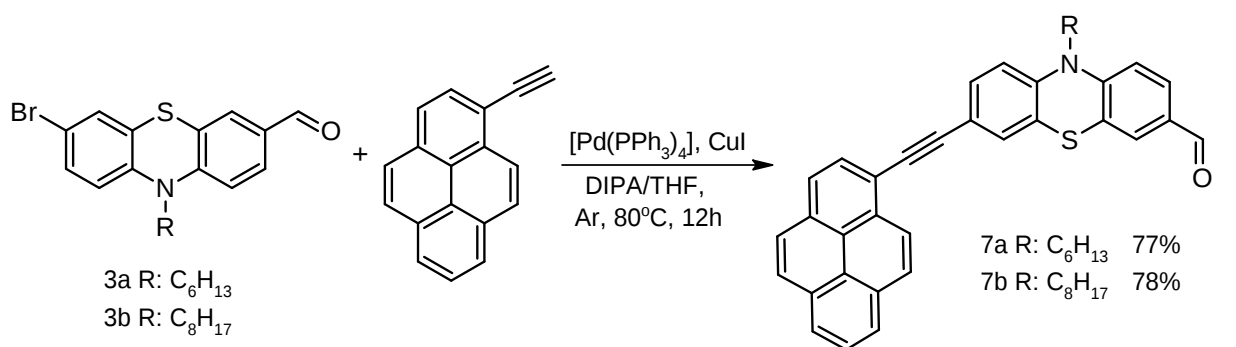


Rys. 18 Struktura 3,7-bis((*p*-benzoylofenylo)etynylo)-10-dodecylo-10*H*-fenotiazyny (P-DBP) [98].

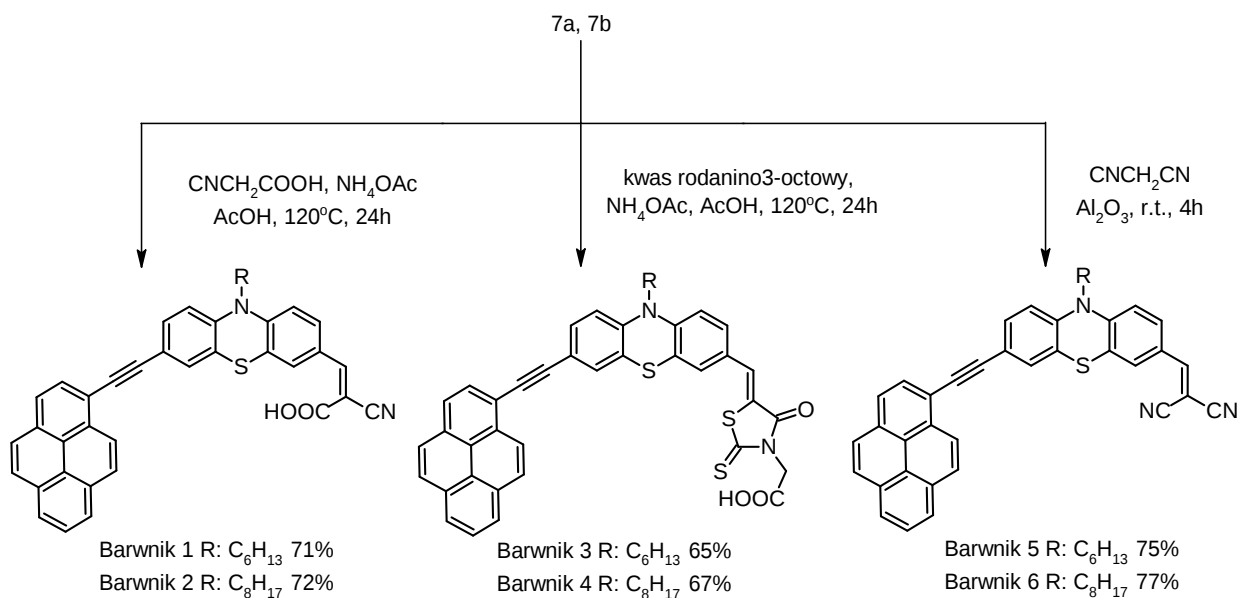
1.3.2 Niesymetryczne etynyłowe pochodne 10-alkilo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu. Przekształcenia grupy formylowej

Niesymetrycznie sfunkcjonalizowane pochodne 10-alkilo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu zaczęto eksplorować na początku naszego stulecia, głównie pod kątem metod otrzymywania [91], [95]. Nieco później, pod wpływem rozwijającego się przemysłu organicznej elektroniki podjęto badania nad wpływem struktury barwników organicznych na ich właściwości fizykochemiczne, tak aby wykazywały potencjalne zastosowanie jako warstwy aktywne w urządzeniach optoelektronicznych. Zaletą karboaldehydowych pochodnych PTZ jest łatwość przekształcania grupy formylowej.

Nagarajan wraz ze współpracownikami zaprojektowali, zsyntezowali i przebadali sześć nowych barwników opartych na cząsteczce fenotiazyny sprzężonej z cząsteczką etylopirenu. Najpierw otrzymano karboaldehydowe etynylowe pochodne 7a oraz 7b, różniące się długością łańcucha alkilowego w pozycji N-10 fenotiazyny, poprzez sprzęganie Sonogashiry przedstawione na schemacie (Rys. 19). Uzyskane z wysokimi wydajnościami związki 7a oraz 7b poddano kondensacji z odpowiednimi substratami: kwasem cyjanooctowym, kwasem rodanino-3-octowym oraz malononitrylem (Rys. 20).



Rys. 19 Otrzymywanie pochodnych 7a oraz 7b z grupami formylowymi, różniących się długością łańcucha alkilowego R [99].

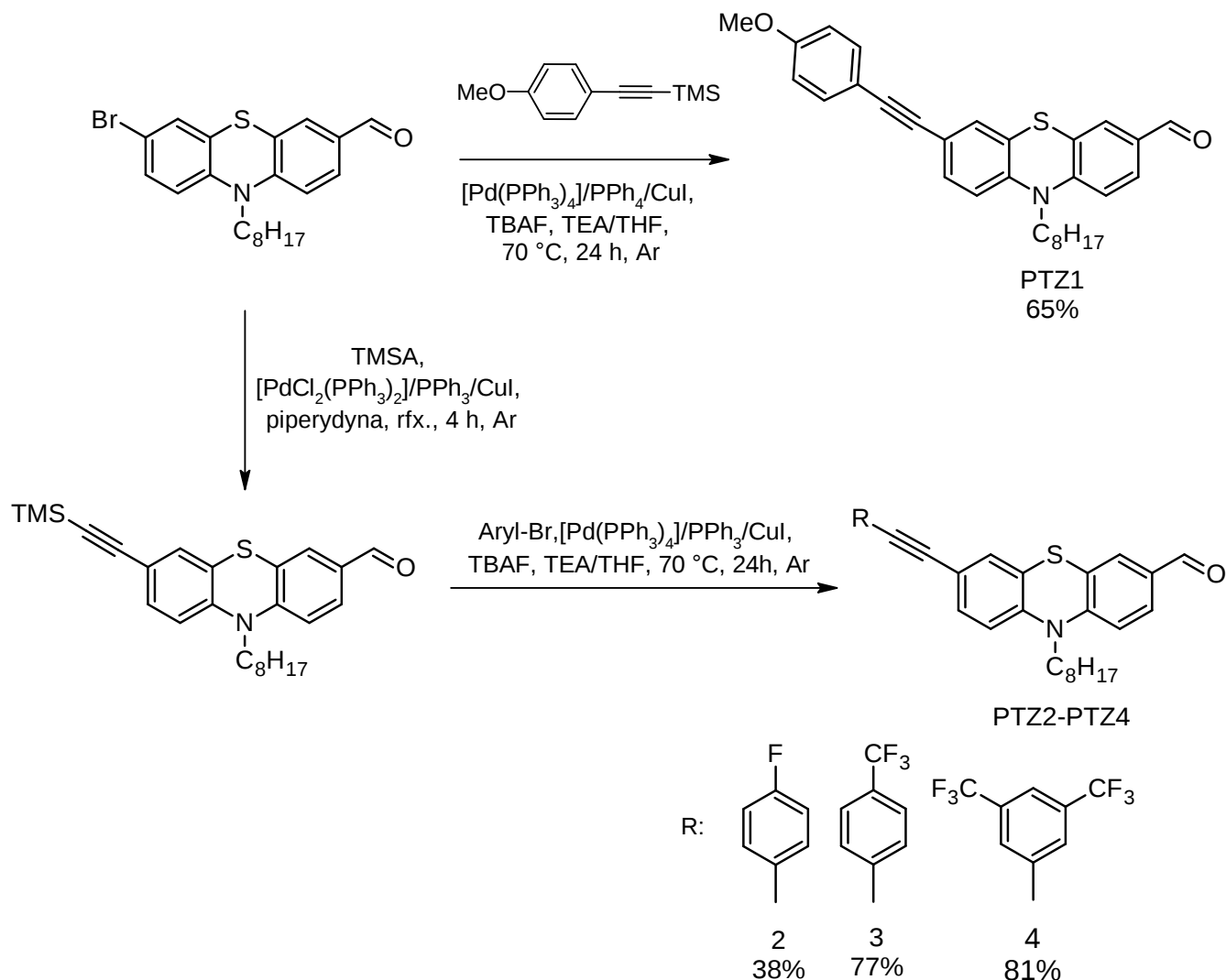


Rys. 20 Otrzymywanie barwników 1-6, z różnymi grupami elektronoakceptorowymi [99].

Widma absorpcyjne wszystkich barwników zarejestrowanych w acetonitrylu wykazały dwa szerokie pasma absorpcji w zakresie od 320 do 600 nm. Pasma przy krótszych długościach fali (320-400 nm) są przypisane przejściom elektronowym $\pi-\pi^*$, natomiast pasma przy dłuższych falach (420 do 600 nm) odpowiadają ICT od części donorowej do akceptorowej cząsteczki. Molowe współczynniki absorpcji przedstawionych barwników organicznych okazały się znacznie większe niż wartość tego parametru dla barwnika referencyjnego na bazie rutenu. Zmierzono również widma absorpcyjne barwników 1-6 na warstwie TiO_2 , co jest kluczowe dla potencjalnego zastosowania w urządzeniach DSSC. Dla pochodnych 1 i 2 z grupami cyjanooctowymi oraz 3 i 4 z grupami rodanino-3-octowymi zaobserwowano poszerzenie pasm oraz przesunięcie maksimów absorpcji w kierunku fal o mniejszej energii. Należy zauważyć, że takie zjawisko jest korzystne dla zwiększenia wydajności fotowoltaicznej. Jest to rezultat silniejszego charakteru akceptorowego i silniejszej adhezji do powierzchni tlenku metalu grup kotwiczących w związkach 1-4. Odwrotną tendencję wykazały związki 5 oraz 6 z grupą dicyjanowinyłową. Rezultaty badań aplikacyjnych wykazały, że barwnik 2 z akceptorową grupą cyjanooctową oraz łańcuchem oktylowym posiada najlepsze predyspozycje do zastosowań komercyjnych. [99].

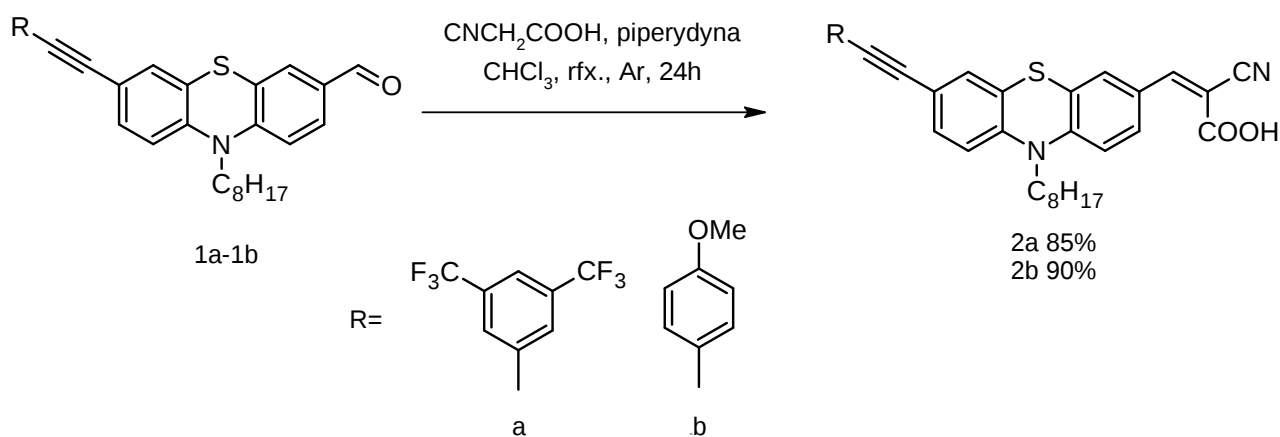
A. Słodek wraz ze współpracownikami opisała serię aldehydów N-oktylofenotiazynyłowych (PTZ1-PTZ4) z terminalnymi podstawnikami: *p*-metoksyfenyłowym, *p*-fluorofenyłowym, *p*-trifluorometylofenyłowym i 2,5-bis(trifluorometylo)fenyłowym stanowiących układ A/D- π -D-A. Pochodne zostały uzyskane poprzez wieloetapową syntezę. Otrzymano 7-bromo-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehyd, który w finalnym etapie poddano reakcji sprzęgania Sonogashiry z odpowiednimi bromkami aryłowymi otrzymując pochodne PTZ1-PTZ4 z wydajnościami w zakresie od 38 do 81% (Rys 21). Zbadano wpływ charakteru elektronowego podstawników terminalnych na właściwości optyczne oraz termiczne pochodnych fenotiazyny. Związki PTZ1-PTZ4 wykazały wysoką stabilność termiczną, które degradowały termicznie, wykazując 5% i 10% ubytki masy w zakresie od 238 do 318 °C. Pochodna fenotiazyny zawierająca podstawnik *p*-metoksyfenyłowym o charakterze elektronodonorowym wykazała najwyższą stabilność termiczną wśród badanych związków PTZ1-PTZ4. Widma UV-Vis zarejestrowane w chloroformie mieszczą się w szerokim zakresie od 250 do 500 nm z dwoma maksimami absorpcji. Pasma z maksimum przy około 290 nm zostało przypisane przejściu elektronowemu $\pi-\pi^*$, natomiast pasmo w zakresie 350-500 nm z maksimum przy około 400 nm związane jest z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku. Związki wykazały interesujące

właściwości fluorescencyjne z maksimami emisji w zakresie od 529 do 542 nm, wydajnością kwantową fluorescencji 40-63%, oraz czasami zaniku fluorescencji w przedziale od 5.65 do 7.03 ns. Wprowadzenie grup akceptorowych zawierających atomy fluoru do cząsteczki fenotiazyny poskutkowało przesunięciem batochromowym pasm absorpcji oraz emisji. Związki PTZ1-PTZ4 wykazały także pozytywny solwatochromizm. Podsumowując otrzymane rezultaty, omawiane aldehydy oparte na donorowym pierścieniu fenotiazynyliowym posiadają potencjał aplikacyjny w optoelektronice oraz bioobrazowaniu.[65].



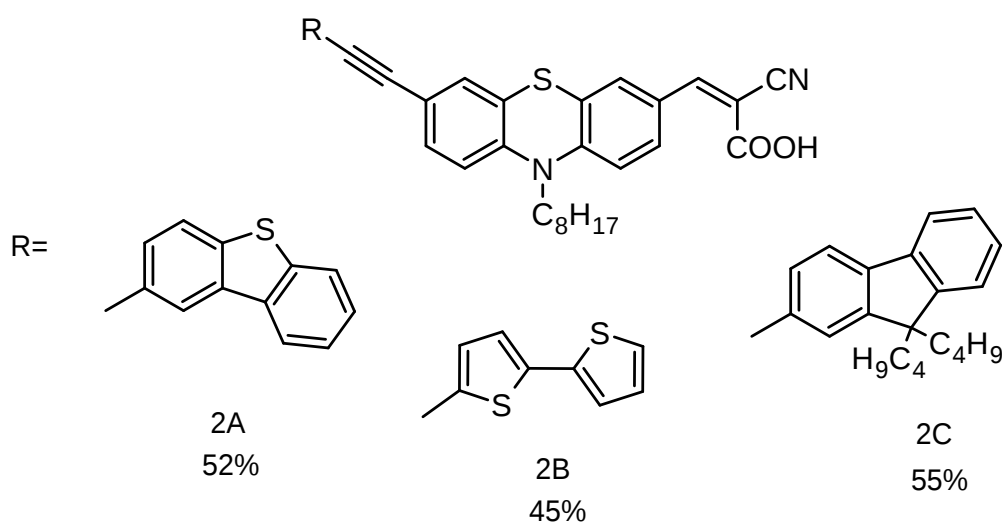
Rys. 21 Schemat otrzymywania pochodnych fenotiazyny PTZ1-PTZ4, różniących się charakterem elektronowym terminalnego podstawnika [65]

W kolejnej pracy zostały zbadane oraz opisane kwasy: kwas 2-cyjano-3-(7-(2-(4-trifluorometylofenylo)etynylo)-10-oktylo-10*H*-fenotiazyn-3-ylo)akrylowy (2a) oraz kwas 2-cyjano-3-(7-(2-(4-metoksyfenylo)etynylo)-10-oktylo-10*H*-fenotiazyn-3-ylo)akrylowy (2b) stanowiące układ D/A- π -D- π -A, które otrzymano w wyniku szeroko stosowanej kondensacji Knoevenagla odpowiednich aldehydów (1a, 1b) z kwasem cyjanooctowym z wydajnościami rzędu 85-90% (Rys. 22). W zsyntezowanych układach pierścień fenotiazyny stanowił jednostkę donorową i został połączony mostkiem acetylenowym z cząsteczką 3,5-bis(trifluorometylo)fenylo (A) (2a) oraz *p*-metoksyfenylo (D) (2b) w pozycji C-7 oraz grupą kotwiczącą kwasu cyjanooctowego stanowiącego równocześnie akceptor elektronów (A). Został zbadany wpływ podstawników o odmiennym charakterze elektronowym na właściwości termiczne, fotofizyczne oraz fotowoltaiczne cząsteczek. Wykazano, że dodatkowa grupa D lub A nie ma wpływu na profil widma absorpcji. Związek 2b o budowie D- π -D- π -A wykazał lepsze parametry fotowoltaiczne niż 2a o budowie A- π -D- π -A, jednak nie różniły się one znacząco. Urządzenia DSSC zawierające badane barwniki wykazały wyższą sprawność ogniwa fotowoltaicznego (z ang. PCE, power conversion efficiency) 5,03% (2a) oraz 6,21% (2b) w porównaniu z urządzeniem wzorcowym zawierającej kompleks rutenu N19 (3,56%). Uzyskane wyniki wskazały na potencjalne zastosowanie związków 2a oraz 2b jako jednostek fotouczulających w urządzeniach DSSC [100].



Rys. 22 Schemat syntezy oraz struktury pochodnych 2a oraz 2b o układzie A/D- π -D- π -A [100].

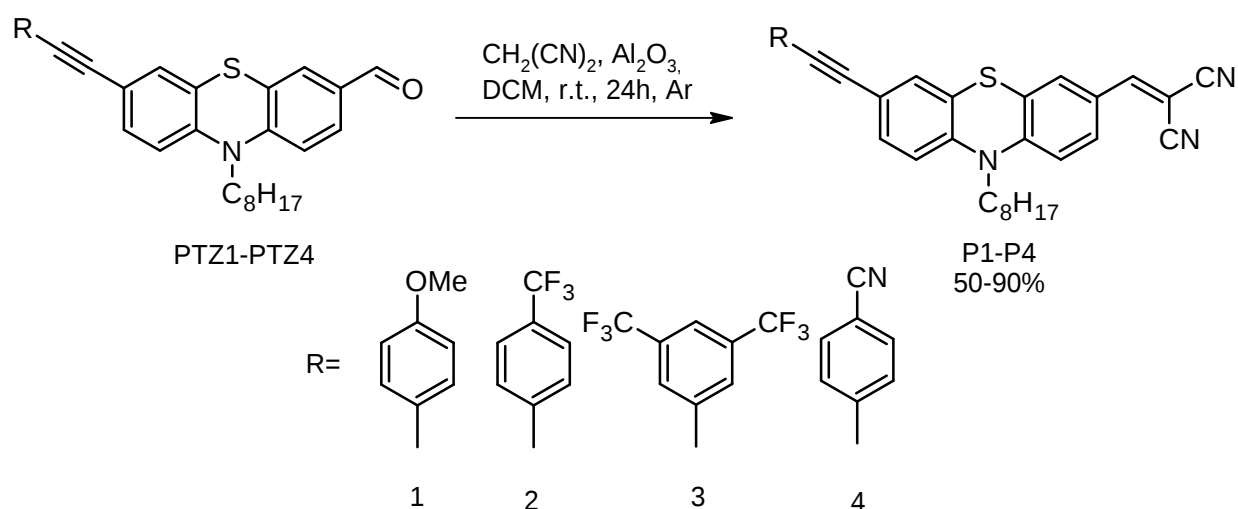
Ponieważ obecność jednostki dodatkowego donora wpłynęła korzystnie na właściwości fotowoltaiczne pochodnych w porównaniu z analogicznymi układami D- π -A i/ lub A- π -D- π -A, zaczęto szerzej badać układy D- π -PTZ- π -A. Rok później przedstawiono trzy nowe pochodne fenotiazyny (2A-2C) z terminalnymi podstawnikami donorowymi: dibenzotiofenylowym, 2,2'-bitienylowym oraz 9,9'-dibutyłfluorenylowym, które połączono z centralnym pierścieniem fenotiazyny za pomocą mostka acetylenowego w pozycji C7. W pozycji C3 przyłączono elektronoakceptorową grupę cyjanoakrylową, której zadaniem jest także adsorpcja barwnika na TiO₂ (Rys 23). Pochodne 2A-2C zostały zsyntezowane w kilku etapach, ostatni stanowiła kondensacja Knoevenagla między odpowiednimi aldehydami a kwasem cyjanooctowym w obecności piperydyny z wydajnościami 45-55%.



Rys. 23 Pochodne fenotiazyny o układzie D- π -D- π -A z podstawnikami dibenzotiofenylowym (2A), 2,2'-bitienylowym (2B) i 9,9'-dibutyłfluorenylowym (2C) oraz elektronoakceptorową grupą cyjanooctową [101].

W porównaniu do urządzenia zbudowanego na bazie barwnika referencyjnego, urządzenia z pochodnymi 2A-2C jako warstwami aktywnymi wykazały znacznie lepsze parametry fotowoltaiczne. Związek zawierający podstawnik dibenzotiofenylowy (2A) wykazał najwyższą sprawność ogniwa fotowoltaicznego na poziomie 6,22%. Przedstawione w niniejszej publikacji pochodne 2A-2C posiadały potencjał aplikacyjny w urządzeniach DSSCs [101].

Bazując na poprzednich badaniach, Słodek i współpracownicy utrzymali oraz zbadali serię malononitrylowych pochodnych fenotiazyny (P1-P4) z terminalnymi podstawnikami różniącymi się charakterem elektronowym: donorową grupą *p*-metoksyfenylową oraz akceptorowymi grupami *p*-trifluorometylofenylową, 3,5-bis(trifluorometylo)fenylową i *p*-cyjanofenylową. W celu otrzymania związków przeprowadzono kondensację Knoevenagla uprzednio zsyntezowanych i scharakteryzowanych aldehydów PTZ z malononitrylem w dichlorometanie w obecności Al_2O_3 z wydajnościami 50- 90% (Rys. 24).

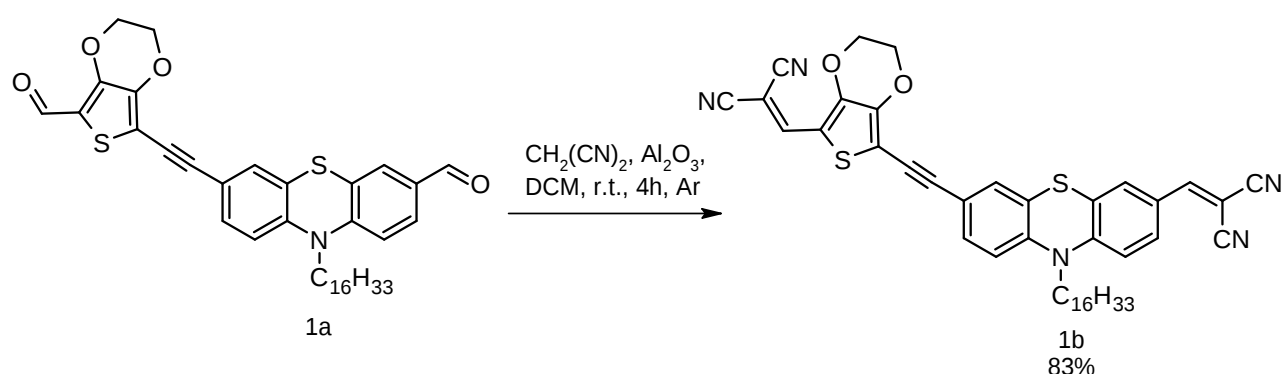


Rys. 24 Schemat otrzymywania malononitrylowych pochodnych fenotiazyny P1-P4 [102].

Związki P1-P4 wykazały stabilność termiczną z temperaturami 5% ubytku masy w zakresie 308-316 °C. Pochodne P1-P4 posiadały dwa szerokie pasma absorpcji zarejestrowane w roztworze chloroformowym. Pierwsze, odpowiadające przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ z co najmniej dwoma maksimami w zakresie 271-355 nm oraz odpowiadające ICT z jednym maksimum absorpcji w zakresie 481-490 nm. Natomiast maksima emisji związków P1-P4 odpowiadały kolejno 632, 628, 622, 596 nm. Obecność w cząsteczce P4 akceptorowej grupy *p*-cyjanofenylowej spowodowała hipsochromowe przesunięcie maksimum emisji w porównaniu do widma związku P1 z donorową grupą *p*-metoksyfenylową o około 35 nm. Wydajności kwantowe fluorescencji prezentowanych malononitryli w roztworze chloroformowym wyniosły 31-50%, z czego najwyższą wartość wykazał związek P4. Zastąpienie grupy formylowej grupą dicyjanowinyloową poskutkowało batochromowym

przesunięciem pasm absorpcji oraz emisji, w stosunku do wyjściowych substratów. Fluorescencja zmierzona w cieple stałym również wykazała przesunięcie w kierunku dłuższych fal o około 50 nm. Przeprowadzono wstępne badania aplikacyjne związków P1-P4 jako warstw emisyjnych w diodach OLEDs. Związek P4 z podstawnikiem *p*-cyjanofenyłowym wykazał najlepszą elektroluminescencję spośród pozostałych, tym samym jest najlepszym kandydatem do dalszych badań aplikacyjnych [102].

W pracy pt. „*Phenothiazine Based Donor-Acceptor Compounds with Solid State Emission in the Yellow to NIR Region and Their Highly Selective and Sensitive Detection of Cyanide Ion in ppb Level*” autorzy przedstawili nowe donorowo-akceptorowe, etynylowe fluorofory na bazie fenotiazyny oraz etylenodioksytiofenu. Synteza dialdehydu 1a objęła kilka etapów takich jak alkilowanie, formylowanie, bromowanie oraz sprzęganie Sonogashiry donorowego pierścienia fenotiazynyłowego z akceptorową jednostką etylenodioksytiofenu (EDOT). Pochodna dimalononitrylowa 1b została otrzymana poprzez kondensację Knoevenagla dialdehydu 1a z malononitrylem w obecności tlenku glinu (Rys. 25).



Rys. 25 Schemat syntezy dimalononitrylowej pochodnej 1b [103].

Związki wykazały stabilność termiczną z 5% ubytkiem masy w zakresie od 350 °C. W pracy przedstawiono wpływ przekształcenia grup formylowych w dicyjanowinyłowe na właściwości fluorescencyjne. Porównując zarejestrowane parametry obu barwników (Tab. 2) można zauważyć, że wprowadzenie grup dicyjanowinyłowych powoduje przesunięcie pasma emisji w kierunku fal dłuższych, jednocześnie zmniejszając wydajność kwantową fluorescencji. Oba związki wykazują potencjał aplikacyjny w diodach OLEDs. Dodatkowo obecność grup dicyjanowinyłowych pozwoliła na zastosowanie związku 1b jako sondy fluorescencyjnej do wykrywania jonów CN^- w roztworze wodnym z dużą selektywnością oraz granicą wykrywalności na poziomie 8 ppb. Ponadto sonda 1b tworzy wiązanie kowalencyjne

z toksycznymi anionami cyjankowymi, przez co mogą zostać trwale usunięte z roztworu co stanowi dużą zaletę [103].

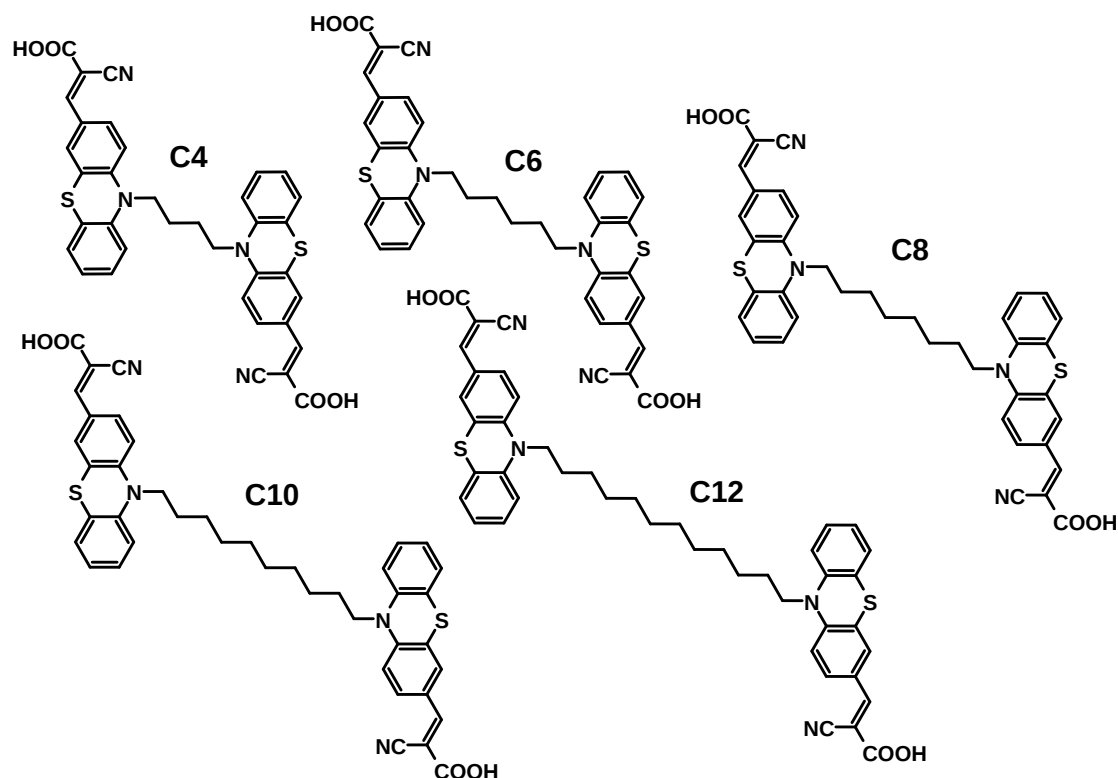
Tab. 2 Właściwości fluorescencyjne związków 1a oraz 1b zarejestrowane w toluenie oraz w ciele stałym [103].

	Roztwór toluenowy ($c=10^{-5}$ M)		Ciało stałe	
	λ_{em} [nm]	Φ [%]	λ_{em} [nm]	Φ [%]
1a	519	17	570	5.5
1b	616	19	713	3.3

1.4 Wpływ długości łańcucha alkilowego na właściwości optyczne związków heterocyklicznych o budowie donorowo-akceptorowej

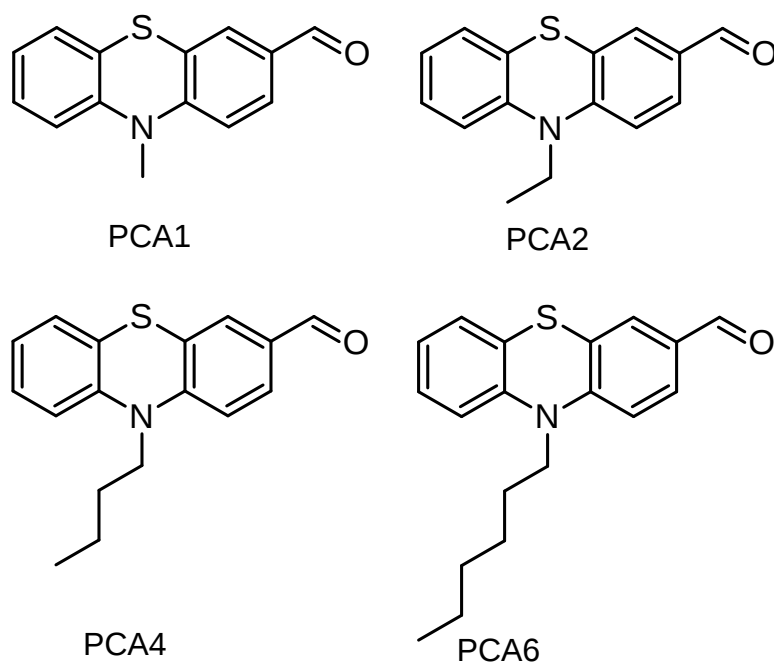
Dotychczasowe badania dowodzą jednoznacznie, że obecność łańcucha alkilowego wpływa pozytywnie na rozpuszczalność otrzymanego związku. Wykazano także, że wprowadzenie łańcuchów alkilowych do szkieletu fenotiazyny zmniejsza agregację wewnątrzcząsteczkową i dodatkowo hamuje rekombinację ładunku [67]–[70]. Na przestrzeni kilku ostatnich lat zaczęły pojawiać się badania poszukujące zależności między długością łańcucha alkilowego obecnego w strukturze związków heterocyklicznych a właściwościami optycznymi i termicznymi otrzymywanych związków.

W pracy z 2016 roku Lee i współpracownicy zsyntezowali i przebadali potencjał aplikacyjny serii barwników organicznych opartych na motywie fenotiazynyłowym o donorowo-akceptorowej budowie, połączonych za pomocą różnych łańcuchów alkilowych (C4-C12) (Rys. 26). Wyniki zasugerowały, że zwiększanie długości łańcucha alkilowego ma znaczący wpływ na właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne otrzymanych związków, a po zastosowaniu barwników w DSSCs wydajność fotowoltaiczna urządzeń wzrastała stopniowo wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego do 4,03% dla C12 [104].



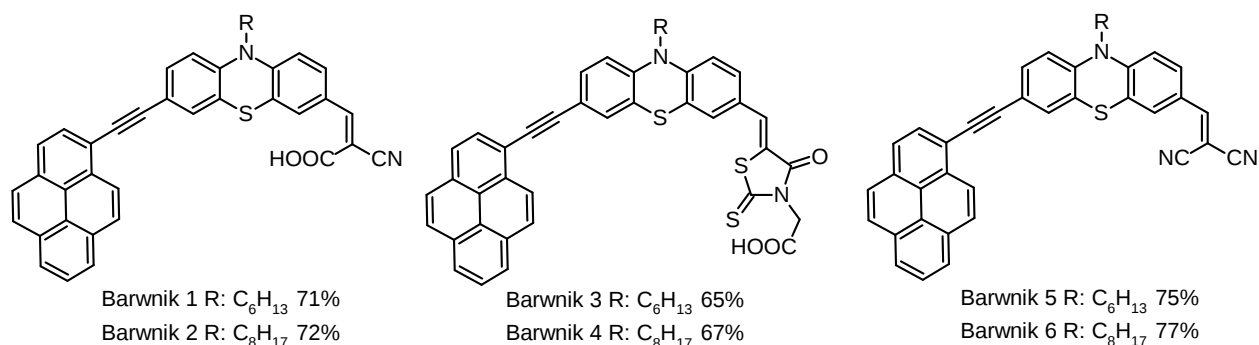
Rys. 26 Struktury C4-C12 różniące się długością mostkującego łańcucha alkilowego [104].

Rok później chińscy naukowcy zaprojektowali i zsyntezowali serię pochodnych fenotiazyny typu D-A funkcjonalizowanych grupą formylową (PCAn, $n=1, 2, 4$ i 6) o różnej długości łańcuchów alkilowych (Rys. 27), w celu zbadania wpływu długości łańcucha na ich właściwości fluorescencyjne w stanie stałym. Uzyskane wyniki pokazały, że związki te charakteryzują się silną fluorescencją, gdzie wydajność kwantowa fluorescencji w cieple stałym wyniosła odpowiednio 52, 42, 49 oraz 45%. Ponadto ich widma emisji były silnie uzależnione od polarności zastosowanego rozpuszczalnika, co wskazało na wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ICT). Dodatkowo pochodne wykazały odwracalny mechanochromizm. Wszystkie pochodne fenotiazyny wykazały wyraźne pasma absorpcji w rejonie 280-300 nm związane z przejściami elektronowymi $\pi-\pi^*$ a także 375-390 nm, które przypisano przeniesieniu ładunku (CT) z cząsteczki fenotiazyny (D) do akceptorowej grupy formylowej. Ponadto, maksima emisji związków PCA1, PCA2, PCA4 i PCA6 w roztworze THF zarejestrowano przy około 507 nm. Praca pokazała, że w tym wypadku zmiana długości łańcucha alkilowego miała tylko nieznaczny wpływ na właściwości optoelektroniczne otrzymanych związków [81].



Rys. 27 Struktury PCA1, PCA2, PCA4, PCA6 z łańcuchami alkilowymi metylowym, etylowym, butylowym oraz heksylowym [81].

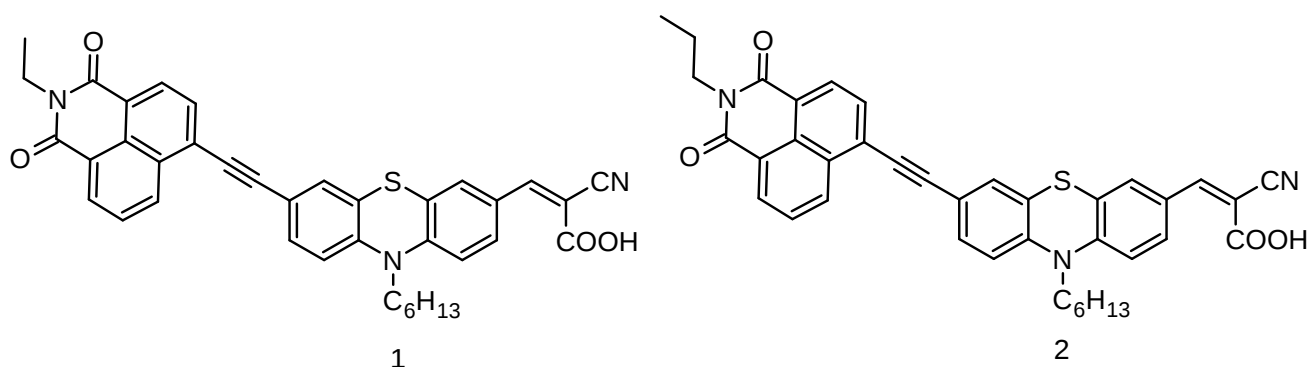
Praca autorstwa Nagarajana i współpracowników, przywołana w rozdziale 1.3.2 także zwróciła uwagę na rolę łańcucha alkilowego przy projektowaniu związków o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle optoelektronicznym. Oprócz tego, że związki posiadały różne grupy elektronoakceptorowe: cyjanoakrylową, rodanino-3-octową oraz dicyjanowinyłową, różniły się między sobą długością łańcucha alkilowego przyłączonego do atomu N cząsteczki 10H-fenotiazyny (Rys 28).



Rys. 28 Pirenowe, etynylowe pochodne fenotiazyny różniące się grupami elektronoakceptorowymi oraz długością łańcucha alkilowego [99].

Badanie wykazało wzrost wydajności urządzenia DSSC wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego barwnika. Przypisano to zwiększonemu charakterowi hydrofobowemu sensybilizatora oraz zapobieganiu agregacji barwnika z dłuższym łańcuchem na powierzchni TiO_2 [99].

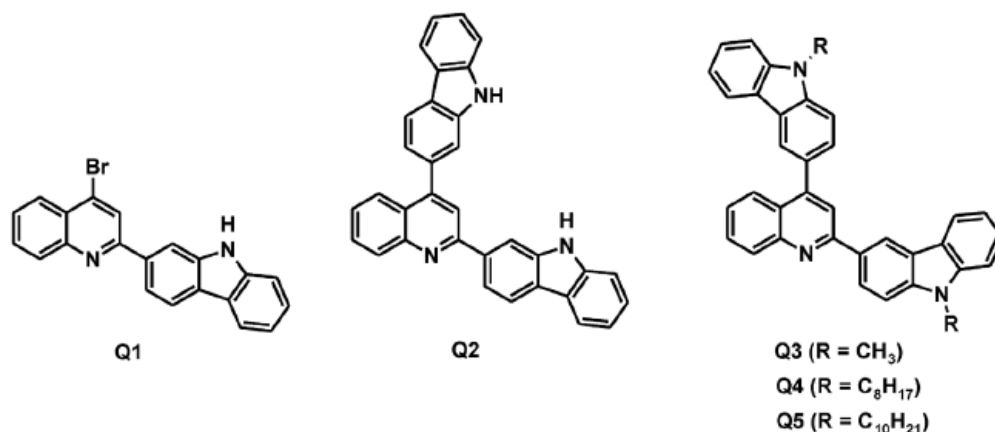
Temat wpływu długości łańcucha alkilowego na wpływ właściwości barwników pod kątem potencjalnego zastosowania w urządzeniach DSSC został także poruszony w pracy z 2021 roku. Zostały zaprojektowane oraz otrzymane dwie cząsteczki o architekturze A- π -D- π -A. Centralną część układu stanowiła donorowa jednostka fenotiazyny połączony w pozycji C3 z akceptorową grupą cyjanooctową stanowiącą równocześnie grupę kotwiczącą. W pozycji 7 za pomocą mostka acetylenowego została przyłączona akceptorowa grupa naftaloimidowa. Subtelną różnicę w strukturze stanowiła długość łańcucha alkilowego, przyłączona do jednostki terminalnego akceptora (Rys 29).



Rys. 29 Struktury barwników 1 i 2, różniących się długością łańcucha alkilowego [105].

Zbadano właściwości fotofizyczne barwników 1 i 2 w roztworze chloroformowym. Obie pochodne wykazały szerokie pasmo absorpcji w zakresie 300-600 nm. Widma UV-Vis barwników zaadsorbowanych na TiO_2 były szersze oraz przesunięte batochromowo, co jest korzystne pod kątem zastosowania w urządzeniach fotowoltaicznych. Długość łańcucha nie wpłynęła na właściwości absorpcyjne. Wykonano wstępne badania aplikacyjne, które dowiodły, że subtelna zmiana długości łańcucha ma nieznaczny wpływ na gęstość prądu zwarciovego (J_{SC}). Zanotowano wzrost tego parametru fotowoltaicznego z 10.29 mA/cm^2 (łańcuch propylowy) do 12.21 mA/cm^2 (łańcuch etylowy). Urządzenia DSSC wykonane z użyciem opisanych barwników wykazały optymalną wydajność sięgającą 4,9% [105].

W pracy „*Does the length matter? - Synthesis, photophysical, and theoretical study of novel quinolines based on carbazoles with different length of alkyl chain*” przedstawiono serię związków o budowie D-A opartych na motywie 2,4-dikarbazylo-chinoliny (Q2-Q5) o różnej długości łańcucha alkilowego w pozycji N-9 w cząsteczce karbazolu oraz dodatkowo 4-bromo-(9*H*-karbaz-2-yl)-chinolinę (Q1) (Rys. 30).



Rys. 30 Struktury Q1-Q5 [106].

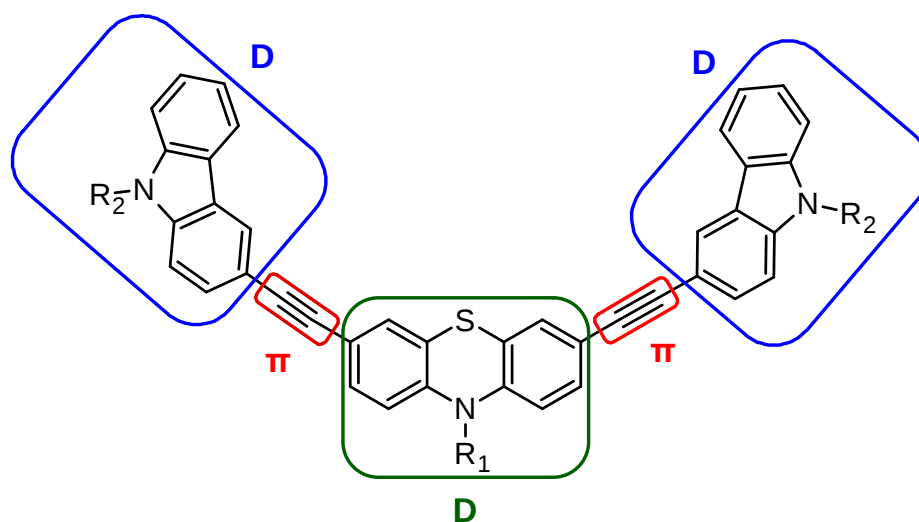
Badania wykazały silną zależność właściwości optycznych i elektrochemicznych od liczby jednostek karbazylowych w cząsteczce, jak również od położenia podstawnika karbazylowego oraz głównie od długości łańcucha alkilowego na jednostkach karbazylowych badanych pochodnych chinoliny. Widma emisyjne (PL) wykazały, że wzrost długości łańcucha alkilowego do -C₈H₁₇ zwiększył wydajność kwantową fluorescencji i czas zaniku związków, natomiast wprowadzenie do cząsteczki łańcucha -C₁₀H₂₁ spowodowało znaczne obniżenie parametrów luminescencyjnych. Praca wykazała, że niewielka różnica w liczbie atomów węgla w łańcuchu alkilowym prowadzi do całkowitej zmiany właściwości optycznych i elektrochemicznych [106].

Temat zależności pomiędzy właściwościami optycznymi a długością łańcucha alkilowego jest wciąż bliżej niepoznany i niezbadany. To zjawisko stanowi ciekawe i stosunkowo nowe zagadnienie w świecie naukowym. Jak dotąd nie została sformułowana żadna reguła określająca systematyczność czy schematyczność takiej zależności. Rozszerzenie badań w tym kierunku pozwoli na uzyskiwanie związków o lepszych parametrach optoelektronicznych za pomocą prostych modyfikacji struktur.

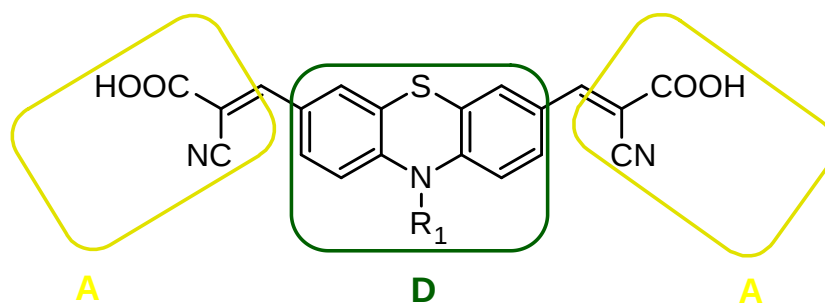
2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej dysertacji było otrzymywanie symetrycznych oraz niesymetrycznych pochodnych 10*H*-fenotiazyny o strukturach donorowo- akceptorowych. Ich synteza, oprócz końcowego etapu sprzęgania Sonogashiry oraz kondensacji Knoevenagla, obejmowała również otrzymywanie produktów pośrednich poprzez reakcje alkiłowania, halogenowania oraz formylowania. Ze względu na potencjalne zastosowanie w urządzeniach dedykowanych organicznej elektronice zbadano właściwości fotofizyczne, absorpcyjne oraz fluorescencyjne finalnych pochodnych.

Otrzymane symetryczne pochodne 10*H*-fenotiazyny dzielą się na dwie grupy: etynyłowe pochodne z podstawnikami karbazyłowymi (Rys. 31) o strukturze D- π -D- π -D oraz pochodne kwasu dicyjanooctowego o strukturze A-D-A (Rys. 32). W obu grupach skupiono się na określeniu wpływu długości łańcuchów alkiłowych na właściwości fotofizyczne prezentowanych związków.

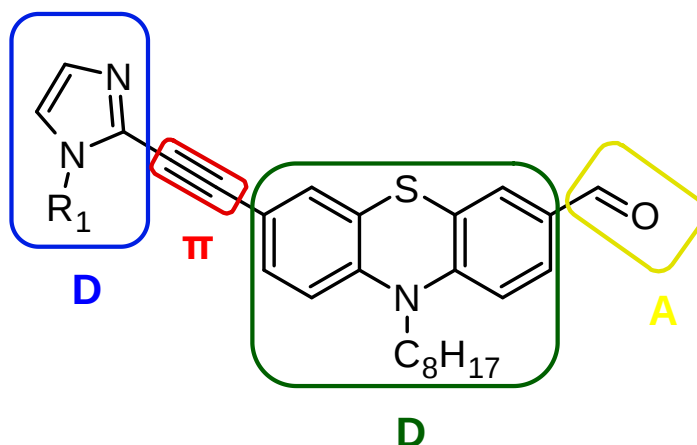


Rys. 31 Symetryczne pochodne 10*H*-fenotiazyny z podstawnikami karbazyłowymi, gdzie $R_1 = C_2H_5, C_8H_{17}, C_{12}H_{25}$; $R_2 = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{16}H_{33}$.

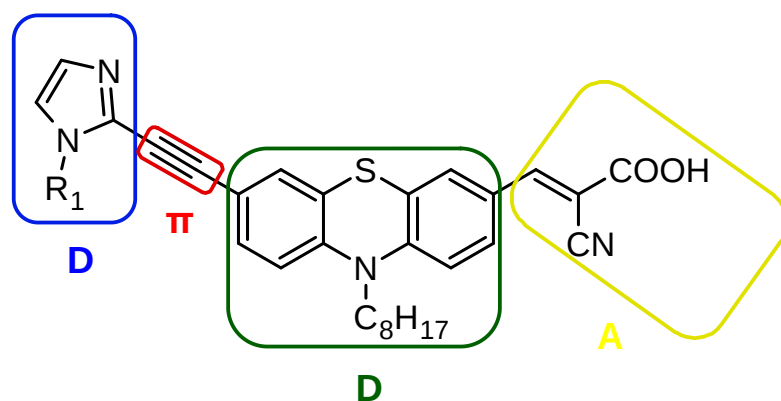


Rys. 32 Symetryczne pochodne kwasu dycyjanooctowego zawierające cząsteczkę N-alkilofenotiazyny, gdzie $R_1 = C_2H_5, C_4H_9, C_8H_{17}, C_{12}H_{25}$.

Niesymetryczne etynylowe pochodne składają się z głównej jednostki 10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu połączonej poprzez mostek acetylenowy w pozycji C-7 z motywem N-alkiloimidazolu (Rys. 33)– w tej serii zbadano wpływ długości łańcucha alkilowego przyłączonego do terminalnego podstawnika, który stanowił imidazol, na właściwości fizykochemiczne układu D- π -D-A. Ponadto dwa związki z grupy imidazoliowych aldehydów PTZ zostały poddane kondensacji z kwasem cyjanooctowym (Rys. 34).



Rys. 33 Niesymetryczne etynylowe pochodne składające się z głównej jednostki 10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu połączonej poprzez mostek acetylenowy w pozycji C-7 z motywem N-alkiloimidazolu, gdzie $R_1 = C_4H_9, C_6H_{13}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{16}H_{33}$.



