



## Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-17-0324**

**Maximalizácia optických nelinearít v ohraničenom molekulovom priestore: K menším a vysokoúčinným fotosenzitizérom pre bioimaging a teranostické aplikácie**

Zodpovedný riešiteľ **Mgr. Peter Hrobárik, PhD.**

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

### Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

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

University of Patras, Greece  
Polytechnic University of Milan, Italy  
Charles University in Prague, Czech Republic  
Technical University in Berlin, Germany  
University of California, Santa Barbara, USA  
Goethe University Frankfurt, Germany  
Julius-Maximilians University in Würzburg, Germany  
University of East Anglia, Norwich, United Kingdom  
University of Perugia, Italy  
Leibniz-HKI, Jena, Germany

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

zatiaľ nebolo požiadané o patenty

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

Direct Iodination of Electron-Deficient Benzothiazoles: Rapid Access to Two-Photon Absorbing Fluorophores with Quadrupolar D- $\pi$ -A- $\pi$ -D Architecture and Tunable Heteroaromatic Core

Nociarová, J.; Osuský, P.; Rakovský, E.; Georgiou, D.; Polyzos, I.; Fakis, M.; Hrobárik, P.\*  
Organic Letters 2021, 23, 3460–3465

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c00893>

Oxidative C-H Homocoupling of Push-Pull Benzothiazoles: An Atom-Economical Route to Highly Emissive Quadrupolar Arylamine-Functionalized 2,2'-Bibenzothiazoles with Enhanced Two-Photon Absorption

Osuský, P.; Nociarová, J.; Smolíček, M.; Gyepes, R.; Georgiou, D.; Polyzos, I.; Fakis, M.; Hrobárik, P.\*  
Organic Letters 2021, 23, 5512–5517

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c01861>

One-Pot Reductive Methylation of Nitro- and Amino-Substituted (Hetero)Aromatics with

Dimethylsulfoxide and Formic Acid: Concise Synthesis of Fluorescent Dimethylamino-Functionalized Bibenzothiazole Ligands with Tunable Emission Color upon Complexation  
Osuský, P.; Smolíček, M.; Nociarová, J.; Rakovský, E.; Hrobárik, P.\*

Journal of Organic Chemistry 2022, 87, 10613–10629

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00732>

Exploring Solvent and Substituent Effects on the Excited State Dynamics and Symmetry Breaking of Quadrupolar Triarylamine End-Capped Benzothiazole Chromophores by Femtosecond Spectroscopy

Fakis, M.; Petropoulos, V.; Hrobárik, P.; Nociarová, J.; Osuský, P.; Maiuri, M.; Cerullo, G.

Journal of Physical Chemistry B 2022, 126, 8532–8543

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03103>

A Free Boratriptycene-Type Lewis Superacid

Henkelmann, M.; Omlor, A.; Bolte, M.; Schunemann, V.; Lerner, H.W.; Noga, J.; Hrobárik, P.;\* Wagner, M.\*

Chemical Science 2022, 13, 1608–1617

DOI: <https://doi.org/10.1039/d1sc06404e>

Featured on Back Cover

Stable Actinide pi-Complexes of a Neutral 1,4-Diborabenzene

V. Paprocki, P. Hrobárik, K. L. M. Harriman, M. S. Luff, T. Kupfer, M. Kaupp, M. Murugesu, H. Braunschweig\*

Angewandte Chemie - International Edition 2020, 59, 13109–13115

DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202004501>

A Ketimide-Stabilized Palladium Nanocluster With a Hexagonal Aromatic Pd<sub>7</sub> Core

A. W. Cook, P. Hrobárik,\* P. L. Damon, G. Wu, T. W. Hayton\*

Inorganic Chemistry 2020, 59, 1471–1480

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03276>

Doubly Occupied Pair Coupled Cluster F12 Approach

S. Kedžuch, J. Šimunek, M. Veis, J. Noga\*

Journal of Chemical Theory and Computations 2020, 16, 7372–7380

DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00659>

Hydride Transfer to Gold: Yes or No? Exploring the Unexpected Versatility of Au···H-M Bonding in Heterobimetallic Dihydrides

