

**Резюмета на рецензираните публикации
на доц. д-р Юлиан Димитров ЗаграняРСки
на български език и на един от езиците, които традиционно се ползват в
съответната научна област (английски език)**

1. H. Abul-Futouh, **Y. Zagranyski**, C. Müller, M. Schulz, St. Kupfer, H. Görls, M. Elkhateeb, St. Gräfe, B. Dietzek, K. Peneva and W. Weigand, [FeFe]-Hydrogenase H-cluster mimics mediated by naphthalene monoimide derivatives of peri-substituted dichalcogenides, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 11180-11191. **(B1)**

Synthetic models of the active site of [FeFe]-hydrogenase containing naphthalene monoimide (NMI) of *peri*-substituted dichalcogenides as bridging linkers have been prepared and characterized using different spectroscopic methods. The influence of the imide functionality and the chalcogen atoms on the redox properties and the catalytic behaviour of complexes 7–10 was studied using cyclic voltammetry. The results revealed that the imide functionality has improved the chemical stability of the reduced species and the replacement of the S atoms by Se caused a cathodic shift in the oxidation peaks. Moreover, the optical properties of compounds 1, 2, 4, and 5 and the respective diiron complexes 7–10 were investigated by UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy assisted by quantum chemical simulations. The structures of complexes 6–9 were confirmed by X-ray diffraction analysis.

Синтетични модели на активното място на [FeFe]-хидрогеназа, съдържаща нафталиמיד (NMI) на *peri*-заместени дихалкогениди като свързващи линкери, са подготвени и охарактеризирани с помощта на различни спектроскопски методи. Влиянието на имидната група и халкогенните атоми върху редокс свойствата и каталитичното поведение на комплекси 7–10 е изследвано с помощта на циклична волтаметрия. Резултатите показаха, че имидната група е подобрила химическата стабилност на редуцираните видове и заместването на S атомите с Se причинява катодно изместване в пиковите на окисление. Освен това, оптичните свойства на съединения 1, 2, 4 и 5 и съответните дижелезни комплекси 7–10 бяха изследвани чрез UV-Vis абсорбция и флуоресцентна спектроскопия, подпомогнати от квантово-химични симулации. Структурите на комплекси 6–9 са потвърдени чрез рентгенов дифракционен анализ.

2. A. Skabeev, U. Zschieschang, **Y. Zagranyski**, H. Klauk, K. Müllen, and C. Li, Carbonyl-Functionalized Cyclazines as Colorants and Air-Stable n-Type Semiconductors, *Org. Lett.*, **2018**, 20 (5), 1409–1412. **(B2)**

A series of π -extended cycl[3,3,2]azines (3) bearing additional carbonyl groups were synthesized via aldol condensations. Two strong electron acceptor molecules (4 and 5), with low-lying LUMO energy levels of –3.99 and –3.95 eV, respectively, were obtained. Organic thin-film transistors (TFTs) based on the cyanated cyclazine derivatives 5 were fabricated by

vapor deposition, exhibiting extraordinarily stable n-type semiconductor character under ambient condition with the highest electron mobility of $0.06 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ consistently for more than 30 months.

Серия от π -удължени цикло[3,3,2]азини (3), носещи допълнителни карбонилни групи, бяха синтезирани чрез алдолни кондензации. Бяха получени две силно електронакцепторни молекули (4 и 5), с ниско разположени LUMO енергийни нива съответно -3,99 и -3,95 eV. Органичните тънкослойни транзистори (TFT), базирани на цианирани циклазинови производни 5, са произведени чрез отлагане на пари, показващи изключително стабилен *n*-тип полупроводников характер при околни условия с най-висока подвижност на електрони от $0,06 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ последователно за повече от 30 месеца.

3. F. Hinkel, Y. M. Kim, **Y. Zagariarsky**, F. Schlütter, D. Andrienko, K. Müllen and F. Laquai, Efficiency-limiting processes in cyclopentadithiophene-bridged donor-acceptor-type dyes for solid-state dye-sensitized solar cells, *The J. Chem. Phys.*, **2018**, *148*, 044703.
(B3)

The charge generation and recombination processes in three novel push-pull photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSCs) are studied by ps- μs transient absorption (TA) and quasi-steady-state photoinduced absorption (PIA) spectroscopy. The three cyclopentadithiophene-based photosensitizer dye molecules exhibit comparably low power conversion efficiencies ranging from 0.8% to 1.7% in solid-state DSSCs. We find that the photocurrents increase in the presence of Li-salt additives. Both TA and PIA measurements observe long-lived dye cations created by electron injection from the dyes' excited state for two dyes from the series. However, the third dye shows significantly lower performance as a consequence of the less efficient electron injection even after the addition of Li-salts and faster electron-hole recombination on the ns- μs time scale. In essence, the prerequisites for this class of donor- π bridge-acceptor photosensitizers to reach higher charge generation efficiencies are a combination of strong dipole moments and fine tuning of the electronic landscape at the titania-dye interface by Li-salt addition.

