

Авторска справка за приносите на научните трудове

на доц. д-р Юлиан Димитров ЗаграняРСки

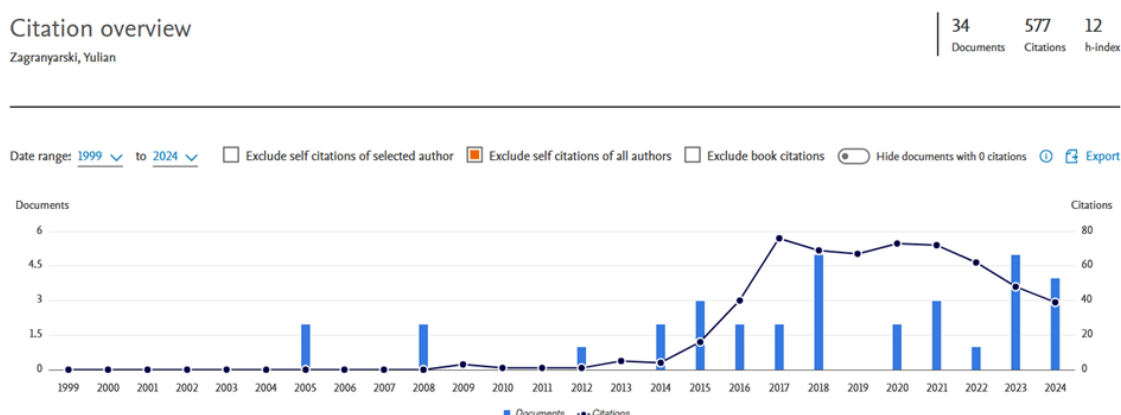
във връзка с участие в конкурс за **професор**, професионално направление

4.2 -Химически науки (Органична химия – Органичен синтез)

обявен в ДВ, бр. 67 от 09.08.2024 г.

Обща информация за наукометричните показатели на кандидата.

Кандидатът е съавтор на 40 научни публикации (36 са в списания с импакт фактор, 4 в списания без импакт фактор) и 6 патента. В конкурса за професор, кандидатът участва с 20 научни публикации, от които 19 в списания с импакт фактор (IF) (сумарен IF = 107.82), 14 публикации са в списания с кватил Q1, 5 в Q2 и една без импакт фактор и кватил (ново списание на *MDPI*). Към момента на оформяне на документите за конкурса са забелязани 121 цитата (без да се отчитат автоцитати) върху работите, участващи в конкурса, *h* факторът на кандидата е 12. Общият брой на цитатите на кандидата е 577, без да се отчитат автоцитати на всички автори (*Фигура 1*). Представените данни за цитируемост и *h*-фактор на кандидата са извадени от базата данни на *Scopus*.



Фигура 1. Извадка от базата данни на *Scopus* за цитиранията (без автоцитирания) в периода 2004-2024 г на доц. д-р Юлиан ЗаграняРСки

След хабилитирането си е ръководил изготвянето на 11 дипломни работи. Научните резултати са представени общо на 6 национални и 12 международни форума.

Всички научни трудове представени за участие в конкурса са в областта на органичната химия, и по-специално в органичния синтез. Основната част от изследванията са ориентирани към разработване на нови методи за синтез на нафталенови и периленови багрила и пигменти, както и тяхното спектрално охарактеризиране и изследване на определени оптични свойства,

с оглед на практическото им приложение. Научните приноси могат да се групират тематично в следните направления:

Направление 1. Синтез и приложение на багрила на базата на 1,8-нафталимидите [1,9,12,14,15,16,18].

Направление 2. Синтез и приложение на багрила на базата на периленимидите [4,5,6,8,10,13,17,19].

Направление 3. Синтез и приложение на други кондензирани ароматни системи [2,3,7,11,20].

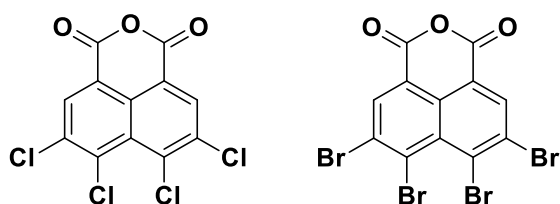
Авторската справка за приносите на кандидата е базирана само на научните трудове, включени в конкурса за професор. Поради тази причина номерацията на публикациите съответства на списъка с научни публикации на кандидата, включени в конкурса.

