

Tytuł wykładu: "Cykloaddycja i cykloizomeryzacja: nowe reakcje i nowe zastosowania w syntezie złożonych układów poliaromatycznych (w tym molekularnych nanografenów). **Czas trwania:** ok. 1h.

Wykład będzie poświęcony pi-ekspansji PAHs pochodzących od perylenu, tj. 7,14-dimezytylobisantenu (DMBA) i cis-dibenzoperylenodiimidu (cis-DBPDI) oraz, w małym stopniu, samego perylenu, perylenobisimidu i perylenotetraestru. Finalnie, produktami tej ekspansji są funkcjonalizowane nanografeny molekularne (FNM) należące do pochodnych koronenu, owalenu, benzo- bisantenu, perylenu i perylenodiimidu i innych, często unikatowych, funkcjonalizowanych PAHs. Narzędzia syntetyczne stosowane do osiągnięcia zaprojektowanych struktur to: cykloaddycja Dielsa-Aldera (DAC, w tym under hp, tj. 1,8GPa) dipodstawionych acetylenów oraz arynów, a także odkryte przez nas domino cykloaddycja-cykloizomeryzacja (DAC-CI) diarylobutadiynów. Dienofilami dla wspomnianych DAC oraz DAC-CI (DAC - etap wolniejszy niż CI) były perylen i jego pochodne - były to więc "DAC to bay-region". W przypadku cis-DBPDI wspomniane cykloaddycje kończyły się (niekiedy) na etapie cykloaddycji; dehydroaromatyzacji nie obserwowano. To wyniki bez precedensu gdy chodzi o "DAC to bay region". Ponadto pokazana zostanie - po raz pierwszy - nowa droga prowadząca od ketoestrów i butadiynów do 2-piranonów, a dalej do pochodnych naftalenu, antracenu i bardziej pi-rozszerzonych poliacenów (dwa ostatnie etapy to DAC z ekstruzją CO, a następnie CI). Zatem to także połączenie DAC-CI plus jeszcze cykloaddycja [2 + 1 + 2 + 1] na starcie. Wymienione strategie syntetyczne należą do APEX, bottom-up (synteza FMN) i Click-chemisty (piranony) - wszystkie wykorzystano w innowacyjny sposób. Fundamentem dla prowadzonych badań były obliczenia DFT - zgromadzono unikatowy, obszerny zbiór danych odnośnie do energii aktywacji DAC, energii i lokalizacji orbitali granicznych, barier rotacji podstawników, ścieżek reakcji. Obliczeniami objęto kilkadziesiąt reakcji, wszystkie badane dieny i dienofile, wszystkie produkty DAC i DAC-CI. Dzięki temu wyjaśniono reaktywność zarówno dienów jak i dienofili, regioselektywność DAC, przyczyny pojawienia się barier rotacji podstawników, zaproponowano mechanizmy wybranych reakcji. Wymiar syntetyczny badań to szereg nowych FMN, w tym o unikatowych strukturach będących połączeniem motywów cis-DBPDI i DMBA dzięki DAC z udziałem benzo-di-ynu oraz, cyklooktadiynu. Innowacyjność badań podkreśla ponad 40 patentów i 6 medali na krajowych i międzynarodowych wystawach wynalazczości.