Генерирането на заряда и процесите на рекомбинация в три нови фотосенсибилизатора с багрило слънчеви клетки (DSSCs) се изследвани чрез ps- μs преходна абсорбция (ТА) и квазистационарна фотоиндуцирана абсорбционна (PIA) спектроскопия. Трите фотосенсибилизиращи багрилни молекули на базата на циклопентадителиофен показват сравнително ниска ефективност на преобразуване на енергия, варираща от 0,8% до 1,7% в DSSC в твърдо състояние. Откриваме, че фототоковете се увеличават в присъствието на добавки от Li-сол. Както ТА, така и PIA измерванията наблюдават дълготрайни багрилни катиони, създадени чрез инжектиране на електрони от възбудено състояние за две багрилата от серията. Въпреки това, третото багрило показва значително по-ниска производителност като следствие от по-малко ефективното инжектиране на електрони дори след добавянето на Li-соли и по-бърза рекомбинация на електрон-дупка във времевата скала ns- μs . По същество, предпоставките за този клас фотосенсибилизатори на донор- π -мост-акцептор за

постигане на по-висока ефективност на генериране на заряд са комбинация от силни диполни моменти и фина настройка на електронната картина на разделящата повърхнина титан-багрило чрез добавяне на Li-сол.

4. H. Abul-Futouh, A. Skabeev, D. Botteri, **Y. Zaganyarski**, H. Görls, W. Weigand, and K. Peneva, Toward a Tunable Synthetic [FeFe]-Hydrogenase H-Cluster Mimic Mediated by Perylene Monoimide Model Complexes: Insight into Molecular Structures and Electrochemical Characteristics, *Organometallics*, **2018**, 37 (19), pp 3278–3285. **(B4)**

The nature of the bridging dithiolate has an important role on tuning the physical and electrochemical properties of the synthetic H-cluster mimics of [FeFe]-hydrogenase and still of significant concern to scientists. In this report we describe the synthetic models of the active site of [FeFe]-hydrogenase containing perylene monoimide of peri-substituted disulfides as bridging linker. The resulting complexes were characterized by ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR and IR spectroscopic techniques, mass spectrometry, and elemental analysis as well as X-ray analysis of complex **2a**. The purpose of this work was to investigate the influence of the perylene-linker on the redox potentials of the complexes and their catalytic ability in the presence of acetic acid (AcOH) by applying cyclic voltammetry. Moreover, we compare these results with different diiron hexacarbonyl complexes previously reported in the literature. As a result, we have found that the presence of the rylene-linker provides further stability for the reduced species and shifted its reduction potentials to more positive values.

Естеството на свързващия дитиолат има важна роля за настройването на физичните и електрохимичните свойства на синтетичните Н-кълъстерни мимики на [FeFe]-хидрогеназа и все още представлява значително предизвикателство за учените. В този доклад ние описваме синтетичните модели на активното място на [FeFe]-хидрогеназа, съдържаща периленомоноимид на пери-заместени дисулфиди като свързващ линкер. Получените комплекси се охарактеризират с ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR и IR спектроскопски техники, масспектрометрия и елементен анализ, както и рентгенов анализ на комплекса **2a**. Целта на тази работа беше да се изследва влиянието на периленовия линкер върху редокс потенциалите на комплексите и тяхната каталитична способност в присъствието на оцетна киселина (AcOH) чрез прилагане на циклична волтаметрия. Освен това, ние сравнихме тези резултати с различни дижелезни хексакарбонилни комплекси, докладвани по-рано в литературата. В резултат на това ние открихме, че присъствието на риленовия линкер осигурява допълнителна стабилност за редуцирания вид и измества неговите редукционни потенциали към по-положителни стойности.

5. G. Velpula, M. Li, Yunbin Hu, **Y. Zaganyarski**, W. Pisula, K. Müllen, K. Mali, St. De Feyter, Hydrogen-Bonded Donor-Acceptor Arrays at the Solution-Graphite Interface, *Chemistry - A European Journal*, **2018**, 24 (46), 12071-12077. **(B5)**

Controlling the nanoscale morphology of organic thin films represents a critical challenge in the fabrication of organic (opto)electronic devices. The morphology of the (multicomponent)

thin films in turn depends on the mutual orientation of the molecular components and their supramolecular packing on the surface. Here, it is shown how the surface co-assembly of electron-donating and -accepting building blocks can be controlled via (supra)molecular design. Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC) derivatives with multiple hydrogen-bonding (H-bonding) sites were synthesized and their co-assembly with alkyl-substituted perylene tetracarboxy diimide (PDI) was studied using scanning tunneling microscopy (STM) at the solution–graphite interface. STM data shows that electron-rich HBCs co-assemble laterally with electron deficient PDIs via preprogrammed H-bonding sites with high fidelity. The surface stoichiometry of the two components could be readily tuned by changing the number of H-bonding sites on the HBC derivatives via organic synthesis. This model study highlights the utility of (supra)molecular design in co-assembly of building blocks relevant for organic electronics.