Направление 1. *Синтез и приложение на багрила на базата на 1,8-нафталимидите* [1,9,12,14,15,16, 18]

Поради своите уникални оптоелектронни свойства 1,8-нафталимидите са едни от най-изследваните хромофори в багрилната химия. Техният абсорбционен и емисионен спектър може много лесно да се модифицира, само чрез смяна на заместителите в нафталимидното ядро. От друга страна заместителите при азота от имидната група, може силно да повлияват свойствата на надмолекулно ниво – физични и механични свойства, подредбата в кристалната структура. 1,8-Нафталимидите все повече се използват като багрила с висока абсорбция и интензивен цвят, като *building block* молекули за соларни клетки и соларни концентратори, както и за флуоресцентни биомаркери, които откриват биологично чувствителни катиони и аниони. Фотофизичните свойства на 1,8-нафталимидите се променят в зависимост от природата на заместителя. При наличие на електронодонорен заместител на трето и/или четвърто място в нафталеновото ядро се наблюдава *push-pull* конфигурация на електроните и се генерира вътрешномолекулен пренос на заряд. Този пренос на заряд води до образуването на широка абсорбционна и емисионна ивица, която е изместена батохромно. За осъществяването на вътрешномолекулярния пренос е от значение и вида на разтворителя, тъй като фотохимичните свойства (дължината на вълната на максимума в емисионния или абсорбционния спектър, флуоресцентният квантов добив, както и времето на живот на възбуденото състояние) силно се повлияват от него. Заместените с електронодонорни заместители нафталимиди са типични *push-pull* системи с относително голям диполен момент.

Преминаването на промишлеността от изкопаеми горива към водород се счита за идеално решение за преодоляване на бързото изчерпване на изкопаемите горива и

антропогенния парников ефект. Водородът показва висока енергийна плътност и изгарянето на водород в горивните клетки води до образуването на вода като единствен страничен продукт. В природата обратимата редукция на протоните до молекулен водород става чрез ензими, като [FeFe]-хидрогенази. Активното място, така нареченият Н-кълстер, на този ензим се състои от [Fe₄S₄] кълстер, прикрепен чрез S атом на цистеинов остатък към [Fe₂S₂] суб-кълстер, както е показано чрез рентгенови кристалографски изследвания и теоретични изчисления на [FeFe]-хидрогеназа, изолирана от *Desulfovibrio desulfuricans* и *Clostridium pasteurianum*. Природата на свързващите дитиолатни линкери играе решаваща роля в химическата обратимост и в броя на електроните, участващи в процеса на редукция. От друга страна, включването на нафтаген-1,8-дитиолатни лиганди в синтетичните модели на [FeFe]-хидрогеназа повишава стабилността на редуцираните видове. Въз основа на тези констатации, за първи път е разработен синтетичен метод за получаване на дитиоло- и диселенолозаместени 1,8-нафталимидни лиганди [Публикация 1]. Изследвани са техните електрохимични и флуоресцентни свойства в синтетичните [FeFe]-хидрогеназни мимики. Предложените от нас структури, съдържащи два допълнителни халогенни атома в *орто*-позиция към двата халкогена, които позволяват по-нататъшно фино регулиране на редукционния потенциал на комплексите. Получените съединения са напълно охарактеризирани с помощта на различни аналитични техники (ЯМР спектроскопия, мас-спектрометрия, елементен анализ и рентгеноструктурен анализ за един от комплексите).



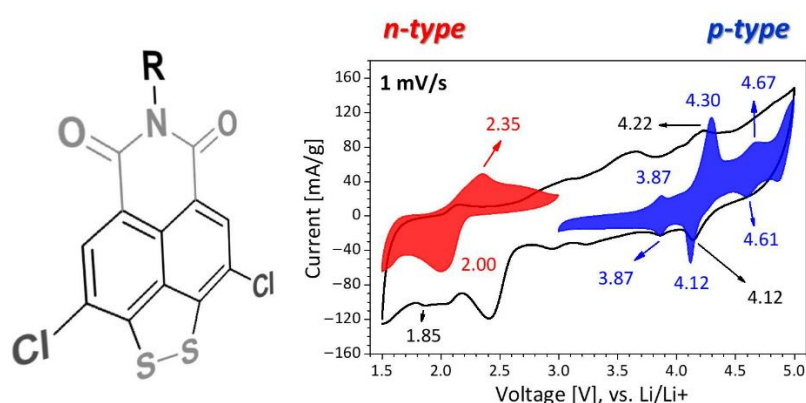
Фигура 2. Нови *building block* молекули