Rys. 34 Niesymetryczne pochodne cyjanokwasu zawierające motyw 10*H*-fenotiazyny oraz imidazolu, gdzie $R_1 = C_4H_9, C_{12}H_{25}$.

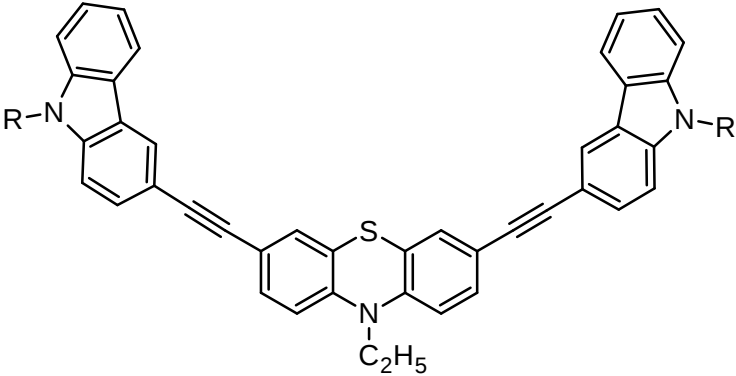
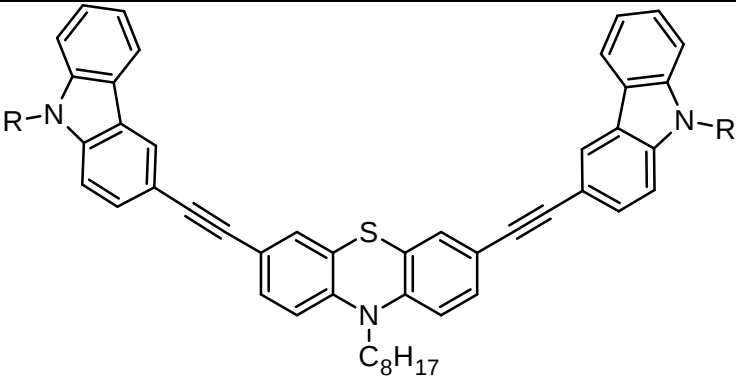
3. Część badawcza

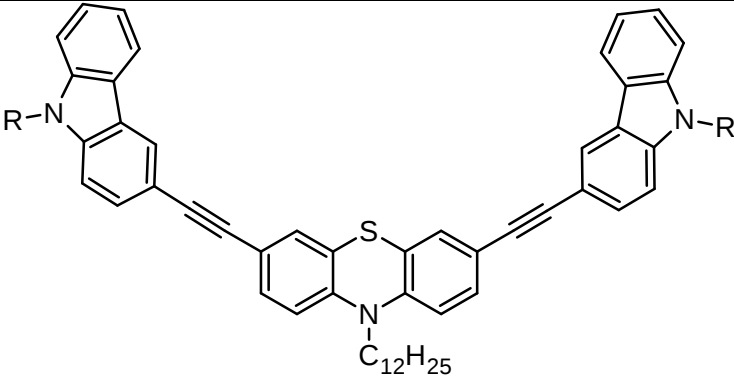
Niniejsza dysertacja dedykowana jest symetrycznym oraz niesymetrycznym pochodnym 10*H*-fenotiazyny o strukturach donorowo- akceptorowych, ich syntezie oraz charakterystyce ich fizykochemicznych właściwości. Półprodukty potrzebne do syntezy finalnych związków zostały otrzymane w wyniku pracy własnej na podstawie modyfikacji metod znanych z literatury. Widma absorpcyjne, emisyjne, wydajności kwantowe fluorescencji i czasy zaniku fluorescencji zarejestrowałam samodzielnie. Samodzielnie wykonałam także analizę termograwimetryczną.

3.1 Symetryczne etynylowe pochodne N-alkilofenotiazyny z podstawnikami N- alkilokarbazyłowymi (PTZ-A – PTZ-W)

W niniejszej dysertacji otrzymano serię symetrycznych etynylowych pochodnych N- alkilofenotiazyny z podstawnikami N-alkilokarbazyłowymi, które różniły się między sobą długością łańcuchów węglowych przyłączonych zarówno do cząsteczki 10*H*-fenotiazyny jak i jednostek karbazyłowych. Struktury otrzymanych związków wraz z oznaczeniami przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3 Struktury i oznaczenia symetrycznych etynylowych pochodnych N-alkilofenotiazyny z podstawnikami N-alkylkarbazyłowymi.

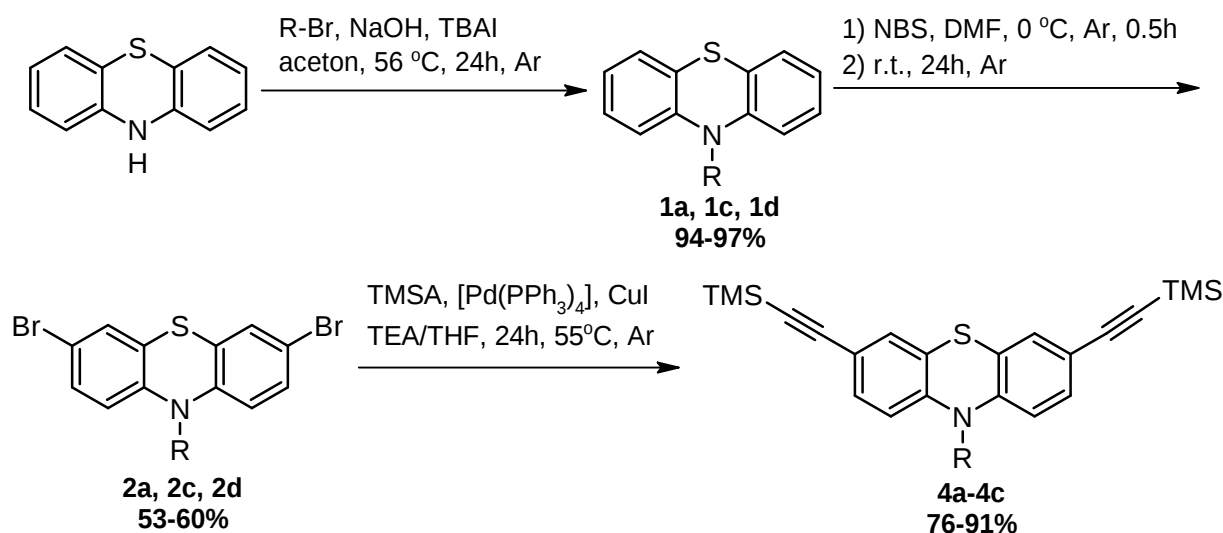
	
Oznaczenie	R
PTZ-A	C ₂ H ₅
PTZ-B	C ₄ H ₉
PTZ-C	C ₆ H ₁₃
PTZ-D	C ₈ H ₁₇
PTZ-E	C ₁₀ H ₂₁
PTZ-F	C ₁₂ H ₂₅
PTZ-G	C ₁₆ H ₃₃
	
PTZ-H	C ₂ H ₅
PTZ-I	C ₄ H ₉
PTZ-J	C ₆ H ₁₃
PTZ-K	C ₈ H ₁₇
PTZ-L	C ₁₀ H ₂₁
PTZ-M	C ₁₂ H ₂₅
PTZ-N	C ₁₆ H ₃₃

	
PTZ-O	C ₂ H ₅
PTZ-P	C ₄ H ₉
PTZ-R	C ₆ H ₁₃
PTZ-S	C ₈ H ₁₇
PTZ-T	C ₁₀ H ₂₁
PTZ-U	C ₁₂ H ₂₅
PTZ-W	C ₁₆ H ₃₃

3.1.1 Synteza i charakterystyka

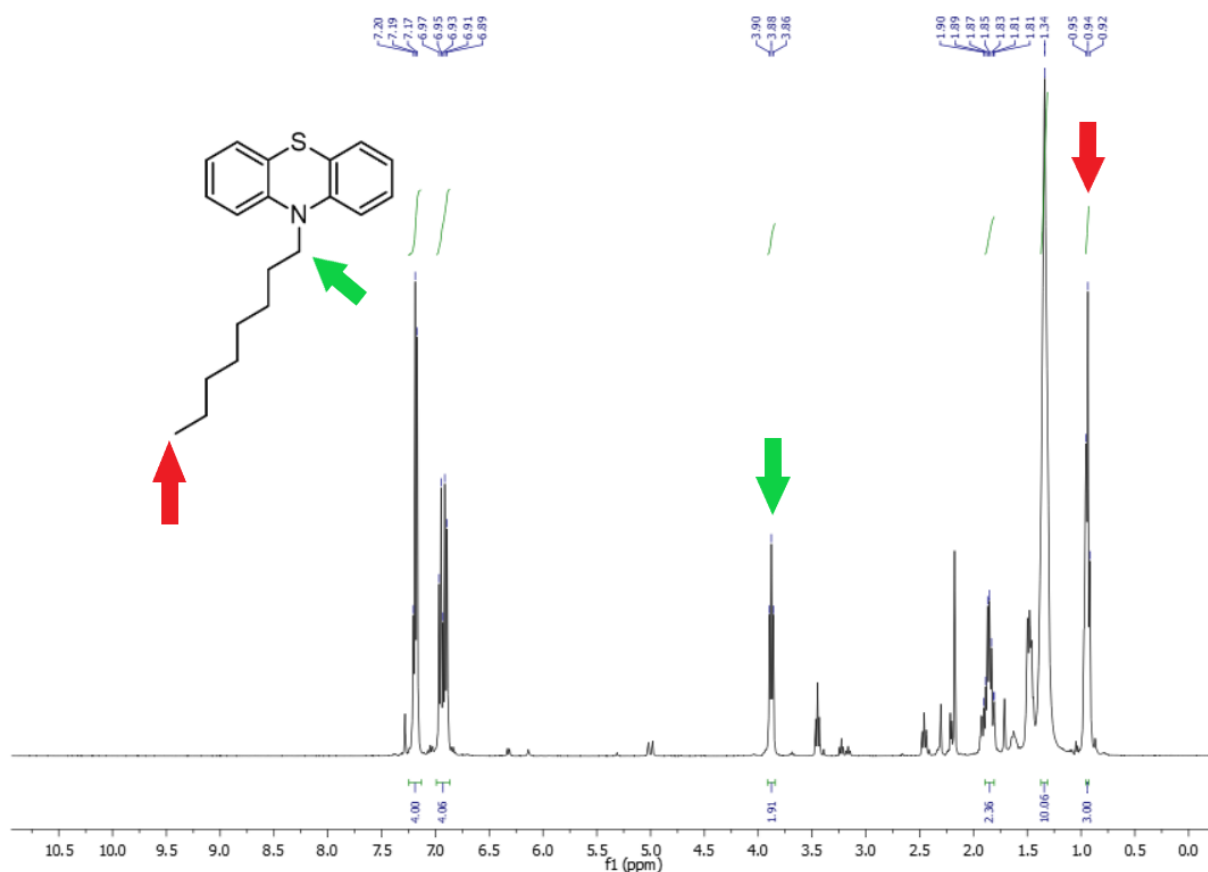
W niniejszym rozdziale zostanie omówiona wieloetapowa synteza prowadząca do otrzymania uprzednio zaprojektowanych symetrycznych pochodnych N-etylofenotiazyny, N-oktylofenotiazyny oraz N-dodecylofenotiazyny z podstawnikami karbazyłowymi zawierającymi łańcuchy alkilowe o różnej długości. Omówienie obejmuje także syntezę półproduktów, które otrzymano na podstawie modyfikacji metod znanych z literatury [71], [107]–[109].

Punktem wyjściowym było otrzymanie 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-N-etylofenotiazyny (**4a**), 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-N-oktylofenotiazyny (**4b**) oraz 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-N-dodecylofenotiazyny (**4c**) stanowiących centralne jednostki donorowe zaprojektowanych symetrycznych układów. Synteza przebiegała w kilku etapach, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 36.



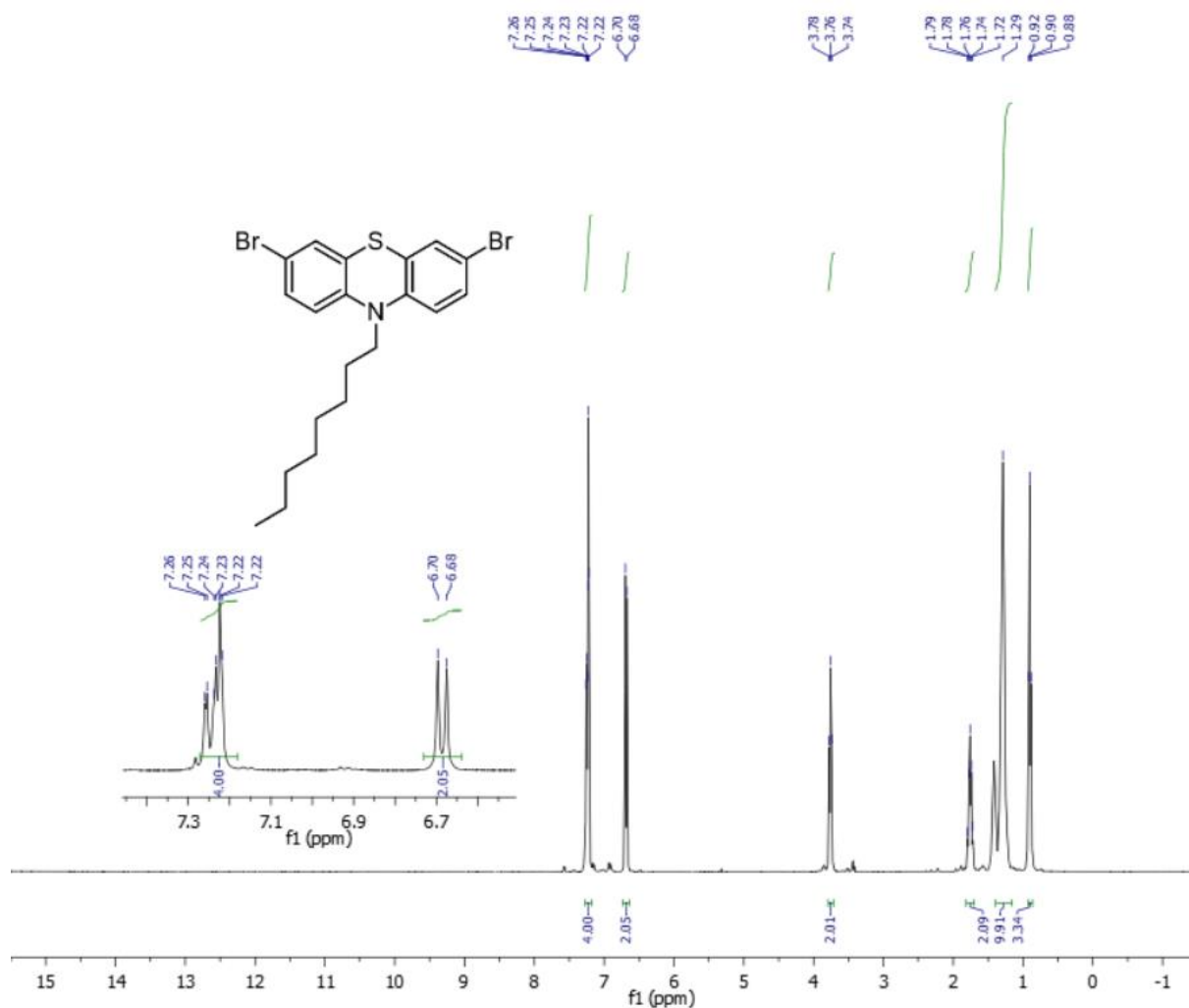
Rys. 36 Schemat otrzymywania 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-N-alkilofenotiazyn (**4a-c**), gdzie R to łańcuch C₂H₅, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅.

W pierwszym kroku handlowo dostępną 10H-fenotiazynę poddano reakcji alkirowania za pomocą bromku etylu, bromku oktylu oraz bromku dodecyłu otrzymując odpowiednio 10-etylo-10H-fenotiazynę (**4a**), 10-oktylo-10H-fenotiazynę (**4b**) oraz 10-dodecylo-10H-fenotiazynę (**4c**). Reakcja prowadzona była w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego, gdzie katalizatorem była czwartorzędowa sól amoniowa-jodek tetrabutylamoniowy (TBAI). Rolę czynnika deprotonującego pełniły jony wodorotlenkowe, pochodzące od zasady sodowej. Reakcja alkirowania przebiegała zgodnie z mechanizmem opisanym w rozdziale 1.2 części literaturowej. Otrzymane N-alkilowe pochodne fenotiazyny były znane z literatury [110]–[112], ich struktury potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H NMR, która jednoznacznie wykazała obecność łańcucha alkilowego przyłączonego do atomu azotu 10H fenotiazyny. Na widmie 10-oktylo-10H-fenotiazyny zaznaczono charakterystyczne sygnały: tryplet pochodzący od grupy CH₂ przyłączonej do atomu azotu przy przesunięciu chemicznym 3.88 ppm oraz tryplet od grupy CH₃ przy przesunięciu chemicznym wynoszącym 0.94 ppm (Rys. 37).



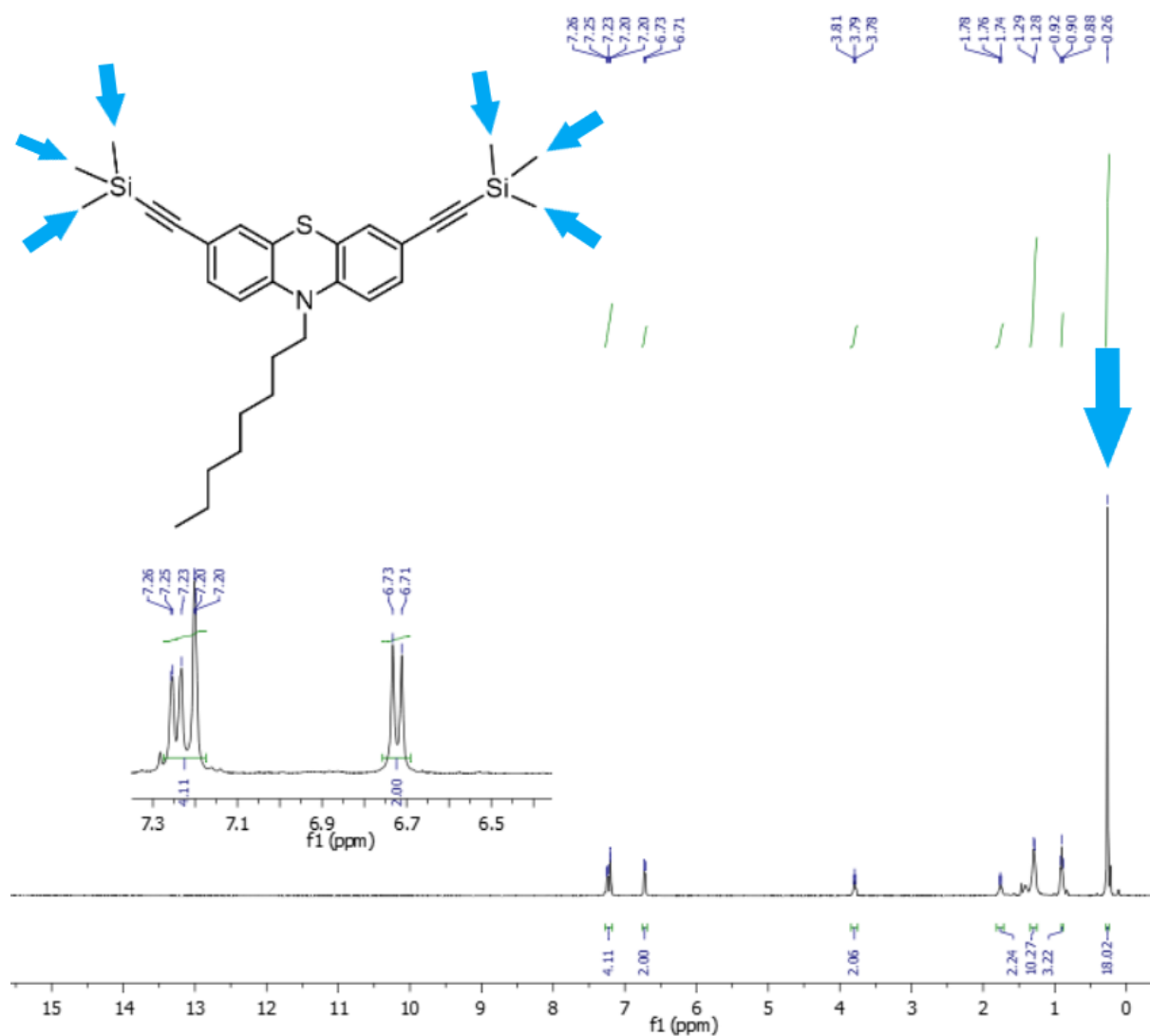
Rys. 37 Widmo ^1H NMR 10-oktylo-10*H*-fenotiazyny (**1c**).

Kolejnym krokiem była reakcja bromowania cząsteczek *N*-alkilofenotiazyny wykorzystując ponad dwukrotny nadmiar (2,4 eq) NBS-u jako czynnika bromującego, według mechanizmu opisanego w rozdziale 1.2 części literaturowej. Otrzymano związki: 3,7-dibromo-10-etylo-10*H*-fenotiazynę (**2a**), 3,7-dibromo-10-oktylo-10*H*-fenotiazynę (**2c**) oraz 3,7-dibromo-10-dodecylo-10*H*-fenotiazynę (**2d**), które są opisane w literaturze [70], [108]. Ich struktury potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR (Rys 38).



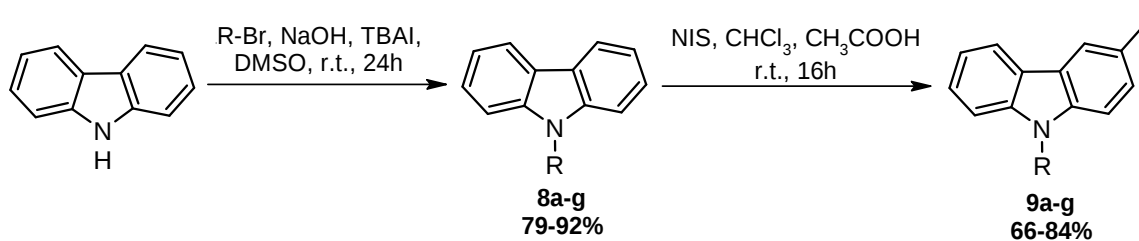
Rys. 38 Widmo ¹H NMR 3,7-dibromo-10-oktylo-10*H*-fenotiazyny (**2c**).

Trzecim etapem była klasyczna reakcja sprzęgania Sonogashiry pomiędzy 3,7-dibromo-N-alkilofenotiazynami a trimetylosililoacetylenem (TMSA) wobec katalizatorów: tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0) oraz jodku miedzi(I). Zastosowana jako rozpuszczalnik trietyloamina zapewniała wymagane w reakcji zasadowe środowisko. Struktury otrzymanych w wyniku sprzęgania Sonogashiry, znanych z literatury pochodnych **4a-c** [71], [109], [113], potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H NMR. Charakterystycznym sygnałem jest singlet przy przesunięciu chemicznym równym 0,26 ppm odpowiadający 18 protonom z dwóch grup trimetylosililowych (Rys 39).



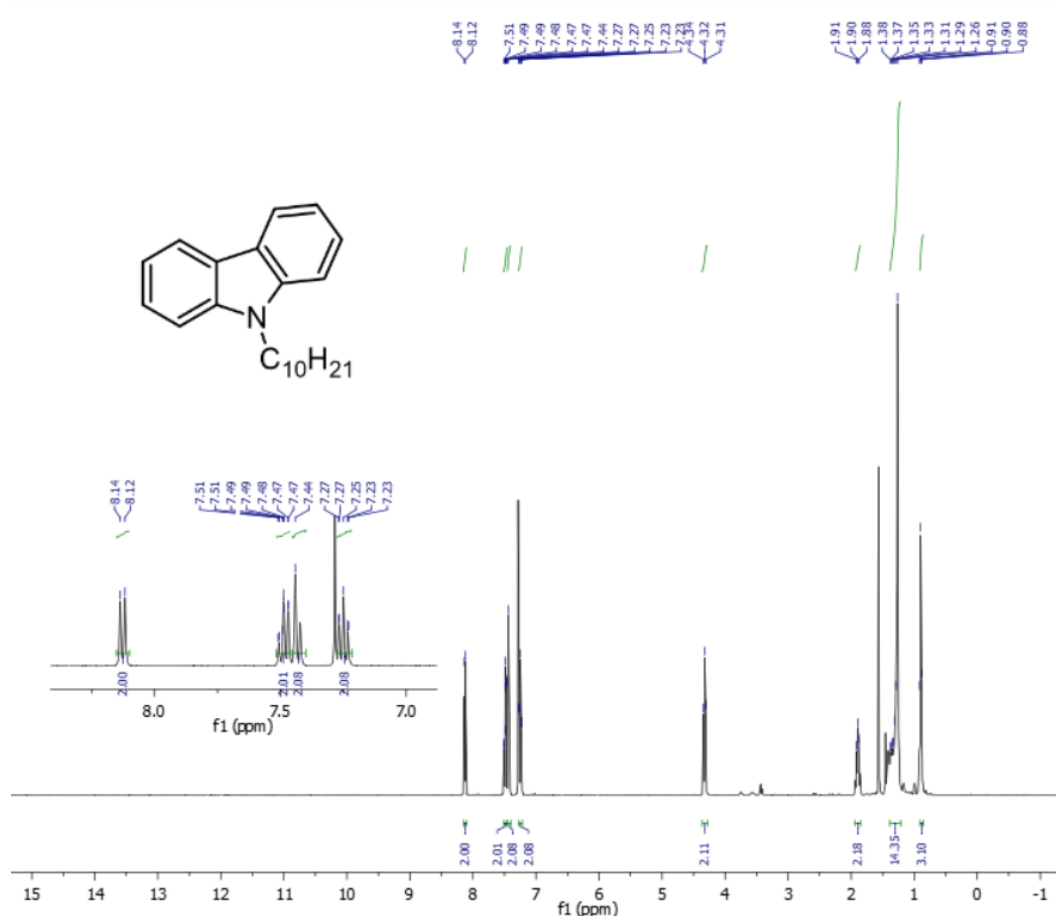
Rys. 39 Widmo ^1H NMR 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-10-oktylo-10*H*-fenotiazyny (**4b**).

Kluczowym krokiem była także synteza monojodo pochodnych N-alkilokarbazolu niezbędnych do syntezy finalnych produktów. Otrzymano je w dwóch etapach przedstawionych na poniższym schemacie (Rys. 40)

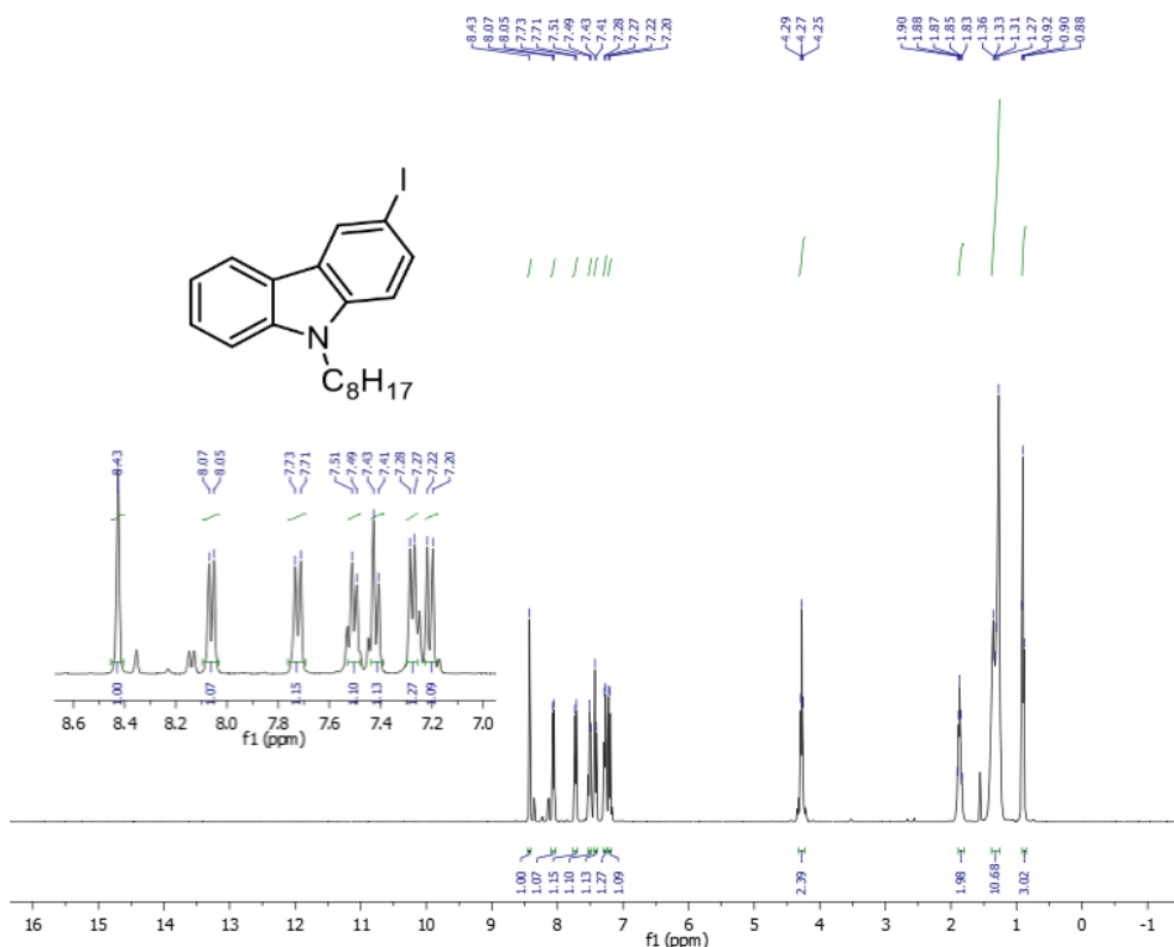


Rys. 40 Schemat syntezy 3-jodo-N-alkilokarbazoli, gdzie R to łańcuch C_2H_5 , C_4H_9 , C_6H_{13} , C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ oraz $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$.

W pierwszej kolejności handlowo dostępny karbazol poddano alkiłowaniu w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Jako katalizator PTC zastosowano jodek tetrabutylamonowy (TBAI). Dwufazowe środowisko reakcji zapewniła mieszanina dimetylosulfotlenku (DMSO) i 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Czynnikiem deprotonującym były aniony wodorotlenkowe, natomiast odpowiednie bromki alkilowe stanowiły czynnik alkiłujący. Otrzymane z wysokimi wydajnościami półprodukty **8a-g** [114]–[119] poddano następnie reakcji monojodowania, z niedomiarem NIS-u, aby zapobiec symetrycznemu podstawieniu jodu w pozycje C-3 i C-6. Środowisko reakcji zostało zapewnione przez mieszaninę chloroformu ze stężonym kwasem octowym w stosunku objętościowym 2:1. Uzyskano serię 3-jodo-N-alkilokarbazoli (**9a-g**) [120]–[125] z wydajnościami rzędu 66–84%. Budowę wszystkich pochodnych karbazolu **8a-g** oraz **9a-g** potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Na rysunkach 41 i 42 przedstawiono widma dla odpowiednio N-dodecylokarbazolu (**8e**) oraz 3-jodooktylokarbazolu (**9d**).



Rys. 41 Widmo ^1H NMR N-dodecylokarbazolu (**8e**).

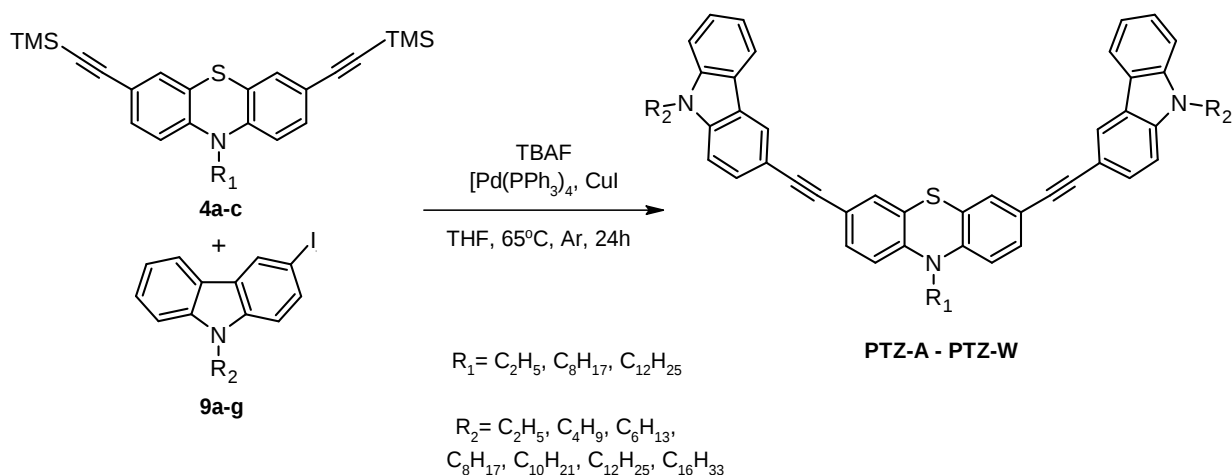


Rys. 42 Widmo ¹H NMR 3-jodo-N-oktylokarbazolu (**9d**).

Na powodzenie reakcji alkilowania wskazuje przede wszystkim brak sygnału pochodzącego od protonu przyłączonego do atomu azotu w pierścieniu karbazolu oraz sygnały od protonów pochodzących z łańcuchów alifatycznych w zakresie od 4.3 do 0.98 ppm. Widmo ¹H NMR 3-jodo-N-oktylokarbazolu (**9d**) wykazuje utratę symetrii związku.

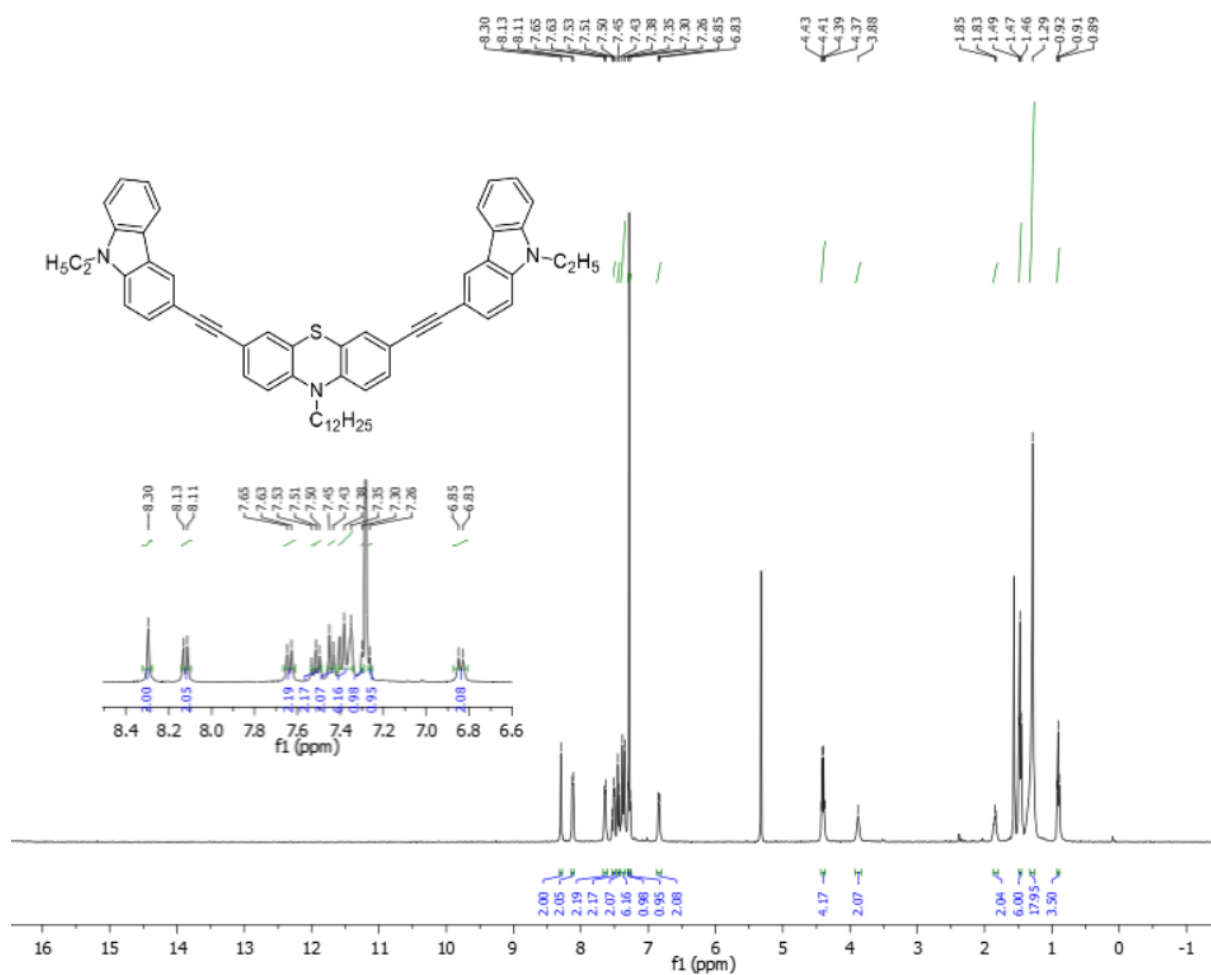
Wszystkie omówione do tej pory półprodukty zostały oczyszczone za pomocą chromatografii kolumnowej, jako fazę stacjonarną wykorzystując żel krzemionkowy oraz n-heksan lub n-pentan (tylko w przypadku 3-jodo-N-alkilokarbazoli) jako faza ruchoma. Zastosowanie tej techniki z niepolarną fazą ruchomą pozwoliło na dokładne oczyszczenie półproduktów i wydzielenie ich z wysokimi wydajnościami. Było to niezwykle ważne, ponieważ ograniczyło w finalnym etapie syntezy powstawanie niepożądanych produktów ubocznych, tym samym ułatwiając oczyszczanie symetrycznych etynyłowych pochodnych N-alkilofenotiazyny z motywami N-alkilokarbazylowymi (**PTZ-A – PTZ-W**).

Ostatnim krokiem wieloetapowej ścieżki syntetycznej było sprzęganie Sonogashiry 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-10-alkilo-10*H*-fenotiazyn (**4a-c**) z 3-jodo-N-alkilokarbazolami (**9a-g**), z równoczesnym usuwaniem grup trimetylosililowych (Rys. 43).

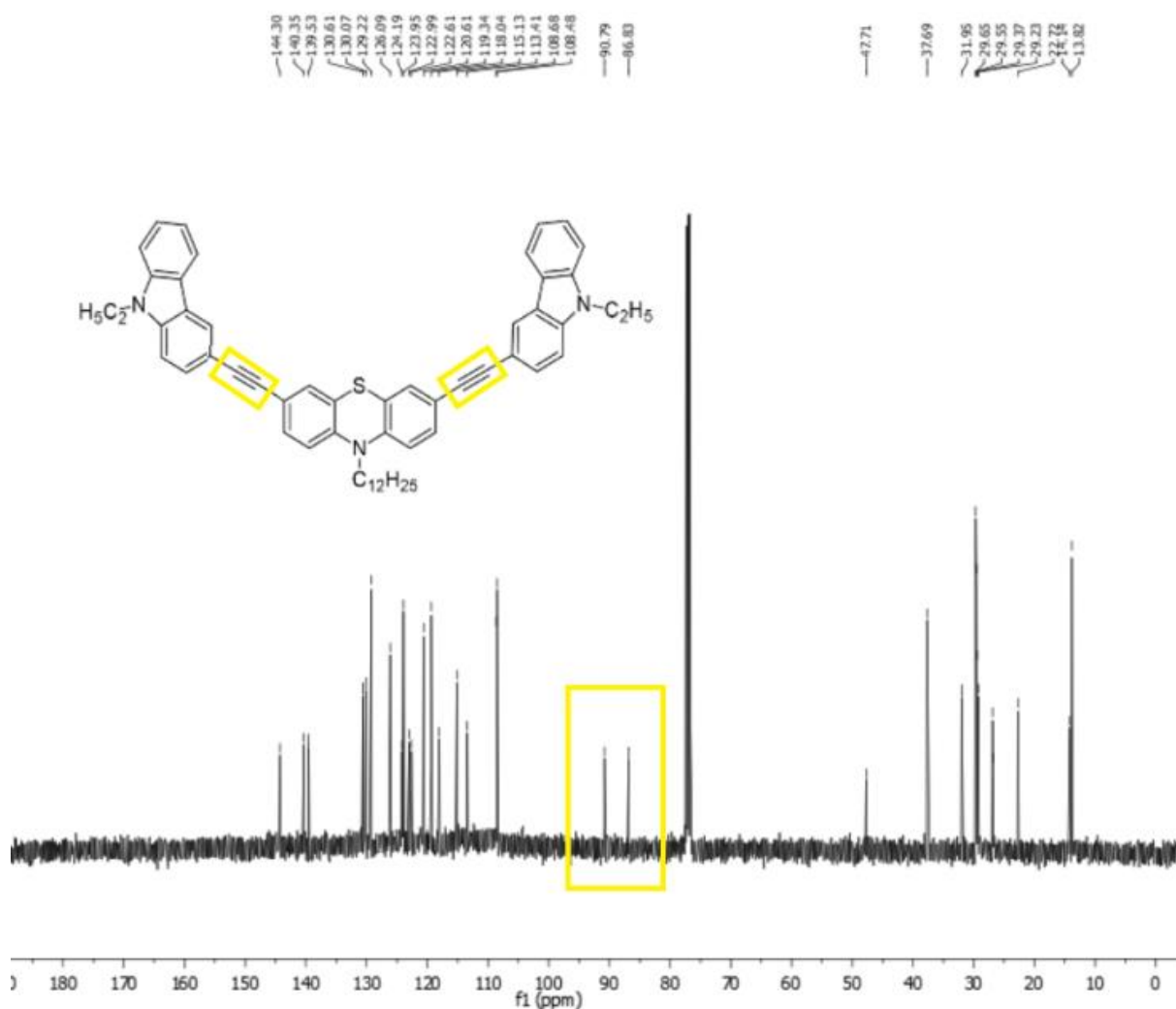


Rys. 43 Ogólny schemat syntezy docelowych związków **PTZ-A – PTZ-W**.

Sprzęganie prowadzono pomiędzy uprzednio zsyntezowanymi półproduktami: dietynyłowymi pochodnymi N-alkilolofenotiazyny zabezpieczonymi grupami trimetylosililowymi (TMS) (**4a-c**) a 3-jodo-N-alkilokarbazolami (**9a-g**) stosowanymi w ponad dwukrotnym nadmiarze (1 : 2,4 eq). Wybrano najbardziej optymalny stosunek molowy reagentów. Zastosowanie mniejszej ilości substratów **9a-g** skutkowało obniżeniem wydajności reakcji, z kolei większy nadmiar nie wpłynął pozytywnie na wydajność syntezy, spowodował jedynie trudności w oczyszczaniu finalnych produktów, ponieważ w mieszaninie poreakcyjnej znajdowały się znaczne ilości nie przereagowanych 3-jodo-N-alkilowe pochodnych karbazolu. Kluczowym reagentem był fluorek tetrabutylamoniowy, który zapewnił odbezpieczenie grup TMS pochodnych **4a-c** z następczym sprzęganiem ze związkami **9a-g** w jednym kroku. Reakcję katalizowano układem palladowo-miedziowym, w roztworze osuszonego tetrahydrofuranu. Finalne pochodne oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, jako eluent stosując mieszaninę heksanu oraz octanu etylu w różnych stosunkach objętościowych, dobieranych poprzez wstępne wykonanie analizy TLC. Pochodne **PTZ-A – PTZ-W** otrzymano z wydajnościami 28-49%. Struktury potwierdzono za pomocą spektroskopii 1H NMR (Rys. 44), ^{13}C NMR (Rys. 45) oraz spektrometrii mas dla związków **PTZ-H – PTZ-W** lub analizy elementarnej dla związków **PTZ-A – PTZ-G**. Na widmie węglowym zaznaczono charakterystyczne przesunięcia dla węgli tworzących wiązanie potrójne (Rys. 45).



Rys. 44 Widmo ¹H NMR 3,7-bis((N-etylokarbaz-3-ylo)etynylo)-N-dodecylofenotiazyny (**PTZ-O**).



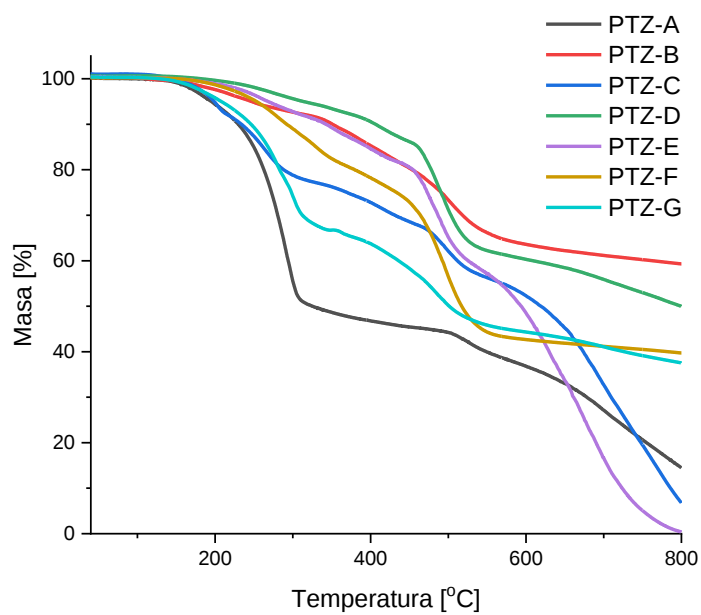
Rys. 45 Widmo ^{13}C NMR 3,7-bis((N-etylokarbaz-3-ylo)etynylo)-N-dodecylofenotiazyny (**PTZ-O**).

Stabilność termiczna związków **PTZ-A** – **PTZ-W** została zbadana za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) do 900 °C w atmosferze azotu. Uzyskane dane przedstawiono w tabeli 4 oraz na rysunkach 46-48. Zarejestrowana temperatura 5% ubytku masy dla badanych pochodnych fenotiazyny mieści się w przedziale 172-399 °C, przy czym dla serii pochodnych N-etylofenotiazyny w zakresie 195-314 °C, dla pochodnych N-oktylofenotiazyny w zakresie 172-399 °C oraz dla pochodnych N-dodecylofenotiazyny w zakresie 247-388 °C. W każdej z badanych serii pochodnych fenotiazyny najlepszą stabilność termiczną wykazały związki posiadające łańcuch oktylowy, decylowy lub dodecyłowy w podstawnikach karbazyłowych. Dostrzegalny jest wpływ obecności łańcuchów heksadecylowych w terminalnych podstawników karbazyłowych pochodnych N-alkilofenotiazyny na obniżenie odporności

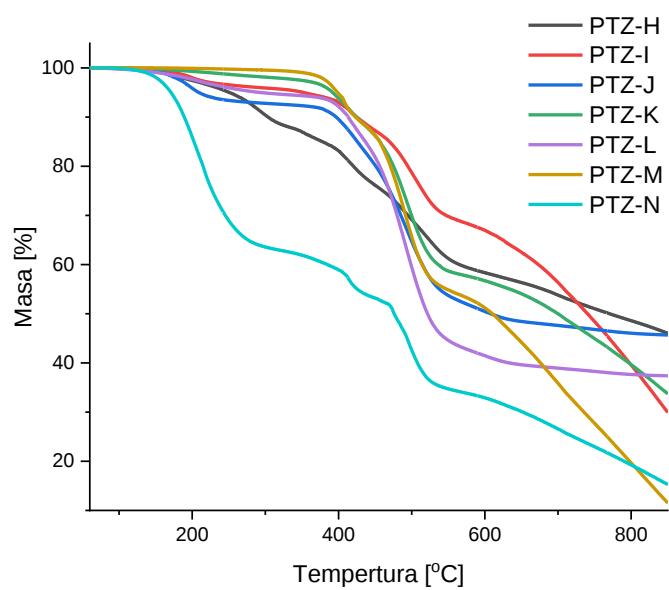
na degradację termiczną. Może to wynikać z zależności, że wraz z rosnącą długością łańcucha alkilowego stopień odkształcenia cząsteczki wzrasta. Seria związków **PTZ-A –G** jest najmniej stabilna termicznie, co może być spowodowane zwiększoną tendencją do agregacji cząsteczek wynikającej z obecności krótkiego łańcucha etylowego w cząsteczce fenotiazyny [126]–[130].

Tab. 4 Wyniki analizy TGA związków **PTZ-A – PTZ-W**.

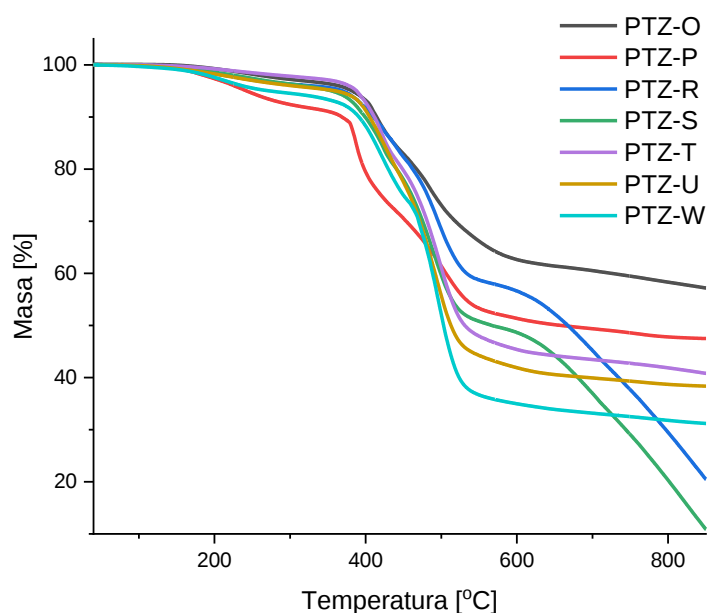
Symbol związku	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{max} [°C]	Pozostałość w 900 °C [%]
PTZ-A	195	230	291	5
PTZ-B	246	350	251, 380, 509	58
PTZ-C	200	233	265, 498, 697	0
PTZ-D	314	407	489	45
PTZ-E	268	343	484, 676	0
PTZ-F	253	292	490	38
PTZ-G	207	245	299, 487	34
PTZ-H	253	304	291, 415, 515	44
PTZ-I	354	425	414, 507	24
PTZ-J	210	395	196, 490	46
PTZ-K	392	424	414, 493	30
PTZ-L	291	411	491	37
PTZ-M	399	423	409, 488	7
PTZ-N	172	190	217, 414, 498	13
PTZ-O	382	414	415, 485	56
PTZ-P	247	368	387, 506	47
PTZ-R	370	410	440, 494	14
PTZ-S	355	400	422, 490	5
PTZ-T	388	412	420, 499	40
PTZ-U	363	405	421, 488	38
PTZ-W	273	391	421, 495	31



Rys. 46 Krzywe TGA pochodnych **PTZ-A – PTZ-G**.



Rys. 47 Krzywe TGA pochodnych **PTZ-H – PTZ-N**.



Rys. 48 Krzywe TGA pochodnych **PTZ-O – PTZ-W**.