Контролирането на наноразмерната морфология на органичните тънки филми представлява сериозно предизвикателство при производството на органични (опто)електронни устройства. Морфологията на (многокомпонентните) тънки филми от своя страна зависи от взаимната ориентация на молекулните компоненти и тяхното надмолекулно опаковане на повърхността. Тук е показано как повърхностното самоасемблиране на електронодорни и електроноакцепторни градивни елементи може да се контролира чрез (супра)молекулен дизайн. Бяха синтезирани производни на хекса-*пери*-хексабензокоронен (HBC) с множество места за сформирание на водородни връзки (H-свързване) и тяхното съвместно самоасемблиране с алкил-заместен перилендиимид (PDI) беше изследвано с помощта на сканираща тунелна микроскопия (STM) в разтвора – графитен интерфейс. Данните от STM показват, че богатите на електрони HBC се самосглобяват странично с електрондефицитния PDI чрез предварително контролирани H-връзки с висока точност. Повърхностната стехиометрия на двата компонента може лесно да се настрои чрез промяна на броя на H- връзки на HBC производните чрез органичен синтез. Това проучване на модела подчертава полезността на (супра)молекулярния дизайн при самосглобяване на градивни елементи, подходящи за органичната електроника.

6. M. Li, W. Zajackowski, G. Velpula, D. Jansch, Robert Graf, T. Marszalekaf, S. Parekh, **Y. Zagranyarskia**, K. Mali, M. Wagner, St. De Feyter, Chen Li, K. Müllen and W. Pisula, Transformation from helical to layered supramolecular organization of asymmetric perylene diimides via multiple intermolecular hydrogen bonding, *Chem. Sci.*, **2020**, *11* (19), 4960-4968. (Г1)

The self-assembly of an asymmetric perylene diimide (PDI) with a dove-tailed side chain is investigated after thermal annealing at various temperatures in solid-state. After annealing at low temperatures PDI dimers are formed through hydrogen bonding between the imide and carbonyl groups, together with π -stacking interactions leading to a helical packing of the molecules in supramolecular columnar structures. After annealing at higher temperatures a transformation into a layered organization with improved molecular order is observed. The

driving force for this thermodynamically favorable reorganization and planarization of the PDI dimer is additional intermolecular hydrogen bonding between the carbonyl and aromatic H(Ar) that is also present in monolayers that are visualized by scanning tunneling microscopy. This study demonstrates the importance of hydrogen bonding on tuning the supramolecular organization of asymmetric PDI. Depending on the dominating interactions, a wide variety of complex supramolecular structures with unique properties can be initiated.

Самосглобяването на асиметричен перилен диимид (PDI) с α -разклонена странична верига са изследвани след термично нагряване при различни температури в твърдо състояние. След нагряване при ниски температури PDI димерите се образуват чрез водородна връзка между имидните и карбонилните групи, заедно с π -поддържащи взаимодействия, водещи до спирално опаковане на молекулите в супрамолекулни колонни структури. След нагряване при по-високи температури се наблюдава трансформация в слоеста организация с подобрен молекулен ред. Движещата сила за тази термодинамично благоприятна реорганизация и планаризация на PDI димера е допълнителната междумолекулна водородна връзка между карбонила и ароматния H(Ar), която също присъства в монослоеве, които се визуализират чрез сканираща тунелна микроскопия. Това изследване демонстрира значението на водородното свързване за настройка на супрамолекулната организация на асиметричния PDI. В зависимост от доминиращите взаимодействия могат да бъдат инициирани голямо разнообразие от сложни супрамолекулни структури с уникални свойства.

7. I. Zaganyarska, K. Kostova, **Y. Zaganyarski**, R. Nikolova, B. Shivachev, V. Dimitrov, Estrone derived 2-naphthol analogue in the diastereoselective one-pot Betti-condensation, *Mol Divers*, **2020**, 24 (4), 1343-1353.(Г2)

The utility of deoxy-isoequilenine synthesized from estrone as valuable 2-naphthol analogue is demonstrated in the three components *Betti*-condensation. A simple, efficient and green procedure for the synthesis of aminobenzyl naphthol analogues (so-called *Betti* bases) has been realized highly diastereoselectively by using (S)-phenylethylamine and 1- or 2-naphthaldehyde. The absolute configuration of the new chiral compounds obtained has been determined by means of NMR experiments and confirmed by X-ray crystallography. The chiral steroidal aminobenzyl naphthols have been evaluated as pre-catalysts for the addition of diethylzinc to aldehydes with enantioselectivities of up to 98% ee.

Приложимостта на дезокси-изоеквиленин, синтезиран от естрон като ценен 2-нафтолов аналог, е показана в трите компонента Betti-кондензация. Лесна, ефективна и екологична процедура за синтез на аминобензилнафтолови аналози (така наречените бази на Бети) е реализирана силно диастереоселективно чрез използване на (S)-фенилетиламин и 1- или 2-нафталдехид. Абсолютната конфигурация на получените нови хирални съединения е определена чрез ЯМР експерименти и потвърдена чрез рентгенова кристалография. Хиралните стероидни аминобензилнафтоли са оценени като пре-катализатори за добавяне на диетилцинк към алдехиди с енантоселективност до 98% ee.