Трябва да се отбележи, че за първи път бяха синтезирани две уникални *building block* молекули – 3,4,5,6-тетрахлоро-1,8-нафтагенхидрид и 3,4,5,6-тетрабром-1,8-нафтагенхидрид (Фигура 2). Показано е, че тези съединения могат лесно да се синтезират в мултиграмова скала от търговски достъпния и евтин 1,8-нафтагенхидрид.

През 2023 г докладвахме синтетичен подход за получаване на нов клас 1,8-нафталимидни производни кондензирани с два бензофуранови фрагмента [Публикация 15]. Реакцията е извършена *one pot* чрез региоселективна тандемна реакция на S_N-Ar/C-H активиране (общо четири реакции тандемно) с много високи добиви. Сравнени са два подхода

на синтез – през имиди или диестери на 1,8-нафталанхидрида, като се подчертава, че използването на диестерните производни подобрява: (i) съвместимостта със стъпката на сформирание на ключовия пръстен, (ii) разтворимостта на междинния продукт, като по този начин улеснява неговото пречистване, и (iii) гъвкавостта на крайната имидизация. Изследвани са и електрохимичните и спектралните свойства на този нов клас съединения.

Същата година предложихме нова концепция за проектиране на дисулфидни съединения с регулирани редокс свойства и контролирана разтворимост в електролити [Публикация 16]. Новата концепцията, базирана на *пери*-дитиолозаместени 1,8-нафталимидни производни, дава възможност за вариране на дължината на алкиловата верига, както и да се проследи влиянието на халогенните заместители (Cl или Br) в позиции 3 и 6 върху редокс свойствата (Фигура 3). Предложеният от нас метод е лесно изпълним в три стъпки от евтиния 1,8-нафталанхидрид – халогениране, имидизация и нуклеофилно заместване с елементарна сяра с почти количествени добиви.

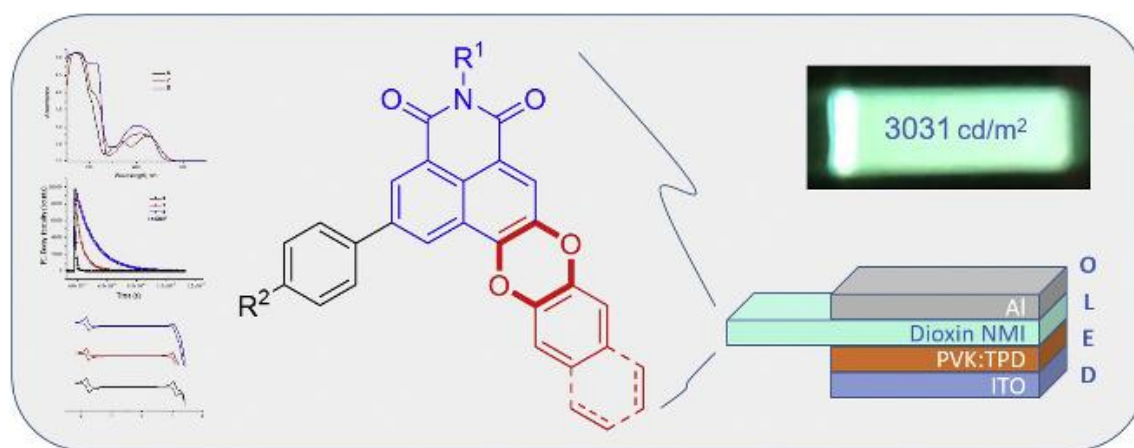


Фигура 3. Нови електродни материали базирани на *пери*-дитиолозаместени 1,8-нафталимиди

Използвайки йонен течен електролит, беше установено, че новите *пери*-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- заместителите са налични в структурата 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.

