

Instytut Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk

**AUTOREFERAT**

Projektowanie molekularne, synteza oraz właściwości fotofizyczne *N,O*-koordynowanych kompleksów boru zawierających 1,3-tiazol

**Mykhaylo Potopnyk**

Załącznik do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

## 1. DANE OSOBOWE

### Mykhaylo Potopnyk

Instytut Chemii Organicznej

Polska Akademia Nauk

Kasprzaka 44/52

01-224, Warszawa

Tel.: (22) 343 20 24; Faks: (22) 343 66 81

e-mail: [mykhaylo.potopnyk@icho.edu.pl](mailto:mykhaylo.potopnyk@icho.edu.pl); [potopnyk@gmail.com](mailto:potopnyk@gmail.com).

### Wykształcenie:

- 11/2008–6/2013      Doktor nauk chemicznych  
Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, Polska  
Praca doktorska: “*Macrocyclic nitrogen-containing receptors with sucrose unit: synthesis and complexing properties*”  
Promotor: Prof. Sławomir Jarosz
- 9/2007–6/2008      Magister chemii z wyróżnieniem  
Uniwersytet Lwowski im. Ivana Franki, Lwów, Ukraina  
Praca magisterska: “*Functionalized 1-arylpyrazoles based on diazonium salts as reagents for molecular design of pyrazole containing heterocyclic compounds*”  
Promotor: Prof. Vasyl Matiychuk
- 9/2003–6/2007      Licencjat chemii z wyróżnieniem  
Uniwersytet Lwowski im. Ivana Franki, Lwów, Ukraina

### Doświadczenie zawodowe:

- 5/2017–present      Adiunkt  
Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, Polska
- 2/2016–4/2017      Asystent  
Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, Polska
- 1/2015–1/2016      Staż podoktorski  
Instytut Nauk Molekularnych/Uniwersytet Bordeaux, Francja
- 10/2013–12/2014      Staż podoktorski, Chemik medyczny  
Uniwersytet Michagan, USA
- 2/2010–10/2013      Asystent  
Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, Polska

### Krótkoterminowy pobyt naukowy:

- 11/2019–1/2020      3-miesięczny staż naukowy  
Uniwersytet Technologiczny w Kownie, Litwa

## 2. OPIS OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO STANOWIĄCEGO PODSTAWĘ WNIOSKU HABILITACYJNEGO

### 2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

**Projektowanie molekularne, synteza oraz właściwości fotofizyczne *N,O*-koordynowanych kompleksów boru zawierających 1,3-tiazol**

### 2.2. Wykaz publikacji potwierdzających osiągnięcie naukowe

1. **M. A. Potopnyk,\*** R. Lytvyn, Y. Danyliv, M. Ceborska, O. Bezikonny, D. Volyniuk, J. V. Gražulevičius "N,O  $\pi$ -Conjugated 4-Substituted 1,3-Thiazole BF<sub>2</sub> Complexes: Synthesis and Photophysical Properties" *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 1095–1105. (IF<sub>2018</sub> = 4.745)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na stworzeniu koncepcji badań, określeniu ich celu naukowego oraz zaplanowaniu badań. Opracowałem i zoptymalizowałem wszystkie poszczególne etapy syntezy. Oczyszciliem powstałe związki pośrednie i końcowe metodami chromatograficznymi lub rekrytalizacji. Wyznaczyłem i potwierdziłem struktury związków pośrednich i końcowych metodami spektroskopii NMR i IR oraz spektrometrii mas. Przeprowadziłem obliczenia DFT oraz TD-DFT. Zbadałem właściwości absorpcyjne kompleksów borowych. Zebrałem i opracowałem wyniki wszystkich badań eksperymentalnych. Napisałem cały tekst publikacji wraz z materiałami pomocniczymi ("Supporting Information") i zredagowałem go we współpracy z innymi autorami. Prowadziłem korespondencję z edytorem i przygotowałem odpowiedzi dla recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 65%.*

2. **M. A. Potopnyk,\*** D. Volyniuk, M. Ceborska, P. Cmoch, I. Hladka, Y. Danyliv, J. V. Gražulevičius "Benzo[4,5]thiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oxadiazaborinines: Synthesis, Structural, and Photophysical Properties" *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 12129–12142. (IF<sub>2018</sub> = 4.745)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na stworzeniu koncepcji badań, określeniu ich celu naukowego oraz zaplanowaniu badań. Opracowałem i zoptymalizowałem wszystkie poszczególne etapy syntezy. Oczyszciliem powstałe związki pośrednie i końcowe metodami chromatograficznymi lub rekrytalizacji. Wyznaczyłem i potwierdziłem struktury związków pośrednich i końcowych metodami spektroskopii NMR i IR oraz spektrometrii mas. Przeprowadziłem obliczenia DFT oraz TD-DFT. Zbadałem właściwości absorpcyjne kompleksów borowych. Zebrałem i opracowałem wyniki wszystkich badań eksperymentalnych. Napisałem cały tekst publikacji wraz z materiałami pomocniczymi ("Supporting Information") i zredagowałem go we współpracy z innymi autorami. Prowadziłem korespondencję z edytorem i przygotowałem odpowiedzi dla recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 65%.*

3. **M. A. Potopnyk,\*** D. Volyniuk, R. Luboradzki, M. Ceborska, I. Hladka, Y. Danyliv, J. V. Gražulevičius\* "Application of the Suzuki–Miyaura Reaction for the Postfunctionalization of the Benzo[4,5]thiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oxadiazaborinine Core: An Approach toward Fluorescent Dyes" *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 5614–5626. (IF<sub>2019</sub> = 4.335)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na stworzeniu koncepcji badań, określeniu ich celu naukowego oraz zaplanowaniu badań. Opracowałem i*

zoptymalizowałem wszystkie poszczególne etapy syntezy. Oczyszciliem powstałe związki pośrednie i związki końcowe metodami chromatograficznymi lub rekrytalizacji. Wyznaczyłem i potwierdziłem struktury związków pośrednich i końcowych metodami spektroskopii NMR i IR oraz spektrometrii mas. Przeprowadziłem obliczenia DFT oraz TD-DFT. Zbadałem właściwości absorpcyjne kompleksów borowych. Zebrałem i opracowałem wyniki wszystkich badań eksperymentalnych. Napisałem cały tekst publikacji wraz z materiałami pomocniczymi ("Supporting Information") i zredagowałem go we współpracy z innymi autorami. Prowadziłem korespondencję z edytorem oraz przygotowałem odpowiedzi dla recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

4. **M. A. Potopnyk,\*** D. Volyniuk, R. Luboradzki, M. Ceborska, I. Hladka, Y. Danyliv, J. V. Grazulevicius "Organolithium-Mediated Postfunctionalization of Thiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oxadiazaborinine Fluorescent Dyes" *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 6060–6072. (IF<sub>2019</sub> = 4.335)

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na stworzeniu koncepcji badań, określeniu ich celu naukowego oraz zaplanowaniu badań. Opracowałem i zoptymalizowałem wszystkie poszczególne etapy syntezy. Oczyszciliem powstałe związki pośrednie i końcowe metodami chromatograficznymi lub rekrytalizacji. Wyznaczyłem i potwierdziłem struktury związków pośrednich i końcowych metodami spektroskopii NMR oraz spektrometrii mas. Przeprowadziłem obliczenia DFT oraz TD-DFT. Zbadałem właściwości absorpcyjne kompleksów borowych. Zebrałem i opracowałem wyniki wszystkich badań eksperymentalnych. Napisałem cały tekst publikacji wraz z materiałami pomocniczymi ("Supporting Information") i zredagowałem go we współpracy z innymi autorami. Prowadziłem korespondencję z edytorem oraz przygotowałem odpowiedzi dla recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

5. **M. A. Potopnyk,\*** M. Kravets, R. Luboradzki, D. Volyniuk, V. Sashuk, J. V. Grazulevicius\* "Carbazole-modified thiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oxadiazaborinines exhibiting aggregation-induced emission and mechanofluorochromism" *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 406-415 (DOI: 10.1039/D0OB02225J) (IF<sub>2019</sub> = 3.412).

Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na stworzeniu koncepcji badań, określeniu ich celu naukowego oraz zaplanowaniu badań. Opracowałem i zoptymalizowałem wszystkie poszczególne etapy syntezy. Oczyszciliem powstałe związki pośrednie i końcowe metodą chromatografii kolumnowej. Wyznaczyłem i potwierdziłem struktury związków pośrednich i końcowych metodami spektroskopii NMR oraz spektrometrii mas. Przeprowadziłem obliczenia DFT oraz TD-DFT. Zbadałem właściwości termiczne, absorpcyjne oraz emisyjne końcowych kompleksów borowych. Zebrałem i opracowałem wyniki wszystkich badań eksperymentalnych. Napisałem cały tekst publikacji wraz z materiałami pomocniczymi ("Supporting Information") i zredagowałem go we współpracy z innymi autorami. Prowadziłem korespondencję z edytorem oraz przygotowałem odpowiedzi dla recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

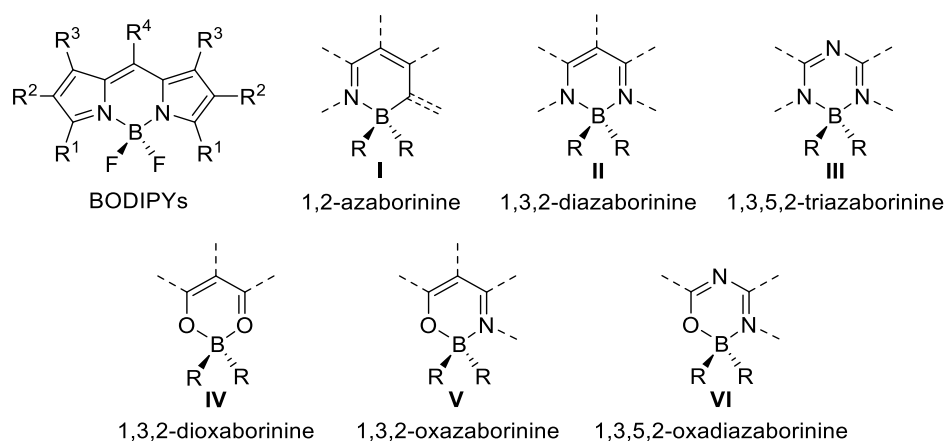
6. **M. A. Potopnyk\*** "1,3,5,2-Oxadiazaborinines as a class of fluorescent organoboron dyes" *Targets in Heterocyclic Systems*, **2020**, *24*, 398–418.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na dogłębnej analizie danych literaturowych, napisaniu publikacji oraz dyskusji z redaktorem. Mój wkład szacuję na 100%.*

### 2.3. Omówienie osiągnięcia naukowego

Tetrakoordynacyjne kompleksy organoboronowe należą do jednej z najważniejszych i najszerszej stosowanych klas barwników fluorescencyjnych.<sup>1</sup> Ze względu na swoje cenne właściwości fotofizyczne (takie jak silne pasma absorpcji w regionach UV-VIS-NIR, wysokie wydajności kwantowe fluorescencji, fotostabilność, dobrą rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych itp.)<sup>2</sup> związki te znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak sondy fluorescencyjne,<sup>3-15</sup> fotouczulacze w terapii fotodynamicznej,<sup>16-19</sup> fotoaktywne elementy w organicznych ogniwach słonecznych<sup>20-24</sup> i układach supramolekularnych,<sup>25-31</sup> emitery w urządzeniach optoelektronicznych,<sup>32,33</sup> itp. Obecnie najbardziej reprezentatywnymi barwnikami organoboronowymi są pochodne borodipirrometenowe (BODIPYs, Rysunek 1).<sup>3,34</sup> Jednakże, pomimo intensywnej fluorescencji barwników BODIPY w roztworze, ich emisja w stanie stałym jest zwykle słaba, co silnie ogranicza zastosowania optoelektroniczne.<sup>1</sup> Ta słaba emisja jest głównie spowodowana samoabsorbpcją wynikającą z bardzo wąskich przesunięć Stokesa powodujących silne nakładanie się widm absorpcji i emisji barwnika. Aby rozwiązać ten problem, modyfikacja rdzenia BODIPY była przedmiotem dużego zainteresowania badawczego w ostatnich latach. Dlatego też opracowano kompleksy organoboronowe, zawierające inne niż pirolowe jednostki heterocykliczne przyłączone do pierścienia 1,3,2-diazaboryniny **II**,<sup>35-37</sup> a także 1,2-azaboryniny **I**,<sup>38</sup> i 1,3,5,2-triazaboryniny **III**<sup>39-44</sup> (rysunek 1). Inną klasę kompleksów organoboronowych o pierścieniu sześcioczłonowym zsyntetyzowano z ligandów *O,O*-chelatujących, tworząc pochodne 1,3,2-dioksaboryniny **IV**.<sup>45-49</sup>