8. D. Costabel, A. Skabeev, A. Nabiyan, Y. Luo, J. Max, A. Rajagopal, D. Kowalczyk, B. Dietzek, M. Wächtler, H. Görls, D. Ziegenbalg, **Y. Zagranyski**, C. Streb, F. Schacher, K. Peneva, 1,7,9,10-Tetrasubstituted PMIs Accessible through Decarboxylative Bromination: Synthesis, Characterization, Photophysical Studies, and Hydrogen Evolution Catalysis, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27 (12), 4081-4088. (Г3)

In this work, we present a new synthetic strategy for fourfold-substituted perylene monoimides via tetrabrominated perylene monoanhydrides. X-ray diffraction analysis unveiled the intramolecular stacking orientation between the substituents and semicircular packing behavior. We observed the remarkable influence of the substituent on the longevity and nature of the excited state upon visible light excitation. In the presence of poly(dehydroalanine)-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers as solubilizing template, the chromophores are capable of sensitizing $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ clusters in aqueous solution for stable visible light driven hydrogen evolution over three days.

В тази работа представяме нова синтетична стратегия за четирикратно заместени перилени моноимида от тетрабромирани перилени моноанхидриди. Рентгеноструктурният анализ показва вътрешномолекулната ориентация на натрупване между заместителите и поведението на полукръгово опаковане. Наблюдавахме забележителното влияние на заместителя върху стабилността и природата на възбуденото състояние при възбуждане с видима светлина. В присъствието на поли(дехидроаланин)-поли(етиленгликол) добавени съполимери като солюбилизираща матрица, хромофорите са способни да сенсibiliзират $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ клъстери във воден разтвор за стабилно отделяне на водород, под действието от видима светлина, за три дни.

9. **Y. Zagranyski**, M. Mutovska, P. Petrova, R. Tomova, P. Ivanov, S. Stoyanov, Dioxin-annulated 1, 8-naphthalimides—synthesis, spectral and electrochemical properties, and application in OLED, *Dyes and Pigments*, **2021**, 184, 108585. (Г4)

A synthetic approach for preparation of a new class of 1,8-naphthalimide derivatives with fused benzo and naphtho-dioxin systems is reported. The proposed reaction conditions for the first step allow selective bromination of 1,8-naphthalic anhydride to the corresponding 3,4,6-tribromo derivative, which has the potential to be versatile building block in the chemistry of naphthalimides. The dioxin-annulated products were isolated in very good yields and their applicability for further modifications by metal-catalysed coupling reactions was proven. The synthesized fluorescent dyes showed media dependant emission and their photophysical and electroluminescent properties were evaluated with respect to their application in OLED. TGA measurements showed that all compounds are stable up to above 400°C. The best OLED test device has turn-on voltage of 8 V; maximum luminescent intensity of 3031 cd/m^2 , and current efficiency of 6.9 cd/A .

Докладван е синтетичен подход за получаване на нов клас 1,8-нафталиמידни производни с кондензирани бензо- и нафтодиоксинови системи. Предложените реакционни условия за първия етап позволяват селективно бромиране на 1,8-

нафталанхидрид до съответното 3,4,6-трибромо производно, което има потенциала да бъде универсален *building block* в химията на нафталимидите. Кондензираните с диоксин продукти бяха изолирани с много добри добиви и тяхната приложимост за по-нататъшни модификации чрез метал-катализирани реакции беше доказана. Синтезираните флуоресцентни багрила показаха зависима от средата емисия и техните фотофизични и електролуминесцентни свойства бяха оценени по отношение на тяхното приложение в OLED. TGA измерванията показват, че всички съединения са стабилни до над 400 °C. Най-доброто OLED тестово устройство има напрежение на включване от 8 V; максимален луминисцентен интензитет от 3031 cd/m² и токова ефективност от 6,9 cd/A.

10. T. Zhang, **Y. Zagranyski**, A. Skabeev, K. Müllen, C. Li, Perylene pigments as alternatives to phthalocyanine and indanthrone blue, *Dyes and Pigments*, **2021**, 196, 109780. (Г5)

A series of new chromophores were synthesized which comprise carboximide and ureido auxochromic moieties attached to a perylene core. The blue perylene pigment possesses a strong intramolecular push-pull effect as well as intermolecular hydrogen bonding. With its optical characteristics and excellent photostability, the pigment holds promise as an alternative to phthalocyanine blue and indanthrone blue in traditional pigment applications such as coatings, plastics, and even high-tech fields such as color filters and organic electronics.

Синтезирани са серия от нови хромофори, които включват карбоксимидни и карбамидна ауксохромни фрагменти, кондензирани към периленово ядро. Синият периленов пигмент притежава силен вътрешномолекулен *push-pull* ефект, както и междумолекулно водородно свързване. Със своите оптични характеристики и отлична фотостабилност, пигментът е обещаващ като алтернатива на фталоцианиново синьо и индантроново синьо в традиционни пигментни приложения като покрития, пластмаси и дори високотехнологични области като цветни филтри и органични полупроводници.