Синтетичен подход за получаване на нов клас 1,8-нафталимидни производни с кондензирани бензо- и нафтодиоксинови системи докладвахме през 2021 г [Публикация 9]. Предложените от нас реакционни условия позволяват селективно бромиране на 1,8-

нафталанхидрид до съответният 3,4,6-трибромо-1,8-нафталанхидрид, което има потенциала да бъде нов универсален *building block* в химията на нафталимидите. Диоксинкондензираните продукти бяха изолирани с много добри добиви, като бледожълти до жълти силно флуоресцентни твърди вещества. Допълнителният халоген в позиция **6** позволява провеждането на метал-катализирани реакции на сдвояване. Въвеждането на арилов заместител посредством реакция на *Suzuki* значително повишава флуоресценцията на новите хромофори. 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. Колеги от ИОМТ при БАН изработиха OLED тестово устройство с напрежение на включване от 8 V; максимален луминесцентен интензитет от 3031 cd/m² и токова ефективност от 6,9 cd/A (Фигура 4).



Фигура 4. 1,8-Нафталимидни производни с кондензирани бензо- и нафтодиоксинови системи

Бензоксантените и техните аналози са много важен клас съединения, главно поради широкият им спектър от биологични и технологични приложения. В **публикация 14** докладвахме нова методология за синтез на бензоксантиенимиди, включваща свързване тип *Ullmann*, последвано от вътрешномолекулярно C-H арилиране, катализирано от мед. Различни *para*-заместени феноли са податливи на тази методология, водеща до желаните продукти с умерени до добри добиви. Разработеният протокол за синтез на бензоксантиенимиди е лесен и практичен и се провежда под микровълново облъчване само за 3 минути в присъствието на въздух. Предложен е правдоподобен каталитичен цикъл въз основа на експериментални механизтични изследвания и изчисления на теорията на функционалната плътност (DFT). Това е и първият публикуван метод за синтез на бензоксантиенимиди посредством Cu-катализ.

През януари 2024 г. съвместно с колектив от Франция публикувахме серия нафталимиди кондензирани с бензоксантинов, бензотиоксантинов, и бензоакридинов фрагмент [Публикация 18]. Въпреки че бензотиоксантинимидът е обещаващ в органичната електроника, а напоследък и във фотодинамичната терапия, пълният му потенциал все още не е разкрит. В този контекст ние представяме два нови фотосенсибилизатори (PS) без тежки атоми, бензоксантинимид (BXI) и бензоакридинимид (BAI), характеризиращи се с усукана рамка на π -кондензация. BAI с незаместен азотен атом за първи път са публикувани през 2023 г. от *Frank Würthner и съпр.*, като обаче трябва да се отбележи че техният метод е силно ограничен, както от избор на изходни субстрати, така и от провеждане на метода в грамозна скала. Предложеният от нас метод се основава на реакцията на *Cadogan*, чрез който всички тези недостатъци не представляват проблем. Важно за нас беше въвеждането на кондензирано нафтаденово ядро, което води до значително усукване на молекулата. Този иновативен подход подобрява спин-орбиталното свързване (SOC) между синглетното възбудено състояние (S_1) и триплетното състояние (T_1), 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. Те също демонстрират забележително силно флуоресцентно излъчване. 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 противораковата фотодинамична терапия.

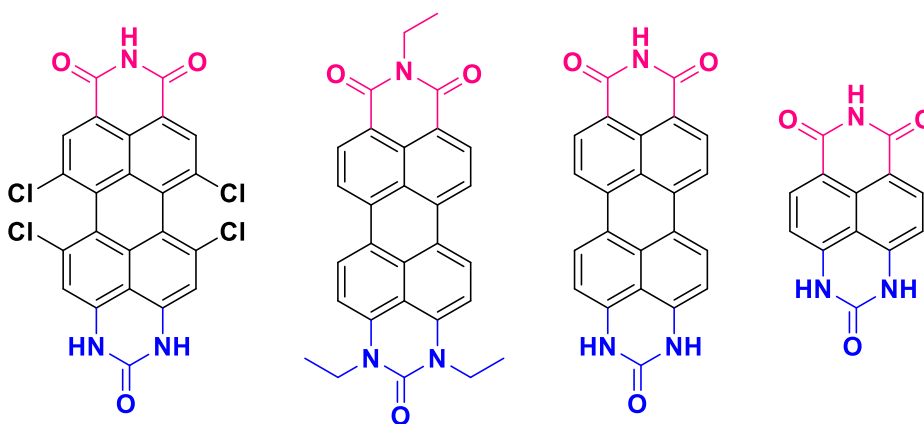
Бензотиоксантинимидът (BTI) наскоро се появи като интересен и обещаващ блок за органичната електроника. В Публикация 12 ние докладвахме за въздействието на допълнителното *N*-анелиране на BTI върху оптоелектрониката на π -удължените молекулни структури. Серия BTI и негови *N*-анелирани варианти бяха синтезирани. Наблюдава се значителна разлика в ширината на забранената зона в зависимост от π -удължението или *N*-анелираните риленови структури.

