ДОДАТКИ

ЗМІСТ

Додаток 1. Список опублікованих праць за темою дисертації 142
Додаток 2. Спектри ЯМР синтезованих сполук 143
ЯМР спектри до розділу 2 143
ЯМР спектри до розділу 3 150
ЯМР спектри до розділу 4 159
ЯМР спектри до розділу 5 162
Додаток 3. Результати квантово-хімічних розрахунків 169
(TD)DFT/B3LYP/6-31-G(d,p)/PCM_{CH2Cl2} розрахунки до розділу 2 169
(TD-)DFT-B3LYP/6-31G(d,p)/$IEFPCM_{CH2Cl2}$ розрахунки до розділу 3 172
PCM_{DMF}/DFT-B3LYP/6-31G(d,p) розрахунки до розділу 4 175
Додаток 4. Додаткові відомості PCA аналізу 176
Дані PCA до розділу 3 176
Дані PCA до розділу 4 177
Дані PCA до розділу 5 179

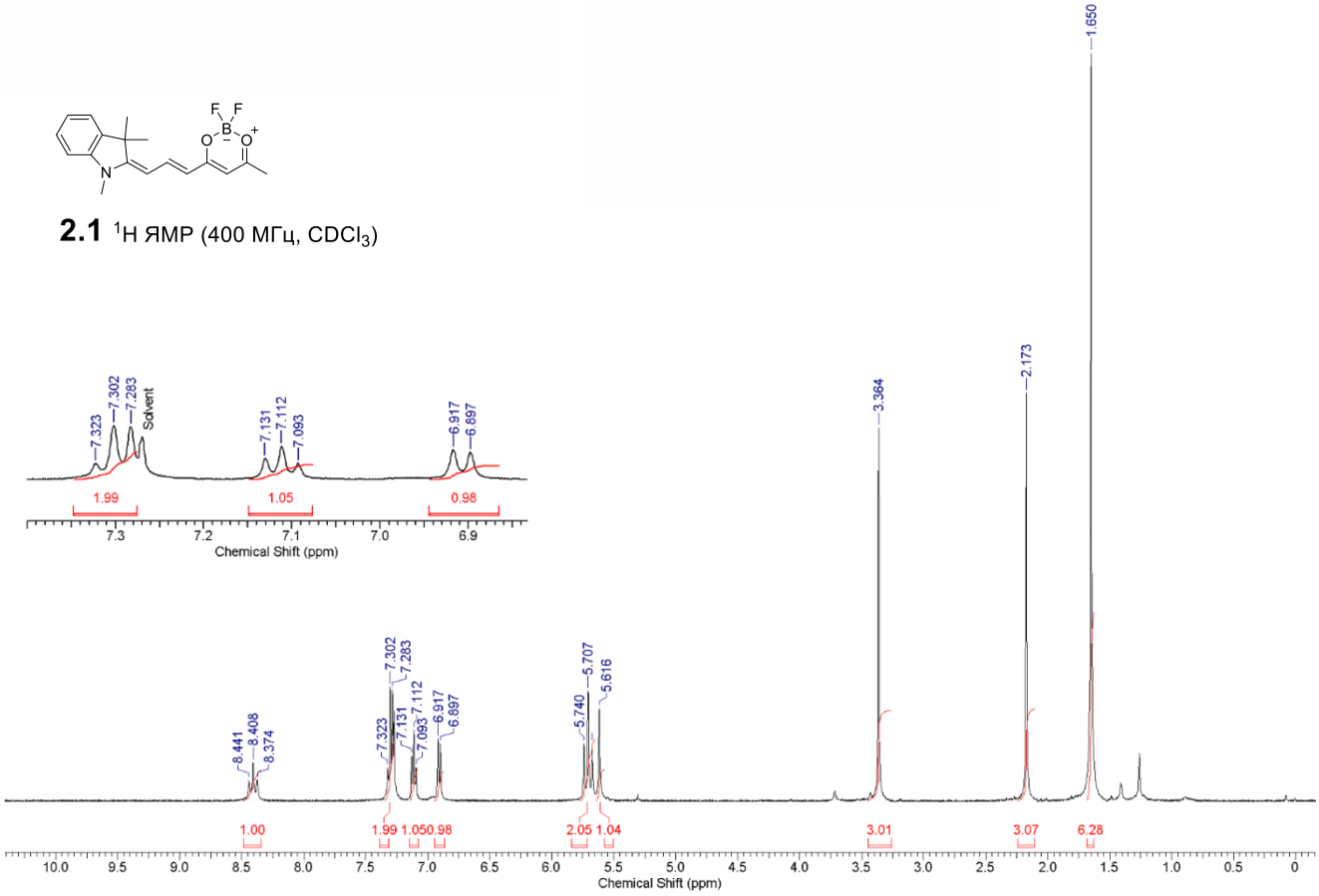
ДОДАТОК 1. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Polishchuk, V.**; Stanko, M.; Kulinich, A.; Shandura, M. D–π–A–π–D Dyes with a 1,3,2-Dioxaborine Cycle in the Polymethine Chain: Efficient Long-Wavelength Fluorophores. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018* (2), 240–246. https://doi.org/10.1002/ejoc.201701466.
2. **Polishchuk, V.**; Kulinich, A.; Rusanov, E.; Shandura, M. Highly Fluorescent Dianionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. *J. Org. Chem.* **2021**, *86* (7), 5227–5233. https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00138.
3. **Polishchuk, V.**; Kulinich, A.; Suikov, S.; Rusanov, E.; Shandura, M. 'Hybrid' Mero-Anionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. *New J. Chem.* **2022**, *46* (3), 1273–1285. https://doi.org/10.1039/D1NJ05104K.
4. **Polishchuk, V.**; Filatova, M.; Rusanov, E.; Shandura, M. Trianionic 1,3,2-Dioxaborine-Containing Polymethines: Bright Near-Infrared Fluorophores. *Chem. – Eur. J.* Опубліковано 9 вересня **2022**. https://doi.org/10.1002/chem.202202168.
5. **Поліщук В. М.**, Шандура М. П. Мероціаніни з діоксабориновим циклом як фрагментом поліметинового ланцюга. VII Українська конференція «Домбровські хімічні читання-2017», Яремче, 12–16 вересня 2017 р., С. 97.
6. **Поліщук В. М.**, Шандура М. П. «Гібридні» аніонно-мероціанінові діоксаборинові барвники. VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 11–13 квітня 2018 р., С. 46.
7. **Поліщук В. М.**, Шандура М. П. Діаніонні барвники на основі ціанозаміщеного діоксаборину. XXV Українська конференція з органічної та біоорганічної хімії, Луцьк, 16–20 вересня 2019 р., С. 87.
8. **Поліщук В. М.**, Шандура М. П. XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 20–22 травня 2020 р., С. 167.

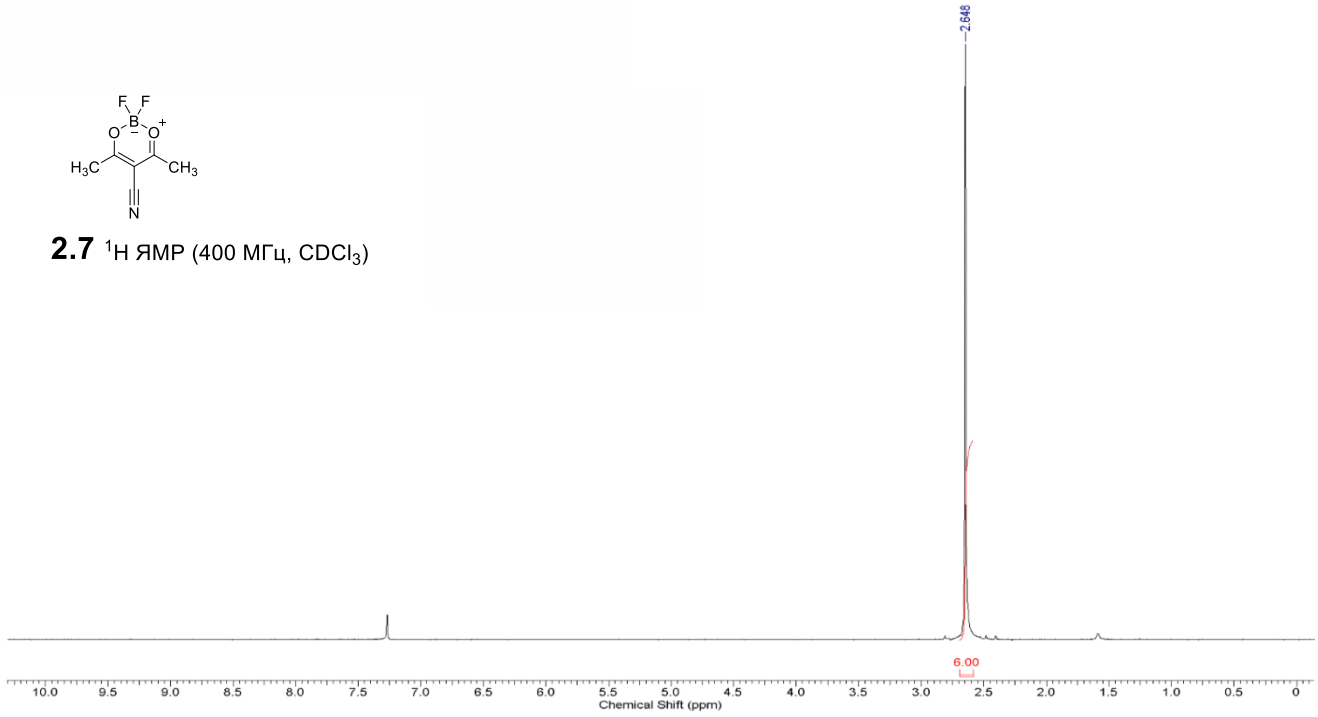
ДОДАТОК 2. СПЕКТРИ ЯМР СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК

ЯМР спектри до розділу 2

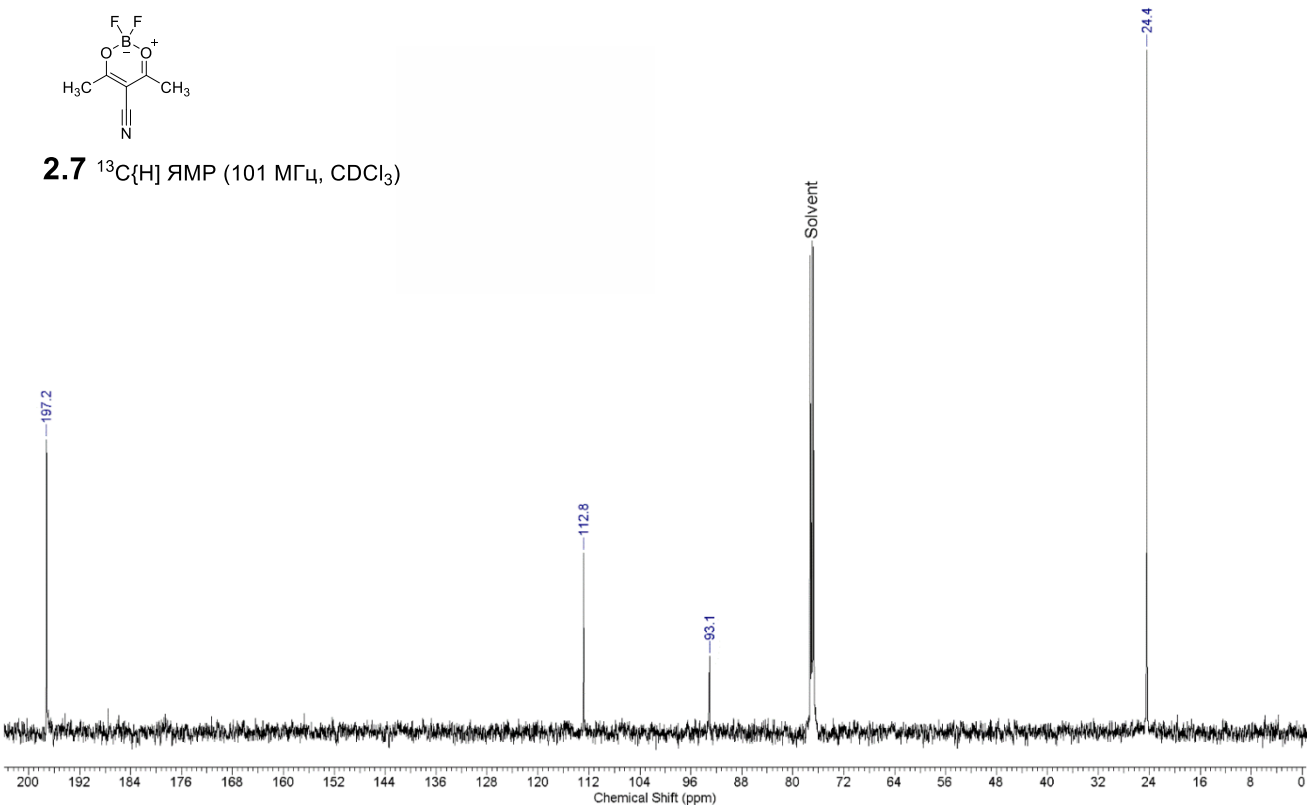
2.1 ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$)

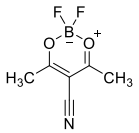


2.7 ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$)

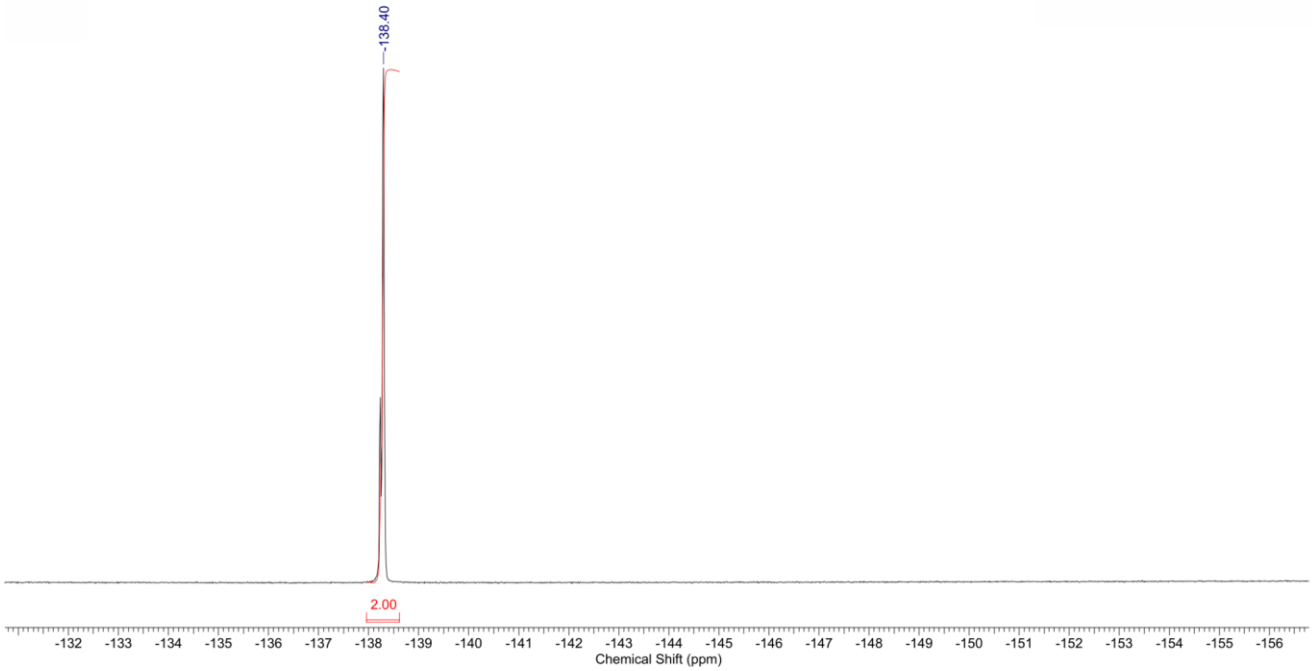


2.7 $^{13}C\{H\}$ ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$)

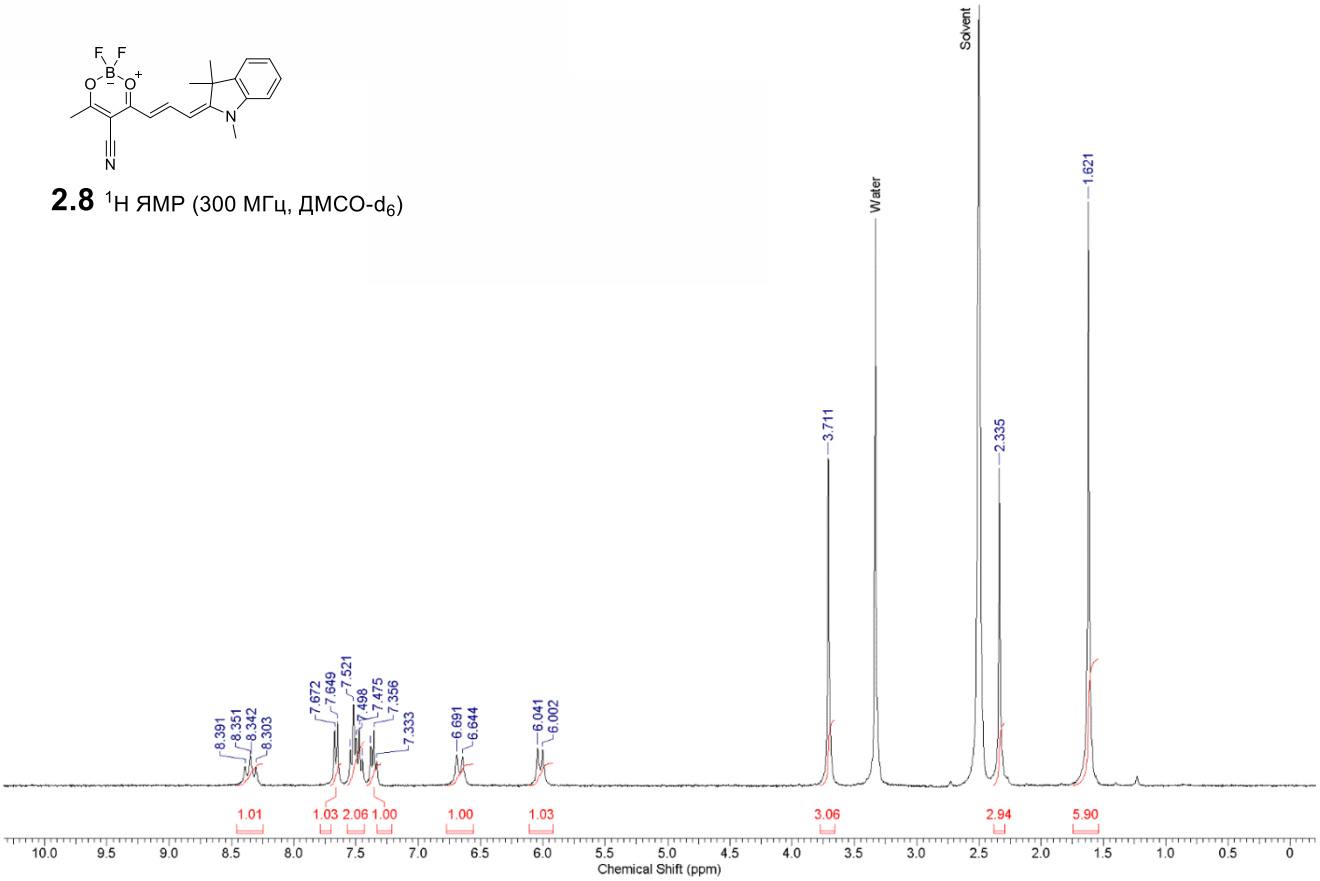




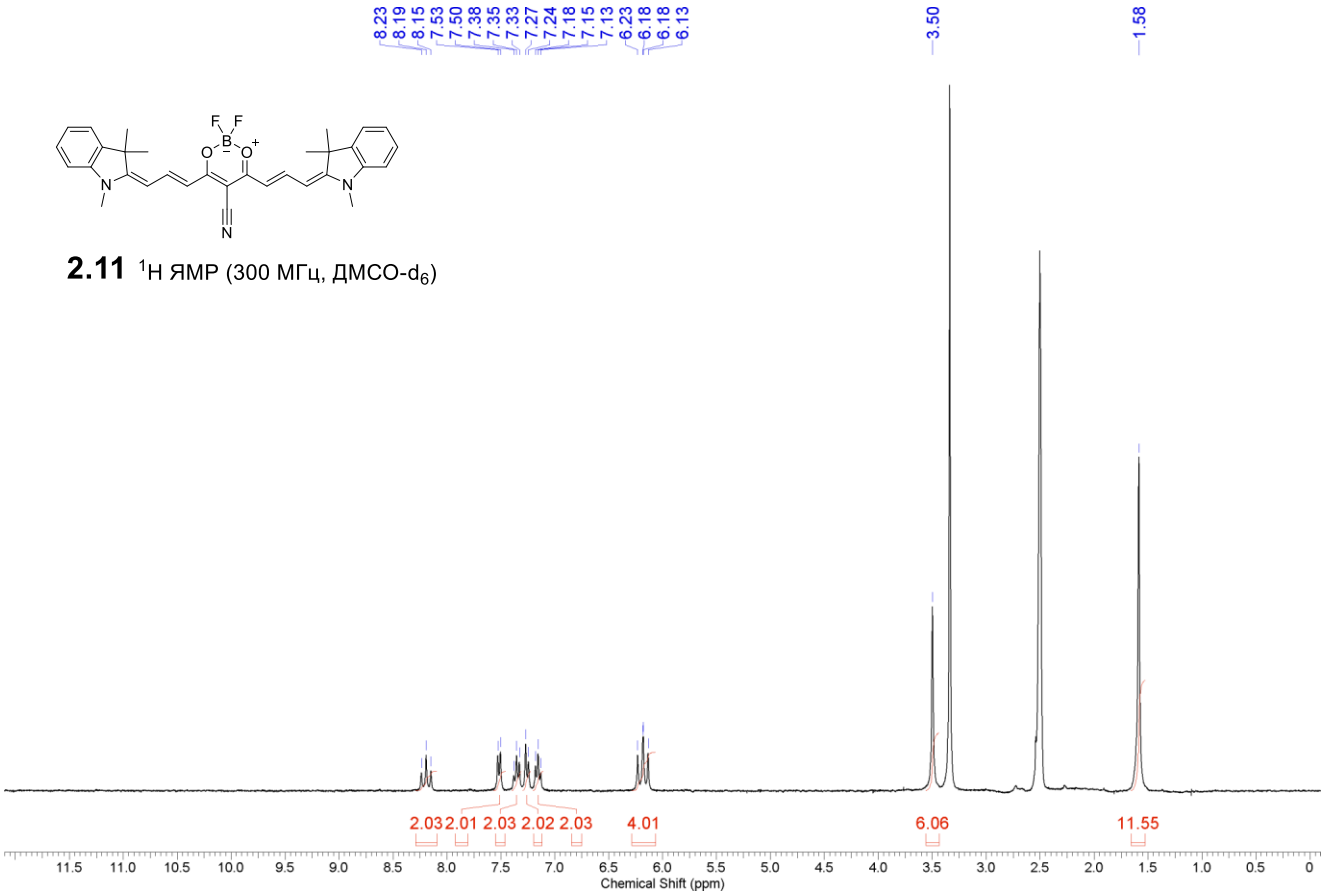
2.7 ^{19}F ЯМР (282 МГц, $CDCl_3$)



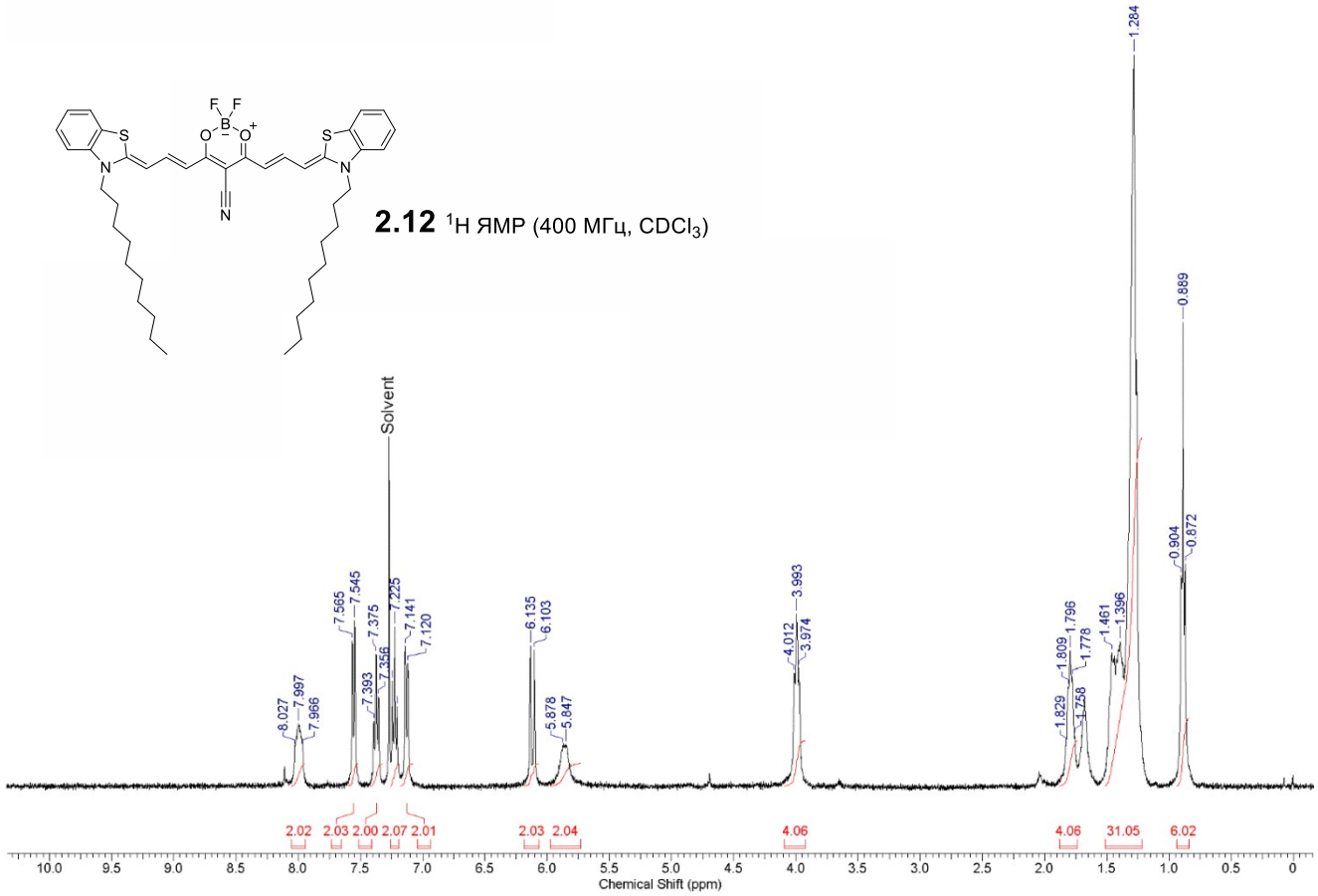
2.8 ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6)



