

dr Aneta Słodek

**Instytut Chemii
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice
e-mail: a.slodek@wp.pl**

*Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych w związku z ubieganiem
się o nadanie stopnia doktora habilitowanego*

Tytuł osiągnięcia naukowego

**Nowe układy typu donor-akceptor (D-A) oparte na heteroaromatycznych
i heterocyklicznych motywach: chinolinie i fenotiazynie jako nowoczesne
materiały do zastosowania w organicznej elektronice i bioobrazowaniu**

Katowice 2019

1. Imię i Nazwisko

Aneta Słodek

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- Doktor nauk przyrodniczych w dziedzinie chemii/biologii, Uniwersytet w Bremen, Niemcy 2010 r.

Tytuł rozprawy doktorskiej: *"Optical Limiting Effect of New Synthesized Phthalocyanines in Solution and in Solid State"*

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. Dr. Dieter Woehrle

- Magister chemii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 2001 r.

Tytuł pracy magisterskiej: *"Estry celulozy jako chiralne fazy stacjonarne do chromatograficznego rozdziału enancjomerów"*

Promotor pracy magisterskiej: Prof. zw. dr hab. Aleksander Ratajczak

- Wykształcenie uzupełniające:

Studia podyplomowe: BHP i Systemy Zarządzania Bezpieczeństwem, Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, 2013 r.

Tytuł pracy dyplomowej: *"Zagrożenia bezpieczeństwa pracy w laboratorium syntezy organicznej"*

Promotor pracy dyplomowej: Prof. nzw. dr hab. Andrzej Misiólek

Auditor wewnętrznego system zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy (14437/AB/2012), 2012 r.

Audytor wewnętrzny systemu zarządzania jakością wg ISO 9001:2008, ISO 14001:2004, PN-N-18001:2004 (322/07/2012), 2012 r.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 01.10.2017 - nadal

Instytut Chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski
w Katowicach
stanowisko: adiunkt naukowo-dydaktyczny

- 01.10.2012 - 30.09.2017

Instytut Chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski
w Katowicach
stanowisko: asystent naukowo-dydaktyczny

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Podstawą mojego osiągnięcia naukowego będącego przedmiotem cyklu habilitacyjnego jest 9 tematycznych artykułów naukowych [H1] – [H9], opublikowanych w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR).

W pracach [H1] oraz [H3] – [H9] jestem jedynym lub jednym z dwóch autorów do korespondencji.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Nowe układy typu donor-akceptor (D-A) oparte na heteroaromatycznych i heterocyklicznych motywach: chinolinie i fenotiazynie jako nowoczesne materiały do zastosowania w organicznej elektronice i bioobrazowaniu

4.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

		IF	5-letni IF	MNiSW
[H1]	A. Słodęk, M. Filapek, G. Szafraniec, I. Grudzka, W. A. Pisarski, J. G. Malecki, L. Żur, M. Grela, W. Danikiewicz, S. Krompiec, "Synthesis, Electrochemistry, Crystal Structures and Optical Properties of Novel Quinoline Derivatives with 2,2'-Bithiophene Motif", European Journal of Organic Chemistry, 2014 , 24, 5256–5264.	3,065	3,034	35
[H2]	G. Szafraniec-Gorol, A. Słodęk, M. Filapek, B. Boharewicz, A. Iwan, M. Jaworska, L. Żur, M. Sołtys, J. Pisarska, I. Grudzka-Flak, S. Czajkowska, M. Sojka, W. Danikiewicz, M. Danikiewicz, S. Krompiec, "Study of novel iridium(III) complexes containing 2-(2,2'-bithiophen-5-yl)-quinoline as new materials for optical applications" Material Chemistry and Physics, 2015 , 162, 498–508.	2,101	2,357	35
[H3]	A. Słodęk, M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, A. Szłapa, I. Grudzka-Flak, M. Szczurek, J. G. Malecki, A. Maron, E. Schab-Balcerzak, E. M. Nowak, J. Sanetra, W. Danikiewicz, S. Krompiec, "Small donor-acceptor molecules based on novel quinoline-fluorene system with promising photovoltaic properties" European Journal of Organic Chemistry, 2016 , 14, 2500–2508.	2,834	2,762	35
[H4]	S. Kotowicz, M. Siwy, M. Filapek, J. G. Malecki, K. Smolarek, S. Mackowski, A. Słodęk, E. Schab-Balcerzak, "New donor-acceptor-donor molecules based on quinoline acceptor unit with Schiff base bridge: synthesis and characterization" Journal of Luminescence, 2017 , 183, 458–469.	2,732	2,577	35
[H5]	B. Czaplińska, A. Maroń, J. G. Malecki, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, W. Danikiewicz, R. Musiol, A. Słodęk, "Comprehensive exploration of the optical and biological properties of new quinoline based cellular probes" Dyes and Pigments, 2017 , 144, 119–132.	3,767	3,572	40
[H6]	A. Słodęk, D. Zych, A. Maron, J. G. Malecki, S. Golba, G. Szafraniec-Gorol, M. Pajak, "Does the length matter? - Synthesis, photophysical, and theoretical study of novel quinolines based on carbazoles with different length of alkyl chain" Dyes and Pigments, 2019 , 160, 604–613.	3,767	3,572	40