3.1.2 Właściwości fotofizyczne

W ramach badania właściwości optycznych otrzymanych pochodnych **PTZ-A – PTZ-W**, zostały zarejestrowane widma absorpcji i emisji w zakresie UV-Vis. Określono również wydajności kwantowe fluorescencji oraz czasy zaniku fluorescencji. Pomiary wykonano w roztworach rozpuszczalników o różnej polarności $Hx < DCM < MeOH$, o stężeniu $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Maksima absorpcji (λ_{max}) wraz z odpowiadającymi im molowymi współczynnikami absorpcji (ϵ) zebrano w tabeli 4, 5 oraz 6 a widma UV-Vis zobrazowano na wykresach (Rys. 49). Zarejestrowane widma absorpcji wszystkich pochodnych fenotiazyny **PTZ-A – PTZ-W** są do siebie bardzo podobne, składają się z dwóch pasm. Pierwsze pasmo absorpcyjne znajduje się w zakresie 280-330 nm z maksimum (λ_{max}) przy około 300 nm. Drugie szerokie pasmo w zakresie od 330 do 450 nm odpowiada wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu ładunku maksimum przy 357-360 nm. Długość łańcuchów alkilowych zarówno w podstawnikach karbazylowych jak i w cząsteczce fenotiazyny nieznacznie wpływa na właściwości absorpcyjne opisanych pochodnych **PTZ-A – PTZ-W**.

Tab. 4 Maksima absorpcji ($\lambda_{\max}$) wraz z molowymi współczynnikami absorpcji (ϵ) pochodnych N-etylofenotiazyny **PTZ-A – PTZ-G**, zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

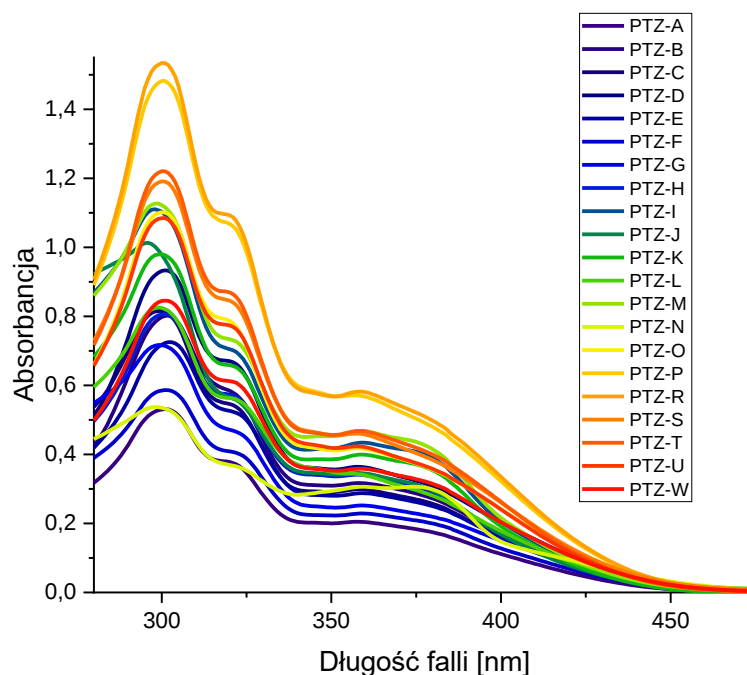
	$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}])$						
	PTZ-A	PTZ-B	PTZ-C	PTZ-D	PTZ-E	PTZ-F	PTZ-G
Hx	302 (54 937), 354 (19 972)	301 (90 006), 354 (39 074)	292 (136 145), 355 (29 314)	301 (94 456), 355 (34 634)	302 (83 468), 354 (30 465)	302 (68 920), 355 (25 441)	302 (68 722), 355 (25 739)
DCM	301 (53 094), 358 (20 496)	302 (80 205), 358 (31 693)	300 (81 526), 358 (29 899)	301 (93 312), 358 (36 408)	301 (72 533), 358 (28 776)	300 (58 659), 358 (22 879)	298 (71 695), 358 (25 204)
MeOH	298 (57 748), 356 (21 231)	295 (98 130), 355 (30 813)	297 (64 388), 355 (21 992)	297 (63 927), 356 (24 908)	295 (43 050), 355 (15 085)	294 (32 655), 355 (11 832)	295 (76 066), 356 (25 428)

Tab. 5 Maksima absorpcji ($\lambda_{\max}$) wraz z molowymi współczynnikami absorpcji (ϵ) pochodnych N-oktylofenotiazyny **PTZ-H – PTZ-N**, zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

	$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}])$						
	PTZ-H	PTZ-I	PTZ-J	PTZ-K	PTZ-L	PTZ-M	PTZ-N
Hx	297 (97 665), 354 (32 099)	301 (112 824), 355 (38 686)	301 (84 441), 354 (30 187)	298 (119 493), 355 (39 603)	296 (97 471), 354 (32 556)	301 (111 029), 355 (39 935)	301 (62 805), 356 (23 140)
DCM	301 (80 612), 357 (34 122)	298 (111 037), 359 (43 415)	296 (101 327), 358 (34 629)	300 (97 964), 359 (39 961)	299 (82 624), 358 (34 272)	298 (112 685), 359 (46 819)	298 (53 716), 360 (30 600), 374 (30 654)
MeOH	297 (99 883), 355 (36 297)	297 (117 877), 357 (41 003)	297 (78 041), 355 (28 626)	297 (52 337), 357 (18 930)	295 (15 991), 354 (5 141)	296 (22 873), 356 (8 101)	279 (5 534), 359 (693)

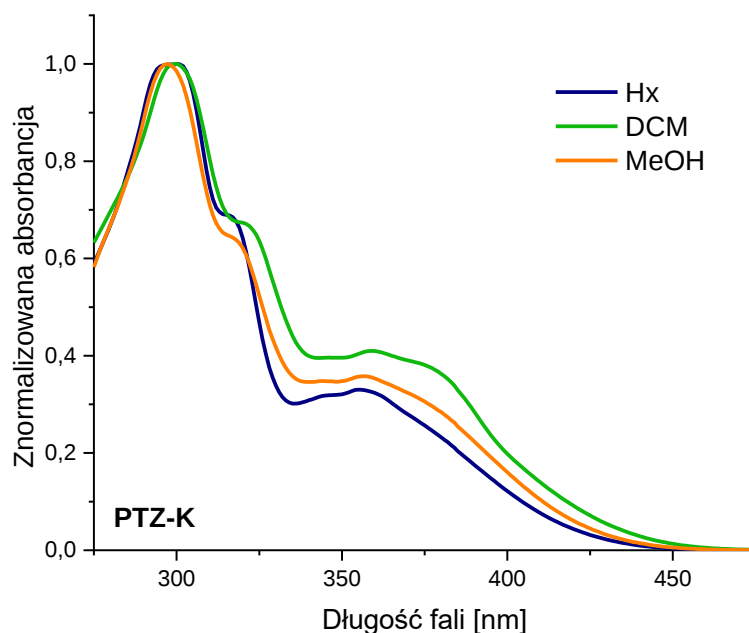
Tab. 6 Maksima absorpcji ($\lambda_{\max}$) wraz z molowymi współczynnikami absorpcji (ϵ) z pochodnych N-dodecylofenotiazyny **PTZ-O** – **PTZ-W**, zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

	$\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])						
	PTZ-O	PTZ-P	PTZ-R	PTZ-S	PTZ-T	PTZ-U	PTZ-W
Hx	301 (127 725), 354 (46 794)	301 (147 304), 354 (54 389)	301 (153 930), 355 (56 736)	301 (135 984), 354 (50 964)	301 (136 872), 355 (50 779)	301 (114 802), 354 (43 352)	301 (94 512), 355 (35 415)
DCM	300 (110 159), 357 (41 784)	300 (148 198), 357 (57 107)	300 (153 443), 358 (58 219)	300 (119 125), 358 (46 022)	300 (122 061), 359 (46 792)	300 (108 484), 357 (42 344)	301 (84 568), 359 (35 867)
MeOH	297 (15 975), 356 (6 416)	298 (20 946), 356 (8 379)	297 (39 422), 356 (14 696)	298 (24 855), 356 (9 815)	298 (17 906), 356 (6 899)	299 (3 264), 356 (1 417)	293 (6 375), 354 (2 070)



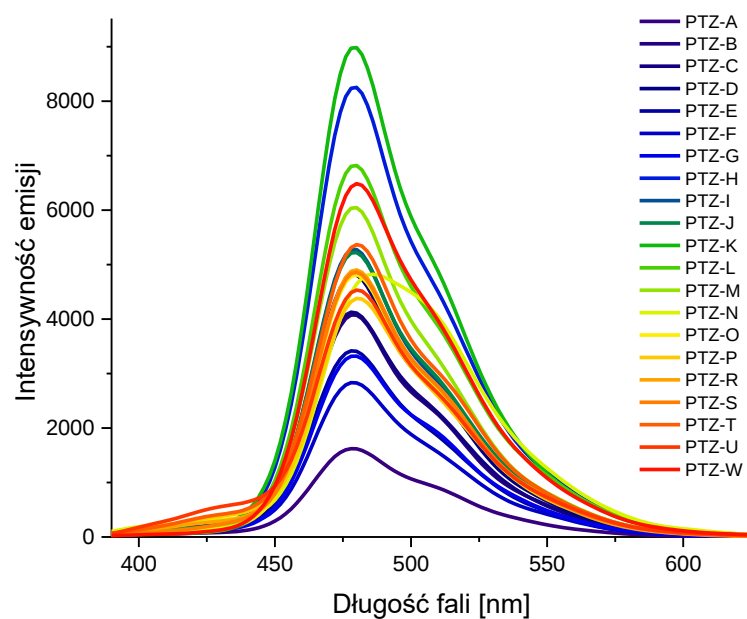
Rys. 49 Widma UV-Vis związków **PTZ-A** – **PTZ-W** w roztworze dichlorometanu ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Wszystkie badane pochodne wykazują niewielką zależność pomiędzy pasmami absorpcji a polarnością zastosowanego rozpuszczalnika. Maksima absorpcji związków **PTZ-A** – **PTZ-W** odpowiadające ICT w roztworze heksanu wynoszą 354-356 nm. Widma absorpcyjne wykonane w dichlorometanie wykazały nieznaczne przesunięcie batochromowe maksimów absorpcji o około 10 nm w porównaniu do widm zarejestrowanych w heksanie. Natomiast widma absorpcyjne zmierzone w metanolu, najbardziej polarnym spośród zastosowanych i zarazem protycznym rozpuszczalnikiem wykazują podobne maksima absorpcji jak dla związków zarejestrowanych w heksanie. Na rysunku 45 przedstawiono przykładowe widma UV-Vis związku **PTZ-K** zmierzone w trzech rozpuszczalnikach: heksanie, dichlorometanie i metanolu (Rys. 50).

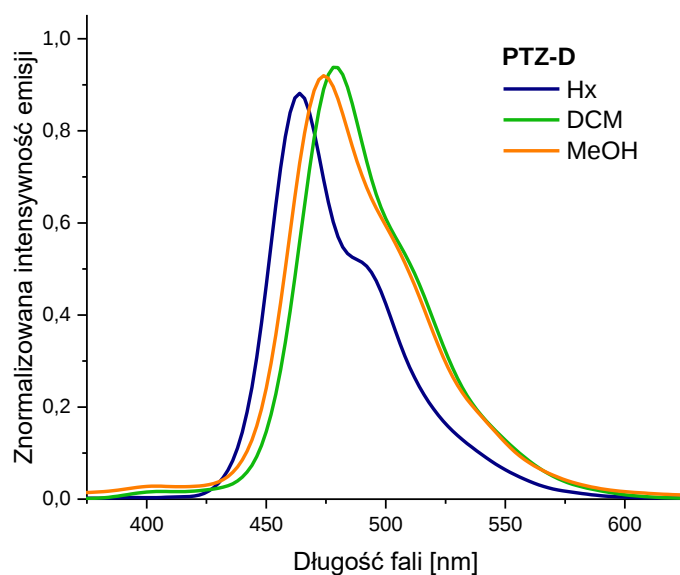


Rys 50 Widma UV-Vis związku **PTZ-K** zmierzone w Hx, DCM oraz MeOH ($c=10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Właściwości fotofizyczne pochodnych **PTZ-A – PTZ-W** zebrano w tabelach (Tab. 7, 8, 9). Uzyskane widma fluorescencji dla pochodnych **PTZ-A – PTZ-W** w dichlorometanie (Rys. 51) są do siebie podobne pod względem kształtu i znajdują się w zakresie 425-575 nm. Widma fluorescencyjne pochodnych **PTZ-A – PTZ-W** zarejestrowane w trzech rozpuszczalnikach o różnej polarności wskazują na pozytywny efekt solwatochromowy (Rys. 52). W wyniku efektu solwatochromowego zaobserwowano przesunięcie batochromowe pasm fluorescencji w dichlorometanie i metanolu o około 20 nm w stosunku do pasm w heksanie. Wartości kwantowej wydajności fluorescencji dla pochodnych fenotiazyny **PTZ-A – PTZ-W** zmierzone w trzech rozpuszczalnikach o różnej polarności mieszczą się w zakresie 50-84%. Wartości kwantowej wydajności fluorescencji dla **PTZ-A – PTZ-W** zarejestrowane w metanolu i dichlorometanie są wysokie i zbliżone do siebie ($\Phi = 53-84\%$), natomiast różnią się od wartości Φ dla **PTZ-A – PTZ-W** uzyskanych w heksanie, które są niższe ($\Phi = 50-72\%$). Wyniki kwantowej wydajności fluorescencji przeprowadzone w heksanie wykazały wpływ długości łańcucha alkilowego w cząsteczce fenotiazyny na Φ . Symetryczne pochodne fenotiazyny (**PTZ-A – PTZ-G**) z najkrótszym łańcuchem alkilowym w cząsteczce fenotiazyny wykazują najniższe wartości wydajności kwantowej fluorescencji w heksanie ($\Phi = 48-51\%$) natomiast pochodne **PTZ-H – PTZ-N** i **PTZ-O – PTZ-W** z łańcuchem oktylowym i dodecylowym w cząsteczce fenotiazyny posiadają wyższe wartości w zakresie 50-72%. Wyznaczone wartości czasu zaniku fluorescencji dla **PTZ-A – PTZ-W** w heksanie, dichlorometanie i metanolu dobrze korelują z wartościami wydajności kwantowej fluorescencji. Pochodne **PTZ-A – PTZ-G** posiadają w heksanie najniższe wartości czasu zaniku fluorescencji od 1,99 do 2,63 ns, natomiast w metanolu i dichlorometanie wyższe w zakresie 2,14-3,57 ns. Wzrost długości łańcucha w podstawniku karbazylowym w każdej z serii pochodnych fenotiazyny powoduje nieznaczny wzrost zarówno wydajności kwantowej i czasu zaniku fluorescencji w odpowiednim rozpuszczalniku.



Rys. 51 Widma fluorescencyjne pochodnych **PTZ-A – PTZ-W** w roztworze dichlorometanu ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



Rys. 52 Widma fluorescencyjne pochodnej **PTZ-D** w roztworze Hx, DCM oraz MeOH ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tab.7 Właściwości luminescencyjne pochodnych **PTZ-A – PTZ-G** w roztworach Hx, DCM oraz MeOH ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

	Hx				DCM				MeOH			
	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesuniecie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesuniecie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesuniecie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2
PTZ-A	298, 356	464 (6538)	48.10	2.16 100% 1.089	298, 354	478 (7328)	61.04	2.69 0.09(20.40%) 3.36(79.60%) 0.987	296, 356	474 (6993)	83.96	3.13 100% 1.149
PTZ-B	298, 356	462 (6445)	50.99	2.20 100% 1.113	294, 356	480 (7256)	81.00	3.01 0.03(12.99%) 3.45(87.01%) 1.166	290, 352	476 (7401)	71.19	2.91 0.25(9.26%) 3.19(90.74%) 1.136
PTZ-C	296, 356	462 (6445)	51.01	2.23 100% 1.149	290, 358	476 (6925)	76.05	3.23 0.36(7.46%) 3.46(92.54%) 1.015	290, 356	472 (6903)	71.58	2.78 0.27(14.21%) 3.19(85.79%) 0.995
PTZ-D	290, 354	464 (6697)	44.67	1.99 0.14(10.84%) 2.22(89.16%) 1.144	290, 358	480 (7100)	67.34	3.35 100% 1.106	302, 354	476 (7240)	71.90	2.87 0.23(10.44%) 3.18(89.56%) 1.106
PTZ-E	290, 356	464 (6538)	50.97	2.19 100% 1.194	294, 350	478 (7651)	68.40	3.35 100% 1.175	302, 356	471 (6858)	62.93	2.96 0.44(8.91%) 3.21(91.09%) 1.009
PTZ-F	292, 354	466 (6789)	51.24	2.21 100% 1.126	294, 358	478 (7012)	70.50	2.93 0.18(14%) 3.38(86%) 1.109	302, 356	474 (6993)	60.13	2.79 0.12(12.24%) 3.16(87.76%) 1.161
PTZ-G	300, 358	464 (6381)	49.93	2.14 100% 1.197	294, 358	478 (7012)	67.56	3.05 0.14(10.96%) 3.41(89.04%) 1.164	300, 354	474 (7152)	65.05	2.74 0.23(13.52%) 3.16(86.48%) 1.095

Tab.8 Właściwości luminescencyjne pochodnych **PTZ-H – PTZ-N** w roztworach Hx, DCM oraz MeOH ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

	Hx				DCM				MeOH			
	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesuniecie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesuniecie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesuniecie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2
PTZ-H	298, 358	465 (6428)	57.49	2.28 1.90(64.50%) 2.98(35.50%) 1.235	298, 362	480 (6791)	63.81	3.45 0.10(3.12%) 3.56(96.88%) 0.994	304, 364	475 (6420)	60.01	3.12 100% 1.088
PTZ-I	294, 358	462 (6288)	58.75	2.22 100% 1.025	300, 360	478 (6857)	78.39	3.39 0.54(5.79%) 3.57(94.21%) 1.103	306, 358	474 (6836)	65.07	3.11 0.59(0.99%) 3.14(99.01%) 1.221
PTZ-J	292, 358	467 (6520)	54.35	2.35 1.88(65.14%) 3.24(34.86%) 1.074	304, 360	480 (6944)	68.75	3.47 0.69(3.47%) 3.57(96.53%) 1.011	306, 358	473 (6791)	60.89	3.14 100% 1.114
PTZ-K	292, 358	464 (6381)	59.83	2.16 0.91(5.65%) 2.24(94.35%) 1.213	296, 364	480 (6639)	73.78	3.49 100% 1.092	306, 358	472 (6747)	65.84	3.12 100% 1.006
PTZ-L	296, 358	466 (6474)	53.61	2.63 2.10(80.13%) 4.75(19.87%) 1.092	296, 362	478 (6704)	55.19	3.41 0.69(6.35%) 3.59(93.65%) 1.091	304, 358	476 (6925)	53.24	3.15 100% 1.042
PTZ-M	296, 358	466 (6474)	61.13	2.25 100% 1.070	300, 366	478 (6402)	68.56	3.41 0.47(3.75%) 3.52(96.25%) 1.004	304, 358	477 (6969)	67.73	3.15 100% 1.025
PTZ-N	292, 358	468 (6565)	71.96	1.97 100% 1.049	302, 362	482 (6877)	64.69	2.14 0.50(36.62%) 3.08(63.38%) 1.118	298, 358	473 (6791)	52.94	3.26 100% 1.071

Tab.9 Właściwości luminescencyjne pochodnych **PTZ-O – PTZ-W** w roztworach Hx, DCM oraz MeOH ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

	Hx				DCM				MeOH			
	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesunięcie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesunięcie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] (przesunięcie Stokesa [cm^{-1}])	Φ [%]	τ [ns] χ^2
PTZ-O	292, 358	465 (6428)	53.26	2.28 100% 1.097	292, 364	476 (6464)	77.02	3.38 0.62(5.92%) 3.55(94.08%) 1.039	304, 358	473 (6791)	61.47	3.16 100% 1.032
PTZ-P	290, 358	466 (6474)	50.16	2.26 100% 1.044	290, 368	479 (6297)	58.85	3.15 0.51(12.11%) 3.51(87.89%) 1.073	294, 358	473 (6791)	64.08	3.09 100% 1.031
PTZ-R	290, 360	463 (6180)	52.79	2.27 100% 1.054	290, 362	480 (6791)	69.02	3.29 0.52(8.25%) 3.54(91.75%) 1.135	304, 358	476 (6925)	65.83	3.12 100% 1.020
PTZ-S	286, 358	464 (6381)	52.40	2.36 2.19(92.95%) 4.60(7.05%) 1.103	290, 364	480 (6639)	61.64	3.31 0.56(6.93%) 3.51(93.07%) 1.159	304, 358	477 (6967)	61.26	3.21 100% 1.030
PTZ-T	286, 358	465 (6428)	56.58	2.28 100% 1.002	288, 364	477 (6508)	58.55	3.15 0.47(12.53%) 3.53(87.47%) 1.107	300, 358	471 (6702)	64.90	3.16 100% 1.198
PTZ-U	290, 360	467 (6365)	51.25	2.27 0.94(4.42%) 2.33(95.58%) 1.099	290, 366	479 (6446)	58.15	3.15 0.49(11.89%) 3.51(88.11%) 0.981	306, 358	472 (6747)	68.63	3.13 100% 1.049
PTZ-W	292, 358	466 (6474)	63.60	2.19 100% 1.069	290, 364	478 (6552)	74.08	3.57 100% 1.101	304, 358	477 (6969)	54.88	3.51 100% 1.137

3.2 Symetryczne dicyjanoakrylowe pochodne N-alkilo-10*H*-fenotiazyny (PTZ-C2-2CNCOOH, PTZ-C4-2CNCOOH, PTZ-C8-2CNCOOH, PTZ-C12-2CNCOOH)

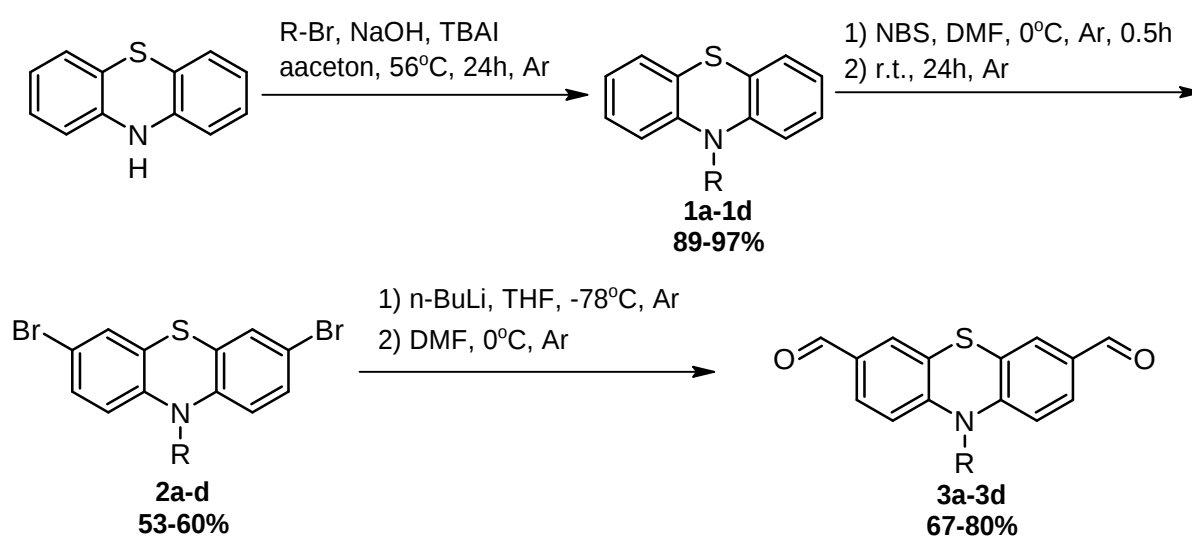
W niniejszej dysertacji otrzymano serię symetrycznych dicyjanoakrylowych pochodnych N-alkilofenotiazyny, które różniły się między sobą długością łańcuchów węglowych przyłączonych do atomu azotu 10*H*-fenotiazyny. Związki są już znane z literatury, jednakże Lee i współpracownicy zbadali i opisali potencjalne zastosowanie pochodnych 10*H*-fenotiazyny jako materiałów do fotokatalitycznego rozszczepiania wody [131]. W niniejszej dysertacji skupiono się na zbadaniu właściwości fotofizycznych oraz stabilności termicznej. Charakterystyka pod tym kątem jest ważna dla zastosowań w organicznej fotowoltaice. Struktury otrzymanych związków wraz z oznaczeniami przedstawiono w tabeli 10.

Tab. 10 Struktury symetrycznych dicyjanokwasowych pochodnych N-alkilo-10*H*-fenotiazyny wraz z oznaczeniami.

Oznaczenie	Struktura
PTZ-C2-2CNCOOH	
PTZ-C4-2CNCOOH	
PTZ-C8-2CNCOOH	
PTZ-C12-2CNCOOH	

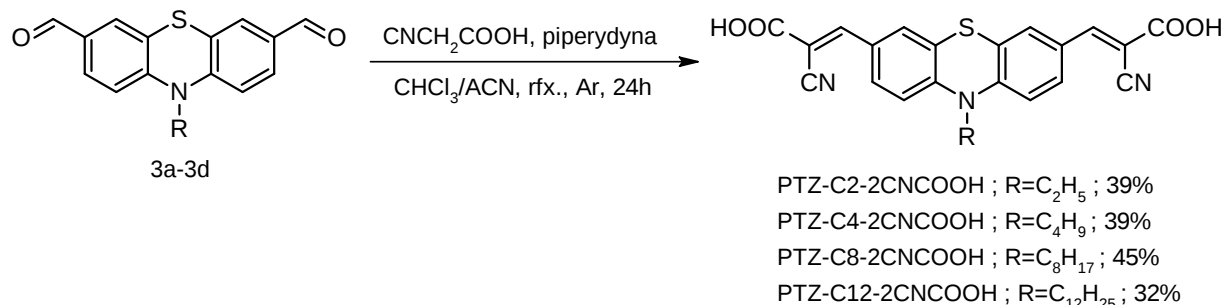
3.2.1 Synteza i charakterystyka

Synteza dicyjanokwasowych pochodnych N-alkilo-10*H*-fenotiazyny (**PTZ-C2-2CNCOOH**, **PTZ-C4-2CNCOOH**, **PTZ-C8-2CNCOOH**, **PTZ-C12-2CNCOOH**) przebiegała w kilku etapach w oparciu o modyfikacje metod opisanych w literaturze. Pierwszym etapem było otrzymanie N-alkilofenotiazyno-3,7-dikarboaldehydów (**3a-3d**) (Rys. 53). W tym celu dostępną handlowo 10*H*-fenotiazynę poddano reakcji alkilowania, a następnie reakcji bromowania. Obie reakcje przeprowadzono według metody opisanej w paragrafie 3.3.1. Uzyskane 3,7- dibromo-N-alkilofenotiazyny (**2a-2d**) poddano reakcji formylowania. Reakcję przeprowadzono w roztworze THF w wyniku wymiany bromo-litowej z użyciem roztworu *n*-butylolitu (*n*- BuLi), z następczym wychwytywaniem pochodnych dilitowych PTZ za pomocą DMF. Mechanizmy przeprowadzonych reakcji przedstawiono w paragrafie 1.2 części literaturowej.



Rys. 53 Schemat otrzymywania N-alkilofenotiazyno-3,7-dikarboaldehydów, gdzie R to łańcuch C₂H₅, C₄H₉, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅.

Finalnym etapem była kondensacja Knoevenagla otrzymanych dikarboaldehydów z kwasem cyjanooctowym zastosowanym w nadmiarze, w obecności piperydyny (Rys. 54).



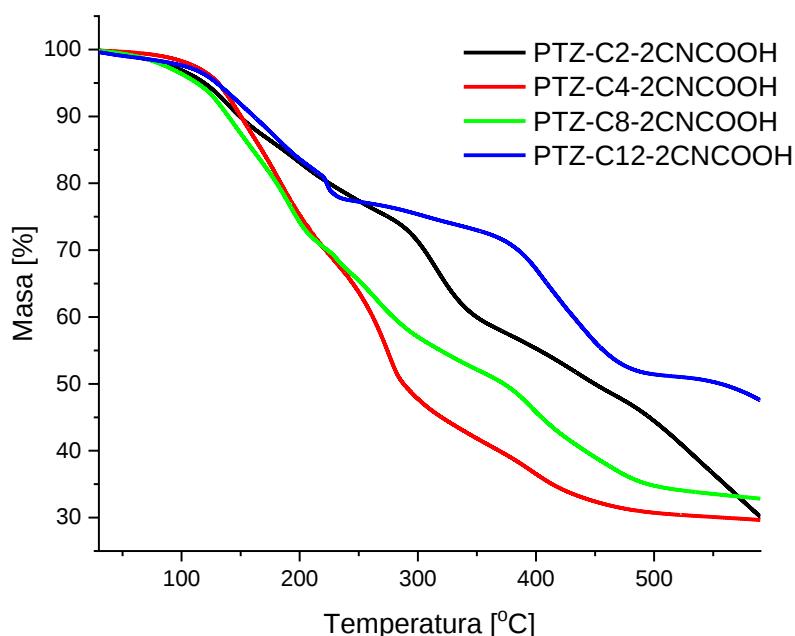
Rys. 54 Schemat otrzymywania dicyjanokwasowych pochodnych N-alkilo-10*H*-fenotiazyny, gdzie R to łańcuch alkilowy C₂H₅, C₄H₉, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅.

Struktury otrzymanych pochodnych zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii ¹H NMR oraz ¹³C NMR. Uzyskane widma są zgodne z danymi literaturowymi. Stabilność termiczna została zbadana za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) do 600 °C w atmosferze azotu. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 11 i zobrazowano na wykresie (Rys. 55).

Tab. 11 Właściwości termiczne pochodnych dicyjanokwasowych PTZ, gdzie T_{5%} - temperatura 5% ubytku masy, T_{10%} - temperatura 10% ubytku masy.

	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{max} [°C]	Pozostałość w 600 °C [%]
PTZ-C₂-2CNCOOH	119	149	141, 199, 316, 437, 534	30
PTZ-C₄-2CNCOOH	130	150	169, 275, 398	30
PTZ-C₈-2CNCOOH	113	140	148, 191, 233, 265, 398, 465	33
PTZ-C₁₂-2CNCOOH	131	161	183, 226, 302, 405	47

Wszystkie pochodne wykazały stabilność termiczną w zakresie 113-131 °C z czego najwyższą wartość T_{5%}, która odpowiada temperaturze 5% ubytku masy, zmierzono dla pochodnej z najdłuższym, dodecylowym łańcuchem alkilowym (131 °C) (**PTZ-C12-2CNCOOH**). Ta sama tendencja utrzymała się dla wartości temperatur 10% ubytku masy (T_{10%}). Badane związki posiadają wysokie wartości pozostałości w 600 °C, od 30-47%.



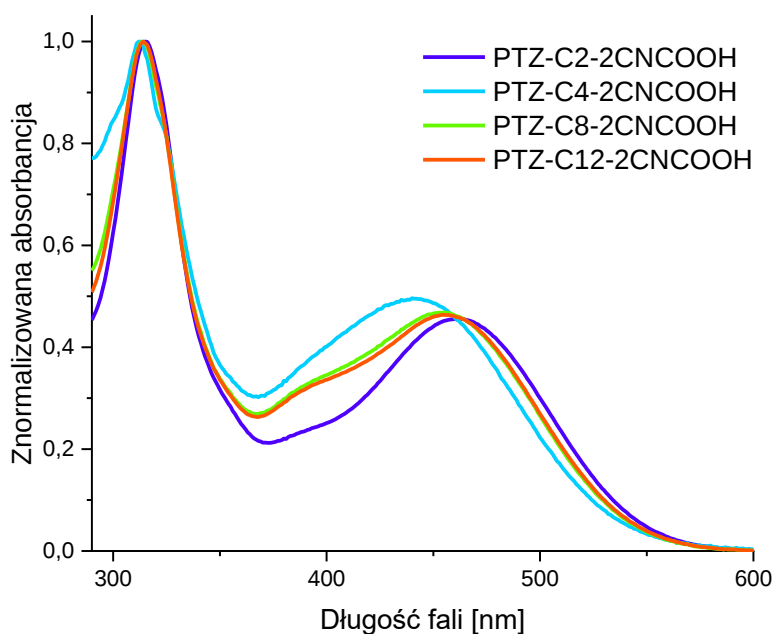
Rys. 55 Krzywe TGA badanych dicyjanokwasowych pochodnych PTZ, różniących się długością łańcucha alkilowego.

3.2.2 Właściwości fotofizyczne

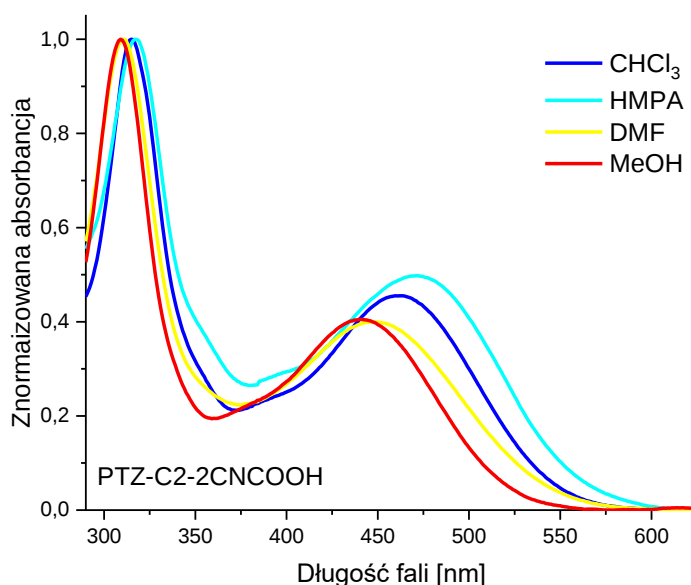
W celu zbadania właściwości fotofizycznych dicyjanokwasowych pochodnych PTZ zmierzono widma absorpcji w zakresie UV-Vis w czterech rozpuszczalnikach (CHCl_3 , HMPA, DMF, MeOH). Uzyskane dane przedstawiono w tabeli 6 oraz zobrazowano na wykresach (Rys. 56, 57). Pochodne **PTZ-C2-2CNCOOH**, **PTZ-C4-2CNCOOH**, **PTZ-C8-2CNCOOH** oraz **PTZ-C12-2CNCOOH** posiadają dwa wyraźnie zaznaczone pasma absorpcji w zakresie promieniowania ultrafioletowego od 290 do 350 nm oraz drugie szerokie pasmo związane z ICT w zakresie 440-462 nm w roztworze chloroformowym.

Tab. 12 Maksima absorpcji ($\lambda_{\max}$) oraz molowe współczynniki absorpcji (ϵ) dicyjanokwasowych pochodnych PTZ zmierzone w roztworach rozpuszczalników o różnej polarności ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

	$\lambda_{\max} [\text{nm}](\epsilon [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}])$			
	PTZ-C2-2CNCOOH	PTZ-C4-2CNCOOH	PTZ-C8-2CNCOOH	PTZ-C12-2CNCOOH
CHCl_3	315 (27206), 462 (12359)	312 (9328), 440 (4622)	314 (17500), 455 (8162)	314 (28299), 454 (13103)
HMPA	317 (34707), 472 (18492)	311 (15248), 437 (9783)	314 (24045), 447 (13974)	315 (32468), 458 (18486)
DMF	311 (28849), 447 (11500)	305 (9890), 419 (4121)	308 (17898), 434 (7441)	309 (27467), 435 (11668)
MeOH	309 (33480), 441 (13913)	305 (11489), 417 (5371)	306 (22067), 433 (9283)	307 (32421), 435 (4073)



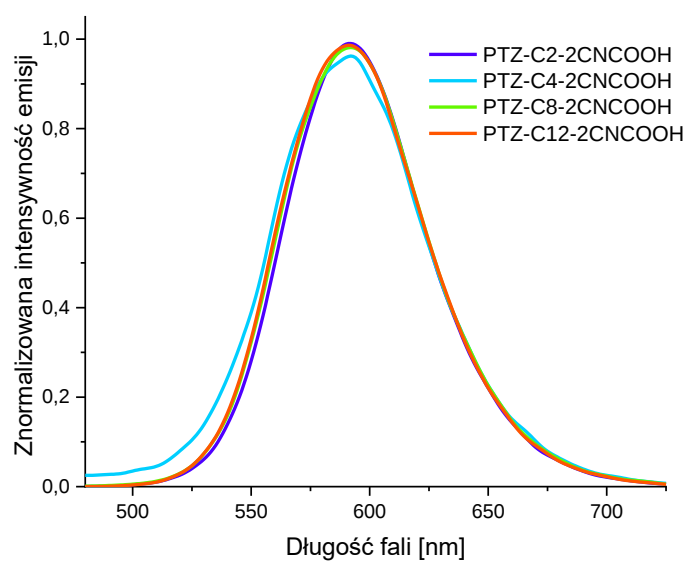
Rys. 56 Widma UV-Vis dicyjanokwasowych pochodnych PTZ w chloroformie ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



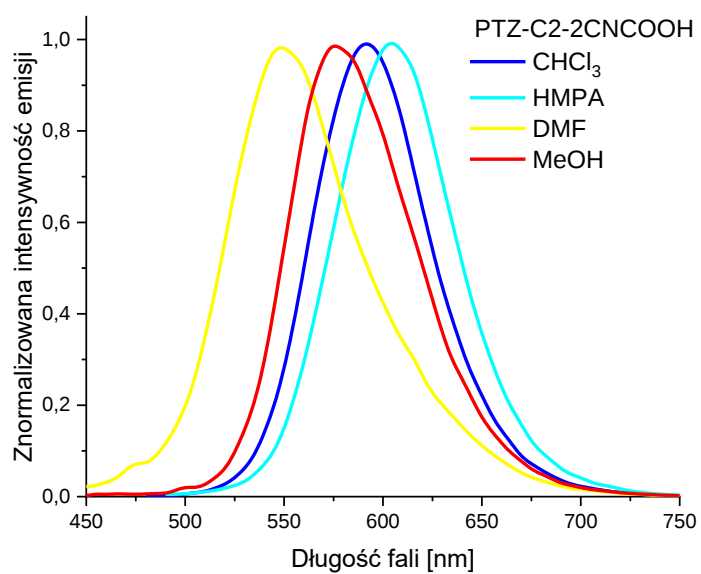
Rys. 57 Widma UV-Vis pochodnej **PTZ-C2-2CNCOOH** zmierzone w rozpuszczalnikach różniących się polarnością ($c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Widma absorpcji zarejestrowane w różnych rozpuszczalnikach dla pochodnych fenotiazyny **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** nie wykazują znacznych różnic w kształcie widm i maksimów absorpcji w obrębie danego rozpuszczalnika. Jednakże, dla pochodnych **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** zauważono zależność osobno dla każdego z zastosowanych rozpuszczalników, że pasmo absorpcyjne w świetle widzialnym wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce PTZ staje się znacznie szersze. Zaobserwowano wpływ polarności rozpuszczalnika na widma absorpcji pochodnych **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH**. Pasma absorpcji w świetle widzialnym dla pochodnych **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** są znacznie przesunięte batochromowo (około 50 nm) w porównaniu z pasmami w zakresie ultrafioletowym (przesunięcie batochromowe około 10 nm) wraz ze spadkiem polarności rozpuszczalnika od DMF poprzez MeOH do chloroformu. Natomiast widma absorpcji w silnie polarnym heksametylofosforamidzie (HMPA) są przesunięte batochromowo w porównaniu do widm zarejestrowanych w chloroformie o około 25 nm.

Zbadano właściwości fotofizyczne związków **PTZ-C2-CNCOOH**, **PTZ-C4-2CNCOOH**, **PTZ-C8-2CNCOOH** oraz **PTZ-C12-2CNCOOH**. Zarejestrowane widma fluorescencji przedstawiono na wykresie (Rys. 58, 59), jak również zestawiono w tabeli (Tab. 13). Widma fluorescencji pochodnych fenotiazyny **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** zarejestrowane w kilku rozpuszczalnikach składają się z jednego szerokiego pasma w zakresie 450-700 nm. Podobnie jak w widmach absorpcyjnych, dla pochodnych fenotiazyny **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** zaobserwowano taką samą tendencję przesunięcia hipsokromowego maksimum fluorescencji wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalników. Pochodne fenotiazyny **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** wykazują umiarkowaną i porównywalną fluorescencję w roztworach metanolu i DMF-u z wydajnościami kwantowymi fluorescencji w zakresie od 8 do 14% w MeOH oraz od 18 do 20% w DMF-ie. Znaczny wzrost kwantowej wydajności fluorescencji dla **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** zarejestrowano w roztworze CHCl_3 i HMPA mieszczącą się w zakresie 20-39%. Wśród związków **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH**, związek **PTZ-C4-2CNCOOH** wykazuje najniższe wartości Φ , podczas gdy pozostałe posiadają zbliżone wartości wydajności kwantowej fluorescencji w każdym rozpuszczalniku. Wyznaczone czasy zaniku fluorescencji dla związków **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** w MeOH są stosunkowo krótkie (1,30-1,43 ns) w porównaniu do tych zarejestrowanych w pozostałych rozpuszczalnikach, gdzie ich wartości mieszczą się w zakresie od 2,56 do 4,48 ns.



Rys. 58 Widma fluorescencyjne dicyjanokwasów PTZ w roztworze CHCl_3 ($c=10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



Rys. 59 Widma emisji związku **PTZ-C2-2CNCOOH** zmierzone w rozpuszczalnikach różniących się polarnością ($c= 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

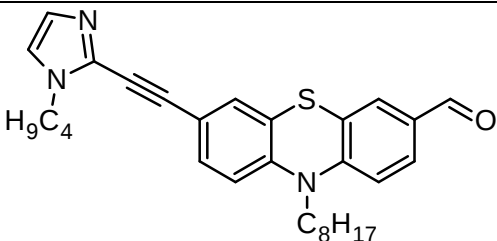
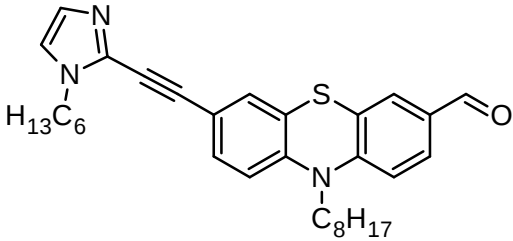
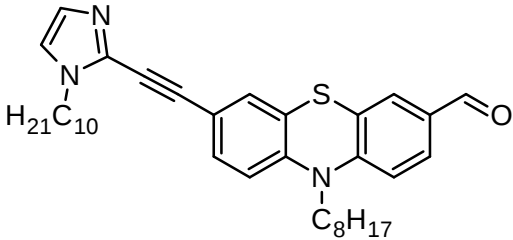
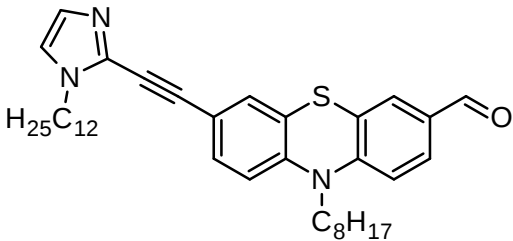
Tab. 13 Właściwości fotofizyczne dicyjanokwasów PTZ w roztworach CHCl₃, HMPA, DMF, MeOH (c=10⁻⁵ mol*L⁻¹).

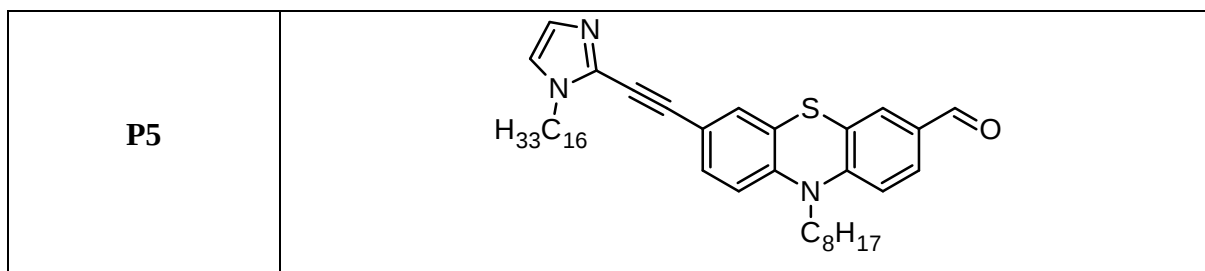
	PTZ-C2-2CNCOOH				PTZ-C4-2CNCOOH			
	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] przesunięcie Stokesa [cm ⁻¹]	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm] przesunięcie Stokesa [cm ⁻¹]	Φ [%]	τ [ns] χ^2
CHCl ₃	314, 464	594 (4763)	39.01	4.05 3.57(88.32%), 7.67(11.68%) 1.027	315, 453	584 (5604)	23.23	3.60 1.69(18.46%), 4.03(81.54%) 1.006
HMPA	320, 469	607 (4712)	38.29	3.89 (100%) 1.033	319, 469	608 (6391)	20.31	3.54 1.73(26.15%), 4.18(73.85%) 1.151
DMF	306, 413	549 (4156)	19.82	2.88 0.77(43.07%), 4.48(56.93%) 1.105	304, 393	544 (5484)	18.04	4.48 0.84(27.56%), 5.86(72.44%) 1.054
MeOH	313, 437	579 (5405)	14.07	1.38 0.83(12.03%), 1.46(87.97%) 1.081	311, 424	581 (6769)	7.80	1.30 0.78(43.24%), 1.70(56.76%) 0.967
	PTZ-C8-2CNCOOH				PTZ-C12-2CNCOOH			
CHCl ₃	314, 464	588 (4971)	36.84	3.82 2.57(29.98%), 4.35(70.02%) 1.018	313, 463	592 (5134)	37.95	3.82 2.19(13.32%), 4.07(86.68%) 0.992
HMPA	320, 469	602 (5760)	34.07	3.82 1.96(11.93%), 4.07(88.07%) 1.025	320, 469	605 (5305)	35.30	3.83 2.00(10.48%), 4.04(89.52%) 1.113
DMF	309, 399	548 (4793)	19.52	2.95 0.86(54.18%), 5.43(45.82%) 1.060	303, 402	548 (4741)	22.32	2.56 0.84(59.98%), 5.14(40.02%) 0.996
MeOH	309, 429	574 (5673)	11.44	1.34 0.53(17.11%), 1.51(82.89%) 1.009	310, 429	576 (5628)	12.18	1.43 1.15(61.64%), 1.89(38.36%) 1.095

3.3 Niesymetryczne etynyłowe pochodne N-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu z podstawnikiem N-alkiloimidazolyłowym (P1-P5)

W ramach niniejszej dysertacji otrzymano serię niesymetrycznych etynyłowych pochodnych N-oktylofenotiazyno-3-karboaldehydu z podstawnikiem N-alkiloimidazolyłowym, który różni się długością łańcucha alkilowego przyłączonego do jednostki terminalnego podstawnika N-alkiloimidazolyłowego (**P1-P5**). Struktury i oznaczenia otrzymanych związków przedstawiono w tabeli 14.

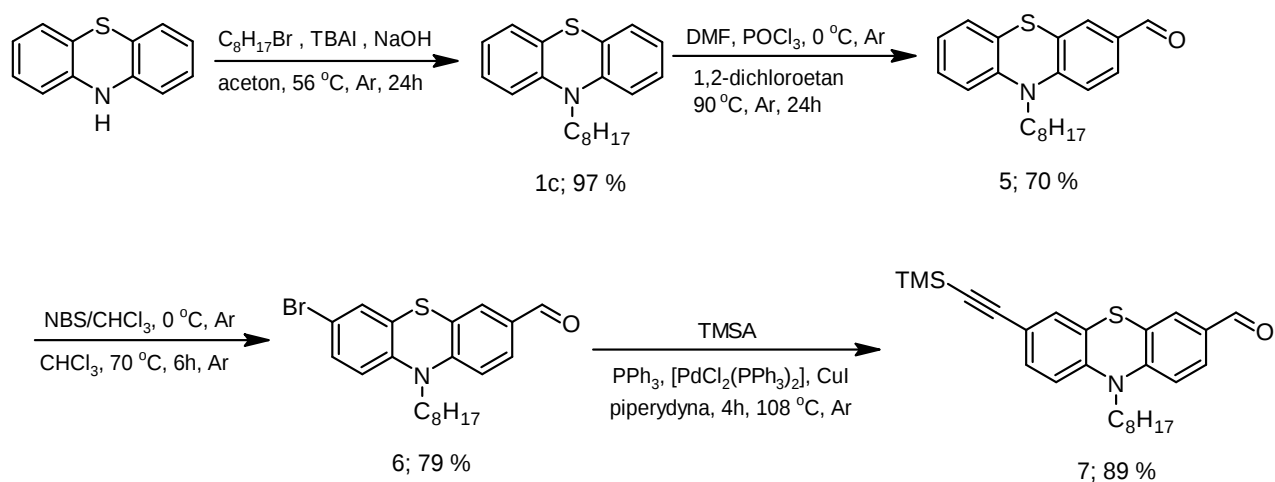
Tab. 14 Struktury otrzymanych niesymetrycznych etynyłowych pochodnych N-oktylofenotiazyny z motywem N-alkiloimidazolyłowym wraz z oznaczeniami.

Oznaczenie	Struktura
P1	
P2	
P3	
P4	



3.3.1 Synteza i charakterystyka

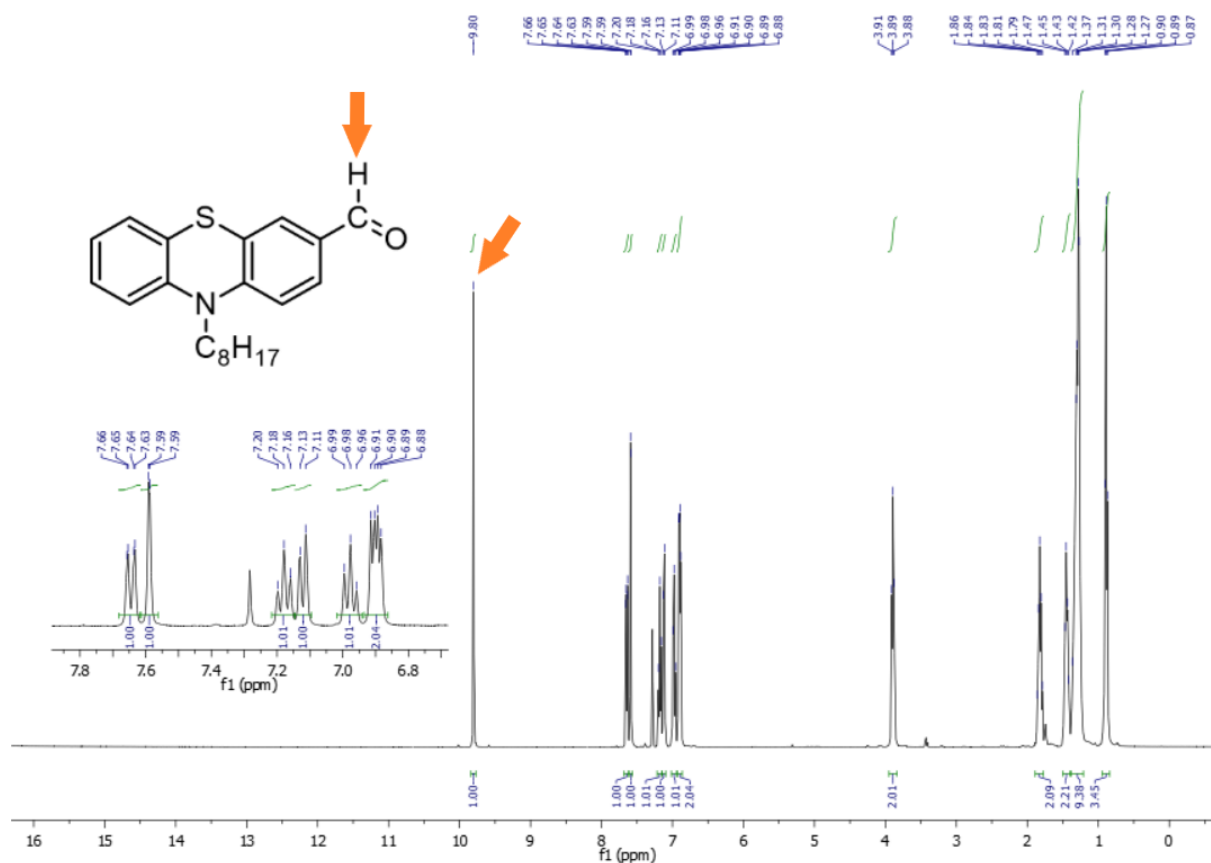
Pochodne **P1-P5** zostały otrzymane w kilku etapach. Pierwszym etapem było otrzymanie 7-trimetylosililoetynylo-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu poprzez reakcje alkilowania, formylowania, bromowania oraz sprzęgania Sonogashiry (Rys. 60)[65], [132]–[134]. Handlowo dostępną fenotiazynę poddano reakcji alkilowania za pomocą bromku oktylu, w obecności NaOH jako czynnika deprotonującego oraz TBAI jako katalizatora PTC.