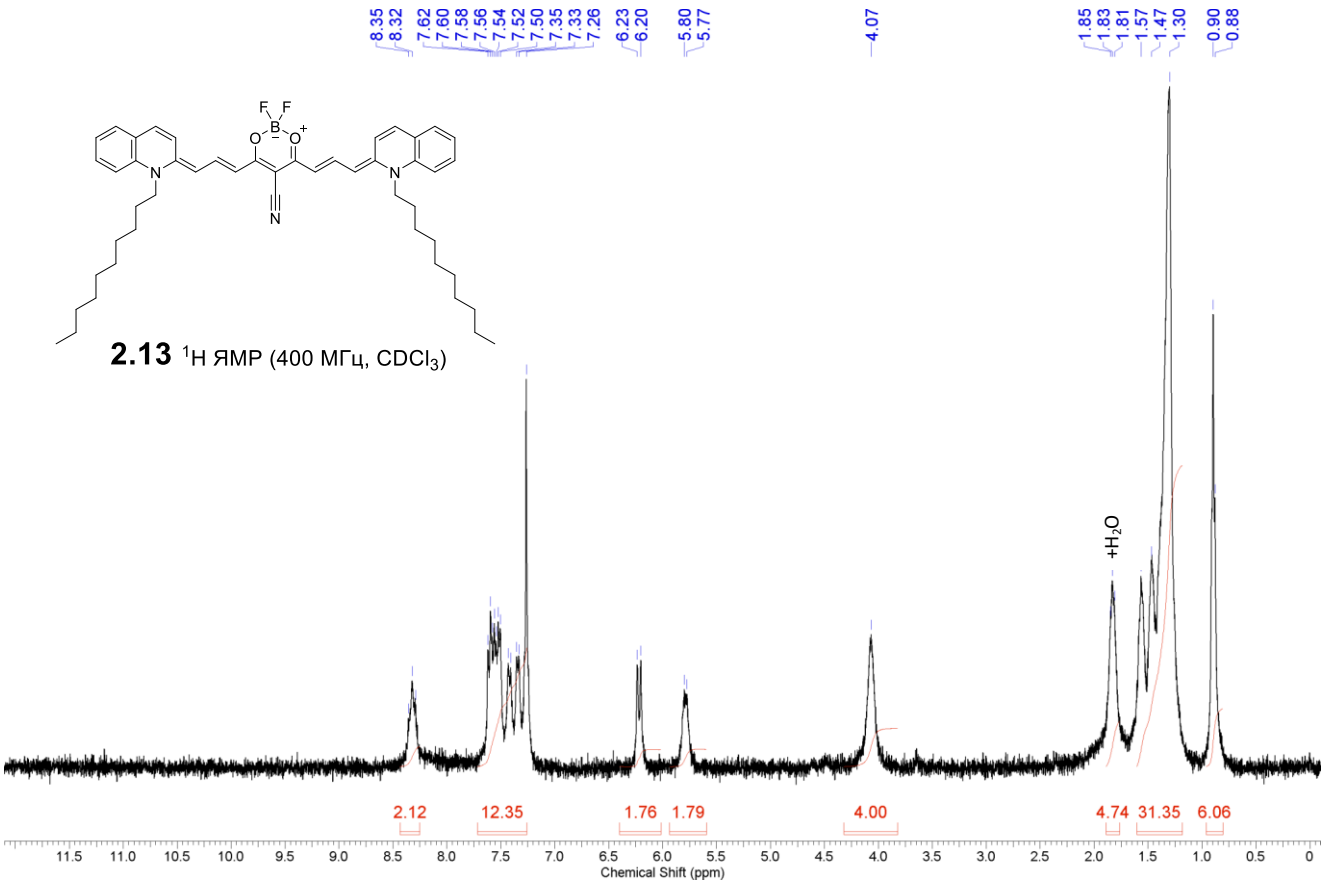
2.11 ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6)



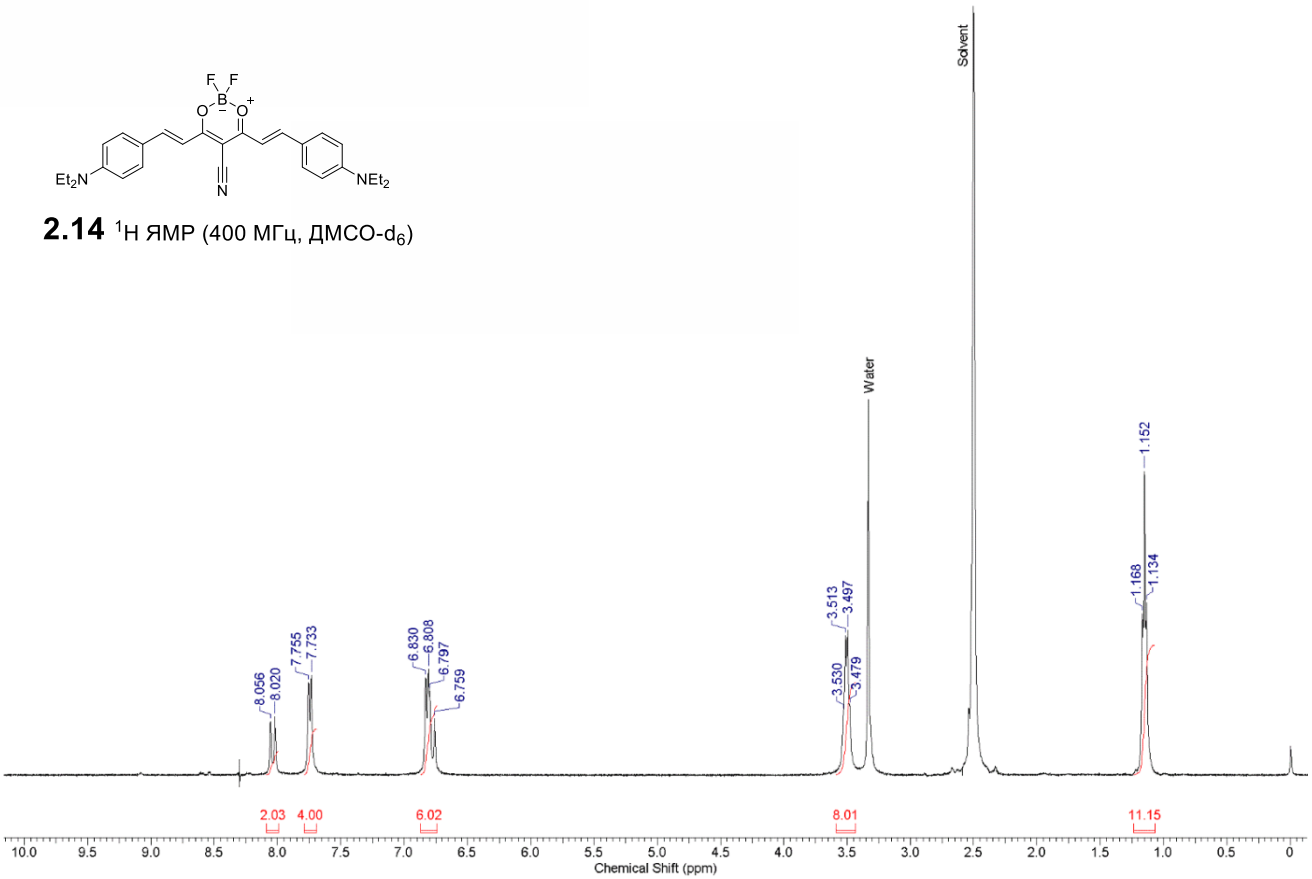
2.12 ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$)



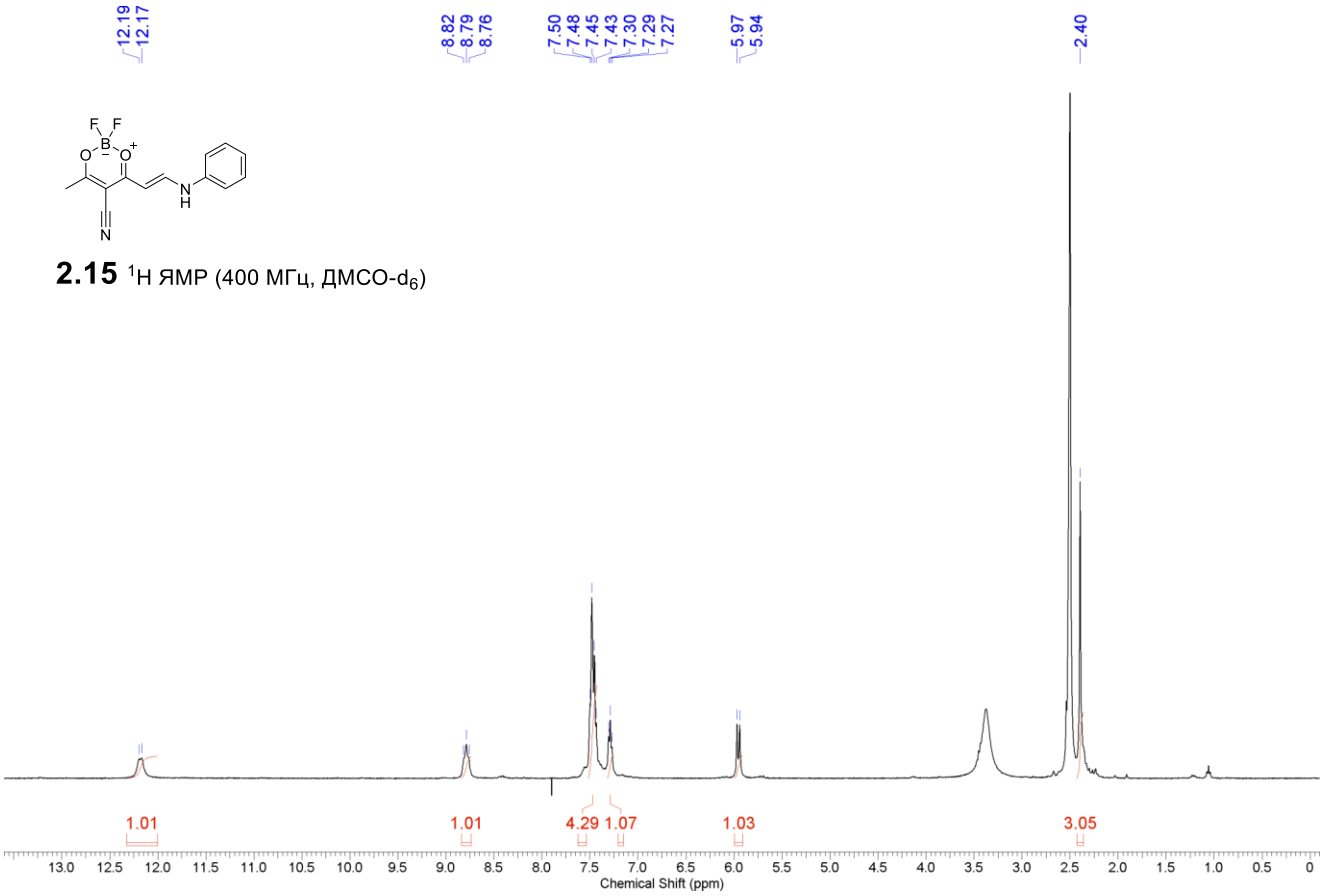
2.13 ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$)



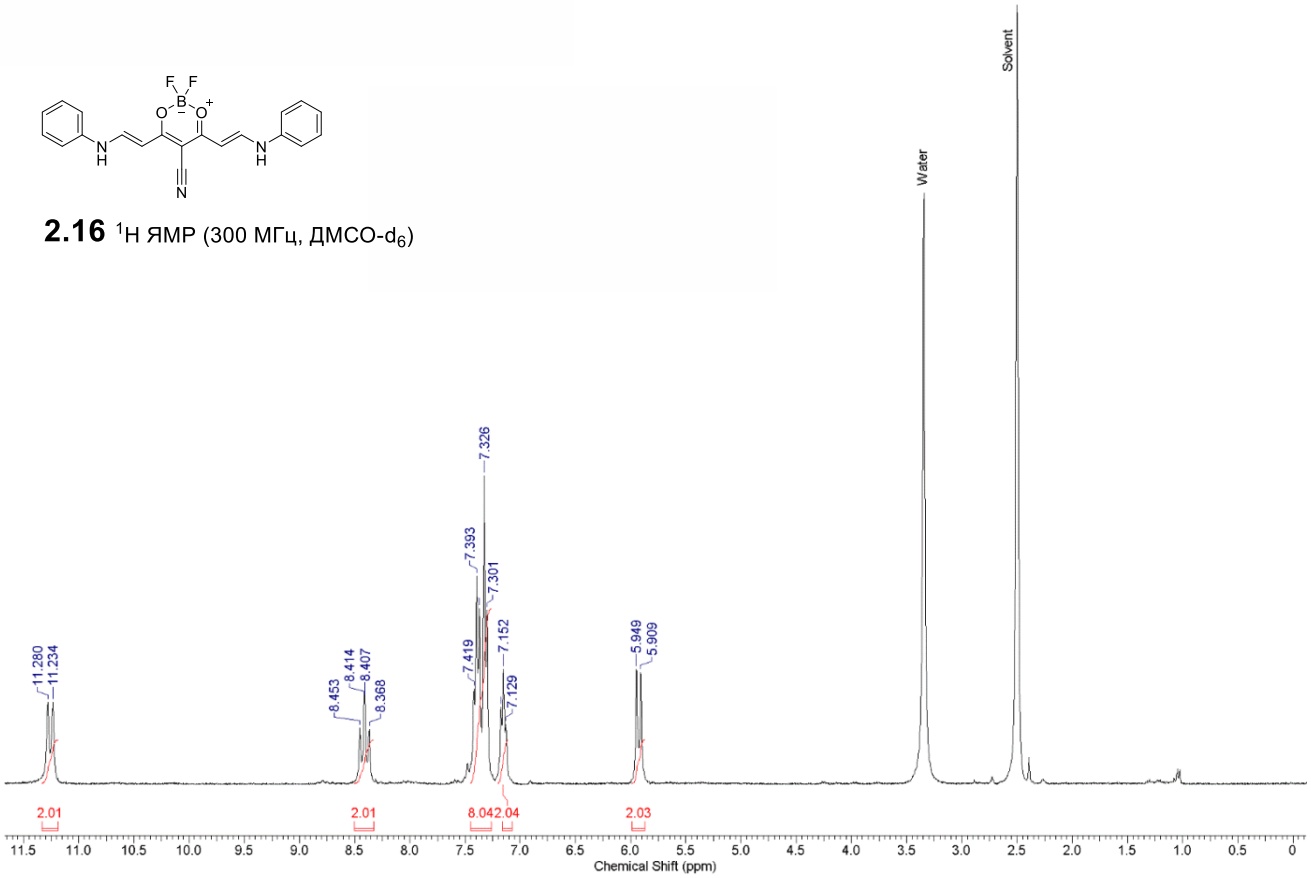
2.14 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



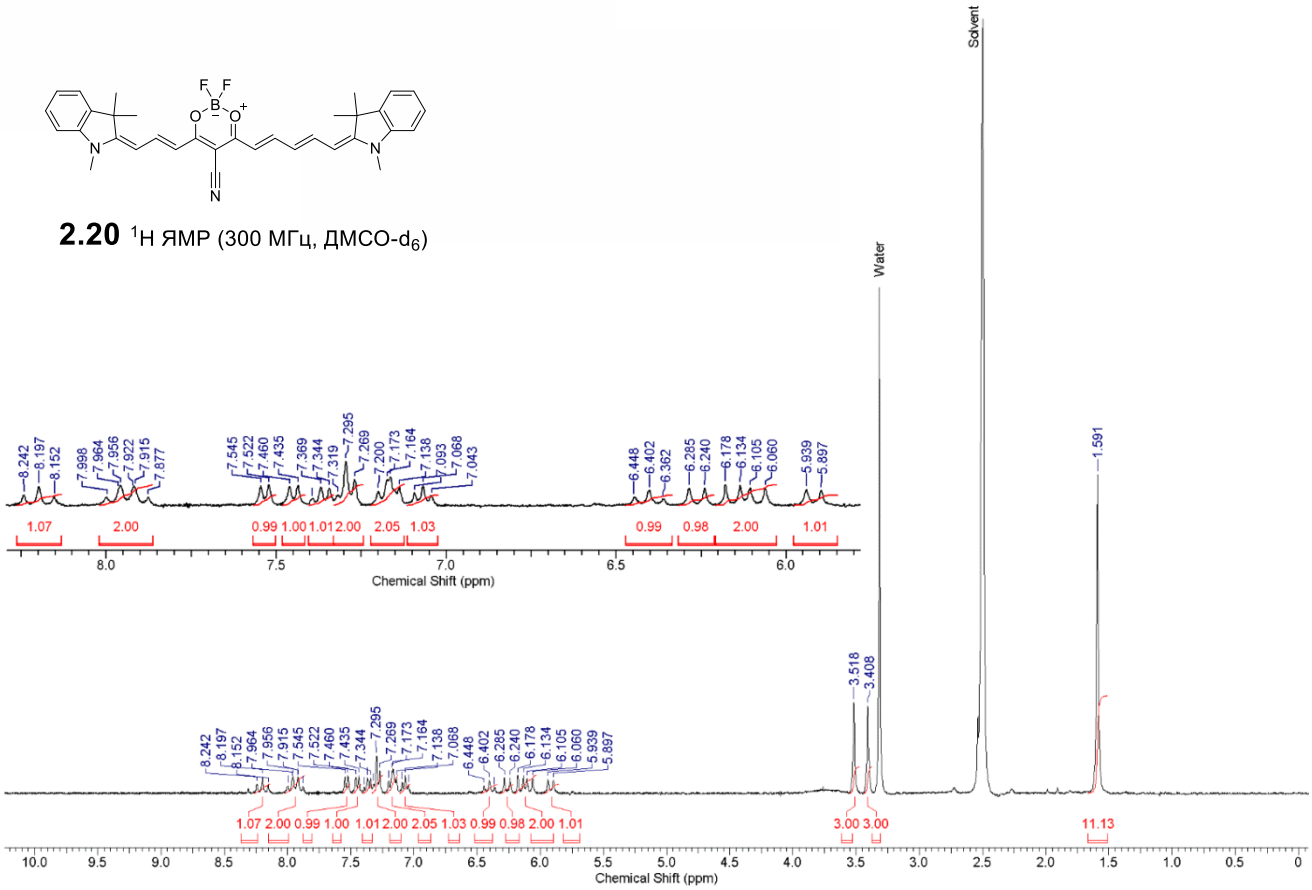
2.15 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



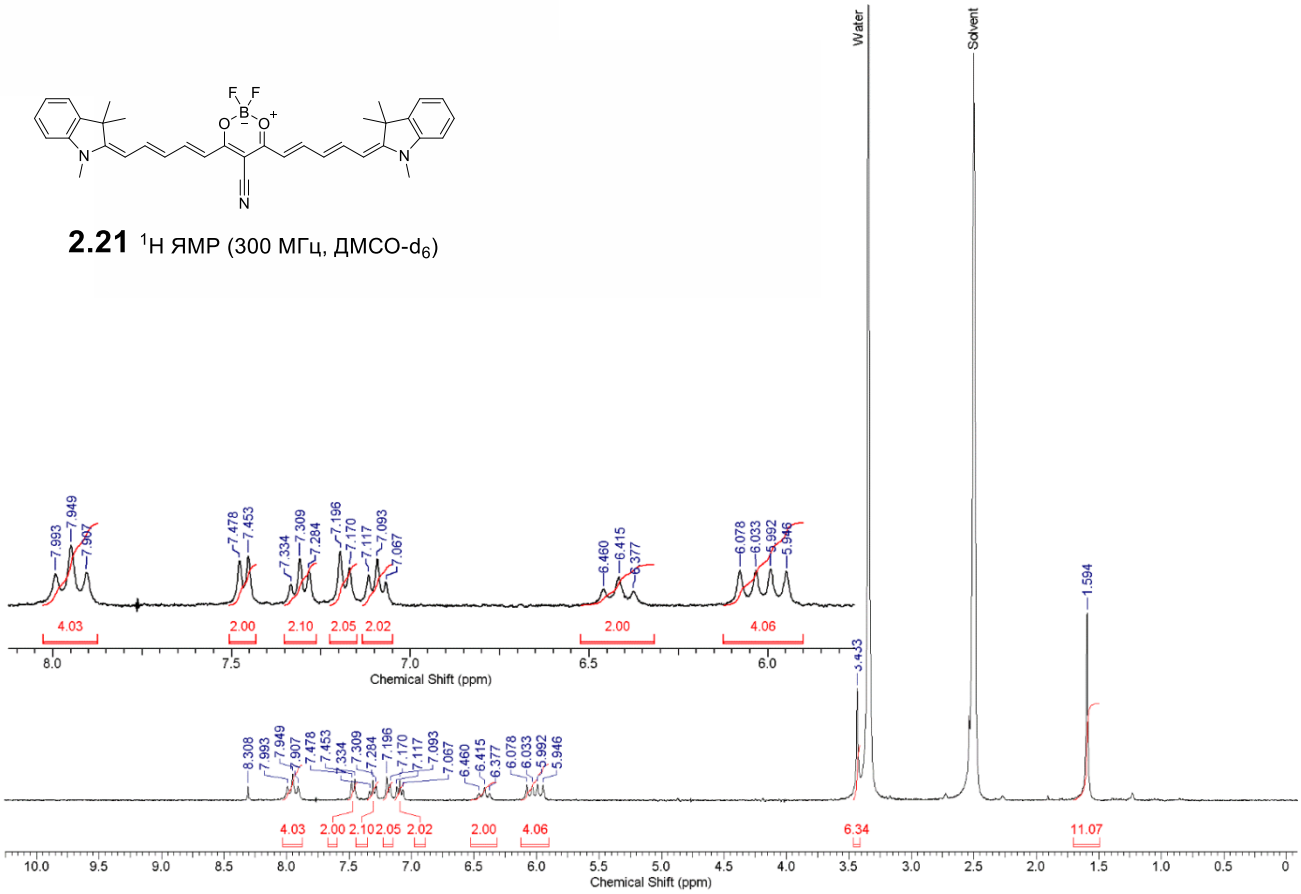
2.16 ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6)



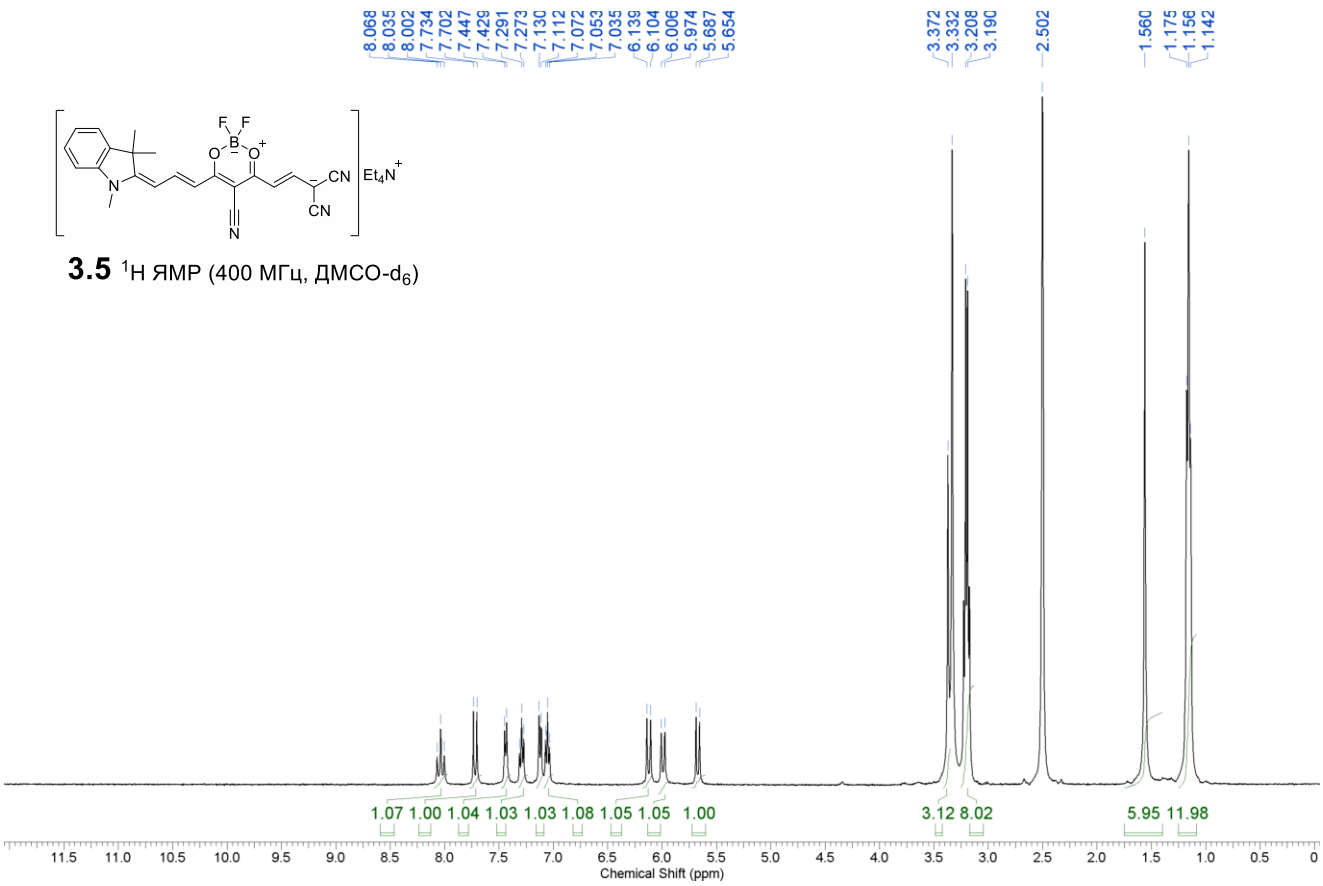
2.20 ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6)



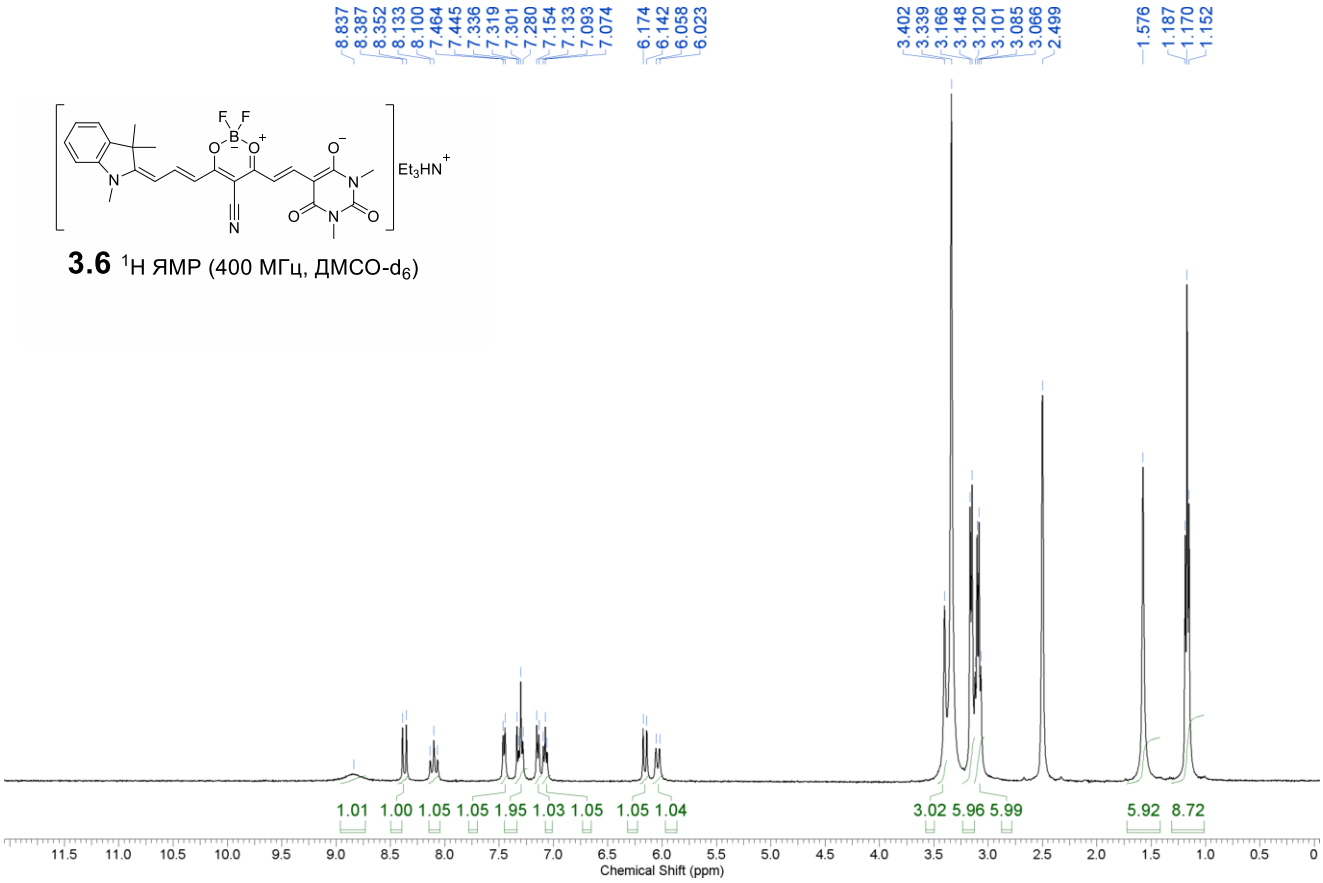
2.21 ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6)