Jednocześnie, desymetryzacja struktury molekularnej jest korzystna dla zwiększenia wartości przesunięcia Stokesa. W tym kontekście bardzo atrakcyjnie prezentują się kompleksy organoboronowe,

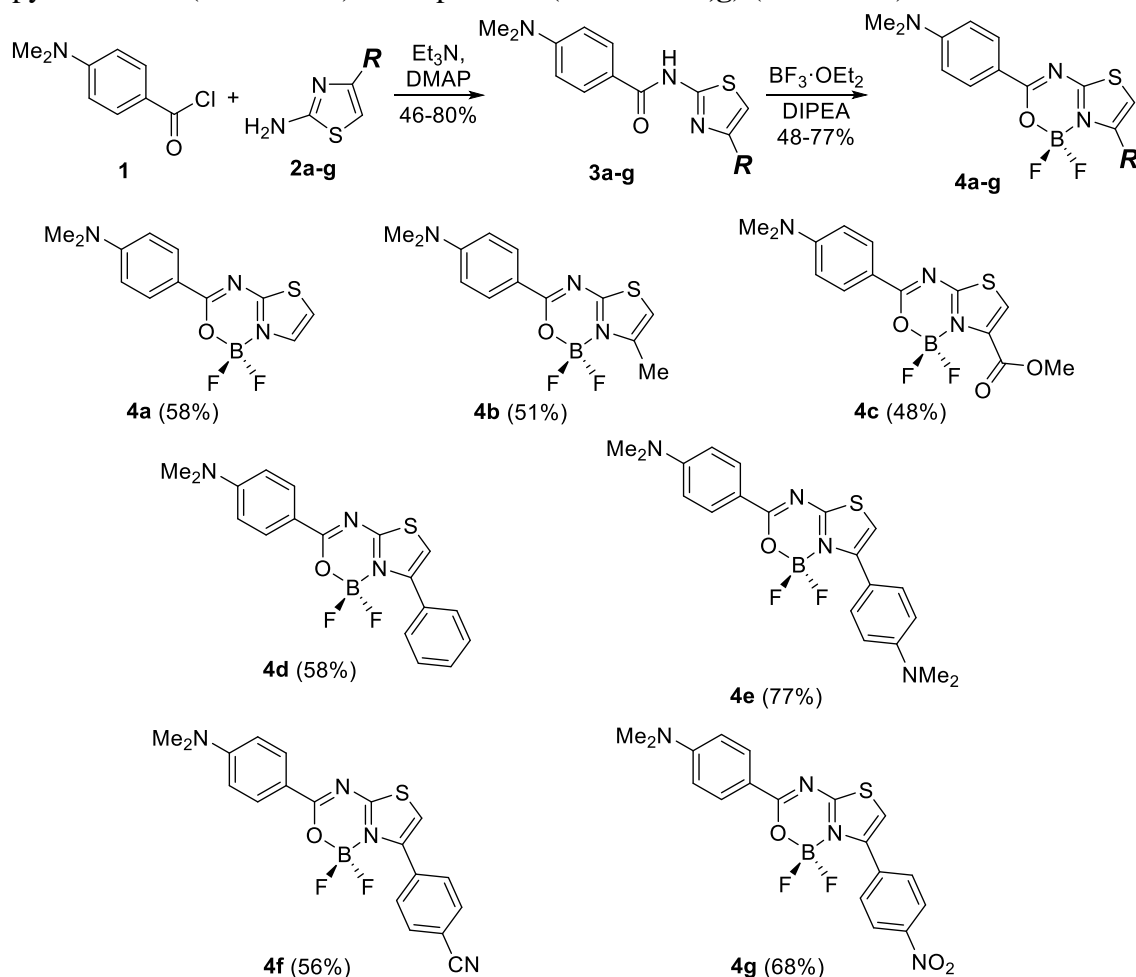


**Rysunek 1.** Sześcioczłonowe kompleksy organoboronowe.

posiadające jednocześnie azotowe i tlenowe centra koordynacyjne. Do tej pory, pomimo dużego postępu w badaniach nad barwnikami organoboronowymi opartymi na rdzeniu 1,3,2-oksazaboryniny **V**,<sup>50-62</sup> rozwój 1,3,5,2-oksadiazaborynin **VI** jest wciąż słabo zaawansowany. Większość z nich oparta jest na ligandach zawierających ubogie w elektrony azotowe układy heterocykliczne: sześcioczłonowe (pirydyna,<sup>63-66</sup> pirazyna,<sup>66-68</sup> pirydazyna,<sup>66</sup> pirymidyna,<sup>69</sup>

naftyrydyna<sup>70-75</sup>) lub pięcioczłonowe (tiadiazol<sup>76</sup>) wykazujące niską lub słabą wydajność kwantową fluorescencji.

W mojej pracy, która jest podstawą tego wniosku, skupiłem się na opracowaniu nowej klasy stabilnych chemicznie wysokoemisyjnych barwników organoboronowych o wysokiej wartości wydajności kwantowej fluorescencji, zwłaszcza w stanie stałym. Aby zrealizować ten cel, zdecydowałem się na zaprojektowanie pochodnych 1,3,5,2-oksadiazaborynynych połączonych z elektronodonorową jednostką tiazolową. Pierwsza synteza tiazolowej pochodnej oksadiazaboryny obejmowała tylko dwa proste etapy. W pierwszym etapie, w reakcji acylowania chlorkiem (*para*-dimetyloamino)benzoilu (**1**) 4-podstawionych 2-aminotiazoli (**2a-g**) w środowisku zasadowym otrzymałem amidy **3a-g** z wydajnością dobrą lub umiarkowaną (46-80%). W drugim etapie, związki **3a-g** przekształciłem w kompleksy borowe **4a-g** poprzez traktowanie eteratem trifluorku boru (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) w obecności silnej zasady (*N,N*-diizopropyletyloaminy, DIPEA) z wydajnością 48-77%. Tak otrzymane kompleksy organoboronowe posiadają różne podstawniki w pozycji 4 pierścienia 1,3-tiazolowego, w tym grupy donorowe (barwnik **4e**) i akceptorowe (barwniki **4f,g**) (Schemat 1).



**Schemat 1.** Synteza tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaborynin **4a-g**.

Barwniki **4a-g** wykazywały charakterystyczne piki absorpcyjne z maksimum absorpcji ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) przy długości fali 402-415 nm i molowym współczynnikiem absorpcji ( $\epsilon$ ) wynoszącym  $4,73\text{-}6,01 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Tabela 1). Widma absorpcyjne nie wykazywały prawie żadnych zmian przy zmianie polarności rozpuszczalnika. Widma emisyjne rozcieńczonych roztworów

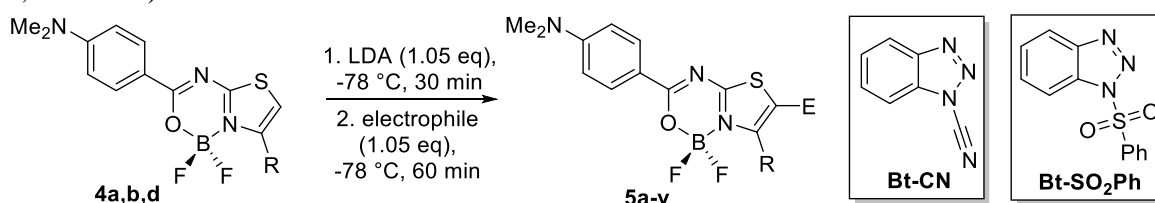
toluenowych barwników **4a-d,f-g** wykazywały jedno pasmo z maksimum ( $\lambda_{em}$ ) przy 437-448 nm. To z kolei prowadziło do przesunięcia Stokesa ( $\Delta\nu$ ) w zakresie od 1647  $\text{cm}^{-1}$  (dla związku **4b**) do 1927  $\text{cm}^{-1}$  (dla analogu **4d**). Z kolei, odpowiednie widmo emisyjne kompleksu **4e** charakteryzuje się przesunięciem batochromowym ( $\lambda_{em}=518$  nm), co spowodowało znaczny wzrost wartości przesunięcia Stokesa ( $\Delta\nu=5386$   $\text{cm}^{-1}$ ). Barwniki **4a-d** wykazywały bardzo wysokie wartości wydajności kwantowej fluorescencji w rozcieńczonych roztworach toluenu ( $\Phi=0,94-0,99$ ). Natomiast przyłączenie grupy donorowej (*p*-dimetyloaminofenyłowej w barwniku **4e**) lub akceptorowej (*p*-cyjanofenyłowej w analogu **4f**) spowodowało spadek wydajności fluorescencyjnej (odpowiednio  $\Phi=0,66$  i 0,62). Ponadto, związek **4g** zawierający podstawnik silnie akceptorowy (*p*-nitrofenyłowy) wykazywał bardzo wysokie wygaszenie fluorescencji ( $\Phi=0,02$  w toluenie, Tabela 1).

**Tabela 1.** Właściwości fotofizyczne związków **4a-g** oraz **5a-v** w toluenie.

Związek	$\lambda_{abs}$ , nm	$\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{em}$ , nm	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Phi$
<b>4a</b>	405	56600	439	1912	>0.99
<b>4b</b>	407	59300	437	1687	>0.99
<b>4c</b>	406	63100	439	1851	0.94
<b>4d</b>	409	56600	444	1927	0.94
<b>4e</b>	405	47300	518	5386	0.66
<b>4f</b>	414	59900	448	1833	0.62
<b>4g</b>	415	62900	447	1725	0.02
<b>5a</b>	416	62000	449	1767	0.83
<b>5b</b>	416	58300	449	1767	0.77
<b>5c</b>	418	57500	451	1750	0.21
<b>5d</b>	406	57900	437	1747	0.83
<b>5e</b>	425	36300	464	1978	0.79
<b>5f</b>	430	32700	470	1979	0.66
<b>5g</b>	437	43100	481	2093	0.79
<b>5h</b>	407	59700	440	1843	0.85
<b>5i</b>	420	62500	457	1927	0.84
<b>5j</b>	429	68700	471	2079	0.83
<b>5k</b>	417	76100	454	1954	0.70
<b>5l</b>	406	56100	438	1799	0.84
<b>5m</b>	395	58000	439	2537	0.79
<b>5n</b>	407	48000	439	1791	0.82
<b>5o</b>	419	51200	449	1595	0.76
<b>5p</b>	419	59300	449	1595	0.79
<b>5q</b>	420	68500	457	1928	0.80
<b>5r</b>	424	63700	458	1751	0.82
<b>5s</b>	409	51700	441	1774	0.84
<b>5t</b>	418	62500	447	1552	0.63
<b>5u</b>	421	64200	462	2108	0.70
<b>5v</b>	423	87500	458	1807	0.85

Nieoczekiwanie, w stanie stałym barwnik **4a** wykazywał bardzo wysoką emisję ( $\Phi_{\text{solid}}=0,94$ ). Zjawisko to było spowodowane słabo zorganizowanym upakowaniem molekularnym, co potwierdziła analiza rentgenostrukturalna. Badanie właściwości fluorescencyjnych związku **4a** w mieszaninach THF-woda o różnych stosunkach wagowych wykazało, że związek ten wykazuje aktywność emisji indukowanej agregacją (*ang.*: exhibits aggregation induced emission, AIE). Z drugiej strony, ze względu na dobrze zorganizowane upakowanie molekularne podstawionych pochodnych **4b-f**, ich emisja w stanie stałym jest znacznie niższa ( $\Phi_{\text{solid}}=0.07-0.25$ ).

