

## Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-0259-07**

**Heterocyklické zlúčeniny s nelineárnymi optickými vlastnosťami - príprava a štúdium nových zlúčenín**

Zodpovedný riešiteľ **Prof. RNDr. Pavol Zahradník, DrSc.**

Príjemca **Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta**

### Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Katedra organickej chémie PRIFUK Bratislava
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

### Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. University Leuven, Belgicko
2. University Patras, Grécko
- 3.

### Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

- 1.
- 2.
- 3.

### Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Hrobáriková V., Hrobárik P., Gajdoš P., Fitolis I., Fakis M., Persephonis P., Zahradník P.: Benzothiazole-Based Fluorophores of Donor-pi-Acceptor-pi-Donor Type Displaying High Two-Photon Absorption. J. Org. Chem. 75, 3053-3068 (2010)
2. Hrobárik P., Sigmundová, I., Zahradník P., Kasák P., Arion V., Franz E., Clays K.: Molecular Engineering of Benzothiazolium Salts with Large Quadratic Hyperpolarizabilities: Can Auxiliary Electron-Withdrawing Group Enhance NLO Response? J. Phys. Chem .C 114, 22289–22302 ,(2010)
3. Zajac M., Hrobárik P., Magdolen P., Foltínová P., Zahradník P.: Donor-pi-Acceptor

Benzothiazole Derivatives with an Extended Heteroaryl-Containing Conjugated System: Synthesis, DFT Study and Antimicrobial Activity. Tetrahedron 64, 10605-10618 (2008)

4. Cigáň M., Gáplovský A., Sigmundová I., Zahradník P., Dědic R., Hromadová M. : Photostability of D- $\pi$ -A nonlinear optical chromophores containing a benzothiazolium acceptor. J. Phys. Org.Chem. 24, 450-459 (2011)

5. Zahradník P., Magdolen P., Zahradník P. : Thiazolo[4,5-d] thiazole – a new domain for potential optoelectronic application Tetrahedron Letters 51, 5819-5821 (2010)

### **Uplatnenie výsledkov projektu**

Optimalizáciou štruktúry boli pripravené nové zlúčeniny, ktoré sa vyznačujú zvýšenou nelineárnootoptickou odozvou. Cieľom bolo pripraviť zlúčeniny s vysokou hodnotou účinného prierezu dvojfotónovej absorpcie (viac ako 1000 GM), čo sa podarilo. Takéto látky majú uplatnenie v optoelektronike, konkrétne pri trojrozmernom uchovávaní údajov, zvýšení rozsahu frekvencie laserového žiarenia, dvojfotónovej fluorescenčnej mikroskopii, fotodynamickéj terapii rakovinových nádorov, dvojfotónového vyrábania mikroštruktúrnych súčiastok a pod.. Praktické aplikácie budú testované v spolupráci s Medzinárodným laserovým centrom a Fakultou elektrotechniky a informatiky STU v rámci riešenia nových spoločných projektov APVV.

### **CHARAKTERISTIKA VÝSLEDKOV**

#### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku** (max. 20 riadkov)

Na základe teoretických výpočtov boli predpovedané štruktúry benzotiazolov s predpokladanou vysokou nelineárnou odozvou. Boli syntetizované príslušné zlúčeniny s dipolárnou, kvadrupolárnou a oktopolárnou symetriou. Reakčné podmienky organických syntéz boli optimalizované s cieľom pripraviť čisté izoméry vo vysokom výťažku. Tieto boli podrobené jednofotónovým spektrálnym meraniam absorpčným aj emisným v rôznych rozpúšťadlách. U dipolárných benzotiazolov, resp. benzotiazóliových solí bol skúmaný efekt dodatočného akceptora, ktorý ovplyvnil charakter nábojového prenosu (batochromný posun dlhovlnného spektrálneho pásu), menej však nelineárnootoptickú odozvu. Kvadrupolárne štruktúry s centrálnym benzotiazolom boli pripravené s rôznymi konjugovanými linkermi. Vyššie hodnoty účinného prierezu dvojfotónovej absorpcie ukázali zlúčeniny s dvojitou väzbou. Pripravené boli kvadrupolárne benzobistiazoly s lineárnym aj angulárnym usporiadaním. Ich kondenzačné produkty predstavujú účinné chromofóry typu D- $\pi$ -A- $\pi$ -D. Podobný charakter majú kondenzačné produkty s tiazolotiazolom ako s centrálnym akceptorom. Oktopolárne deriváty boli pripravené v dvoch štruktúrnych typoch, prvý s centrálnym akceptorom a periférnymi donormi, druhý typ s centrálnym dusíkovým donormom a periférnymi benzotiazolovými akceptormi.

Vytýčené ciele projektu boli splnené, výsledky riešenia projektu boli publikované v 8 článkoch v karentovaných časopisoch, ktoré boli doteraz 19x citované. Ďalšou prezentáciou je 7 príspevkov na medzinárodných konferenciách.

#### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku** (max. 20 riadkov)

Based on theoretical calculations the chemical structures of benzothiazoles with assumed high nonlinear optical response have been predicted. The corresponding compounds with dipolar, quadrupolar as well as octupolar symmetry have been synthesised. The reaction conditions of organic syntheses have been optimised with aim to prepare pure isomers in high yields. These compounds were subjected to the one photon measurements of absorption as well as emission spectra in diverse solvents. The effect of additional electron-withdrawing substituent has been investigated in dipolar benzothiazoles and/or corresponding benzothiazolium salts. It influenced character of charge-transfer rather than nonlinear response (bathochromic shift of long wave band).

Quadrupolar structures with central benzothiazole core have been prepared with diverse

conjugated linkers. The compounds with double-bond linkers showed higher cross-section of two-photon absorption. Quadrupolar benzobisthiazoles with linear and angular constitution have been also prepared. Their condensation products represent effective chromophores of D- $\pi$ -A- $\pi$ -D type. The condensation products with thiazolothiazole as central acceptor have similar properties. We have prepared two structural types of octupolar compounds, the first one with central acceptor core and peripheral donors, second type with central nitrogen donor and peripheral benzothiazole acceptors.

The goals of project have been fulfilled. The obtained results have been published in 8 articles in current contents journals which have been 19 times cited in SCI journals. Seven contributions have been presented in international conferences.

Svojím podpisom potvrdzujem, že údaje uvedené v záverečnej karte sú pravdivé a úplné a súhlasím s ich zverejnením.

**Zodpovedný riešiteľ**

Prof.RNDr.Pavol Zahradník, DrSc.

V Bratislave 27.07.2011

**Štatutárny zástupca príjemcu**

Doc.RNDr.Milan Trizna, PhD.

V Bratislave 27.07.2011

.....  
podpis zodpovedného riešiteľa

.....  
podpis štatutárneho zástupcu príjemcu