Направление 2. Синтез и приложение на багрила на базата на периленимидите [4,5,6,8,10,13,17,19].

Периленмоноимиди (ПМИ) и диимидите (ПДИ) се отличават с голяма фото-, термо- и химическа стабилност, висок екстинкционен коефициент, което ги нарежда сред най-изследваните багрила и пигменти в багрилната и приложна химия. От друга страна, наличието на кондензирана ароматна система в структурата им ги прави изключително подходящи за използването като органични фотоволтаици, а също и в други нови направления – органични полупроводници (OFETs), соларни клетки (DSSCs), органични емитери (OLEDs), биомаркиране.

Индустриалните усилия все още се фокусират върху органични оцветители без съдържание на метали поради тяхната разнообразна функционалност и контрол на цвета. Те често са изградени от ароматни ядра, с добавени ауксохромни групи и биват или разтворими багрила, или неразтворими пигменти. Последните са в по-голямо търсене поради тяхната по-голяма фото-, термо- и химическа стабилност. Тяхната устойчивост на светлина е тясно свързана с молекулното опаковане и появата на между- или вътрешномолекулни водородни връзки. Те водят до високи енергии на решетката и често осигуряват полимерни стабилни мрежи в кристали. Следователно, много високоефективни органични пигменти съдържат amino- и карбонилна функционални групи като *quinophthalone yellow* (вътрешномолекулни водородни връзки) и *quinacridone red* (междумолекулни водородни връзки).

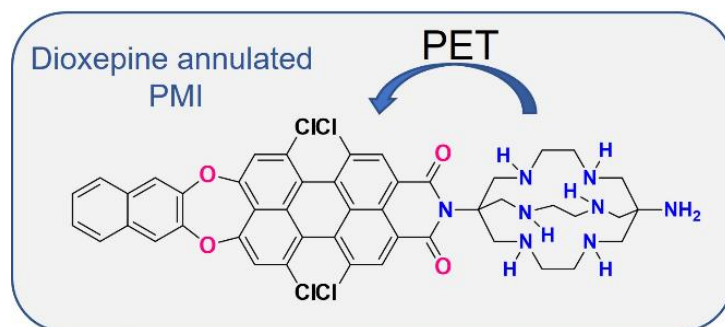
Наскоро синтезирахме серия пигменти, базирани на перилен, нафтален и бензен сепарирани *push-pull* системи образуващи значителен брой междумолекулни водородни връзки (Фигура 5) [Публикация 10]. Наличието на NH- и карбонилни функционални групи дава възможност за силно междумолекулно водородно свързване.



Фигура 5. Целеви пигменти

От друга страна комбинацията от имиден акцепторен фрагмент и карбаматен електронодонорен заместител води до сформирването на силен диполен момент и батохромно изместена абсорбция, дължаща се на *push-pull* ефекта. Периленовият пигмент е син, дори с метален блясък в твърдо състояние. Тетрахлорозаместеният периленов пигмент също отразява инфрачервената светлина, което го прави привлекателна алтернатива на високо ефективните органични сини пигменти като *PB15* и *PB60*. Молекулното тегло на периленовия пигмент е само 377g/mol, което е много по-малко от това на други търговски високоефективни сини пигменти. Много високата фото- и термостабилност на предложените пигментни структури дават голям потенциал за приложение във високите технологии.

През последните години в Лабораторията по органичен синтез на ФХФ при СУ под мое ръководство са разработени серия концепционално нови ПМИ, съдържащи шестчленен акридинов хетероцикъл [Публикация 17]. Синтезът се базира на тандемна паладий-катализирана реакция, включваща последователно аминиране по *Buchwald-Hartwig*, последвано от вътрешномолекулно *C-H*-активиране. Изследвани бяха оптоелектронните свойства на всички получени ПМИ. Всички съединения притежават абсорбционен максимум в интервала 679-722 nm, а дехлорираните аналози имат батохромно отместване с около 20-30 nm и са в интервала 709-741 nm. Трябва да се отбележи, че тези периленови хромофори притежават почти два пъти по-висока моларна абсорбируемост ($50000\text{--}80000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) спрямо съответните монозаместени ПМИ. Благодарение на твърдата структура, разширеното π -удължаване и допълнителният *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 (водещо до значително усукване на периленовото ядро), като тези характеристики, заедно с високата им фотостабилност, ги квалифицират като полезни излъчватели в близката инфрачервена област (NIR) за приложения като биомаркери и защитни мастила.