W celu otrzymania pochodnych tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboronyiny z podstawnikiem w pozycji 5 pierścienia 1,3-tiazolowego, opracowałem metodę postfunkcjonalizacji C-H bez udziału metali przejściowych, opartą na bezpośrednim litowaniu związków **4** (Schemat 2, Tabela 2).



**Schemat 2.** Postfunkcjonalizacja tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboronyin.

Substytucja elektrofilowa 1,3-tiazolu w obecności związku litoorganicznego zależy od kwasowości atomów wodoru tiazolu ( $\text{H-2} > \text{H-5} > \text{H-4}$ ).<sup>77</sup> Zgodnie z tą regułą, substytucja elektrofilowa 4,5-niepodstawionych pochodnych 1,3-tiazolu zachodzi najlepiej w pozycji 5 pierścienia tiazolowego. Jednakże, podstawienie w pozycji 4 może być możliwe w obecności nadmiaru odczynnika organolitowego dla reakcji halogenowania, spowodowanej "tańcem halogenów".<sup>78-81</sup> Mając to na uwadze, zbadałem indukowaną związkiem litoorganicznym elektrofilową postfunkcjonalizację kompleksu **4a**, który posiada 4,5-niepodstawioną jednostką 1,3-tiazolową. Diizopropylamidek litu (LDA) został wybrany jako efektywny mediator modyfikacji pierścienia tiazolowego. Warto zauważyć, że *N,O*-koordynowane kompleksy organoboronowe wykazują niską stabilność w środowisku zasadowym.<sup>82</sup> Na szczęście tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboronyiny wykazały wysoką stabilność chemiczną w warunkach reakcji podstawienia elektrofilowego z udziałem LDA (Schemat 2). W pierwszej kolejności przetestowałem elektrofilowe odczynniki halogenujące (tetrachlorek węgla, tetrabromek węgla, brom oraz jod; Tabela 2, No 1-4). Regioselektywne monohalogenowanie w pozycji 5 pierścienia tiazolowego zrealizowano z najwyższą wydajnością (60-67%) dla produktów **5a-c**, gdy stosunek molowy substratu tiazolowego/LDA/elektrofilu wynosił 1,00:1,05:1,05 (Schemat 2).

Następnie, opracowane warunki reakcji zastosowałem do kilku C-elektrofilu. Do pomyślnego przeprowadzenia reakcji metylowania konieczne było jednak dodanie dodatkowego odczynnika kompleksującego kationy litu (heksametylofosforoamid, HMPA); związek **5d** wyizolowano z wydajnością 71% (Tabela 2, pozycja 5). Ester **5e** i aldehyd **5g** otrzymano z wydajnością 76% w obu przypadkach, stosując odpowiednio chloromrówczan metylu i dimetyloformamid (DMF) jako elektrofile (Tabela 2, pozycji 6 i 9). Co zaskakujące, zastosowanie bromocyjanu jako czynnika elektrofilowego doprowadziło do otrzymania chlorowco podstawionego produktu **5b** (pozycja 7 w Tabeli 2). W celu otrzymania cyjanopochodnej **5f**, jako efektywny elektrofilowy odczynnik cyjanowania zastosowałem



benzotriazolo-karbonitryl (**Bt-CN**,<sup>83</sup> Schemat 2). Produkt **5f** został wyizolowany z wydajnością 70% (Tabela 2, pozycja 8). Ponadto, stosując tę metodologię do reakcji związku **4a** z Si-, S-,  
**Tabela 2.** Zakres elektrofilowej postfunkcjonalizacji kompleksów organoboronowych **4a,b,d** z udziałem LDA.

No	R	Electrophile	E	Produkt	Wydajność, %
1	H	CCl <sub>4</sub>	Cl	<b>5a</b>	67
2	H	CBr <sub>4</sub>	Br	<b>5b</b>	64
3	H	Br <sub>2</sub>	Br	<b>5b</b>	60
4	H	I <sub>2</sub>	I	<b>5c</b>	60
5	H	MeI <sup>a</sup>	Me	<b>5d</b>	71
6	H	ClCO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	<b>5e</b>	76
7	H	Br-CN	Br	<b>5b</b>	71
8	H	<b>Bt-CN</b> <sup>a</sup>	CN	<b>5f</b>	70
9	H	DMF	CHO	<b>5g</b>	76
10	H	Me <sub>3</sub> SiCl	SiMe <sub>3</sub>	<b>5h</b>	85
11	H	(PhS) <sub>2</sub>	SPh	<b>5i</b>	73
12	H	PhSO <sub>2</sub> Cl	Cl	<b>5a</b>	65
13	H	<b>Bt-SO<sub>2</sub>Ph</b> <sup>a</sup>	SO <sub>2</sub> Ph	<b>5j</b>	80
14	H	(PhSe) <sub>2</sub>	SePh	<b>5k</b>	73
15	H	Bu <sub>3</sub> SnCl	SnBu <sub>3</sub>	<b>5l</b>	64
16	Me	MeI <sup>a</sup>	Me	<b>5m</b>	80
17	Me	Me <sub>3</sub> SiCl	SiMe <sub>3</sub>	<b>5n</b>	88
18	Me	CCl <sub>4</sub>	Cl	<b>5o</b>	86
19	Me	CBr <sub>4</sub>	Br	<b>5p</b>	85
20	Me	(PhS) <sub>2</sub>	SPh	<b>5q</b>	82
21	Me	ClCO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	<b>5r</b>	67
22	Ph	Me <sub>3</sub> SiCl	SiMe <sub>3</sub>	<b>5s</b>	88
23	Ph	CBr <sub>4</sub>	Br	<b>5t</b>	81
24	Ph	(PhS) <sub>2</sub>	SPh	<b>5u</b>	68
25	Ph	ClCO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	<b>5v</b>	72

<sup>a</sup>Z dodatkiem HMPA.

Se- i Sn-elektrofilami, zsyntetyzowałem barwniki organoboronowe **5h-l** z dobrymi wydajnościami (64-85%, Tabela 2, pozycje 10, 11, i 13-15). Warto zauważyć, że podobnie jak w przypadku reakcji cyjanowania, sulfonowanie nie zachodziło z udziałem elektrofilowego chlorowca (chlorek fenylsulfonylowy, pozycja 12 w Tabeli 2); otrzymałem wówczas chloro-pochodną **5a** z wydajnością 65%. Natomiast do syntezy kompleksu **5j** z grupą sulfonową (pozycja 13 w Tabeli 2) jako elektrofil zastosowałem fenylsulfonylo-benzotriazol (**Bt-SO<sub>2</sub>Ph**,<sup>84</sup> Schemat 2).

Mając opracowane warunki wydajnej, prowadzonej z udziałem związku litoorganicznego, elektrofilowej postfunkcjonalizacji związku **4a**, rozszerzyłem tę reakcję na kompleksy **4b,d**. Zastosowanie odczynników metylujących, silylujących, halogenujących, sulfenylujących i etoksykarboksylujących pozwoliło na otrzymanie barwników **5m-v** z 4,5-dipodstawioną jednostką tiazolową z bardzo dobrymi wydajnościami (67-88%, Tabela 2, pozycje 16-25).

Podsumowując zastosowanie reakcji pochodnych tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboryniny **4** z odczynnikami elektrofilowymi z udziałem LDA pozwala na cenną, regioselektywną C–H modyfikację tych fluoroforów organoboronowych z udziałem różnych grup, w tym C-, Hal-, Si-, S-, Se- i Sn-podstawników. W rezultacie zsyntetyzowano bibliotekę nowych 1,3-tiazolowych kompleksów organoboronowych **5a-v** (Schemat 2) z dobrymi wydajnościami (60-88%, Tabela 2).

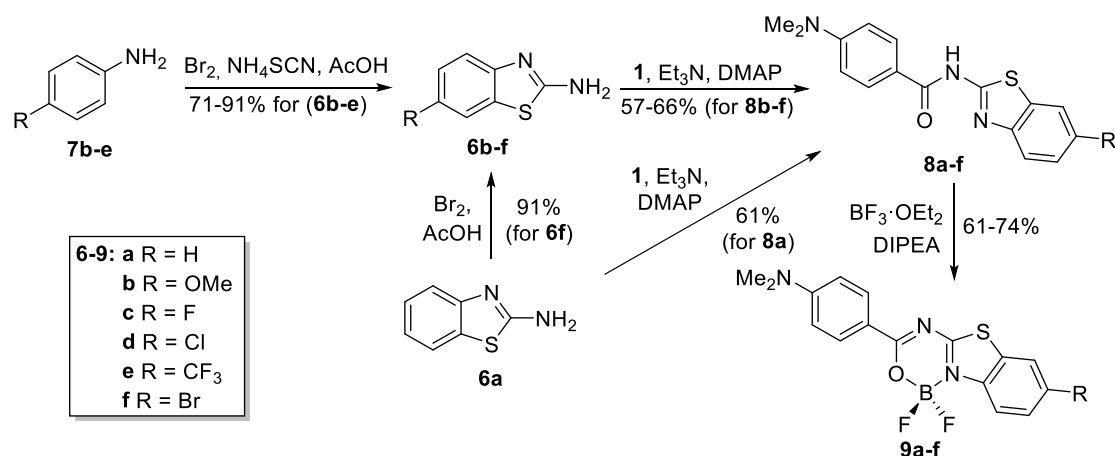
Tak otrzymane tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboryniny **5a-v** wykazywały na ogół silne pasmo absorpcji oraz intensywną pojedynczą emisję. W roztworach toluenowych, długości fal maksimum absorpcji i emisji zależały od siły donorowo-akceptorowej podstawnika E. Maksyma te ulegały przesunięciu batochromowemu wraz ze wzrostem siły akceptorowej. W związku z tym, w porównaniu z maksimum absorpcji i emisji kompleksów **4a,b,d** ( $\lambda_{\text{abs}}=405\text{-}409$  nm i  $\lambda_{\text{em}}=437\text{-}444$  nm), analogiczne parametry związków **5a-c,o,p,t** z podstawnikami halogenowymi przy pierścieniu tiazolowym wykazywały nieznacznie zwiększone długości fali maksimum absorpcji i emisji ( $\lambda_{\text{abs}}=416\text{-}421$  nm;  $\lambda_{\text{em}}=447\text{-}451$  nm). Znacznie silniejsze przesunięcia batochromowe zaobserwowano w przypadku związków z elektronoakceptorową grupą estrową (**5e,r,v**,  $\lambda_{\text{abs}}=423\text{-}425$  nm;  $\lambda_{\text{em}}=458\text{-}464$  nm), nitrylową (**5f**,  $\lambda_{\text{abs}}=430$  nm i  $\lambda_{\text{em}}=470$  nm), aldehydową (**5g**,  $\lambda_{\text{abs}}=437$  nm i  $\lambda_{\text{em}}=481$  nm) oraz sulfonową (**5j**,  $\lambda_{\text{abs}}=429$  nm i  $\lambda_{\text{em}}=471$  nm). Zależność ta spowodowała również wzrost przesunięć Stokesa z  $1747\text{ cm}^{-1}$  dla barwnika **5d** do  $2093\text{ cm}^{-1}$  dla aldehydu **5g**.

Należy podkreślić, że podstawniki E (w pozycji 5 pierścienia tiazolowego, Schemat 2) mają zdecydowanie większy wpływ na wartość maksimum absorpcji i emisji tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaborynin w porównaniu z podstawnikami R (w pozycji 4).

Barwniki **5a-v** charakteryzowały się głównie wysoką wydajnością kwantową fluorescencji w rozpuszczalnikach niepolarnych ( $\Phi=0,63\text{-}0,85$  w toluenie), natomiast jodopochodna **5c** - ze względu na "efekt ciężkiego atomu" - wykazywała znaczny spadek wydajności fluorescencji ( $\Phi=0,21$  w toluenie, Tabela 1). W ciele stałym wykazywały one jednak stosunkowo słabe wydajności kwantowe fluorescencji (do 0,20), o których najwyraźniej decyduje wygaszanie wywołane agregacją (*ang.*: aggregation-caused quenching, ACQ), generowane przez oddziaływanie  $\pi\text{-}\pi/\pi\text{-}\pi$  pomiędzy równoległe zorientowanymi cząsteczkami kompleksu. Wyjątek stanowi kompleks organoboronowy **5l**, który wykazuje zwiększoną wydajność kwantową fluorescencji w stanie stałym ( $\Phi_{\text{solid}}=0,44$ ). Zjawisko to było spowodowane obecnością dużego lipofilowego podstawnika  $\text{SnBu}_3$ , który zredukował międzycząsteczkowe oddziaływanie  $\pi\text{-}\pi$  w ciele stałym i ograniczył efekt ACQ.