ЯМР спектри до розділу 3

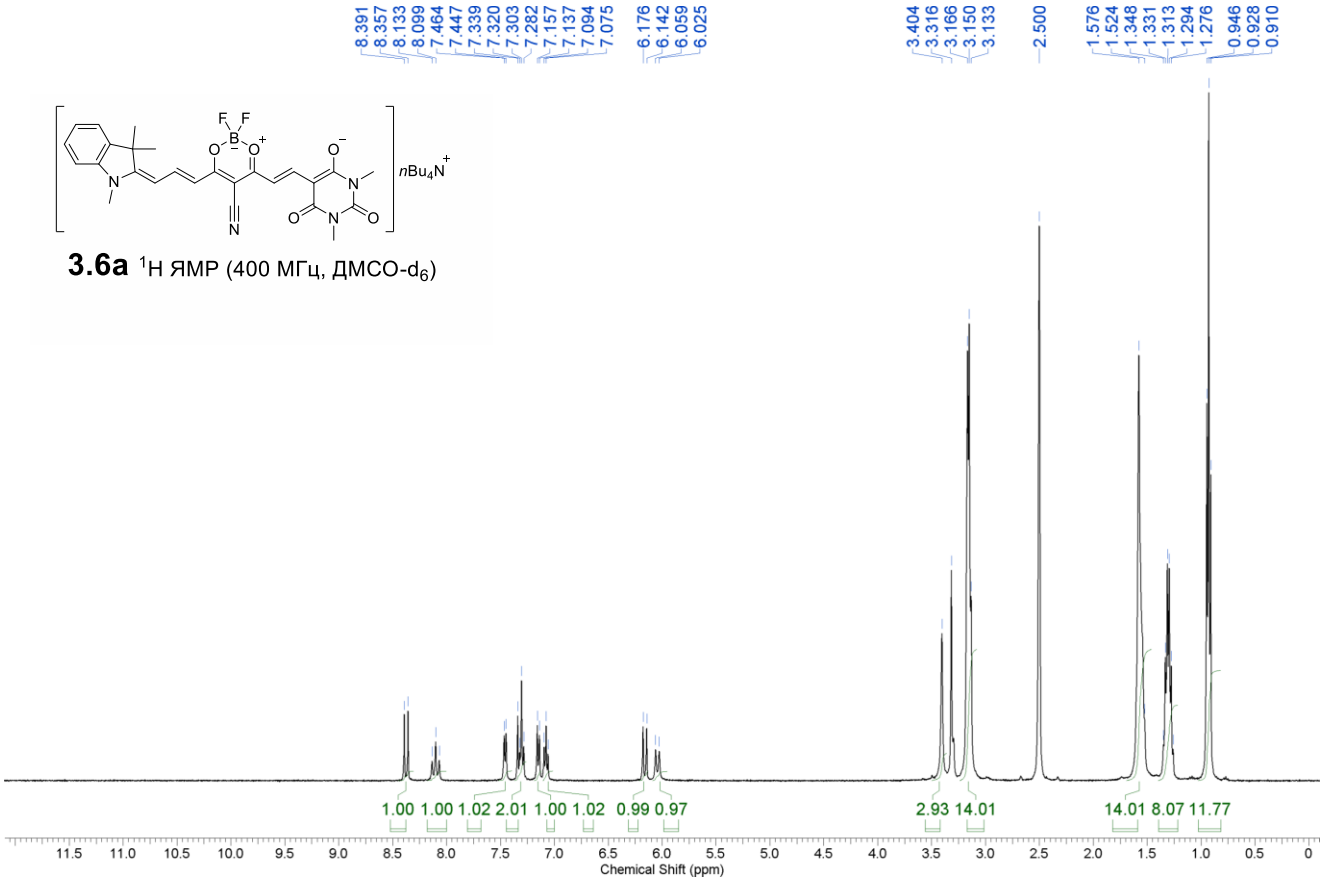


3.5 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

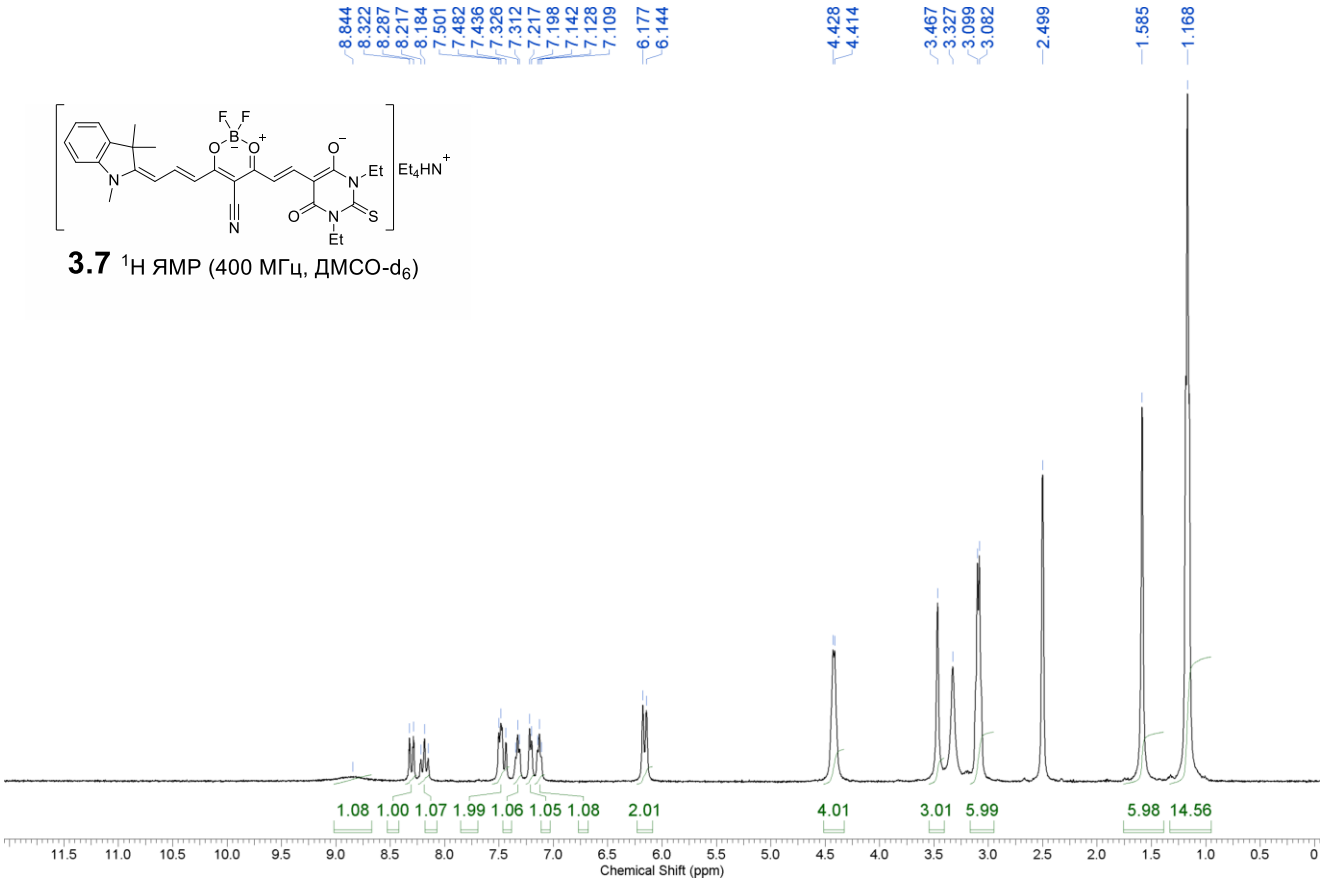


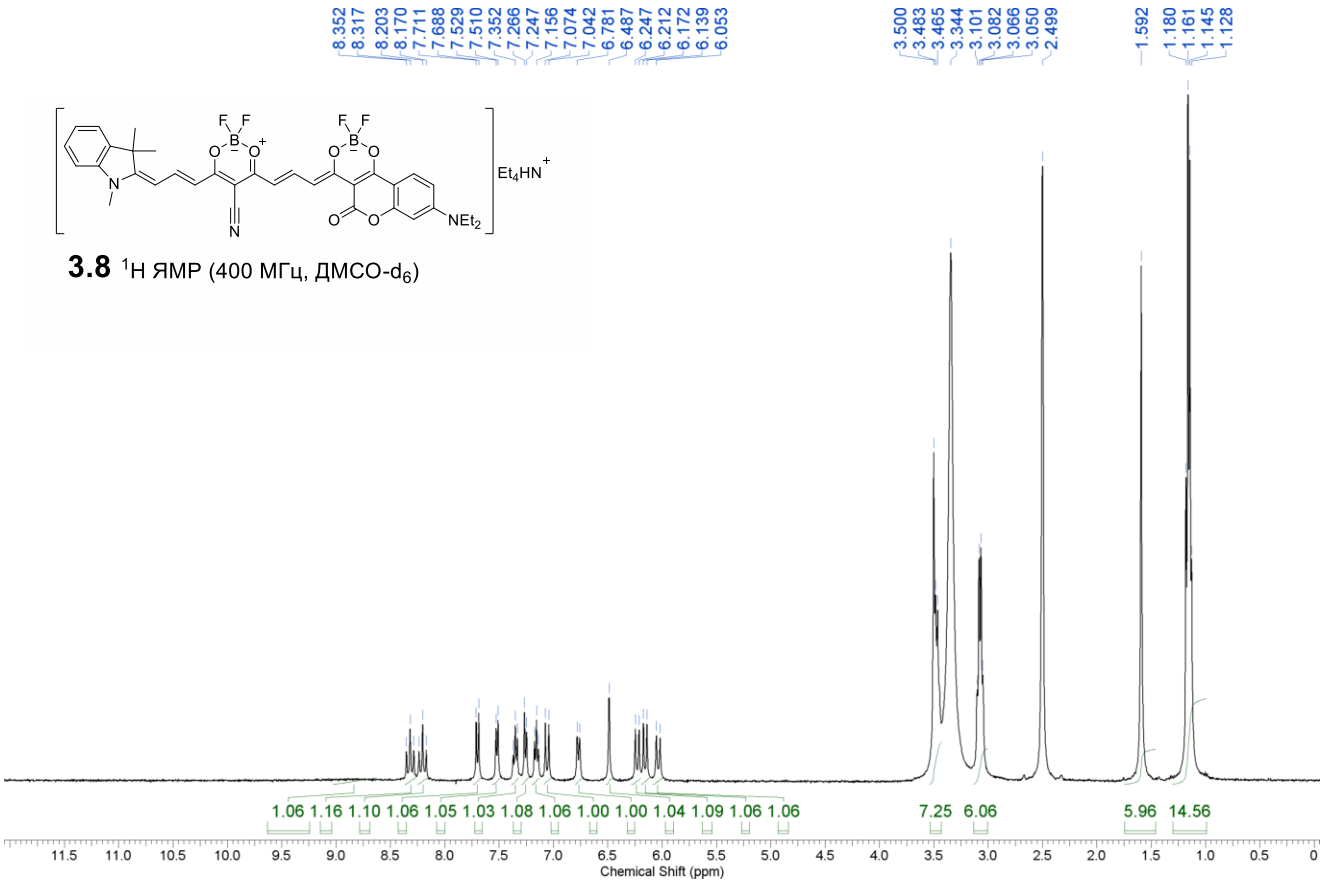
3.6 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

3.6a ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d$_6$)

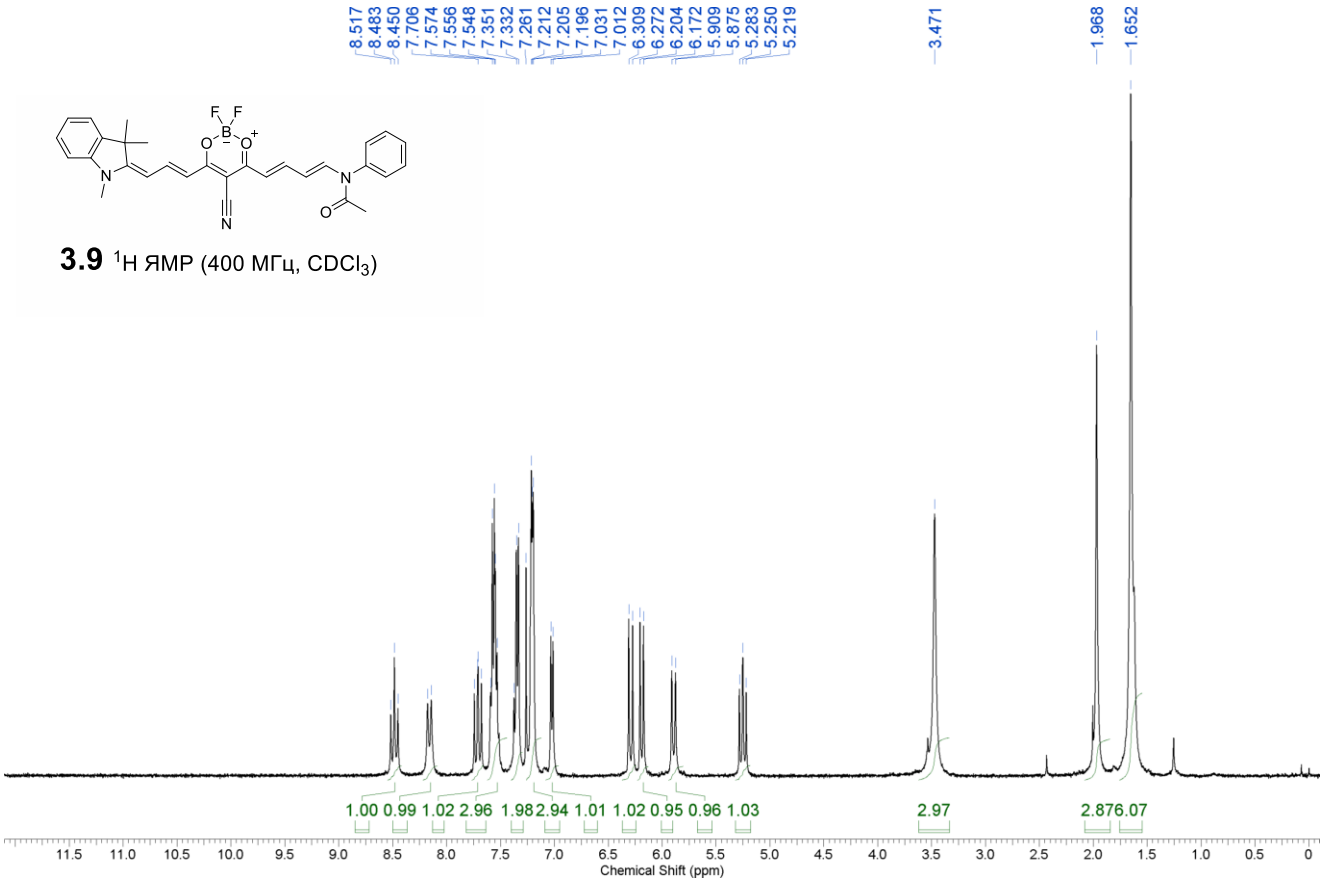


3.7 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d$_6$)

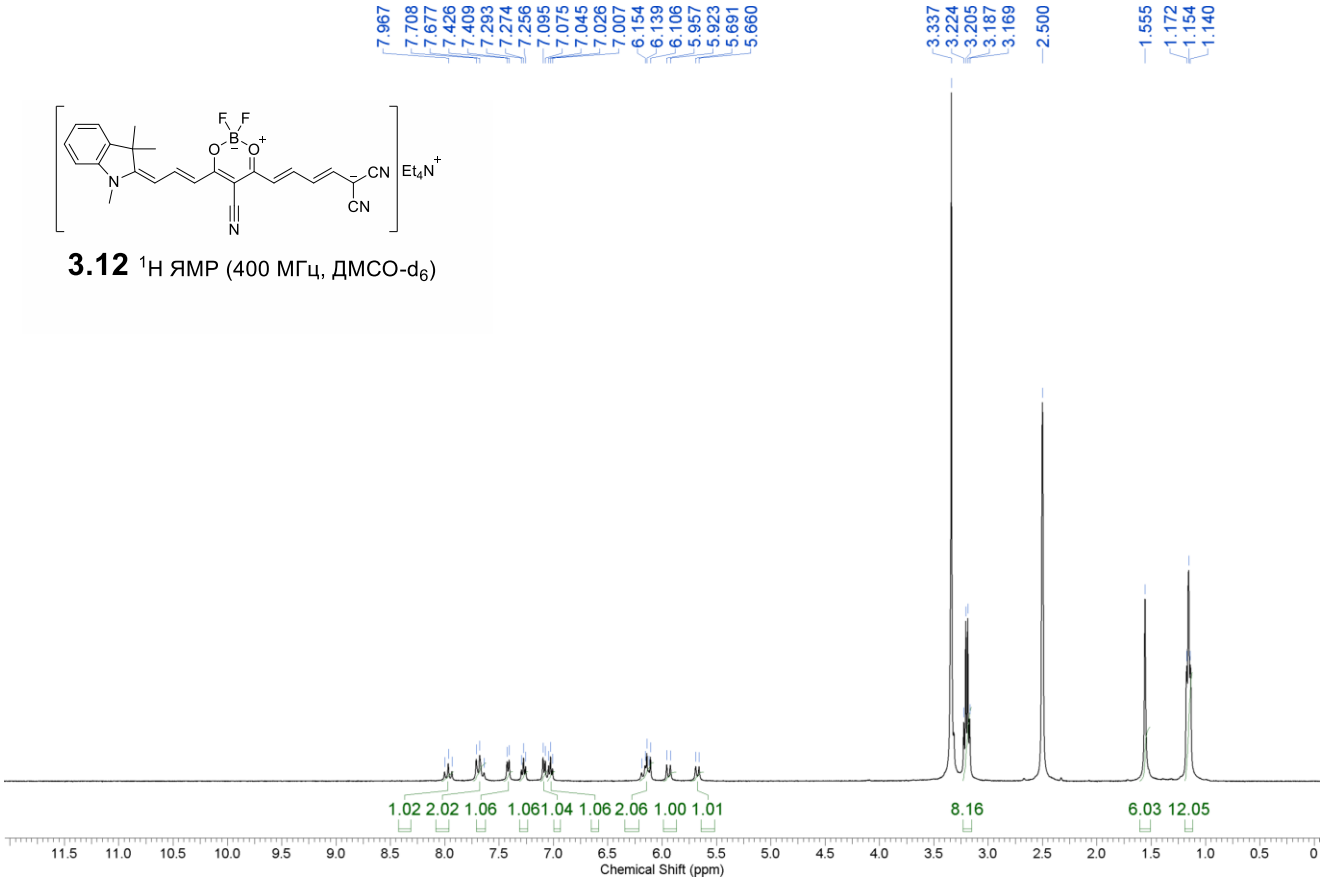




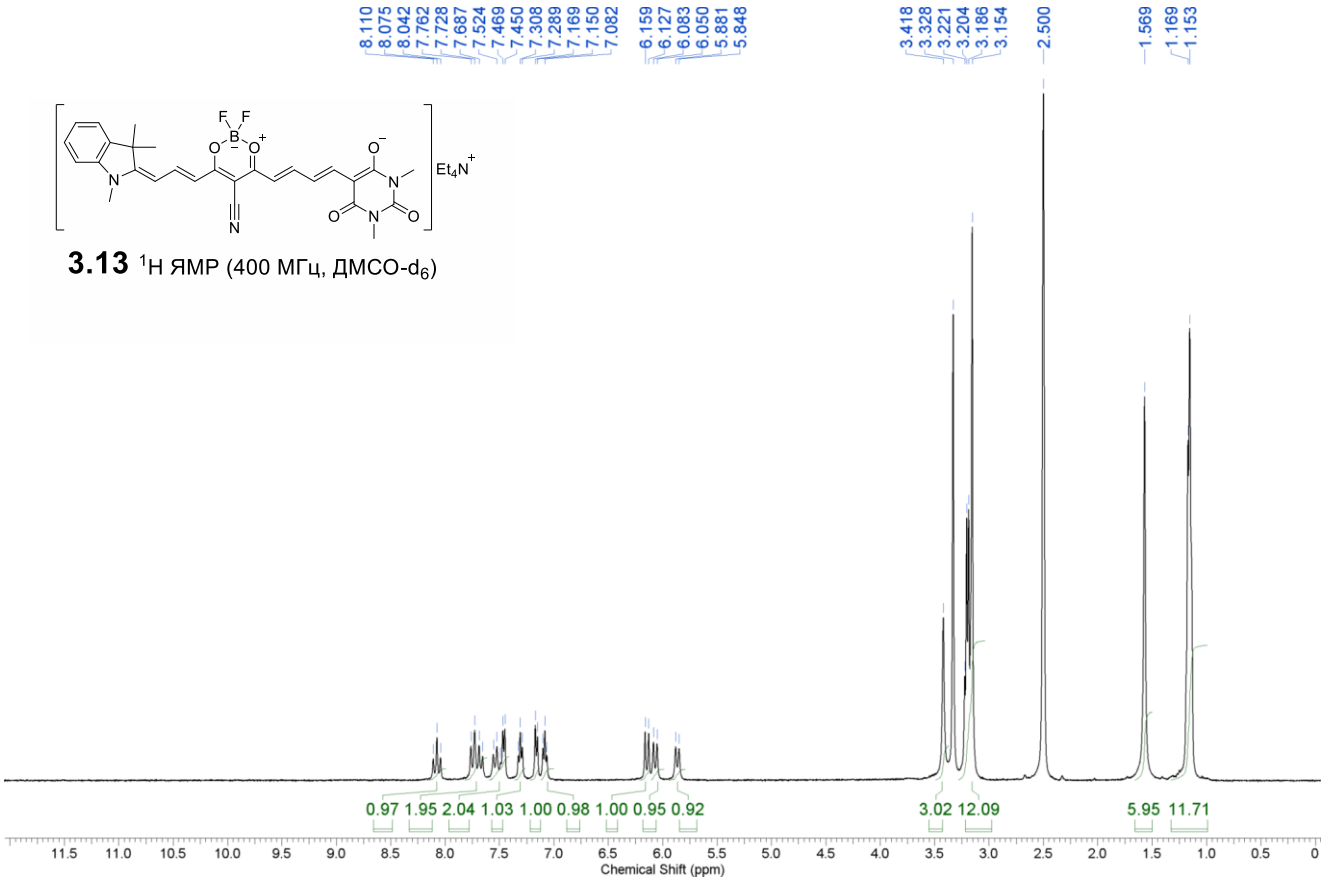
3.8 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



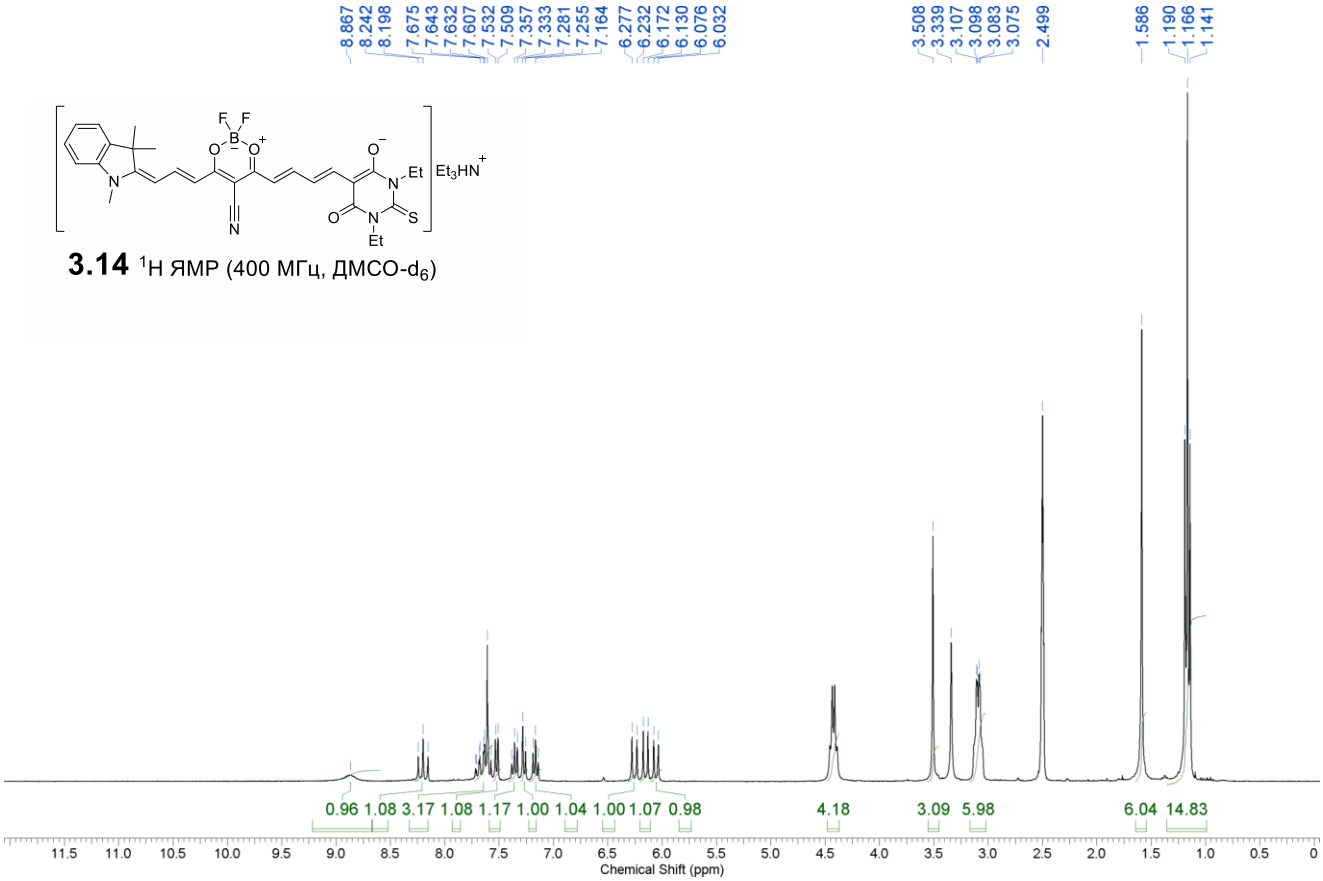
3.9 ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$)