Фигура 6. Целеви MOIP

Наскоро в Лабораторията по органичен синтез на ФХФ при СУ разработихме нови сензорни молекули базирани на концепцията флуорофор-хелатор (*MOBIP*) с директно свързване на фрагментите (*Фигура 6*) [**Публикация 13**]. За първи път е разработен синтетичен метод за получаване на серия от периленимиди с безпрецедентен диоксепинов хетероцикъл. Новосинтезираните производни на периленмоноимид, носещи седемчленен хетероцикъл и 1,8-диаминосаркофагин или *N,N*-диметиламиноетил хелаторни фрагменти бяха изследвани спектроскопските им свойства в отсъствието и присъствието на метални катиони, за да се оценят техните потенциални приложения като PET оптични сензори за такива аналити. Допълнително, DFT и TDDFT изчисления бяха използвани за допълнително изясняване на наблюдаваните ефекти.

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). В **публикация 19** представихме нов малък хромофор, базиран на ПМИ, с максимум на емисиите при 732 nm с висок квантов добив на флуоресценция от 60% в диапазона на дължина на вълната от 700 до 1000 nm и отлично фотоизлъчване без никакви добавки. За първи път се демонстрира NIR SMLM изображение на лизозоми в живи клетки на бозайници при физиологични условия с един от синтезираните ПМИ. Освен това, метаболитно белязана несдвоена ДНК се открива специфично на място с помощта на азидо-функционализиран ПМИ 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 подобрене на пространствената разделителна способност. Тези резултати показват големия потенциала на базирани на ПМИ NIR фотоизлъчващи флуорофори за биологични приложения на SMLM.

В **публикация 8** представяме нова синтетична стратегия за получаването на тетразаместени периленмоноимиди. Важно е да се отбележи, че за първи път е докладван синтетичен протокол за синтез на 1,6,9,10- и 1,7,9,10-тетрабромопериленмоноанхидрид. Двата изомера са синтезирани чрез реакция на *Hunsdicker* и изолирани в чист вид, като са напълно охарактеризирани. Дибутиловите естери на двата изомерни анхидрида са подложени на нуклеофилно заместване с фенол, тиофенол и селенофенол. 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 солубилизираща матрица, хромофорите са способни да сенсibiliзират $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ клъстери във воден разтвор за стабилно отделяне на водород, под действието на видима светлина, в продължение на три дни.

В **публикация 4** описваме синтетични модели на активното място на [FeFe]-хидрогеназа, съдържаща периленимоимид *пери*-заместени дисулфиден линкер. 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. Целта на тази работа беше да се изследва влиянието на периленивия линкер върху редокс потенциалите на комплексите и тяхната каталитична способност в присъствието на оцетна киселина, чрез прилагане на циклична волтаметрия. Освен това, сравнихме тези резултати с различни дижелезни хексакарбонилни комплекси, докладвани по-рано в литературата. В резултат на това установихме, че присъствието на перилениовото ядро осигурява допълнителна стабилност на редуцирания вид и измества неговите редукционни потенциали към по-положителни стойности. Получените комплекси се охарактеризират с ^1H и $^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$ NMR и IR спектроскопски техники, мас-спектрометрия и елементен анализ, както и рентгенов анализ на новополучения комплекс.

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. В **публикация 5** е показано как повърхностното самоасемблиране на електронодонорни и електроноакцепторни градивни елементи може да се контролира чрез (супра)молекулен дизайн. Бяха синтезирани производни на хекса-*пери*-хексабензокоронен с множество места за сформирание на водородни връзки и тяхното съвместно самоасемблиране с моноалкилзаместен периленидиимид. Изследването беше проведено с помощта на сканираща тунелна микроскопия (STM) в разтвор в графитен интерфейс. Данните от STM показват, че богатите на електрони хекса-*пери*-хексабензокоронен се самосглобяват странично с електрондефицитния ПДИ чрез предварително контролирани водородни връзки с висока точност. Повърхностната стехиометрия на двата компонента може лесно да се настрои чрез промяна на броя на водородните връзки на хекса-*пери*-хексабензокоронен производните чрез насочен органичен синтез. Това проучване на модела подчертава полезността на (супра)молекулен дизайн при самосглобяване на градивни елементи, подходящи за органичната електроника.