Rys. 60 Schemat otrzymywania 7-trimetylosililoetynylo-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu (7).

Następnie otrzymaną z 97% wydajnością N-oktylofenotiazynę poddano reakcji formylowania Vilsmeiera-Haacka. Kluczowym momentem tej reakcji było wytworzenie soli chloroiminiowej stanowiącej odczynnik formylujący. Został on wygenerowany in situ w reakcji N,N-dimetyloformamidu z trichlorkiem fosforylu w temperaturze 0 °C. Wydajność reakcji w dużym stopniu zależała od czystości zastosowanego DMF, dlatego w celu pozbycia się śladów dimetyloaminy przedestylowano reagent bezpośrednio przed reakcją formylowania. Destylację przeprowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem, aby zmniejszyć temperaturę wrzenia DMF i zapobiec jego rozkładowi. Strukturę otrzymanego karboaldehydu potwierdzono

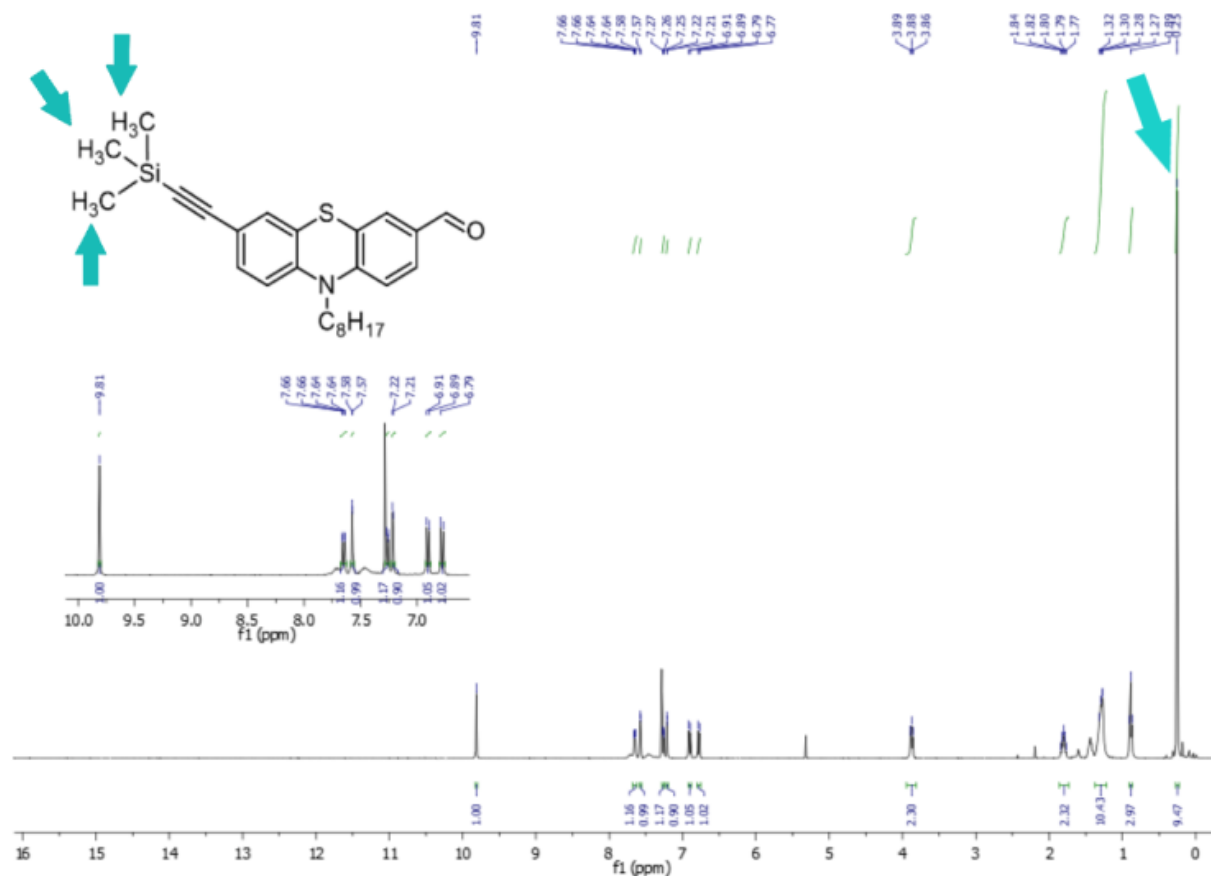
za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Na widmie widać charakterystyczny singlet przy przesunięciu chemicznym 9.80 ppm odpowiadający protonowi wchodzącemu w skład grupy aldehydowej (Rys. 61).



Rys. 61 Widmo ^1H NMR 10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu (5).

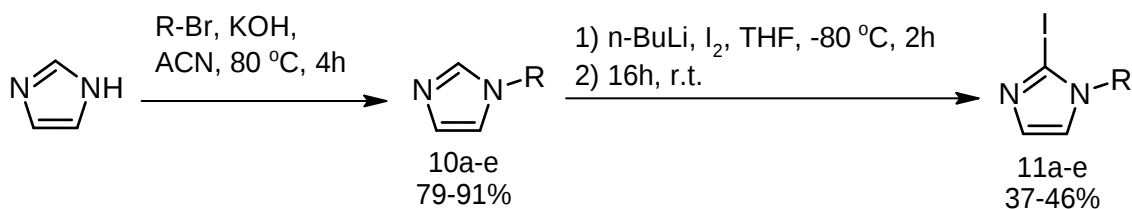
Otrzymany z 70% wydajnością 10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehyd poddano reakcji bromowania stosując jeden molowy równoważnik (1 eq.) N-bromosukcynoimidu w roztworze chloroformowym. NBS dodawano w temperaturze 0 °C osłaniając kolbę reakcyjną przed dostępem światła. Mechanizmy reakcji alkilowania, formylowania oraz bromowania opisano w rozdziale 1.2 części literaturowej. Otrzymany 7-bromo-10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehyd poddano reakcji sprzęgania z trimetylosililoacetylenem według znanej z literatury metody. Zasadowe środowisko reakcji zapewnił rozpuszczalnik, który stanowiła piperdydina. Reakcję przeprowadzono w obecności układu katalitycznego: PPh_3 , $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$, CuI w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (piperdydina) w ciągu czterech godzin i atmosferze gazu obojętnego. Na widmie ^1H NMR 7-trimetylosililo-10-oktylo-10H-

fenotiazyno-3-karboaldehydu widać charakterystyczny singlet przy przesunięciu chemicznym równym 9.81 ppm pochodzący od 9 protonów z grupy trimetylosililowej (Rys. 62).



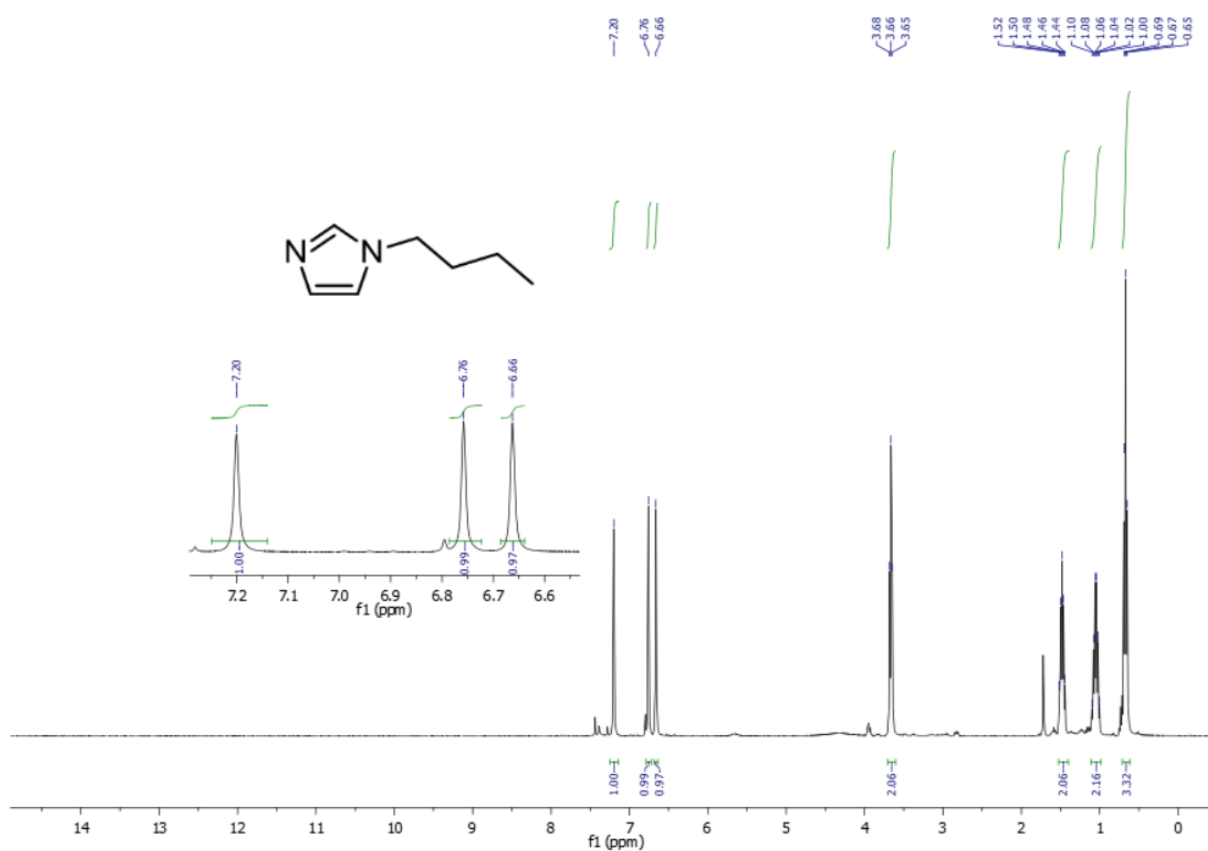
Rys. 62 Widmo ¹H NMR 7-trimetylosililo-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu (7).

Następnym krokiem była synteza serii 2-jodo-N-alkilimidazoli (**11a-e**) poprzez reakcje alkilowania oraz jodowania (Rys. 63).



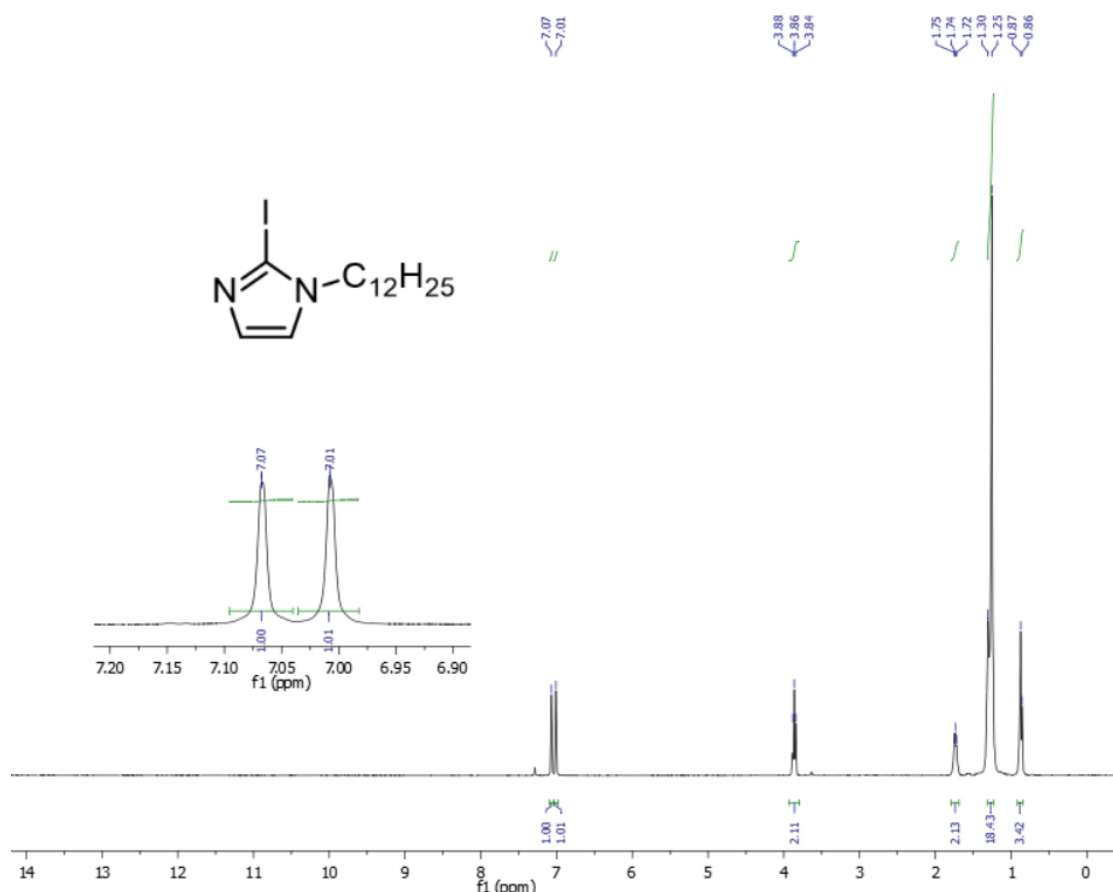
Rys. 63 Schemat otrzymywania serii 1-jodo-N-alkilimidazoli (**11a-e**), gdzie R to łańcuch C₄H₉, C₆H₁₃, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅ lub C₁₆H₃₃.

Na początku z handlowo dostępnego imidazolu otrzymano serię N-alkiloimidazoli. Czynnikiem deprotonujący stanowił wodorotlenek potasu, natomiast czynnikiem alkilującym były odpowiednie bromki alkilowe. Pochodne **10a-e** wyizolowano z mieszaniny poreakcyjnej w wyniku wielokrotnej ekstrakcji związku z fazy wodnej octanem etylu. W ten sposób uzyskane alkilowe pochodne imidazolu nie wymagały dalszego oczyszczania, co wykazały widma ^1H NMR. Na rysunku 64 przedstawiono widmo ^1H NMR otrzymanego N-butyloimidazolu (**10a**).



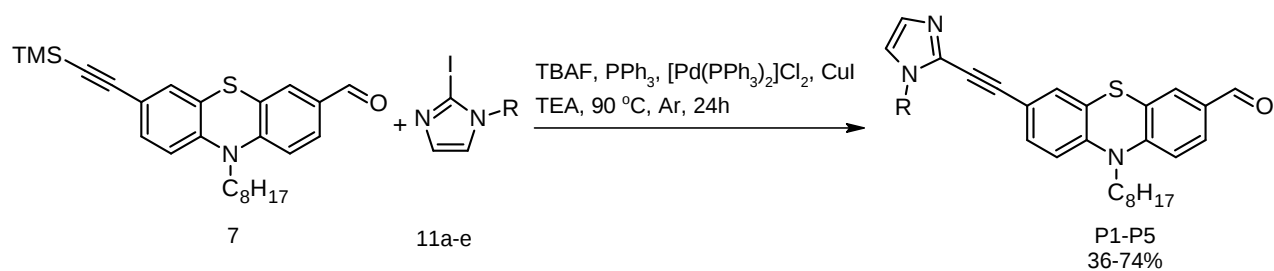
Rys. 64 Widmo ^1H NMR N-butyloimidazolu (**10a**).

W kolejnym kroku otrzymane pochodne imidazolu z łańcuchami węglowymi o różnej długości poddano reakcji jodowania w obecności n-BuLi, wkraplając do mieszaniny reakcyjnej tetrahydrofuranowy roztwór jodu w temperaturze $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Surowe produkty oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej jako eluent stosując octan etylu. Struktury potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H (Rys. 65) oraz ^{13}C NMR.



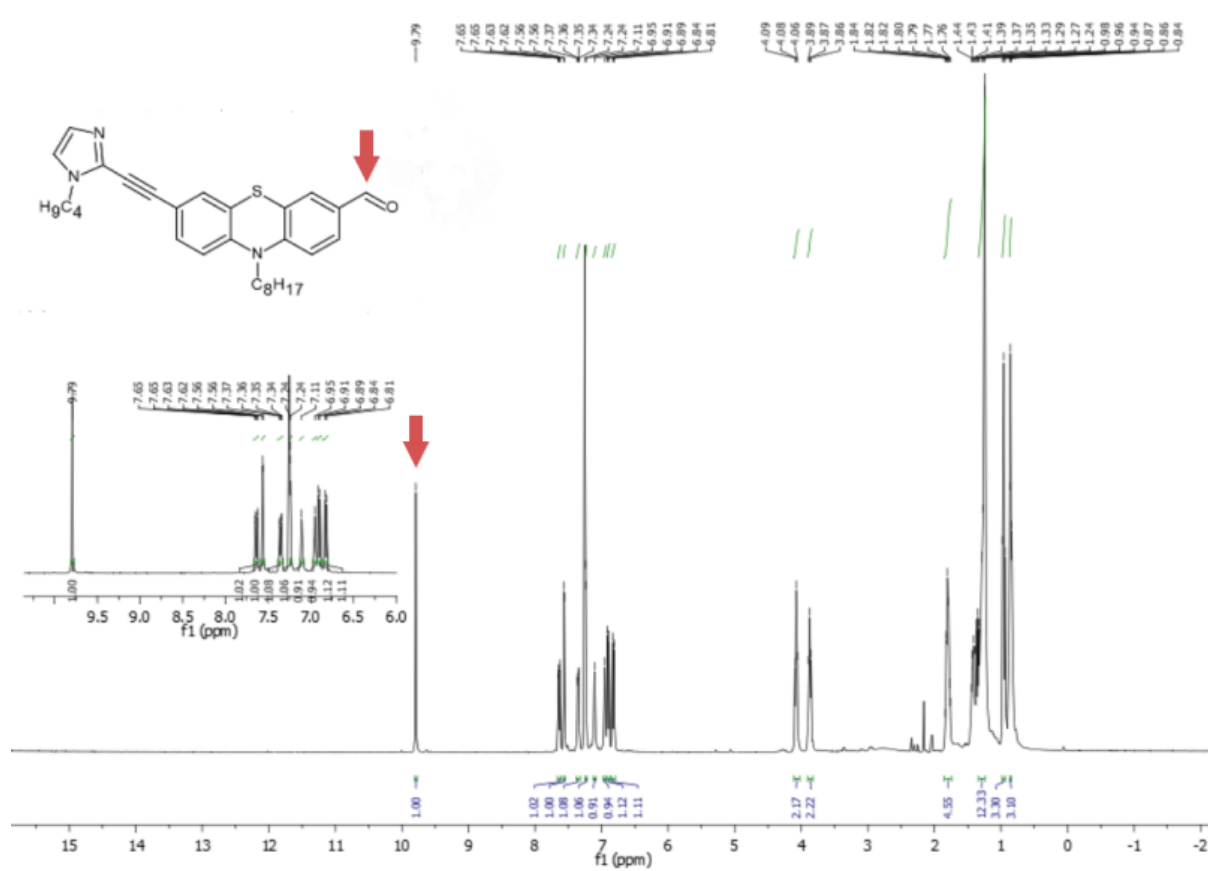
Rys. 65 Widmo ^1H NMR 2-jodo-N-dodecyloimidazolu (**11d**).

Finalnym etapem było sprzęganie Sonogashiry 7-trimetylosililo-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu (**7**) z odpowiednimi 2-jodo-N-alkyloimidazolami (**11a-e**) (Rys. 66). Rozpuszczalnik stanowiła trietyloamina (TEA). Reakcja przebiegała w obecności układu katalitycznego $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{CuI}$, z trifenylofosfiną (PPh_3) jako dodatkowym ligandem, z wydajnościami 37-64%. Brak dodatku PPh_3 skutkowało znacznym obniżeniem wydajności reakcji, nawet przy zwiększeniu ilości katalizatora palladowego oraz miedziowego. Dzięki zastosowaniu TBAF możliwe było przeprowadzenie odbezpieczania grupy trimetylosililowej z równoczesnym sprzęganiem *in situ*, co skróciło ścieżkę syntetyczną o jeden etap. Imidazolyłowe pochodne N-oktylofenotiazyny (**P1-P5**) oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując mieszaninę heksanu i octanu etylu w stosunku objętościowym 2:1. Struktury otrzymanych pochodnych potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR (Rys. 67), ^{13}C NMR (Rys. 68) oraz analizy elementarnej.



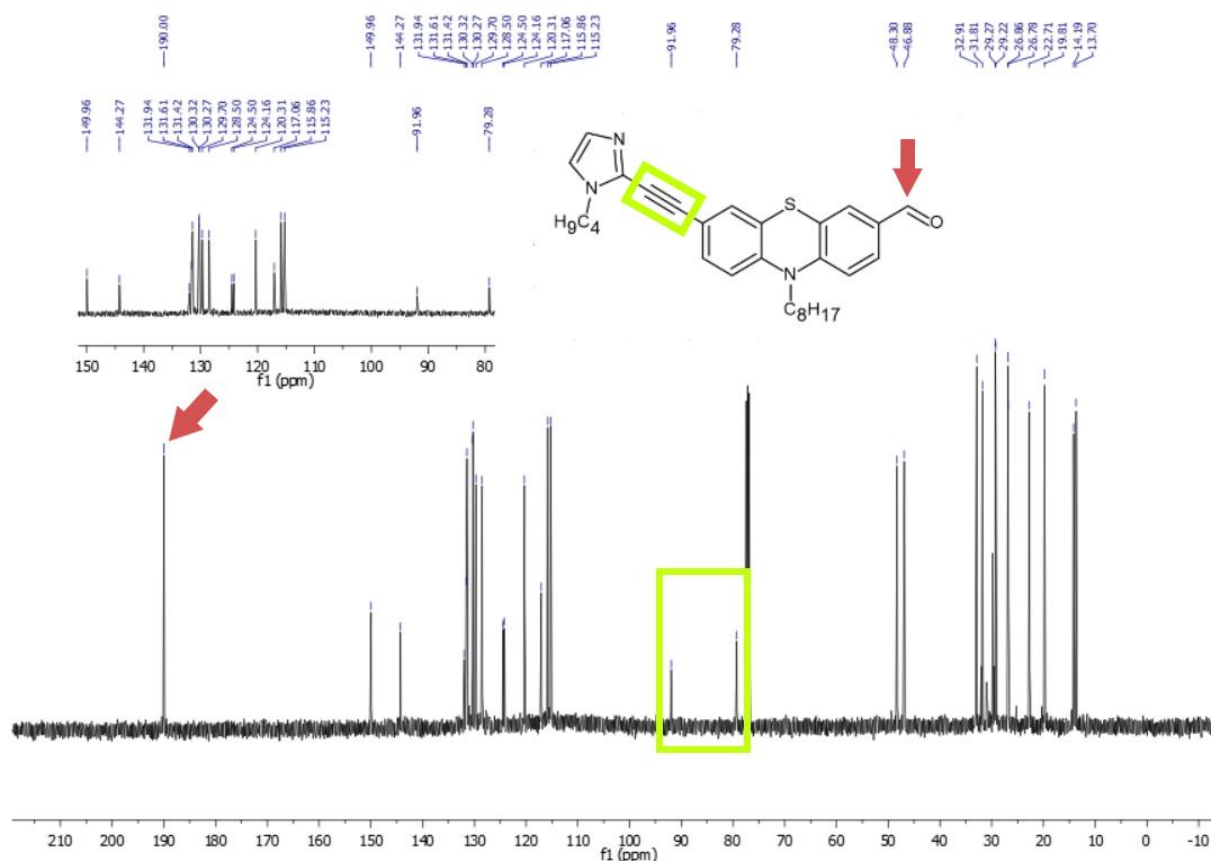
Rys. 66 Schemat syntezy niesymetrycznych, etynyłowych pochodnych N-oktylofenotiazyny z podstawnikami N-alkiloimidazolyłowymi (**P1-P5**).

Na widmie ^1H NMR 7-[2-(1-butylo-1*H*-imidazolylo)etynylo]-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu (**P1**) zaznaczono charakterystyczny sygnał pochodzący od protonu grupy aldehydowej przy przesunięciu chemicznym wynoszącym 9.79 ppm. O przeprowadzeniu reakcji sprzęgania świadczy także brak singletu pochodzącego od protonów grupy trimetylosililowej.



Rys. 67 Widmo ^1H NMR 7-[2-(1-butylo-1*H*-imidazolylo)etynylo]-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu (**P1**).

Na widmie ^{13}C NMR 7-[2-(1-butylo-1*H*-imidazolylo)etynylo]-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu (**P1**) zaznaczono charakterystyczne sygnały pochodzący od protonu grupy aldehydowej przy 190 ppm, a także dwa sygnały przy 91.96 i 79.28 ppm pochodzące od węgli tworzących wiązanie potrójne (Rys. 62).



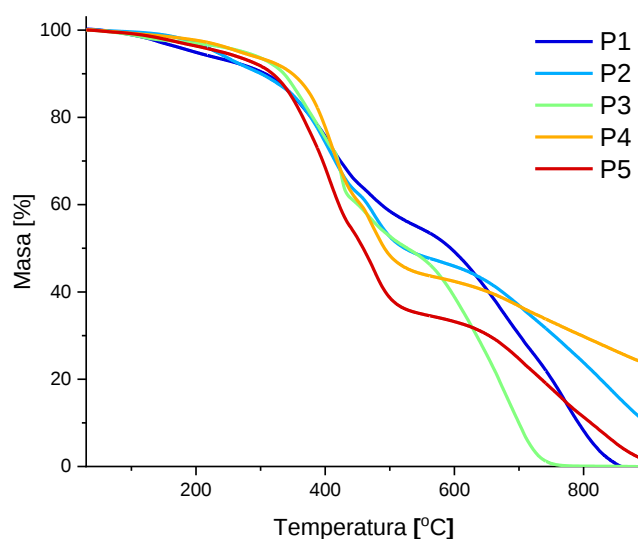
Rys. 68 Widmo ^{13}C NMR 7-[2-(1-butylo-1*H*-imidazolylo)etynylo]-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu (**P1**).

Zbadano stabilność termiczną otrzymanych pochodnych **P1-P5** za pomocą analizy termograwimetrycznej (TGA). Dane uzyskane z pomiarów zebrano w tabeli 15 i przedstawiono na wykresie (Rys. 69).

Tab. 15 Właściwości termiczne pochodnych **P1-P5**.

	T ₅ [°C]	T ₁₀ [°C]	T _{max} [°C]	Pozostałość w 900 °C [%]
P1	197	306	408; 670; 770	0
P2	230	300	413; 476	11
P3	274	336	424	0
P4	268	349	411; 471	23
P5	239	318	409; 475	2

Pochodne **P1-P5** są stabilne termicznie z temperaturą 5% ubytku masy (T_{5%}) w przedziale 197-274 °C. Najniższą wartość temperatury 5% ubytku masy (T_{5%}) wykazał związek **P1** z najkrótszym, butylowym łańcuchem węglowym przyłączonym do jednostki imidazolyłowej. Najwyższą wartość T_{5%} wykazał związek **P3** z łańcuchem decylowym. Należy jednak zaznaczyć, że wszystkie otrzymane pochodne fenotiazyny posiadają niskie wartości pozostałości w 900 °C. Właściwości termiczne opisywanych w niniejszej dysertacji związków **P1-P5** korespondują z wynikami już opublikowanymi dla niesymetrycznych, etynyłowych pochodnych N-oktylofenotiazyno-3-karboaldehydu z podstawnikami zawierającymi atomy fluoru. Należy jednak zaznaczyć, że pochodne z terminalnymi podstawnikami zawierającymi fluor charakteryzowały się wyższymi wartościami pozostałości w 900 °C [65].



Rys. 69 Krzywe TGA związków **P1-P5**.

3.3.2 Właściwości fotofizyczne

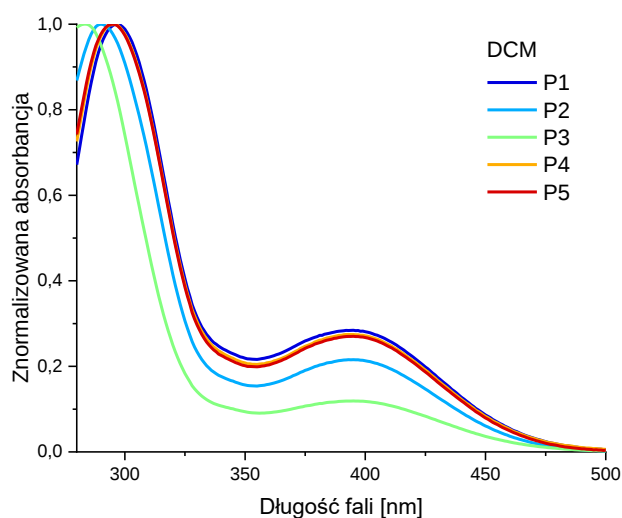
W celu określenia właściwości absorpcyjnych pochodnych **P1-P5** wykonano widma UV-Vis w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Uzyskane dane zestawiono w tabeli 16. Widma UV-Vis związków **P1-P5** zmierzone w dichlorometanie ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) oraz związku **P2** zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności przedstawiono odpowiednio na rysunku 70 oraz 71.

Tab. 16 Maksima absorpcji λ_{max} oraz molowe współczynniki absorpcji ϵ związków **P1-P5**, zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

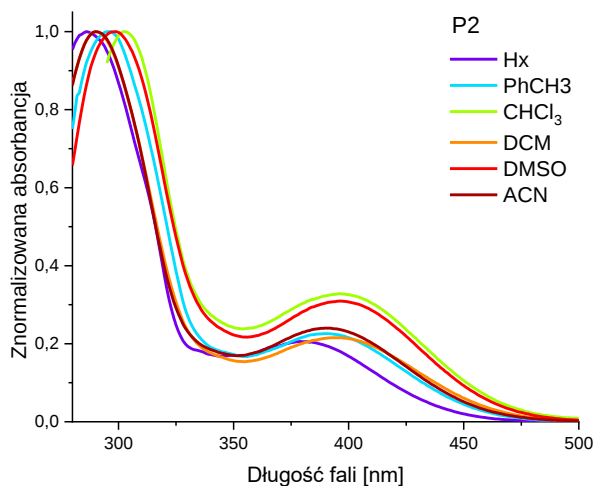
	UV-Vis λ_{max} (nm) (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])				
	P1	P2	P3	P4	P5
Hx	285(47 493); 380(8 500)	287(43 431); 381(8 985)	288(38 685); 382(9 518)	290(34 841); 382(8 265)	284(47 314); 382(9 264)
PhCH₃	291(44 020); 391(8 354)	295(36 327); 390(8 435)	288(24 157); 392(8 625)	284(99 508); 392(7 802)	299(31 844); 391(8 733)
CHCl₃	314(17 322); 346(9 669); 380(8 710); 418(9 700)	302(32 339); 396(10 632)	309(22 340); 399(9 447)	315(17 278); 348(11 663); 377(11 520); 412(10 019)	309(20 454); 380(9 818); 410(11 011)
DCM	297(38 829); 396(11 217)	290(50 365); 396(10 838)	283(84 847); 395(10 265)	295(35 232); 394(9 745)	295(40 679); 394(11 215)
DMSO	302(25 036); 376(9 753); 405(8274)	297(35 145); 398(10 843)	298(30 053); 377(10 601); 398(9 370)	304(27 384); 398(9 739)	284(66 389); 391(9 973)
ACN	294(33 436); 392(9 512)	290(42 439); 390(10 000)	288(51 331); 393(10 518)	294(69 876); 391(19 790)	294(41 134); 392(9 080)

Analiza widm absorpcyjnych pochodnych **P1-P5** zmierzonych w dichlorometanie (Rys. 70) wykazała, że wszystkie związki absorbują światło w szerokim zakresie 280-475 nm z dwoma maksimami absorpcji. Na widmo składają się dwa pasma. Pasma o większej intensywności z maksimum 283- 297 nm odpowiada przejściu $\pi-\pi^*$, natomiast szersze pasmo z maksimami 394-

396 nm jest przypisane do wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT) [135]. Spośród opisywanych pochodnych, związek **P1** z motywem N-butylokarbazylowym posiada maksima absorpcji najbardziej przesunięte w kierunku dłuższych fal. Wzrost polarności rozpuszczalnika od heksanu do DMSO wpłynął na przesunięcie maksimów absorpcji związków **P1-P5** w stronę dłuższych fal (Rys. 71).



Rys. 70 Widma UV-Vis związków **P1-P5** w dichlorometanie ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

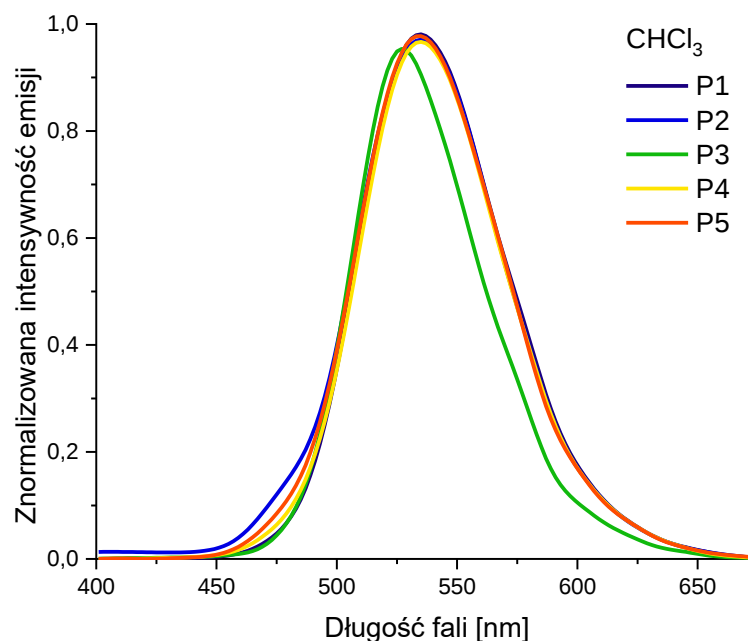


Rys. 71 Widma UV-Vis związku **P2** zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tab. 17 Właściwości fluorescencyjne związków **P1-P5** zmierzone w roztworach rozpuszczalników o różnej polarności ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

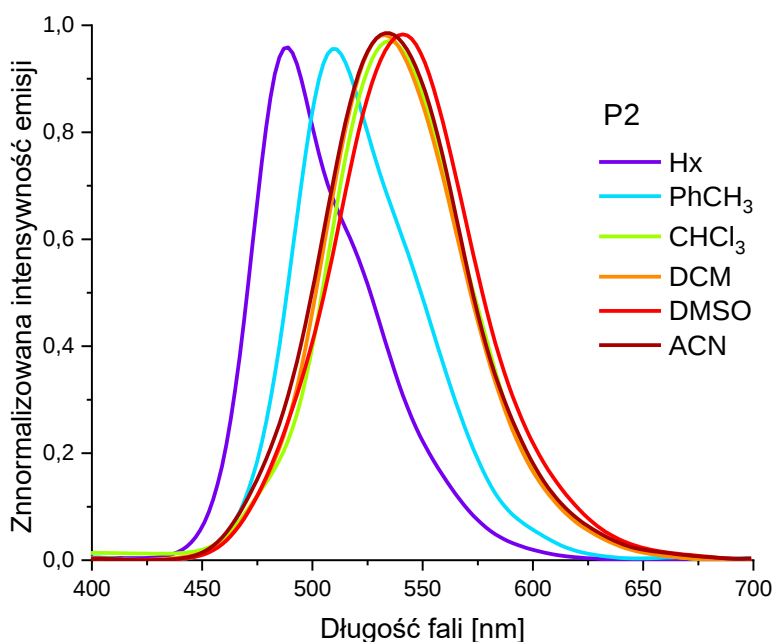
	P1				P2				P3				P4				P5			
	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]/ przesunięcie Stokesa [cm^{-1}]	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]/ przesunięcie Stokesa [cm^{-1}]	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]/ przesunięcie Stokesa [cm^{-1}]	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]/ przesunięcie Stokesa [cm^{-1}]	Φ [%]	τ [ns] χ^2	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]/ przesunnięcie Stokesa [cm^{-1}]	Φ [%]	τ [ns] χ^2
Hx	284, 374	489 (5866), 520 _{sh}	68	6.47 1.194	284, 372	487 (5707), 521 _{sh}	53	6.50 1.147	286, 370	488 (5688), 520 _{sh}	63	6.55 1.094	286, 370	488 (5688), 517 _{sh}	65	6.54 1.022	288, 370	488 (5688), 520 _{sh}	73	6.55 1.136
PhCH ₃	296, 382	509 (5925)	92	7.55 1.061	294, 380	509 (5991)	88	7.54 1.193	296, 382	510 (5900)	93	7.57 1.099	318, 380	510 (5900)	93	7.45 1.099	296, 382	510 (5965)	92	7.50 1.187
CHCl ₃	290	533 (5163)	70	7.05 1.061	296	533 (6449)	58	7.36 1.098	294	529 (6332)	52	7.47 1.072	288	533 (5512)	48	7.16 0.967	290	533 (5630)	53	7.19 1.020
DCM	290, 378	531 (6422)	84	7.34 1.185	288, 386	535 (6562)	90	7.41 1.098	242, 312, 386	536 (6656)	84	7.29 1.133	288, 386	538 (6793)	79	7.51 1.110	288, 386	534 (6653)	84	7.48 1.084
DMSO	286, 398	539 (6141)	60	4.23 1.232	288, 388	537 (6508)	62	5.16 1.096	290, 388	544 (6746)	66	4.01 1.020	292, 384	544 (6746)	65	6.74 0.961	304, 382	538 (6985)	51	4.28 1.120
ACN	284, 382	539 (6960)	44	6.37 1.065	286, 398	537 (7021)	49	6.30 1.074	286, 382	532 (6648)	50	6.39 1.115	284, 380	536 (6915)	42	6.47 1.191	288, 380	538 (6923)	41	6.66 1.071

Zbadano również właściwości fotofizyczne pochodnych **P1-P5**. Dane zestawiono w tabeli 17. Widma emisji związków **P1-P5** zmierzone w chloroformie ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) i przedstawiona na rysunku 72. Wszystkie pochodne posiadają zakres emisji 450-650 nm z maksimami 533 nm dla **P1**, **P2**, **P4**, **P5**. Maksimum emisji związku **P3** z motywem N-decyloimidazolylowym jest przesunięte hipsochromowo o 4 nm w stosunku do pozostałych związków. Wydajność kwantowa fluorescencji zmierzona w chloroformie mieści się w zakresie 48-70%. Wyższe wartości wykazują związki z krótszymi łańcuchami alkilowymi, a najwyższą 70% wydajność kwantową fluorescencji zmierzono dla związku **P1** z łańcuchem butylowym. Czasy zaniku fluorescencji mieszczą się w zakresie 7.05- 7.47 ns. W przypadku tego parametru związek **P1** wykazał najniższą wartość, natomiast najwyższą związek **P3** z łańcuchem decylowym.



Rys. 72 Widma emisji związków **P1-P5** w chloroformie ($c=10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}$).

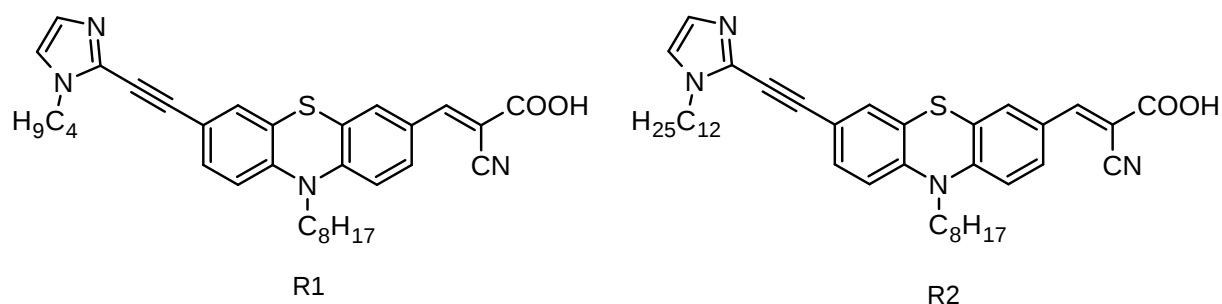
Związki **P1-P5** wykazały pozytywny solwatochromizm. Maksima emisji związków **P1-P5** są przesunięte w kierunku dłuższych fal wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika od Hx do DMSO (Rys. 73). Wartości wydajności kwantowej fluorescencji są wyższe w rozpuszczalnikach niepolarnych (Hx, PhCH₃) oraz średnio polarnych (CHCl₃, DCM) i wynoszą 48-93%. W rozpuszczalnikach polarnych (ACN, DMSO) wartości mieszczą się w zakresie 41-66%. Czasy zaników fluorescencji zmierzone we wszystkich rozpuszczalnikach wykazują podobne wartości w zakresie 6.5-7.5 ns.



Rys. 73 Widma emisyjne związku **P2** zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności ($c=10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

3.4 Niesymetryczne cyjanokwasowe pochodne N-oktylo-10*H*-fenotiazyny, otrzymane w wyniku modyfikacji grupy formylowej związków **P1** oraz **P4** (**R1** i **R2**)

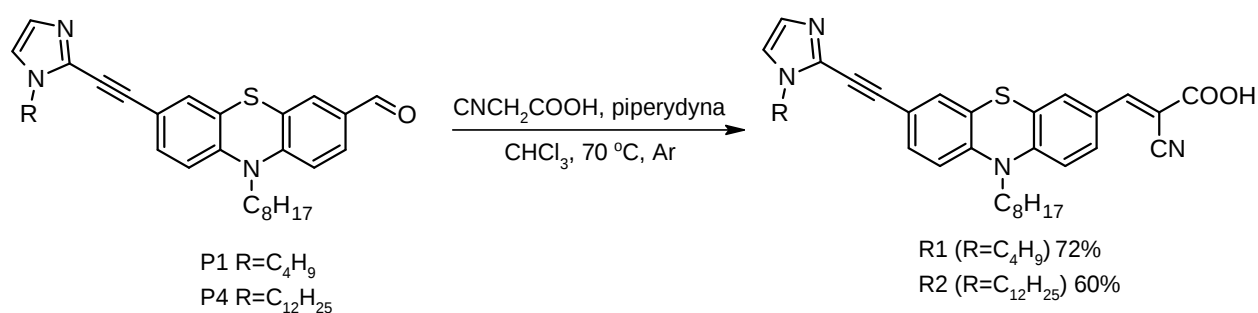
W ramach niniejszej dysertacji otrzymano i zbadano właściwości dwóch niesymetrycznych cyjanokwasowych pochodnych N-oktylofenotiazyny (**R1** i **R2**). Związki uzyskano przekształcając grupę formylową opisywanych w rozdziale 3.3 związków **P1** oraz **P4**, poprzez kondensację Knoevenagla z kwasem cyjanooctowym. Centralną część struktury stanowi pierścień N-oktylofenotiazyny, połączony w pozycji C7 za pomocą mostka acetylenowego z terminalnym podstawnikiem N-butylokarbazylowym (**R1**) lub N-dodecylokarbazylowym (**R2**). W pozycji C3 została przyłączona akceptorowa grupa cyjanooctowa będąca równocześnie grupą kotwiczącą (Rys. 74) Zastosowana modyfikacja struktury zwiększa potencjał aplikacyjny otrzymanych związków **R1** i **R2** jako warstw fotoaktywnych w słonecznych ogniwach fotowoltaicznych.



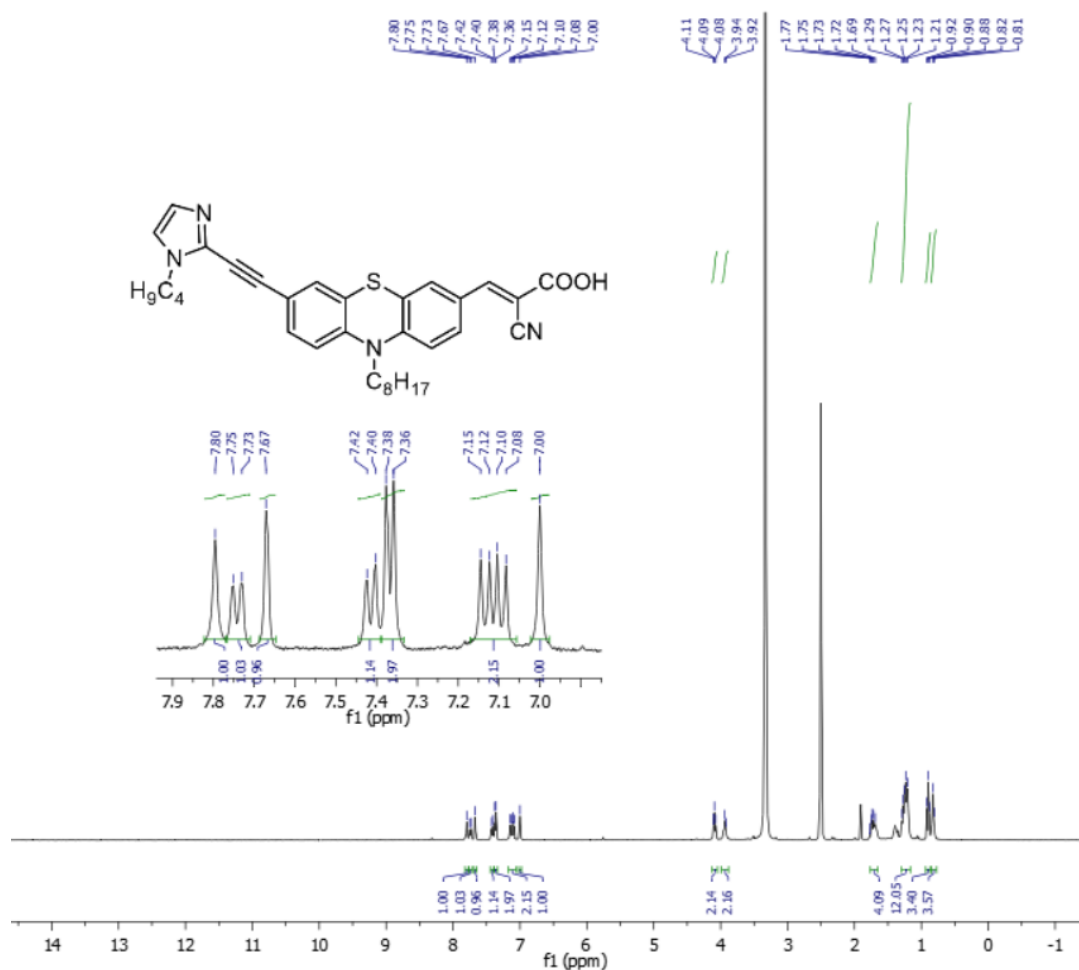
Rys. 74 Struktury pochodnych **R1** oraz **R2**, z łańcuchami alkilowymi odpowiednio butylowym i dodecylowym.

3.4.1 Synteza i charakterystyka

Związki **R1** oraz **R2** otrzymano poprzez kondensację Knoevenagla opisanych w rozdziale 3.3 imidazolytowych pochodnych N-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu (odpowiednio **P1** i **P4**) z kwasem cyjanooctowym zastosowanym w nadmiarze (Rys. 75). Reakcję prowadzono w chloroformie w obecności piperydyny oraz atmosferze argonu. Surowe produkty oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, jako eluent stosując mieszaninę octanu etylu i metanolu. Ta metoda pozwoliła dokładnie oczyścić produkty z pozostałości nieprzereagowanego kwasu cyjanooctowego. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR (Rys. 76), ^{13}C NMR oraz analizy elementarnej.



Rys. 75 Schemat otrzymywania pochodnych **R1** oraz **R2**.

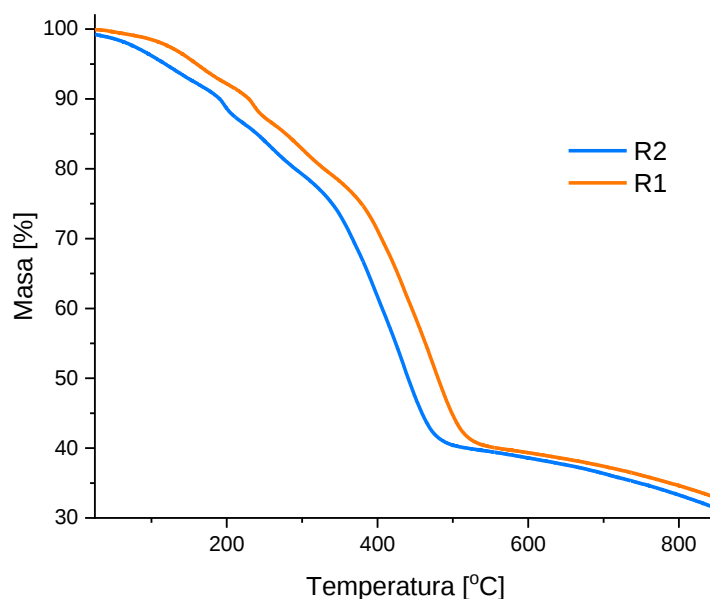


Rys. 76 Widmo ^1H NMR pochodnej **R1**.

W celu określenia stabilności termicznej wykonano analizę termograwimetryczną (TGA) pochodnych **R1** i **R2**. Dane zebrano w tabeli 18 i przedstawiono na wykresie (Rys 77).

Tab. 18 Dane uzyskane z analizy TGA związków **R1** i **R2**.

	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{\max}$ [°C]	Pozostałość 900 °C [%]
R1	198	228	205, 218, 274, 429, 488	35
R2	160	230	163, 237, 299, 474	32



Rys. 77 Krzywe TGA związków **R1** i **R2**.

Pochodne **R1** i **R2** wykazują temperaturę 5% ubytku masy odpowiednio 198 °C i 160 °C. Krótszy łańcuch alkilowy w imidazolu (C_4H_9) w związku **R1** w porównaniu do łańcucha dodecyłowego w **R2** wykazał jego wyższą odporność termiczną o około 40 °C ($T_{5\%}$). Temperatura 10% ubytku masy związków **R1** i **R2** różniła się nieznacznie, o 2°C. Związki wykazały również podobną wartość pozostałości w 900°C, odpowiednio 35 i 32% dla **R1** i **R2**.

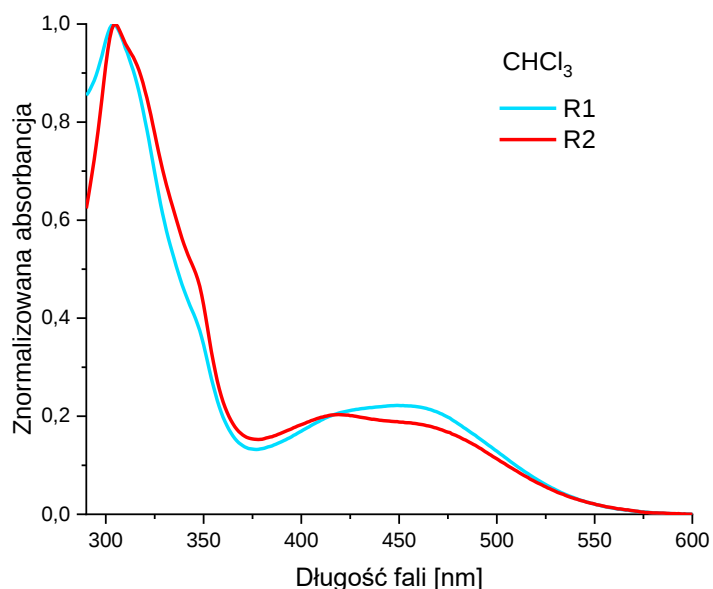
3.4.2 Właściwości fotofizyczne

W celu określenia właściwości fotofizycznych związków **R1** i **R2** wykonano widma absorpcyjne oraz emisyjne a także zmierzono wydajność kwantową fluorescencji i czasy zaniku fluorescencji w trzech rozpuszczalnikach różniących się polarnością: $CHCl_3$, DMF i MeOH. Dane zebrano w tabelach (Tab. 19 i Tab. 20) oraz przedstawiono na wykresach (Rys. 78-83).