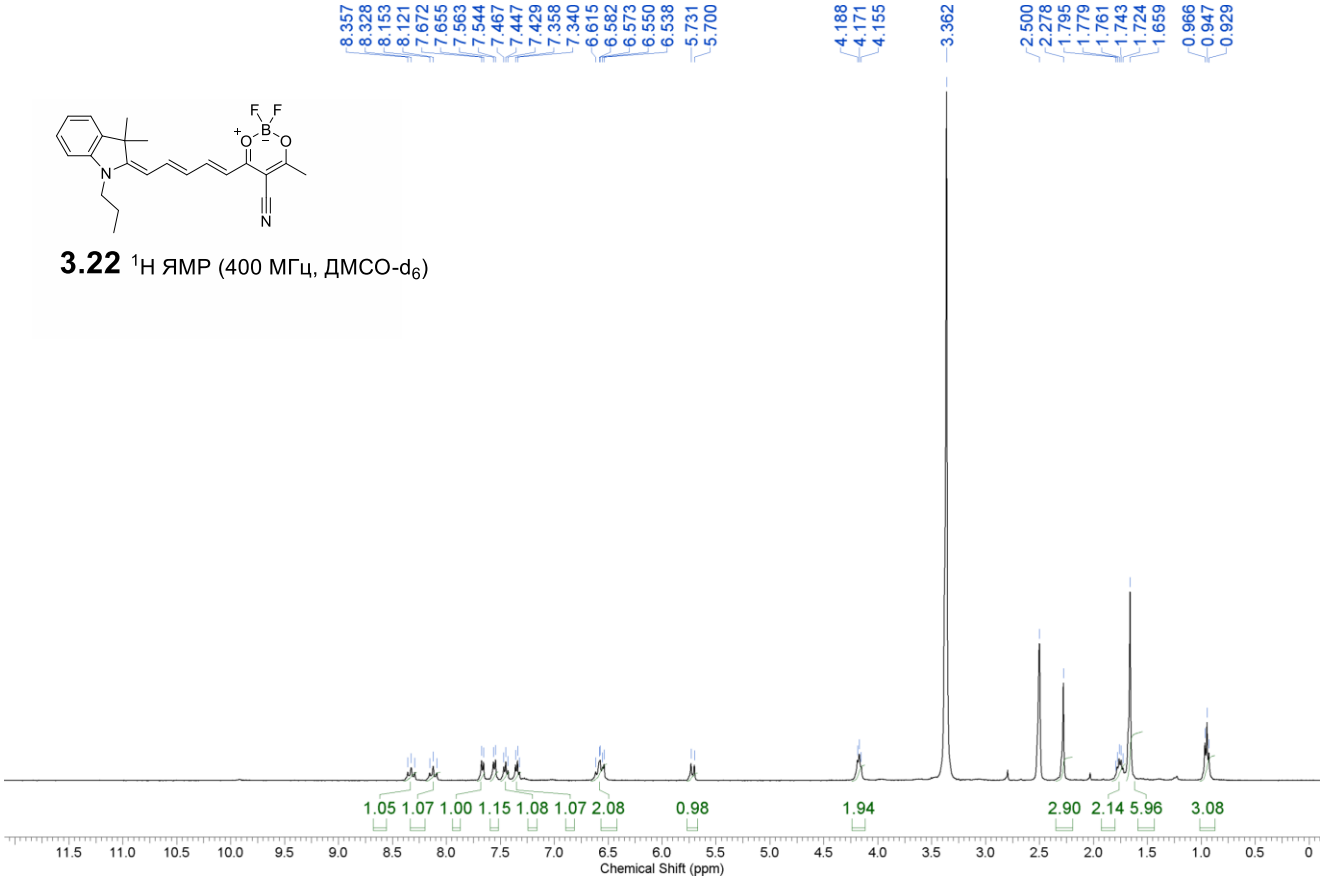
3.12 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



3.13 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

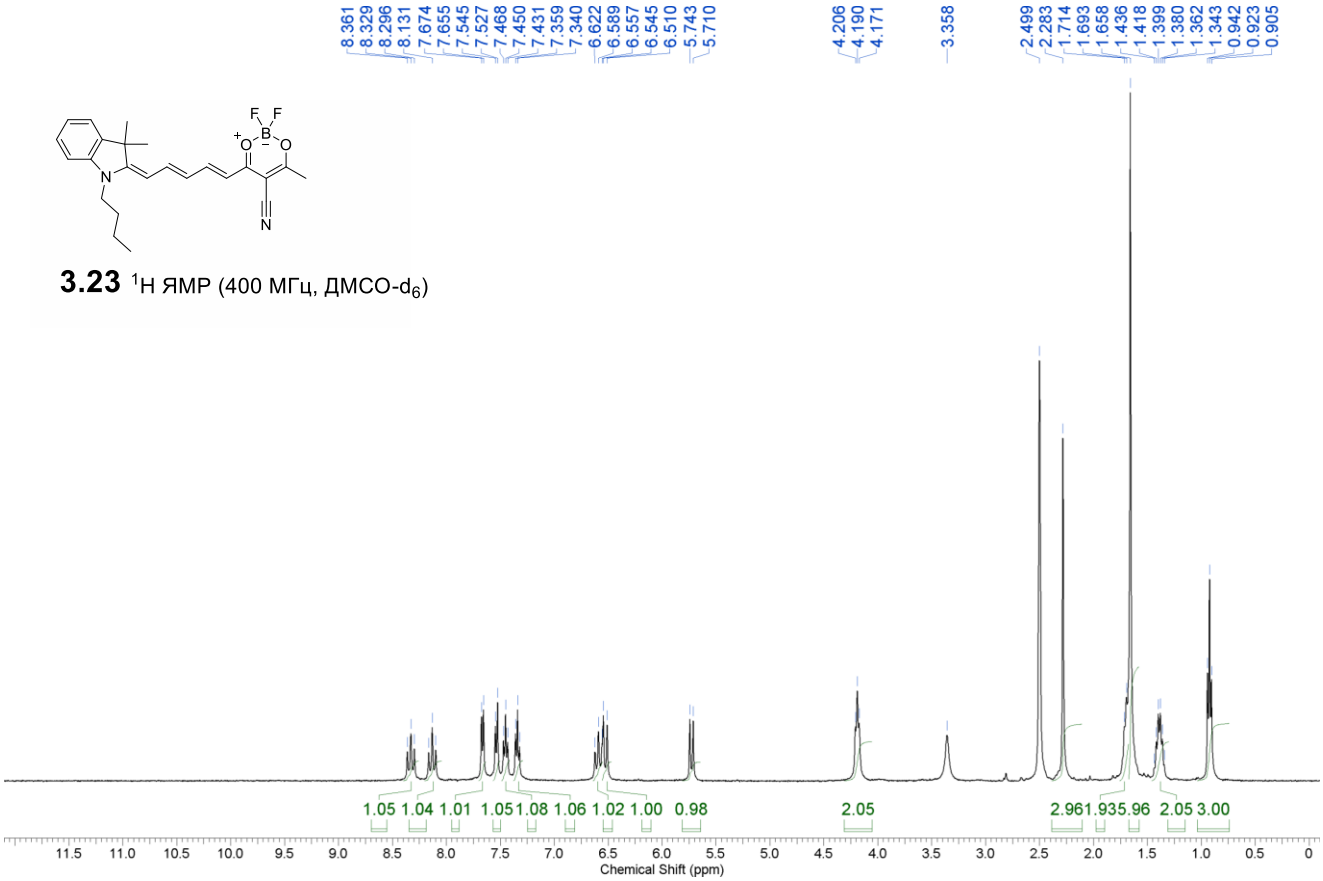


3.14 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

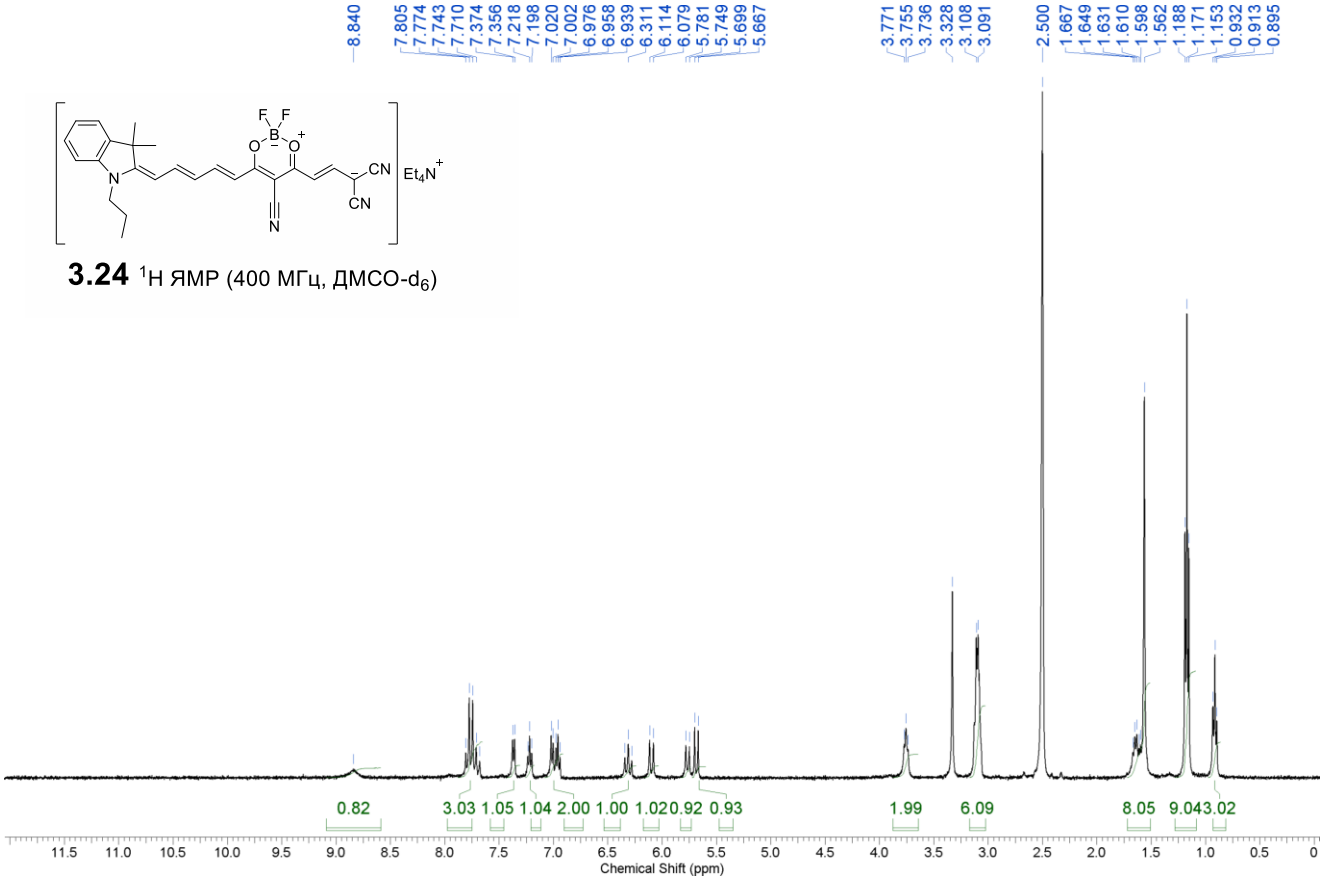


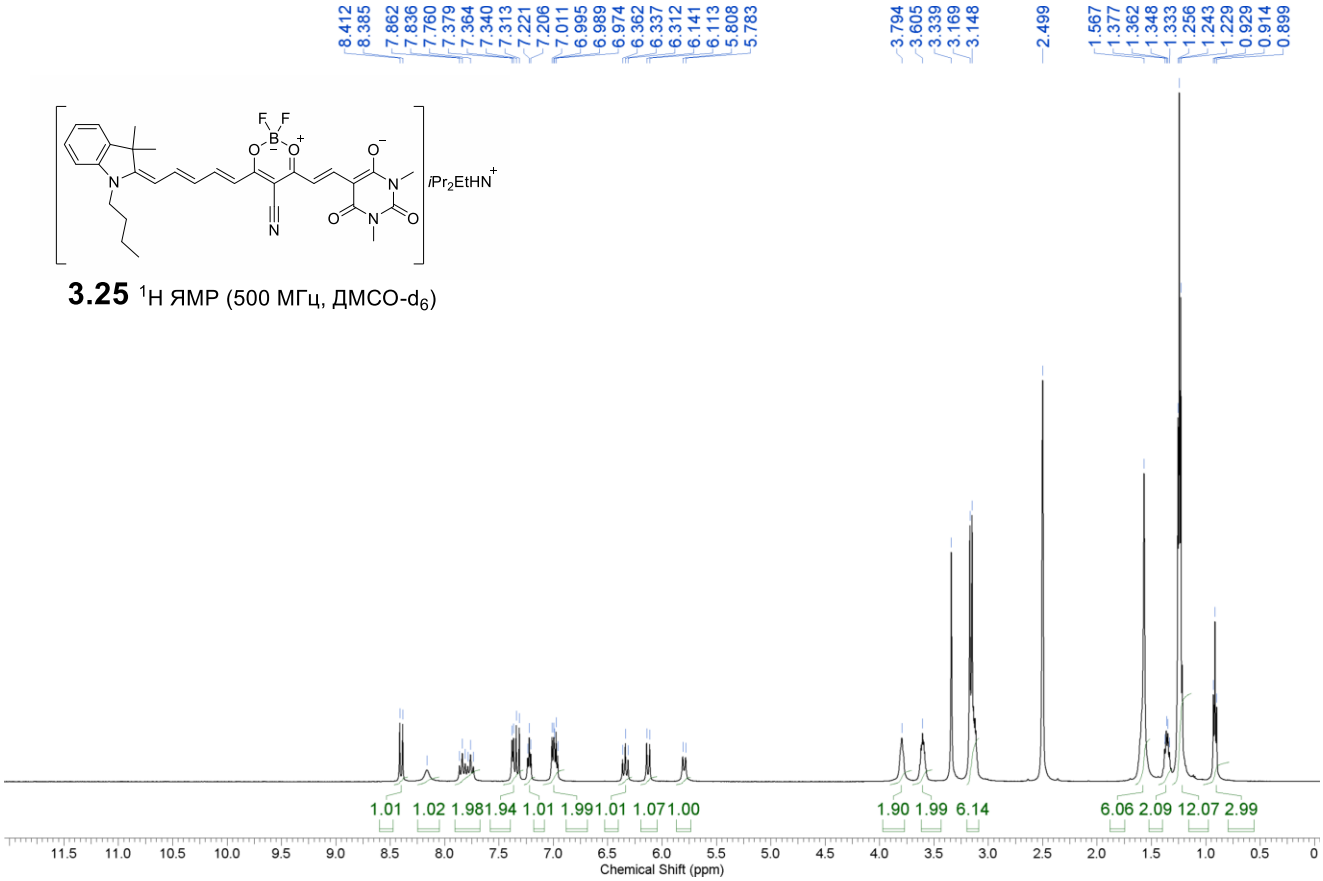
3.22 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

3.23 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

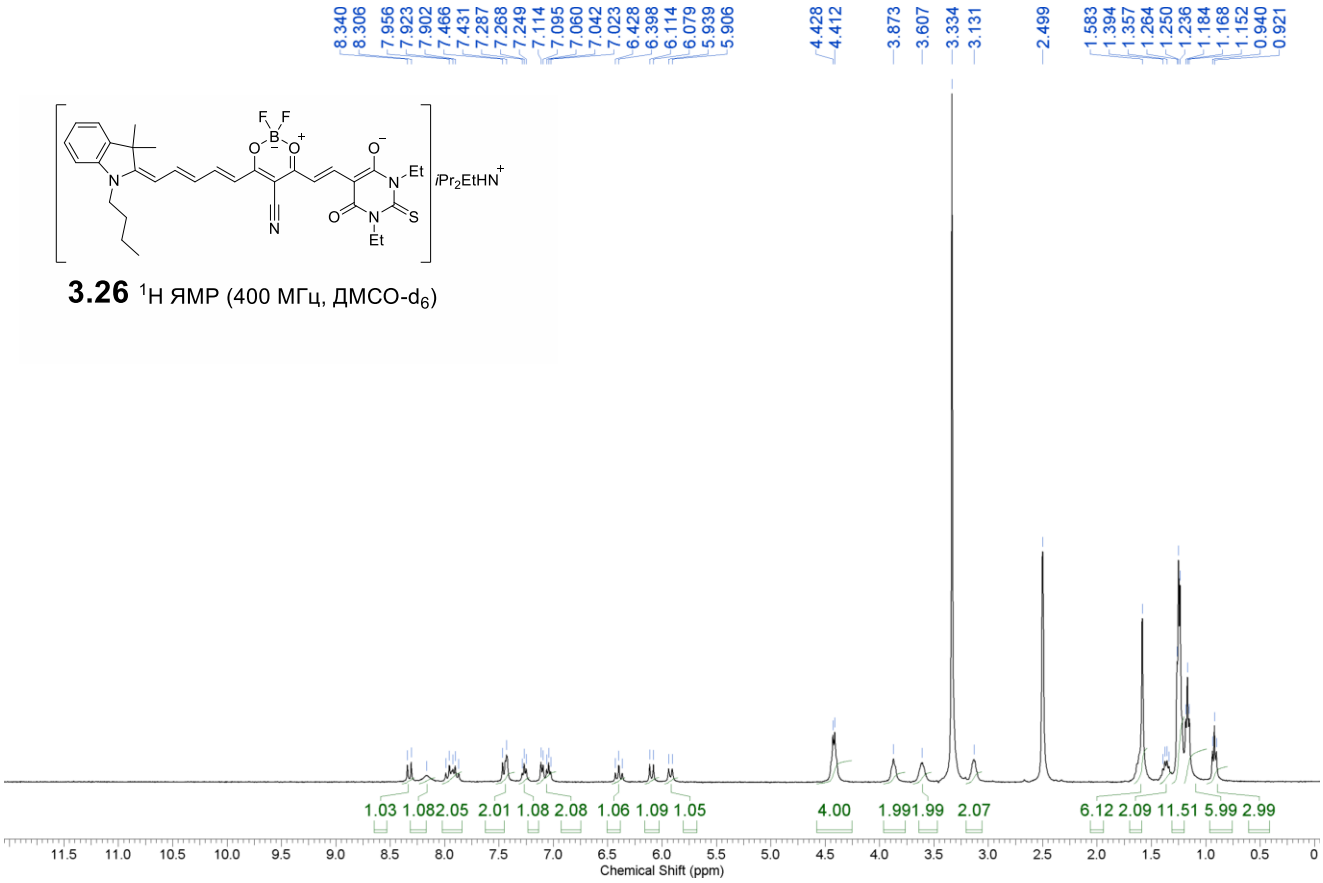


3.24 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

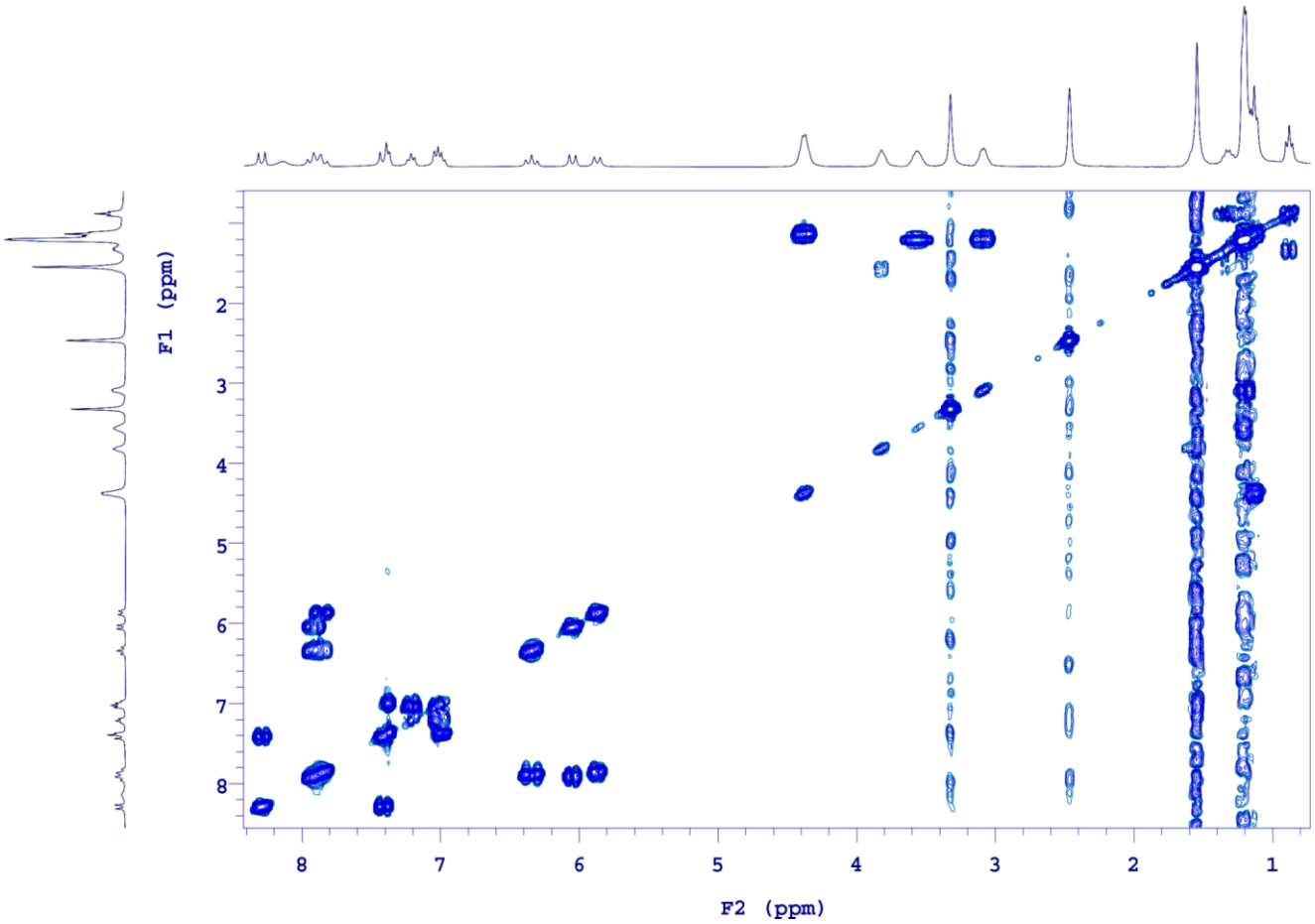


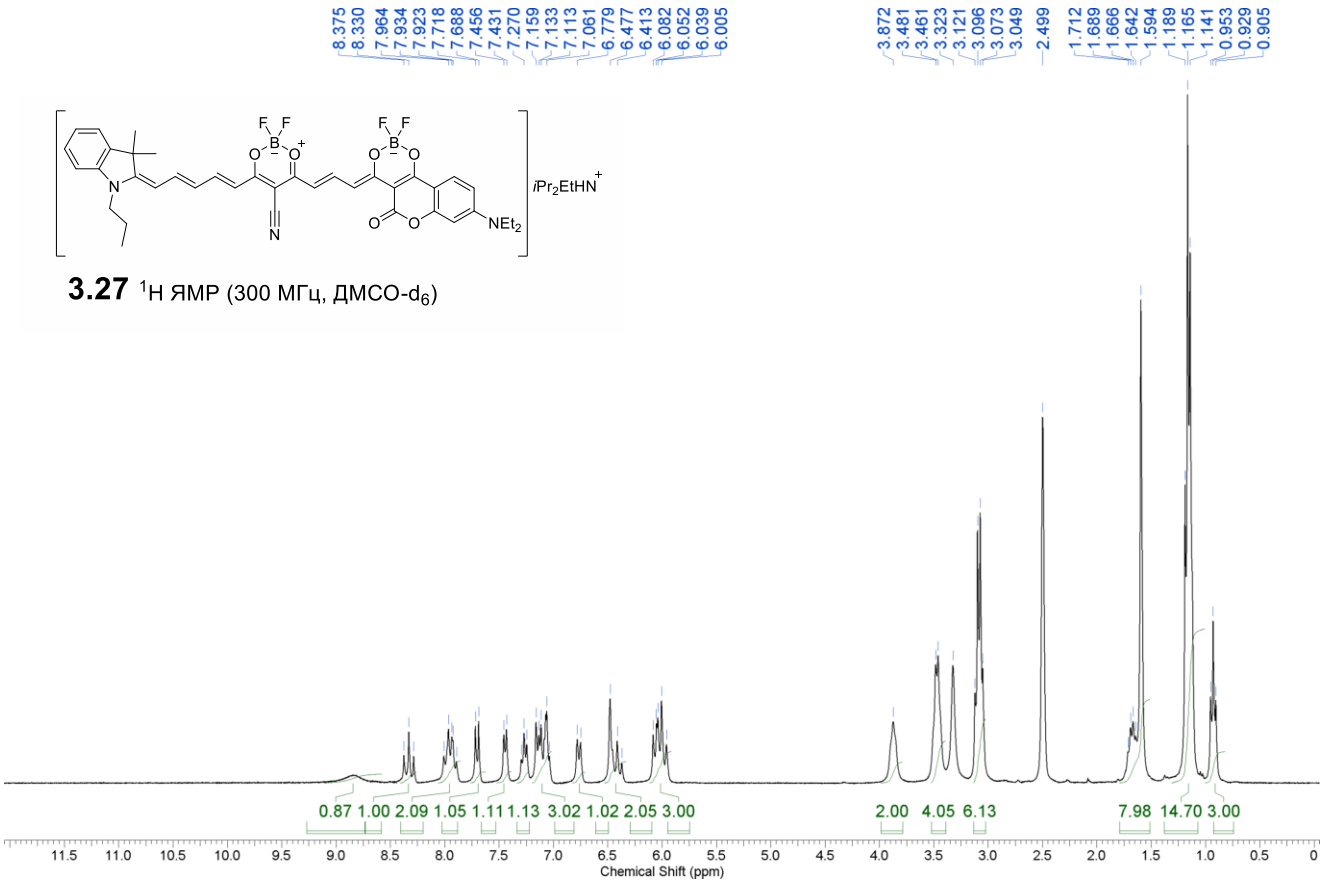


3.25 ^{1}H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d_6)