Kontynuując swoje badania, zbadałem wpływ anulacji jednostki aromatycznej do pierścienia 1,3-tiazolowego na właściwości fotofizyczne tego typu kompleksów. W tym celu zaprojektowałem *N,O*-chelatowane  $\text{BF}_2$  kompleksy, wykorzystując benzo[*d*]tiazol jako heterocykliczne centrum *N*-koordynacyjne. Modyfikacja pozycji 6 w cząsteczce benzo[*d*]tiazolu została tak dobrana, aby zapewnić najlepsze sprzężenie pomiędzy centrum *N*-koordynacyjnym liganda (następującym po jednostce borowej) a podstawnikami R. Niepodstawiona benzo[*d*]tiazol-2-amina **6a** jest handlowo dostępna. Natomiast benzo[*d*]tiazol-2-aminy **6b-e** z podstawnikiem R (OMe, F, Cl,  $\text{CF}_3$ ) w pozycji 6 układu benzotiazolowego zsyntetyzowałem z wydajnością 71-91% metodą *one-pot*, rozpoczynając od 4-podstawionych anilin **7b-e** i układu  $\text{Br}_2/\text{NH}_4\text{SCN}$  w kwasie octowym.<sup>85,86</sup> Z drugiej strony, aby otrzymać 6-bromobenzo[*d*]tiazol-2-aminę **6f**, niepodstawiony analog **6a** został selektywnie bromowany w środowisku lodowatego kwasu octowego w pozycji 6 benzotiazolu z bardzo dobrą (91%) wydajnością (Schemat 3). Następnie, dwuetapową metodę, polegającą na reakcji acylowania

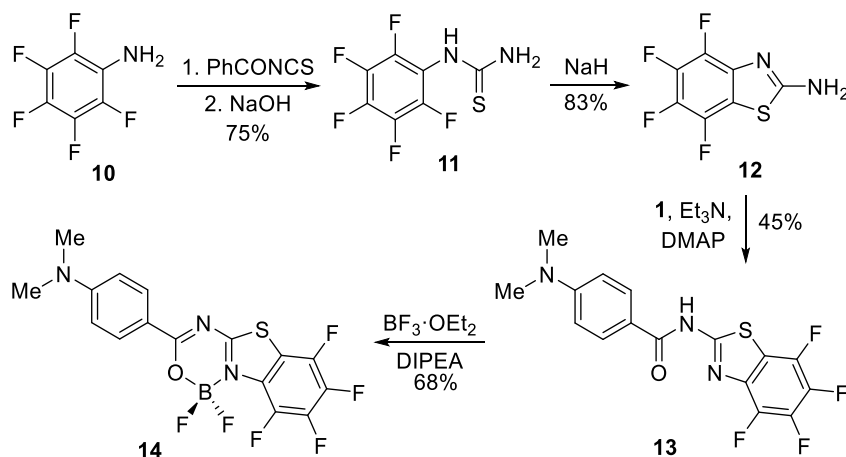
amin **6a-f** z chlorkiem **1**, po której następowało kompleksowanie amidów **8a-f** trifluorkiem boru, zastosowałem do syntezy benzo[4,5]tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]okszadiazaboryn **9a-f** (Schemat 3).



**Schemat 3.** Synteza kompleksów organoboronowych **9a-f**.

Tak otrzymane związki **9a-f** miały różne podstawniki w pozycji 6 jednostki benzotiazolowej, w tym grupy donorowe (OMe), słabe akceptorowe (F, Cl, Br) i silnie akceptorowe (CF<sub>3</sub>). W celu porównania właściwości fotofizycznych tych barwników z właściwościami analogu zmodyfikowanego znacznie silniejszą grupą akceptorową w cząsteczce benzotiazolowej, zaprojektowałem kompleks borowy oparty na perfluorowanym syntonie benzotiazolowym. Aby osiągnąć ten cel, opracowałem ścieżkę syntezy (Schemat 4) rozpoczynając od pentafluoroaniliny (**10**). Aminę **10** została przekształcona w 1-(perfluorofenyl)tiomocznik (**11**) z wydajnością 75% poprzez traktowanie izotiocyanianem benzoilu, a następnie hydrolizę z użyciem NaOH. Następnie, w reakcji tiomocznika **11** z silną zasadą (NaH) w suchym DMF, w wyniku eliminacji kwasu fluorowodorowego i cyklizacji benzotiazolu otrzymano 4,5,6,7-tetrafluorobenzo[*d*]tiazol-2-aminę (**12**) z bardzo dobrą wydajnością (83%). Stosując wcześniej opracowaną metodykę, aminę **12** przekształcono w amid **13** z wydajnością 45%, który z kolei z powodzeniem przekształcono w końcowy kompleks **14** z wydajnością 68%.

Annulacja pierścienia benzenowego (związki **9a-f** i **14**) spowodowała batochromowe przesunięcie pasm absorpcji ( $\lambda_{\text{abs}}=421-431$  nm) i emisji ( $\lambda_{\text{em}}=450-464$  nm) w toluenie (Tabela 3) oraz wzrost molowego współczynnika absorpcji ( $\epsilon=6,26-8,84 \cdot 10^4$  M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) w porównaniu z odpo-



**Schemat 4.** Synteza kompleksu organoboronowego **14**.

wiednimi parametrami fotofizycznymi nieskondensowanej pochodnej tiazolowej **4a** ( $\lambda_{\text{abs}}=405$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=439$  nm,  $\varepsilon=5,66 \cdot 10^4$  M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>). Kompleksy **9a-f** wykazywały również wysoką wydajność fluorescencji ( $\Phi=0,74-0,93$ ) w toluenie.

Natomiast toluenowy roztwór kompleksu **14** wykazywał nieco mniej wydajną emisję ( $\Phi=0,65$ ). Z kolei w cieple stałym, ze względu na silny efekt ACQ, wartości kwantowej wydajności fluorescencji kompleksów **9a-f** były niskie ( $\Phi_{\text{solid}}=0,02-0,06$ ), podczas gdy barwnik **14** wykazywał emisję o podwyższonej kwantowej wydajności fluorescencji ( $\Phi_{\text{solid}}=0,34$ ).

**Tabela 3.** Właściwości absorpcyjne i emisyjne organoboronowych kompleksów **9a-f**, **14** i **15a-f** w toluenie.

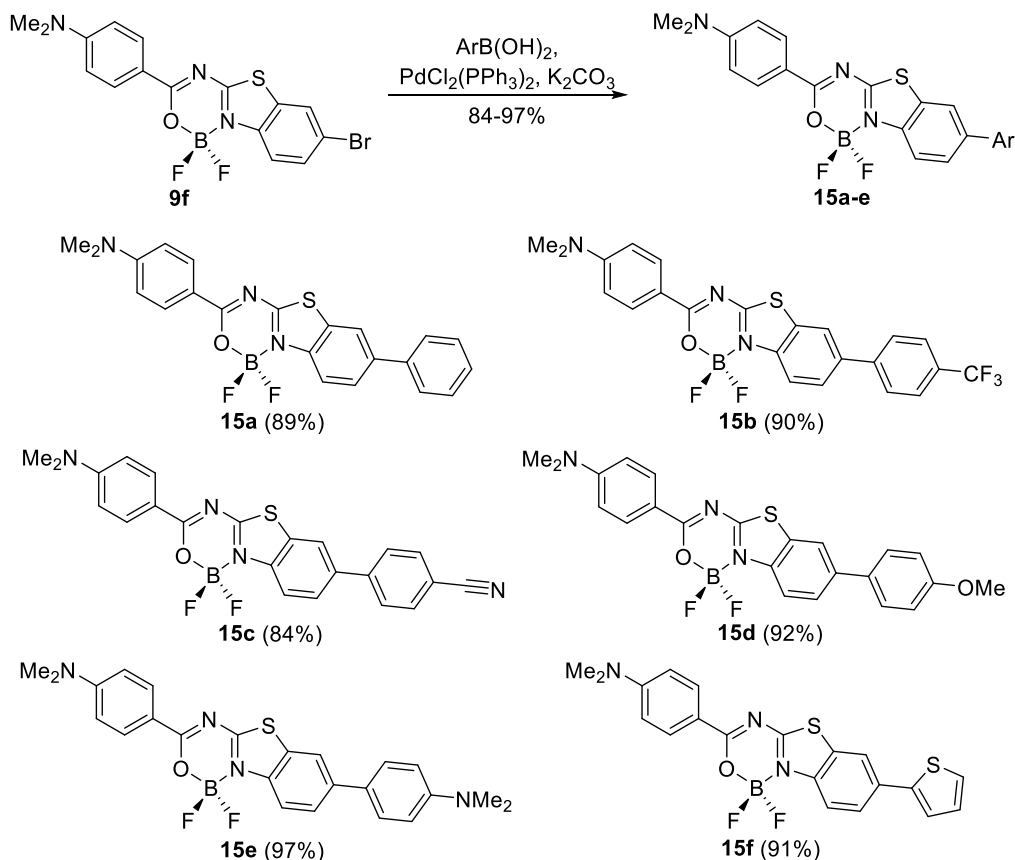
Związek	$\lambda_{\text{abs}}$ , nm	$\varepsilon$ , M <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ , nm	$\Delta\nu$ , cm <sup>-1</sup>	$\Phi$
<b>9a</b>	421	62600	450	1531	0.84
<b>9b</b>	411/427	82500/88400	454	1392	0.88
<b>9c</b>	423	71700	452	1516	0.85
<b>9d</b>	427	73200	456	1489	0.91
<b>9e</b>	428	86000	460	1625	0.93
<b>9f</b>	427	66700	450	1197	0.74
<b>14</b>	431	84900	464	1650	0.65
<b>15a</b>	430	78100	457	1373	0.92
<b>15b</b>	431	69500	459	1415	0.80
<b>15c</b>	434	89000	459	1255	0.99
<b>15d</b>	431	70900	459	1415	0.95
<b>15e</b>	430	64800	523	4135	0.78
<b>15f</b>	436	73600	462	1291	0.84

Związek **9f** z podstawnikiem bromowym przy jednostce benzotiazolowej (R=Br) zbadałem w reakcji Suzuki-Miyaura z kwasami (het)aryloboronowymi. Jako efektywny katalizator zastosowałem PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Zoptymalizowana procedura (przy stosunku molowym 1,00:1,50:0,05 bromo substratu/kwasu aryloboronowego/Pd katalizatora) pozwoliła na otrzymanie produktów **15a-f** z bardzo wysokimi wydajnościami (89-95%, Schemat 5).

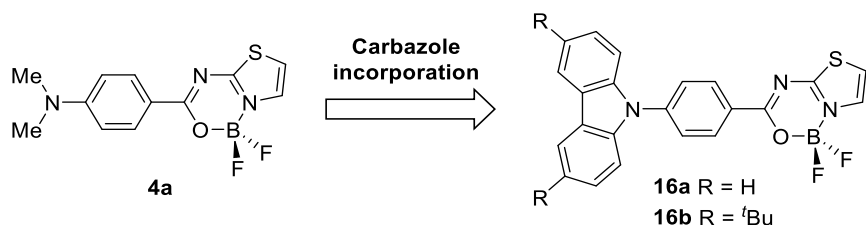
Tak zsyntetyzowane kompleksy **15a-f** posiadały różne podstawniki aromatyczne w pozycji 6 jednostki benzo[*d*]tiazolowej, w tym grupy elektronoakceptorowe (*p*-trifluorometylofenyl i *p*-cyjanofenyl) oraz elektronodonorowe (*p*-dimetyloaminofenyl, *p*-metoksyfenyl i 2-tienyl).