Związki **R1** oraz **R2** absorbują światło w szerokim zakresie 300-550 nm w roztworze chloroformowym z dwoma pasmami absorpcji (Rys. 78). Pierwsze pasmo z maksimum absorpcji 304-305 nm odpowiada przejściu $\pi-\pi^*$, natomiast drugie, szersze mieszczące się w zakresie 375-550 nm wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu ładunku. Długość łańcucha alkilowego przyłączonego do terminalnego podstawnika imidazoliłowego, nie wpłynęła na profil absorpcji omawianych pochodnych.

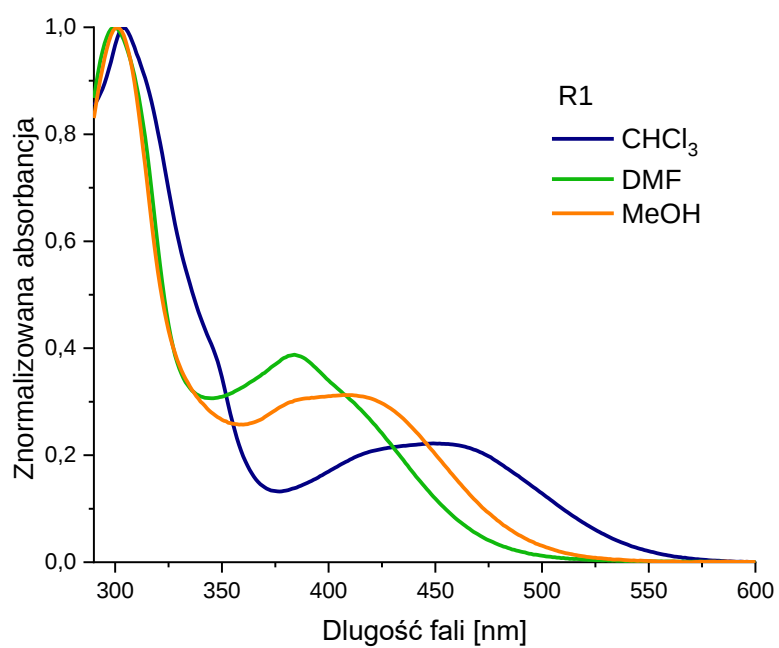
Tab. 19 Dane absorpcyjne związków **R1** i **R2** zmierzone w rozpuszczalnikach o różnej polarności ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])		
	CHCl_3	DMF	MeOH
R1	304 (58 507), 449 (13 077)	300 (41 254), 384 (16 406)	301 (45 117), 407 (14 806)
R2	305 (48 556), 418 (10 162), 459 (9431)	298 (30 456), 381 (12 917)	302 (26 395), 414 (8528)

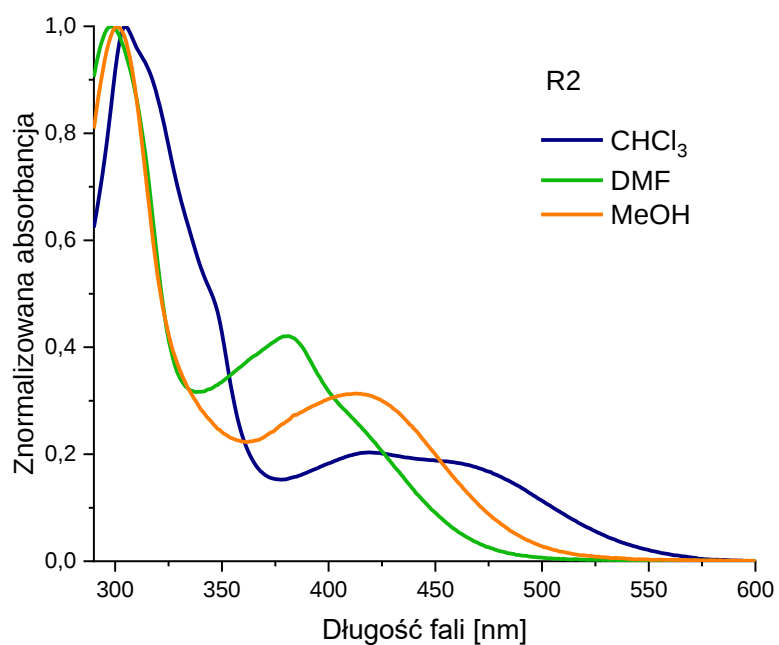


Rys. 78 Widma UV-Vis związków **R1** oraz **R2** w chloroformie ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Widma UV-Vis zostały również zarejestrowane w rozpuszczalnikach o różnej polarności w celu określenia ich wpływu na właściwości absorpcyjne pochodnych **R1** (Rys. 79) i **R2** (Rys. 80). Pasma odpowiadające przejściu π - π^* posiadały maksimum około 300 nm we wszystkich rozpuszczalnikach. Pasma odpowiadające ICT ulegały przesunięciu w stronę fal dłuższych zgodnie z kierunkiem: $\text{DMF} \rightarrow \text{MeOH} \rightarrow \text{CHCl}_3$.



Rys. 79 Widma UV-Vis związku **R1** zmierzone w CHCl_3 , DMF, MeOH ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



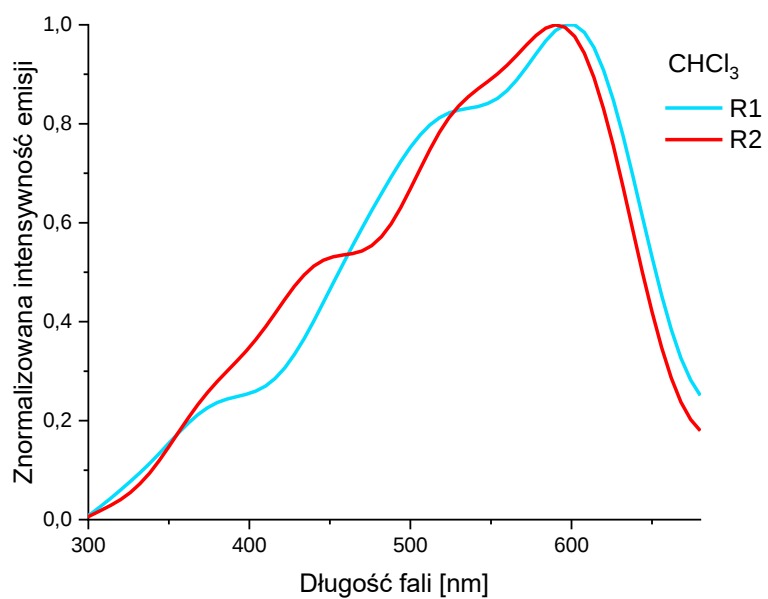
Rys. 80 Widma UV-Vis związku **R2** zmierzone w CHCl_3 , DMF, MeOH ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Dane określające właściwości fluorescencyjne związków **R1** oraz **R2** zostały zebrane w tabeli 20. Widma emisyjne zmierzone w chloroformie przedstawiono na rysunku 81, natomiast widma związków **R1** i **R2** zmierzone w CHCl₃, DMF i MeOH odpowiednio na rysunku 82 i 83.

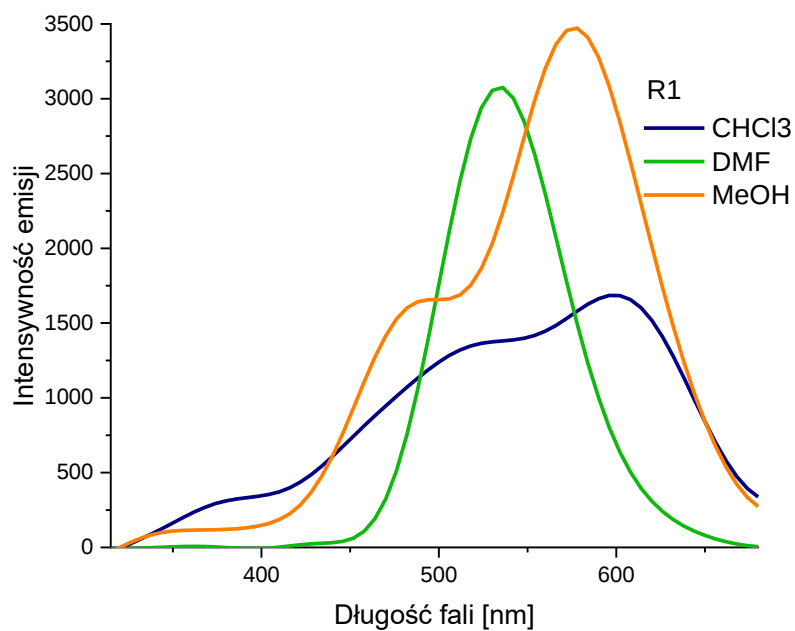
Tabela 20 właściwości fluorescencyjne związków **R1** oraz **R2** zmierzone w CHCl₃, DMF oraz MeOH (c=10⁻⁵ mol*L⁻¹).

		$\lambda_{\max}$ [nm]	Φ [%]	τ [ns] χ^2
R1	CHCl ₃	536, 602	8	2.24 1.26(65.65%), 4.07(35.35%) 0.952
	DMF	530	49	5.70 (100%) 1.041
	MeOH	487, 565	12	1.94 1.17(73.41%), 4.05(26.59%) 1.037
R2	CHCl ₃	524, 596	9	2.74 1.05(53.25%), 4.67(46.75%) 1.181
	DMF	526	56	5.90 (100%) 0.914
	MeOH	481, 571	18	1.60 1.01(39.69%), 5.30(60.31%) 1.087

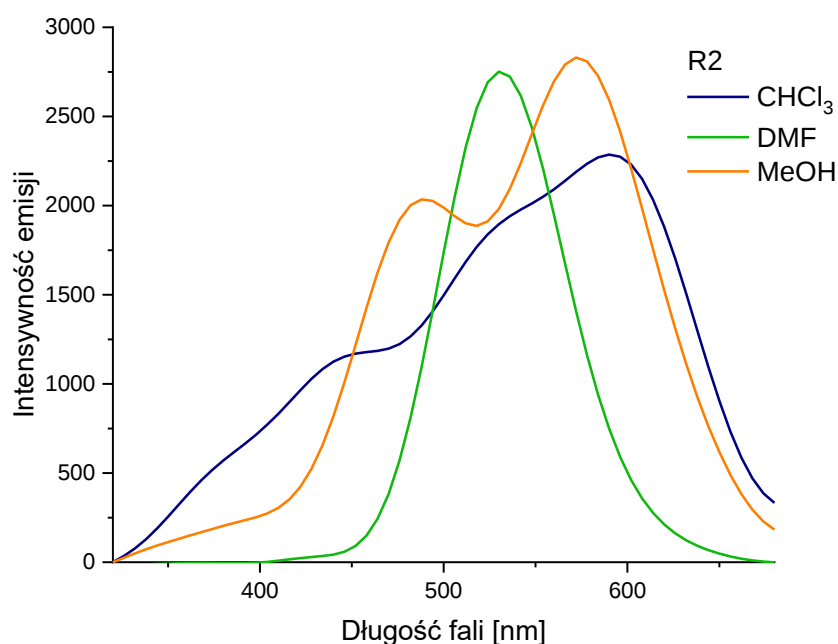
W roztworze chloroformowym związki **R1** i **R2** posiadają po dwa maksima emisji w zakresie 524- 602 nm. Maksima emisji w chloroformie związku **R1** z łańcuchem butylowym są przesunięte nieznacznie w stronę fal dłuższych względem związku **R2** z łańcuchem dodecylowym. Długość łańcucha alkilowego nie wpłynęła na wydajność kwantową fluorescencji, natomiast związek **R2** z dłuższym łańcuchem węglowym wykazał dłuższy czas zaniku fluorescencji o około 0.5 ns.



Rys. 81 Widma emisyjne związków **R1** oraz **R2** w chloroformie ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



Rys. 82 Widma emisyjne związku **R1** zmierzone w CHCl_3 , DMF, MeOH ($c=10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



Rys. 83 Widma emisyjne związku **R2** zmierzone w CHCl₃, DMF, MeOH ($c=10^{-5}$ mol*L⁻¹).

Rosnąca polarność rozpuszczalnika wpłynęła na hipsochromowe przesunięcie widm emisyjnych związków **R1** i **R2**. Obie pochodne posiadają najwyższe wartości wydajności kwantowej fluorescencji w roztworze N,N-dimetyloformamidu odpowiednio 49% i 56% dla **R1** i **R2**. Podobna tendencja utrzymała się dla wartości czasów zaniku fluorescencji, pochodna **R2** z łańcuchem dodecylovym wykazała w roztworze DMF najdłuższy czas zaniku fluorescencji 5.90 ns o 0.2 ns dłuższy niż pochodna **R1**.

4. Część eksperymentalna

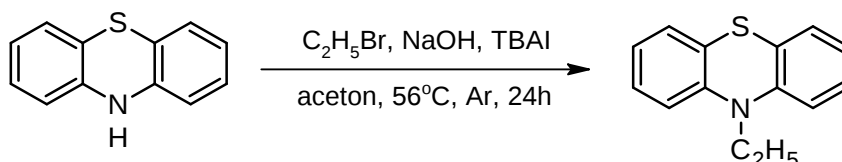
4.1 Odczynniki i aparatura stosowana w pomiarach

W niniejszej dysertacji korzystano z dostępnych handlowo odczynników następujących firm: Fluorochem, Sigma-Aldrich, Acros, Chempur, TCI Chemicals. Rozpuszczalniki oraz handlowo dostępne reagenty stosowano bez wstępnego oczyszczania jeżeli nie zaznaczono w przepisie. Katalizatory [Pd(PPh₃)₄], [PdCl₂(PPh₃)₂] oraz CuI otrzymałam samodzielnie według metod literaturowych. Reakcje prowadzono w atmosferze gazu obojętnego (argonu).

W trakcie oczyszczania metodą chromatografii kolumnowej stosowano żel krzemionkowy 60 oraz płytki TLC krzemionkowe 60 F254 firmy Merck. Widma NMR rejestrowano w rozpuszczalnikach deuterowanych za pomocą przyrządu Bruker Advance 400 MHz (dla ^1H i ^{13}C NMR). Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono za pomocą analizatora termogravimetrycznego Pyris 1 TGA Perkin-Elmer z szybkością ogrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$ w strumieniu azotu. Widma UV/Vis rejestrowano przy użyciu spektrofotometru Perkin-Elmer Lambda Bio 40 UV/Vis w temperaturze pokojowej w rozpuszczalnikach do spektroskopii w kuwecie kwarcowej 1,0 cm. Widma emisji i wzbudzenia mierzono za pomocą spektrofotometru FLS-980 w temperaturze pokojowej używając 450 W lampy łukowej Xe jako źródła światła. Wydajność kwantową fluorescencji wyznaczono metodą absolutną w temperaturze pokojowej stosując sferę całkującą i rozpuszczalnik jako próbkę ślepą. Pomiary czasów zaniku fluorescencji wykonano w temperaturze pokojowej na spektrofotometrze FLS-980 (Edinburgh Instruments). Długości fal wzbudzających uzyskano stosując diody impulsowe EPLED, natomiast wzorzec stanowił roztwór LUDOX.

4.2 Otrzymywanie N-alkilowych pochodnych fenotiazyny

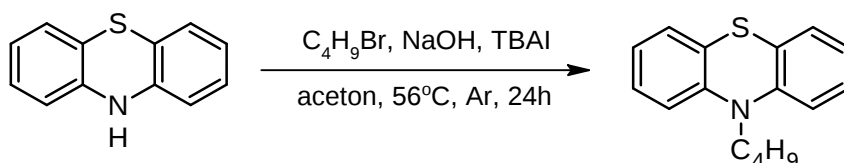
Synteza 10-etylo-10H-fenotiazyny (**1a**)



Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, septum, chłodnicę zwrotną oraz bubbler odważono 30,16 g (150,80 mmol) 10H-fenotiazyny, 12,06 g (301,60 mmol) wodorotlenku sodu oraz 3,45 g (9,30 mmol) jodku tetrabutylamonowego (TBAI) i całość rozpuszczono w 227 ml acetonu. Zawartość kolby ogrzewano w atmosferze gazu obojętnego na łaźni olejowej do wrzenia, a w momencie osiągnięcia 35°C wstrzyknięto przez septum 15,5 ml (209,10 mmol; 22,79 g) bromoetanu. Zaobserwowano zmianę barwy mieszaniny z żółtopomarańczowej na brunatną. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono intensywnie mieszaną w atmosferze argonu i temperaturze 56°C na 24 godziny. Po upływie zadanego czasu mieszaninę poreakcyjną doprowadzono do temperatury pokojowej, po czym dodano do niej 250 ml wody destylowanej. Organiczne składniki mieszaniny ekstrahowano czterokrotnie chlorkiem metylenu (4 x 50 ml). Warstwę wodną odrzucono, a połączone warstwy organiczne zagęszczono przy użyciu próżniowej wyparki

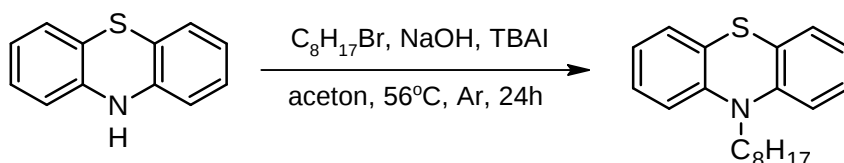
rotacyjnej. Otrzymany w ten sposób surowy produkt koloru ceglastoczerwonego oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem żelu krzemionkowego jako fazy stacjonarnej oraz n-heksanu jako eluentu. Otrzymano 10-etylo-10*H*-fenotiazynę w postaci beżowego proszku z wydajnością 94%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.20 – 7.11 (m, 4H), 6.91-6.89 (m, 4H), 3.95 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.44 (t, J = 7.0 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [110].

Synteza 10-butylo-10*H*-fenotiazyny (**1b**)



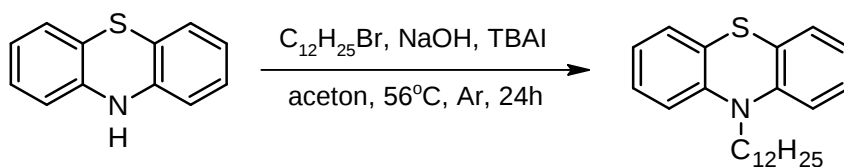
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla 10-etylo-10*H*-fenotiazyny z użyciem bromobutanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano N-butylofenotiazynę w postaci słomkowego oleju z wydajnością 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.27 - 7.07 (m, 4H), 7.01-6.73 (m, 4H), 3.86 (s, 2H), 1.88-1.73 (m, 2H), 1.47-1.45 (m, 2H), 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [136].

Synteza 10-oktylo-10*H*-fenotiazyny (**1c**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla 10-etylo-10*H*-fenotiazyny z użyciem bromooktanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano N-oktylofenotiazynę w postaci słomkowego oleju z wydajnością 97%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.19-7.16 (m, 4H), 6.99 – 6.87 (m, 4H), 3.88 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.95 – 1.79 (m, 2H), 1.34 (s, 10H), 0.94 (t, J = 6.9 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [111].

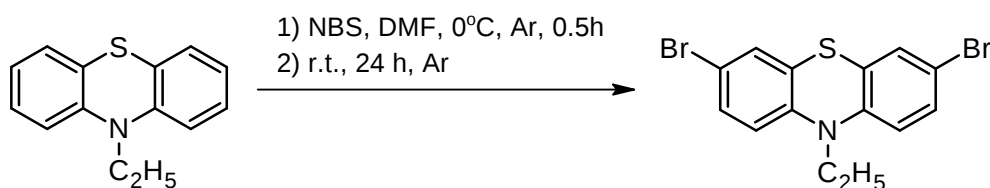
Synteza 10-dodecylo-10*H*-fenotiazyny (**1d**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak jest taka sama jak dla 10-etylo-10*H*-fenotiazyny z wykorzystaniem bromododekanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano N-dodecylofenotiazynę w postaci słomkowego oleju z wydajnością 95%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.16-7.13(m, 4H), 6.91-6.86 (m, 4H), 3.84- 3.82 (m, 2H), 1.80- 1.77 (m, 2H), 1.42-1.40 (m, 2H), 1.25-1.22 (m, 16H), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [112].

4.3 Otrzymywanie 3,7-dibromo-N-alkilowych pochodnych fenotiazyny

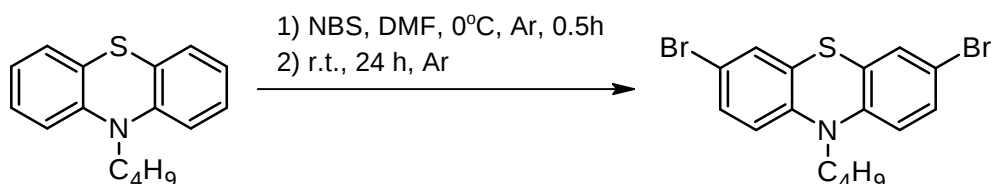
Synteza 3,7-dibromo-10-etylo-10*H*-fenotiazyny (**2a**)



Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej, o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, bubbler i wkraplacz, umieszczonej w łaźni wodno-lodowej o temperaturze 0 °C odważono 28,34 g (124,70 mmol) N-etylofenotiazyny i rozpuszczono w 87 ml N,N-dimetyloformamidu (DMF). Mieszaninę intensywnie argonowano przez 10 minut. Po tym czasie do kolby wkraplano przez około 15 minut uprzednio przygotowany roztwór N-bromosukcynoimidu (NBS) 52,34 g (294,10 mmol w 87 ml DMF). Zaobserwowano ciemnozielone zabarwienie mieszaniny reakcyjnej. Następnie usunięto łaźnię wodno-lodową, a kolbę zabezpieczono przed dostępem światła przy pomocy folii aluminiowej. Mieszaninę reagentów pozostawiono intensywnie mieszaną w temperaturze pokojowej oraz atmosferze argonu na 24 godziny. Po zadany czasie do kolby reakcyjnej dodano 200 ml wody destylowanej i 200 ml nasyconego roztworu Na_2SO_3 , po czym składniki organiczne ekstrahowano trzykrotnie chloroformem (3 x 100 ml). Zebrane warstwy organiczne połączono i zagęszczono. Otrzymany surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej, jako fazę stacjonarną stosując żel krzemionkowy. Eluent stanowił n-heksan. Otrzymano 3,7-dibromo-10*H*-etylofenotiazynę w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością

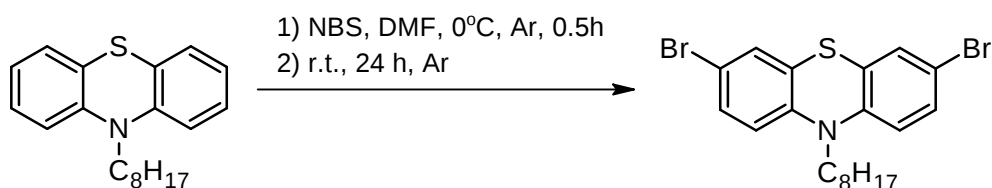
60%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29 – 7.22 (m, 4H), 6.71 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.86 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.40 (t, J = 7.0 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [108].

Synteza 3,7-dibromo-10-butylo-10H-fenotiazyny (**2b**)



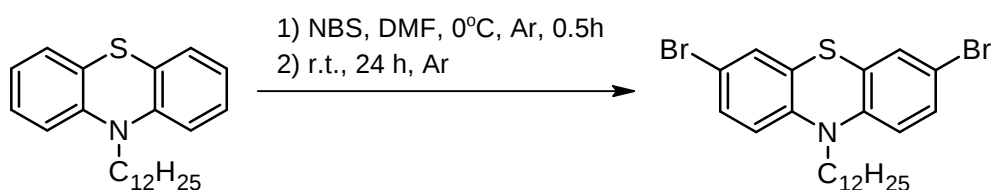
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 2a. Otrzymano 3,7-dibromo-10H-butylofenotiazynę w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 59%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.25–7.22 (m, 4H), 6.70–6.68 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.78 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 1.77–1.70 (m, 2H), 1.48–1.38 (m, 2H), 0.91 (t, J = 7.3 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [132].

Synteza 3,7-dibromo-10-oktylo-10H-fenotiazyny (**2c**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 2a. Otrzymano 3,7-dibromo-10H-oktylofenotiazynę w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 56%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.27 – 7.18 (m, 4H), 6.69 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.76 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 1.80 – 1.71 (m, 2H), 1.29 (s, 10H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [137].

Synteza 3,7-dibromo-10-dodecylo-10H-fenotiazyny (**2d**)

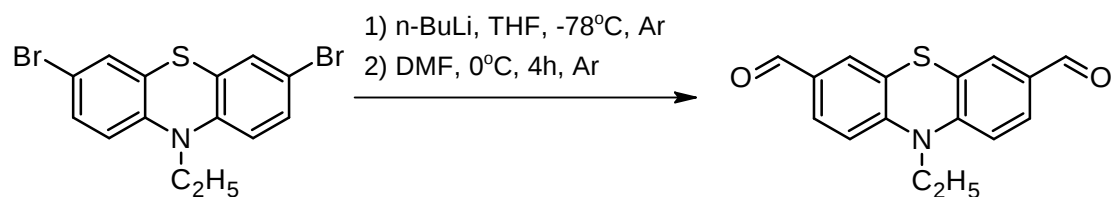


Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 2a. Otrzymano 3,7-dibromo-10H-dodecylofenotiazynę w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 53%. ^1H

NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.27 – 7.19 (m, 4H), 6.68 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.43 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 1.80 – 1.71 (m, 2H), 1.29-1.27 (m, 18H), 0.92 (t, J = 6.7 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [70].

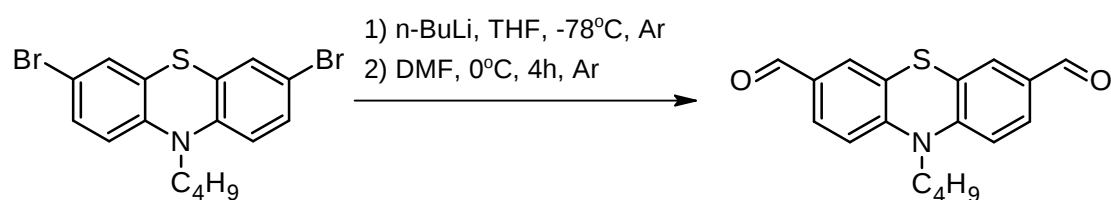
4.4 Otrzymywanie N-alkilo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydów

Synteza 10-etylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydu (**3a**)



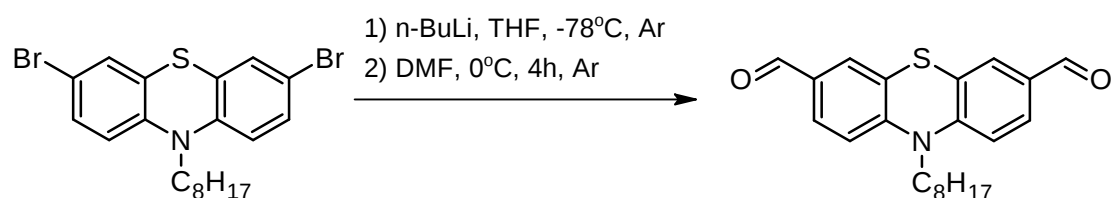
Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej, o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, bubbler i wkraplacz, umieszczonej w łaźni o temperaturze -78 °C odważono 2,05 g (5,32 mmol) 3,7-dibromo-N-etylofenotiazyny i rozpuszczono w 44 ml suchego THF. Mieszaninę intensywnie argonowano przez 10 minut. Po tym czasie do kolby wkraplano przez około 30 minut 13,30 ml 1,6 M roztworu n-BuLi (19,36 mmol; 1,24 g). Mieszaninę pozostawiono w temperaturze -78 °C intensywnie mieszając w atmosferze argonu przez godzinę. Po godzinie powoli wkroplono 1,88 ml (23.97 mmol) przedestylowanego DMF. Kolbę pozostawiono na 4 godziny w łaźni o temperaturze 0°C intensywnie mieszając w atmosferze argonu. Po zadanym czasie do mieszaniny dodano 150 ml 4% HCl i pozostawiono na godzinę intensywnie mieszając. Surowy produkt wykrystalizowano z EtOH. 10-etylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehyd otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 80%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.84 (s, 2H), 7.68 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 6.99 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 4.07 – 4.01 (m, 2H), 1.51 (t, J = 7.0 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi.

Synteza 10-butylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydu (3b)



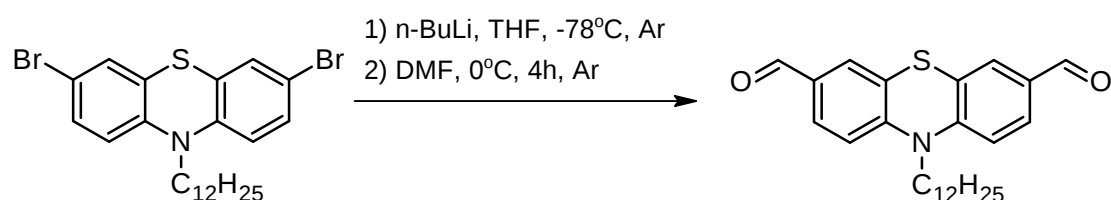
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 3a. 10-butylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehyd otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.87 (s, 2H), 8.40 (s, 2H), 7.82 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.64 – 1.62 (m, 2H), 1.17 – 1.15 (m, 2H), 0.72 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [138].

Synteza 10-oktylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydu (3c)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 3a. 10-oktylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehyd otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 67%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.82 (s, 2H), 8.36 (s, 2H), 7.80 – 7.76 (m, 2H), 7.24 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.60 – 1.59 (m, 2H), 1.10 – 0.89 (m, 10H), 0.54 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).

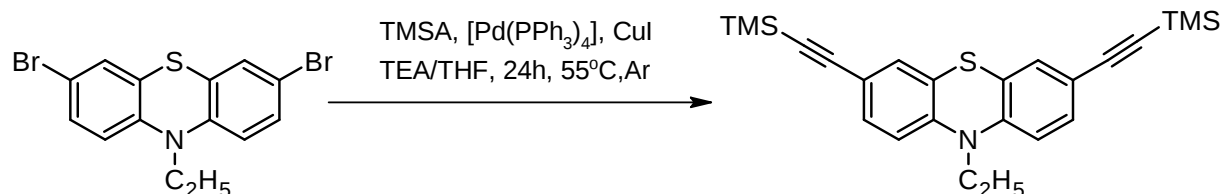
Synteza 10-dodecylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydu (3d)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 3a. 10-oktylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehyd otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 80%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.85 (s, 2H), 7.69 – 7.67 (m, 2H), 7.61 (s, 2H), 6.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.95 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.84 – 1.82 (m, 2H), 1.46 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.27 (s, 16H), 0.90 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H).

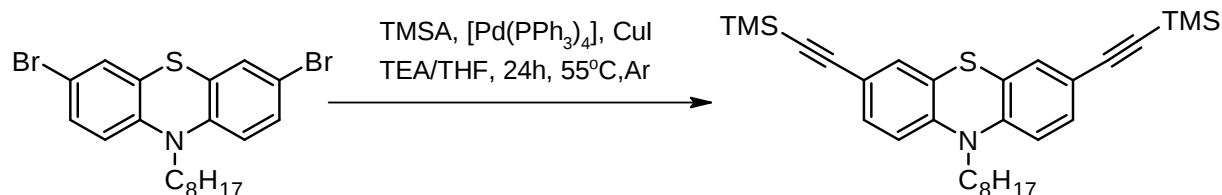
4.5 Otrzymywanie symetrycznych etynylowych pochodnych N-alkilo-10H-fenotiazyny, zabezpieczonych grupą trimetylosililową

Synteza 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-10-etylo-10H-fenotiazyny (**4a**)



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej, o pojemności 250 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, septum, chłodnicę zwrotną i bubbler rozpuszczono 6,11 g (15,9 mmol) 3,7-dibromo-N-etylofenotiazyny w mieszaninie trietyloaminy (54 ml) i tetrahydrofuranu (18 ml). Zawartość kolby intensywnie argonowano przez 20 minut. Po tym czasie do roztworu dodano układ katalityczny składający się z tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0) [Pd(PPh₃)₄] (0,91 g; 0,79 mmol) oraz jodku miedzi(I) (CuI) (0,15 g; 0,79 mmol), a następnie do roztworu wstrzyknięto przez septum trimetylosililoacetylen (0,55 ml; 3,80 mmol; 0,38 g). Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszano przez 24 godziny w temperaturze 55 °C w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Zawartość kolby przybrała brunatny kolor. Po upływie zadanego czasu kolbę reakcyjną doprowadzono do temperatury pokojowej, po czym odparowano rozpuszczalniki. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej jako eluent stosując heksan a jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy. Otrzymano 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-10-etylo-10H-fenotiazynę w postaci żółtopomarańczowego oleju z wydajnością 76%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.19-7.15 (m, 4H), 6.72 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.91 – 3.83 (m, 2H), 1.38 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.23 (s, 18H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [113].

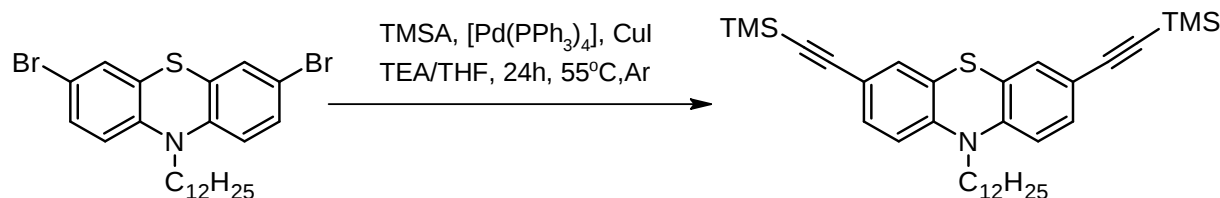
Synteza 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-10-oktylo-10H-fenotiazyny (**4b**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 4a. Otrzymano 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-10-oktylo-10H-fenotiazynę w postaci żółtopomarańczowego oleju z wydajnością 85%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.28 – 7.17 (m, 4H), 6.72 (d, *J* = 8.4

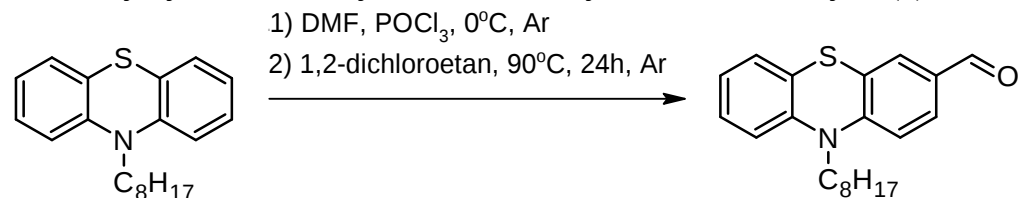
Hz, 2H), 3.79 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.81 – 1.69 (m, 2H), 1.29 (d, $J = 4.1$ Hz, 10H), 0.90 (t, $J = 5.1$ Hz, 3H), 0.26 (s, 18H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [71].

Synteza 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-10-dodecylo-10H-fenotiazyny (**4c**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 2a. Otrzymano 3,7- bis(trimetylosililoetynylo)-10-dodecylo-10H-fenotiazynę w postaci żółtego oleju z wydajnością 91%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.27 – 7.18 (m, 4H), 6.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.80 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.80 – 1.72 (m, 2H), 1.26 (s, 18H), 0.91 (t, $J = 4.8$ Hz, 3H), 0.25 (s, 18H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [109].

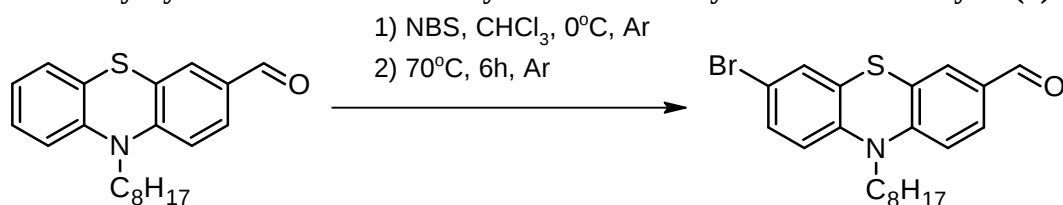
4.6 Otrzymywanie 10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu (**5**)



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wkraplacz z wyrównaniem ciśnienia oraz bubbler umieszczono 7,40 ml (96,0 mmol; 7,01 g) uprzednio przedestylowanego N,N-dimetyloformamidu. Zawartość kolby intensywnie argonowano przez 10 minut. Po tym czasie kolbę przeniesiono do łaźni wodno-lodowej o temperaturze 0 °C. We wkraplaczu umieszczono 8,96 ml (96,0 mmol; 14,74 g) trichlorku fosforylu (POCl_3), który następnie dodawano kroplami (w temperaturze 0 °C) do DMF. Po zakończeniu dodawania POCl_3 zaobserwowano na dnie kolby biały osad, który następnie rozpuszczono w 62 ml 1,2-dichloroetanu dodanego do kolby z osadem. Zawartość kolby argonowano dalej oraz mieszano w temperaturze pokojowej przez 90 minut aż do całkowitego rozpuszczenia osadu. Po tym czasie we wkraplaczu (uprzednio zneutralizowanym 1M NaOH, przepłukanym wodą destylowaną i acetonem) umieszczono roztwór 6,20 g (19,5 mmol) 10-oktylo-10H-fenotiazyny w 11 ml 1,2-dichloroetanu i dodano

go do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze pokojowej. Po wkropleniu kolbę zaopatrzone w chłodnicę zwrotną, po czym przeniesiono ją do łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 90 °C przez 24 godziny w atmosferze gazu obojętnego. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną doprowadzono do temperatury pokojowej. Do mieszaniny po jednej kropli dodawano 1M roztwór NaOH. Po zneutralizowaniu (sprawdzone papierkiem lakmusowym do odczynu obojętnego), dodano 100 ml wody destylowanej. Mieszaninę poreakcyjną ekstrahowano chlorkiem metylenu. (6 x 50 ml) Warstwy organiczne połączone i zagęszczono. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy a jako eluent mieszaninę heksan:chlerek metylenu w stosunku objętościowym 5:1. Otrzymano 10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehyd w postaci intensywnie żółtego ciała stałego z wydajnością 70 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.80 (s, 1H), 7.64 (dd, *J* = 8.4, 1.4 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.18 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 6.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.90 (dd, *J* = 8.1, 4.3 Hz, 2H), 3.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.89 – 1.77 (m, 2H), 1.44 – 1.42 (m, 2H), 1.38 – 1.22 (m, 8H), 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 190.30, 151.01, 143.67, 131.28, 130.30, 128.61, 127.89, 127.78, 125.30, 124.00, 123.88, 116.23, 115.01, 48.19, 31.91, 29.54, 29.42, 28.03, 27.01, 22.82, 14.33.

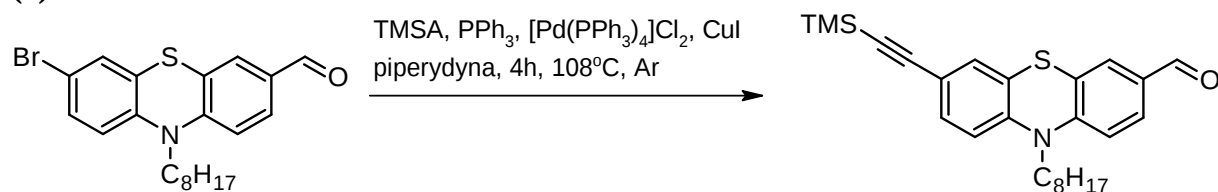
4.7 Otrzymywanie 7-bromo-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehdu (6)



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wkraplacz z wyrównaniem ciśnienia oraz bubbler umieszczono 4,61 g (13,6 mmol) 10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehdu oraz 45 ml chloroformu. Kolbę przeniesiono do łaźni wodno-lodowej o temperaturze 0 °C i intensywnie argonowano przez 30 minut. Po tym czasie we wkraplaczu umieszczono roztwór 2,90 g (16,3 mmol) NBS w 29 ml CHCl₃ i powoli wkraplano go do mieszaniny reakcyjnej, dodatkowo zabezpieczając kolbę przez dostępem światła. Po zakończeniu dodawania roztworu NBS w CHCl₃ wkraplacz usunięto, a kolbę z zawartością zaopatrzone w chłodnicę zwrotną, po czym przeniesiono do łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 70 °C przez 6h w atmosferze argonu. Reakcję prowadzono bez dostępu światła. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną doprowadzono do temperatury pokojowej, dodano 100 mL nasyconego roztworu Na₂SO₃ i przeniesiono

do rozdzielacza. Organiczne składniki ekstrahowano czterokrotnie chlorkiem metylenu (4 x 50 ml). Warstwę organiczną przemyto solanką, suszono nad bezwodnym Na₂SO₄. Warstwy organiczne połączono i zagęszczono. Oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym jako eluent stosując mieszaninę Hx:AcOEt (5:1, v/v). Otrzymano 7-bromo-10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehyd w postaci żółtopomarańczowego ciała stałego z wydajnością 79%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.82 (s, 1H), 7.67 (dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.25 (dd, *J* = 7.0, 2.1 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 3.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.84 – 1.76 (m, 2H), 1.31 – 1.25 (m, 10H), 0.91 – 0.88 (m, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 189.19, 149.99, 142.01, 135.99, 135.26, 133.81, 132.67, 130.36, 126.38, 124.31, 118.10, 116.37, 115.30, 48.87, 31.72, 29.23, 29.19, 26.74, 26.46, 22.60, 14.06.

4.8 Otrzymywanie 7-trimetylosililoetynylo-10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu (7)

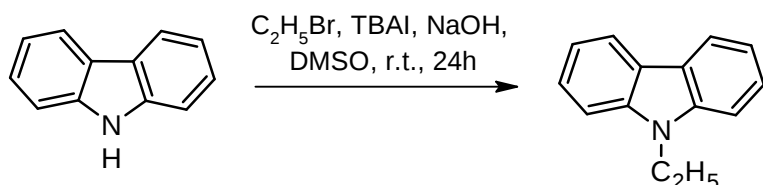


W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, bubbler oraz mieszało magnetyczne umieszczono 3,06 g (7,3 mmol) 7-bromo-10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu oraz 81 mL piperydyny. Mieszaninę intensywnie mieszano w atmosferze gazu obojętnego przez 15 minut. Po tym czasie dodano 0,29 g (0,11 mmol) PPh₃, 0,78 g (0,11 mmol) [Pd(PPh₃)₂]Cl₂ oraz 0,21 g (0,11 mmol) CuI. Następnie przez septum wstrzyknięto 1,55 ml (11 mmol; 1,07 g) TMSA. Po kilku minutach mieszanina przybrała brunatny kolor. Reakcję pozostawiono przez 4h w 108 °C intensywnie mieszając w atmosferze argonu. Po zadany czasie mieszaninę poreakcyjną doprowadzono do temperatury pokojowej, surowy produkt zagęszczono i oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym stosując mieszaninę CH₂Cl₂:Hx (1:1, v/v). Otrzymano 7-trimetylosililo-10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehyd w postaci pomarańczowego oleju z wydajnością 89%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.81 (s, 1H), 7.65 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.28 – 7.24 (m, 1H), 7.21 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 3.90 – 3.85 (m, 2H), 1.86 – 1.74 (m, 2H), 1.29 – 1.27 (m, 10H), 0.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.25 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 190.03, 150.16, 143.65, 131.48, 131.49, 130.81, 130.21,

128.53, 124.65, 123.88, 118.41, 115.60, 115.10, 104.08, 94.75, 48.24, 31.83, 29.28, 29.23, 26.85, 26.77, 22.73, 14.20, 0.11.

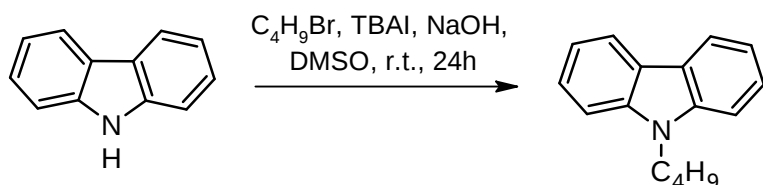
4.9 Otrzymywanie N-alkilowych pochodnych karbazolu

Synteza N-etylokarbazolu (**8a**)



Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej, o pojemności 500 mL, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i septum odważono 15,00 g (89,70 mmol) karbazolu oraz 2,47 g (6,70 mmol) jodku tetrabutylamonowego (TBAI) i całość rozpuszczono w 250 mL dimetylosulfotlenku (DMSO). Następnie dodano 15 mL 50% wodnego roztworu NaOH (373,8 mmol). Zaobserwowano zmianę barwy mieszaniny z żółtej na brunatnoczerwoną. Po chwili wstrzyknięto przez septum 6,7 mL (9,00 mmol; 9,77 g) bromoetanu. Zawartość kolby intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano 100 mL wody destylowanej. Następnie poddano ekstrakcji chlorkiem metylenu (4 x 50 mL). Połączono warstwy organiczne i zagęszczono. Surowy produkt oczyszczono z wykorzystaniem kolumny chromatograficznej, gdzie fazę stacjonarną stanowił żel krzemionkowy, jako eluent służył n-heksan. Otrzymano N-etylokarbazol w postaci białego ciała stałego z wydajnością 92%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.16 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.28 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.41 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.48 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [114].

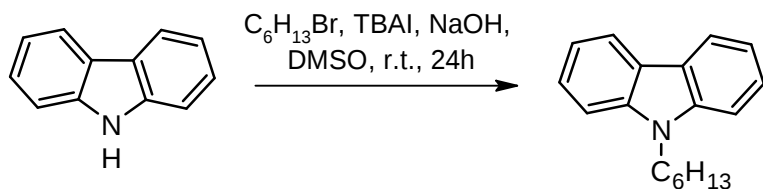
Synteza N-butylokarbazolu (**8b**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **8a** z użyciem bromobutanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano N-butylokarbazol w postaci białego ciała stałego z wydajnością 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.46 (t, J

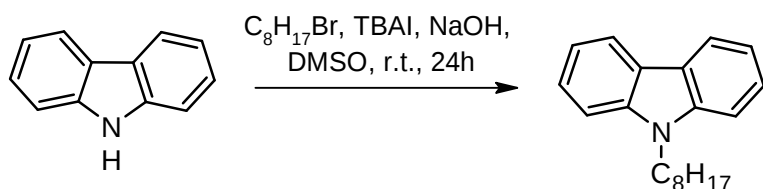
= 7.6 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.22 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 4.29 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 1.84 (p, J = 7.3 Hz, 2H), 1.39 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [139].

Synteza *N*-heksylokarbazolu (**8c**)



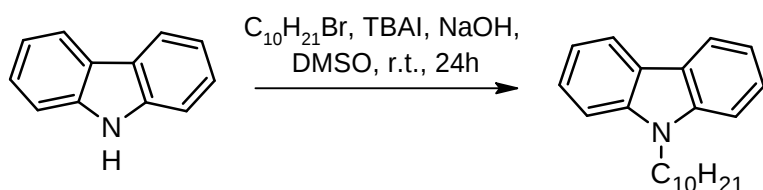
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **8a**. Z użyciem bromoheksanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano *N*-heksylokarbazol w postaci białego ciała stałego z wydajnością 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.52 – 7.46 (m, 2H), 7.43 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.27 (dt, J = 7.9, 4.6 Hz, 2H), 4.33 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.89-1.87 (m, 2H), 1.41-1.39 (m, 2H), 1.37 – 1.26 (m, 4H), 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [115].

Synteza *N*-oktylokarbazolu (**8d**)



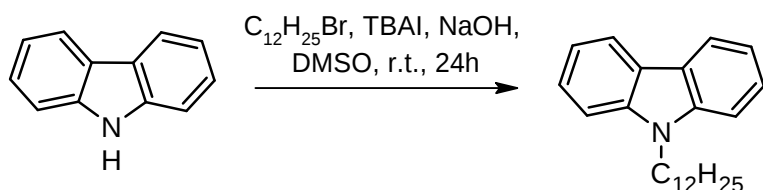
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak związku **8a**. Z użyciem bromooktanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano *N*-oktylokarbazol w postaci jasnożółtego oleju z wydajnością 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.16 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.51 (dd, J = 8.0, 7.2 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.28 (dd, J = 7.8, 7.0 Hz, 2H), 4.32 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.95 – 1.85 (m, 2H), 1.37 (m, 10H), 0.92 (d, J = 6.9 Hz, 3H).). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [116].

Synteza *N*-decylokarbazolu (**8e**)



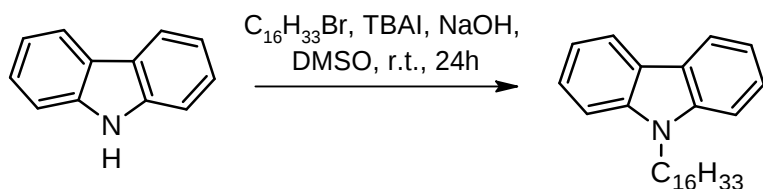
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **8a** z użyciem bromodekanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano *N*-decylokarbazol w postaci żółtego oleju z wydajnością 92%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.49 – 7.47 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.28 – 7.22 (m, 2H), 4.32 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.96 – 1.84 (m, 2H), 1.40 – 1.20 (m, 14H), 0.93 – 0.85 (m, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [117].

Synteza *N*-dodecylokarbazolu (**8f**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **8a** z użyciem bromododekanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano *N*-dodecylokarbazol w postaci żółtego oleju z wydajnością 79%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.30 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.34 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.98 – 1.87 (m, 2H), 1.45 – 1.27 (m, 18H), 0.96 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [118].

Synteza *N*-heksadecylokarbazolu (**8g**)

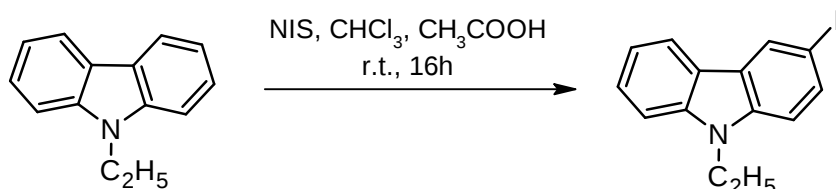


Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **8a** z użyciem bromoheksadekanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano *N*-heksadecylokarbazol w postaci białego ciała stałego z wydajnością 82%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.25 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.32 (t, $J = 7.3$

Hz, 2H), 1.93 – 1.84 (m, 2H), 1.28—1.25 (m, 26H), 0.91 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [119].