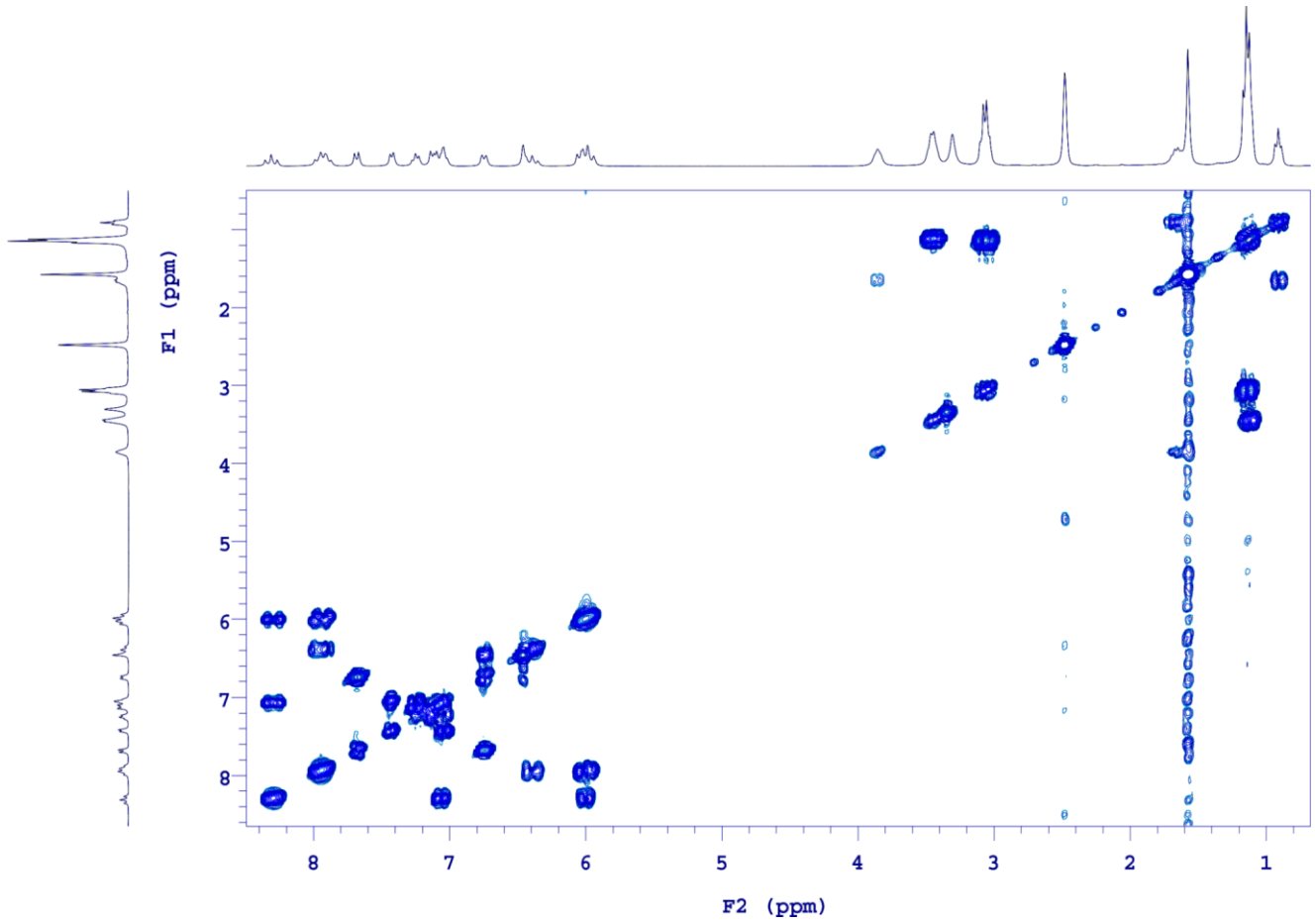


3.26 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



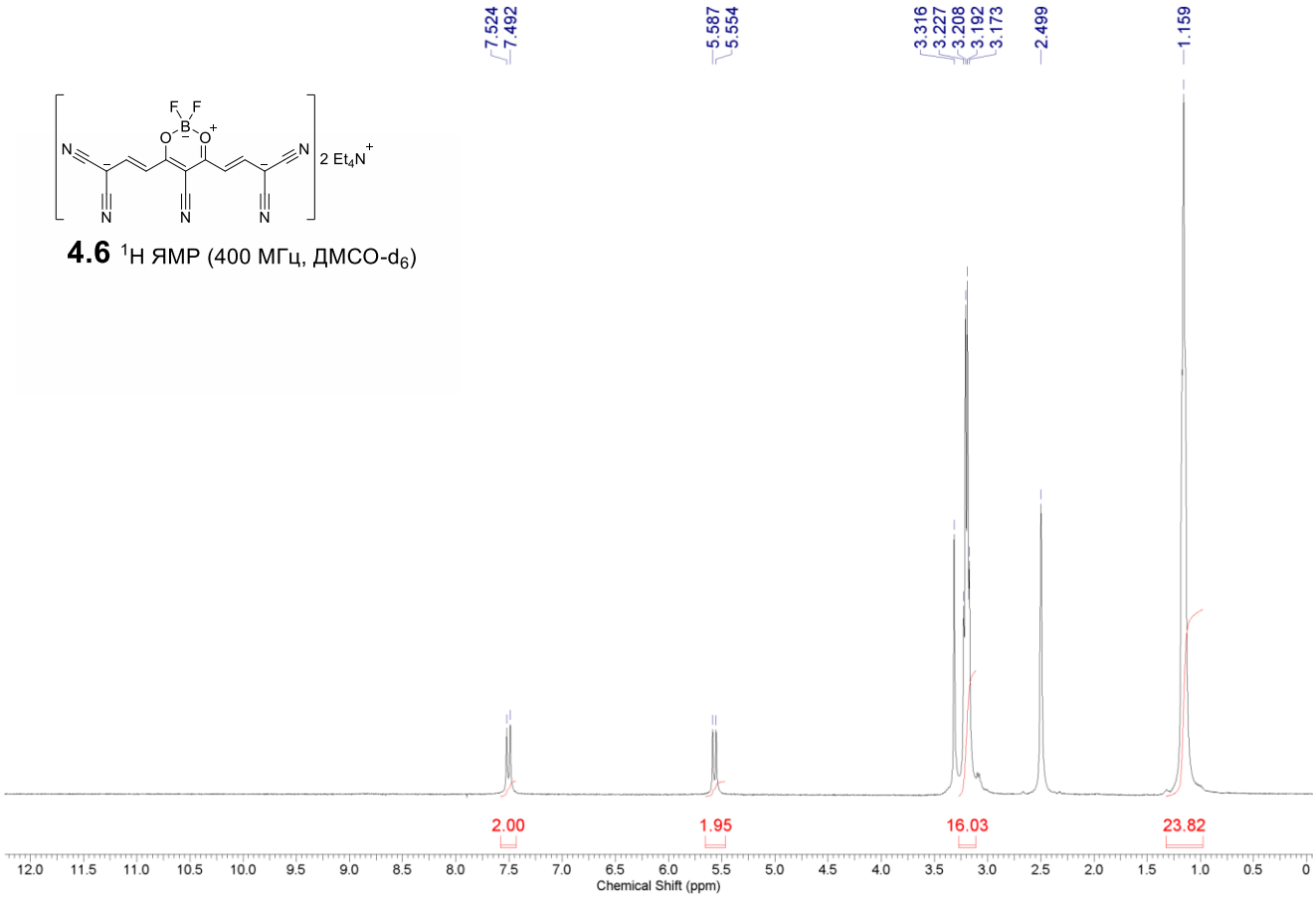


3.27 ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6)

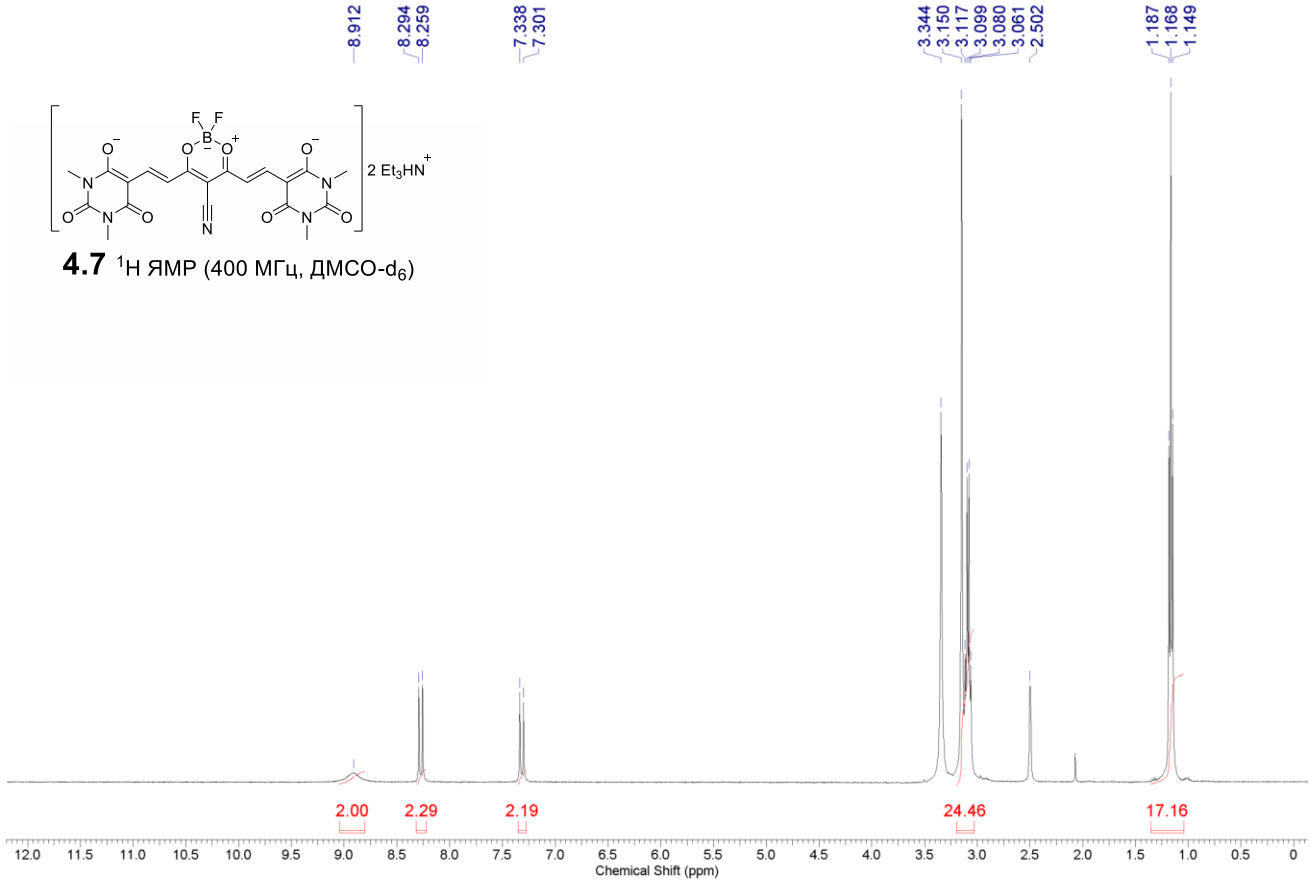

F1 (ppm)
2
3
4
5
6
7
8
8
7
6
5
4
3
2
1
F2 (ppm)

ЯМР спектри до розділу 4

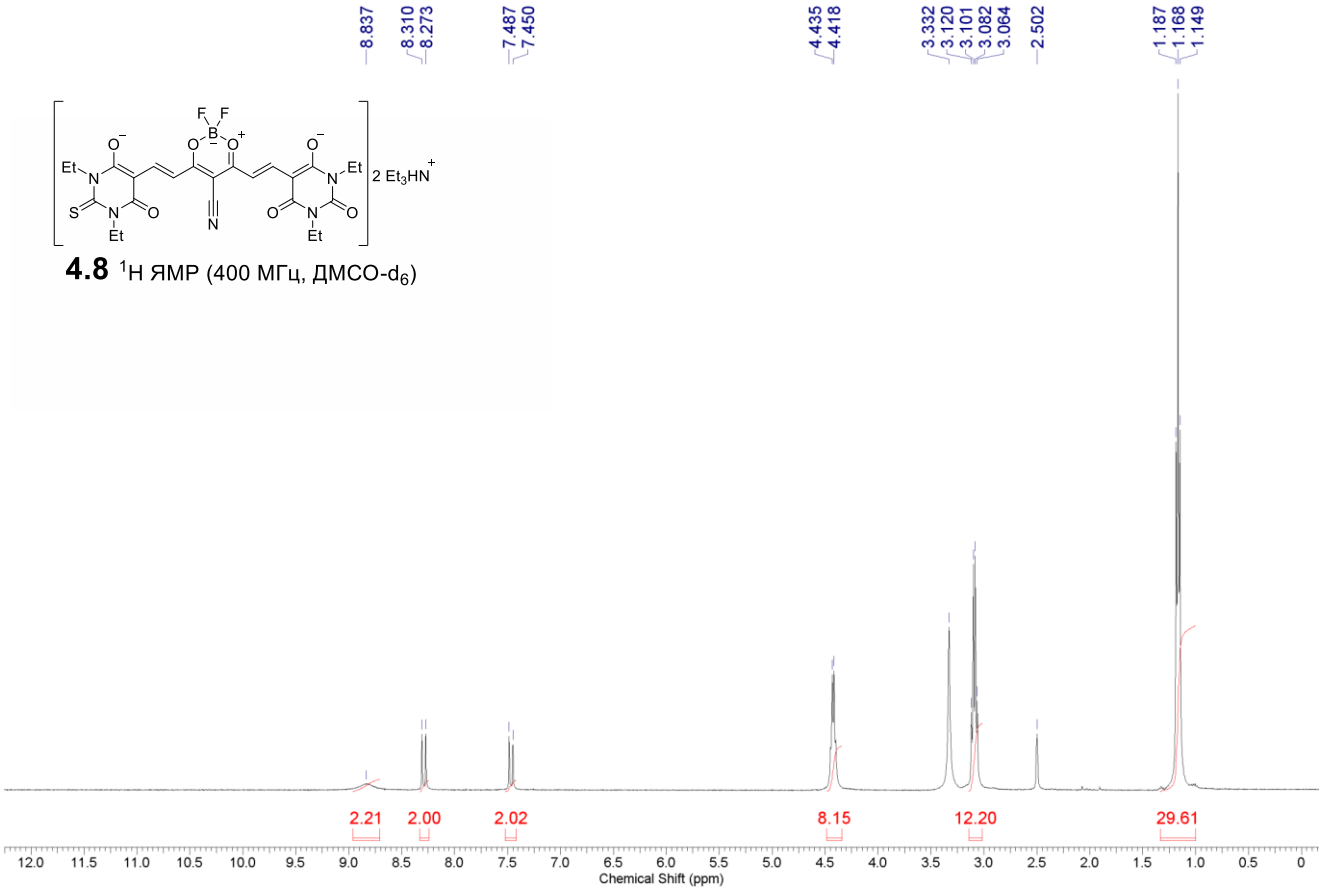
4.6 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



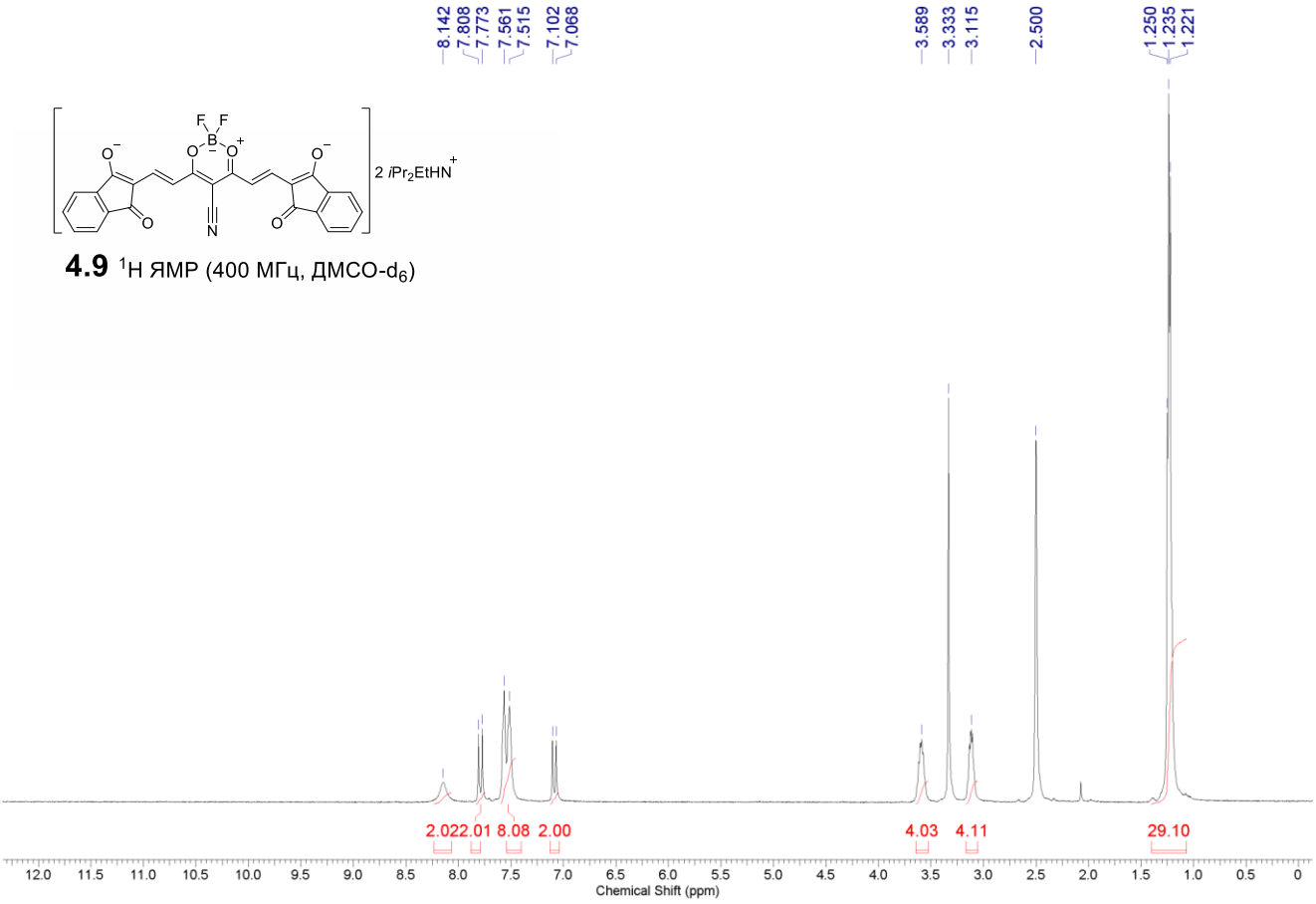
4.7 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



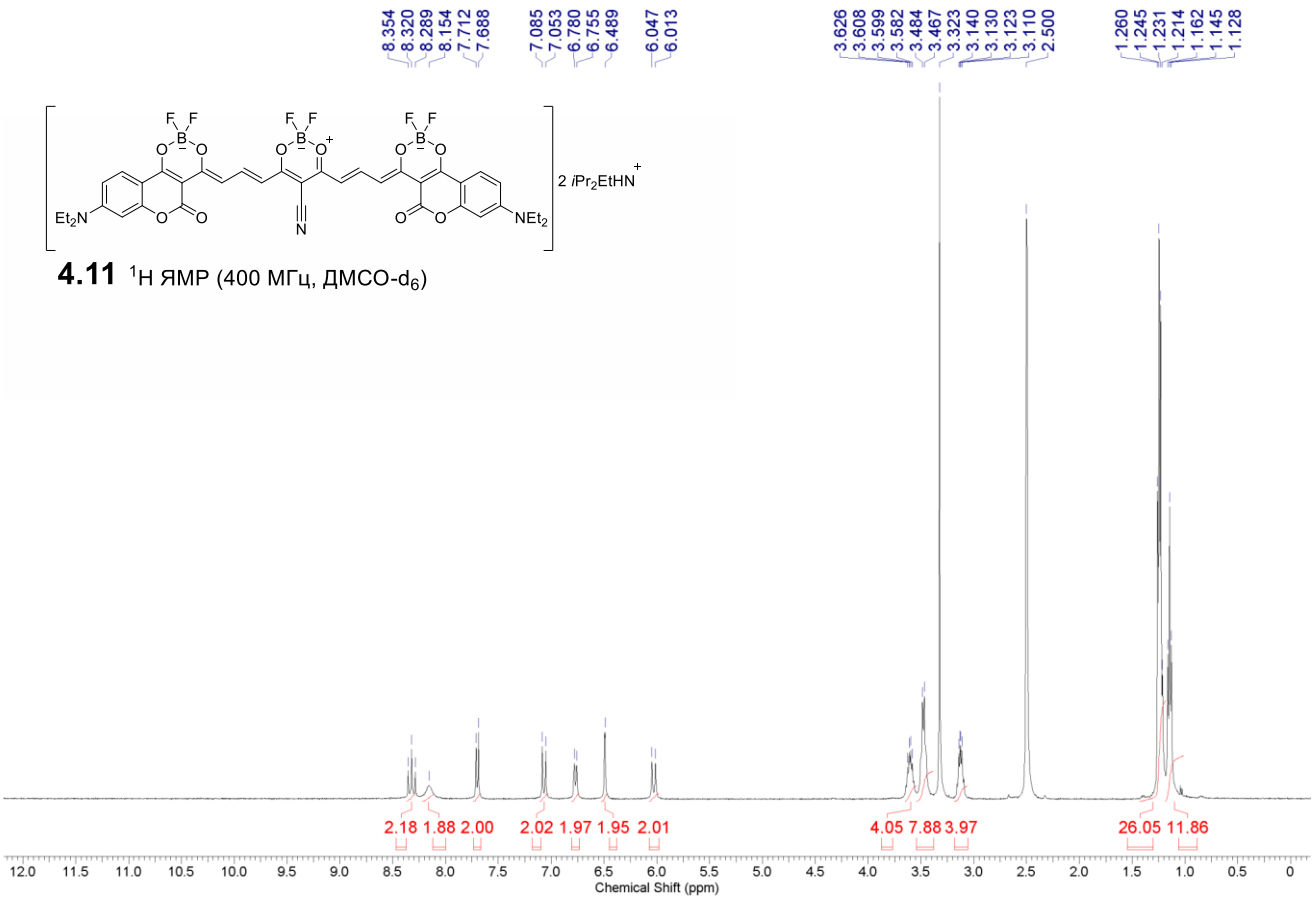
4.8 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



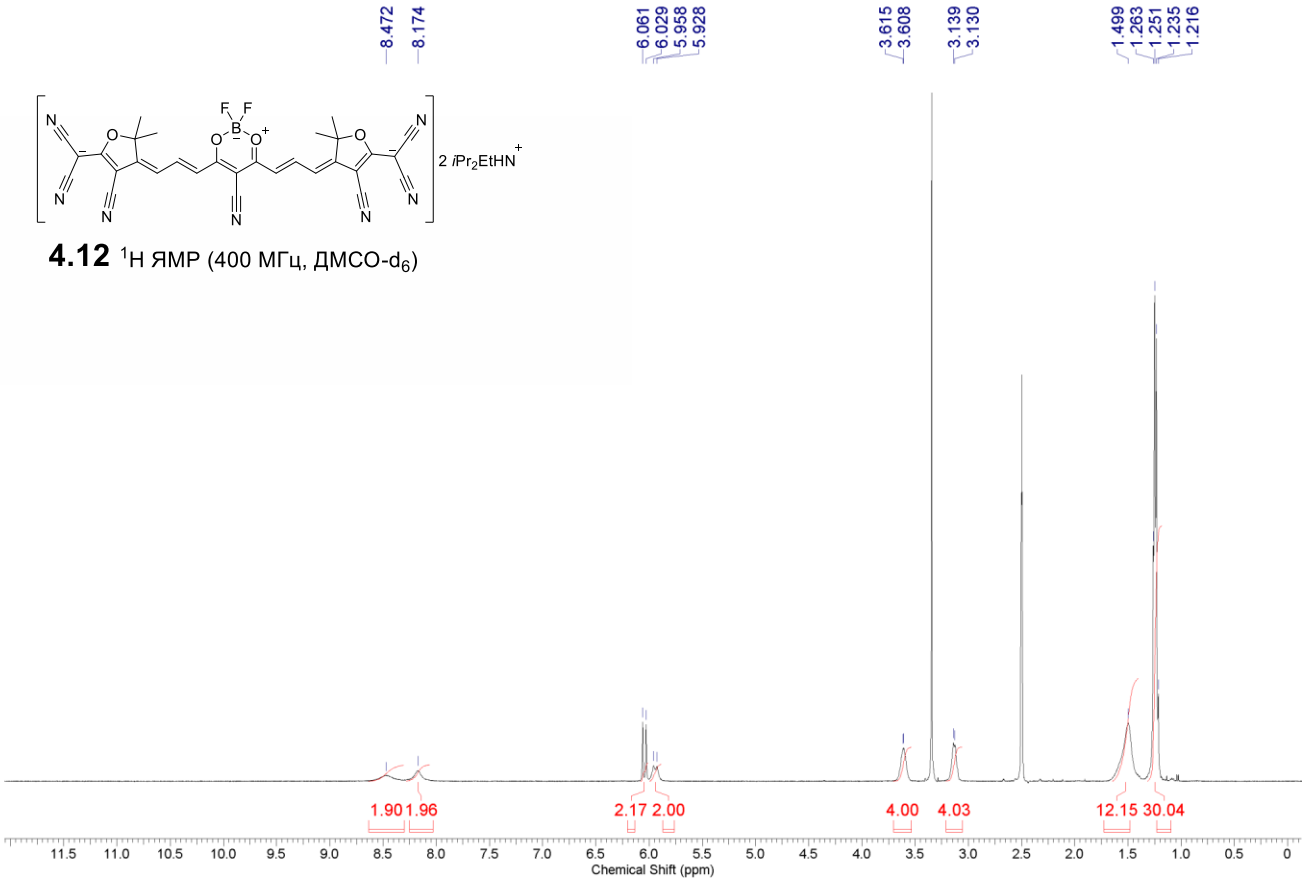
4.9 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



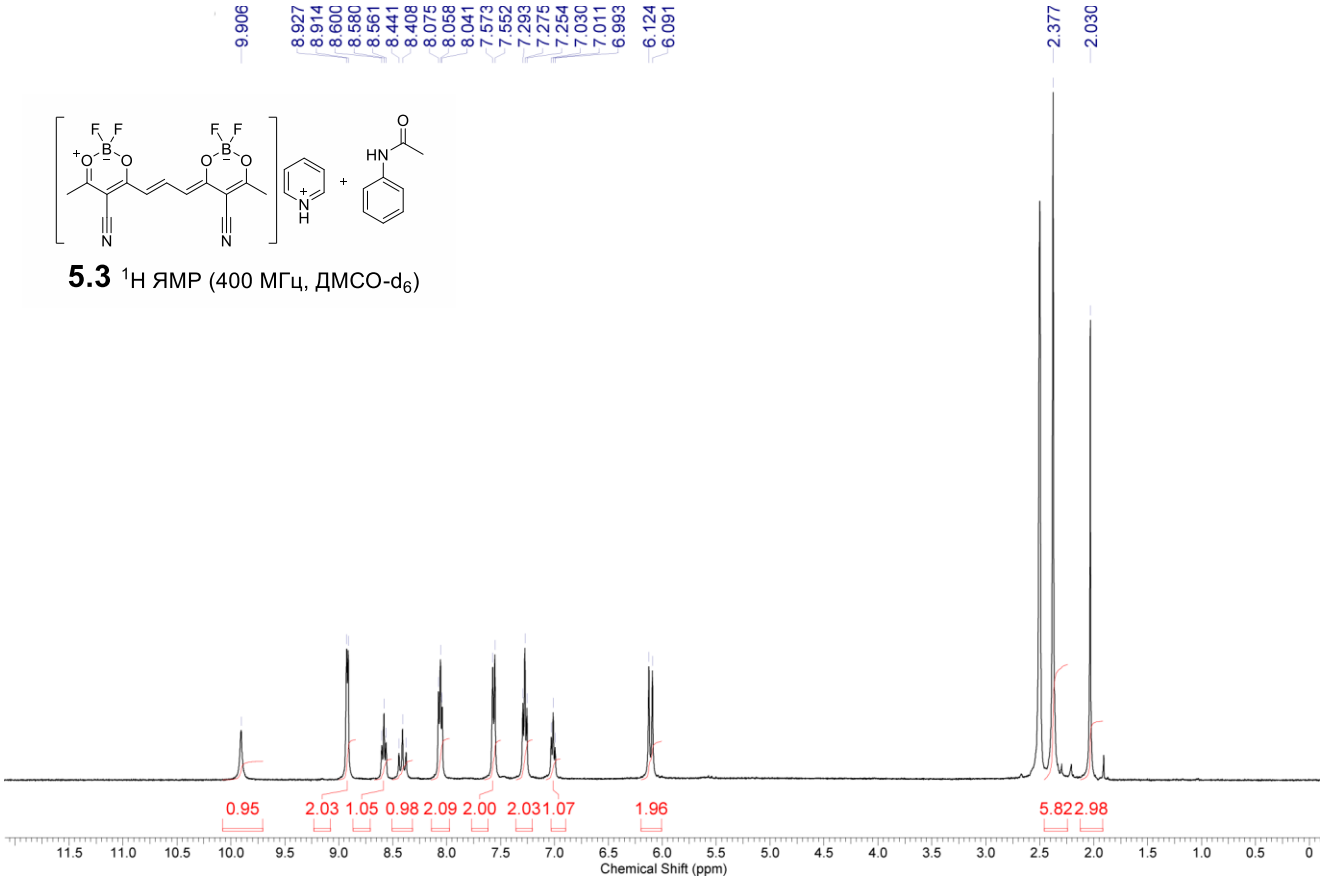
4.11 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