11. Georgia Ivanova, Nadezhda Bozova, Nikolay Petkov, Cunbin An, Benlin Hu, Monika Mutovska, Konstantin Konstantinov, **Yulian Zagranyski**, Vladimira Videva, Adelina Yordanova, Martin Baumgarten, Anela Ivanova, Benchmarking of density functionals for the description of optical properties of newly synthesized π -conjugated TADF blue emitters, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28 (16), e202104411. (Г6)

Computational modeling of the optical characteristics of organic molecules with potential for thermally activated delayed fluorescence (TADF) may assist markedly the development of more efficient emitting materials for organic light-emitting diodes. Recent theoretical studies in this area employ mostly methods from density functional theory (DFT). In order to obtain accurate predictions within this approach, the choice of a proper functional is crucial. In the current study, we focus on testing the performance of a set of DFT functionals for estimation of the excitation and emission energy and the excited singlet-triplet energy gap of three newly synthesized compounds with capacity for TADF. The emitters are designed specifically to

enable charge transfer by π -electron conjugation, at the same time possessing high-energy excited triplet states. The functionals chosen for testing are from various groups ranging from gradient-corrected through global hybrids to range-separated ones. The results show that the monitored optical properties are especially sensitive to how the long-range part of the exchange energy is treated within the functional. The accurate functional should also be able to provide well balanced distribution of the π -electrons among the molecular fragments. Global hybrids with moderate (less than 0.4) share of exact exchange (B3LYP, PBE0) and the meta-GGA HSE06 are outlined as the best performing methods for the systems under study. They can predict all important optical parameters correctly, both qualitatively and quantitatively.

Изчислителното моделиране на оптичните характеристики на органични молекули с потенциал за термично активирана забавена флуоресценция (TADF) може да подпомогне значително разработването на по-ефективни излъчващи материали за органични светоизлъчващи диоди. Последните теоретични изследвания в тази област използват предимно методи от функционалната теория на плътността (DFT). За да се получат точни прогнози в рамките на този подход, изборът на подходящ функционал е от решаващо значение. В настоящото изследване ние се фокусираме върху тестване на ефективността на набор от DFT функционали за оценка на енергията на възбуждане и излъчване на възбудената синглетно-триплетна енергийна разлика на три новосинтезирани съединения с потенциал за TADF. Емитерите са проектирани специално, за да позволят пренос на заряд чрез конюгиране на π -електрон, като в същото време притежават високоенергийни възбудени триплетни състояния. Функциите, избрани за тестване, са от различни групи, вариращи от градиентно коригирани през глобални хибриди до такива, разделени по диапазони. Резултатите показват, че наблюдаваните оптични свойства са особено чувствителни към това как частта от обменната енергия на дълги разстояния се третира във функционала. Точният функционал също трябва да може да осигури добре балансирано разпределение на π -електроните между молекулните фрагменти. Глобалните хибриди с умерен (по-малко от 0,4) дял на точен обмен (B3LYP, PBE0) и мета-GGA HSE06 са очертани като най-ефективните методи за изследваните системи. Те могат да предвидят правилно всички важни оптични параметри, както качествено, така и количествено.

12. J. Castán, S. Abidi, T. Ghanem, S. Touihri, P. Blanchard, G. Welch, **Y. Zaganyarski**, J. Boixel, B. Walker, P. Josse, C. Cabanetos, N-Annulation of the BTI Rylene Imide Organic Building Block: Impact on the Optoelectronic Properties of π -Extended Molecular Structures, *Colorants*, **2022**, 2 (1), 22-30. (Г7)

Benzothioxanthene imide (BTI) has recently emerged as an interesting and promising block for organic electronics. In this contribution, we report on the impact of the N-annulation of the latter dye on the optoelectronic of π -extended molecular structures. To do so, the thiophenediketopyrrolopyrrole was selected, as central π -conjugated core, and either end-capped with two BTIs or its N-annulated version, namely the TCI. While almost similar band gaps were measured for individual rylene imide dyes, significant differences were highlighted, and rationalized, on their π -extended counterparts.

Бензотиоксантен имид (BTI) наскоро се появи като интересен и обещаващ блок за органичната електроника. В тази рабнота ние докладваме за въздействието на N-анелирането на последното багрило върху оптоелектрониката на π -удължените молекулни структури. За да се направи това, тиофенедикетопиролопиролът беше избран като централно π -конюгирано ядро и завършен с два BTI или неговата N-анелирани варианти, а именно TCI. Докато почти сходни ширини на забранената зона бяха измерени за отделни риленимидни багрила, значителните разлики бяха подчертани и рационализирани в техните π -удължени аналози.

13. **Y. Zagranyski**, D. Cheshmedzhieva, M. Mutovska, A. Ahmedova, S. Stoyanov, Dioxepine-peri-annulated PMIs—synthesis and spectral and sensing properties, *Sensors*, **2023**, 23 (6), 2902. (Г8)

New perylene monoimide (PMI) derivatives bearing a seven-membered heterocycle and 1,8-diaminosarcophagine (DiAmSar) or *N,N*-dimethylaminoethyl chelator fragments were synthesized, and their spectroscopic properties in the absence and presence of metal cations were determined to evaluate their potential applications as PET optical sensors for such analytes. DFT and TDDFT calculations were employed to rationalize the observed effects.

Бяха синтезирани нови производни на перилен моноимид (PMI), съдържащи седемчленен хетероцикл и 1,8-диаминосаркофагин (DiAmSar) или *N,N*-диметиламиноетил хелаторни фрагменти и техните оптични свойства в отсъствието и присъствието на метални катиони бяха определени, за да се оценят техните потенциални приложения като PET оптични сензори за такива аналити. DFT и TDDFT изчисления бяха използвани за рационализиране на наблюдаваните ефекти.