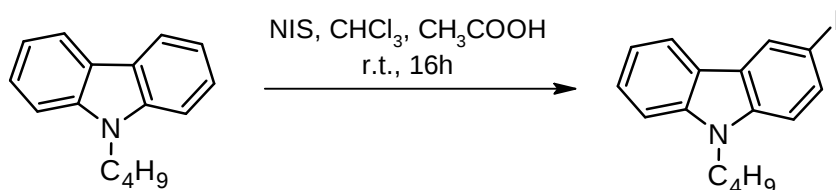
4.10 Otrzymywanie 3-jodo-N-alkilowych pochodnych karbazolu

Synteza 3-jodo-N-etylokarbazolu (9a)



Do jednoszyjnej kolby okrągłodennej, o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne odważono 16,17 g (82,60 mmol) N-etylokarbazolu, rozpuszczono w mieszaninie rozpuszczalników: 185 ml chloroformu i 97 ml 98% kwasu octowego. Otrzymano mieszaninę o jasnożółtym kolorze. Następnie dodano 16,50 g (73,40 mol) N-jodosukcynoimidu (NIS). Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 16 godzin. W miarę postępu reakcji zaobserwowano czerwone zabarwienie mieszaniny reakcyjnej. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano nasycony roztwór Na_2SO_3 i trzykrotnie ekstrahowano chlorkiem metylenu (3 x 100 ml). Warstwy organiczne połączono i zagęszczono. Otrzymany surowy produkt oczyszczono z wykorzystaniem kolumny chromatograficznej, gdzie fazę stacjonarną stanowił żel krzemionkowy, a eluent n-pentan. Uzyskano 3-jodo-N-etylokarbazol w postaci beżowego ciała stałego z wydajnością 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.44 (s, 1H), 8.07 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.34 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.44 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [120].

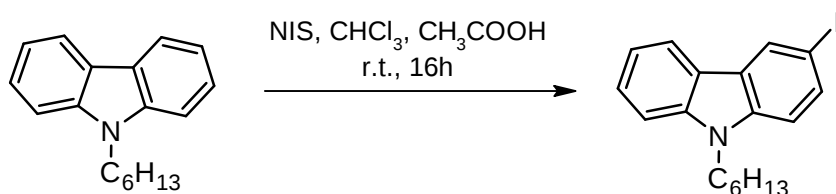
Synteza 3-jodo-N-butylokarbazolu (9b)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 9a. Otrzymano 3-jodo-N-butylokarbazol w postaci żółtego oleju z wydajnością 73%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ

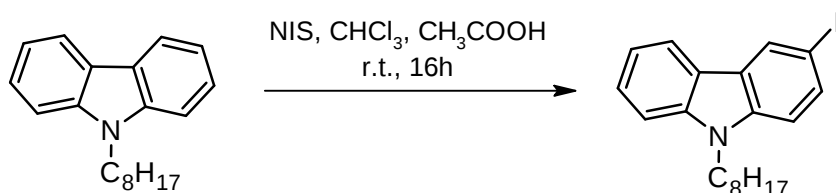
8.42 (s, 1H), 8.06 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.88 – 1.82 (m, 2H), 1.44 – 1.36 (m, 2H), 0.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [121].

Synteza 3-jodo-*N*-heksylokarbazolu (**9c**)



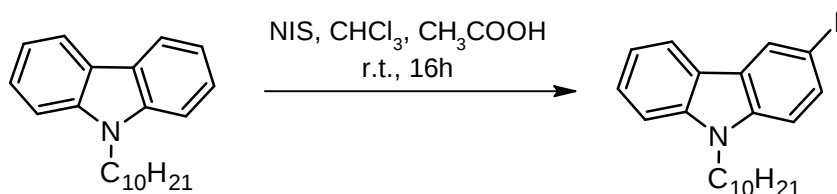
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **9a**. Otrzymano 3-jodo-*N*-heksylokarbazol w postaci jasnożółtego oleju z wydajnością 82%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.42 (s, 1H), 8.06 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.86-1.84 (m, 2H), 1.35-1.33 (m, 6H), 0.90 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [122].

Synteza 3-jodo-*N*-oktylokarbazolu (**9d**)



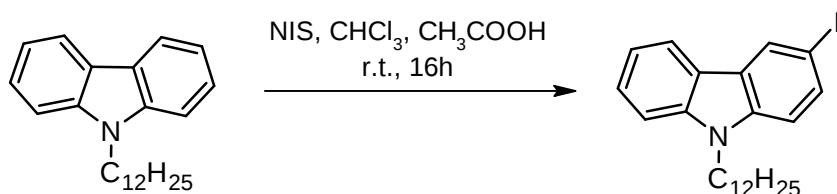
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **9a**. Otrzymano 3-jodo-*N*-oktylokarbazol w postaci jasnożółtego oleju z wydajnością 69%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.43 (s, 1H), 8.06 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.87 – 1.85 (m, 2H), 1.32 – 1.30 (m, 10H), 0.90 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [123].

Synteza 3-jodo-N-decylokarbazolu (**9e**)



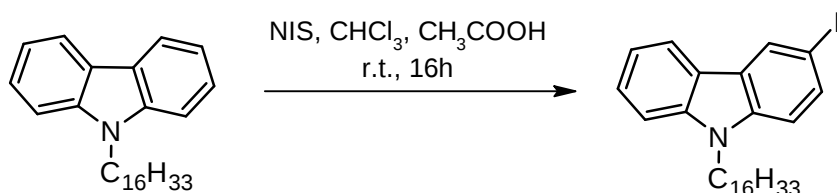
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 9a. Otrzymano 3-jodo-N-decylokarbazol w postaci beżowego ciała stałego z wydajnością 84%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.43 (s, 1H), 8.07 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 4.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.86-1.84 (m, 2H), 1.39 – 1.28 (m, 14H), 0.93 (dd, *J* = 6.3, 4.1 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [124].

Synteza 3-jodo-N-dodecylokarbazolu (**9f**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 9a. Otrzymano 3-jodo-N-dodecylokarbazol w postaci jasnożółtego oleju z wydajnością 79%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.42 (s, 1H), 8.06 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.43 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.28 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.90 – 1.83 (m, 2H), 1.34 – 1.24 (m, 18H), 0.91 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [124]

Synteza 3-jodo-N-heksadecylokarbazolu (**9g**)

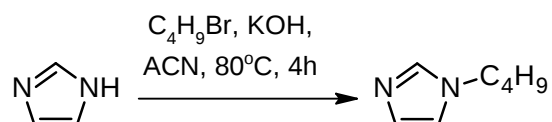


Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 9a. Otrzymano 3-jodo-N-heksadecylokarbazol w postaci beżowego ciała stałego z wydajnością 66%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.42 (s, 1H), 8.05 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 7.3

Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 4.28 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.89 – 1.83 (m, 2H), 1.30- 1.27 (m, 26H), 0.91 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [125].

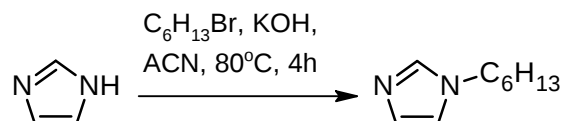
4.11 Otrzymywanie N-alkilowych pochodnych imidazolu

Synteza N-butyloimidazolu (**10a**)



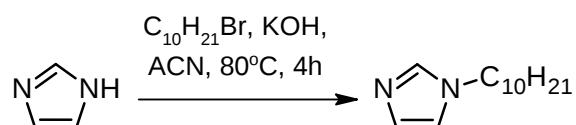
Do trójszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, bubbler oraz mieszadło magnetyczne dodano 5,00 g (73,4 mmol) handlowo dostępnego imidazolu i 41 ml acetonitrylu. Mieszano w atmosferze gazu obojętnego przez 30 minut. Następnie dodano 8,25 g (147,0 mmol) KOH a przez septum wstrzyknięto 8,1 ml (74,9 mmol, 10,26 g) bromobutanu. Mieszaninę ogrzewano w 80 °C przez 4h cały czas intensywnie mieszając. Po zadanyim czasie mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej, do kolby wlało 60 ml wody destylowanej. Przeniesiono do rozdzielacza i ekstrahowano octanem etylu (5 x 50 ml). Warstwy organiczne połączono, wysuszono nad bezwodnym MgSO_4 i zagęszczono. Otrzymany produkt nie wymagał dalszego oczyszczania. Otrzymano N- butyloimidazol w postaci pomarańczowego oleju z wydajnością 79%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.20 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.66 (s, 1H), 3.66 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.53 – 1.42 (m, 2H), 1.12 – 0.98 (m, 2H), 0.67 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [140].

Synteza N-heksyloimidazolu (**10b**)



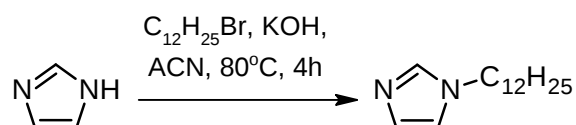
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 10a z użyciem bromoheksanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano N-heksyloimidazol w postaci ciemnopomarańczowego oleju z wydajnością 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.41 (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 3.87 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.75 – 1.67 (m, 2H), 1.26-1.23 (m, 6H), 0.83 (t, $J = 5.1$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [141].

Synteza *N*-decyloimidazolu (**10c**)



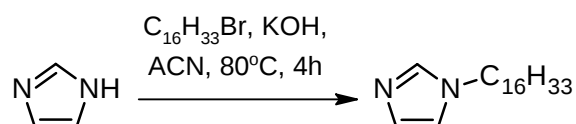
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 10a z użyciem bromodekanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano *N*-decyloimidazol w postaci pomarańczowożółtego oleju z wydajnością 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 3.75 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.60–1.58 (m, 2H), 1.10 (s, 10H), 0.71 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [141].

Synteza *N*-dodecyloimidazolu (**10d**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 10a z użyciem bromododekanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano *N*-dodecyloimidazol w postaci żółtego oleju z wydajnością 79%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.13 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.59 (s, 1H), 3.59 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.49 – 1.37 (m, 2H), 0.95 (s, 18H), 0.57 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [142].

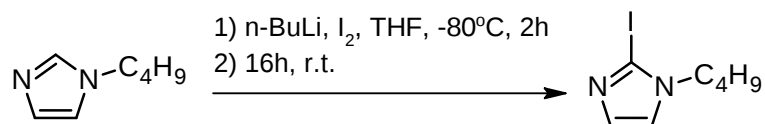
Synteza *N*-heksyloimidazolu (**10e**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku 10a z użyciem bromoheksadekanu jako czynnika alkilującego. Otrzymano *N*-heksadecyloimidazol w postaci beżowego oleju z wydajnością 91%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.45 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 3.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.77—1.75 (m, 2H), 1.25 (s, 26H), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). Widmo NMR zgodne z danymi literaturowymi [143].

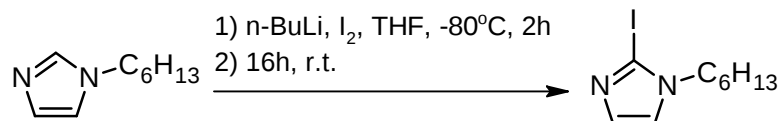
4.12 Otrzymywanie 2-jodo-N-alkilowych pochodnych imidazolu

Synteza 2-jodo-N-butyloimidazolu (**11a**)



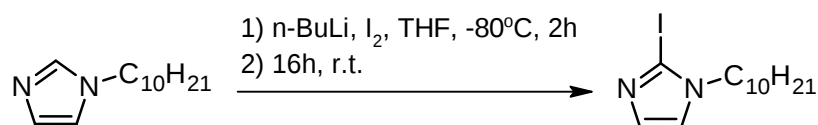
Do kolby trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w septum, bubbler, wkraplacz i mieszadło magnetyczne dodano 2,8 g (24,6 mmol) N-butyloimidazolu oraz 48 ml THF. Kolbę umieszczono w łaźni suchy lód: aceton w temperaturze -78 °C. Przez wkraplacz powoli dodano 20 ml (30,4 mmol) 1.6 M roztworu BuLi w THF. Mieszano przez 2 godziny w temperaturze -78 °C. Temperaturę podwyższono do -60 °C i powoli dodano uprzednio przygotowany roztwór jodu (7.5 g, 29,4 mmol w 33 mL THF). Po zakończeniu dodawania roztworu jodu mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej i mieszano przez kolejne 16 godzin. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano 20 ml nasyconego roztworu Na₂SO₃. Następnie mieszaninę ekstrahowano chlorkiem metylenu (5 x 50 ml). Fazy organiczne połączono, wysuszono nad bezwodnym MgSO₄, zagęszczono i oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako eluent octan etylu oraz żel krzemionkowy jako fazę stacjonarną. Otrzymano 2-jodo-N-butyloimidazol w postaci beżowego oleju z wydajnością 37%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.05 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 3.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.76 – 1.66 (m, 2H), 1.39 – 1.28 (m, 2H), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 132.3, 122.8, 90.3, 49.4, 32.7, 19.6, 13.6.

Synteza 2-jodo-N-heksyloimidazolu (**11b**)



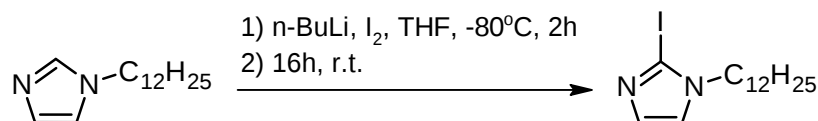
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **11a**. Otrzymano 2-jodo-N-heksyloimidazol w postaci beżowego oleju z wydajnością 40%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.07 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 3.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.79 – 1.68 (m, 2H), 1.31 (s, 6H), 0.89 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 132.3, 122.8, 90.2, 49.6, 31.2, 30.6, 26.0, 22.4, 13.9.

Synteza 2-jodo-*N*-decyloimidazolu (**11c**)



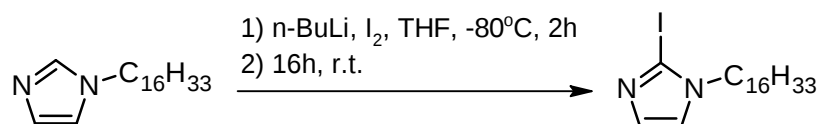
Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **11a**. Otrzymano 2-jodo-*N*-decyloimidazol w postaci jasnobrązowego oleju z wydajnością 42%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.11 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 3.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.81 – 1.72 (m, 2H), 1.41– 1.27 (m, 14H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 132.3, 122.7, 90.0, 49.5, 31.7, 30.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 26.3, 22.6, 14.0.

Synteza 2-jodo-*N*-dodecyloimidazolu (**11d**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **11a**. Otrzymano 2-jodo-*N*-dodecyloimidazol w postaci brązowego oleju z wydajnością 39%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.10 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 3.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.81 – 1.74 (m, 2H), 1.33– 1.27 (m, 18H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 132.2, 122.6, 89.8, 49.4, 31.6, 30.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.8, 26.2, 23.1, 22.4, 13.9.

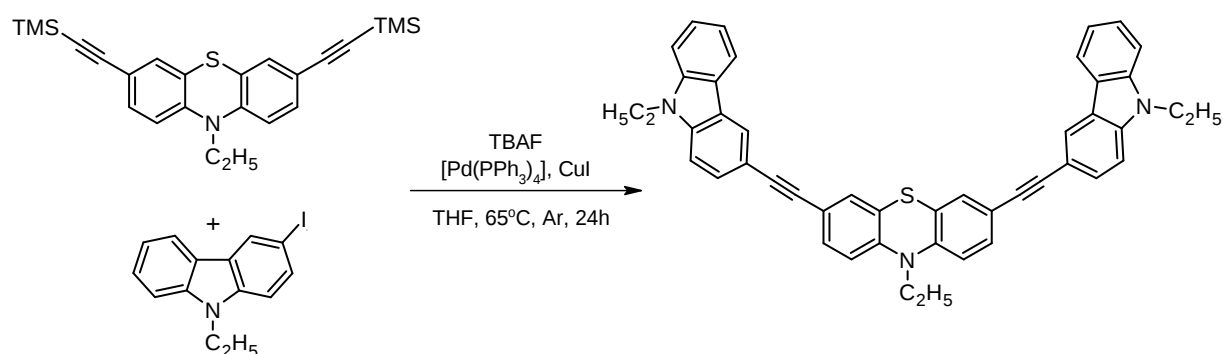
Synteza 2-jodo-*N*-heksadecyloimidazolu (**11e**)



Procedura otrzymywania i oczyszczania jest taka sama jak dla związku **11a**. Otrzymano 2-jodo-*N*-heksadecyloimidazol w postaci beżowego oleju z wydajnością 46%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 3.87 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.85 – 1.66 (m, 2H), 1.15 – 1.42 (m, 26H), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 132.4, 122.8, 90.2, 49.7, 31.9, 30.7, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 26.4, 22.7, 14.1.

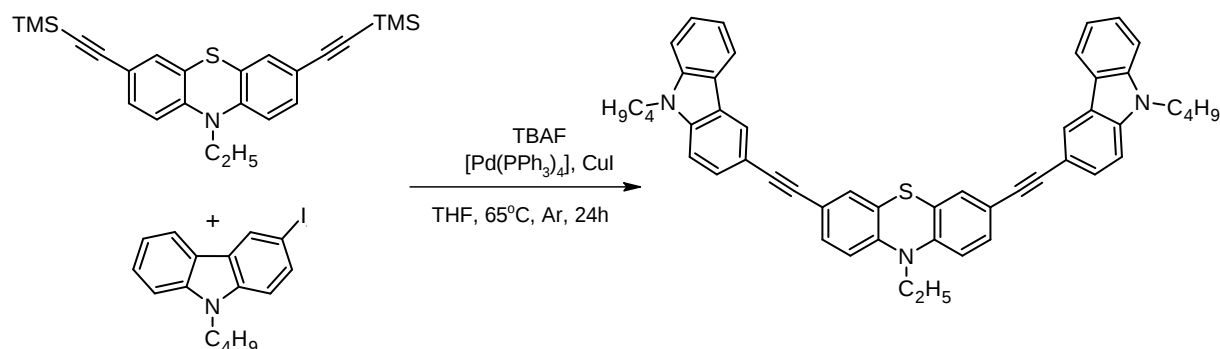
4.13 Otrzymywanie symetrycznych etynylowych pochodnych 10-alkilo-10H-fenotiazyny z podstawnikami karbazyłowymi o różnej długości łańcuchów alkilowych (PTZA – PTZ-W)

Synteza 3,7-bis((N-etylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazyny (PTZ-A)



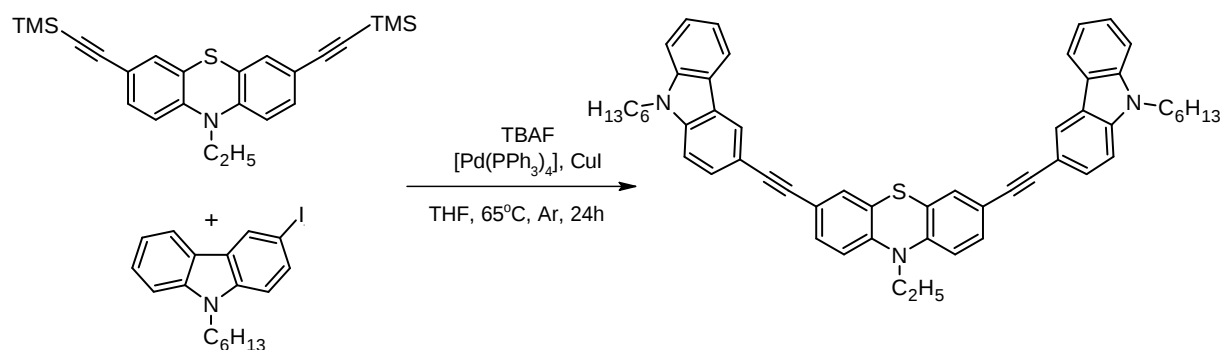
W trójszyjnej kolbie okrągłodennej, o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, septum, chłodnicę zwrotną i bubbler, rozpuszczono 0,5 g 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-N-etylofenotiazyny (1,19 mmol) oraz 0,92 g 3-jodo-N-etylokarbazolu (2,85 mmol) w 30 ml THF. Zawartość kolby intensywnie argonowano przez 15 minut. Po tym czasie do roztworu dodano układ katalityczny składający się z 0,17 g [Pd(PPh₃)₄] (0,15 mmol) oraz 0,03 g CuI (0,15 mmol), a następnie do roztworu wstrzyknięto przez septum 3,57 ml 1 M roztworu TBAF w heksanie (3,57 mmol; 0,93 g). Mieszanina przybrała ciemnobrązowe, prawie czarne zabarwienie. Reakcję intensywnie mieszano przez 24 godziny w temperaturze 65 °C w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zagęszczono. Otrzymany surowy produkt oczyszczono chromatograficznie z wykorzystaniem żelu krzemionkowego jako fazy stacjonarnej, a eluent stanowiła mieszanina heksanu oraz DCM (10:1, 7:1 3:1; v/v). Uzyskano produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 36%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.31 (s, 2H), 8.12 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.39 (m, 4H), 7.31 (m, 2H), 7.13 (dd, *J* = 7.6, 2.4 Hz, 2H), 6.85 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.41 (m, 4H), 3.99 (m, 2H), 0.92 (m, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 140.35, 139.54, 130.67, 129.98, 129.23, 126.11, 124.40, 123.96, 123.50, 123.00, 122.62, 120.62, 119.36, 118.06, 114.76, 113.40, 108.69, 108.49, 90.84, 86.81, 37.69, 31.53, 30.18, 29.73. Elem. Anal. (%) Calcd for C₄₆H₃₅N₃S: C, 83.48; H, 5.33; N, 6.35. Found: C, 83.35; H, 5.88; N, 6.18.

Synteza 3,7-bis((N-butylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazyny (**PTZ-B**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-A**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (3:1, 2:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-butylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazynę (**PTZ-B**) z 39% wydajnością w postaci żółtopomarańczowego ciała stałego. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.30 (d, J = 1.2 Hz, 2H), 8.12 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.63 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.55 – 7.46 (m, 2H), 7.44 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.35 – 7.30 (m, 8H), 6.85 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.33 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 3.97 – 3.95 (m, 2H), 1.89 – 1.87 (m, 4H), 1.50 – 1.43 (m, 7H), 1.01 – 0.95 (m, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 140.84, 140.05, 134.26, 130.66, 129.98, 129.17, 126.05, 123.88, 123.62, 122.88, 122.50, 120.53, 119.30, 114.75, 113.34, 110.96, 108.92, 108.73, 90.83, 86.81, 42.98, 42.15, 31.01, 29.68, 20.55, 13.87. Elem. Anal. (%) Calcd for $C_{50}H_{43}N_3S$: C, 83.64; H, 6.04; N, 5.85. Found: C, 83.19; H, 6.03; N, 5.35.

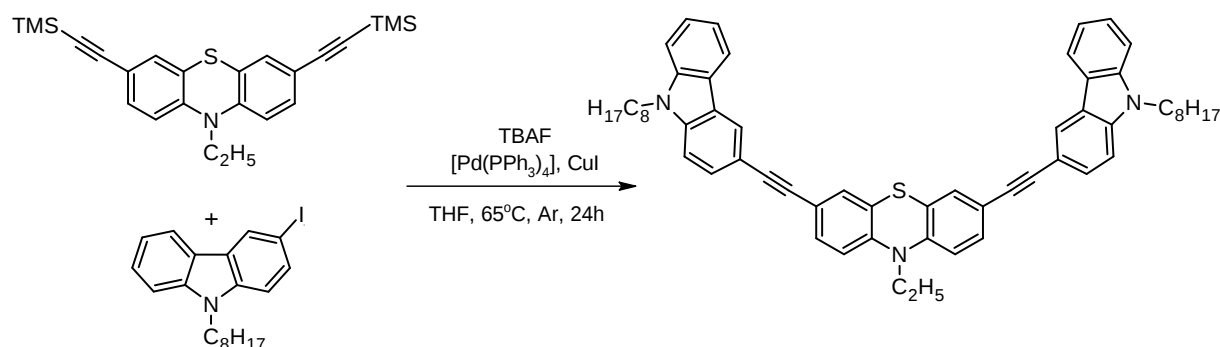
Synteza 3,7-bis((N-heksylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazyny (**PTZ-C**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-A**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę

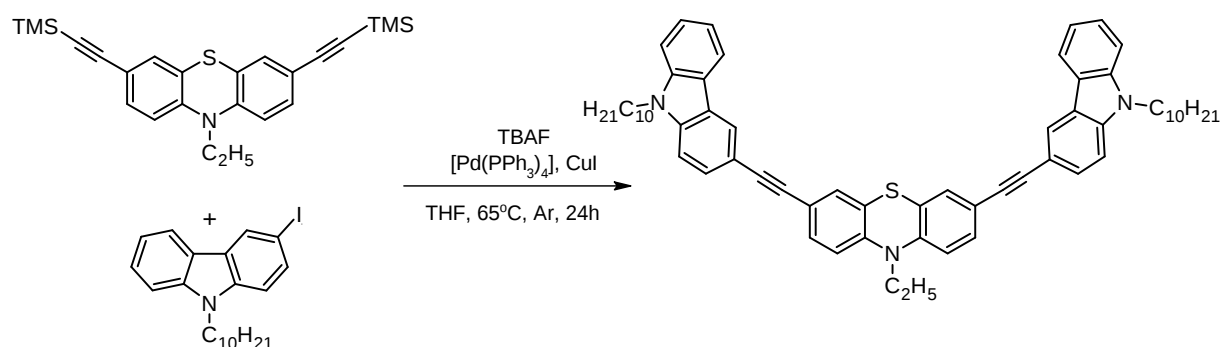
Hx:DCM (10:1, 5:1, 3:1, 1:1, 1:2 v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-heksylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazynę (**PTZ-C**) z 33% wydajnością w postaci żółtego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.64 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.40 – 7.30 (m, 8H), 6.85 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.36 – 4.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.97 – 3.95 (m, 2H), 1.94 – 1.84 (m, 4H), 1.33 – 1.31 (m, 12H), 0.91 (q, $J = 6.7$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.87, 140.85, 140.06, 130.68, 129.98, 129.20, 126.07, 123.89, 123.64, 122.90, 122.53, 120.54, 119.32, 118.10, 114.76, 113.37, 108.93, 108.74, 90.89, 86.85, 43.23, 31.58, 30.21, 29.74, 28.95, 26.97, 22.56, 14.01. Elem. Anal. (%) Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{S}$: C, 83.79; H, 6.64; N, 5.43. Found: C, 83.27; H, 6.39; N, 4.96.

Synteza 3,7-bis((N-oktylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazyny (**PTZ-D**)



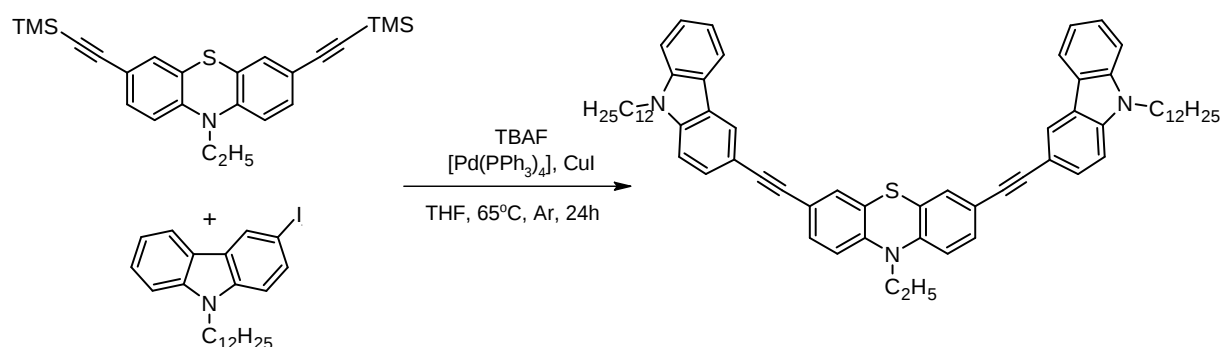
Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-A**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (2:1, 1:1 v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-oktylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazynę (**PTZ-D**) z 34% wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (s, 2H), 8.13 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.64 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.52 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.41 – 7.29 (m, 8H), 6.85 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.97 – 3.95 (m, 2H), 1.93 – 1.85 (m, 4H), 1.51 – 1.44 (m, 4H), 1.43 – 1.24 (m, 16H), 0.91 (m, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 140.84, 140.07, 130.65, 129.95, 129.86, 129.80, 129.22, 126.06, 124.00, 123.91, 122.89, 122.53, 120.54, 119.31, 114.80, 113.33, 108.93, 108.73, 90.94, 86.64, 43.23, 31.80, 30.20, 29.73, 29.37, 29.18, 28.98, 27.31, 22.62, 14.08. Elem. Anal. (%) Calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{S}$: C, 83.91; H, 7.16; N, 5.06. Found: C, 83.17; H, 6.77; N, 4.53.

Synteza 3,7-bis((N-decylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazyny (**PTZ-E**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-A**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (5:1, 3:1, 1:1 v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-decylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazynę (**PTZ-E**) z 37% wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.30 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.64 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 8H), 6.85 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.97 – 3.95 (m, 2H), 1.89 – 1.87 (m, 4H), 1.51 – 1.44 (m, 4H), 1.31 (m, 24H), 0.94 – 0.86 (m, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 143.86, 140.83, 140.05, 130.68, 129.98, 129.20, 126.08, 123.89, 123.60, 122.89, 122.52, 120.55, 119.32, 118.08, 114.76, 113.35, 108.95, 108.76, 90.90, 86.86, 43.22, 42.13, 31.89, 29.56, 29.54, 29.42, 29.30, 28.99, 27.32, 22.71, 14.16, 12.88. Elem. Anal. (%) Calcd for $C_{63}H_{71}N_3S$: C, 84.02; H, 7.62; N, 4.74. Found: C, 84.35; H, 7.54; N, 4.21.

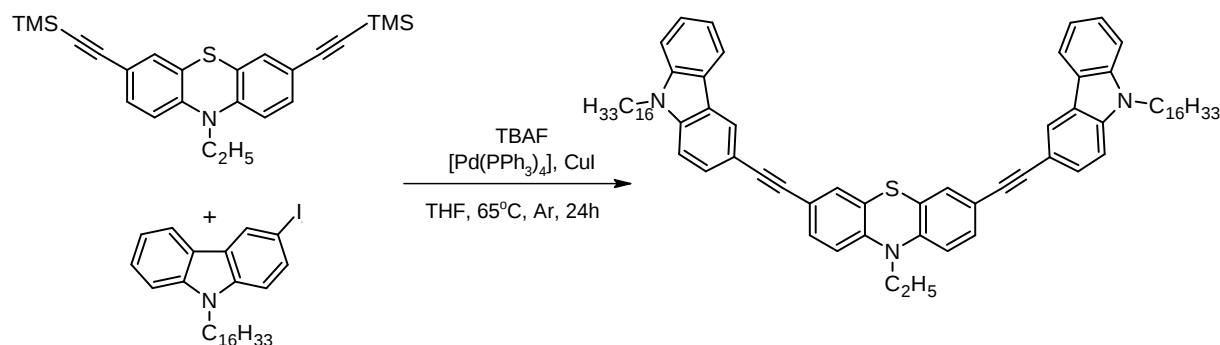
Synteza 3,7-bis((N-dodecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazyny (**PTZ-F**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-A**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (10:1, 8:1, 5:1, 2:1, 1:1 v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-dodecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazynę (**PTZ-F**) z 31% wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. 1H NMR

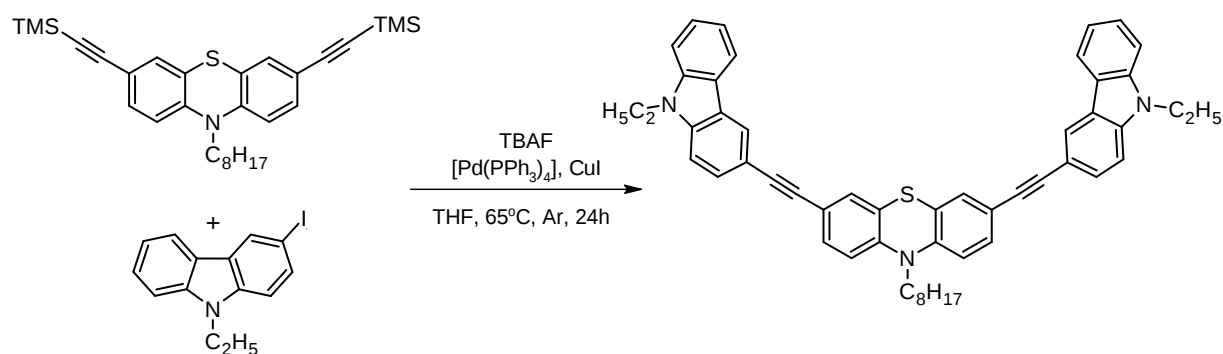
(400 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (s, 2H), 8.12 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.51 – 7.49 (m, 2H), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.42 – 7.29 (m, 8H), 6.85 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.32 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 3.98 – 3.96 (m, 2H), 1.95 – 1.80 (m, 4H), 1.48 (t, J = 6.9 Hz, 4H), 1.35 – 1.22 (m, 32H), 0.90 – 0.88 (m, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 143.87, 140.86, 140.07, 130.69, 129.99, 129.23, 126.08, 124.43, 123.90, 123.53, 122.93, 122.56, 120.55, 119.34, 114.77, 113.42, 108.95, 108.75, 90.94, 86.88, 43.23, 35.04, 34.49, 31.97, 31.57, 30.23, 29.77, 29.66, 29.62, 29.55, 29.43, 29.39, 29.00, 27.33, 22.75, 14.17. Elem. Anal. (%) Calcd for C₆₆H₇₅N₃S: C, 84.12; H, 8.02; N, 4.46. Found: C, 83.96; H, 8.57; N, 4.90.

Synteza 3,7-bis((N-heksadecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazyny (PTZ-G)



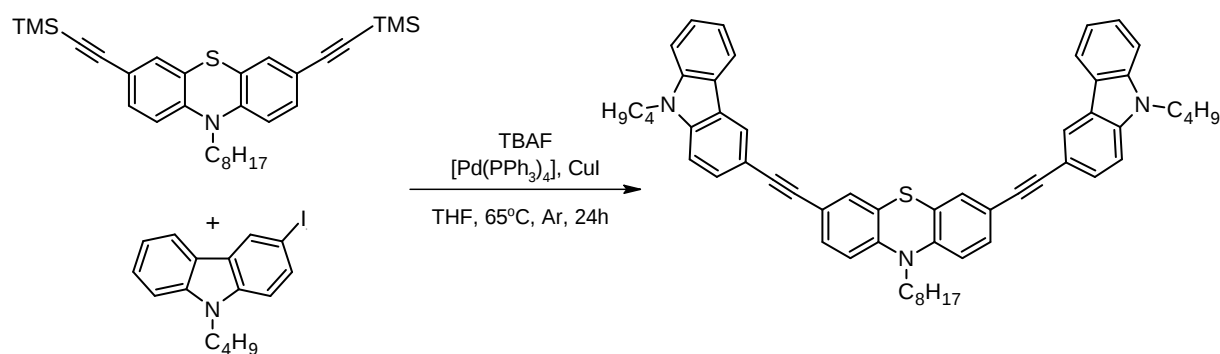
Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-A**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (8:1, 5:1, 2:1, 1:1 v:v) Otrzymano 3,7-bis((N-heksadecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-etylofenotiazynę (**PTZ-G**) z 39% wydajnością w postaci żółtego ciała stałego. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.32 (s, 2H), 8.14 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.65 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.55 – 7.49 (m, 2H), 7.44 – 7.34 (m, 6H), 6.84 – 6.82 (m, 2H), 4.22 – 4.15 (m, 4H), 4.02 – 3.94 (m, 2H), 1.39 – 1.30 (m, 56H), 1.00 – 0.88 (m, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 143.88, 141.32, 140.56, 130.69, 129.99, 129.18, 126.05, 124.42, 123.84, 123.53, 122.89, 122.52, 120.49, 119.33, 114.77, 113.39, 109.24, 109.04, 90.90, 86.90, 47.56, 39.42, 35.04, 34.49, 31.99, 31.57, 31.07, 30.23, 29.76, 29.72, 29.42, 28.83, 24.46, 23.07, 22.75, 14.17, 14.04, 10.94. Elem. Anal. (%) Calcd for C₇₄H₉₁N₃S: C, 84.28; H, 8.70; N, 3.98. Found: C, 84.52; H, 8.36; N, 3.89.

Synteza 3,7-bis((N-etylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazyny (PTZ-H)



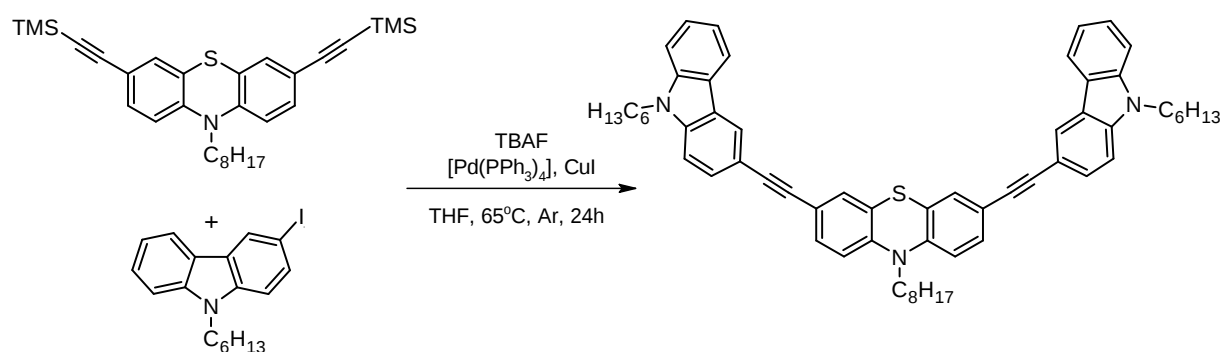
W trójszyjnej kolbie okrągłodennej, o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, septum, chłodnicę zwrotną i bubbler, rozpuszczono 0,93 g 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-N-oktylofenotiazyny (1,80 mmol) oraz 1,39 g 3-jodo-N-etylokarbazolu (4,31 mmol) w 50 ml THF. Zawartość kolby intensywnie argonowano przez 15 minut. Po tym czasie do roztworu dodano układ katalityczny składający się z 0,26 g [Pd(PPh₃)₄] (0,23 mmol) oraz 0,04 g CuI (0,23 mmol), a następnie do roztworu wstrzyknięto przez septum 5,4 ml TBAF (5,4 mmol; 1,41 g). Mieszanina przybrała ciemnobrązowe, prawie czarne zabarwienie. Reakcję intensywnie mieszano przez 24 godziny w temperaturze 65 °C w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zagęszczono. Otrzymany surowy produkt oczyszczono chromatograficznie z wykorzystaniem żelu krzemionkowego jako fazy stacjonarnej, a eluent stanowiła mieszanina heksanu oraz DCM (10:1, 5:1, 2:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-etylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazynę (PTZ-H) z 28% wydajnością w postaci żółtego oleju. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (s, 2H), 8.12 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.54 – 7.49 (m, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.41 – 7.34 (m, 6H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.40 – 4.38 (m, 4H), 3.88 – 3.86 (m, 2H), 1.50 – 1.44 (m, 6H), 1.37 – 1.27 (m, 6H), 1.01 – 0.80 (m, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 144.30, 140.34, 139.55, 130.60, 130.07, 129.21, 126.08, 124.49, 123.95, 122.99, 122.61, 120.61, 119.33, 118.07, 115.12, 113.42, 108.67, 108.47, 90.77, 86.82, 47.74, 37.69, 31.76, 31.44, 29.70, 29.20, 26.87, 22.63, 14.10, 13.82. HRMS (ESI): *m/z* calcd. for C₅₂H₄₇N₃S: 745.3477 [M+H]⁺; found 745.3485.

Synteza 3,7-bis((N-butylolokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazyny (**PTZ-I**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-H**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (10:1, 3:1, 2:1, 1:1 v:v). Otrzymano 3,7-bis((N-butylolokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazynę (**PTZ-I**) z 32 % wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.38 (t, $J = 9.7$ Hz, 6H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.84 – 6.82 (m, 2H), 4.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.77 – 3.75 (m, 2H), 1.92 – 1.86 (m, 6H), 1.38 – 1.26 (m, 14H), 0.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 144.30, 140.83, 140.04, 130.60, 130.07, 129.16, 126.04, 124.19, 123.87, 122.87, 122.50, 120.53, 119.29, 118.04, 115.12, 113.35, 108.91, 108.71, 90.77, 86.81, 42.97, 31.76, 31.44, 31.11, 30.27, 29.70, 29.22, 26.87, 22.64, 20.55, 14.10, 13.86. HRMS (ESI): m/z calcd. for $C_{56}H_{55}N_3S$: 801.4101 $[M+H]^+$; found 801.4111.

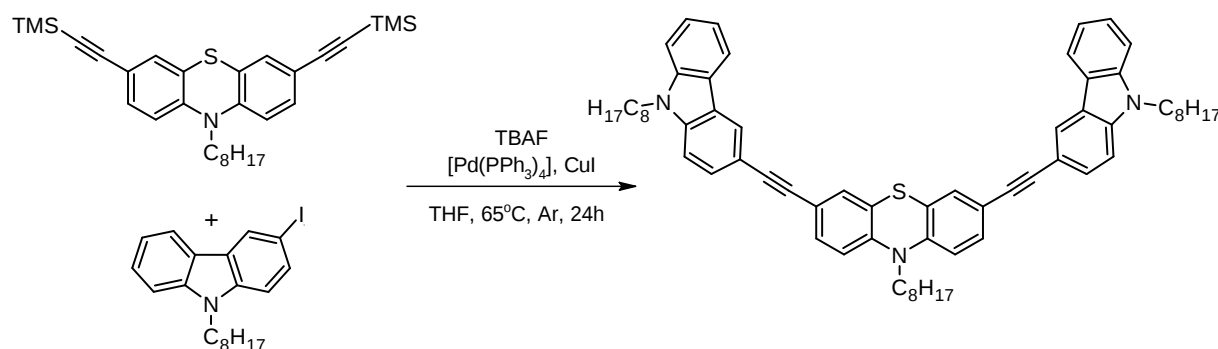
Synteza 3,7-bis((N-heksylolokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazyny (**PTZ-J**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-H**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (8:1, 5:1, 1:1; v:v). Otrzymano 3,7-bis((N-heksylolokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazynę (**PTZ-J**) z 32 % wydajnością w postaci pomarańczowego oleju.

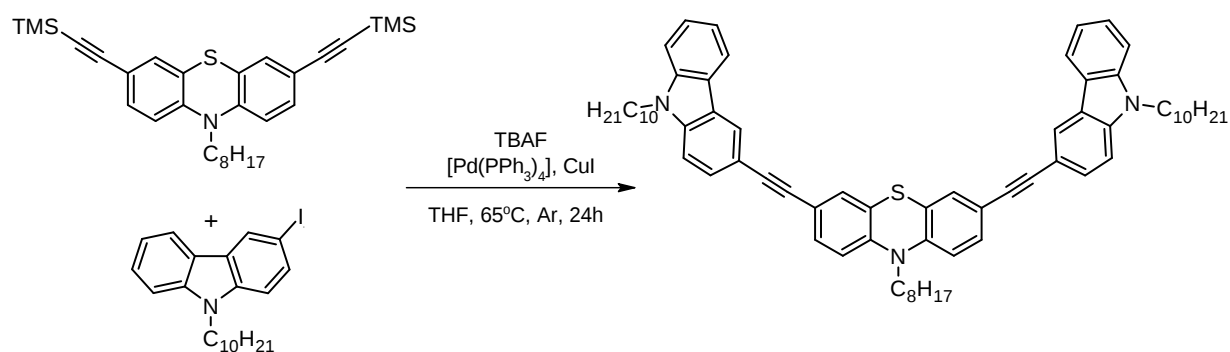
oktylofenotiazynę (**PTZ-J**) z 34 % wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.37 – 7.34 (m, 6H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 6.84 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 4.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.77 – 3.75 (m, 2H), 1.94 – 1.82 (m, 6H), 1.35 – 1.26 (m, 22H), 0.92 – 0.87 (m, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.30, 140.82, 140.04, 130.61, 130.07, 129.17, 126.05, 124.18, 123.88, 122.87, 122.50, 120.53, 119.29, 118.04, 115.12, 113.33, 108.91, 108.71, 90.78, 86.81, 47.72, 43.23, 31.76, 31.56, 29.71, 29.21, 28.93, 26.96, 26.88, 26.78, 22.60, 22.54, 14.10, 13.99. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{S}$: 857.4724 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 857.4737.

Synteza 3,7-bis((*N*-oktylolokarbaz-3-yl)etynylo)-*N*-oktylofenotiazyny (**PTZ-K**)



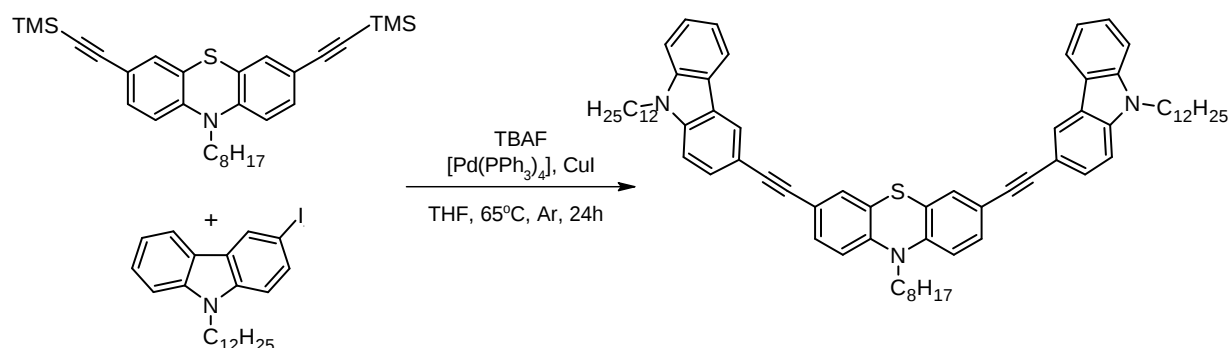
Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-H**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (8:1, 5:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((*N*-oktylolokarbaz-3-yl)etynylo)-*N*-oktylofenotiazynę (**PTZ-K**) z 44 % wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 6H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.84 – 6.82 (m, 2H), 4.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.77 – 3.75 (m, 2H), 1.92 – 1.86 (m, 6H), 1.37 – 1.24 (m, 30H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.29, 140.82, 140.04, 130.61, 130.07, 129.18, 126.05, 124.18, 123.88, 122.87, 122.50, 120.53, 119.29, 118.05, 115.12, 113.33, 108.92, 108.72, 90.80, 86.83, 47.72, 43.23, 31.79, 29.72, 29.36, 29.23, 29.21, 29.17, 28.97, 27.31, 26.88, 26.78, 22.65, 22.61, 14.12, 14.07. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{S}$: 913.5346 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 913.5363.

Synteza 3,7-bis((N-decylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazyny (**PTZ-L**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-H**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (7:1, 3:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-decylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazynę (**PTZ-L**) z 36 % wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.37-7.34 (m, 6H), 7.29-7.26 (m, 2H), 6.84 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 4.32 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H), 3.88 – 3.86 (m, 2H), 1.94 – 1.85 (m, 6H), 1.31 – 1.23 (m, 38H), 0.91 – 0.88 (m, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.30, 140.82, 140.04, 130.61, 130.07, 129.17, 126.04, 124.18, 123.87, 122.86, 122.50, 120.53, 119.28, 118.04, 115.12, 113.32, 108.91, 108.72, 90.77, 86.81, 47.72, 43.23, 31.85, 31.76, 29.51, 29.49, 29.38, 29.25, 29.23, 29.21, 28.96, 27.29, 26.88, 26.81, 22.66, 22.64, 14.10, 14.07. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{S}$: 969.5973 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 969.5989.

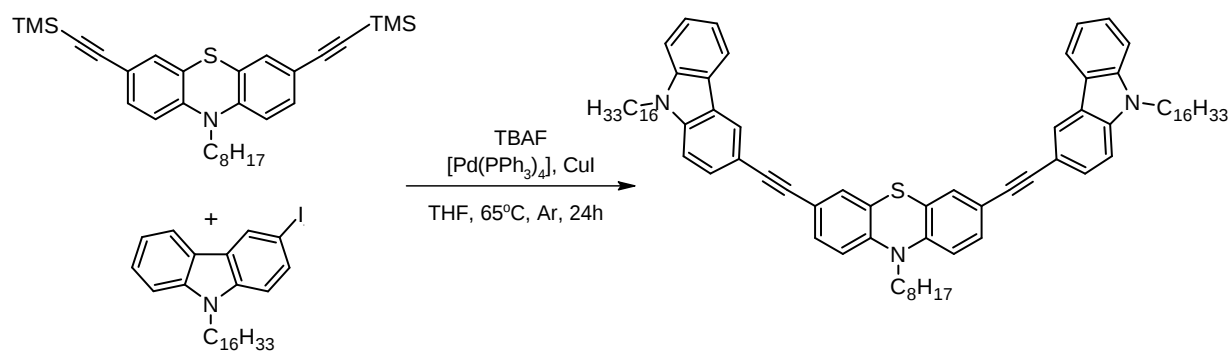
Synteza 3,7-bis((N-dodecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazyny (**PTZ-M**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-H**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę

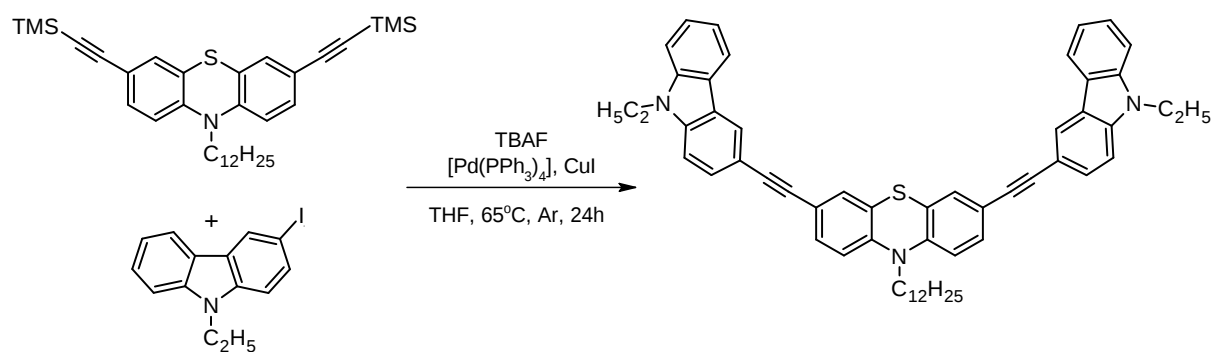
Hx:DCM (6:1, 2:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-dodecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazynę (**PTZ-M**) z 30 % wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.51 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.41 – 7.39 (m, 6H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.90 – 6.78 (m, 2H), 4.32 – 4.30 (m, 4H), 3.77 – 3.75 (m, 2H), 1.93 – 1.85 (m, 6H), 1.28 – 1.21 (m, 46H), 0.90 (t, $J = 5.5$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.53, 140.81, 140.19, 130.68, 130.17, 129.27, 126.12, 124.29, 123.91, 122.92, 122.50, 120.54, 119.29, 118.16, 115.14, 113.38, 108.91, 108.72, 90.75, 86.81, 47.80, 43.23, 31.91, 31.75, 29.60, 29.58, 29.54, 29.48, 29.38, 29.32, 29.21, 29.19, 28.95, 27.28, 27.28, 26.91, 22.68, 22.63, 14.11, 14.09. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{72}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{S}$: 1025.6599 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 1025.6615.