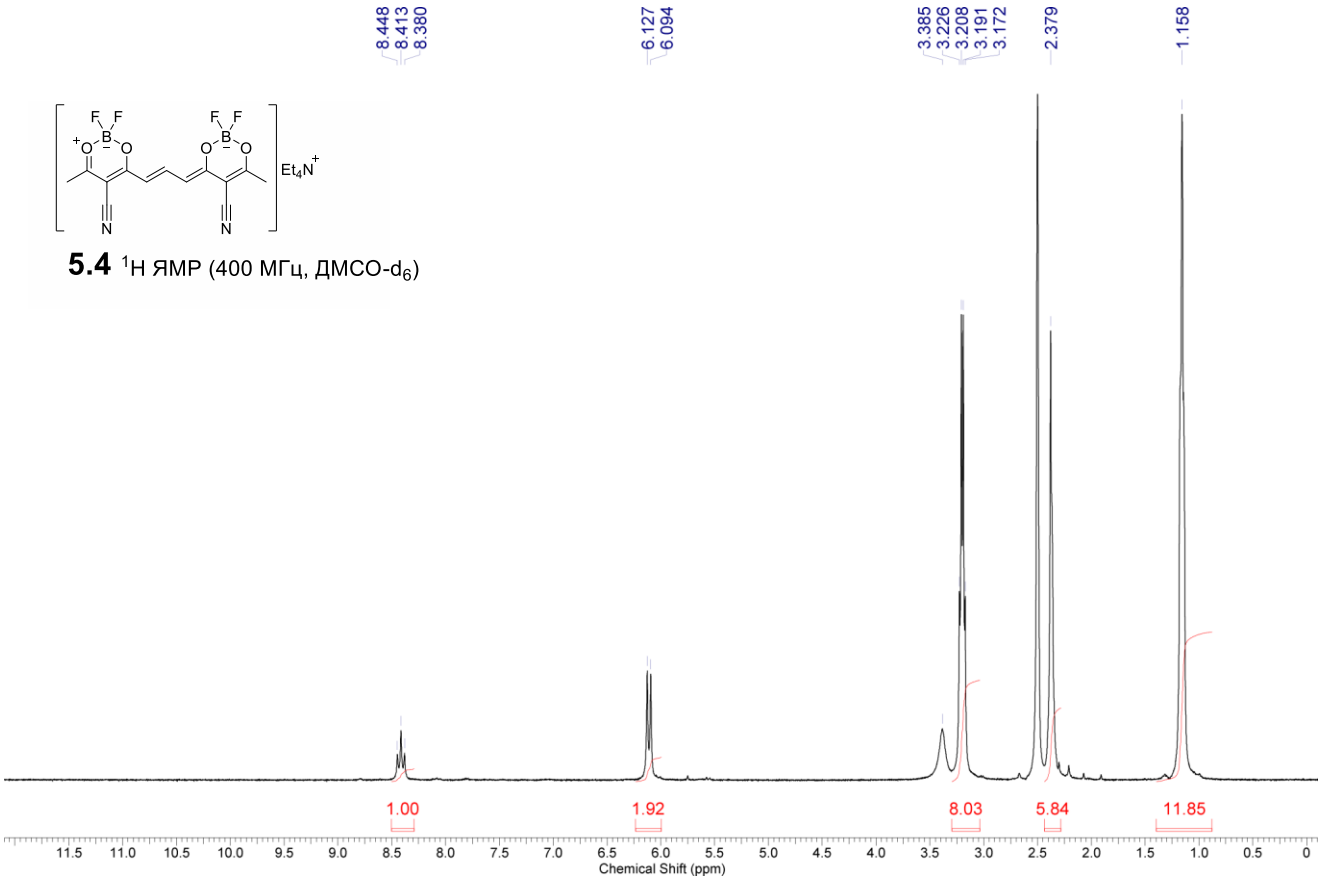
4.12 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



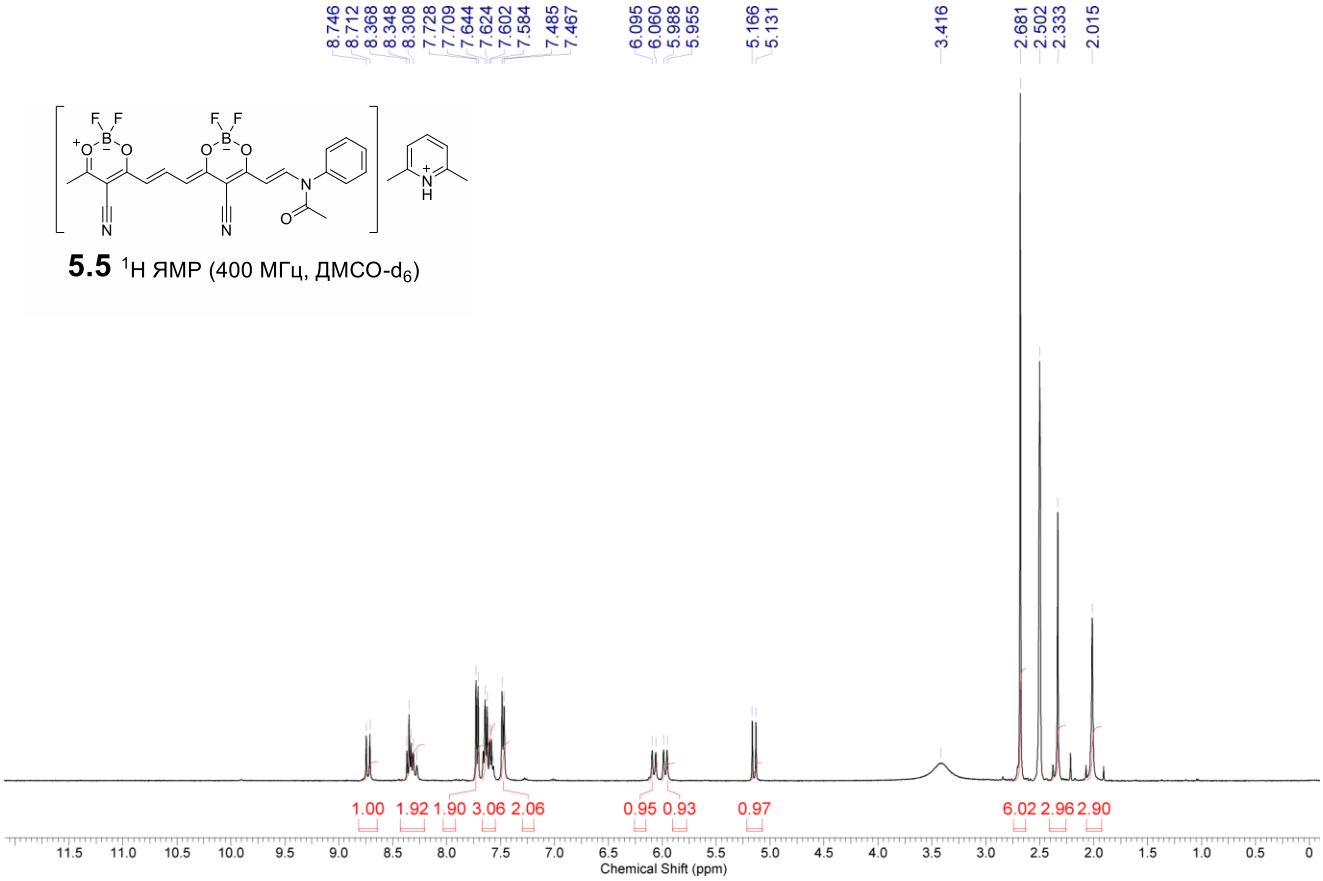
ЯМР спектри до розділу 5



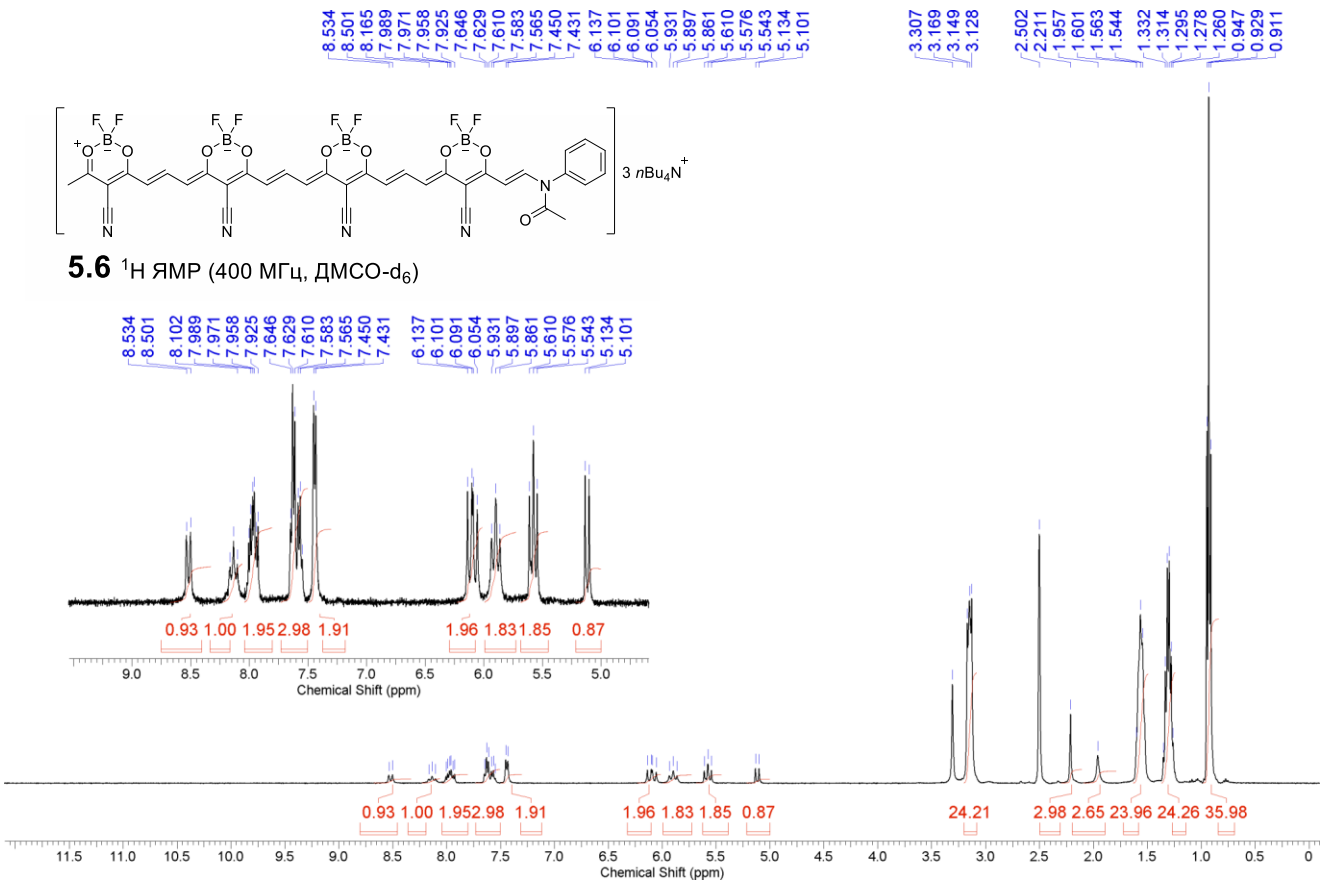
5.3 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



5.4 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

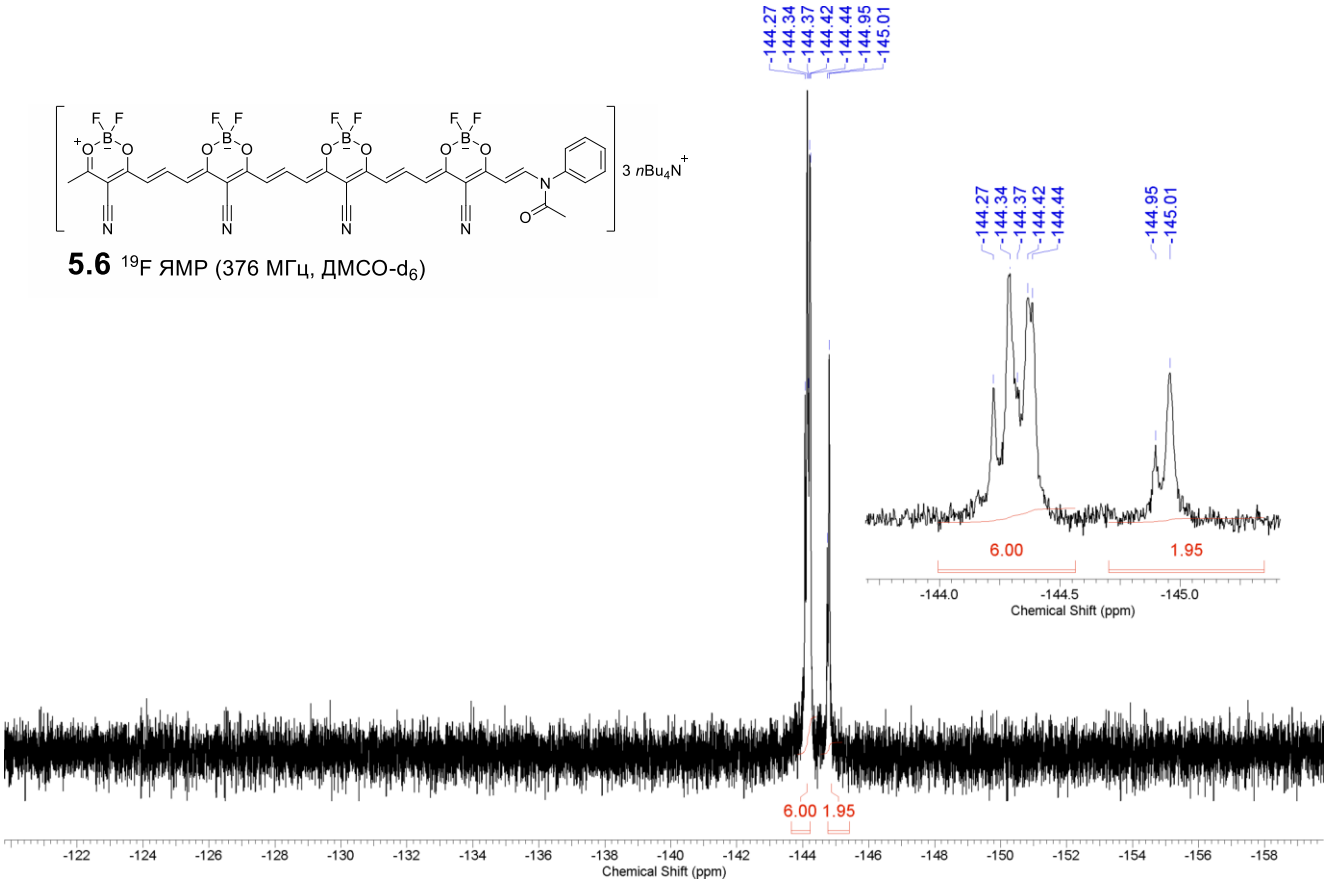


5.5 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

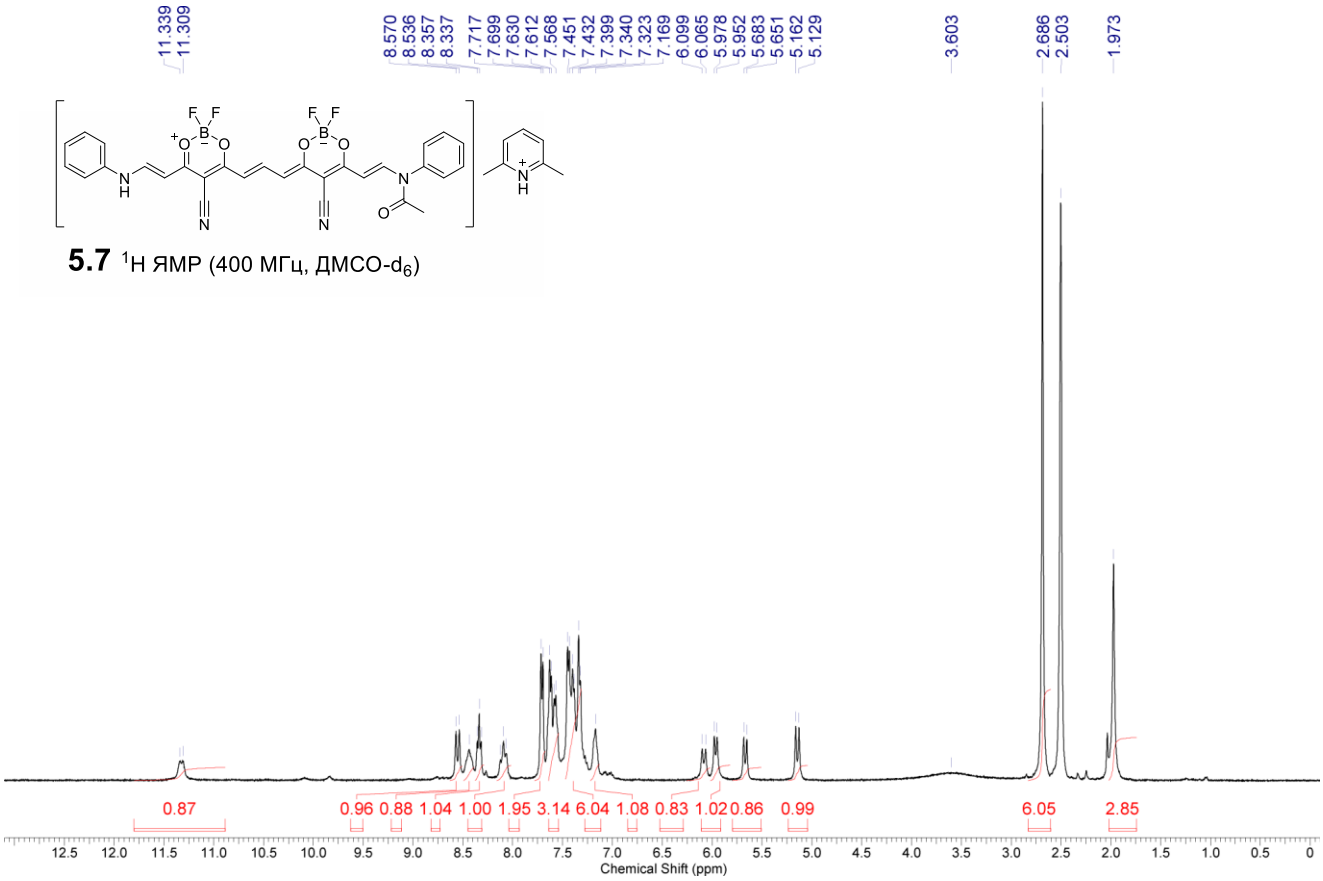


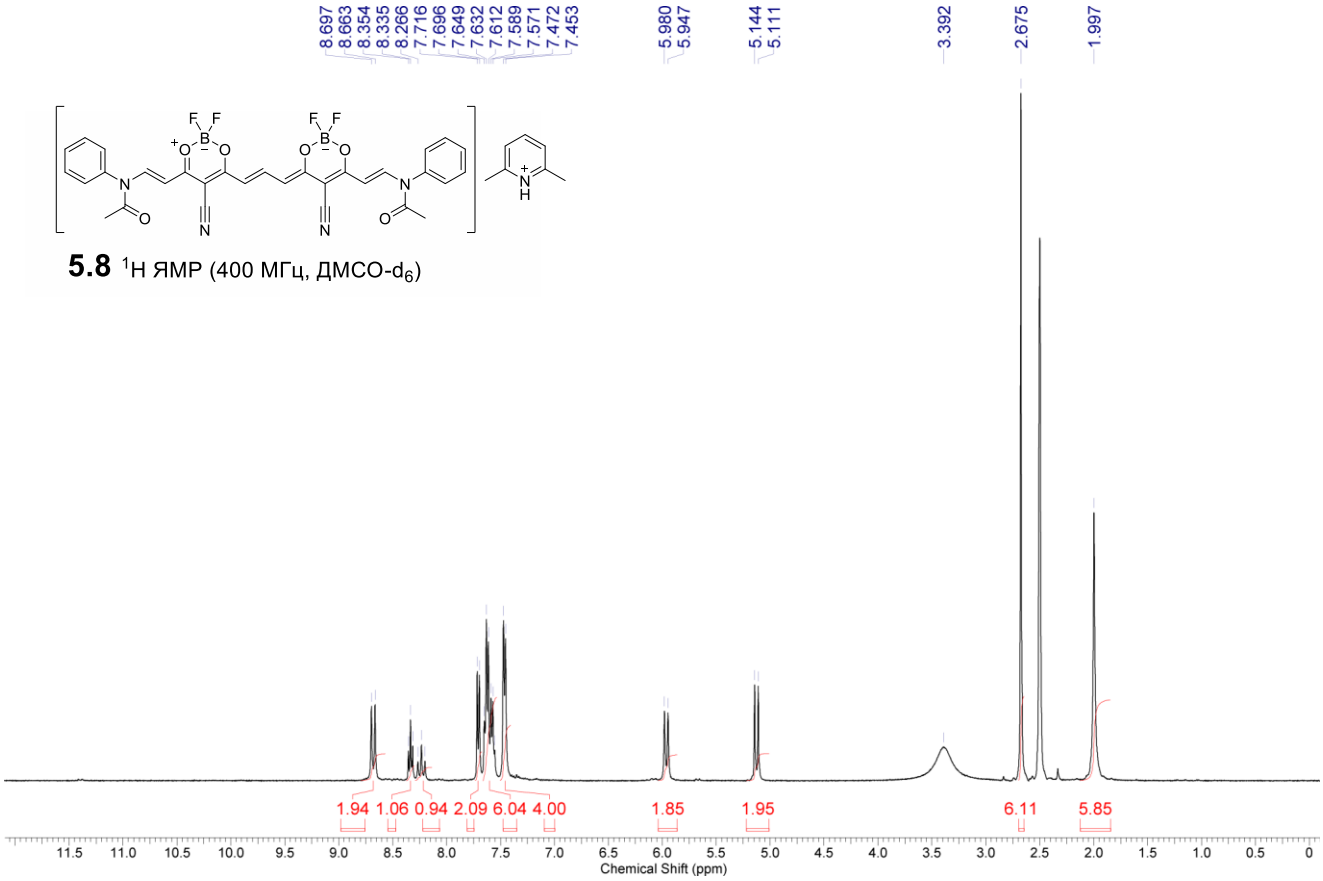
5.6 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

5.6 ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6)