- | | | | | |
|------|--|-------|-------|----|
| [H7] | A. Slodek✉, D. Zych, A. Maroń, S. Golba, E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, M. Siwy, S. Mackowski, "Fluorene vs carbazole substituent at quinoline core toward organic electronics", <i>Dyes and Pigments</i> , 2019 , 166, 98–106. | 3,767 | 3,572 | 40 |
| [H8] | A. Slodek✉, D. Zych, A. Maroń, R. Gawecki, A. Mrozek-Wilczkiewicz, K. Malarz, R. Musioł, "Phenothiazine derivatives - synthesis, characterization, and theoretical studies with an emphasis on the solvatochromic properties", <i>Journal of Molecular Liquids</i> , 2019 , doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.102. | 4,513 | 3,929 | 30 |
| [H9] | A. Slodek✉, D. Zych, S. Golba, S. Zimosz, P. Gnida, E. Schab-Balcerzak, "Dyes based on the system: D/A-acetylene linker-phenothiazine for developing efficient dye-sensitized solar cells", <i>Journal of Materials Chemistry C</i> , 2019 , doi.org/10.1039/C9TC01727E. | 5,976 | 5,688 | 40 |

✉ = Autor korespondencyjny

Dla publikacji [H1] – [H3]: Impact Factor (IF), 5-letni Impact Factor (5-letni IF) oraz liczbę punktów MNiSW podano zgodnie z rokiem opublikowania.

Dla publikacji [H4] – [H9]: liczbę punktów MNiSW podano zgodnie z listą z 2016 roku.

Dla publikacji [H7] – [H9]: Impact Factor (IF) oraz 5-letni Impact Factor (5-letni IF) podano zgodnie z rokiem 2017.

Sumaryczny Impact Factor (IF) według listy Journal Citation Reports (JCR) publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego: 32,522

Średni IF: 3,614

Sumaryczna liczba punktów MNiSW: 330

Średnia liczba punktów MNiSW = 36,67

encje chinolinowym są szeroko stosowane w fotoogniwach organicznych, oraz w cznych diodach elektroluminescencyjnych [26-30]. Otrzymywanie chinoliny i jej dnych stało się możliwe dzięki wielu klasycznym metodom, takim jak synteza Skraupa ombesa [5], jak również Friedländera [31-33]. Współcześnie modyfikuje się wyżej niane reakcje lub szuka nowych dróg syntezy, często poprzez zastosowanie 4.3. Ciedniego katalizatora, który pozwala na skrócenie czasu reakcji, złagodzenie warunków Cel i. W literaturze opisano wiele metod syntezy dipodstawionych chinolin w obecności

6

Moty
akcep
chinc
fluor
otrzy
stanó
akcept
chinol
elektro
A opa

Formułowanie celu naukowego prac i osiągniętych wyników ogniwaczy badawczej

badan
termic
struktu
kwant
Wstęp
Syntez
zainte
ich ar
akcept
(intra
aktyw
diodac
polow
właści
optycz
ze wż
w wie
syntez
subst
elektro
karbaz
efekty
fragme
organi
pochod
[4], C
wspom
odpow
reakcji

vacją moich badań była synteza i charakterystyka związków o budowie typu donor-akceptor (D-A) opartych na głównym fragmencie akceptorowym będącym pochodną chinoliny połączonym z różnymi podstawnikami o charakterze donorowym tj. fenylowym, bitiofenylowym, karbazolowym. Drugą grupę zaprojektowanych i syntetyzowanych układów typu D-A oparłam na przewodnim motywie fenotiazynylowym zawierającym jednostkę donorową połączoną z różnymi podstawnikami o charakterze akceptorowym.. Układy typu D-A zawierające w swej budowie przewodni motyw chinoliny zostały przetestowane jako warstwy aktywne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych i ogniwach słonecznych oraz w bioobrazowaniu. Ugrupowania D-A oparte na jednostce fenotiazynylowej zostały przetestowane jako warstwy aktywne w ogniwach słonecznych oraz wykorzystane jako barwniki w bioobrazowaniu. Obszarem moich badań było określenie wpływu struktury chemicznej związków na właściwości optyczne, fotofizyczne, fotofizyczne. Następnym zadaniem było wyjaśnienie zależności pomiędzy budową ugrupowań D-A a właściwościami fotofizycznymi w oparciu o obliczenia teoretyczno-chemiczne.

ze wż
w wie
syntez
subst
elektro
karbaz
efekty
fragme
organi
pochod
[4], C
wspom
odpow
reakcji