L. Rocchigiani,\* W. T. Klooster, S. J. Coles, D. L. Hughes, P. Hrobárik,\* M. Bochmann\*

Chemistry - A European Journal 2020, 26, 8267–8280

DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202000016>

Si-H Bond Activation with Bullock's Cationic Tungsten(II) Catalyst: CO as Cooperating Ligand

J. Fuchs, E. Irran, P. Hrobárik,\* H. F. T. Klare,\* M. Oestreich\*

Journal of the American Chemical Society 2019, 141, 18845–18850

DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10304>

<sup>13</sup>C NMR Shifts as an Indicator of U-C Bond Covalency in Uranium(VI) Acetylide Complexes: An Experimental and Computational Study

K. C. Mullane, P. Hrobárik,\* T. Cheisson, B. C. Manor, P. J. Carroll, E. J. Schelter\*

Inorganic Chemistry 2019, 58, 4152–4163

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03175>

Solvent-Acidity-Driven Change in Photophysics and Significant Efficiency Improvement in Dye-Sensitized Solar Cells of a Benzothiazole-Derived Organic Sensitizer

Kostas Seintis, Çiğdem Şahin, Ivica Sigmundová, Elias Stathatos, Peter Hrobárik,\* Mihalis Fakis\*

Journal of Physical Chemistry C 2018, 122, 20122–20134

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05686>

### Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky projektu prinášajú predovšetkým rozvoj poznania v interdisciplinárnej oblasti medzi počítačovým modelovaním, organickou a anorganickou syntetickou chémiou ako aj fotofyzikálnymi charakterizáciami, pričom tieto sú detailne zdokumentované v nami vyprodukovaných publikáciách v renomovaných karentovaných časopisoch. Pripravené a otestované originálne zlúčeniny majú potenciál uplatnenia v rôznych nelineárne optických (NLO) aplikáciách, vrátane TPEF bioimagingu a fotodynamickej terapie. Získané poznatky

zároveň vytvárajú podklad pre navrhovanie štruktúr s ešte lepšími funkčnými vlastnosťami. Projekt tiež významne prispel k vzdelávaniu doktorandov zapojených do jeho riešenia. Efektívne syntetické prístupy vedúce k push-pull 2-H-benzotiazolom otvárajú mnohé možnosti transformácie týchto skeletov s prenosom náboja na komplexnejšie štruktúry so zaujímavými optickými vlastnosťami, ako sú napr. kvadrupolárne arylamín-substituované 2,2'-bibenzotiazoly. Vynikajúce jedno- ako aj dvojfotónové absorpčné vlastnosti vo viditeľnej a blízkej IČ oblasti spolu s chelatačným N<sup>N</sup> módom robia tieto systémy obzvlášť atraktívne pre vývoj molekulových materiálov, v ktorých by mohli nahradiť notoricky používané analógy bipyridínov vykazujúcich výrazne slabšie lineárne a nelineárne optické odozvy. Nami vyvinuté btz a bisbtz deriváty sú navyše termicky a fotochemicky stabilnejšie ako ich (bi)pyridínové náprotivky, čo ich predurčuje k praktickému využitiu ako aktívnych komponentov (farbív) v mnohých optoelektronických aplikáciach.