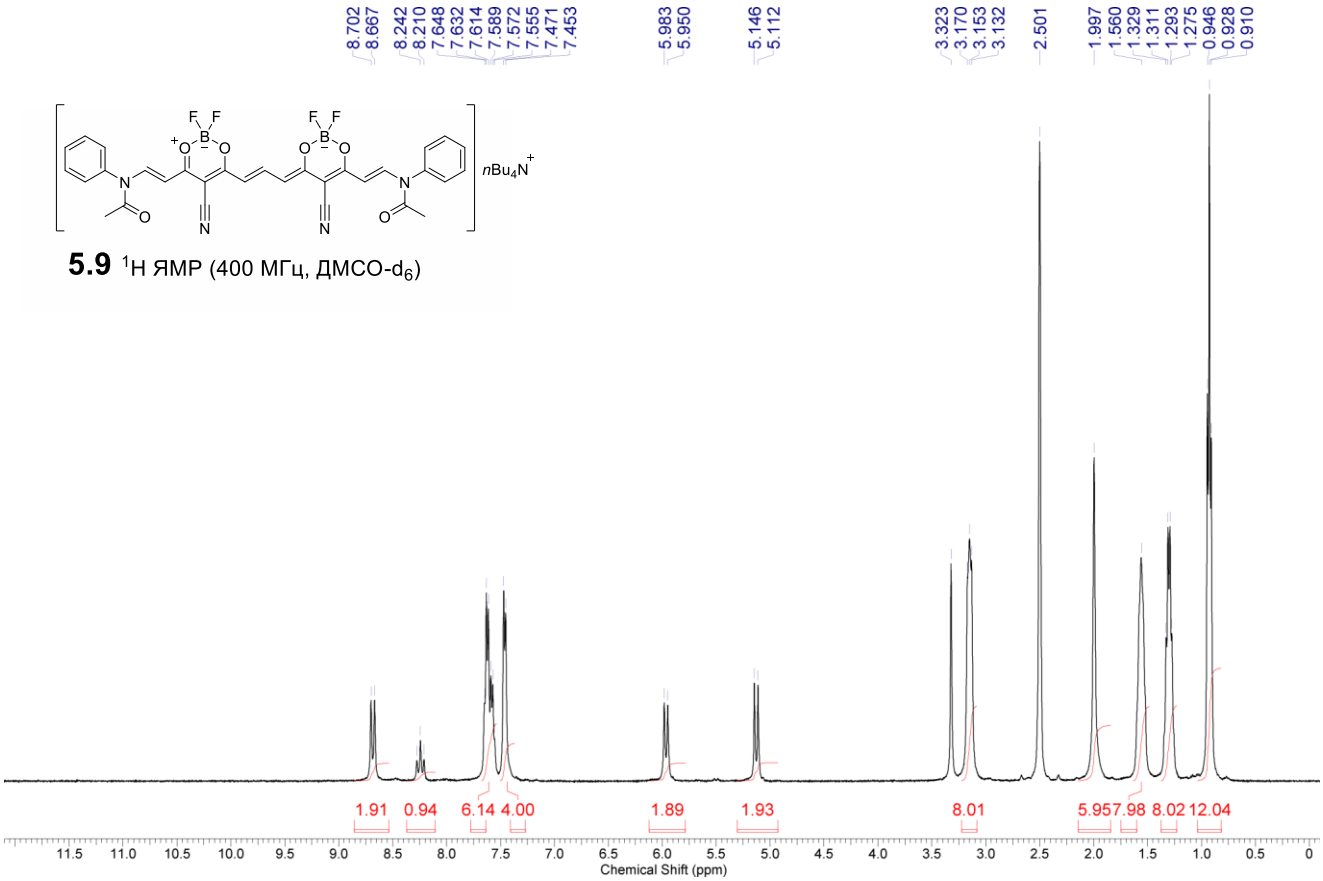


5.7 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



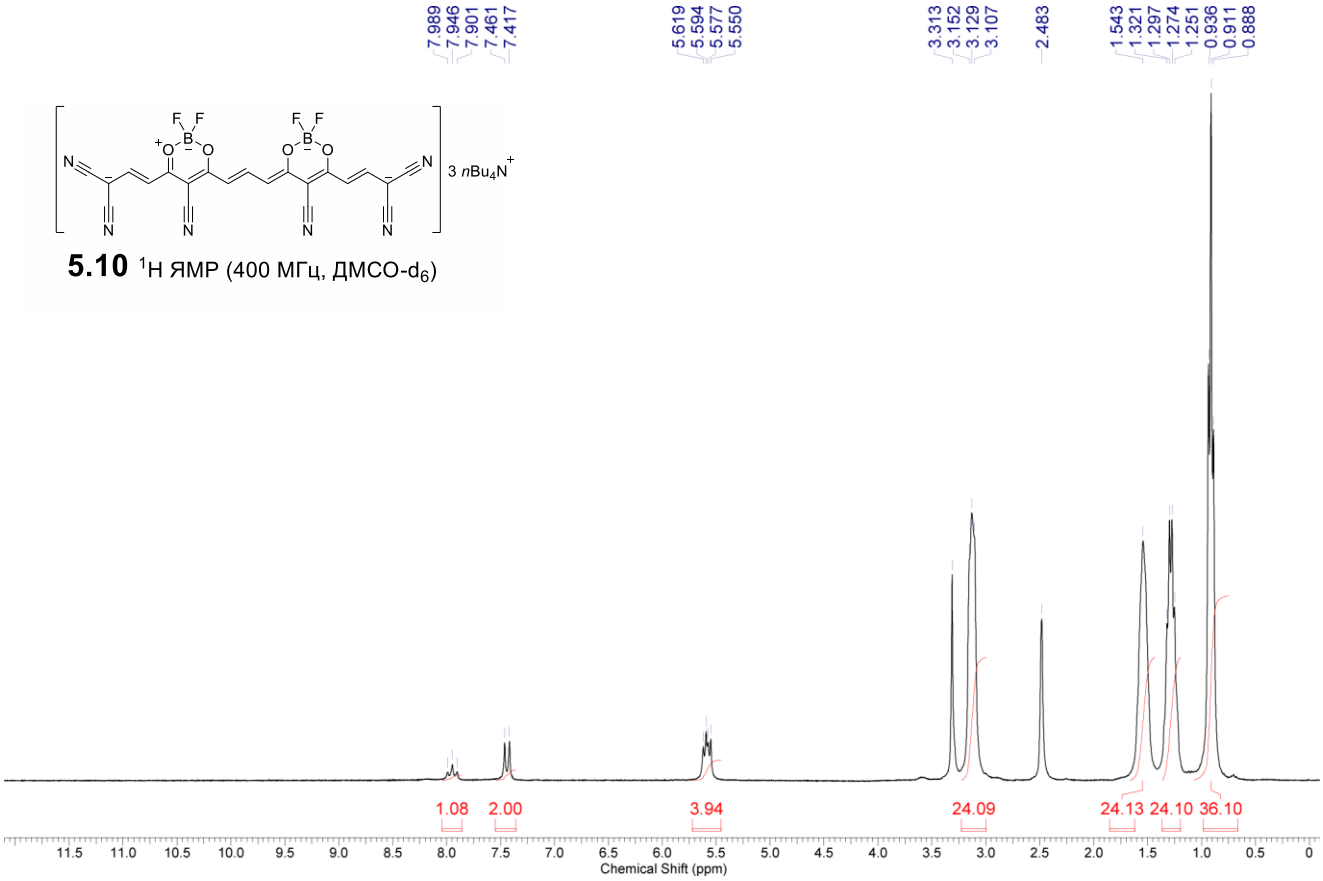


5.8 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

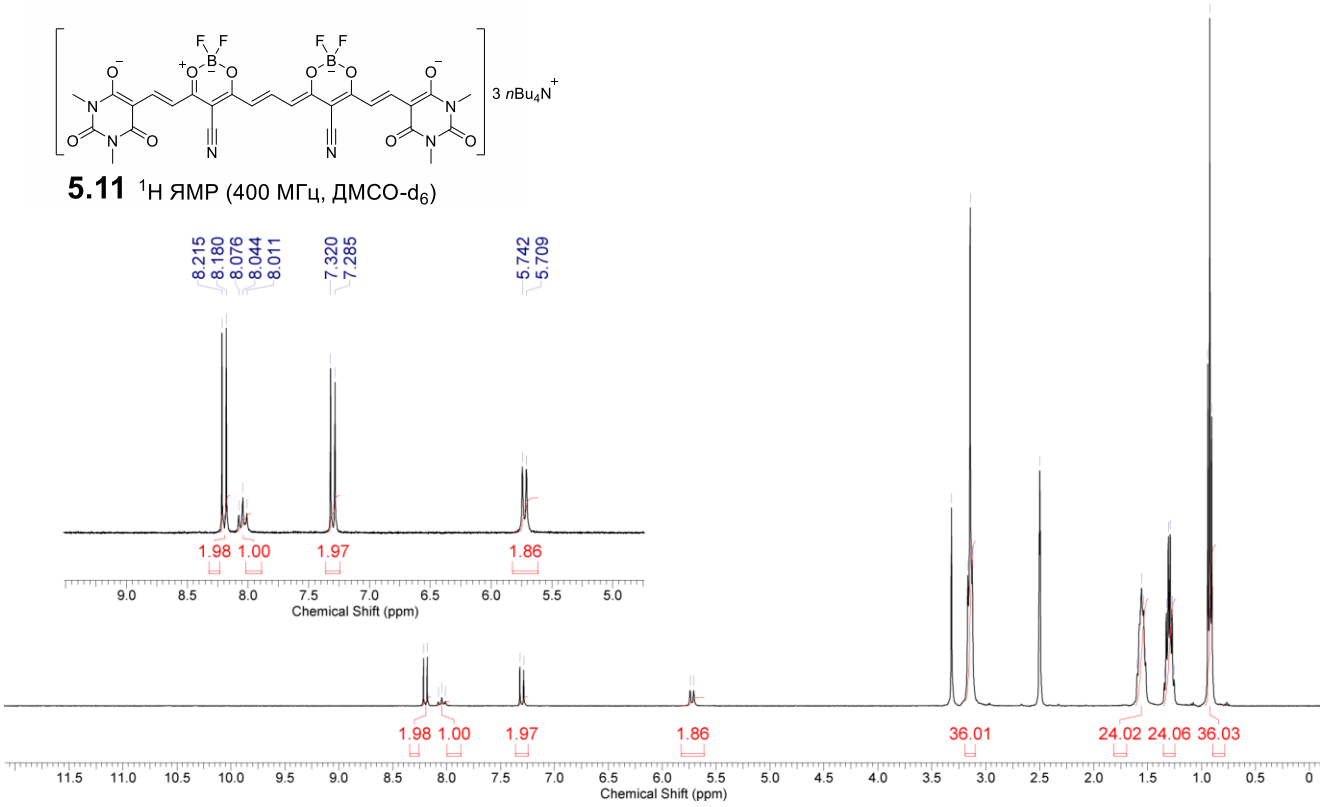


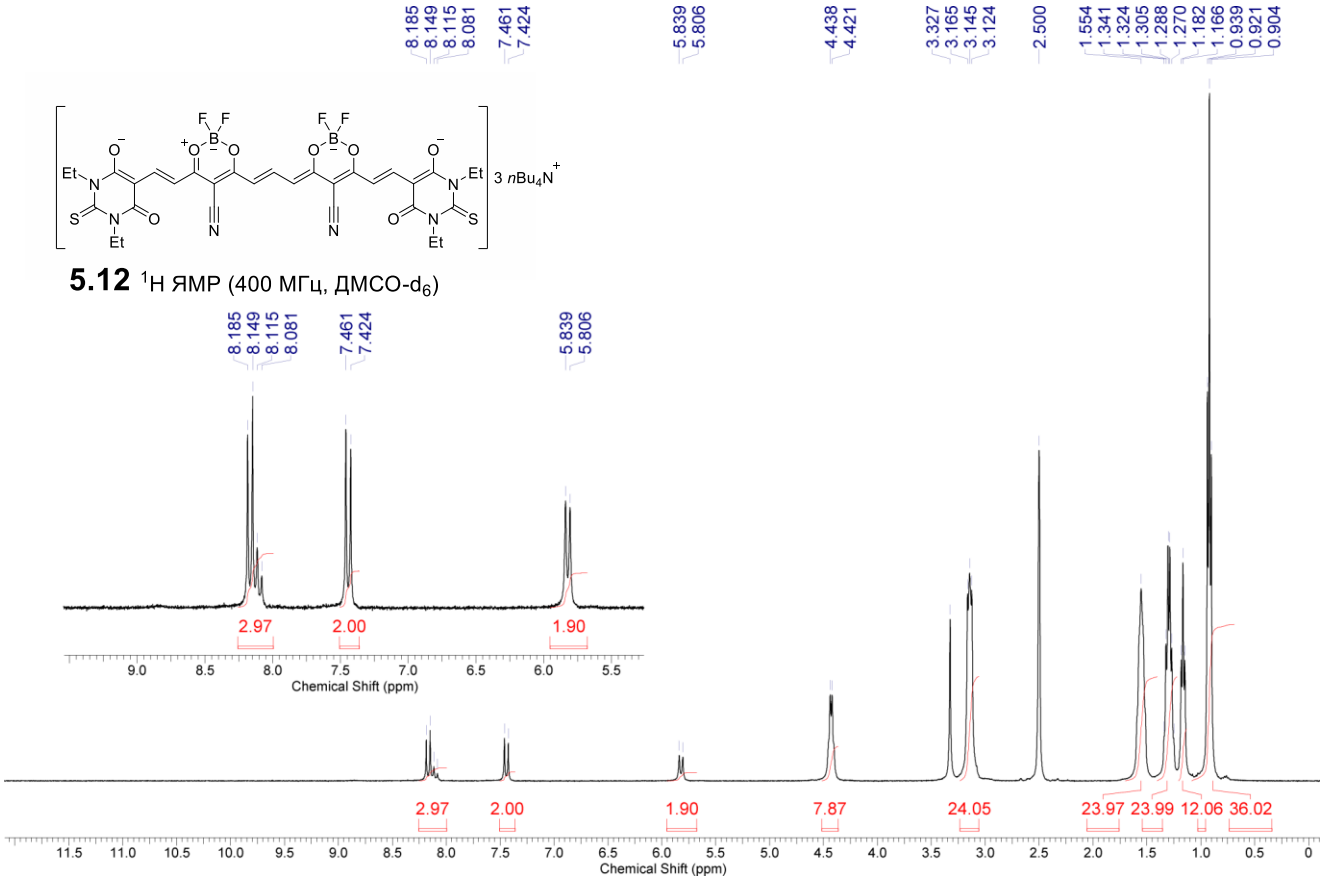
5.9 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

5.10 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)

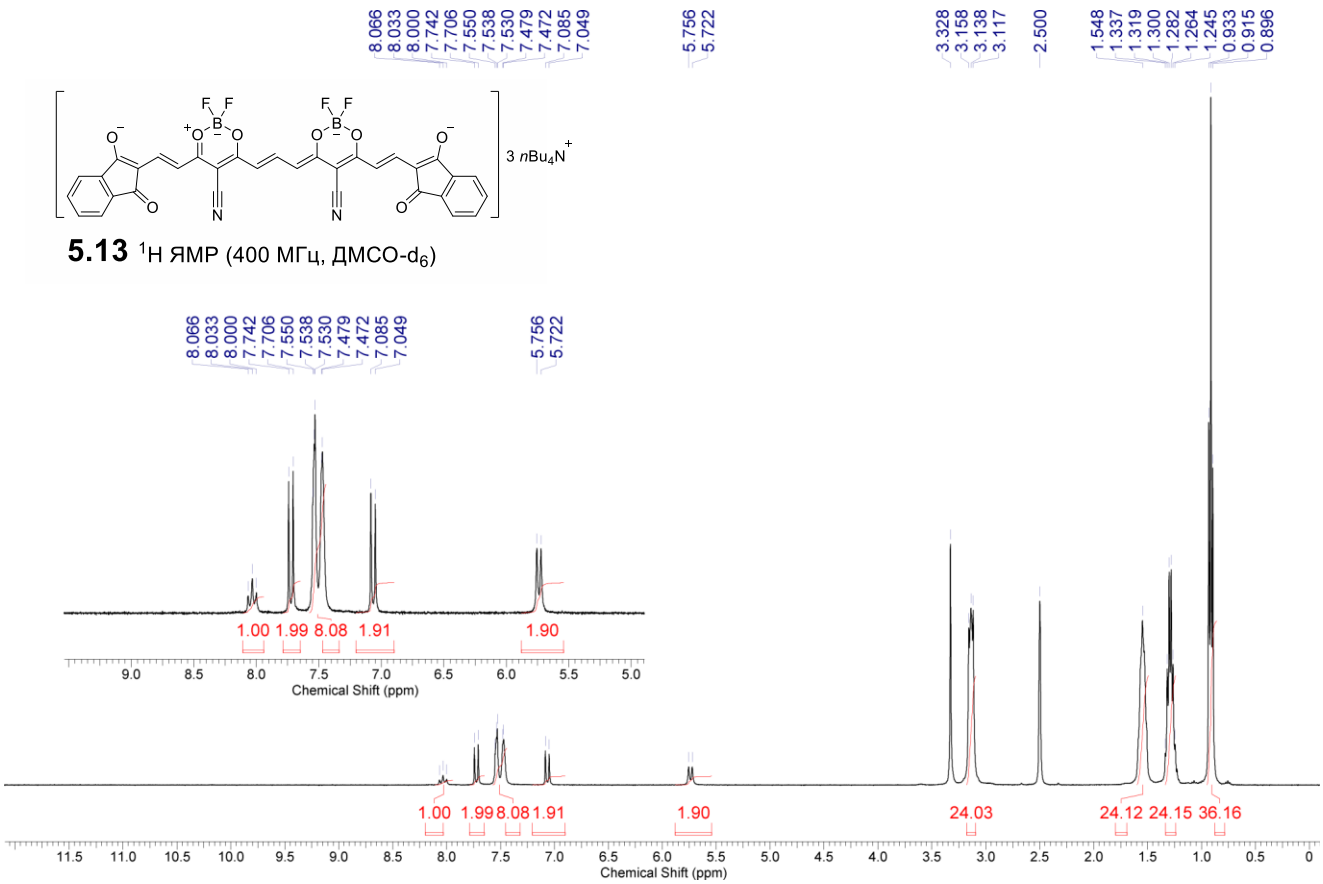


5.11 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



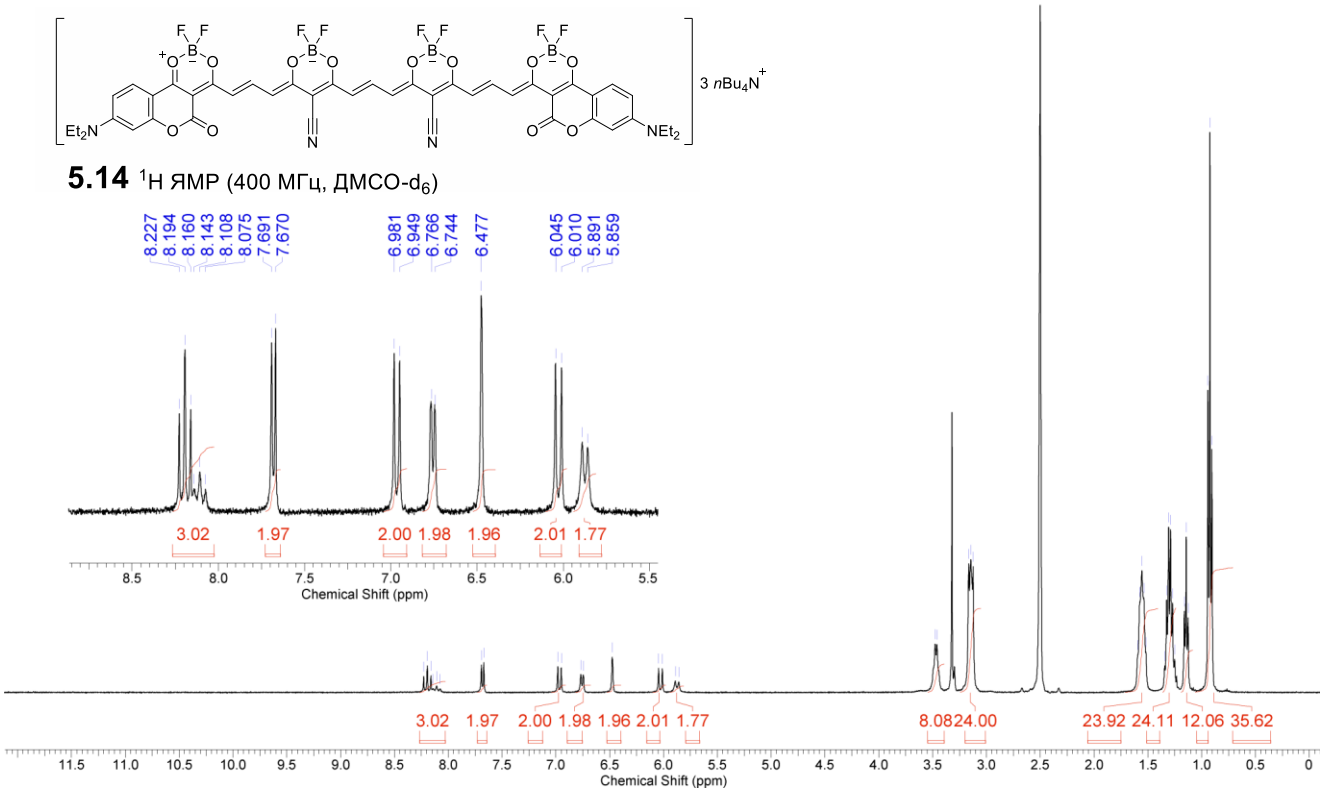


5.12 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d$_6$)



5.13 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d$_6$)

5.14 ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6)



ДОДАТОК 3. РЕЗУЛЬТАТИ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

(TD)DFT/B3LYP/6-31-G(d,p)/PCM$_{CH2Cl2}$ розрахунки до розділу 2

Мероціанін 2.8

$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$ = 2.798 еВ (443 нм)

$\Delta E(S_1 \rightarrow S_0^{FC})$ = 2.360 еВ (525 нм)

Дипольні моменти:

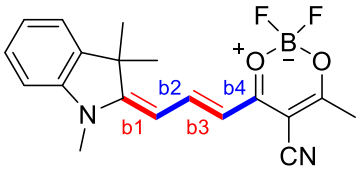
$\mu(S_0)$ = 14.19 Д

$\mu(S_1^{FC})$ = 18.41 Д

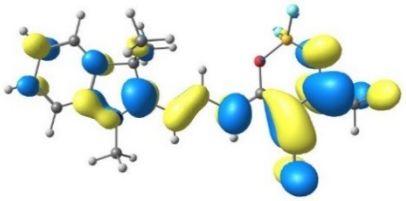
$\mu(S_1)$ = 19.97 Д

$\mu(S_0^{FC})$ = 13.48 Д

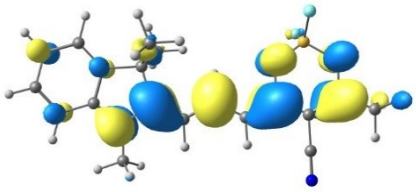
Альтернація зв'язків (у Å) в основному (S_0) та збудженому релаксованому (S_1) станах:



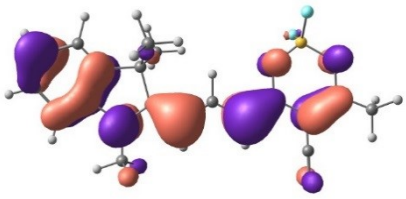
	S_0	S_1
b1	1.3912	1.3719
b2	1.4008	1.4331
b3	1.3873	1.3795
b4	1.408	1.4268
альтернація	**0.015**	**0.054**



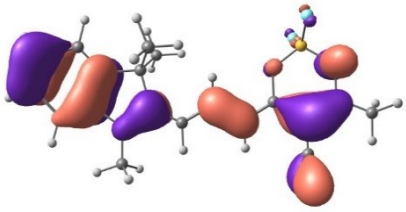
НВМО+1
–0.86



НВМО
–2.60



ВЗМО
–5.54



ВЗМО–1
–6.86

TD/DFT електронні переходи

Абсорбція	Симетрія	E_{max} (eV)	λ_{max} (nm)	f	Орбіталі, задіяні в електронному переході
	A	2.888	429	1.256	ВЗМО→НВМО (97.6%)
	A	3.841	323	0.137	ВЗМО –2→НВМО (17.5%), ВЗМО –1→НВМО +1 (72.9%)
	A	3.919	316	0.02	ВЗМО –2→НВМО +1 (78.0%), ВЗМО –1→НВМО +1 (14.2%)
Флуоресценція	A	2.529	490	0.992	

Мероціанін 2.11

$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$ = 2.252 еВ (551 нм)

$\Delta E(S_1 \rightarrow S_0^{FC})$ = 2.156 еВ (575 нм)

Дипольні моменти:

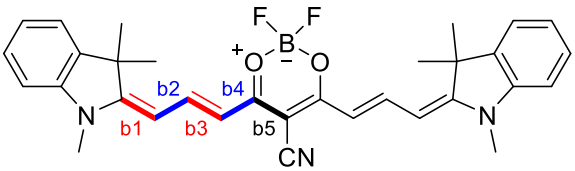
$\mu(S_0)$ = 3.74 Д

$\mu(S_1^{FC})$ = 4.3 Д

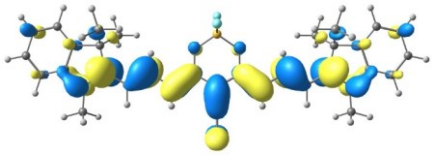
$\mu(S_1)$ = 5.33 Д

$\mu(S_0^{FC})$ = 4.76 Д

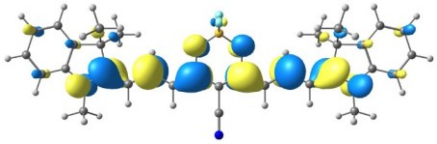
Альтернація зв'язків (у Å) в основному (S_0) та збудженому релаксованому (S_1) станах:



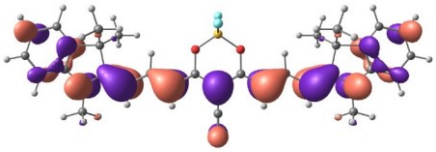
	S_0	S_1
b1	1.3833	1.3852
b2	1.4109	1.4134
b3	1.378	1.3867
b4	1.4212	1.4169
b5	1.4253	1.4259
альтернація	**0.021**	**0.016**



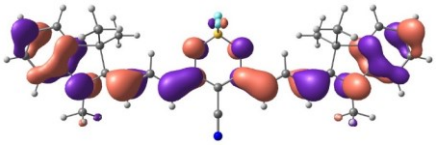
НВМО+1
–1.52



НВМО
–2.53



ВЗМО
–5.04



ВЗМО–1
–5.54

TD/DFT електронні переходи

Абсорбція	Симетрія	E_{max} (eV)	λ_{max} (nm)	f	Орбіталі, задіяні в електронному переході
	A"	2.336	531	2.385	ВЗМО→НВМО (100%)
	A'	2.825	439	0.001	ВЗМО –1→ НВМО (84.5%), ВЗМО → НВМО +1 (15.3%)
	A'	3.465	358	0.07	ВЗМО –1→ НВМО (14.2%), ВЗМО → НВМО +1 (81.1%)
	A"	3.572	347	0.301	ВЗМО –2→ НВМО (35.0%), ВЗМО –1→ НВМО +1 (62.4%)
Флуоресценція	A"	2.251	551	2.428	

Катіонний барвник 2.23

$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$ = 2.055 еВ (603 нм)

$\Delta E(S_1 \rightarrow S_0^{FC})$ = 2.001 еВ (620 нм)

Дипольні моменти:

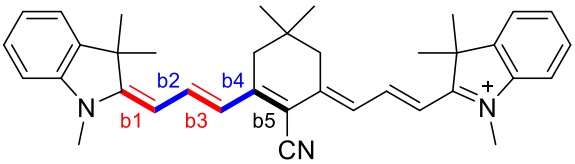
$\mu(S_0)$ = 3.51 Д

$\mu(S_1^{FC})$ = 4.13 Д

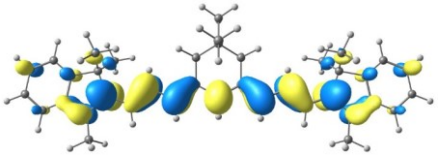
$\mu(S_1)$ = 4.29 Д

$\mu(S_0^{FC})$ = 3.63 Д

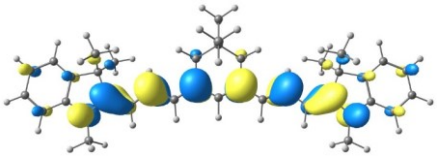
Альтернація зв'язків (у Å) в основному (S_0) та збудженому релаксованому (S_1) станах:



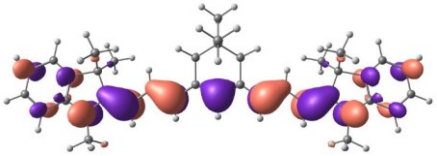
	S_0	S_1
b1	1.3885	1.3878
b2	1.406	1.4107
b3	1.388	1.3923
b4	1.4107	1.4124
b5	1.4007	1.4038
альтернація	**0.016**	**0.017**



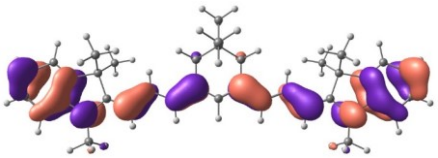
НВМО+1
–1.53



НВМО
–3.20



ВЗМО
–5.10

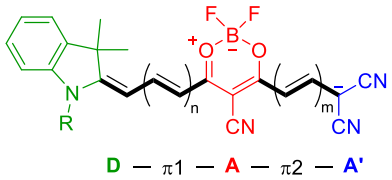


ВЗМО–1
–6.10

TD/DFT електронні переходи

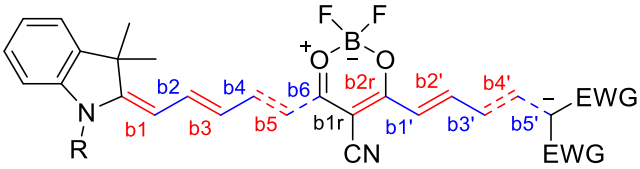
Абсорбція	Симетрія	E_{max} (eV)	λ_{max} (nm)	f	Орбіталі, задіяні в електронному переході
	A"	2.045	606	2.847	ВЗМО→НВМО (97.5%)
	A'	2.724	455	0.015	ВЗМО –1→ НВМО (87.5%), ВЗМО → НВМО +1 (12.3%)
	A"	3.388	366	0.049	ВЗМО –2→ НВМО (92.7%)
Флуоресценція	A"	1.993	622	2.82	

(TD-)DFT-B3LYP/6-31G(d,p)/IEFPCM$_{CH2Cl2}$ розрахунки до розділу 3



Заряди орбіталей (англ. natural bond orbital, NBO) складових частин аніонно-мероціанінових барвників 00, в основному стані S_0 та дипольні моменти в станах S_0 та S_1^{FC}.

Барвник	Заряд фрагменту в стані S_0						Дипольний момент (D)	
	D	π1	A	π2	A′	Загальний	S_0	S_1^{FC}
3.5	0.368	−0.117	−0.673	0.018	−0.596	−1.000	35.42	39.34
3.6	0.365	−0.117	−0.663	0.043	−0.628	−1.000	27.34	27.49
3.12	0.369	−0.117	−0.680	0.024	−0.596	−1.000	36.92	38.24
3.13	0.368	−0.116	−0.676	0.052	−0.628	−1.000	28.77	25.89
3.24	0.345	−0.104	−0.669	0.020	−0.592	−1.000	43.50	49.96
3.25	0.342	−0.105	−0.658	0.044	−0.623	−1.000	34.68	37.37

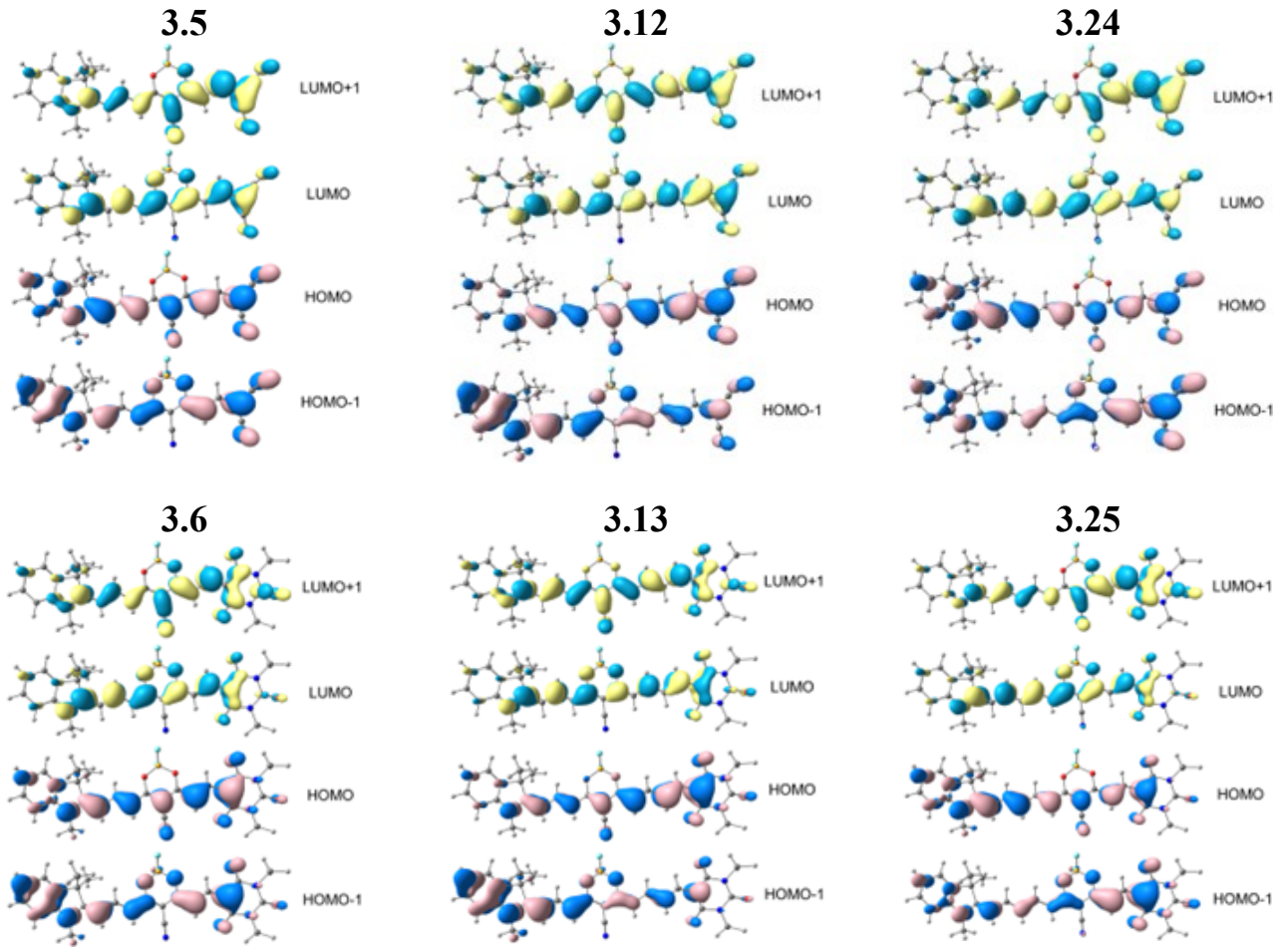


Розрахунок довжини C–C зв'язків (у Å) та альтернацій довжин зв'язків аніонно-мероціанінових барвників.