Подобни изследвания бяха докладвани в **публикация 6**, като е показано самосглобяването на асиметричен периленидиимид (ПДИ) с α -разклонена странична верига при различни температури в твърдо състояние. След нагряване при ниски температури ПДИ димерите се образуват, чрез водородна връзка между имидните и карбонилните групи, заедно

с π -агрегатни 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 ПДИ димера е допълнителната междумолекулна водородна връзка между карбонилната група и ароматния водород, 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 ПДИ. В зависимост от доминиращите взаимодействия могат да бъдат иницириано голямо разнообразие от сложни супрамолекулни структури с уникални свойства.

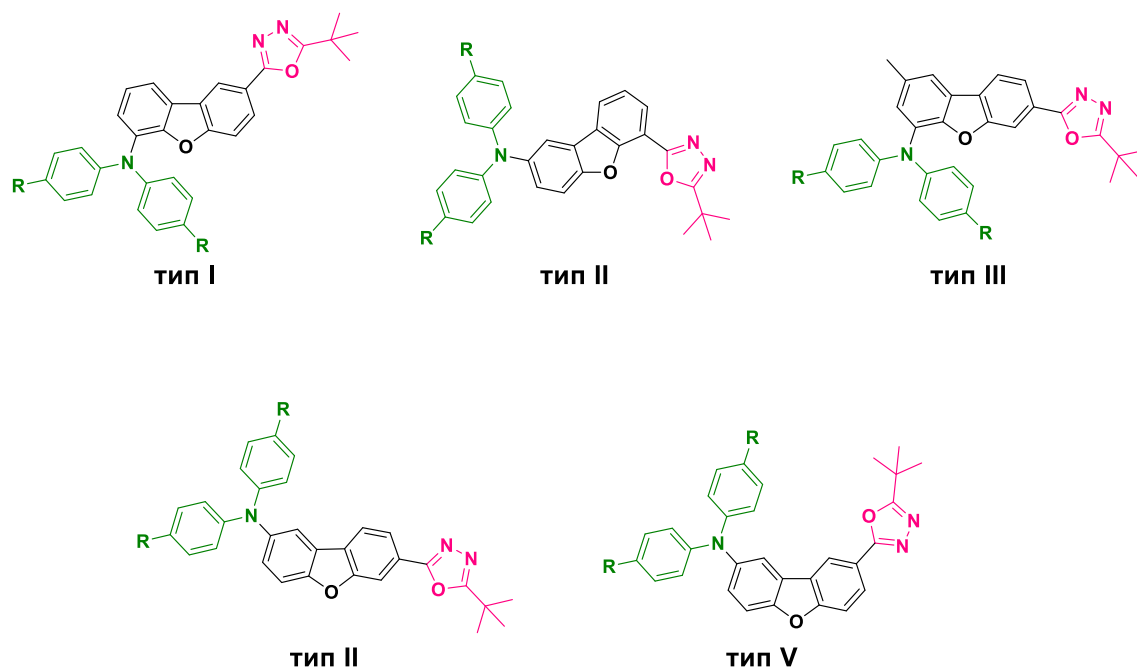
Направление 3. Синтез и приложение на други кондензирани ароматни системи [2,3,7,11,20].

Дизайнът на високо емисионни и стабилни синьо флуоресциращи емитери за органични светодиоди е все още предизвикателство, оправдаващо интензивните проучвания на научната общност в тази сфера. Наскоро, изключително внимание бе обърнато на изработването на емитери, проявяващи т.нар. TADF (*Thermally Activated Delayed Fluorescent*) свойства – термично активирана забавена флуоресценция. По специфичния молекулен дизайн, състоящ се от минимално припокриване между HOMO и LUMO орбиталите поради пространствено разделяне на електронодонорни и електронакцепторни групи, могат да се получат луминесцентни материали, които да притежават малка синглет-триплетна разлика (ΔST) в енергиите. Това позволява термично преминаване на триплетни възбудени състояния в синглетни, чрез процеса на обратим *интерсистем кросинг* (RISC). Усвоявайки както синглетните, така и триплетните екситони за емисия, OLED се конкурират и дори понякога надминават ефикасността на фосфоресцентно базирани OLED материали. По този начин се затвърждава интересът на това ново семейство от органични материали, популяризирано от *Adachi* през 2012 г.