*Synteza 3,7-bis((N-heksadecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazyny (**PTZ-N**)*



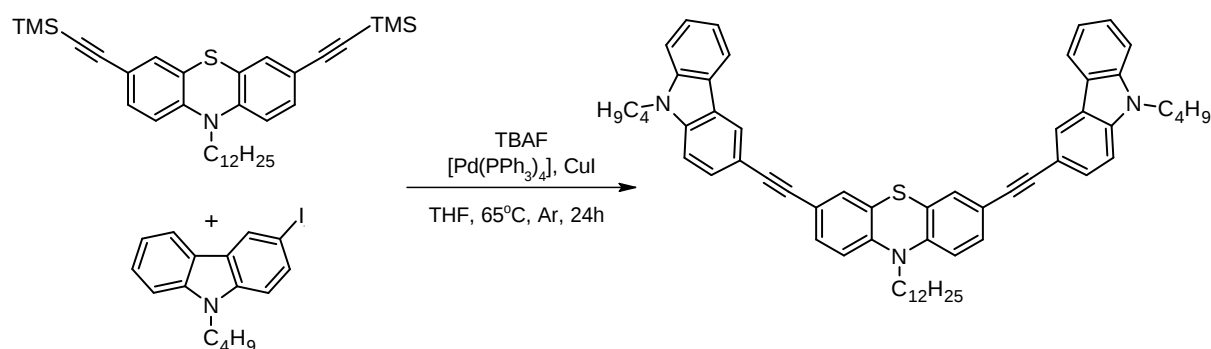
Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-H**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (6:1, 2:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-heksadecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-oktylofenotiazynę (**PTZ-N**) z 40 % wydajnością w postaci pomarańczowego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.28 (s, 2H), 8.11 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.40 – 7.33 (m, 6H), 7.32 – 7.26 (m, 2H), 6.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 4.40 (t, $J = 6.2$ Hz, 4H), 3.77 – 3.75 (m, 2H), 1.89 – 1.87 (m, 6H), 1.27 – 1.21 (m, 62H), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.46, 140.82, 139.28, 130.68, 130.07, 129.17, 126.04, 123.88, 122.86, 122.50, 120.52, 119.28, 118.09, 115.12, 114.08, 113.33, 108.91, 108.71, 85.07, 83.44, 47.74, 43.23, 33.84, 31.93, 30.52, 29.69, 29.66, 29.61, 29.55, 29.52, 29.50, 29.36, 29.25, 29.18, 28.96, 27.29, 26.86, 25.18, 25.13, 22.69, 22.65, 22.62, 14.11, 14.08. HRMS (ESI): m/z calcd. For $\text{C}_{80}\text{H}_{103}\text{N}_3\text{S}$: 1137.7863 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 1137.7867.

Synteza 3,7-bis((N-etylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazyny (**PTZ-O**)



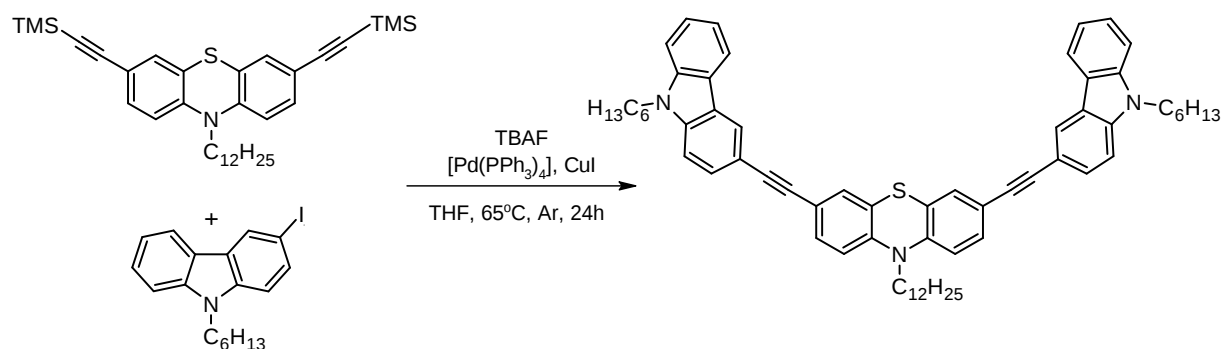
W trójszyjnej kolbie okrągłodennej, o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, septum, chłodnicę zwrotną i bubbler, rozpuszczono 1,20 g 3,7-bis(trimetylosililoetynylo)-N-dodecylofenotiazyny (2,14 mmol) oraz 1,65 g 3-jodo-N-etylokarbazolu (5,14 mmol) w 54 ml THF. Zawartość kolby intensywnie argonowano przez 15 minut. Po tym czasie do roztworu dodano układ katalityczny składający się z 0,32 g $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0,27 mmol) oraz 0,05 g CuI (0,27 mmol), a następnie do roztworu wstrzyknięto przez septum 6,42 ml TBAF (6,42 mmol; 1,68 g). Mieszanina przybrała ciemnobrązowe, prawie czarne zabarwienie. Reakcję intensywnie mieszano przez 24 godziny w temperaturze 65 °C w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zagęszczono. Otrzymany surowy produkt oczyszczono chromatograficznie z wykorzystaniem żelu krzemionkowego jako fazy stacjonarnej, a eluent stanowiła mieszanina heksanu oraz DCM (10:1, 5:1, 2:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-etylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazynę (**PTZ-O**) z 34% wydajnością w postaci czerwonego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.37 – 7.35 (m, 6H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 6.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.40 – 4.38 (m, 4H), 3.88 – 3.86 (m, 2H), 1.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.47 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.29 (s, 18H), 0.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.30, 140.35, 139.53, 130.61, 130.07, 129.22, 126.09, 124.19, 123.95, 122.99, 122.61, 120.61, 119.34, 118.04, 115.13, 113.41, 108.68, 108.48, 90.79, 86.83, 47.72, 37.69, 31.95, 29.72, 29.65, 29.59, 29.55, 29.37, 29.23, 26.86, 26.78, 22.72, 14.14, 13.82. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{S}$: 801.4106 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 801.4111.

Synteza 3,7-bis((N-butylolokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazyny (**PTZ-P**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-O**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (5:1, 2:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-butylolokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazynę (**PTZ-P**) z 38 % wydajnością w postaci czerwonego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.37 – 7.33 (m, 6H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.89 – 1.85 (m, 6H), 1.28 (s, 22H), 0.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.30, 140.83, 140.04, 130.61, 130.07, 129.17, 126.04, 124.19, 123.88, 122.87, 122.50, 120.53, 119.29, 118.04, 115.13, 113.35, 108.91, 108.72, 90.77, 86.81, 47.71, 42.98, 31.94, 31.11, 30.33, 29.71, 29.65, 29.55, 29.37, 29.23, 26.86, 26.77, 22.71, 20.55, 14.13, 13.86. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{S}$: 857.4734 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 857.4737.

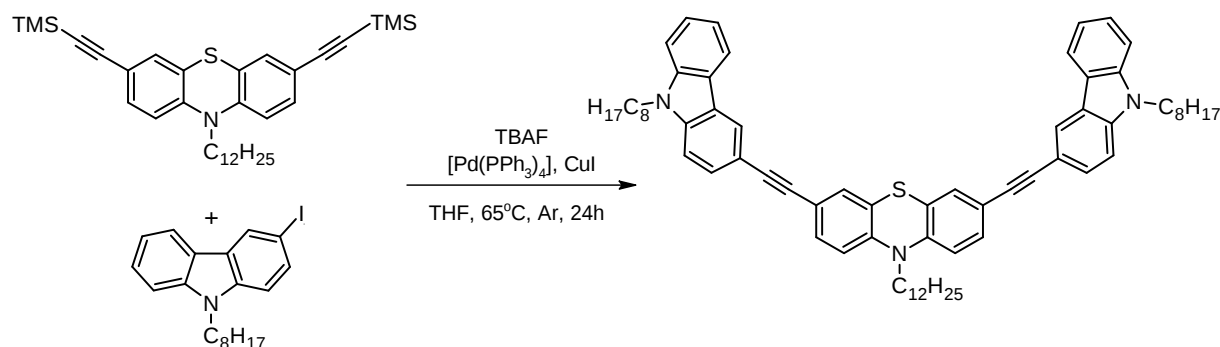
Synteza 3,7-bis((N-heksylolokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazyny (**PTZ-R**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-O**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (5:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-heksylolokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazynę (**PTZ-R**) z 31 % wydajnością w postaci czerwono-pomarańczowego oleju.

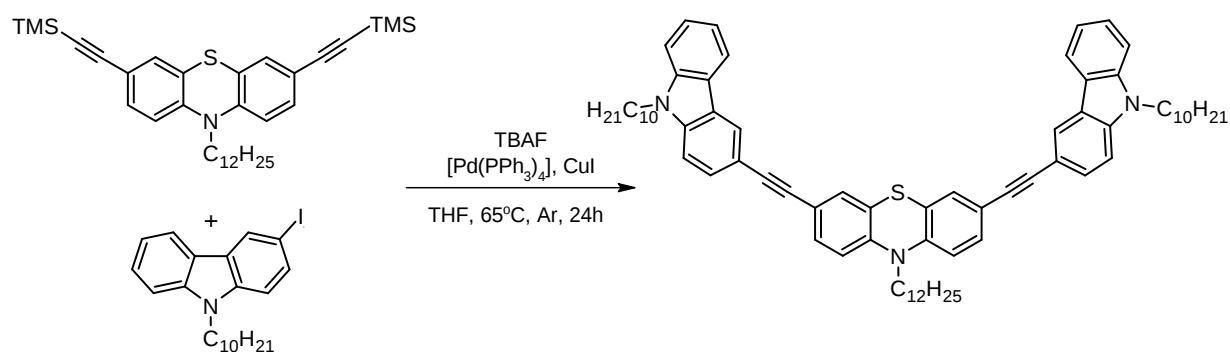
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 6H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.84 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.50 – 3.48 (m, 2H), 1.92 – 1.86 (m, 6H), 1.29 (s, 30H), 0.90 – 0.88 (m, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.29, 140.82, 140.04, 130.62, 130.07, 129.19, 126.05, 124.19, 123.88, 122.88, 122.51, 120.55, 119.30, 118.07, 115.13, 113.36, 108.91, 108.72, 90.81, 86.84, 47.71, 43.22, 31.96, 31.57, 29.72, 29.67, 29.57, 29.46, 29.25, 28.95, 26.97, 26.87, 26.78, 22.73, 22.68, 22.57, 14.15, 14.01. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{64}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{S}$: 913.5357 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 913.5363.

Synteza 3,7-bis((*N*-oktylokarbaz-3-yl)etynylo)-*N*-dodecylofenotiazyny (**PTZ-S**)



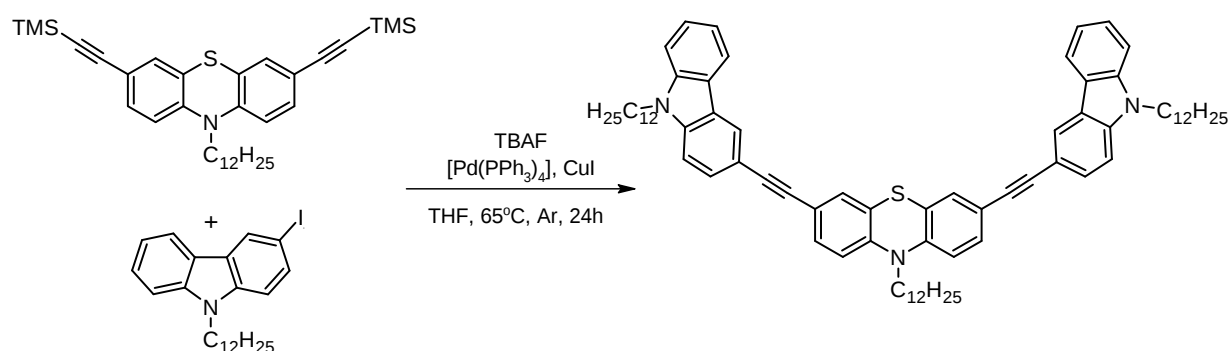
Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-O**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (5:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((*N*-oktylokarbaz-3-yl)etynylo)-*N*-dodecylofenotiazynę (**PTZ-S**) z 49 % wydajnością w postaci czerwonego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.63 (dd, $J = 8.5, 1.1$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 6H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 6.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.94 – 1.81 (m, 6H), 1.39 – 1.24 (m, 38H), 0.89 (t, $J = 7.1$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.29, 140.82, 140.04, 130.61, 130.06, 129.17, 126.05, 124.18, 123.87, 122.87, 122.50, 120.53, 119.29, 118.05, 115.13, 113.34, 108.91, 108.72, 90.79, 86.82, 53.43, 47.71, 43.23, 31.95, 31.79, 30.92, 29.72, 29.66, 29.56, 29.36, 29.23, 29.17, 28.97, 27.31, 26.86, 26.77, 22.72, 22.61, 14.14, 14.07. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{S}$: 969.5978 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 969.5989.

Synteza 3,7-bis((N-decylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazyny (**PTZ-T**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-O**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (5:1, 2:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-decylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazynę (**PTZ-T**) z 35 % wydajnością w postaci czerwonego oleju. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.41 – 7.38 (m, 6H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.84 – 6.82 (m, 2H), 4.32 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 3.87 – 3.75 (m, 2H), 1.92 – 1.86 (m, 6H), 1.38 – 1.21 (m, 46H), 0.90 (t, $J = 5.5$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 144.29, 140.82, 140.04, 130.61, 130.07, 129.17, 126.04, 124.19, 123.87, 122.87, 122.50, 120.53, 119.28, 118.05, 115.12, 113.34, 108.91, 108.72, 90.78, 86.82, 47.71, 43.23, 31.94, 31.85, 29.71, 29.65, 29.55, 29.52, 29.50, 29.39, 29.38, 29.26, 29.24, 29.04, 28.96, 27.30, 26.86, 26.77, 22.71, 22.66, 14.14, 14.11. HRMS (ESI): m/z calcd. for $C_{72}H_{87}N_3S$: 1025.6604 $[M+H]^+$; found 1025.6615.

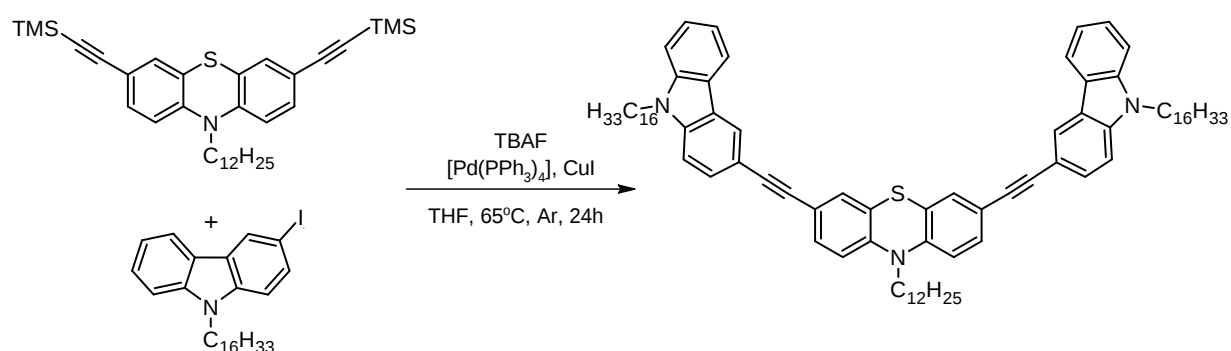
Synteza 3,7-bis((N-dodecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazyny (**PTZ-U**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-O**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (5:1, 2:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-dodecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazynę (**PTZ-U**) z 38 % wydajnością w postaci czerwonego oleju. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.6$

Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.37 – 7.35 (m, 6H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.88 – 3.86 (m, 2H), 1.95 – 1.81 (m, 6H), 1.47 – 1.19 (m, 54H), 0.94 – 0.86 (m, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.29, 140.82, 140.04, 130.60, 130.07, 129.17, 126.04, 124.19, 123.87, 122.86, 122.50, 120.53, 119.28, 118.04, 115.12, 113.33, 108.91, 108.71, 90.78, 86.81, 47.71, 43.23, 31.94, 31.92, 29.71, 29.65, 29.61, 29.60, 29.56, 29.50, 29.49, 29.39, 29.37, 29.33, 29.32, 29.23, 28.96, 27.30, 26.86, 26.77, 22.71, 22.69, 14.13, 14.12. HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{76}\text{H}_{95}\text{N}_3\text{S}$: 1081.7233 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 1081.7241.

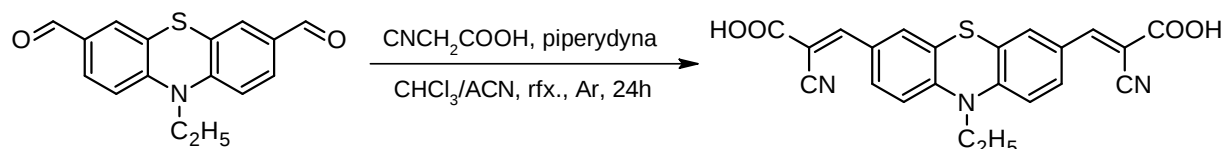
Synteza 3,7-bis((N-heksadecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazyny (PTZ-W)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-O**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx:DCM (5:1, 2:1, 1:1; v/v). Otrzymano 3,7-bis((N-heksadecylokarbaz-3-yl)etynylo)-N-dodecylofenotiazynę (**PTZ-W**) z 30 % wydajnością w postaci czerwonego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.40 – 7.33 (m, 6H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 6.83 – 6.81 (m, 2H), 4.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.87 – 3.85 (m, 2H), 1.92 – 1.87 (m, 6H), 1.37 – 1.20 (m, 70H), 0.92 – 0.88 (m, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 144.29, 140.82, 140.04, 130.61, 130.07, 129.17, 126.04, 124.19, 123.88, 122.87, 122.51, 120.53, 119.29, 118.06, 115.12, 113.35, 108.91, 108.71, 90.79, 86.82, 47.71, 43.23, 31.94, 31.91, 29.71, 29.70, 29.68, 29.67, 29.65, 29.64, 29.61, 29.57, 29.50, 29.45, 29.39, 29.37, 29.33, 29.23, 29.21, 28.97, 27.30, 26.86, 26.83, 26.79, 22.72, 22.71, 14.14, 14.13. HRMS (ESI): m/z calcd. for: $\text{C}_{84}\text{H}_{111}\text{N}_3\text{S}$: 1193.8472 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found 1193.8493.

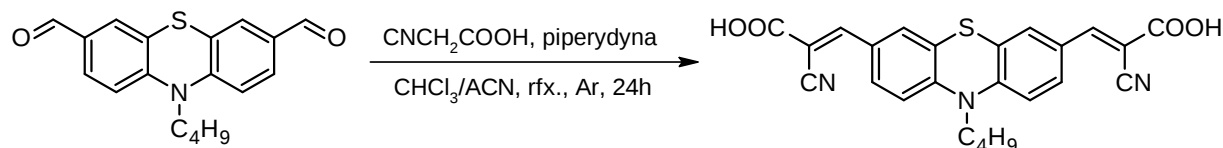
4.14 Otrzymywanie symetrycznych dicyjanokwasowych pochodnych 10-alkilo-10H-fenotiazyny, różniących się długością łańcucha alkilowego (PTZ-C2-2CNCOOH, PTZ-C4-2CNCOOH, PTZ-C8-2CNCOOH, PTZ-C12-2CNCOOH)

Synteza kwasu 10-etylo-10H-fenotiazyno-3,7-dicyjanooctowego (**PTZ-C2-2CNCOOH**)



W kolbie Schlenka o pojemności 50 ml umieszczono 0,66 g (2,32 mmol) 10-etylo-10H-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydu oraz 3,79 g (46,50 mmol) kwasu cyjanooctowego. Następnie dodano mieszaninę rozpuszczalników: 20 ml CHCl_3 i 10 ml ACN i intensywnie mieszano do rozpuszczenia. Kolbę zapróżniowano i zaargonowano. Czynność powtórzono trzykrotnie. Następnie do roztworu dodano 5,04 ml (4,35 g; 51,05 mmol) piperydyny i reakcję prowadzono przez 24 h w temperaturze 70 °C. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej do mieszaniny dodano 20 ml wody, a surowy produkt ekstrahowano dichlorometanem (6 x 15 ml). Warstwy organiczne zebrano, wysuszono nad bezwodnym MgSO_4 i odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt oczyszczono za pomocą kolumny chromatograficznej na żelu krzemionkowym i mieszaniną DCM i MeOH (1:1; v/v) jako eluentem, otrzymując ciemnoczerwone ciało stałe **PTZ-C2-2CNCOOH** z wydajnością 39%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 7.84 (s, 2H), 7.81 – 7.78 (m, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.16 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 4.05 – 4.00 (m, 2H), 1.35 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{12}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 164.74, 151.36, 146.41, 130.66, 128.05, 125.77, 121.72, 118.99, 115.84, 100.73, 44.29, 22.41. Widma zgodne z danymi literaturowymi [131].

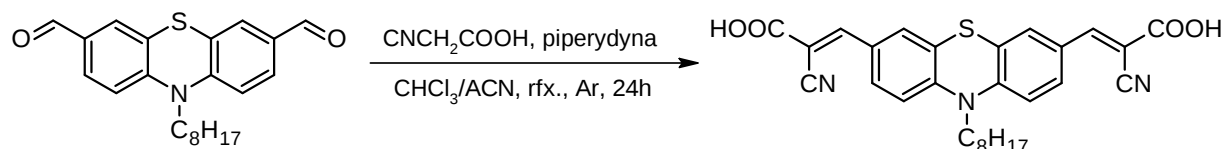
Synteza kwasu 10-butylo-10H-fenotiazyno-3,7-dicyjanooctowego (**PTZ-C4-2CNCOOH**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-C2-2CNCOOH**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę DCM i MeOH (1:1; v/v) jako eluentem, otrzymując ciemnoczerwone ciało stałe **PTZ-C4-2CNCOOH** z wydajnością 39%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 7.87 (s, 2H), 7.76-

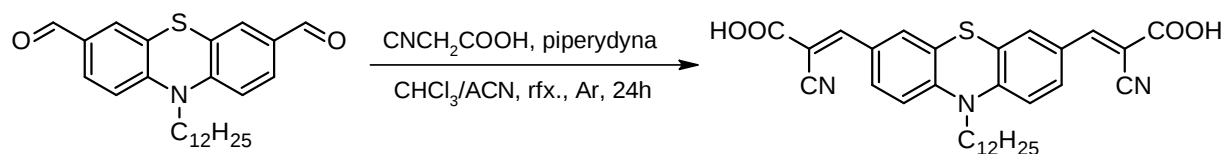
7.73 (m, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.29 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 3.98 – 3.97 (m, 2H), 1.41-1.37 (m, 4H), 0.95 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 161.78, 153.82, 146.83, 139.68, 128.54, 126.56, 121.48, 116.62, 116.22, 111.07, 44.15, 29.88, 22.79, 14.03. Widma zgodne z danymi literaturowymi [131].

Synteza kwasu 10-oktylo-10H-fenotiazyno-3,7-dicyjanooctowego (PTZ-C8-2CNCOOH)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-C2-2CNCOOH**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę DCM i MeOH (1:1; v/v) jako eluentem, otrzymując ciemnoczerwone ciało stałe **PTZ-C8-2CNCOOH** z wydajnością 45%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.95 (s, 2H), 7.79 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.61 (s, 2H), 6.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.12 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 1.67-1.64 (m, 2H), 1.47-1.45 (m, 2H), 1.29-1.21 (m, 8H), 0.89 (t, $J = 5.5$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 164.26, 153.88, 146.57, 145.94, 130.15, 128.30, 122.94, 119.81, 116.53, 111.06, 44.03, 31.99, 31.50, 28.93, 26.29, 22.72, 22.28, 14.36. Widma zgodne z danymi literaturowymi [131].

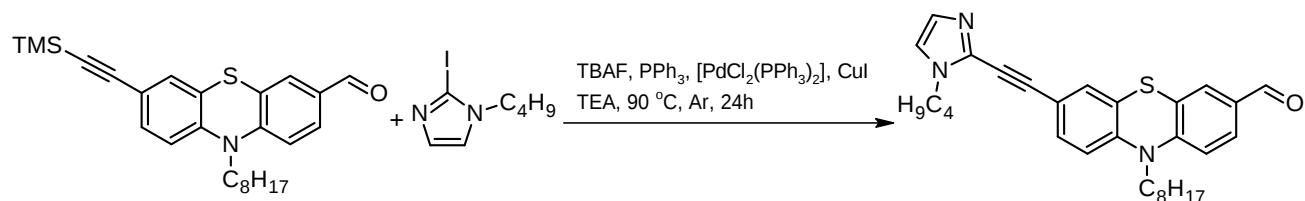
Synteza kwasu 10-dodecylo-10H-fenotiazyno-3,7-dicyjanooctowego (PTZ-C12-2CNCOOH)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **PTZ-C2-2CNCOOH**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę DCM i MeOH (1:1; v/v) jako eluentem, otrzymując ciemnoczerwone ciało stałe **PTZ-C12-2CNCOOH** z wydajnością 32 %. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.83 (s, 2H), 7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.12 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.11 – 4.10 (m, 2H), 3.02 – 2.90 (m, 2H), 1.65 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 1.55 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 1.21 (s, 14H), 0.85 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 163.35, 154.50, 147.47, 145.08, 134.71, 130.15, 124.89, 120.44, 116.08, 107.76, 46.96, 43.56, 34.99, 31.72, 30.84, 30.35, 29.42, 28.84, 26.39, 22.72, 22.28, 14.56. Widma zgodne z danymi literaturowymi [131].

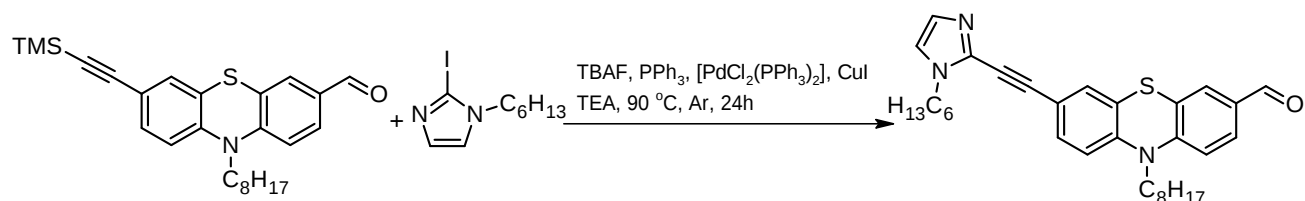
4.15 Otrzymywanie niesymetrycznych etynylowych pochodnych N-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu z podstawnikami N-alkiloimidazolyowym (P1-P5)

Synteza 7-[2-(1-butylo-1H-imidazolylo)etynylo]-10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu (P1)



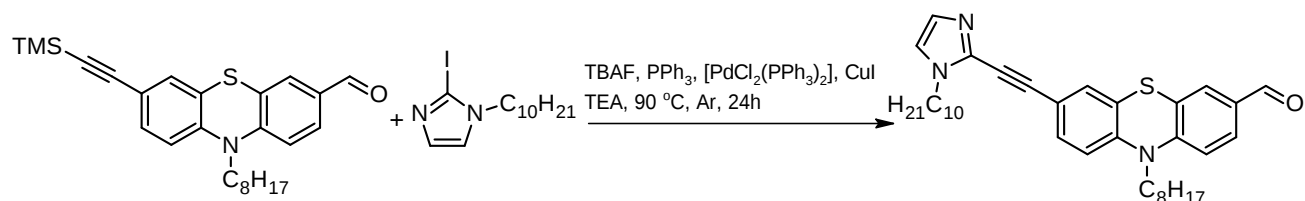
W trójszyjnej kolbie okrągłodennej, o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, septum, chłodnicę zwrotną i bubbler, rozpuszczono 1,30 g (3,00 mmol) 7-trimetylosililoetynylo-10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehydu oraz 0,73 g 2-jodo-N-butyloimidazolu (3 mmol) w 33 ml TEA. Zawartość kolby intensywnie argonowano przez 20 minut. Po tym czasie do roztworu dodano układ katalityczny składający się z 0,04 g (0,15 mmol) PPh₃, 0,21 g (0,3 mmol) [PdCl₂(PPh₃)₂] oraz 0,06 g (0,3 mmol) CuI a następnie do roztworu wstrzyknięto przez septum 6,00 ml TBAF (6,00 mmol; 1,57 g). Mieszanina przybrała ciemnobrązowe, prawie czarne zabarwienie. Reakcję intensywnie mieszano przez 24 godziny w temperaturze 90 °C w atmosferze argonu. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zagęszczono. Otrzymany surowy produkt oczyszczono za pomocą kolumny chromatograficznej z wykorzystaniem żelu krzemionkowego jako fazy stacjonarnej, a eluent stanowiła mieszanina heksanu oraz octanu etylu (2:1; v/v). Otrzymano 7-[2-(1-butylo-1H-imidazolylo)etynylo]-10-oktylo-10H-fenotiazyno-3-karboaldehyd (**P1**) wydajnością 36 % w postaci pomarańczowego oleju. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.79 (s, 1H), 7.64 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.35 (dd, J = 8.4, 1.5 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.11 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.90 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.82 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.08 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.87 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.85 – 1.74 (m, 4H), 1.47 – 1.17 (m, 12H), 0.96 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 0.85 (t, J = 5.8 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 190.0, 150.0, 144.3, 131.9, 131.6, 131.4, 130.3, 130.2, 129.7, 128.5, 124.5, 124.2, 120.3, 117.1, 115.9, 115.2, 92.0, 79.3, 48.3, 46.9, 32.9, 31.8, 29.3, 29.2, 26.9, 26.8, 22.7, 19.8, 14.2, 13.7. Anal. Calcd. for C₃₀H₃₅N₃OS: C, 74.19; H, 7.26; N, 8.65. Found: C, 73.98; H, 7.66; N, 8.27.

Synteza 7- [2- (1- heksylo- 1H- imidazolylo) etynylo]- 10- oktylo- 10H- fenotiazyno- 3- karboaldehydu (**P2**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **P1**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx i AcOEt (2:1; v/v) jako eluentem, otrzymując **P2** w postaci pomarańczowego oleju z wydajnością 46%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.72 (s, 1H), 7.56 (dd, J = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.17 – 7.15 (m, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.83 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.75 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 4.01 (s, 2H), 3.83 – 3.76 (m, 2H), 1.79 – 1.66 (m, 4H), 1.29 – 1.11 (m, 16H), 0.80 – 0.76 (m, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 189.9, 149.8, 144.3, 131.5, 131.4, 130.2, 128.8, 128.4, 127.7, 124.4, 124.1, 121.2, 120.2, 116.6, 115.7, 115.1, 92.9, 78.5, 48.2, 31.7, 31.2, 30.6, 29.7, 29.1, 29.0, 26.7, 26.6, 26.1, 22.6, 22.5, 14.0, 13.9. Anal. Calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{OS}$: C, 74.81; H, 7.65; N, 8.18. Found: C, 74.84; H, 8.00; N, 7.74.

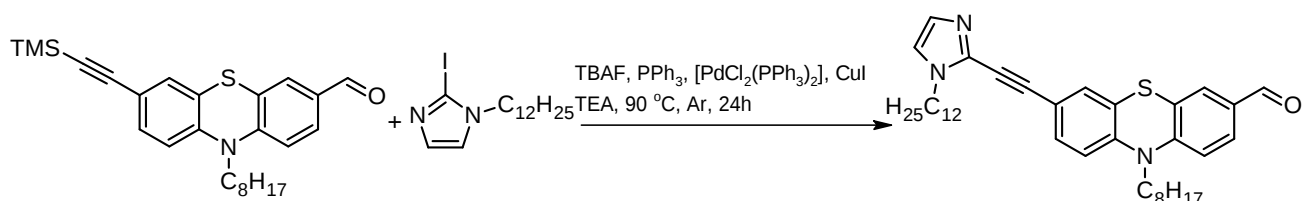
Synteza 7- [2- (1- decylo- 1H- imidazolylo) etynylo]- 10- oktylo- 10H- fenotiazyno- 3- karboaldehydu (**P3**)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **P1**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx i AcOEt (2:1; v/v) jako eluentem, otrzymując **P3** w postaci pomarańczowego oleju z wydajnością 63%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.78 (s, 1H), 7.63 (dd, J = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.33 (dd, J = 8.4, 1.6 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.89 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.05 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 3.86 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.78 (d, J = 6.1 Hz, 4H), 1.36 – 1.05 (m, 24H), 0.93 – 0.76 (m, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 189.8, 149.8, 144.1, 131.9, 131.5, 131.3, 130.2, 130.1, 129.8, 128.3, 124.4, 124.0, 120.2, 117.0, 115.7, 115.1, 91.6, 79.3, 48.2, 47.0, 31.9, 31.7, 30.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 26.7,

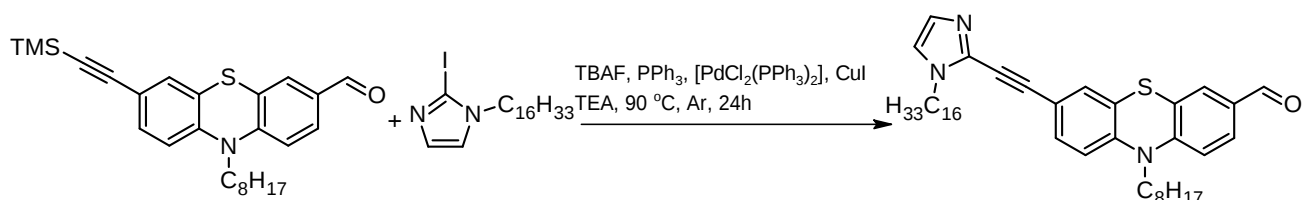
26.6, 26.5, 22.7, 22.6, 14.1, 14.0. Anal. Cald. for C₃₆H₄₇N₃OS: C, 75.88; H, 8.31; N, 7.37. Found: C, 75.67; H, 8.29; N, 6.80.

Synteza 7- [2- (1- dodecylo- 1H- imidazolylo) etynylo]- 10- oktylo- 10H- fenotiazyno- 3- karboaldehydu (P4)



Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **P1**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx i AcOEt (2:1; v/v) jako eluentem, otrzymując **P4** w postaci pomarańczowego oleju z wydajnością 64%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.79 (s, 1H), 7.64 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.37 – 7.32 (m, 1H), 7.22 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.13 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.82 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.07 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.87 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.85 – 1.76 (m, 4H), 1.35 – 1.18 (m, 28H), 0.86 (dd, *J* = 6.7, 5.9 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 189.8, 149.80, 144.1, 131.9, 131.5, 131.2, 130.2, 130.1, 129.8, 128.3, 124.4, 124.0, 120.2, 117.0, 115.7, 115.1, 91.6, 79.3, 48.2, 47.0, 31.9, 31.7, 30.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 26.7, 26.6, 26.5, 22.7, 22.6, 14.2, 14.0. Anal. Cald. for C₃₈H₅₁N₃OS: C, 76.34; H, 8.60; N, 7.03. Found: C, 76.80; H, 8.78; N, 6.51.

Synteza 7- [2- (1- heksadecylo- 1H- imidazolylo) etynylo]- 10- oktylo- 10H- fenotiazyno- 3- karboaldehydu (P5)

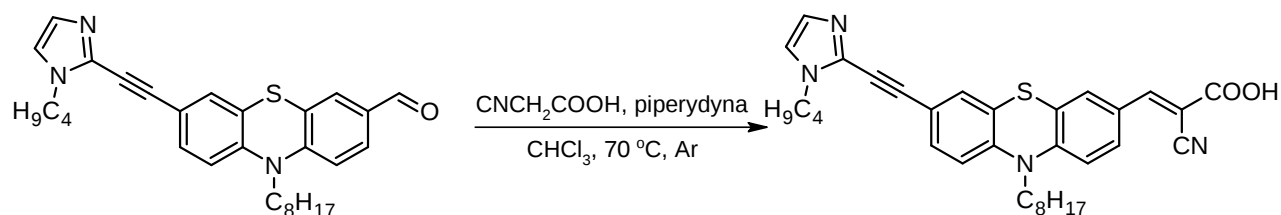


Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **P1**. Surowy produkt oczyszczono techniką chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym wykorzystując mieszaninę Hx i AcOEt (2:1; v/v) jako eluentem, otrzymując **P5** w postaci pomarańczowego oleju z wydajnością 38%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.87 (s, 1H), 7.71 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.63 (d, *J* = 1.8 Hz,

1H), 7.45 (dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.98 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.15 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.95 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.91 – 1.85 (m, 4H), 1.49 – 1.24 (m, 36H), 0.98 – 0.84 (m, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 189.5, 149.5, 144.0, 131.2, 131.1, 129.9, 129.8, 128.6, 128.1, 124.1, 123.8, 120.9, 119.9, 116.4, 115.4, 114.8, 92.3, 78.3, 47.9, 46.9, 31.6, 31.4, 30.7, 30.6, 30.4, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.8, 28.7, 28.6, 26.4, 26.3, 26.2, 26.1, 22.4, 22.3, 13.8, 13.7. Anal. Cald. for $\text{C}_{42}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{OS}$: C, 77.13; H, 9.09; N, 6.43. Found: C, 76.62; H, 9.35; N, 5.92.

4.16 Otrzymywanie niesymetrycznych cyjanokwasowych pochodnych N-oktylo-10H-fenotiazyny z motywem N-alkiloimidazolyowym (R1-R2)

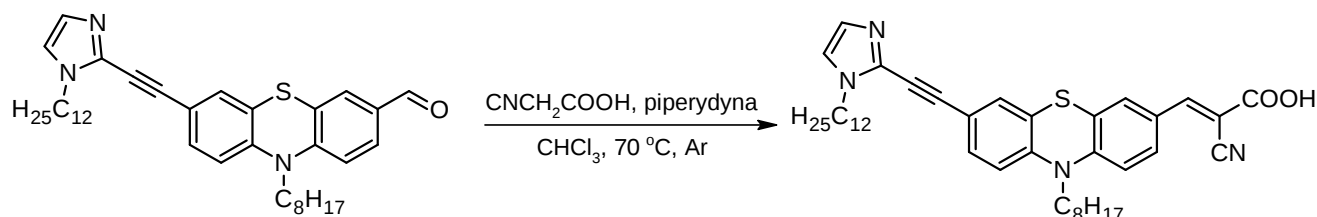
Synteza kwasu 2-cyano-3-(7-(2-(1-butylo-1H-imidazolylo)etynylo)-10-oktylo-10H-fenotiazyn-3-ylo)octowego (**R1**)



W kolbie Schlenka umieszczono 0,068 g (0,14 mmol) 7-[2-(1-butylo-1H-imidazolylo)etynylo]-10-oktylo-10H-fenothiazyno-3-karboaldehydu, 0,0953 g (1,12 mmol) kwasu cyjanooctowego oraz 15 ml chloroformu. Całość intensywnie mieszano do rozpuszczenia substratów. Kolbę zapróżniowano i zaargonowano co najmniej trzykrotnie. Następnie dodano 0,15 ml (0,13 g; 1,56 mmol) piperydyny. Reakcję prowadzono 24 godziny w temperaturze 70 °C i atmosferze argonu. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną doprowadzono do temperatury pokojowej, dodano wody destylowanej i ekstrahowano chlorkiem metylenu (5 x 10 ml). Warstwy organiczne połączono, wysuszono nad bezwodnym MgSO_4 i odparowano na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym jako eluent stosując mieszaninę octanu etylu i metanolu (5:1; v/v). Produkt **R1** otrzymano w postaci czerwonego ciała stałego z wydajnością 72%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 7.80 (s, 1H), 7.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.41 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.11 – 7.09 (m, 2H), 7.00 (s, 1H), 4.09 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.93 – 3.91 (m, 2H), 1.72 – 1.70 (m, 4H), 1.30 – 1.16 (m, 12H), 0.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.81 – 0.79 (m, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 163.19, 146.12, 145.92, 144.86, 131.69, 131.02, 130.13, 129.96, 129.69, 128.61,

128.07, 123.55, 123.05, 122.14, 120.10, 116.73, 116.53, 115.83, 91.45, 79.97, 47.26, 46.32, 32.75, 31.51, 29.44, 29.02, 28.86, 26.41, 26.32, 22.47, 19.51, 14.38, 13.85. Elem. Anal. (%) Calcd for C₃₃H₃₆N₄O₂S: C, 71.71; H, 6.56; N, 10.14. Found: C, 71.45; H, 6.36; N, 9.83.

Synteza kwasu 2-cyjano-3-(7-(2-(1-dodecylo-1H-imidazolylo)etynylo)-10-oktylo-10H-fenotiazyn-3-ylo)octowego (**R2**)

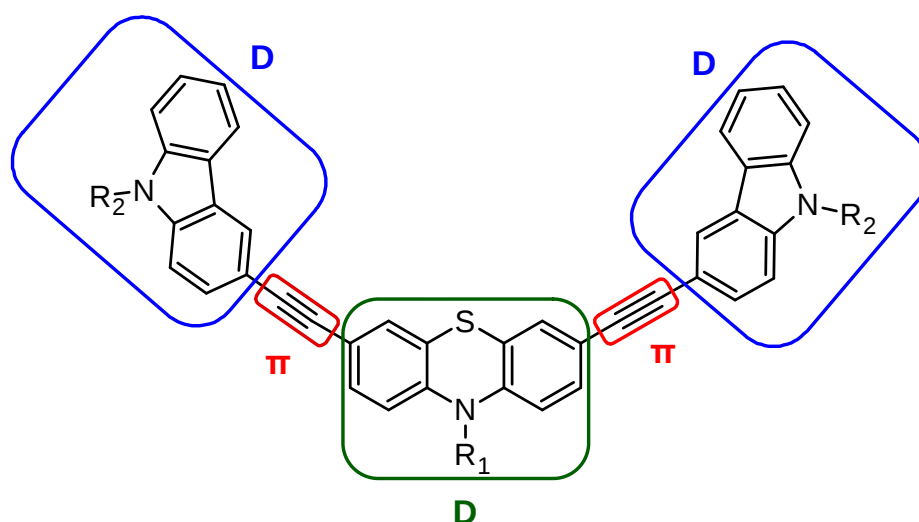


Procedura otrzymywania jest taka jak dla związku **R1**. Surowy produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym jako eluent stosując mieszaninę octanu etylu i metanolu (5:1, v/v). Otrzymano **R2** w postaci czerwonego ciała stałego z wydajnością 60%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.78 (s, 1H), 7.74 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.36 (s, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.00 (s, 1H), 4.10 – 4.08 (m, 2H), 3.94 – 3.92 (m, 2H), 1.77 – 1.66 (m, 4H), 1.26 – 1.13 (m, 28H), 0.84 – 0.78 (m, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 164.46, 146.66, 145.24, 138.39, 132.22, 131.55, 130.75, 130.4, 130.22, 130.16, 129.00, 128.60, 124.03, 123.51, 122.57, 120.47, 117.10, 116.97, 116.38, 91.96, 80.55, 47.81, 46.92, 32.24, 32.13, 32.05, 31.14, 30.82, 29.98, 29.96, 29.94, 29.88, 29.65, 29.55, 29.42, 29.26, 26.91, 26.85, 26.59, 23.05, 22.15. Elem. Anal. (%) Calcd for C₄₁H₅₂N₄O₂S: C, 74.06; H, 7.88; N, 8.43. Found: C, 73.71; H, 7.64; N, 8.17.

5. Podsumowanie i wnioski

Niniejsza praca doktorska jest poświęcona syntezie oraz badaniu właściwości fotofizycznych oraz termicznych symetrycznych oraz niesymetrycznych pochodnych 10*H*-fenotiazyny, posiadających struktury donorowo- akceptorowe. Pochodne otrzymano w wyniku wieloetapowych ścieżek syntetycznych, które obejmowały reakcje: alkilowania, halogenowania, formylowania, sprzęgania Sonogashiry oraz kondensacji Knoevenagla.

Pierwsza grupa otrzymanych związków (**PTZ-A—PTZ-W**) opisanych w paragrafie 3.1 części badawczej obejmuje symetryczne pochodne *N*-alkilo-10*H*-fenotiazyny połączone w pozycjach C3 oraz C7 z terminalnymi podstawnikami *N*-alkilokarbazyłowymi, za pomocą mostków acetylenowych (Rys. 84). Otrzymano i zbadano właściwości fizykochemiczne 21 nowych pochodnych 10*H*-fenotiazyny o strukturze D- π -D- π -D.



Rys. 84 Symetryczne pochodne 10*H*-fenotiazyny z podstawnikami karbazyłowymi **PTZ-A—PTZ-W**, gdzie $R_1 = C_2H_5, C_8H_{17}, C_{12}H_{25}$; $R_2 = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{16}H_{33}$.

Pochodne **PTZ-A—PTZ-W** wykazały stabilność termiczną w temperaturze 5% ubytku masy w zakresie 172-399 °C, przy czym seria **PTZ-A—PTZ-G** z łańcuchem etylowym przyłączonym do cząsteczki PTZ 195-314 °C, **PTZ-H—PTZ-N** z łańcuchem oktylowym przyłączonym do cząsteczki PTZ 172-399 °C natomiast seria **PTZ-O—PTZ-W** z łańcuchem dodecyłowym przyłączonym do cząsteczki PTZ 247-388 °C. W każdej z serii najlepszą odporność termiczną wykazały kolejno **PTZ-D** z łańcuchami oktylowymi przyłączonymi do

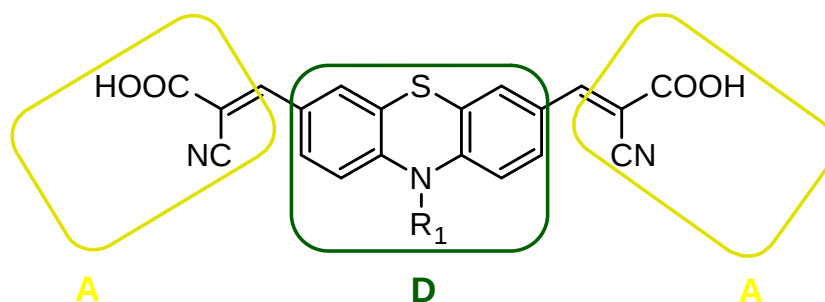
terminalnych podstawników karbazylowych (314 °C), **PTZ-M** z łańcuchami dodecyłowymi (399 °C) oraz **PTZ-T** z łańcuchami decyłowymi (363 °C). Na obniżenie odporności termicznej mogła wpłynąć obecność długiego łańcucha heksadecylowego przyłączonego do jednostek karbazylowych oraz łańcuch etylowy przyłączony do centralnej jednostki donorowej 10*H*-fenotiazyny.

Związki **PTZ-A—PTZ-W** absorbują światło w szerokim zakresie 280- 450 nm, wykazując dwa maksima absorpcji. Pierwsze składowe pasmo zlokalizowane w zakresie 280-330 nm z maksimum około 300 nm odpowiada przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$, natomiast drugie mieszczące się w zakresie 330- 450 nm z maksimum około 360 nm odpowiada wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu ładunku (ICT). Długość łańcucha alkilowego przyłączonego zarówno do cząsteczki fenotiazyny jak i karbazolu nieznacznie wpływa na profil absorpcji. Niewielki wpływ ma także polarność rozpuszczalnika. Maksima absorpcji związków **PTZ-A—PTZ-W** zmierzone w dichlorometanie są przesunięte batochromowo o 10 nm w stosunku do maksimów zmierzonych w heksanie.

Widma fluorescencyjne związków **PTZ-A—PTZ-W** zarejestrowane w dichlorometanie są do siebie podobne pod względem kształtu i znajdują się w zakresie 425-575 nm, z maksimami emisji około 480 nm. Związki **PTZ-A—PTZ-W** wykazały pozytywny solwatochromizm w rozpuszczalnikach o wzrastającej polarności. Wartości wydajności kwantowej fluorescencji (Φ) związków **PTZ-A—PTZ-W** zmierzone w dichlorometanie oraz metanolu są do siebie zbliżone i wynoszą 53-84%. Większa polarność rozpuszczalnika wpływa pozytywnie na wartości Φ . Wartości Φ poszczególnych serii zmierzone w heksanie różnią się od siebie znacząco. W serii **PTZ-A—PTZ-G** z łańcuchem etylowym przyłączonym do cząsteczki fenotiazyny wydajność kwantowa fluorescencji zmierzona w heksanie mieściła się w przedziale 48-51%, natomiast w serii **PTZ-H—PTZ-N** z łańcuchem oktylowym oraz **PTZ-O—PTZ-W** z łańcuchem dodecyłowym wyniosła od 50 do 72%. Zmierzone czasy zaniku fluorescencji (τ) korespondowały z zależnościami zanotowanymi dla wydajności kwantowej fluorescencji. Związki **PTZ-A—PTZ-G** wykazały najniższe wartości τ zmierzone w heksanie 1.99- 2.63 ns, podczas gdy związki **PTZ-H—PTZ-W** wykazały wartości czasów zaniku fluorescencji mieszczące się w zakresie 2.14- 3.57 ns w tym samym rozpuszczalniku. Długość łańcucha alkilowego przyłączonego do cząsteczki 10*H*-fenotiazyny oraz polarność rozpuszczalnika, wpływają pozytywnie na wartości Φ oraz τ .

Druga grupa otrzymanych związków opisanych w paragrafie 3.2 części badawczej obejmuje symetryczne pochodne N-alkilo-10*H*-fenotiazyny połączone w pozycjach C3 oraz C7

z akceptorowymi grupami cyjanoakrylowymi, pełniącymi również rolę grup kotwiczących (Rys. 85) (**PTZ-C2-2CNCOOH**, **PTZ-C4-2CNCOOH**, **PTZ-C8-2CNCOOH** oraz **PTZ-C12-2CNCOOH**). Związki są już znane z literatury, jednakże zostały zbadane pod kątem potencjalnego ich zastosowania jako materiałów do fotokatalitycznego rozszczepiania wody [131]. W niniejszej dysertacji skupiono się na zbadaniu właściwości fotofizycznych oraz stabilności termicznej.



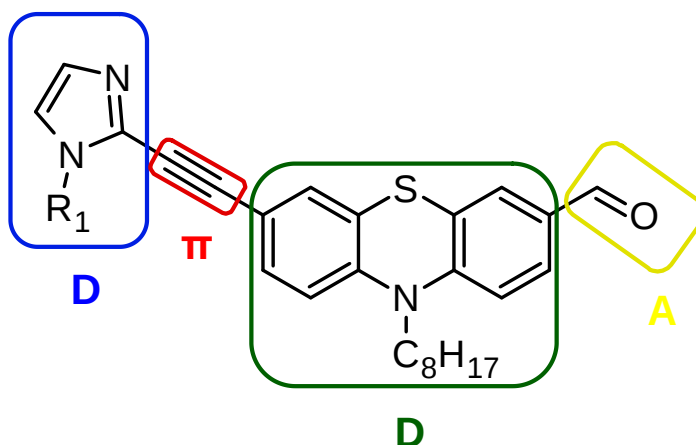
Rys. 85 Struktura symetrycznych pochodnych **PTZ-C2-2CNCOOH**, **PTZ-C4-2CNCOOH**, **PTZ-C8-2CNCOOH** oraz **PTZ-C12-2CNCOOH**, gdzie $R_1 = C_2H_5, C_4H_9, C_8H_{17}, C_{12}H_{25}$.

Pochodne **PTZ-C2-2CNCOOH**, **PTZ-C4-2CNCOOH**, **PTZ-C8-2CNCOOH** oraz **PTZ-C12-2CNCOOH** otrzymano w wyniku kilkuetapowej syntezy. Finalnym krokiem była kondensacja Knoevenagla odpowiednich 10-alkilo-10*H*-fenotiazyno-3,7-dikarboaldehydów z kwasem cyjanooctowym. Wszystkie pochodne wykazały stabilność termiczną w zakresie 113-131 °C z czego najwyższą wartość $T_{5\%}$, która odpowiada temperaturze 5% ubytku masy, zmierzono dla pochodnej z najdłuższym, dodecylowym łańcuchem alkilowym (131 °C) (**PTZ-C12-2CNCOOH**). Ta sama tendencja utrzymała się dla wartości temperatur 10% ubytku masy ($T_{10\%}$).

