

## Abstract in Polish

### Synteza i właściwości fotofizyczne nowych barwników merocyjaninowych

Kateryna Vygranenko MSc

Promotor: prof. dr. hab. Daniel T. Gryko

Głównym celem mojej pracy doktorskiej było pogłębienie wiedzy na temat syntezy i właściwości optycznych rodoli, które mogą znaleźć zastosowanie w obrazowaniu komórkowym i mikroskopii STED. W pierwszej fazie opracowałam syntezę rodoli posiadających endocykliczny fragment sulfonowy. Osiągnęłam to poprzez 3-etapową syntezę odpowiednich rodamin, a następnie podstawienie ugrupowania dimetyloaminowego atomem tlenu. Mając w ręku nowe rodole sulfonowe, zdecydowałam się zmodyfikować jeden z nich poprzez włączenie łańcucha heksyloвого z czwartorzędowym centrum fosfoniowym w pozycji końcowej, aby barwnik nadawał się do obrazowania mitochondriów w komórkach eukariotycznych. Związki te posiadają intrygujące właściwości optyczne, tj. wysokie wydajności kwantowe fluorescencji i wysokie przesunięcia Stokesa, a także doskonałą fotostabilność.

Kolejnym celem było opracowanie syntetycznego podejścia do rodoli z kumaryn poprzez kondensację Knoevenagela. W tym celu zsyntetyzowałam 4-hydroksykumaryny posiadające ugrupowanie dietyloaminowe i analog kumaryny z pierścieniowym atomem azotu w pozycji 7 i po dodatkowych 3 etapach otrzymałam 3-formylo-kumaryny jako prekursory rodolu. Zastosowana w ostatnim etapie podwójna kondensacja Knoevenagela 3-formylokumaryn z 1,3-acetonodikarboksylenem dimetylu jest absolutnie bezprecedensowa, ponieważ w drugim etapie źródłem grupy karbonylowej jest ester laktonowy, który zwykle uważa się za niereaktywny w tego typu reakcjach. W czasie optymalizacji tej kondensacji, próbowałam różnych kwasów Lewisa, zasad, rozpuszczalników, różnej temperatury i czasu reakcji. Poza tym na podstawie spektroskopii elektronowej opracowałam wygodną metodę „skriningu” wielu eksperymentów w małej skali w celu oceny konwersji i wydajności reakcji bez obróbki i oczyszczania. W rzeczywistości najlepszym katalizatorem okazała się być piperydyna. Ta reakcja pozwoliła mi otrzymać nowe rodole posiadające dwie grupy estrowe z wydajnością 13-28%. Otrzymane rodole wykazują doskonałe wydajności kwantowe fluorescencji: 0,47 – 1,00 w DCM i DMSO.

Zwieńczeniem moich badań było odkrycie niezwykle prostej, jednoetapowej syntezy rodoli z *m*-aminofenoli i tetrafluorohydroksybenzaldehydu. Metoda ta opiera się na klasycznej reakcji Friedela-Craftsa po której następuje wewnątrzcząsteczkowe aromatyczne podstawienie nukleofilowe. Reakcja z powodzeniem przebiega w toluenie lub ksylenie w podwyższonej temperaturze i nie wymaga żadnych katalizatorów. Produkt wytrąca się z mieszaniny reakcyjnej i można go oczyścić przez prostą rekrytalizację. Podejście to ma zastosowanie do *m*-aminofenoli, 4-hydroksy-7-aminokumaryn i hydroksyaminonaftalenów, co pozwoliło mi uzyskać rzadki

liniowy  $\pi$ -rozszerzony rodol i analogi rodolu o  $\pi$ -rozszerzonym łańcuchu. Jest to pierwszy przedstawiciel  $\pi$ -rozprężonych rodoli z dodatkowym pierścieniem benzenowym od strony aminowej, posiadający liniowy chromofor.