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

Počítačové výpočty lineárnych a nelineárnych optických vlastností s využitím moderných DFT funkcionálov ako aj aproximatívnych CC metód pre rozsiahlu sériu organických farbív a ich komplexných zlúčenín nám umožnili identifikáciu viacerých vysokoúčinných NLO fotosenzibilizátorov, na ktoré sme sa zamerali ďalej v rámci ich prípravy, charakterizácie, nájdenia optimálnych syntetických postupov, ako aj použitia v NLO aplikáciach. Počas riešenia projektu sme vyvinuli efektívny prístup k cenným jod-substituovaným benzotiazolom s tradičným (C-6) ako aj netradičným (C-4/C-7) substitučným vzorom. 4,7-Dijódbenzotiazoly boli využité pri príprave NLO farbív s kvadrupolárnou štruktúrou a rozsiahlou dvojfotónovou absorpciou (TPA), pričom optické vlastnosti týchto systémov možno ladiť cez substitúcie v reaktívnej C-2 polohe. Popritom sme vyvinuli efektívny prístup k dipolárnym 2-H-benzotiazolom, ktoré možno oxidáciou s Cu(II) transformovať na kvadrupolárne arylamín-substituované 2,2'-bibenzotiazoly. Tie vykazujú okrem vynikajúcich luminiscenčných vlastností aj vysoké účinné prierezy TPA, čo ich v spojení s N<sup>N</sup> koordináciou predurčuje k príprave širokej škály molekulových materiálov. Push-pull 2-H-benzotiazoly sa tiež ukázali ako vhodné a univerzálne stavebné bloky pre syntézu rôznorode funkcionalizovaných, vysokoúčinných NLO farbív (ako sú napr. kvázi-kvadrupolárne diheteroarylketóny alebo benzotiazolové analógy BODIPY farbív), ktoré z nich možno pripraviť jednoduchými 1-2 krokovými transformáciami. Mnohé z týchto derivátov okrem vysokej TPA odozvy vykazujú výrazné Stokesove posuny, vďaka ktorým sa emisia v polárnych médiach alebo samotných bunkách posúva až do ďalekej červenej oblasti, čo zabraňuje pri bioimagingu nežiadúcej absorpcii žiarenia emitovaného farbivom bunkových štruktúrami a autofluorescencii. Prepojenie experimentu s kvantovo-chemickými výpočtami bolo nápomocné nielen pri racionálnom dizajne účinných fotosenzibilizátorov ale aj pri vývoji účinných katalyzátorov na báze komplexných zlúčenín prechodných kovov pre rôzne chemicky relevantné transformácie.

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

Computer calculations of linear and nonlinear optical properties using modern DFT functionals as well as approximate CC methods for a large series of organic dyes and their complexes allowed us to identify several highly effective NLO photosensitizers, which we focused on in our further studies, especially in terms of their preparation, detailed photophysical characterization, finding optimal synthetic procedures as well as finding their potential in diverse NLO applications. We developed an effective synthetic approach to valuable iodine-substituted benzothiazoles, with traditional (C-6) and non-traditional (C-4/C-7) substitution patterns. 4,7-Diiodobenzothiazoles were used in the preparation of quadrupolar benzothiazole-cored photosensitizers displaying high two-photon absorption in the near-IR region, the properties of which can be tuned by variation of substituents in the reactive C-2 position. We also developed an efficient approach to dipolar 2-H-benzothiazoles that can be transformed into quadrupolar arylamine-substituted 2,2'-bisbenzothiazoles by oxidation with Cu(II). The outstanding absorption and emission properties of these systems along with the chelating

N<sup>N</sup> ability, make them attractive as building blocks for a wide range of molecular materials. Push-pull 2-H-benzothiazoles have also proven to be suitable and versatile building blocks for the synthesis of diversely functionalized, highly effective NLO dyes (such as quasi-quadrupolar diheteroaryl ketones or benzothiazole analogs of BODIPY dyes), which can be prepared from them by simple 1-2 step transformations. In addition to large TPA cross-sections, many of these derivatives show significant Stokes shifts and emissions in the deep-red spectral region in polar media or cells. The latter property is especially beneficial for TPEF bioimaging, where it allows to avoid unwanted self-absorption of emitted light by cellular organelles and autofluorescence in bioimaging, as shown in some of our demo applications.

The combination of the experiment with QCH calculations was also helpful in the rational design of highly-efficient photosensitizers and in the development of intriguing transition-metal-based catalysts.