14. E. Kaplanai, E. Tonis, M. Drymona, **Y. Zagranyski**, D. Tzeli, G. Vougioukalakis, Microwave-Assisted, Copper-Catalyzed Domino O–H/C–H Arylation Reaction toward the Synthesis of Oxygen-Doped Polyaromatic Molecules, *J. Org. Chem.*, **2023**, 88 (16), 11552–11561. (Г9)

Benzoxanthenes and their analogues are a very important class of compounds mainly due to their wide range of biological and technological applications. The development of a new methodology for their synthesis, involving an Ullmann-type coupling followed by an intramolecular C–H arylation, catalyzed by copper in a domino fashion, is reported. A variety of para-substituted phenols are amenable to this methodology, affording the desired products in moderate to good yields. Our protocol is expedient and practical and is carried out under microwave irradiation in only 3 min under air. A plausible catalytic cycle is proposed based on experimental mechanistic investigations and density functional theory (DFT) calculations.

Бензоксантените и техните аналози са много важен клас съединения, главно поради широкия им спектър от биологични и технологични приложения. Докладвано е разработването на нова методология за техния синтез, включваща свързване тип *Ullmann*, последвано от вътрешномолекулно C–H арилиране, катализирано от мед. Различни *para*-

заместени феноли са податливи на тази методология, водеща до желаните продукти с умерени до добри добиви. Нашият протокол е целесъобразен и практичен и се провежда под микровълново облъчване само за 3 минути под въздух. Предложен е правдоподобен каталитичен цикъл въз основа на експериментални механизтични изследвания и изчисления на теорията на функционалната плътност (DFT).

15. M. Mutovska, A. Skabeev, K. Konstantinov, C. Cabanetos, S. Stoyanov, **Y. Zaganyarski**, One-pot synthesis of fused-rings heterocyclic systems based on symmetrically benzofuran annulated 1, 8-naphthalimides, *Dyes and Pigments*, **2023**, 220, 111701. (Г10)

A useful and straightforward synthetic approach to afford heteroarenes by symmetrical annulation of two benzofuran units to 1,8-naphthalene anhydrides, through a regioselective one-pot $S_N-Ar/C-H$ activation tandem reaction is introduced herein. Two synthetic pathways are compared, highlighting that the utilization of diester derivatives improves: (i) the compatibility with the key ring expansion step, (ii) the solubility of the intermediate thus facilitating its purification, and (iii) the versatility of the final imidization. The electrochemical and spectral properties of this new class of compounds are investigated.

Показан е полезен и ясен синтетичен подход за получаване на хетероарени чрез симетрично кондензиране на две бензофуранови единици към 1,8-нафталанхидриди, чрез региоселективна тандемна реакция на $S_N-Ar/C-H$ активиране *one-pot*. Сравнени са два синтетични пътя, като се подчертава, че използването на диестерни производни подобрява: (i) съвместимостта със стъпката на удължаване на ключовия хетероцикл, (ii) разтворимостта на междинния продукт, като по този начин се улеснява неговото пречистване, и (iii) гъвкавостта на крайната имидизация. Изследвани са електрохимичните и спектралните свойства на този нов клас съединения.

16. M. Mutovska, N. Simeonova, S. Stoyanov, **Y. Zaganyarski**, S. Stanchovska, D. Marinova, Naphthalene Monoimides with Peri-Annulated Disulfide Bridge—Synthesis and Electrochemical Redox Activity, *Materials*, 2023, 16 (23), 7471. (Г11)

Nowadays, organosulfur compounds provide new options in the development of full organic ion batteries. However, many drawbacks (such as kinetics limitations during the reversible oxidation of disulfides with cleavage of S–S bond, as well as solubility in non-aqueous electrolytes) make their commercialization difficult. Herein, a new concept for the design of organosulfur compounds with regulated redox properties and limited solubility is proposed. As a proof-of-concept, we designed *peri*-disulfo-substituted 1,8-naphthalimide derivatives, in which the alkyl chain length and halogen substituents (Cl or Br) at positions 3 and 6 are varied. The compounds were synthesized by an originally developed procedure starting from tetrahalonaphthalic anhydride via nucleophilic substitution at both peri-positions in the respective imide. Using ionic liquid electrolyte, it was found that the new peri-dithiolo-1,8-naphthalimides can participate in n- and p-type redox reactions at about 2.0 V and above 4.0 V vs. Li/Li^+ , respectively. The redox potentials are sensitive mainly to whether Cl or Br substituents are available in the molecule architecture, while the alkyl chain length determines

the kinetics of the redox reactions. Among all compounds, the chloro-substituted compound with the shorter alkyl chain displays the best kinetics for both low- and high-voltage redox reactions.