	3.5	**3.6**	**3.12**	**3.13**	**3.24**	**3.25**
b1	1.3786	1.3784	1.3788	1.3787	1.3772	1.377
b2	1.417	1.4173	1.4168	1.4169	1.4191	1.4195
b3	1.3729	1.3726	1.3731	1.3731	1.3757	1.3754
b4	1.4287	1.4291	1.4284	1.4284	1.4178	1.4182
b5					1.3718	1.3715
b6					1.4301	1.4306
b1r	1.4162	1.4164	1.4165	1.4166	1.4154	1.4155
b2r	1.437	1.437	1.4366	1.4364	1.4377	1.4378
b1′	1.4064	1.4107	1.4072	1.408	1.4059	1.4101
b2′	1.3892	1.3874	1.3904	1.3896	1.3896	1.3879
b3′	1.402	1.4057	1.3975	1.4009	1.4016	1.4051
b4′			1.3924	1.3915		
b5′			1.404	1.4061		
Альтернація 1	**0.024**	**0.024**	**0.022**	**0.023**	**0.024**	**0.024**
Альтернація 2	**0.007**	**0.010**	**0.006**	**0.007**	**0.006**	**0.009**

Розрахунок енергій молекулярних орбіталей аніонно-мероціанінових барвників.

Барвник	ВЗМО–1	ВЗМО	НВМО	НВМО+1
3.5	−5.35	−4.76	−2.04	−0.86
3.6	−5.32	−4.74	−2.04	−0.90

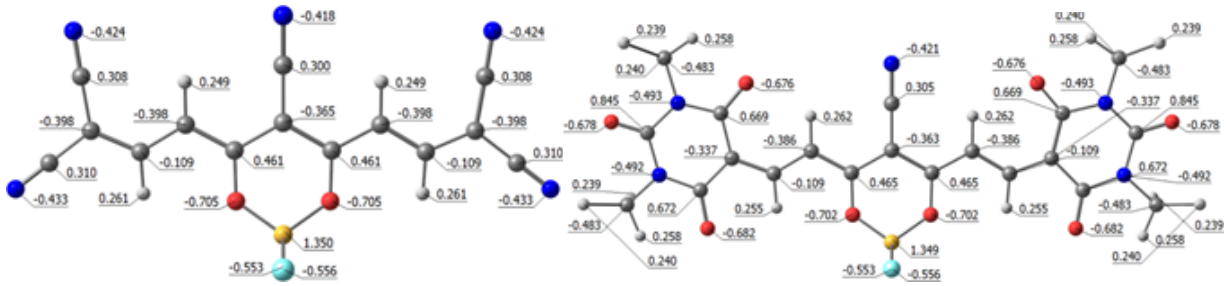


Енергії трьох нижчих синглет-синглетних переходів аніонно-мероціанінових барвників.

Барвник	Перехід до	Основні компоненти	*E*, еВ	*E*, нм	*f*
3.5	Збуджений стан 1	HOMO→LUMO (100%)	2.541	488	1.985
	Збуджений стан 2	HOMO-1→LUMO (95.9%) HOMO→LUMO+1 (3.2%)	3.019	411	0.015
	Збуджений стан 3	HOMO-2→LUMO (3%) HOMO-1→LUMO (3.3%) HOMO→LUMO+1 (93%)	3.565	348	0.051
3.6	Збуджений стан 1	HOMO→LUMO (98.8%)	2.488	498	2.113
	Збуджений стан 2	HOMO-1→LUMO (97.2%) HOMO→LUMO+1 (2.2%)	2.975	417	0.018
	Збуджений стан 3	HOMO-1→LUMO (2.3%) HOMO→LUMO+1 (94.4%)	3.476	357	0.043
3.24	Збуджений стан 1	HOMO→LUMO (100%)	2.237	554	2.424
	Збуджений стан 2	HOMO-1→LUMO (97.2%) HOMO→LUMO+1 (2.4%)	2.760	449	0.006
	Збуджений стан 3	HOMO-2→LUMO (2.3%) HOMO-1→LUMO (2.5%) HOMO→LUMO+1 (94.3%)	3.330	372	0.039
3.25	Збуджений стан 1	HOMO→LUMO (99.1%)	2.208	562	2.559
	Збуджений стан 2	HOMO-1→LUMO (97.9%)	2.719	456	0.005
	Збуджений стан 3	HOMO→LUMO+1 (94.8%)	3.252	381	0.035
3.12	Збуджений стан 1	HOMO→LUMO (99.3%)	2.410	514	2.336
	Збуджений стан 2	HOMO-1→LUMO (90.4%) HOMO→LUMO+1 (7.8%)	2.765	448	0.043
	Збуджений стан 3	HOMO-1→LUMO (7.8%) HOMO→LUMO+1 (90.2%)	3.152	393	0.062
3.13	Збуджений стан 1	HOMO→LUMO (99.6%)	2.345	529	2.491
	Збуджений стан 2	HOMO-1→LUMO (92.2%) HOMO→LUMO+1 (6.3%)	2.739	453	0.053
	Збуджений стан 3	HOMO-1→LUMO (6.5%) HOMO→LUMO+1 (92.9%)	3.087	402	0.058

PCM$_{DMF}$/DFT-B3LYP/6-31G(d,p) розрахунки до розділу 4

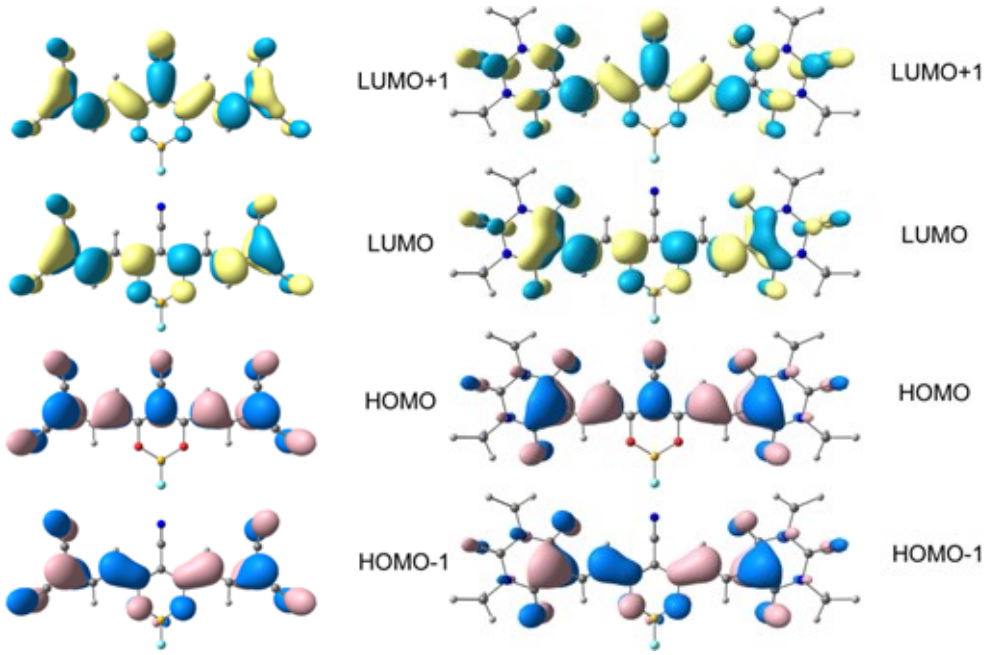
NBO атомні заряди діаніонів **4.6** та **4.7** в основному стані S_0.



Електронні переходи

барвник 4.6: Збуджений стан 1 f = 1.622 (енергія переходу = 2.90 eV)
ВЗМО→НВМО (99%)
Збуджений стан 2 f = 0.048
ВЗМО –1→ НВМО (94%)
ВЗМО → НВМО +1 (6%)
Збуджений стан 3 f = 0.006
ВЗМО -1→ НВМО (6%)
ВЗМО → НВМО +1 (94%)

Барвник 4.7: Збуджений стан 1 f = 1.857 (енергія переходу = 2.70 eV)
ВЗМО → НВМО (99%)
Збуджений стан 2 f = 0.04
ВЗМО –1→ НВМО (98%)
Збуджений стан 3 f = 0.007
ВЗМО → НВМО +1 (98%)

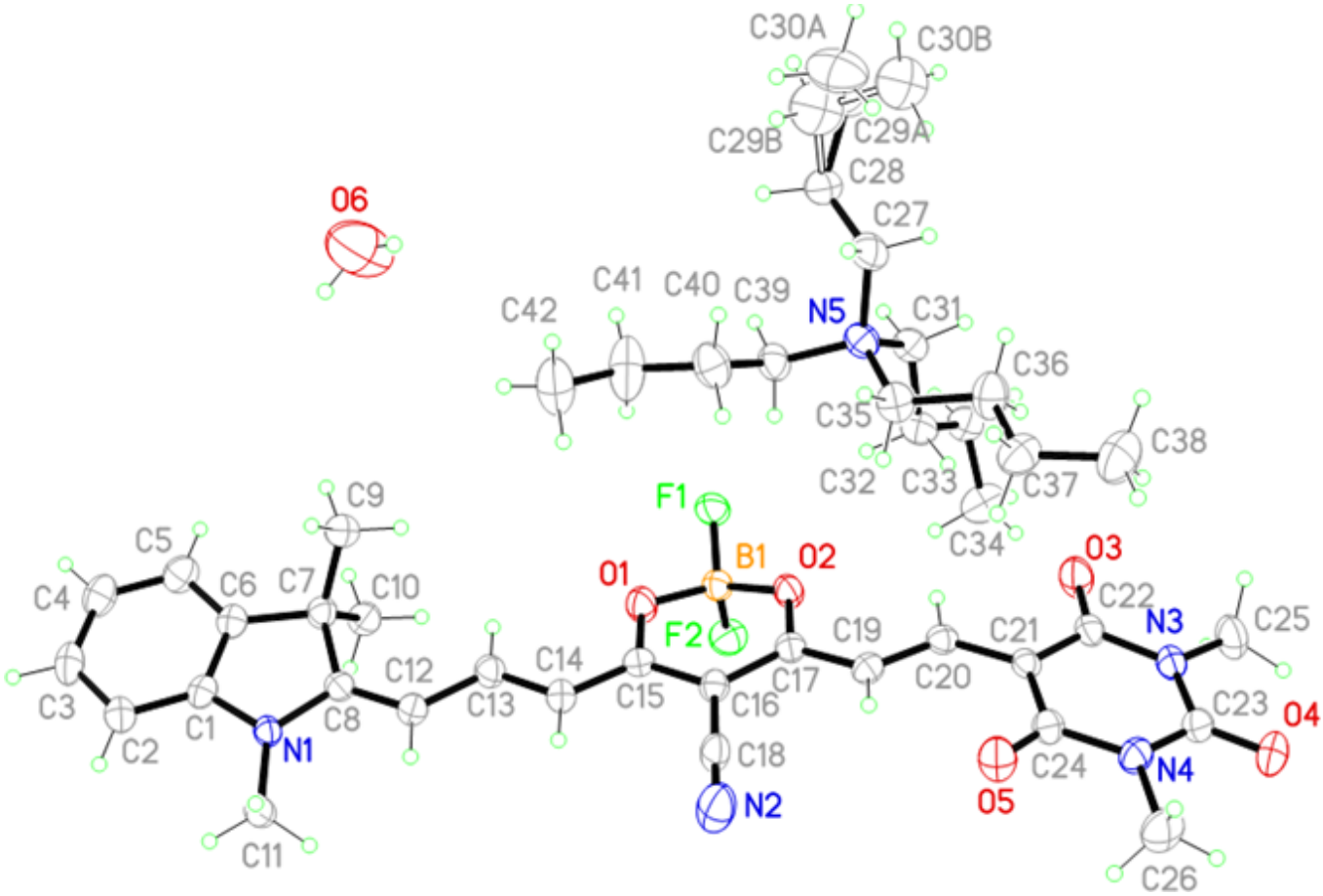


ДОДАТОК 4. ДОДАТКОВІ ВІДОМОСТІ РСА АНАЛІЗУ

Дані РСА до розділу 3

Монокристал барвника **3.6a** було отримано повільним випаровуванням із розчину барвника в ацетоні протягом 2-х місяців. Всі кристалографічні вимірювання виконувались при 173 К на дифрактометрі Bruker Smart Apex II при оперуванні у режимі сканування ω. Дані інтенсивності були зібрані з урахуванням $\theta_{max} \leq 25.4°$ та використовуючи випромінювання Mo-Kα (λ = 0.71073 Å). Було отримано інтенсивності 27044 відображень (із них унікальних 7767, $R_{merg} = 0.0596$). Структура була розрахована з використанням програмного забезпечення Bruker SHELXTL. Конвергенція була досягнута при $R_1 = 0.0622$ та $wR_2 = 0.1608$ для 5347 відображень з $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0923$ та $wR_2 = 0.1873$, GOF = 0.994 для 7767 незалежних відображень, 526 параметрів; найбільш та найменш інтенсивні сигнали у фінальній карті становлять 0.48 та −0.43 e/Å^3.

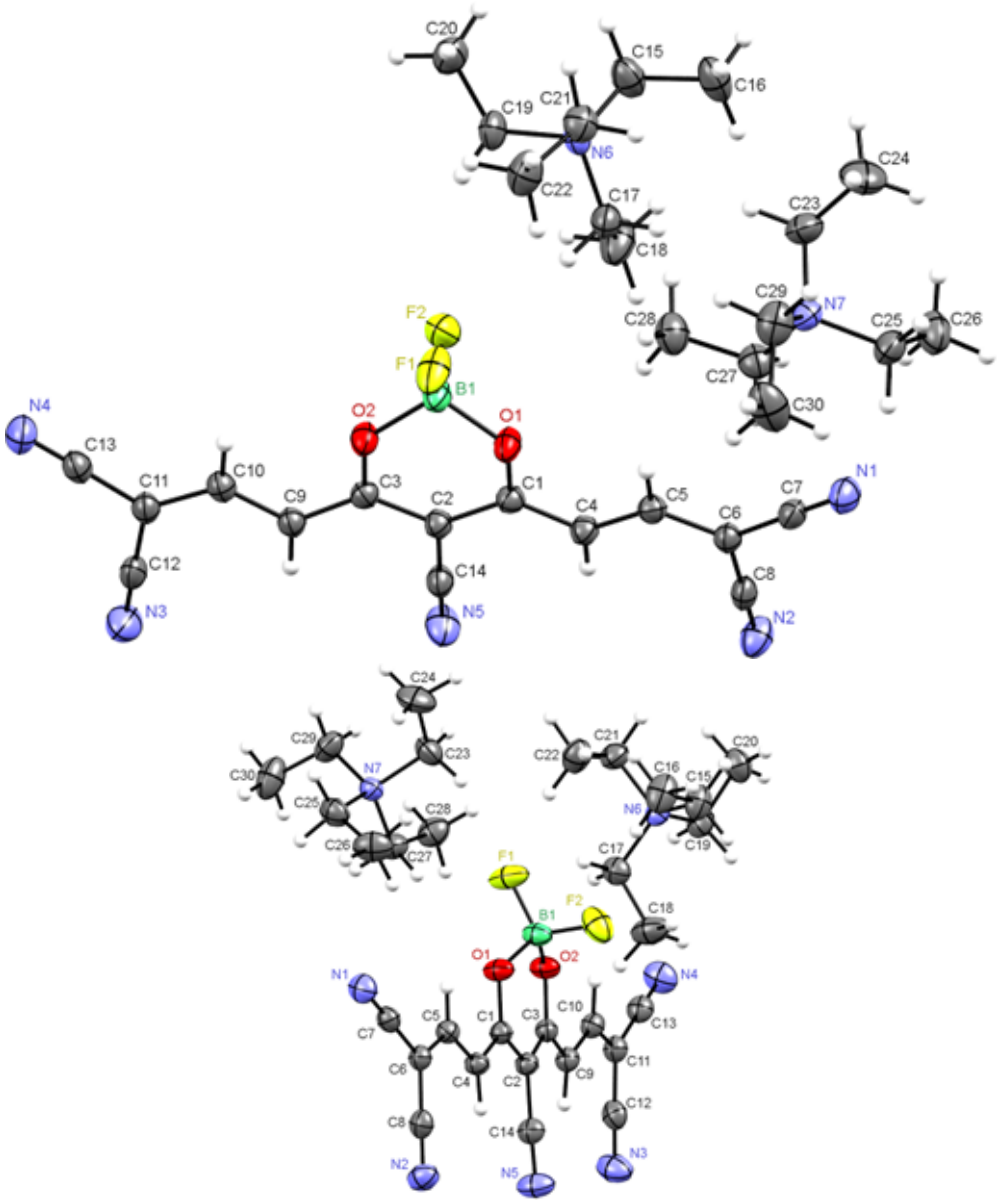
Кристалічні дані для **3.6a**: триклінна, просторова грпуа P-1, *a* = 12.5711(7), *b* = 13.4042(8), *c* = 14.1491(8)Å, α = 92.556(4), β = 105.136(4), γ = 111.373(4) °, V = 2117.2(2) Å^3, Z = 2, d_c = 1.226 г·см$^{-3}$, μ = 0.087 мм$^{-1}$, F(000) = 840, розмір кристалу приблизно 0.2 × 0.50 × 0.50 мм.

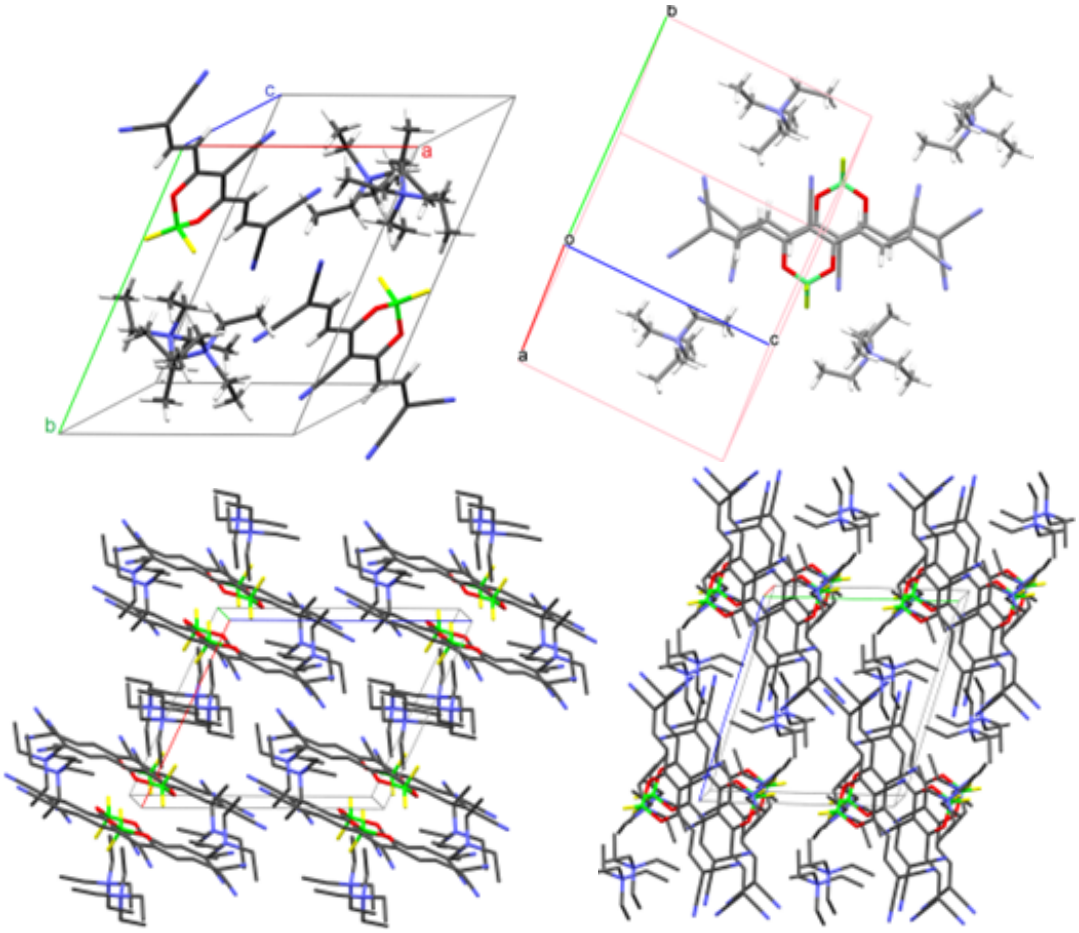


Дані РСА до розділу 4

Монокристал барвника **4.6** було отримано повільним випаровуванням із ацетонітрильного розчину протягом 3 тижнів. Всі кристалографічні вимірювання виконувались при кімнатній температурі на дифрактометрі Bruker Smart Apex II при оперуванні у режимі сканування ω. Дані інтенсивності були зібрані з урахуванням $\theta_{max} \leq 26.6°$ та використовуючи випромінювання Mo-Kα (λ = 0.71078 Å). Було отримано інтенсивності 28364 відображень (із них унікальних 6634, $R_{merg} = 0.0265$). Структура була розрахована з використанням програмного забезпечення Bruker SHELXTL. Конвергенція була досягнута при $R_1 = 0.0470$ та $wR_2 = 0.1227$ для 5066 відображень з $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0639$ та $wR_2 = 0.1360$, GOF = 1.018 для 6634 незалежних відображень, 379 параметрів; найбільш та найменш інтенсивні сигнали у фінальній карті становлять 0.27 та −0.21 e/Å^3.

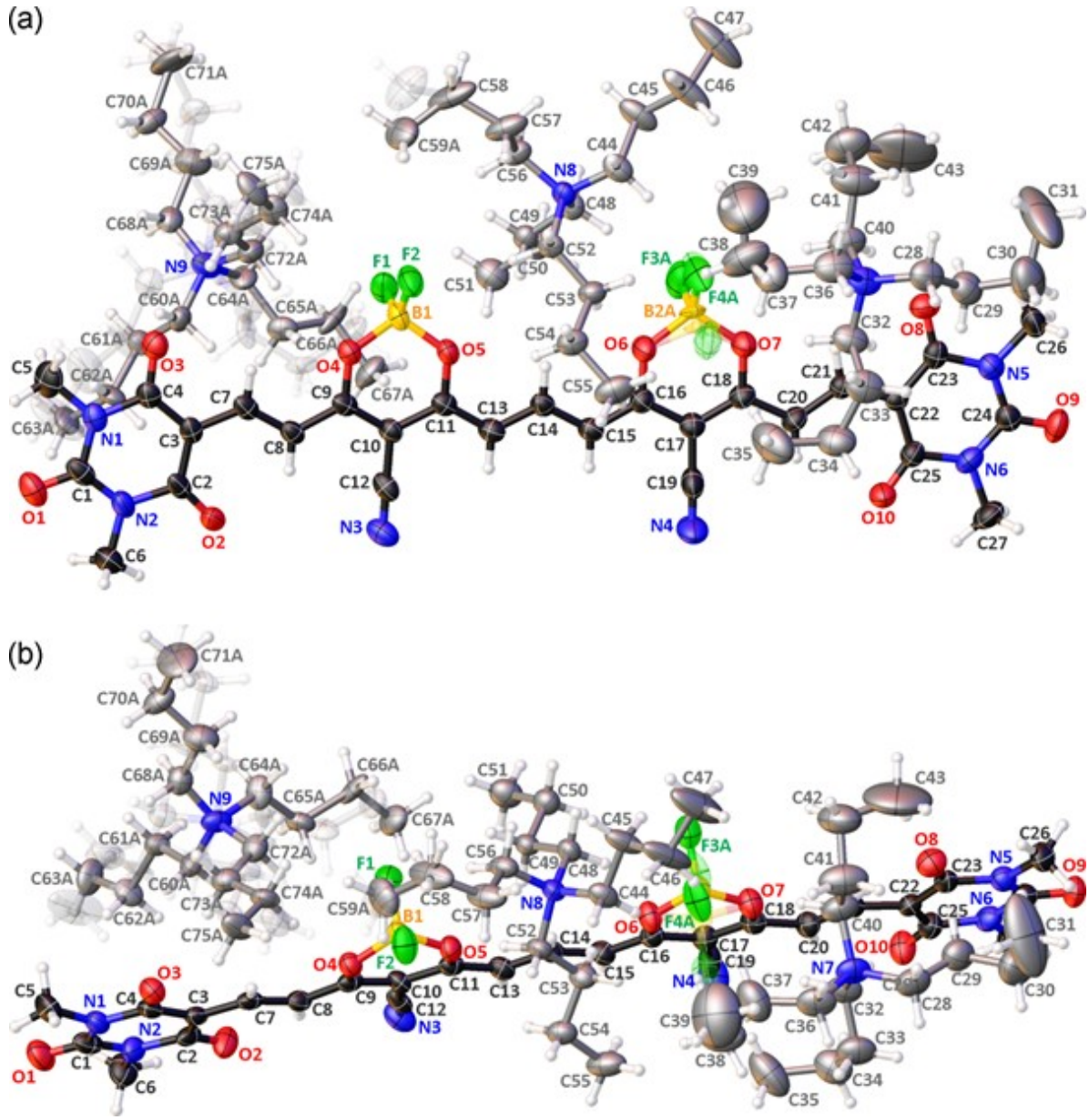
Кристалічні дані для **4.6**: триклінна, просторова група P-1, a = 12.0215(3), b = 12.5925(3), c = 12.9514(3) Å, α = 95.2204(11), β = 111.8427(11), γ = 114.1779(12), V = 1590.15(7) Å^3, Z = 2, d_c = 1.219, μ = 0.086 мм$^{-1}$, F(000) 624, розмір кристалу приблизно 0.23 × 0.34 × 0.54 мм.





Пакування молекул в кристалі барвника **4.6** в значній мірі визначається електростатичною взаємодією між діаніонним хромофором та двома тетраетиамонійними протийонами. Стеричні перешкоди від протийноів запобігають утворенню протяжних π-π агрегатів. Тим не менш, спостерігається утворення близькорозташованих π-димерів, у яких два діаніони розташовані таким чином, що сприяє максимальній електростатичній взаємодії між частково позитивно та негативно зарядженими атомами хромофору. Відстань між середніми площинами двох діаніонів у димерів становить 3.43 Å. Молекули сусідніх димерів розташовані антипаралельно, а тетраетиламонійні катіони розташовані бизько до малононітрильних кінцевих груп. Відстань між цими паралельними кінцевими групами суміжних молекул становить 3.36 Å.

Дані РСА до розділу 5

Монокристал барвника **5.11** було отримано повільним випаровуванням із розчину барвника у EtOAc/MeCN 1:1 протягом 4 тижнів. Всі кристалографічні вимірювання виконувались при 123 К на дифрактометрі Bruker Smart Apex II при оперуванні у режимі сканування ω. Дані інтенсивності були зібрані з урахуванням $\theta_{max} \leq 25.1°$ та використовуючи випромінювання Mo-Kα (λ = 0.71073 Å). Було отримано інтенсивності 28995 відображень (із них унікальних 12796, $R_{merg} = 0.0402$). Структура була розрахована з використанням програмного забезпечення Bruker SHELXTL. Конвергенція була досягнута при $R_1 = 0.0785$ та $wR_2 = 0.1791$ для 9705 відображень з $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.1025$ та $wR_2 = 0.1923$, GOF = 1.051 для 12796 незалежних відображень, 1095 параметрів; найбільш та найменш інтенсивні сигнали у фінальній карті становлять 0.44 та −0.30 e/Å^3.

Кристалічні дані для **4.6**: моноклінна, просторова група $P2_1$, a = 8.3478(3), b = 44.0069(16), c = 11.7473(4) Å, α = 90, β = 105.900(2), γ = 90 °, V = 4150.4(3) Å^3, Z = 2, d_c = 1.178 г·см$^{-3}$, μ = 0.084 мм$^{-1}$, F(000) = 1596, розмір кристалу приблизно 0.14 × 0.50 × 0.50 мм.