Maksyma długości fali absorpcji kompleksów **15a-f** w roztworze toluenu zawierały się w przedziale 430-436 nm i charakteryzowały się wysokimi molowymi współczynnikami absorpcji ( $\varepsilon=6,48-8,90 \cdot 10^4$  M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>). Odpowiednie maksima długości fali emisji dla barwników **15a-d,f** znajdowały się w zakresie 457-462 nm. Znamienne jest, że duże przesunięcie batochromowe zaobserwowano w widmie emisyjnym związków **15e** (Ar=4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>,  $\lambda_{\text{em}}=523$  nm). Roztwory toluenowe barwników **15a-f** wykazywały wysokie wydajności kwantowe fluorescencji ( $\Phi=0,78-0,99$ ). Natomiast w stanie stałym związki te wykazywały słabą fluorescencję ( $\Phi_{\text{solid}}$  do 0,17), z wyjątkiem kompleksu **15c** ( $\Phi_{\text{solid}}=0,31$ ).

Po uzyskaniu informacji na temat związku pomiędzy jednostką (benzo)tiazolową a właściwościami elektronowymi i optycznymi barwników (benzo)tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboryninowych wykazałem, że zastąpienie grupy Me<sub>2</sub>N grupą karbazolową (barwniki **16a,b**, Rysunek 2) spowodowało wyraźne zwiększenie solwatofluorochromizmu, a także - ze względu na ograniczenie rotacji wewnątrzcząsteczkowej - zwiększenie aktywności AIE. Zaskakująco, przyłączenie dwóch grup *tert*-butyloowych do jednostki karbazolowej (barwnik **16b**) stymulowało znaczne właściwości mechanofluorochromowe.



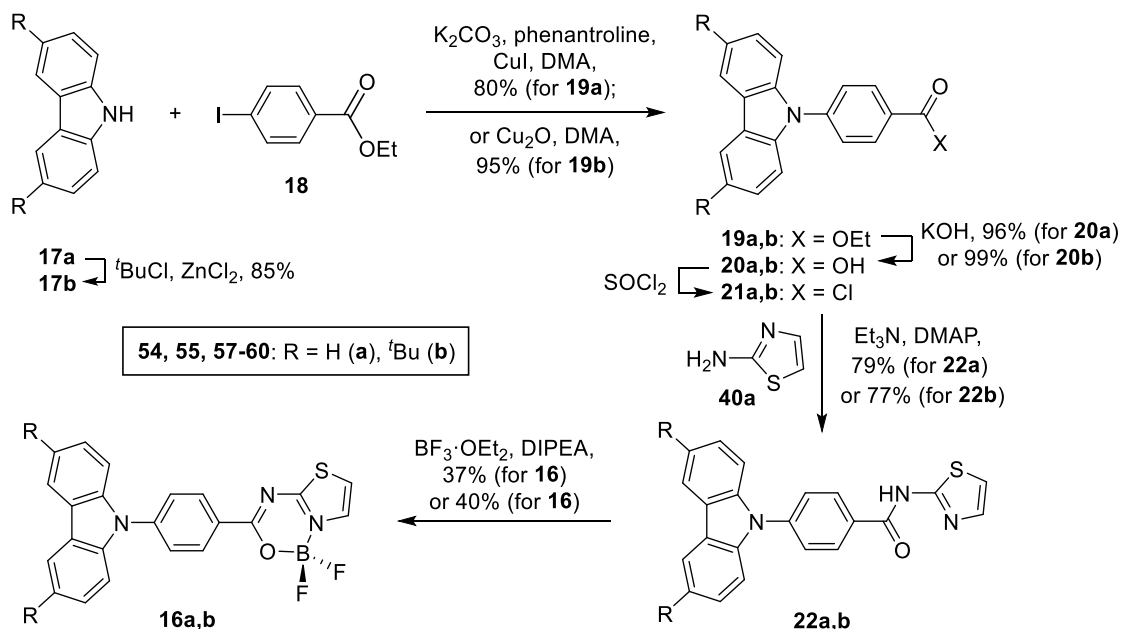
**Schemat 5.** Reakcja Suzuki-Miyaura bromopochodnej **9f** z kwasami arylo(tienylo)boronowymi.



**Rysunek 2.** Tiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oksadiazaborininy **4a** i **16a,b**.

Kompleksy **16a,b** z łatwością otrzymałem w czterech etapach (Schemat 6), potwierdzając skuteczną i wygodną strategię otrzymywania barwników tiazolo[3,2-c][1,3,5,2]oksadiazaboryninowych z rozbudowanymi sterycznie grupami donorowymi. Jako materiały wyjściowe zastosowałem komercyjnie dostępny karbazol (**17a**) oraz 3,6-di-*tert*-butylokarbazol (**17b**) (otrzymany przez standardowe *tert*-butylowanie związku **17a** z wydajnością 85%). Na pierwszym etapie, aminy **17a,b** sprzęgano z 4-jodobenzoesanem etylu **18** w warunkach aminowania Ullmanna, otrzymując produkty **19a** i **19b** z wydajnością odpowiednio 80 i 95%. Na drugim etapie, w wyniku hydrolizy estrów **19a,b** otrzymano kwas 4-(9*H*-karbazol-9-yl)benzoesowy (**20a**) oraz kwas 4-(3,6-di-*tert*-butylo-9*H*-karbazol-9-yl)benzoesowy (**20b**) z wydajnością prawie ilościową (96 i 99%). Na trzecim etapie, kwasy **20a,b** przekształcono w odpowiednie chlorki **21a,b** przez traktowanie chlorkiem tionylu w środowisku gorącego toluenu; chlorki **21a,b** wprowadzono w reakcję acylowania z 2-aminotiazolem (**2a**) w warunkach zasadowych, otrzymując amidy **22a** i **22b** z bardzo dobrymi

wydajnościami (79 i 77%). Wreszcie, przekształcenie tych związków w kompleksy organoboronowe **16a,b** przeprowadzono na drodze kondensacji z trifluorkiem boru w obecności DIPEA, otrzymując produkty końcowe z umiarkowanymi wydajnościami (37 i 40%).



**Schemat 6.** Synteza karbazolo-modyfikowanych tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboryn **16a,b**.

W porównaniu z odpowiednimi parametrami kompleksu **4a** (Tabela 1), roztwory zmodyfikowanego karbazolem barwnika **16a** w toluenie wykazywały przesunięcie hipsokromowe w widmie absorpcji ( $\lambda_{\text{abs}}=384$  nm) przy obniżonym molowym współczynniku absorpcji ( $\epsilon=2,36 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) oraz przesunięcie batokromowe w widmie emisji ( $\lambda_{\text{em}}=462$  nm). Wskazuje to na wzrost wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (*ang.*: intramolecular charge transfer, ICT) wraz ze zmianą struktury grupy donorowej  $\text{Me}_2\text{N}$  na jednostkę karbazolu. Dołączenie dwóch grup *tert*-butylowych w pozycjach C-3 i C-6 jednostki karbazolu spowodowało batokromowe przesunięcia w widmach absorpcji i emisji związku **16b** ( $\lambda_{\text{abs}}=399$  nm,  $\epsilon=2,23 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=489$  nm, w toluenie), w porównaniu z analogiem **16a**.

Obecność jednostki donorowej karbazolu, połączonej z akceptorem tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboryniny poprzez linker fenylenowy, ograniczała rotację wewnątrzcząsteczkową, powodując wzmocnienie właściwości AIE; w mieszaninach THF/woda o dużym udziale procentowym wody, wykazały one tworzenie się emisyjnych nanoagregatów o średnim rozmiarze 79 i 89 nm odpowiednio dla kompleksów **16a** i **16b**.

Wydajność kwantowa fluorescencji w stanie stałym związków **16a** i **16b** wynosiła odpowiednio 0,26 i 0,34. Ponadto, barwnik **16b** wykazywał również właściwości mechano-fluorochromowe (MFC). Krystaliczna próbka kompleksu **16b** wykazywała jasnoniebieską fluorescencję zmaksymalizowaną przy długości fali 496 nm. Natomiast po mechanicznym rozdrobieniu próbka ta wykazywała żółtawą emisję przy 534 nm. Następnie, w wyniku oddziaływania tej samej próbki z parami dichlorometanu, nastąpiło hipsokromowe przesunięcie widma emisyjnego ( $\lambda_{\text{em}}=491$  nm). Kolejne mielenie i oddziaływanie z parami dichlorometanu ujawniło cykliczne MFC zachowanie stałej próbki barwnika **16b**.

## 2.4. Podsumowanie

- ✓ Opracowałem nowy typ *N,O*  $\pi$ -sprzężonych kompleksów organoboronowych typu donor-akceptor **4a-g** zawierających tiazolowe bloki budulcowe. Większość z tych barwników tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboryninowych wykazuje bardzo wysokie wartości kwantowej wydajności fluorescencyjnej w rozcieńczonych roztworach toluenowych. Ponadto, związek z niepodstawioną jednostką tiazolową (**4a**), ze względu na nietypowe upakowanie molekularne i zahamowanie oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ / $\pi$ - $n$ , wykazuje bardzo wysoką wydajność kwantową fluorescencji (0,94) w stanie stałym oraz wykazuje efekt emisji indukowanej agregacją.
- ✓ Opracowałem prostą, wolną od metali przejściowych, syntetyczną metodę postfunkcjonalizacji barwników tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaboryninowych poprzez bezpośrednie regioselektywne litowanie jednostki tiazolowej. Metoda ta pozwala na otrzymanie dużej biblioteki nowych fluorescencyjnych kompleksów organoboronowych na bazie tiazoli z różnymi podstawnikami w pozycji 5 pierścienia tiazolowego, w tym z grupami elektronodonorowymi oraz elektronoakceptorowymi. Taka postfunkcjonalizacja może być efektywnie wykorzystana do regulacji właściwości fotofizycznych takich fluoroforów difluoroboronowych.
- ✓ Zbadałem wpływ annulacji jednostki aromatycznej do pierścienia 1,3-tiazolowego na właściwości fotofizyczne tego typu kompleksów. W tym celu opracowałem krótką syntezę benzo[4,5]tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaborynin **9a-f** i **14** sprzężonych z donorem w postaci grupy 4-dimetyloaminofenylowej. Otrzymane kompleksy organoboronowe wykazywały wysokie wydajności kwantowe fluorescencji w rozpuszczalnikach niepolarnych, które malały w środowisku polarnym na skutek efektu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku. Ze względu na rozszerzoną zdolność wiązania wodorowego, barwnik **14** wykazywał inne upakowanie molekularne niż kompleksy **9a-f**, co powodowało porównywalnie wyższą wydajność kwantową fluorescencji w stanie stałym ( $\Phi_{\text{solid}} = 0,34$ ).
- ✓ Opracowałem skuteczną metodę postfunkcjonalizacji bromopochodnej **9f** w reakcji sprzęgania krzyżowego Suzuki-Miyaura z kwasami arylo(tienylo)boronowymi, uzyskując związki **15a-f** z różnymi podstawnikami aromatycznymi w pozycji 6 cząsteczki benzo[*d*]tiazolu, w tym z grupami elektronodonorowymi oraz elektronoakceptorowymi. Zbadano właściwości strukturalne i fotofizyczne zsyntetyzowanych pochodnych oksadiazaboryniny. Związek **15c** z podstawnikiem 4-cyjanofenylowym przy jednostce benzotiazolowej wykazuje stosunkowo wysoką wydajność kwantową fluorescencji w stanie stałym ( $\Phi_{\text{solid}} = 0,31$ ).
- ✓ Opracowałem wydajną syntezę nowych, wysoce stabilnych termicznie modyfikowanych karbazolem tiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oksadiazaborynin **16a** i **16b**. Wbudowanie jednostki donorowej karbazolu w strukturę takich kompleksów organoboronowych prowadzi do znacznie wyższego solwatofluorochromizmu. Związki **16a** i **16b** wykazały wysokie wydajności kwantowe fluorescencji w stanie stałym (odpowiednio 0,26 i 0,34). Kompleks **16b** z dwoma podstawnikami *tert*-butyłowymi w pozycjach C-3 i C-6 cząsteczki karbazolu wykazuje zależną od morfologii fluorescencję w stanie stałym oraz znaczne właściwości mechanofluorochromowe ( $\Delta\lambda_{\text{em}} = 43$  nm), co wynika ze zmniejszenia oddziaływań typu  $n$ - $\pi$ / $\pi$ - $\pi$ -stacking. Oba barwniki **16a,b** wykazują wzmocnienie emisji wywołane agregacją.