В днешно време серните органични съединения предоставят нови възможности при разработването на напълно органични йонни батерии. Въпреки това, много недостатъци (като кинетични ограничения по време на обратимо окисление на дисулфиди с разцепване на S–S връзка, както и разтворимост в неводни електролити) затрудняват комерсиализацията им. Тук се предлага нова концепция за проектиране на органосерни съединения с регулирани редокс свойства и ограничена разтворимост. Като доказателство за концепцията, ние проектирахме *перу*-дисулфозаместени 1,8-нафталимидни производни, в които дължината на алкиловата верига и халогенните заместители (Cl или Br) в позиции 3 и 6 варират. Съединенията са синтезирани чрез първоначално разработена процедура, като се започне от тетрахаалонафталанхидрид чрез нуклеофилно заместване в двете перипозиции в съответния имид. Използвайки йонен течен електролит, беше установено, че новите *перу*-дитиоло-1,8-нафталимиди могат да участват в *n*- и *p*-тип редокс реакции при около 2,0 V и над 4,0 V спрямо Li/Li⁺, съответно. Редокс потенциалите са чувствителни главно към това дали Cl или Br заместители са налични в архитектурата на молекулата, докато дължината на алкиловата верига определя кинетиката на редокс реакциите. Сред всички съединения, хлорозаместеното съединение с по-къса алкилова верига показва най-добрата кинетика както за редокс реакции с ниско, така и за високо напрежение.

17. Z. Wu, A. Skabeev, **Y. Zaganyarski**, R. Duan, J. Jin, M. Kwak, T. Basché, K. Müllen, C. Li, High Performance Near Infrared Chlorinated Rylene-carboximide Fluorophores via Consecutive C–N and C–C Bond Formation, *Angew. Chem.*, **2023**, 135 (52), e202315156. (Г12)

A new class of near-infrared (NIR) fluorophores, PAI, is obtained by consecutive C–N/C–C bond formation between diphenylamines and 9,10-dibromoperylenecarboximide. Owing to the rigid structure, extended π -conjugation and pronounced push-pull substitution, these fluorophores show emission maxima up to 804 nm and large Stokes shifts. The extraordinarily high fluorescence quantum yields from 47 % to 70 % are attributed to chloro substitution in the bay positions of the perylene core. These characteristics, together with high photostability, qualify them as useful NIR emitters for applications as biomarkers and security inks.

Нов клас от NIR флуорофори, PAI, са получени чрез последователно образуване на C–N/C–C връзка между дифениламини и 9,10-дибромопериленакарбоксимид. Благодарение на твърдата структура, разширеното π -удължаване и допълнителния *push-pull* ефект, тези флуорофори показват емисионни максимуми до 804 nm и големи Стоксови отмествания. Изключително високите квантови добиви на флуоресценция от 47 % до 70 % се дължат на заместването с хлор в бей-позициите на периленовото ядро. Тези характеристики, заедно с висока фотостабилност, ги квалифицират като полезни NIR излъчватели за приложения като биомаркери и защитни мастила.

18. D. Sánchez, K. Morice, M. Mutovska, L. Khrouz, P. Josse, M. Allain, F. Gohier, P. Blanchard, C. Monnereau, T. Bahers, N. Sabouri, **Y. Zaganyarski**, C. Cabanetos, M. Deiana, Heavy-atom-free π -twisted photosensitizers for fluorescence bioimaging and photodynamic therapy, *J. Mater. Chem. B*, **2024**, 12, 8107-8121. (T13)

As the field of preclinical research on photosensitizers (PSs) for anticancer photodynamic therapy (PDT) continues to expand, a focused effort is underway to develop agents with innovative molecular structures that offer enhanced targeting, selectivity, activation, and imaging capabilities. In this context, we introduce two new heavy-atom-free PSs, DBXI and DBAI, characterized by a twisted π -conjugation framework. This innovative approach enhances the spin-orbit coupling (SOC) between the singlet excited state (S1) and the triplet state (T1), resulting in improved and efficient intersystem crossing (ISC). Both PSs are highly effective in producing reactive oxygen species (ROS), including singlet oxygen and/or superoxide species. Additionally, they also demonstrate remarkably strong fluorescence emission. Indeed, in addition to providing exceptional photocytotoxicity, this emissive feature, generally lacking in other reported structures, allows for the precise monitoring of the PSs' distribution within specific cellular organelles even at nanomolar concentrations. These findings underscore the dual functionality of these PSs, serving as both fluorescent imaging probes and light-activated therapeutic agents, emphasizing their potential as versatile and multifunctional tools in the field of PDT.

Тъй като полето на предклиничните изследвания на фотосенсибилизатори (PSs) за противоракова фотодинамична терапия (PDT) продължава да се разширява, се полагат целенасочени усилия за разработване на агенти с иновативни молекулярни структури, които предлагат подобрени възможности за насочване, селективност, активиране и изображения. В този контекст ние представяме два нови PS без тежки атоми, DBXI и DBAI, характеризиращи се с усукана рамка на π -кондензация. Този иновативен подход подобрява спин-орбиталното свързване (SOC) между синглетното възбудено състояние (S1) и триплетното състояние (T1), което води до подобрен ISC. И двата PS са много ефективни при производството на реактивни кислородни видове (ROS), включително синглетни кислородни и/или супероксидни видове. В допълнение, те също демонстрират забележително силно флуоресцентно излъчване. Наистина, в допълнение към осигуряването на изключителна фотоцитотоксичност, тази емисионна характеристика, която обикновено липсва в други докладвани структури, позволява прецизно наблюдение на разпределението на PS в специфични клетъчни органели дори при наномоларни концентрации. Тези констатации подчертават двойната функционалност на тези PS, служещи както като флуоресцентни сонди за изображения, така и като светлинно активирани терапевтични средства, подчертавайки техния потенциал като универсални и многофункционални инструменти в областта на PDT.