Pochodne **PTZ-C2-2CNCOOH**, **PTZ-C4-2CNCOOH**, **PTZ-C8-2CNCOOH** oraz **PTZ-C12-2CNCOOH** posiadają dwa wyraźnie zaznaczone pasma absorpcji w zakresie promieniowania ultrafioletowego od 290 do 350 nm oraz drugie szerokie pasmo związane z ICT w zakresie 440-462 nm w roztworze chloroformowym. Widma absorpcji zarejestrowane w różnych rozpuszczalnikach dla pochodnych fenotiazyny **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** nie wykazują znacznych różnic w kształcie widm i maksimów absorpcji w obrębie danego rozpuszczalnika. Jednakże, dla pochodnych **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** zauważono zależność osobno dla każdego z zastosowanych rozpuszczalników,

że pasmo absorpcyjne w świetle widzialnym wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce PTZ staje się znacznie szersze. Widma fluorescencyjne pochodnych **PTZ-C2-2CNCOOH**, **PTZ-C4-2CNCOOH**, **PTZ-C8-2CNCOOH** oraz **PTZ-C12-2CNCOOH** mieszczą się w zakresie 450- 700 nm i posiadają jedno maksimum. Zauważono tendencję do hipsokromowego przesunięcia maksimów emisji wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Pochodne **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH** charakteryzują się wydajnością kwantową fluorescencji zmierzoną w MeOH i DMF w zakresie 8-20%, natomiast w CHCl₃ i HMPA wartości wzrosły do 20-31%. Związek **PTZ-C4-2CNCOOH** z łańcuchem butylowym przyłączonym do cząsteczki fenotiazyny wykazał najniższe wartości wydajności kwantowej fluorescencji. Wzrost polarności rozpuszczalnika wpłynęła niekorzystnie na wartości czasów zaniku fluorescencji pochodnych **PTZ-C2-2CNCOOH-PTZ-C12-2CNCOOH**. W roztworze metanolu wartość τ mieściła się w zakresie 1.30-1.43 ns, natomiast w pozostałych rozpuszczalnikach 2.56-4.48 ns.

Trzecia grupa przedstawionych w niniejszej dysertacji związków obejmuje niesymetryczne etynyłowe pochodne składające się z głównej jednostki 10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karboaldehydu połączonej poprzez mostek acetylenowy w pozycji C-7 z motywem N-alkyloimidazolu (Rys. 86) (**P1-P5**). Zbadano wpływ długości łańcucha alkilowego przyłączonego do terminalnego podstawnika, który stanowił imidazol na właściwości fizykochemiczne układu D- π -D-A.



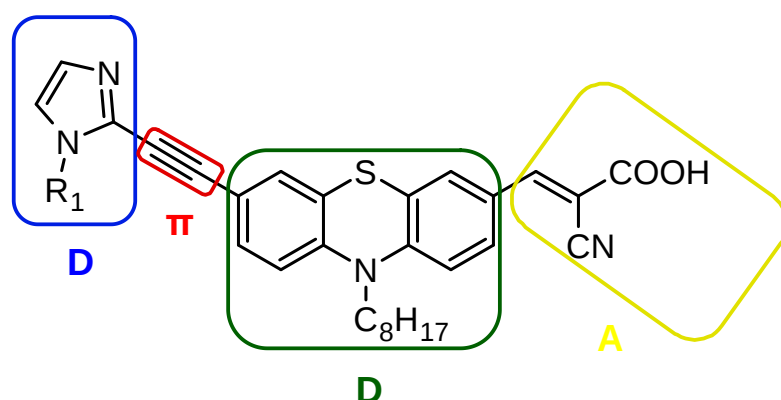
Rys. 86 Niesymetryczne etynyłowe pochodne **P1-P5**, gdzie R₁= C₄H₉, C₆H₁₃, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃.

Związki **P1-P5** otrzymano poprzez wieloetapową ścieżkę syntetyczną, obejmującą reakcje alkilowania, halogenowania, formylowania oraz sprzęgania Sonogashiry. Pochodne **P1-P5** są stabilne termicznie z temperaturą 5% ubytku masy ($T_{5\%}$) w przedziale 197-274°C. Najniższą wartość temperatury 5% ubytku masy ($T_{5\%}$) wykazał związek **P1** z najkrótszym, butylowym łańcuchem węglowym przyłączonym do jednostki imidazolylowej. Najwyższą wartość $T_{5\%}$ wykazał związek **P3** z łańcuchem decylovym.

Związki **P1-P5** absorbują światło w szerokim zakresie 280-475 nm z dwoma maksimumami absorpcji. Na widmo składają się dwa pasma. Pasma o większej intensywności z maksimum 283- 297 nm odpowiada przejściu $\pi-\pi^*$, natomiast szersze pasmo z maksimumami 394- 396 nm jest przypisane do wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT). Spośród opisywanych pochodnych, związek **P1** z motywem N-butylokarbazylovym posiada maksima absorpcji najbardziej wysunięte w stronę dłuższych fal. Wzrost polarności rozpuszczalnika od heksanu po DMSO, wpłynął na przesunięcie maksimumów absorpcji związków **P1-P5** w stronę dłuższych fal. Zakres emisji pochodnych **P1-P5** mieści się w zakresie 450-650 nm z maksimum 533 nm dla **P1, P2, P4, P5**. Maksimum emisji związku **P3** z motywem N-decyloimidazolylovym jest przesunięte o 4 nm w stronę krótszych fal. Wydajność kwantowa fluorescencji zmierzona w chloroformie mieści się w zakresie 48-70%. Wyższe wartości wykazują związki z krótszymi łańcuchami alkilowymi, a najwyższą 70% wydajność kwantową fluorescencji zmierzono dla związku **P1** z łańcuchem butylowym. Czasy zaniku fluorescencji mieszczą się w zakresie 7.05- 7.47 ns. W przypadku tego parametru związek **P1** wykazał najniższą wartość, natomiast najwyższą związek **P3** z łańcuchem decylovym. Odnotowano wpływ polarności rozpuszczalnika na badane właściwości fluorescencyjne otrzymanych pochodnych **P1-P5**. Związki **P1-P5** wykazały pozytywny solwatochromizm. Maksima emisji przesuwają się w kierunku dłuższych fal wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika od Hx do DMSO. Związki **P1-P5** charakteryzują się dużymi wartościami przesunięć Stokesa we wszystkich rozpuszczalnikach, mieszczącymi się w zakresie 5163- 7021 cm^{-1} . Wartości te wzrastają dla każdego związku wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Wydajność kwantowa fluorescencji zależy od rodzaju rozpuszczalnika, w rozpuszczalnikach niepolarnych (Hx, PhCH₃) oraz średnio polarnych (CHCl₃, DCM) jest wyższa i wynosi 48-93%. W rozpuszczalnikach polarnych (ACN, DMSO) wartości mieszczą się w zakresie 41-66%. Czasy zaników fluorescencji zmierzone we wszystkich rozpuszczalnikach wykazują podobne wartości około 6.5-7.5 ns. Wyjątek

stanowi najbardziej polarny z zastosowanych rozpuszczalników (DMSO) i warunkuje czasy zaniku fluorescencji na poziomie 4.01-6.74 ns.

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono ponadto dwa związki uzyskane w wyniku kondensacji imidazoliowych aldehydów PTZ **P1** oraz **P4** z kwasem cyjanooctowym, otrzymując pochodne **R1** i **R2** (Rys 87).



Rys. 87 Niesymetryczne pochodne cyjanokwasu zawierające motyw 10H-fenotiazyny oraz imidazolu **R1** oraz **R2**, gdzie $R_1 = C_4H_9, C_{12}H_{25}$.

Stabilność termiczną pochodnych **R1** i **R2** zbadano za pomocą analizy termogravimetrycznej. Odpowiadający jej 5% ubytek masy zanotowano w 198 °C dla związku **R1** i w 161 °C dla pochodnej **R2**. Krótszy, butylowy łańcuch przyłączony do cząsteczki terminalnego podstawnika wpłynął na lepszą o około 40 °C stabilność termiczną związku **R1**. Obie pochodne w roztworze chloroformowym wykazały absorpcję w zakresie 300- 550 nm, z dwoma pasmami. Pierwsze odpowiadające przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ z maksimami około 305 nm oraz drugie, szersze odpowiadające ICT z maksimami około 450 nm. Polarność zastosowanego rozpuszczalnika wpłynęła na zakres absorpcji pasma ICT. Wartości przesunięć maksimów absorpcji związków **R1** i **R2** przesunęły się w kierunku dłuższych fal od DMF poprzez metanol aż do chloroformu. W roztworze chloroformowym związki **R1** i **R2** posiadają po dwa maksima emisji w zakresie 524- 602 nm, przy czym wartości dla związku **R1** z łańcuchem butylowym są przesunięte nieznacznie w stronę fal dłuższych względem związku **R2** z łańcuchem dodecylowym. Długość łańcucha alkilowego nie wpłynęła na wydajność kwantową

fluorescencji, natomiast związek **R2** z dłuższym łańcuchem węglowym wykazał dłuższy czas zaniku fluorescencji o około 0.5 ns. Rosnąca polarność rozpuszczalnika spowodowała hipsochromowe przesunięcie widm emisyjnych związków **R1** i **R2**. Obie pochodne posiadają najwyższe wartości wydajności kwantowej fluorescencji w roztworze DMF odpowiednio 49% i 56% dla **R1** i **R2**. Podobna tendencja utrzymała się dla wartości czasów zaniku fluorescencji, pochodna **R2** z łańcuchem dodecyłowym wykazała w roztworze DMF najdłuższy czas zaniku fluorescencji 5.90 ns o 0.2 ns dłuższy niż pochodna **R1**.

Bibliografia

- [1] C. Dragonetti and A. Colombo, 'Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells', *Molecules*, vol. 26, no. 9, p. 2461, Apr. 2021, doi: 10.3390/molecules26092461.
- [2] N. C. Forero-Martinez, K. Lin, K. Kremer, and D. Andrienko, 'Virtual Screening for Organic Solar Cells and Light Emitting Diodes', *Adv. Sci.*, vol. 9, no. 19, p. 2200825, Jul. 2022, doi: 10.1002/advs.202200825.
- [3] S. Yadav, P. Mittal, and S. Negi, 'Recent advancements over a decade for organic light-emitting diodes: from structural diversity, role of layers, colour emission, material classification, performance improvement, fabrication to applications', *Bull. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 3, p. 109, Jun. 2022, doi: 10.1007/s12034-022-02680-x.
- [4] R. Iftikhar, F. Z. Khan, and N. Naeem, 'Recent synthetic strategies of small heterocyclic organic molecules with optoelectronic applications: a review', *Mol. Divers.*, Jan. 2023, doi: 10.1007/s11030-022-10597-0.
- [5] M. Stojanović *et al.*, 'The Rise of Dye-Sensitized Solar Cells: From Molecular Photovoltaics to Emerging Solid-State Photovoltaic Technologies', *Helv. Chim. Acta*, vol. 104, no. 4, Apr. 2021, doi: 10.1002/hlca.202000230.
- [6] T.-Y. Hwang *et al.*, 'A noble gas sensor platform: linear dense assemblies of single-walled carbon nanotubes (LACNTs) in a multi-layered ceramic/metal electrode system (MLES)', *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 5, pp. 972–979, 2018, doi: 10.1039/C7TC03576D.
- [7] S. P. Massie, 'The Chemistry of Phenothiazine.', *Chem. Rev.*, vol. 54, no. 5, pp. 797–833, Oct. 1954, doi: 10.1021/cr60171a003.
- [8] C. Bodea and I. Silberg, 'Recent Advances in the Chemistry of Phenothiazines', in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1968, pp. 321–460. doi: 10.1016/S0065-2725(08)60375-X.
- [9] S. Revoju *et al.*, 'Structure-induced optoelectronic properties of phenothiazine-based materials', *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 44, pp. 15486–15506, 2020, doi: 10.1039/D0TC03421E.

- [10] K. G. Krishnan, C. U. Kumar, W.-M. Lim, C.-W. Mai, P. V. Thanikachalam, and C. Ramalingan, 'Novel cyanoacetamide integrated phenothiazines: Synthesis, characterization, computational studies and in vitro antioxidant and anticancer evaluations', *J. Mol. Struct.*, vol. 1199, p. 127037, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127037.
- [11] A. Alex, D. S. Millan, M. Perez, F. Wakenhut, and G. A. Whitlock, 'Intramolecular hydrogen bonding to improve membrane permeability and absorption in beyond rule of five chemical space', *MedChemComm*, vol. 2, no. 7, p. 669, 2011, doi: 10.1039/c1md00093d.
- [12] B. Kuhn, P. Mohr, and M. Stahl, 'Intramolecular Hydrogen Bonding in Medicinal Chemistry', *J. Med. Chem.*, vol. 53, no. 6, pp. 2601–2611, Mar. 2010, doi: 10.1021/jm100087s.
- [13] K. Pluta, B. Morak-Młodawska, and M. Jeleń, 'Recent progress in biological activities of synthesized phenothiazines', *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 46, no. 8, pp. 3179–3189, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.ejmech.2011.05.013.
- [14] M. Lagadinou *et al.*, 'Antimicrobial Properties on Non-Antibiotic Drugs in the Era of Increased Bacterial Resistance', *Antibiotics*, vol. 9, no. 3, p. 107, Mar. 2020, doi: 10.3390/antibiotics9030107.
- [15] M. C. Posso, F. C. Domingues, S. Ferreira, and S. Silvestre, 'Development of Phenothiazine Hybrids with Potential Medicinal Interest: A Review', *Molecules*, vol. 27, no. 1, p. 276, Jan. 2022, doi: 10.3390/molecules27010276.
- [16] L. Amaral, M. Viveiros, and J. Molnar, 'Antimicrobial Activity of Phenothiazines', *In Vivo*, 2004.
- [17] A. D. Mosnaim, V. V. Ranade, M. E. Wolf, J. Puente, and M. Antonieta Valenzuela, 'Phenothiazine Molecule Provides the Basic Chemical Structure for Various Classes of Pharmacotherapeutic Agents', *Am. J. Ther.*, vol. 13, no. 3, pp. 261–273, May 2006, doi: 10.1097/01.mjt.0000212897.20458.63.
- [18] T. A. Ban, 'Fifty years chlorpromazine: a historical perspective', *Neuropsychiatr. Dis. Treat.*.
- [19] B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, and K. Pluta, 'Phenothiazines Modified with the Pyridine Ring as Promising Anticancer Agents', *Life*, vol. 11, no. 3, p. 206, Mar. 2021, doi: 10.3390/life11030206.
- [20] 'Possible Biological and Clinical Applications of Phenothiazines', *Anticancer Res.*, vol. 37, no. 11, Oct. 2017, doi: 10.21873/anticancer.12045.
- [21] M. J. Ohlow and B. Moosmann, 'Phenothiazine: the seven lives of pharmacology's first lead structure', *Drug Discov. Today*, vol. 16, no. 3–4, pp. 119–131, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.drudis.2011.01.001.
- [22] B. Rác and G. Spengler, 'Repurposing Antidepressants and Phenothiazine Antipsychotics as Efflux Pump Inhibitors in Cancer and Infectious Diseases', *Antibiotics*, vol. 12, no. 1, p. 137, Jan. 2023, doi: 10.3390/antibiotics12010137.
- [23] K. Venkatesan, V. S. V. Satyanarayana, and A. Sivakumar, 'Synthesis and Biological Evaluation of Novel Phenothiazine Derivatives as Potential Antitumor Agents', *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 43, no. 1, pp. 850–859, Jan. 2023, doi: 10.1080/10406638.2021.2021254.

- [24] A. Carocci *et al.*, ‘Novel Phenothiazine/Donepezil-like Hybrids Endowed with Antioxidant Activity for a Multi-Target Approach to the Therapy of Alzheimer’s Disease’, *Antioxidants*, vol. 11, no. 9, p. 1631, Aug. 2022, doi: 10.3390/antiox11091631.
- [25] K.-C. Hsu *et al.*, ‘Synthesis and biological evaluation of phenothiazine derivative-containing hydroxamic acids as potent class II histone deacetylase inhibitors’, *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 219, p. 113419, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ejmech.2021.113419.
- [26] X. Zhi and Y. Qian, ‘A novel red-emission phenothiazine fluorescent protein chromophore based on oxygen–chlorine bond (O–Cl) formation for real-time detection of hypochlorous acid in cells’, *Talanta*, vol. 222, p. 121503, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.talanta.2020.121503.
- [27] Q. Wang, D. Zheng, Q. Cao, K. Huang, and D. Qin, ‘A dual-response fluoran-phenothiazine hybrid fluorescent probe for selective sensing of Fe^{3+} and ClO^- and cell imaging application’, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 261, p. 120061, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.saa.2021.120061.
- [28] M. V. Karmegam, S. Karuppannan, D. B. Christopher Leslee, S. Subramanian, and S. Gandhi, ‘Phenothiazine–rhodamine-based colorimetric and fluorogenic ‘turn-on’ sensor for Zn^{2+} and bioimaging studies in live cells’, *Luminescence*, vol. 35, no. 1, pp. 90–97, Feb. 2020, doi: 10.1002/bio.3701.
- [29] K. M. Vengaiyan, C. D. Britto, G. Sivaraman, K. Sekar, and S. Singaravadivel, ‘Phenothiazine based sensor for naked-eye detection and bioimaging of $\text{Hg}(\text{II})$ and F^- ions’, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 115, pp. 94903–94908, 2015, doi: 10.1039/C5RA19341A.
- [30] S. Bishnoi, M. D. Milton, T. K. Paul, A. K. Pal, and S. Taraphder, ‘Small Nonplanar Phenothiazine-5-oxide-Based Molecules: Structural Characterization, Photophysical, Thermal and Computational Studies’, *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 10, pp. 3084–3092, Apr. 2017, doi: 10.1002/slct.201700279.
- [31] F. Bureš, ‘Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules’, *RSC Adv*, vol. 4, no. 102, pp. 58826–58851, Oct. 2014, doi: 10.1039/C4RA11264D.
- [32] I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. Al Rasbi, and M. S. Khan, ‘Phenothiazine-based derivatives for optoelectronic applications: A review’, *Synth. Met.*, vol. 257, p. 116189, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.116189.
- [33] J. He *et al.*, ‘Comparative analysis of phenothiazine and phenoxazine sensitizers for dye-sensitized solar cells’, *Synth. Met.*, vol. 247, pp. 228–232, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.12.006.
- [34] D. Devadiga, M. Selvakumar, P. Shetty, M. Santosh, R. S. Chandrabose, and S. Karazhanov, ‘Recent developments in metal-free organic sensitizers derived from carbazole, triphenylamine, and phenothiazine for dye-sensitized solar cells’, *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 5, pp. 6584–6643, Apr. 2021, doi: 10.1002/er.6348.
- [35] Z.-S. Huang, H. Meier, and D. Cao, ‘Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells’, *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 13, pp. 2404–2426, 2016, doi: 10.1039/C5TC04418A.

- [36] A. F. Buene and D. M. Almenningen, ‘Phenothiazine and phenoxazine sensitizers for dye-sensitized solar cells – an investigative review of two complete dye classes’, *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, no. 36, pp. 11974–11994, 2021, doi: 10.1039/D1TC03207K.
- [37] J.-S. Luo, Z.-Q. Wan, and C.-Y. Jia, ‘Recent advances in phenothiazine-based dyes for dye-sensitized solar cells’, *Chin. Chem. Lett.*, vol. 27, no. 8, pp. 1304–1318, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.ccllet.2016.07.002.
- [38] P. S. Gangadhar, G. Reddy, S. Prasanthkumar, and L. Giribabu, ‘Phenothiazine functional materials for organic optoelectronic applications’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 28, pp. 14969–14996, 2021, doi: 10.1039/D1CP01185E.
- [39] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, ‘Organic electroluminescent diodes’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, Sep. 1987, doi: 10.1063/1.98799.
- [40] Y.-S. Tyan, ‘Organic light-emitting-diode lighting overview’, *J. Photonics Energy*, vol. 1, no. 1, p. 011009, Jan. 2011, doi: 10.1117/1.3529412.
- [41] J. C. Chan *et al.*, ‘Optimization of organic light emitting diode structures’, presented at the Microelectronics, MEMS, and Nanotechnology, Perth, Australia, C. Jagadish, K. D. Choquette, B. J. Eggleton, B. D. Nener, and K. A. Nugent, Eds., Perth, Australia, Mar. 2004, p. 311. doi: 10.1117/12.522861.
- [42] K. Sharma, V. Sharma, and S. S. Sharma, ‘Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status’, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, p. 381, Dec. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2760-6.
- [43] S. N. Karthick, K. V. Hemalatha, Suresh Kannan Balasingam, F. Manik Clinton, S. Akshaya, and H. Kim, ‘Dye-Sensitized Solar Cells: History, Components, Configuration, and Working Principle’, in *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*, A. Pandikumar, K. Jothivenkatachalam, and K. Bhojanaa, Eds., 1st ed. Wiley, 2019, pp. 1–16. doi: 10.1002/9781119557401.ch1.
- [44] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, ‘Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials’, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5848–5860, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.04.044.
- [45] Md. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Grätzel, ‘Dye-sensitized solar cells: A brief overview’, *Sol. Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1172–1178, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.01.018.
- [46] S. Mathew *et al.*, ‘Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers’, *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 242–247, Mar. 2014, doi: 10.1038/nchem.1861.
- [47] M. Yahya, A. Bouziani, C. Oca, Z. Seferoğlu, and M. Sillanpää, ‘Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions’, *Dyes Pigments*, vol. 192, p. 109227, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109227.
- [48] A. Arunkumar and P. M. Anbarasan, ‘Optoelectronic Properties of a Simple Metal-Free Organic Sensitizer with Different Spacer Groups: Quantum Chemical Assessments’, *J.*

Electron. Mater., vol. 48, no. 3, pp. 1522–1530, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11664-018-06912-x.

[49] A. Błaszczuk, ‘Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells’, *Dyes Pigments*, vol. 149, pp. 707–718, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.11.045.

[50] G. S. Selopal *et al.*, ‘Metal-free organic dyes for TiO₂ and ZnO dye-sensitized solar cells’, *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 18756, Jan. 2016, doi: 10.1038/srep18756.

[51] M. Bourass *et al.*, ‘The optoelectronic properties of new dyes based on thienopyrazine’, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 20, no. 5, pp. 461–466, May 2017, doi: 10.1016/j.crci.2016.12.004.

[52] M. Lazrak, H. Toufik, S. M. Bouzzine, and F. Lamchouri, ‘Bridge effect on the charge transfer and optoelectronic properties of triphenylamine-based organic dye sensitized solar cells: theoretical approach’, *Res. Chem. Intermed.*, vol. 46, no. 8, pp. 3961–3978, Aug. 2020, doi: 10.1007/s11164-020-04184-x.

[53] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle, ‘Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules’, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 14, pp. 2474–2499, Mar. 2009, doi: 10.1002/anie.200804709.

[54] S. Chaurasia and J. T. Lin, ‘Metal-Free Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells’, *Chem. Rec.*, vol. 16, no. 3, pp. 1311–1336, Jun. 2016, doi: 10.1002/tcr.201500288.

[55] S. Ennehary, H. Toufik, S. M. Bouzzine, and F. Lamchouri, ‘Effect of the alkyl chain length on the optoelectronic properties of organic dyes: theoretical approach’, *J. Comput. Electron.*, vol. 19, no. 2, pp. 840–848, Jun. 2020, doi: 10.1007/s10825-020-01486-6.

[56] A. Irfan, A. R. Chaudhry, A. G. Al-Sehemi, M. A. Assiri, and S. Ullah, ‘Exploration of optoelectronic and photosensitization properties of triphenylamine-based organic dye on TiO₂ surfaces’, *J. Comput. Electron.*, vol. 18, no. 4, pp. 1119–1127, Dec. 2019, doi: 10.1007/s10825-019-01376-6.

[57] N. Thejo Kalyani and S. J. Dhoble, ‘Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review’, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2696–2723, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.021.

[58] C. O. Okafor, ‘The chemistry and applications of angular phenothiazine derivatives’, *Dyes Pigments*, vol. 7, no. 4, pp. 249–287, Jan. 1986, doi: 10.1016/0143-7208(86)85013-6.

[59] Y. Lu, C. Jiang, X. Li, and J. Song, ‘A DFT/TDDFT investigation on structure–photophysical properties relationship of phenothiazine derivatives with substitutions on C-3/N-10 sites’, *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1163, p. 112512, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.comptc.2019.112512.

[60] M. K. Sharma, J. Machhi, P. Murumkar, and M. R. Yadav, ‘New role of phenothiazine derivatives as peripherally acting CB1 receptor antagonizing anti-obesity agents’, *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 1650, Jan. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20078-w.

[61] C. Gopi and M. D. Dhanaraju, ‘Recent Progress in Synthesis, Structure and Biological Activities of Phenothiazine Derivatives’, *Rev. J. Chem.*, vol. 9, no. 2, pp. 95–126, Apr. 2019, doi: 10.1134/S2079978019020018.

- [62] C. Cheng *et al.*, ‘Phenothiazine and BN-doped AIE Probes Integrated Fluorescence Sensor Array for Detection and Discrimination of Nitro Explosives’, *Chin. J. Anal. Chem.*, vol. 48, no. 7, pp. e20075–e20080, Jul. 2020, doi: 10.1016/S1872-2040(20)60034-2.
- [63] C. Lu, M. Paramasivam, K. Park, C. H. Kim, and H. K. Kim, ‘Phenothiazine Functionalized Multifunctional A- π -D- π -D- π -A-Type Hole-Transporting Materials via Sequential C-H Arylation Approach for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 15, pp. 14011–14022, Apr. 2019, doi: 10.1021/acsami.8b20646.
- [64] N. Acar *et al.*, ‘Phenothiazine–Pyrene Dyads: Photoinduced Charge Separation and Structural Relaxation in the CT State’, *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 45, pp. 9530–9541, Nov. 2003, doi: 10.1021/jp036250u.
- [65] A. Slodek *et al.*, ‘Phenothiazine derivatives - synthesis, characterization, and theoretical studies with an emphasis on the solvatochromic properties’, *J. Mol. Liq.*, vol. 285, pp. 515–525, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.04.102.
- [66] S. Thokala and S. P. Singh, ‘Phenothiazine-Based Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells’, *ACS Omega*, vol. 5, no. 11, pp. 5608–5619, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00065.
- [67] M. Lee, J. E. Park, C. Park, and H. C. Choi, ‘Synthesis of a p-Type Semiconducting Phenothiazine Exfoliatable Layered Crystal’, *Langmuir*, vol. 29, no. 32, pp. 9967–9971, Aug. 2013, doi: 10.1021/la401611v.
- [68] D. Urselmann, K. Deilhof, B. Mayer, and T. J. J. Müller, ‘Thiophene-forming one-pot synthesis of three thienyl-bridged oligophenothiazines and their electronic properties’, *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 12, pp. 2055–2064, Sep. 2016, doi: 10.3762/bjoc.12.194.
- [69] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, and T. J. J. Müller, ‘Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells’, *J. Org. Chem.*, vol. 77, no. 8, pp. 3704–3715, Apr. 2012, doi: 10.1021/jo202608w.
- [70] K. D. Thériault and T. C. Sutherland, ‘Optical and electrochemical properties of ethynylaniline derivatives of phenothiazine, phenothiazine-5-oxide and phenothiazine-5,5-dioxide’, *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, no. 24, pp. 12266–12274, 2014, doi: 10.1039/C4CP00678J.
- [71] J. Liao, Y. Xu, H. Zhao, Q. Zong, and Y. Fang, ‘Novel A-D-A type small molecules with β -alkynylated BODIPY flanks for bulk heterojunction solar cells’, *Org. Electron.*, vol. 49, pp. 321–333, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2017.06.054.
- [72] A. Slodek *et al.*, ‘Highly Luminescence Anthracene Derivatives as Promising Materials for OLED Applications: Highly Luminescence Anthracene Derivatives as Promising Materials for OLED Applications’, *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2016, no. 23, pp. 4020–4031, Aug. 2016, doi: 10.1002/ejoc.201600532.
- [73] R. R. Petrov *et al.*, ‘Mastering tricyclic ring systems for desirable functional cannabinoid activity’, *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 69, pp. 881–907, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.ejmech.2013.09.038.

- [74] X. Bi *et al.*, ‘Organic solution-processible electroluminescent molecular glasses for non-doped standard red OLEDs with electrically stable chromaticity’, *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 865–875, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2015.06.026.
- [75] A. Klamt, ‘Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena’, *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 7, pp. 2224–2235, Feb. 1995, doi: 10.1021/j100007a062.
- [76] M. Y. Wong and L. M. Leung, ‘Phenothiazine-oxadiazole push-pull fluorophores: Combining high quantum efficiency, excellent electrochemical stability and facile functionalization’, *Dyes Pigments*, vol. 145, pp. 542–549, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.06.054.
- [77] L. Li *et al.*, ‘Novel carbazole derivatives with quinoline ring: Synthesis, electronic transition, and two-photon absorption three-dimensional optical data storage’, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 139, pp. 243–252, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.10.122.
- [78] S. Bhattacharyya, U. Pathak, S. Mathur, S. Vishnoi, and R. Jain, ‘Selective N-alkylation of primary amines with R–NH₂·HBr and alkyl bromides using a competitive deprotonation/protonation strategy’, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 35, p. 18229, 2014, doi: 10.1039/c4ra01915f.
- [79] A. Karupphasamy, C. Udhaya kumar, M. P. Velayutham Pillai, and C. Ramalingan, ‘Synthesis, spectral, structural and DFT studies of novel dialkylfluorene decorated phenothiazine-3-carbaldehyde’, *J. Mol. Struct.*, vol. 1133, pp. 154–162, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.12.002.
- [80] A. D. Thomas and C. V. Asokan, ‘Vilsmeier–Haack reaction of tertiary alcohols: formation of functionalised pyridines and naphthyridines’, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, no. 20, pp. 2583–2587, Oct. 2001, doi: 10.1039/b105634b.
- [81] J. Jia and Y. Wu, ‘Alkyl length dependent reversible mechanofluorochromism of phenothiazine derivatives functionalized with formyl group’, *Dyes Pigments*, vol. 147, pp. 537–543, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.08.049.
- [82] Huh-Sun Chiou, P. C. Reeves, E. R. Biehl, ‘Mechanistic Aspects of the Bromination of 10H-Substituted Phenothiazines’, *J. Heterocycl. Chem.*, no. 13, pp. 77–82, 1976, doi: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570130114>.
- [83] Z. Iqbal *et al.*, ‘Influence of spatial arrangements of π -spacer and acceptor of phenothiazine based dyes on the performance of dye-sensitized solar cells’, *Org. Electron.*, vol. 14, no. 10, pp. 2662–2672, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2013.07.007.
- [84] H.-hung lin and C.-chung chang, ‘Spectroscopic investigations of vinyl-substituted 10H-phenothiazine’, *Dyes Pigments*, vol. 83, no. 2, pp. 230–236, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.dyepig.2009.05.004.
- [85] T.-S. Hsieh, J.-Y. Wu, and C.-C. Chang, ‘Multiple fluorescent behaviors of phenothiazine-based organic molecules’, *Dyes Pigments*, vol. 112, pp. 34–41, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.dyepig.2014.06.017.

- [86] R. Guilmin, F. Alloin, F. Molton, and J.-C. Leprêtre, 'Chemical modification of N-methylphenothiazine to lead to interesting and potential organic material for lithium battery', *Electrochimica Acta*, vol. 232, pp. 182–191, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.143.
- [87] M. Sailer, R.-A. Gropeanu, and T. J. J. Müller, 'Practical Synthesis of Iodo Phenothiazines. A Facile Access to Electrophore Building Blocks', *J. Org. Chem.*, vol. 68, no. 19, pp. 7509–7512, Sep. 2003, doi: 10.1021/jo034555z.
- [88] Q. Zou, X. Li, Q. Xu, H. Ågren, W. Zhao, and Y. Qu, 'A near-infrared "on-off" fluorescent and colourimetric cyanide chemodosimeter based on phenothiazine with applications in living cell imaging', *RSC Adv*, vol. 4, no. 104, pp. 59809–59816, Oct. 2014, doi: 10.1039/C4RA11567H.
- [89] W. F. Bailey and J. J. Patricia, 'The mechanism of the lithium - halogen Interchange reaction : a review of the literature', *J. Organomet. Chem.*, vol. 352, no. 1–2, pp. 1–46, Sep. 1988, doi: 10.1016/0022-328X(88)83017-1.
- [90] A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, and C. Rees, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, 1st ed., vol. 3. Oxford: Pergamon Press, 1995.
- [91] C. S. Krämer, K. Zeitler, and T. J. J. Müller, 'Synthesis of Functionalized Ethynylphenothiazine Fluorophores', *Org. Lett.*, vol. 2, no. 23, pp. 3723–3726, Nov. 2000, doi: 10.1021/ol0066328.
- [92] X.-Y. Dong *et al.*, 'A general asymmetric copper-catalysed Sonogashira C(sp³)–C(sp) coupling', *Nat. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 1158–1166, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41557-019-0346-2.
- [93] R. Chinchilla and C. Nájera, 'Recent advances in Sonogashira reactions', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 10, p. 5084, 2011, doi: 10.1039/c1cs15071e.
- [94] J. He, K. Yang, J. Zhao, and S. Cao, 'LiHMDS-Promoted Palladium-Catalyzed Sonogashira Cross-Coupling of Aryl Fluorides with Terminal Alkynes', *Org. Lett.*, vol. 21, no. 23, pp. 9714–9718, Dec. 2019, doi: 10.1021/acs.orglett.9b03815.
- [95] C. S. Krämer and T. J. J. Müller, 'Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines', *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2003, no. 18, pp. 3534–3548, Sep. 2003, doi: 10.1002/ejoc.200300250.
- [96] E. Ramachandran and R. Dhamodharan, 'Rational design of phenothiazine (PTz) and ethylenedioxythiophene (EDOT) based donor–acceptor compounds with a molecular aggregation breaker for solid state emission in red and NIR regions', *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 33, pp. 8642–8648, 2015, doi: 10.1039/C5TC01423A.
- [97] Y. Rout, A. Cesaretti, E. Ferraguzzi, B. Carlotti, and R. Misra, 'Multiple Intramolecular Charge Transfers in Multimodular Donor–Acceptor Chromophores with Large Two-Photon Absorption', *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 45, pp. 24631–24643, Nov. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c07616.
- [98] X. Jia *et al.*, 'Acetylene bridged D-(π -A)² type dyes containing benzophenone moieties: Photophysical properties, and the potential application as photoinitiators', *Dyes Pigments*, vol. 184, p. 108583, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108583.

- [99] B. Nagarajan, S. Kushwaha, R. Elumalai, S. Mandal, K. Ramanujam, and D. Raghavachari, 'Novel ethynyl-pyrene substituted phenothiazine based metal free organic dyes in DSSC with 12% conversion efficiency', *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 21, pp. 10289–10300, 2017, doi: 10.1039/C7TA01744H.
- [100] A. Slodek, D. Zych, S. Golba, S. Zimosz, P. Gnida, and E. Schab-Balcerzak, 'Dyes based on the D/A-acetylene linker-phenothiazine system for developing efficient dye-sensitized solar cells', *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 19, pp. 5830–5840, 2019, doi: 10.1039/C9TC01727E.
- [101] A. Slodek, D. Zych, G. Szafraniec-Gorol, P. Gnida, M. Vasylieva, and E. Schab-Balcerzak, 'Investigations of New Phenothiazine-Based Compounds for Dye-Sensitized Solar Cells with Theoretical Insight', *Materials*, vol. 13, no. 10, p. 2292, May 2020, doi: 10.3390/ma13102292.
- [102] A. Slodek *et al.*, "“Small in size but mighty in force” – The first principle study of the impact of A/D units in A/D-phenyl- π -phenothiazine- π -dicyanovinyl systems on photophysical and optoelectronic properties', *Dyes Pigments*, vol. 189, p. 109248, May 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109248.
- [103] E. Ramachandran, S. A. A. Vandarkuzhali, G. Sivaraman, and R. Dhamodharan, 'Phenothiazine Based Donor-Acceptor Compounds with Solid-State Emission in the Yellow to NIR Region and Their Highly Selective and Sensitive Detection of Cyanide Ion in ppb Level', *Chem. - Eur. J.*, vol. 24, no. 43, pp. 11042–11050, Aug. 2018, doi: 10.1002/chem.201800216.
- [104] Y. H. Lee, R. K. Chitumalla, B. Y. Jang, J. Jang, S. Thogiti, and J. H. Kim, 'Alkyl chain length dependence of the charge-transfer, recombination and electron diffusion length on the photovoltaic performance in double donor-acceptor-based organic dyes for dye sensitized solar cells', *Dyes Pigments*, vol. 133, pp. 161–172, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.dyepig.2016.05.035.
- [105] B. Nagarajan, A. C D, R. Elumalai, S. Chandran, and D. Raghavachari, 'Naphthalimide-phenothiazine based A'- π -D- π -A featured organic dyes for dye sensitized solar cell applications', *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 404, p. 112820, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112820.
- [106] A. Slodek *et al.*, 'Does the length matter? - Synthesis, photophysical, and theoretical study of novel quinolines based on carbazoles with different length of alkyl chain', *Dyes Pigments*, vol. 160, pp. 604–613, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2018.08.048.
- [107] J.-T. Hou *et al.*, 'Observation of peroxyxynitrite overproduction in cells during 5-fluorouracil treatment via a ratiometric fluorescent probe', *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 18, pp. 2759–2762, 2020, doi: 10.1039/C9CC09652C.
- [108] S. Ergun, M. D. Casselman, A. P. Kaur, N. H. Attanayake, S. R. Parkin, and S. A. Odom, 'Improved synthesis of *N*-ethyl-3,7-bis(trifluoromethyl)phenothiazine', *New J. Chem.*, vol. 44, no. 26, pp. 11349–11355, 2020, doi: 10.1039/D0NJ00184H.
- [109] X. Ma, E. A. Azeem, X. Liu, Y. Cheng, and C. Zhu, 'Synthesis and tunable chiroptical properties of chiral BODIPY-based D-p-A conjugated polymers', *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, p. 1076, 2014, doi: <https://doi.org/10.1039/c3tc32029d>.

- [110] G. K. Kosgei, M. Y. Livshits, T. R. Canterbury, J. J. Rack, and K. J. Brewer, 'Nanosecond transient absorption spectroscopy of a Ru polypyridine phenothiazine dyad', *Inorganica Chim. Acta*, vol. 454, pp. 67–70, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ica.2016.03.042.
- [111] J. Wu *et al.*, 'Novel 2,1,3-benzothiadiazole derivatives used as selective fluorescent and colorimetric sensors for fluoride ion', *Dyes Pigments*, vol. 124, pp. 268–276, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.dyepig.2015.09.021.
- [112] S. Nagane *et al.*, 'Phenothiazine-Based D–A–p–A Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of Internal Acceptor and Non-Conjugated p-Spacer on Device Performance', *ChemPlusChem*, no. 82, pp. 280–286, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/cplu.201600492>.
- [113] W.-Y. Wong, W.-C. Chow, K.-Y. Cheung, M.-K. Fung, A. B. Djurišić, and W.-K. Chan, 'Harvesting solar energy using conjugated metallopolyyne donors containing electron-rich phenothiazine–oligothiophene moieties', *J. Organomet. Chem.*, vol. 694, no. 17, pp. 2717–2726, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jorganchem.2009.02.006.
- [114] C. Bian *et al.*, 'Pure blue electroluminescent poly(aryl ether)s with dopant-host systems: Pure Blue Electroluminescent Poly(Aryl Ether)s', *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 49, no. 18, pp. 3911–3919, Sep. 2011, doi: 10.1002/pola.24828.
- [115] S.-C. Yin *et al.*, 'Development of Strong Visible-Light-Absorbing Cyclometalated Iridium(III) Complexes for Robust and Efficient Light-Driven Hydrogen Production', *Chem. Eur. J.*, vol. 28, p. e2021045, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.202104575>.
- [116] C. Huang, Y. Yang, Y. Li, and G. Lv, 'A two-photon fluorescent lipid raft probe derived from dicyanostilbene and similar to cholesterol's structure', *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.*, vol. 152, no. 10, pp. 1223–1230, Oct. 2021, doi: 10.1007/s00706-021-02826-3.
- [117] Y. Jin, A. Zhang, Y. Huang, and W. Zhang, 'Shape-persistent arylenevinylene macrocycles (AVMs) prepared via acyclic diene metathesis macrocyclization (ADMAC)', *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 43, p. 8258, 2010, doi: 10.1039/c0cc02941f.
- [118] Z. Tian *et al.*, 'Novel Au^I polyyynes and their high optical power limiting performances both in solution and in prototype devices', *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 22, pp. 6023–6032, 2018, doi: 10.1039/C8TC01539B.
- [119] A. N. Chukhlantseva, D. A. Ermolov, I. V. Lunegov, I. G. Mokrushin, E. V. Shklyaeva, and G. G. Abashev, 'Synthesis and Physicochemical Properties of New Chalcones Containing a 2-Chloroimidazo[1,2-a]pyridine Fragment', *Russ. J. Org. Chem.*, vol. 57, no. 12, pp. 1940–1947, Dec. 2021, doi: 10.1134/S107042802112006X.
- [120] K. Tani *et al.*, 'Carbazole and Benzophenone Based Twisted Donor–Acceptor Systems as Solution Processable Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitters', *Chem. Lett.*, vol. 47, no. 9, pp. 1236–1239, Sep. 2018, doi: 10.1246/cl.180438.
- [121] W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, and J. Zhao, 'Tuning the emission property of carbazole-capped cyclometalated platinum(II) complexes and its application for enhanced luminescent oxygen sensing', *J. Organomet. Chem.*, vol. 696, no. 11–12, pp. 2388–2398, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jorganchem.2011.03.002.

- [122] A. Karuppasamy, K. Gokula Krishnan, M. Pillai Velayutham Pillai, and C. Ramalingan, 'Synthesis, molecular structure and vibrational analysis of D-D-A based carbazole decorated phenothiazine-3-carbaldehyde: Experimental (FT-IR, UV and NMR) and density functional theory (DFT) calculations', *J. Mol. Struct.*, vol. 1128, pp. 674–684, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.09.026.
- [123] A. Brzeczek *et al.*, 'Synthesis and properties of 1,3,5-tricarbazolybenzenes with star-shaped architecture', *Dyes Pigments*, vol. 113, pp. 640–648, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.dyepig.2014.09.033.
- [124] H. Fujita and T. Michinobu, 'Stepwise Syntheses of 3,6-Carbazole-Based Conjugated Oligomers', *Heterocycles*, vol. 89, pp. 2346–2355, 2014, doi: <https://doi.org/10.3987/COM-14-13080>.
- [125] L. Przypis and K. Walczak, 'Copper(II)-Catalyzed Iodinations of Carbazoles: Access to Functionalized Carbazoles', *J. Org. Chem.*, vol. 84, pp. 2287–2296, 2019, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02821>.
- [126] M. Soni, S. K. Das, P. K. Sahu, U. P. Kar, A. Rahaman, and M. Sarkar, 'Synthesis, Photophysics, Live Cell Imaging, and Aggregation Behavior of Some Structurally Similar Alkyl Chain Containing Bromonaphthalimide Systems: Influence of Alkyl Chain Length on the Aggregation Behavior', *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 27, pp. 14338–14347, Jul. 2013, doi: 10.1021/jp403409d.
- [127] S. Banerjee, A. Akhuli, and M. Sarkar, 'Probing the influence of alkyl chain length on the aggregation behaviour of some naphthalene sulphonamide derivatives through spectroscopic and microscopic studies', *Chem. Phys.*, vol. 565, p. 111762, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111762>.
- [128] A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, D. Volyniuk, V. Jankauskas, and G. Sini, 'Structure–properties relationship of carbazole and fluorene hybrid trimers: experimental and theoretical approaches', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 27, p. 13932, 2014, doi: 10.1039/c4cp00302k.
- [129] H. Jia, C. Feng, W. Han, Y. Xue, Y. Jin, and D. Li, 'Synthesis and Characterization of Compounds Based on Carbazole and Sulfone Groups', *J. Fluoresc.*, vol. 32, no. 1, pp. 267–274, Jan. 2022, doi: 10.1007/s10895-021-02844-8.
- [130] S. Chaudhary, M. Mukherjee, T. K. Paul, S. Bishnoi, S. Taraphder, and M. D. Milton, 'Novel Phenothiazine- 5 -oxide Based Push-Pull Molecules: Synthesis and Fine-Tuning of Electronic, Optical and Thermal Properties', *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 18, pp. 5073–5081, May 2018, doi: 10.1002/slct.201800131.
- [131] J. Lee *et al.*, 'Phenothiazine-based organic dyes with two anchoring groups on TiO₂ for highly efficient visible light-induced water splitting', *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 93, p. 11431, 2012, doi: 10.1039/c2cc36501d.
- [132] Jo, Mi Young, Lim, Youn-Hee, Ahn, Byung Hyun, Lee, Gun-Dae, and Kim, Joo Hyun, 'In-situ Thermally Curable Hyper-branched 10H-butylphenothiazine', *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 33, no. 2, pp. 492–498, Feb. 2012, doi: 10.5012/BKCS.2012.33.2.492.

- [133] A. M. Al-Soliemy, 'Novel asymmetrical phenothiazine for fluorescent detection of cyanide anions', *J. Mol. Struct.*, vol. 1179, pp. 525–531, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.11.046.
- [134] Z. Iqbal *et al.*, 'Impact of hydroxy and octyloxy substituents of phenothiazine based dyes on the photovoltaic performance', *Dyes Pigments*, vol. 99, no. 2, pp. 299–307, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.dyepig.2013.05.032.
- [135] J. Qian, N. Huang, Q. Lu, C. Wen, and J. Xia, 'A novel D-A-D-typed rod-like fluorescent material for efficient Fe(III) and Cr(VI) detection: Synthesis, structure and properties', *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 320, p. 128377, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128377.
- [136] C. Liu, Y. Shen, and K. Yuan, 'Non-directed copper-catalyzed regioselective C–H sulfonylation of phenothiazines', *Org. Biomol. Chem.*, vol. 17, no. 20, pp. 5009–5013, 2019, doi: 10.1039/C9OB00705A.
- [137] Z. Liu *et al.*, 'Effects of gradual oxidation of aromatic sulphur-heterocycle derivatives on multilevel memory data storage performance', *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 9, pp. 2033–2039, 2015, doi: 10.1039/C4TC02087A.
- [138] J. H. Park *et al.*, 'Photocatalysis by Phenothiazine Dyes: Visible-Light-Driven Oxidative Coupling of Primary Amines at Ambient Temperature', *Org. Lett.*, vol. 14, no. 21, pp. 5502–5505, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/ol302584y>.
- [139] H. Huang, K. Deng, and G.-J. Deng, 'Redox-neutral decarboxylative photocyclization of anthranilic acids', *Green Chem.*, vol. 22, no. 23, pp. 8243–8247, 2020, doi: 10.1039/D0GC02789H.
- [140] T. L. Price *et al.*, 'Ion Conducting ROMP Monomers Based on (Oxa)norbornenes with Pendant Imidazolium Salts Connected via Oligo(oxyethylene) Units and with Oligo(ethyleneoxy) Terminal Moieties', *Macromolecules*, vol. 52, no. 4, pp. 1371–1388, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.8b02295.
- [141] O. Forero Doria *et al.*, 'Novel Alkylimidazolium Ionic Liquids as an Antibacterial Alternative to Pathogens of the Skin and Soft Tissue Infections', *Molecules*, vol. 23, no. 9, p. 2354, Sep. 2018, doi: 10.3390/molecules23092354.
- [142] R. Martínez, I. M. Pastor, and M. Yus, 'plaspoerprene as Lithiation Mediator: Synthesis of 2-Substituted 1-Alkylimidazole Derivatives', *N. Y.*, 2012.
- [143] A. Gomes *et al.*, 'Boosting Cosmeceutical Peptides: Coupling Imidazolium-Based Ionic Liquids to Pentapeptide-4 Originates New Leads with Antimicrobial and Collagenesis-Inducing Activities', *Microbiol. Spectr.*, vol. 10, no. 4, pp. e02291-21, Aug. 2022, doi: 10.1128/spectrum.02291-21.

Dorobek naukowy:

Publikacje i zgłoszenia patentowe:

- 1) A. Słodek, D. Zych, S. Golba, **S. Zimosz**, P. Gnida, E. Schab-Balcerzak, „Dyes based on the D/A-acetylene linker phenothiazine system for developing efficient dye-sensitized solar cells.”, *Journal of Materials Chemistry C*, 7, 2019, 5830-5840, DOI: 10.1039/C9TC01727E.
- 2) A. Słodek, D. Zych, S. Kotowicz, G. Szafraniec-Gorol, **S. Zimosz**, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, J. Grzelak, S. Maćkowski, “Small in size but mighty in force – The first principle study of the impact of A/D units in A/D-phenyl- π -phenothiazin- π -dicyanovinyl systems on photophysical and optoelectronic properties”, *Dyes and Pigments*, 189, 2021 109248, DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109248.
- 3) **S. Zimosz**, D. Zych, G. Szafraniec- Gorol, S. Kotowicz, K. Malarz, R. Musioł, A. Słodek, Does the change in the length of the alkyl chain bring us closer to the compounds with the expected photophysical and biological properties? – Studies based on D- π -D-A imidazole-phenothiazine system, *Journal of Molecular Liquids*, 365, 2022, 120076, DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120076.
- 4) **S. Zimosz**, A. Słodek, P. Gnida, A. Glinka, M. Ziólek, D. Zych, A. Pająk, M. Vasylieva, E. Schab- Balcerzak, New D- π -D- π -A Systems Based on Phenothiazine Derivatives with Imidazole Structures for Photovoltaics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126, 2022, 8986–8999, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c01697.
- 5) A. Słodek, **S. Zimosz** (25%), K. Malarz, R. Musioł, G. Szafraniec-Gorol, „Pochodne fenotiazyny oraz ich zastosowanie”, zgłoszenie patentowe, P.438052, (02.06.2021).
- 6) A. Słodek, **S. Zimosz** (25%), K. Malarz, R. Musioł, G. Szafraniec-Gorol, D. Zych, „Symetryczne pochodne fenotiazyny oraz ich zastosowanie”, zgłoszenie patentowe, P.438051, (02.06.2021).

Konferencje

- 1) **S. Zimosz**, A. Słodek, E. Schab-Balcerzak, „Pochodne fenotiazyny o budowie D/A- π -D- π -A i potencjalnym zastosowaniu w ogniwach słonecznych uczulanych barwnikami – synteza oraz właściwości termiczne oraz optoelektroniczne”, XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, Lublin, 25-28.03.2021, komunikat ustny

- 2) **S. Zimosz**, A. Słodek, D. Zych, S. Kotowicz, G. Szafraniec-Gorol, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, „A new series of N-octylphenothiazine malononitriles with different A/D units – synthesis and properties”, Euromat 2021 Conference, Graz, 13-17.09.2021, poster
- 3) **S. Zimosz**, A. Słodek, E. Schab-Balcerzak, „Synthesis of novel phenothiazine based D/A– π –D– π –A sensitizers for dye-sensitized solar cells”, XIV Students’ Congress of SCTM, Skopje, 30.09-02.10.2021, komunikat ustny
- 4) **S. Zimosz**, A. Słodek, „Malononitrylowe pochodne N-oktylo-10H-fenotiazyny o strukturze D-A:synteza i właściwości fizykochemiczne”, XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, 20-22.06.2022, komunikat ustny
- 5) **S. Zimosz**, A. Słodek, R. Musioł, „D- π -D-A imidazole-based phenothiazine derivatives as potential fluorescent dyes in biological applications - synthesis and characterization” MedChem 2022, Barcelona, 14-16.07.2022, poster

Stypendia:

2018/2019	stypendium doktoranckie
2019/2020	stypendium doktoranckie
2020/2021	stypendium doktoranckie
2021/2022	stypendium doktoranckie wraz z dotacją projakościową
10.2020 – obecnie	stypendium motywacyjne w ramach projektu PIK

Staże naukowe i badawcze:

02.2015- 05.2015	staż w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach w ramach projektu „PAS-Partnerstwo, Aktywizacja, Staże”
9.07-26.10.2018	staż w Instytucie Przemysłu Organicznego w Pszczynie w ramach projektu „Chemik na Staż”
2.01-31.01.2023	staż zagraniczny na Wydziale Farmacji w Hradec Kralove (Uniwersytet Karola w Pradze) w ramach projektu PIK