Dzięki tej pracy, przedstawiono nowe spojrzenie na preferowane strategie projektowania potencjalnych organoboronowych AIE aktywnych emiterów.

## 2.5. Bibliografia

1. Frath, D.; Massue, J.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290-2310.
2. Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932.
3. Kowada, T.; Maeda, H.; Kikuchi, K. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4953-4872.
4. Bose, S.; Ngo, A. H.; Do, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8792-8795.
5. Lee, Y.-A.; Kim, J.-J.; Lee, J.; Lee, J. H. J.; Sahu, S.; Kwon, H.-Y.; Park, S.-J.; Jang, S.-Y.; Lee, J.-S.; Wang, Z.; Tam, W. L.; Lim, B.; Kang, N.-Y.; Chang, Y.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2851-2854.
6. Bacalum, M.; Wang, L.; Boodts, S.; Yuan, P.; Leen, V.; Smisdom, N.; Fron, E.; Knippenberg, S.; Fabre, G.; Trouillas, P.; Beljonne, D.; Dehaen, W.; Boens, N.; Ameloot, M. *Langmuir* **2016**, *32*, 3495-3505.
7. Qin, W.; Dou, W.; Leen, V.; Dehaen, W.; Van der Auweraer, M.; Boens, N. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 7806-7816.
8. Dou, K.; Huang, W.; Xiang, Y.; Li, S.; Liu, Z. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 4177-4181.
9. Dong, Y.; Li, X.-R.; Chen, Q.; Guo, R.-Y.; Tang, B.-X.; Kan, W.-J.; Zhang, W.; Hu, Y.; Li, J.; Zang, Y.; Li, X. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 699-706.
10. Kim, T.-I.; Hwang, B.; Lee, B.; Bae, J.; Kim, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11771-11776.
11. Chen, Y.; Tsao, K.; Acton, S. L.; Keillor, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12390-12394.
12. Kwon, H.-Y.; Liu, X.; Choi, E. G.; Lee, J. Y.; Choi, S.-Y.; Kim, J.-Y.; Wang, L.; Park, S.-J.; Kim, B.; Lee, Y.-A.; Kim, J.-J.; Kang, N. Y.; Chang, Y.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8426-8431.
13. Kim, B.; Fukuda, M.; Lee, J.-Y.; Su, D.; Sanu, S.; Silvin, A.; Khoo, A. T. T.; Kwon, T.; Liu, X.; Chi, W.; Liu, X.; Choi, S.; Wan, D. S. Y.; Park, S.-J.; Kim, J.-S.; Ginhoux, F.; Je, H. S.; Chang, Y.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7972-7976.
14. Zhang, J.; Wang, N.; Ji, X.; Tao, Y.; Wang, J.; Zhao, W. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4172-4192.
15. Güixens-Gallardo, P.; Humpolickova, J.; Miclea, S. P.; Pohl, R.; Kraus, T.; Jurkiewicz, P.; Hof, M.; Hocek, M. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 912-919.
16. Zou, J.; Yin, Z.; Wang, P.; Chen, D.; Shao, J.; Zhang, Q.; Sun, L.; Huang, W.; Dong, X. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2188-2194.
17. Radunz, S.; Wedepohl, S.; Röhr, M.; Calderón, M.; Tschiche, H. R.; Resch-Genger, U. *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 1699-1708.
18. Nguyen, V.-N.; Yim, Y.; Kim, S.; Ryu, B.; Swamy, K. M. K.; Kim, G.; Kwon, N.; Kim, C.-Y.; Park, S.; Yoon, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8957-8962.
19. Qi, S.; Kwon, N.; Yim, Y.; Nguyen, V.-N.; Yoon, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6479-6484.
20. Bessette, A.; Hanan, G. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3342-3405.
21. Li, T.; Meyer, T.; Ma, Z.; Benduhn, J.; Körner, C.; Zeika, O.; Vandewal, K.; Leo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13636-13639.
22. Sharma, G. D.; Siddiqui, S. A.; Nikiforou, A.; Zervaki, G. E.; Georgakaki, I.; Ladomenou, K.; Coutsolelos, A. G. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 6209-6217.



23. Gkini, K.; Verykios, A.; Balis, N.; Kaltzoglou, A.; Papadakis, M.; Adamis, K. S.; Armadorou, K.-K.; Soultati, A.; Drivas, C.; Gardelis, S.; Petsalakis, I. D.; Palilis, L. C.; Fakharuddin, A.; Haider, M. I.; Bao, X.; Kennou, S.; Argitis, P.; Schmidt-Mende, L.; Coutsolelos, A. G.; Falaras, P.; Vasilopoulou, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 1120-1131.
24. Soultati, A.; Verykios, A.; Panagiotakis, S.; Armadorou, K.-K.; Haider, M. I.; Kaltzoglou, A.; Drivas, C.; Fakharuddin, A.; Bao, X.; Yang, C.; bin Mohd Yusoff, A. R.; Evangelou, E. K.; Petsalakis, I.; Kennou, S.; Falaras, P.; Yannakopoulou, K.; Pistolis, G.; Argitis, P.; Vasilopoulou, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 21961-21973.
25. Pochorovski, I.; Knehans, T.; Nettels, D.; Müller, A. M.; Schweizer, W. B.; Caflisch, A.; Schuler, B.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2441-2449.
26. Otto, J. P.; Wang, L.; Pochorovski, I.; Blau, S. M.; Aspuru-Guzik, A.; Bao, Z.; Engel, G. S.; Chiu, M. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3694-3703.
27. Zhou, J.; Zhang, Y.; Yu, G.; Crawley, M. R.; Fulong, C. R. P.; Friedman, A. E.; Sengupta, S.; Sun, J.; Li, Q.; Huang, F.; Cook, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7730-7736.
28. Yesilgul, N.; Seven, O.; Guliyev, R.; Akkaya, E. U. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13228-13232.
29. Käseborn, M.; Holstein, J. J.; Clever, G. H.; Lützen, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12171-12175.
30. Cantu, R.; Seetharaman, S.; Babin, E. M.; Karr, P. A.; D'Souza, F. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 3780-3786.
31. Helmers, I.; Shen, B.; Kartha, K. K.; Albuquerque, R. Q.; Lee, M.; Fernández, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5675-5682.
32. Li, D.; Zhang, H.; Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416-8433.
33. Li, P.; Chan, H.; Lai, S.-L.; Ng, M.; Chan, M.-Y.; Yam, V. W.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9088-9094.
34. Zhao, J.; Xu, K.; Yang, W.; Wang, Z.; Zhong, F. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8904-8939.
35. Yang, C.; Wang, X.; Wang, M.; Xu, K.; Xu, C. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4310-4313.
36. Golden, J. H.; Facendola, J. W.; Sylvinson M. R., D.; Baez, C. Q.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7215-7222
37. Golden, J. H.; Estergreen, L.; Porter, T.; Tadler, A. C.; Sylvinson, M. R. D.; Facendola, J. W.; Kubiak, C. P.; Bradforth, S. E.; Thompson, M. E. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 1083-1095.
38. Liu, K.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18170-18173.
39. Marks, T.; Daltrozzo, E.; Zumbusch, A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6494-6504.
40. Quan, L.; Chen, Y.; Lv, X.-J.; Fu, W.-F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14599-14604.
41. Gao, N.; Cheng, C.; Yu, C.; Hao, E.; Wang, S.; Wang, J.; Wei, Y.; Mu, X.; Jiao, L. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7121-7127.
42. Liu, H.; Lu, H.; Xu, J.; Liu, Z.; Li, Z.; Mack, J.; Shen, Z. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1074-1076.
43. Wu, Y.; Lu, H.; Wang, S.; Lia, Z.; Shen, Z. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 12281-12289.
44. Bukowska, P.; Piechowska, J.; Loska, R. *Dyes Pigm.* **2017**, *137*, 312-321.
45. Galer, P.; Korošec, R. C.; Vidmar, M.; Šket, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7383-7394.
46. Cheng, X.; Li, D.; Zhang, Z.; Zhang, H.; Wang, Y. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 880-883.
47. Collot, M.; Fam, T. K.; Ashokkumar, P.; Faklaris, O.; Galli, T.; Danglot, L.; Klymchenko, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5401-5411.

48. Bellinger, S.; Hatamimoslehabadi, M.; Bag, S.; Mithila, F.; La, J.; Frenette, M.; Laoui, S.; Szalda, D. J.; Yelleswarapu, C.; Rochford, J. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 906-917.
49. Liu, T.; Zhang, G.; Evans, R. E.; Trindle, C. O.; Altun, Z.; DeRosa, C. A.; Wang, F.; Zhuang, M.; Fraser, C. L. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1859-1869.
50. Kubota, Y.; Tanaka, S.; Funabiki, K.; Matsui, M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4682-4685.
51. Kubota, Y.; Ozaki, Y.; Funabiki, K.; Matsui, J. *Org. Chem.* **2013**, *78*, 7058-7067.
52. Ośmiałowski, B.; Zakrzewska, A.; Jędrzejewska, B.; Grabarz, A.; Zaleśny, R.; Bartkowiak, W.; Kolehmainen, E. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2072-2080.
53. Grabarz, A. M.; Jędrzejewska, B.; Zakrzewska, A.; Zaleśny, R.; Laurent, A. D.; Jacquemin, D.; Ośmiałowski, B. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1529-1537.
54. Du, M.-L.; Hu, C.-Y.; Wang, L.-F.; Li, C.; Han, Y.-Y.; Gan, X.; Chen, Y.; Mu, W.-H.; Huang, M. L.; Fu, W.-F. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13924-13931.
55. Kwak, M. J.; Kim, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2865-2866.
56. Zhou, Y.; Kim, J. W.; Nandhakumar, R.; Kim, M. J.; Cho, E.; Kim, Y. S.; Jang, Y. H.; Lee, C.; Han, S.; Kim, K. M.; Kim, J.-J.; Yoon, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6512-6514.
57. Santra, M.; Moon, H.; Park, M.-H.; Lee, T.-W.; Kim, Y. K.; Ahn, K. H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9886-9893.
58. Massue, J.; Frath, D.; Retailleau, P.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5375-5386.
59. Massue, J.; Frath, D.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 230-233.
60. Frath, D.; Azizi, S.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4774-4777.
61. Yu, Z.; Wu, Y.; Xiao, L.; Chen, J.; Liao, Q.; Yao, J.; Fu, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6376-6381.
62. Zhang, P.; Liu, W.; Niu, G.; Xiao, H.; Wang, M.; Ge, J.; Wu, J.; Zhang, H.; Li, Y.; Wang, P. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3456-3462.
63. Grabarz, A. M.; Laurent, A. D.; Jędrzejewska, B.; Zakrzewska, A.; Jacquemin, D.; Ośmiałowski, B. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2280-2292.
64. Bonacorso, H. G.; Calheiro, T. P.; Iglesias, B. A.; Acunha, T. V.; Franceschini, S. Z.; Ketzer, A.; Meyer, A. R.; Rodrigues, L. V.; Nogara, P. A.; Rocha, J. B. T.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 1913-1920.
65. Glotzbach, C.; Kauscher, U.; Voskuhl, J.; Kehr, N. S.; Stuart, M. C. A.; Fröhlich, R.; Galla, H. J.; Ravoo, B. J.; Nagura, K.; Saito, S.; Yamaguchi, S.; Würthwein, E.-U. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4410-4418.
66. Yamaji, M.; Kato, S.; Tomonari, K.; Mamiya, M.; Goto, K.; Okamoto, H.; Nakamura, Y.; Tani, F. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12514-12519.
67. Hachiya, S.; Inagaki, T.; Hashizume, D.; Maki, S.; Niwa, H.; Hirano, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1613-1615.
68. Hachiya, S.; Hashizume, D.; Ikeda, H.; Yamaji, M.; Maki, S.; Niwa, H.; Hirano, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2016**, *331*, 206-214.
69. Bonacorso, H. G.; Calheiro, T. P.; Acunha, T. V.; Iglesias, B. A.; Franceschini, S. Z.; Ketzer, A.; Meyer, A. R.; Nogara, P. A.; Rocha, J. B.T.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Dyes and Pigments* **2019**, *161*, 396-402.
70. Wu, Y.-Y.; Chen, Y.; Gou, G.-Z.; Mu, W.-H.; Lv, X.-J.; Du, M.-L.; Fu, W.-F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5226-5229.
71. Bonacorso, H. G.; Calheiro, T. P.; Iglesias, B. A.; da Silveira, C. H.; da Silva, E. N. J.; Ketzer, A.; Bublitz, F.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *J. Fluorine Chem.* **2018**, *205*, 8-14.