19. Z. Wu, X. Zhu, Qiqi Yang, **Y. Zaganyarski**, K. Mishra, H. Strickfaden, R. Wong, T. Basché, K. Koynov, M. Bonn, C. Li, X. Liu, K. Müllen, Near-Infrared

Perylenecarboximide Fluorophores for Live-Cell Super-Resolution Imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 11, 7135–7139. (Г14)

Organic near-infrared (NIR) photoblinking fluorophores are highly desirable for live-cell super-resolution imaging based on single-molecule localization microscopy (SMLM). Herein we introduce a novel small chromophore, PMIP, through the fusion of perylenecarboximide with 2,2-dimethylpyrimidine. PMIP exhibits an emission maximum at 732 nm with a high fluorescence quantum yield of 60% in the wavelength range of 700–1000 nm and excellent photoblinking without any additives. With resorcinol-functionalized PMIP (PMIP-OH), NIR SMLM imaging of lysosomes is demonstrated for the first time in living mammalian cells under physiological conditions. Moreover, metabolically labeled nascent DNA is site-specifically detected using azido-functionalized PMIP (PMIP-N3) via click chemistry, thereby enabling the super-resolution imaging of nascent DNA in phosphate-buffered saline with a 9-fold improvement in spatial resolution. These results indicate the potential of PMIP-based NIR blinking fluorophores for biological applications of SMLM.

Органичните фотоизлъчващи флуорофори в близката инфрачервена област (NIR) са силно желани за изображения със супер разделителна способност на живи клетки, базирани на микроскопия за локализиране на една молекула (SMLM). Тук представяме нов малък хромофор, PMIP, чрез сливането на периленкарбоксимид с 2,2-диметейлпиримидин. PMIP проявява максимум на емисиите при 732 nm с висок квантов добив на флуоресценция от 60% в диапазона на дължина на вълната 700–1000 nm и отлично фотоизлъчване без никакви добавки. С функционализиран с резорцинол PMIP (PMIP-OH), NIR SMLM изобразяване на лизозоми се демонстрира за първи път в живи клетки на бозайници при физиологични условия. Освен това, метаболитно белязаната насцентна ДНК се открива специфично на място с помощта на азидо-функционализиран PMIP (PMIP-N3) чрез химия на кликване, като по този начин позволява изобразяване със супер разделителна способност на зараждаща се ДНК във фосфатно буфериран физиологичен разтвор с 9-кратно подобрение на пространствената разделителна способност. Тези резултати показват потенциала на базирани на PMIP NIR фотоизлъчващи флуорофори за биологични приложения на SMLM.

20. S. Stanimirov, S. Djumayska, N. Todorova, M. Mutovska, K. Konstantinov, P. Petrova, R. Tomova, P. Ivanov, G. Ivanova, S. Stoyanov, T. Spasov, A. Trifonov, I. Buchvarov, M. Baumgarten, A. Ivanova, **Y. Zagranyarski**, TADF Blue Emitters with Balanced π -Conjugation–Design, Synthesis, Spectral Characterization, and a Model OLED with 8-(5-(tert-Butyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-N,N-bis(4-(tert-butyl)phenyl)dibenzo[b,d]furan-2-amin, *J. Phys. Chem. A*, **2024**, *128*, 26, 5100–5114. (Г15)

Blue organic light-emitting diodes (OLED) suffer from relatively short lifetimes and a comparatively low lighting efficiency. One of the approaches to improving their characteristics is the development of luminophores with the potential for thermally activated delayed fluorescence (TADF). Herein, a set of donor-spacer-acceptor compounds with potential for

TADF are designed, synthesized, and computationally and spectroscopically characterized. The excited state dynamics of the most prospective dye is monitored by time-resolved fluorescence and transient absorption spectroscopy. The experimental data are obtained and processed by a newly developed method and supplemented by quantum chemical calculations. The comprehensive approach allowed rationalization of the complex cascade-type photophysical behavior. The most promising emitter is included in an OLED displaying a blue color with a maximum EQE of 4.9% and negligible efficiency roll-off at higher luminance.

Сините органични светодиоди (OLED) страдат от относително кратък живот и сравнително ниска ефективност на излъчване. Един от подходите за подобряване на техните характеристики е разработването на луминофори с потенциал за термично активирана забавена флуоресценция (TADF). Тук са проектирани, синтезирани и изчислително и спектроскопски охарактеризирани набор от донор-спейсър-акцепторни съединения с потенциал за TADF. Динамиката на възбуденото състояние на най-перспективното багрило се наблюдава чрез флуоресцентна и преходна абсорбционна спектроскопия с разделителна способност във времето. Експерименталните данни са получени и обработени по новоразработен метод и допълнени с квантово-химични изчисления. Цялостният подход позволи рационализиране на комплексното фотофизично поведение от каскаден тип. Най-обещаващият излъчвател е включен в OLED, показващ син цвят с максимален EQE от 4,9% и незначително намаляване на ефективността при по-висока осветеност.