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 публикация 11 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. Синтезирани са три различни донор-акцепторни системи на базата на индолокарбазол, дифениламинофлуорен и трифениламин. Предложена е изцяло нова концепция за синтез на заместен индолокарбазол, както и иновативен подход за синтез на флуореновото производно. Индолокарбазоловото ядро само по себе си представлява електродонорна система с планарна структура и в допълнение със сравнително големия обем при заместване води до сформирането на голям торзионен ъгъл. От друга страна заместването на индолокарбазоловото ядро в позиции 5 и 11 допълнително позволява фино да се изменя електродонорната способност.

Изследванията ни в **публикация 20** бяха насочени към синтеза на нов тип флуорофори (Фигура 7) с дибензофуранов мост, предварително моделирани теоретично. Ключова стъпка от избраната от нас стратегия е сформирането на дибензофурановия спейсър, съдържащ нитро и карбоксиалкилова групи в подходящо положение. Поетапно нитро групата е трансформирана в дифениламинова, а естерната в акцепторния оксадиазолов хетероцикъл. Синтезирани са серии от позиционни изомери на дизаместени дибензофуранови производни.



Фигура 7. Молекулна структура на групите синтезирани флуорофори

Проектирани, синтезирани и изчислително и спектроскопски охарактеризирани са набор от донор-спейсър-акцепторни съединения с потенциал за TADF. 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 емитер е включен в OLED, показващ син цвят с максимален EQE от 4,9% и незначително намаляване на ефективността при по-висока осветеност.

В публикация 3 е показан синтез на три фотосенсибилизатора на базата на циклопентадитиофен с три различни донорни системи. Изследвахме генерирането на заряд и процесите на рекомбинация в три нови фотосенсибилизатора (DSSCs) чрез *ps*–*μs* преходна абсорбция (TA) и квазистационарна фотоиндуцирана абсорбционна (PIA) спектроскопия. Трите фотосенсибилизиращи багрилни молекули на базата на циклопентадитиофена показват сравнително ниска ефективност на преобразуване на енергия, варираща от 0,8% до 1,7% в DSSC в твърдо състояние. Открихме, че фототоковете се увеличават в присъствието на добавки от литиева сол. Както TA, така и PIA измерванията наблюдават дълготрайни багрилни катиони, създадени чрез инжектиране на електрони от възбудено състояние за две багрила от серията. Въпреки това, третото багрило показва значително по-ниска производителност като следствие от по-малко ефективното инжектиране на електрони, дори след добавянето на литиеви соли и по-бърза рекомбинация на електрон-дупка във времевата скала *ns*–*μs*.

Серия от *π*-удължени цикло[3,3,2]азини, носещи допълнителни карбонилни групи, са синтезирани чрез алдолна кондензация [Публикация 2]. Получените две силно електронакцепторни молекули са ниско разположени LUMO енергийни нива съответно -3,99 и -3,95 eV. Органичните тънкослойни транзистори (TFT), базирани на новополучените цианирани циклазинови производни, са направени чрез отлагане на пари, показващи изключително стабилен *n*-тип полупроводников характер с най-висока подвижност на електрони от 0,06 cm²V⁻¹s⁻¹ последователно за повече от 30 месеца.

Приложимостта на дезокси-изоекиленин, синтезиран от естрон като ценен 2-нафтолов аналог, е показана в трикомпонентна *Betti*-кондензация. Разработен е лесен, ефективен метод за синтез на аминобензилнафтолови аналози (така наречените бази на Бети) [Публикация 7]. Методът е диастереоселективен трикомпонентен, като използва (*S*)-фенилетиламин, като източник на хиралност. Абсолютната конфигурация на получените нови хирални съединения е определена чрез ЯМР експерименти и потвърдена чрез рентгенова кристалография. Хиралните стероидни аминобензилнафтоли са приложени като пре-катализатори за присъединяване на диетилцинк към алдехиди с енантиоселективност до 98% *ee*.