72. Bonacorso, H. G.; Calheiro, T. P.; Iglesias, B. A.; Berni, I. R. C.; da Silva Júnior, E. N.; Rocha, J. B. T.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5017-5021.
73. Dipold, J.; Romero, E. E.; Donnelly, J.; Calheiro, T. P.; Bonacorso, H. G.; Iglesias, B. A.; Siqueira, J. P.; Hernandez, F. E.; De Boni, L.; Mendonca, C. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6662-6671.
74. Wu, Y.-Y.; Chen, Y.; Mu, W.-H.; Lv, X.-J.; Fu, W.-F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2013**, *272*, 73-79.
75. Wu, G. F.; Xu, Q. L.; Guo, L. E.; Zang, T. N.; Tan, R.; Tao, S. T.; Ji, J. F.; Hao, R. T.; Zhang, J. F.; Zhou, Y. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5034-5038.
76. Zhang, K.; Zheng, H.; Hua, C.; Xin, M.; Gao, J.; Li, Y. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 4161-4167.
77. Wu, Y.-J. *Top. Heterocycl. Chem.* **2012**, *29*, 307-327.
78. Stanetty, P.; Schnürch, M.; Mereiter, K.; Mihovilovic, M. D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 567-574.
79. Stanetty, P.; Holzweber, M.; Schnürch, M. *Synlett* **2007**, *2007*, 3016-3018.
80. Schnürch, M.; Khan, A. F.; Mihovilovic, M. D.; Stanetty, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3228-3236.
81. Havel, S.; Khirsariya, P.; Akavaram, N.; Paruch, K.; Carbain, B. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15380-15405.
82. Hand, E. S.; Baker, D. C. *Synthesis* **1989**, *1989*, 905-908.
83. Katritzky, A. R.; Akue-Gedu, R.; Vakulenko, A. V. *Arkivoc* **2007**, *2007*, 5-12.
84. Katritzky, A. R.; Abdel-Fattah, A. A. A.; Vakulenko, A. V.; Tao, H. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9191-9197.
85. Jimonet, P.; Audiau, F.; Barreau, M.; Blanchard, J.-C.; Boireau, A.; Bour, Y.; Coléno, M.-A.; Doble, A.; Doerflinger, G.; Huu, C. D.; Donat, M.-H.; Duchesne, J. M.; Ganil, P.; Guérémy, C.; Honoré, E.; Just, B.; Kerphirique, R.; Gontier, S.; Hubert, P.; Laduron, P. M.; Blevec, J. L.; Meunier, M.; Miquet, J.-M.; Nemecek, C.; Pasquet, M.; Piot, O.; Pratt, J.; Rataud, J.; Reibaud, M.; Stutzmann, J.-M.; Mignani, S. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2828-2843.
86. Dadmal, T. L.; Katre, S. D.; Mandewale, M. C.; Kumbhare, R. M. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 776-797.

### 3. WYKAZ POZOSTALYCH PUBLIKACJI

#### 3.1. Prace opublikowane przed uzyskaniem stopnia doktora

1. V. S. Matiichuk, **M. A. Potopnyk**, N. D. Obushak, Molecular design of pyrazolo[3,4-*d*]pyridazines, *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44* (9), 1352-1361. (IF<sub>2008</sub> = 0.557)

*Opracowałem metodę syntezy pyrazolo[3,4-*d*]pirydanyn i określiłem ich strukturę; brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 45%.*

2. V. S. Matiichuk, **M. A. Potopnyk**, N. D. Obushak, Synthesis and reactions of 3-(3-ethoxycarbonyl-1-phenyl-1*H*-pyrazol-4-yl)propenic acid, *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45* (5), 712-718. (IF<sub>2009</sub> = 0.525)

*Opracowałem metodę syntezy kwasu 3-(3-etoksykarbonylo-1-fenylo-1*H*-pirazol-4-yl)propenowego i zbadałem jego właściwości chemiczne; brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 45%.*

3. V. S. Matiichuk, **M. A. Potopnyk**, N. D. Obushak, Synthesis of 2-aryl-4-(*R*-sulfanylmethyl)-3-methyl-6,7-dihydro-2*H*-pyrazolo[3,4-*d*]pyridazin-7-ones, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46* (10), 1550–1557. (IF<sub>2010</sub> = 0.635)

*Opracowałem metodę syntezy 2-arylo-4-(R-sulfanylometylo)-3-metylo-6,7-dihydro-2H-pirazolo[3,4-d]pirydazyn-7-onów i określiłem ich strukturę; brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 45%.*

4. **M. A. Potopnyk**, P. Cmoch, M. Cieplak, A. Gajewska, S. Jarosz, The synthesis of higher carbon sugars: a study on the rearrangement of higher sugar allylic alcohols, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*(7), 780–786. (IF<sub>2011</sub> = 2.652)

*Opracowałem metodę syntezy nowych pochodnych wyższych cukrów węglowych; brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 55%.*

5. V. S. Matychuk, **M. A. Potopnyk**, R. Luboradzki, M. D. Obushak, A new method for the synthesis of 1-aryl-1,2,4-triazole derivatives, *Synthesis* **2011**, *11*, 1799–1803. (IF<sub>2011</sub> = 2.466)

*Opracowałem metodę syntezy pochodnych 1-arylo-1,2,4-triazolu i określiłem ich strukturę oraz brałem udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 40%.*

6. S. B. Meshkova, V. S. Matiichuk, **M. A. Potopnyk**, Z. M. Topilova, V. P. Gorodnyuk, K. N. Olenich, I. V. Bol'bot, IR luminescence of Neodymium(III) and Ytterbium(III) complexes with acylpyrazolones in solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, *56*(6), 899–905. (IF<sub>2011</sub> = 0.415)

*Opracowałem metodę syntezy ligandów acylopirazonowych i określiłem ich strukturę; brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 20%.*

7. **M. A. Potopnyk**, P. Cmoch, S. Jarosz, Short synthesis of diamide-linked sucrose macrocycles, *Org. Lett.* **2012**, *14*(16), 4258–4261. (IF<sub>2012</sub> = 6.142)

*Opracowałem metodę syntezy nowych makrocykli sacharozy z wiązaniami diamidowymi oraz określiłem ich strukturę; brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 70%.*

8. **M. A. Potopnyk**, B. Lewandowski, S. Jarosz, Novel sucrose-based macrocyclic receptors for enantioselective recognition of chiral ammonium cations, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*(20–21), 1474–1479. (IF<sub>2012</sub> = 2.115)

*Opracowałam metodę syntezy nowych makrocyklicznych receptorów na bazie sacharozy, określiłem ich strukturę i zbadalam zastosowanie do enancjoselektywnego rozpoznawania chiralnych kationów amoniowych. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 75%.*

9. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, An efficient synthesis of novel sucrose-containing dilactams, *Monatsh. Chem.* **2013**, *144*, 437–443. (IF<sub>2013</sub> = 1.347)

*Opracowałam metodę syntezy nowych dilaktamów zawierających sacharozę i określiłem ich strukturę. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 75%.*

10. V. S. Matiychuk, **M. A. Potopnyk**, M. D. Obushak, Simple and efficient synthesis of ethyl 1-aryl-4-formyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylates, *J. Het. Chem.* **2013**, 50(S1), E43–E47. (IF<sub>2013</sub> = 0.873)

*Opracowałem metodę syntezy 1-arylo-4-formylo-1*H*-pirazolo-3-karboksylanów etylu i określiłem ich strukturę. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 40%.*

### 3.2. Prace opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora

1. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, Synthesis and complexing properties of ‘unsymmetrical’ sucrose-based receptors, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 23, 5117–5126. (IF<sub>2013</sub> = 3.154)

*Opracowałem metodę syntezy nowych "niesymetrycznych" związków makrocyklicznych na bazie sacharozy, określiłem ich strukturę i zbadałem właściwości kompleksujące. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 80%.*

2. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, Nitrogen-containing macrocycles having a carbohydrate scaffold, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, **2014**, 71, 227–295. (IF<sub>2014</sub> = 2.100)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na dogłębnej analizie danych literaturowych i napisaniu publikacji. Mój wkład szacuję na 85%.*

3. G. Witkowski, M. Kowalski, Ł. Szyszka, **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, Synthesis of 5-epi-deoxynojirimycin from methyl  $\alpha$ -D-glucoside, *Tetrahedron: Asymmetry* **2016**, 27, 747–752. (IF<sub>2016</sub> = 2.126)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na analizie danych NMR. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 10%.*

4. **M. A. Potopnyk**, V. S. Matiychuk, M. D. Obushak, Synthesis and properties of ethyl 1-aryl-5-methyl-4-[1-(phenylhydrazinylidene)ethyl]-1*H*-pyrazole-3-carboxylates, *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 62–65. (IF<sub>2017</sub> = 0.655)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na syntezie niektórych związków. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 35%.*

5. Ł. Szyszka, A. Osuch-Kwiatkowska, **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, An efficient synthesis of a C12-higher sugar aminoalditol, *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 2146–2152. (IF<sub>2017</sub> = 2.330)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na analizie danych NMR. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 15%.*

6. M. Malik, P. Cmoch, **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, Synthesis of polyhydroxylated bicyclic tetrahydrofurans and tetrahydropyrans via a stereoselective domino cyclization/reduction reaction, *Tetrahedron: Asymmetry* **2017**, 28, 1750–1755. (IF<sub>2016</sub> = 2.126)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na analizie danych NMR. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 15%.*

7. K. Tiara, **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, Synthesis of a sucrose-based macrocycle with unsymmetrical monosaccharides "arms", *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 634–641. (IF<sub>2018</sub> = 2.595)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na analizie danych eksperymentalnych i analitycznych. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 30%.*

8. S. Jarosz, K. Tiara, **M. A. Potopnyk**, Stereoselective synthesis of sugar mimetics from simple monosaccharides, *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91* (7), 1137–1148. (IF<sub>2018</sub> = 2.350)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na dogłębnej analizie danych literaturowych. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 20%.*

9. Ł. Szyszka, P. Cmoch, A. Butkiewicz, **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, Synthesis of Cyclotrimeratrylene-Sucrose-Based Capsules, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6523–6528. (IF<sub>2019</sub> = 6.091)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na analizie danych eksperymentalnych. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 15%.*

10. K. Tiara, **M. A. Potopnyk**, P. Świder, S. Jarosz, Stereocontrolled Debenzylative Cycloetherification Reaction as a Route to Enantiopure C-Furanosides with Amino Substituents in the Side Chain, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 3517–3526. (IF<sub>2019</sub> = 4.335)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na analizie danych eksperymentalnych. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 30%.*

11. G. Witkowski, **M. A. Potopnyk**, K. Tiara, A. Osuch-Kwiatkowska, S. Jarosz, Synthesis of highly oxygenated bicyclic carbasugars. Remarkable difference in the reactivity of the D-*gluco* and D-*xylo*-derived trienes. *Molecules* **2020**, *25*, 3357. (IF<sub>2019</sub> = 3.267)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na analizie danych NMR. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 20%.*

12. H. Huang, C. A. Howard, S. Zari, H. J. Cho, S. Shukla, H. Li, J. Ndoj, P. González-Alonso, C. Nikolaidis, J. Abbott, D. S. Rogawski, **M. A. Potopnyk**, K. Kempinska, H. Miao, T. Purohit, A. Henderson, A. Mapp, M. L. Sulis, A. Ferrando, J. Grembecka, T. Cierpicki, Covalent inhibition of NSD1 histone methyltransferase. *Nat. Chem. Biol.* **2020**, *16*, 1403–1410. (IF<sub>2019</sub> = 12.587)

*Opracowałem metodę syntezy inhibitorów NSD1 i określiłem ich strukturę. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 15%.*

13. Ł. Szyszka, P. Cmoch, M. Górecki, M. Ceborska, **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, "Chiral Molecular Cages Based on Cyclotrimeratrylene and Sucrose Units Connected with *p*-Phenylene Linkers" *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 897–906. (IF<sub>2019</sub> = 2.889)

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na analizie danych eksperymentalnych. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 15%.*

### 3.3. Rozdziały książek

1. S. Jarosz, M. Nowogródzki, M. Magdycz, **M. A. Potopnyk** "Carbocyclic sugar mimics" *Carbohydrate chemistry. Chemical and biological approaches*, The Chemical Society/The Royal Society of Chemistry (UK), **2012**, Vol. 37, 303–325.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na dogłębnej analizie danych literaturowych. Brałem również udział w pisaniu manuskryptu. Mój wkład szacuję na 15%.*

2. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz "Sweet" sucrose macrocycles via a "click chemistry" //Click Chemistry in Glycoscience: New Developments and Strategies (Ed. Zbigniew J. Witczak, Roman Bielski), Wiley, 2013, P. 235–250.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na dogłębnej analizie danych literaturowych i napisaniu publikacji. Mój wkład szacuję na 50%.*

3. S. Jarosz, **M. A. Potopnyk**, M. Kowalski "Sucrose as chiral platform in the synthesis of macrocyclic receptors" *Carbohydrate chemistry. Chemical and biological approaches*, The Chemical Society/The Royal Society of Chemistry (UK), **2014**, 40, 236–256.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na dogłębnej analizie danych literaturowych i napisaniu publikacji. Mój wkład szacuję na 25%.*

4. H. Wächtler, D. P. Fuentes, O. Apelt, C. Vogel, D. Michalik, **M. A. Potopnyk** "Improved Synthesis of 3-(2-Deoxy-β-D-erythro-pentofuranos-1-yl) prop-1-ene" *Carbohydrate Chemistry. Proven Synthetic Methods*. CRC Press. Taylor and Francis Group, **2018**, Vol. 4, 271–282.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na powtórnej syntezie 3-(2-deoksy-β-D-erythro-pentofuranos-1-ylo) prop-1-enu. Mój wkład w powstanie publikacji szacuję na 10%.*

5. H. Wächtler, D. P. Fuentes, O. Apelt, C. Vogel, D. Michalik, **M. A. Potopnyk** "Improved Synthesis of 3-(β-D-Ribofuranos-1-yl) prop-1-ene" *Carbohydrate Chemistry. Proven Synthetic Methods*. CRC Press. Taylor and Francis Group, **2018**, Vol. 4, 283–295.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na powtórnej syntezie 3-(β-D-rybofuranos-1-ylo) prop-1-enu. Mój wkład w powstanie publikacji szacuję na 10%.*

#### 4. PATENTY

T. Cierpicki, J. Grembecka, H. Huang, H. J. Cho, **M. Potopnyk**, S. Dudkin, W. Chen, Y. Adam, C. Howard, E. G. Kim "NSD Family Inhibitors and Methods of Treatment Therewith" WO/2019/113469.

#### 5. WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

1. **M. Potopnyk**, V. Matyichuk, M. Obushak, V. Turycia "Synthesis of annulated pyrazole derivatives", 11<sup>th</sup> Scientific Conference "Lviv Chemical Readings-2007", Lwów, Ukraina, 30.05-1.06.2007. **Plakat**.
2. **M. A. Potopnyk**, V. S. Matyichuk "Design of 1-arylpyrazoles", 10<sup>th</sup> Conference of young scientists and students chemists Southern Ukraine, Odessa, Ukraina, 16-17.10.2007. **Komunikat ustny**.
3. **M. Potopnyk**, N. Bodnar, V. Matyichuk, M. Obushak "Synthesis of pyrazolo[3,4-*d*]pyridazines", 12<sup>th</sup> Scientific Conference "Lviv Chemical Readings-2009", Lwów, Ukraina, 1-5.06.2009. **Komunikat ustny**.
4. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, M. Cieplak, A. Gajewska "Rearrangement of higher sugar allylic alcohols", 22<sup>th</sup> Conference on Advances In Organic Synthesis, Karpacz, Polska, 8-12.07.2009. **Plakat**.
5. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz, M. Cieplak, A. Gajewska "Rearrangement of higher sugar allylic alcohols", 52<sup>th</sup> Polish Chemical Society and Polish Association of Chemical Engineers Congress, Łódź, Polska, 12-16.09. 2009. **Plakat**.
6. **M. A. Potopnyk**, B. Lewandowski, S. Jarosz "New sucrose macrocycle", 18<sup>th</sup> International Conference on Organic Synthesis, Bergen, Norwegia, 1-6.08.2010. **Plakat**.
7. **M. A. Potopnyk**, B. Lewandowski, S. Jarosz "Synthesis of new sucrose macrocycle", 3<sup>rd</sup> EuCheMS Chemistry Congress, Norymberga, Niemcy, 29.08-2.09.2010. **Plakat**.
8. P. Cmoch, **M. A. Potopnyk**, W. Schilf, M. Cieplak, A. Gajewska, S. Jarosz "Study of products of sugar allylic alcohols rearrangement by nuclear magnetic resonance (NMR)", 9<sup>th</sup> Polish Symposium on the Organic Chemistry, Warszawa, Polska, 6-9.04.2011. **Plakat**.
9. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz "New macrocyclic sucrose derivatives", 9<sup>th</sup> Polish Symposium on the Organic Chemistry, Warszawa, Polska, 6-9.04.2011. **Plakat**.
10. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz "New aza crown ethers with sucrose scaffold", 12<sup>th</sup> Tetrahedron symposium, Sitges, Hiszpania, 21-24.06.2011. **Plakat**.
11. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz "Synthesis of new aza crown ethers with sucrose scaffold", 17<sup>th</sup> European Symposium on Organic Chemistry, Creta, Grecja, 10-15.07.2011. **Plakat**.
12. **M. A. Potopnyk**, S. Jarosz "Synthesis macrocyclic dilactams containing the sucrose subunit and isophthalic or 2,6-pyridinedicarbonate amides", 13<sup>th</sup> Tetrahedron symposium, Amsterdam, Holandia, 26-29.06.2012. **Plakat**.
13. **M. A. Potopnyk** "Fluorescent 1,3-thiazole containing "push-pull" BF<sub>2</sub> complexes", The Polish-German Conference on organic chemistry, Warszawa, Polska, 9-14.10.2016. **Komunikat ustny**.
14. **M. A. Potopnyk** "Fluorescent 1,3-thiazole-containing *N,O*  $\pi$ -conjugated boron complexes", 11<sup>th</sup> Polish Symposium on the Organic Chemistry, Warszawa, Polska, 8-11.04.18. **Komunikat ustny**.
15. **M. A. Potopnyk**, "*N,O*  $\pi$ -Conjugated (Benzo/Naphtho)Thiazole BF<sub>2</sub> Complexes", German-Polish-Baltic Conference on Organic Chemistry, Hamburg, Niemcy, 15-19.05.18. **Komunikat ustny**.



16. **M. A. Potopnyk**, "*N,O*  $\pi$ -Conjugated (Benzo/Naphtho)Thiazole BF<sub>2</sub> Complexes", Polish Photoscience Seminar 2018, Kurtyń, Polska, 11-14.06.18. **Komunikat ustny**.
17. **M. A. Potopnyk**, D. Volyniuk, R. Luboradzki, M. Ceborska, I. Hladka, Y. Danyliv, J. V. Gražulevičius "Thiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oxadiazaborinine Fluorescent Dyes" 24<sup>th</sup> International Krutyń Summer School 2019, Krutyń, Polska, 1-7.09.2019. **Plakat**.

## 6. WYKŁADY NA ZAPROSZENIE

1. **Potopnyk, M.** "*Molecular design of thiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oxadiazaborinine fluorescent dyes*", Kaunas Technology University, Kaunas, Litwa, 6.12.2019.
2. **Potopnyk, M.** "*Molecular design of (benzo)thiazolo[3,2-*c*][1,3,5,2]oxadiazaborinine fluorescent dyes*", Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, Warszawa, Polska, 28.10.2020.

## 7. PROJEKTY BADAWCZE

1. Grant Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego. "*Sugars as raw materials in the synthesis of products with high added value*" (POIG.01.01.02-14-102/09), Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, Polska, 2010-2013, **wykonawca**.
2. Grant Stowarzyszenia Pomocy Chorym na Białaczkę i Chłoniaki (USA). "*Targeting NSD1 histone methyltransferase in pediatric leukemia*" (TRP grant 6111-14), Uniwersytet Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA; 2013-2014, **wykonawca**.
3. Grant Francuskiej Narodowej Agencji Badawczej. "*Single synthetic cell microreactor for the fundamental understanding of NOs enzymatic activity and its implication in system biology*" (ANR-14-CE16-0015), Uniwersytet Bordeaux, Francja, 2015-2016, **wykonawca**.
4. Grant Narodowego Centrum Nauki (Polska). "*Synthesis and properties of macrocyclic compounds with sucrose scaffold*" (UMO-2012/05/B/ST5/00377), Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, Polska, 2016-2017, **wykonawca**.
5. Grant Narodowego Centrum Nauki (Polska). "*Synthesis and properties of cryptands with sucrose scaffold*" (UMO-2016/21/B/ST5/03382), Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, Polska, 2017-2019, **wykonawca**.
6. Grant Narodowego Centrum Nauki (Polska). "*N,O*-chelatowane tiazolowe kompleksy boru dla zastosowań optoelektronicznych" (UMO-2019/03/X/ST4/00037), Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, Polska, 2019-2020, **kierownik projektu**.

## 8. DZIAŁALNOŚĆ EWALUACYJNA

Recenzent American Chemical Society, Royal Society of Chemistry, Wiley.

## 9. OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNE

Promotor pomocniczy prac doktorskich:

- a) Łukasz Szyszka, *w trakcie realizacji*;
- b) Karolina Tiara, *w trakcie realizacji*.

Opiekun nad studentami odbywającymi staże w Instytucie Chemii Organicznej PAN.

Opiekun nad młodzieżą uzdolnioną w ramach warsztatów organizowanych przez Krajowy Fundusz na rzecz Dzieci w Instytucie Chemii Organicznej PAN.

## 10. NAGRODY I WYRÓŻNIENIA

Nagroda w konkursie „Młodzi naukowcy Instytutu Chemii Organicznej PAN” 2019.

Nagroda w konkursie „Młodzi naukowcy Instytutu Chemii Organicznej PAN” 2018.

Pierwsza nagroda na Ogólnoukraińskim Konkursie Prac Naukowych Studentów, Dniepropietrowsk, Ukraina, 2008.

Dyplom magisterski z wyróżnieniem 2008.

I nagroda na X Konferencji Młodych Naukowców i Studentów Chemików Południowej Ukrainy, Odessa, Ukraina, 2007.

Dyplom licencjata z wyróżnieniem 2007.

## 11. PODSUMOWANIE DOROBKU NAUKOWEGO

Liczba publikacji: **34**

w tym:

-jako pierwszy autor: **14**

-jako autor korespondencyjny: **9**

Sumaryczny IF<sup>1</sup>: **95,193**

Liczba cytowań: **220<sup>2</sup>/240<sup>3</sup>**

Indeks Hirscha: **9<sup>2</sup>/10<sup>3</sup>**

Томонік

---

<sup>1</sup> Dane wg *Journal Citation Reports* (z dn. 9.04.2021)

<sup>2</sup> Dane wg *Web of Science* (z dn. 9.04.2021)

<sup>3</sup> Dane wg *Scopus* (z dn. 9.04.2021)