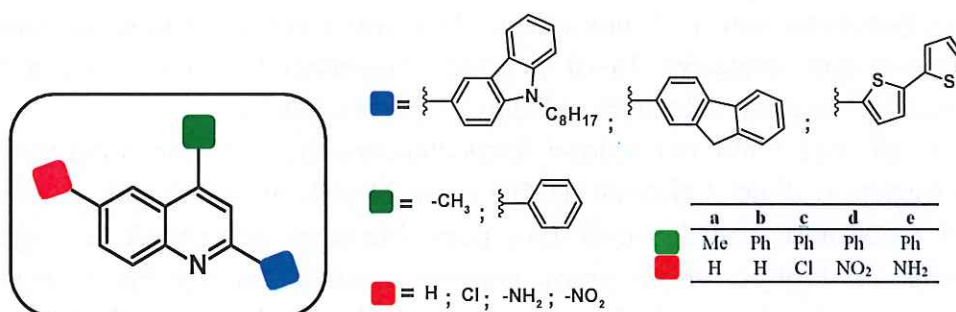
za nowych związków organicznych o budowie donor-akceptor (D-A) wzbudza szerokie zainteresowanie wśród naukowców. Zainteresowanie związkami typu D-A jest spowodowane ich unipolarnym charakterem, ułatwiającym efektywny transfer energii od donora do akceptora osiągany między innymi poprzez wewnątrzcząsteczkowy transport ładunku (intramolecular charge transfer ITC). Ugrupowania D-A są szeroko stosowane jako materiały aktywne w ogniwach słonecznych (*solar cells SCs*), warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (*organic light-emitting diode OLED*) i tranzystorach organicznych [1-13]. Ponadto związki oparte na układzie D-A, wykazują interesujące nieliniowe właściwości optyczne (NLO) ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania w blokowaniu światła [4], Czynnym [14,15]. Synteza pochodnych chinoliny ma ogromne znaczenie w świecie chemii z punktu widzenia na szczególne właściwości tych związków, dzięki którym znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, takich jak medycyna i elektronika. Pełnią rolę substratów do syntezy leków antymalarycznych i antybakteryjnych, jak również przeciwciał przeciwciepłych [16-25]. Pochodne chinoliny są związkami akceptorowymi, które w połączeniu z cząsteczką elektronodonorową np. fluoremem, bitiofenem, fenotiazyną tworzą układ typu donor – akceptor, który umożliwia efektywne przeniesienie ładunku z donora do akceptora. Związki typu D-A oparte na

kompleksów rodu, kompleksów rutenu, soli Zn(II), AuCl₃/CuBr i FeCl₃ jako katalizatorów [34-39].

Fenotiazyna (PTZ) i jej pochodne zaliczane są do klasy heterocyklicznych związków, które mają zastosowanie w wielu różnych dziedzinach nauki, takich jak medycyna, optoelektronika, ze względu na wysoką wydajność luminescencji, trwałość termiczną i chemiczną i nieplanarną strukturę hamującą oddziaływania międzycząsteczkowe [40-46]. Pochodne fenotiazyny są chętnie wykorzystywane jako jednostka elektronodonorowa w układach D-A. Ugrupowania D-A oparte na fenotiazynie są szeroko badane jako warstwy emisyjne w urządzeniach OLED [6-8] a w szczególności w konstrukcji ogniw słonecznych [47-53].

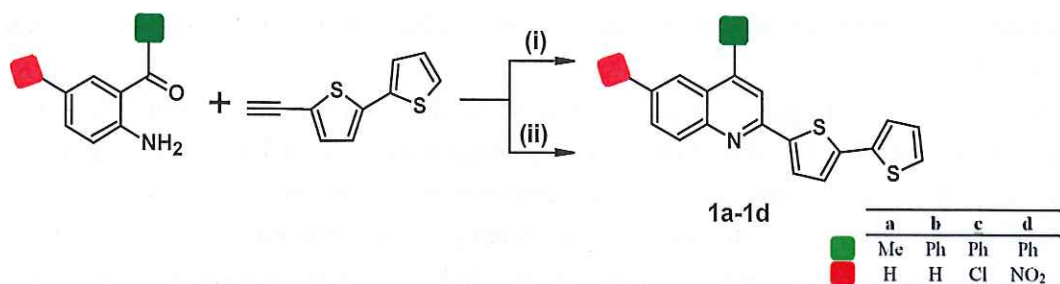
Synteza, charakterystyka i zastosowanie pochodnych chinoliny z motywem bitiofenylowym, fluorenylowym i N-oktylokarbazolylowym [H1, H2, H3, H4, H5].

Otrzymano trzy nowe serie pochodnych chinoliny zawierające w pozycji 2. podstawnik bitiofenylowy (**1a-1e**), fluorenylowy (**2a-2e**), oraz N-oktylokarbazolylowy (**3a-3e**) (rysunek 1). Związki te stanowią ugrupowanie D-A gdzie chinolina pełni funkcję akceptora a donorem są odpowiednio motywy bitiofenu, fluorenu i karbazolu. Pochodne chinoliny zawierają w pozycjach 4 i 6 podstawniki o różnym charakterze elektronowym. Opierając się na obliczeniach kwantowo-chemicznych, oczekiwano, iż zróżnicowane podstawniki w pierścieniu chinolinowym będą wpływać na zmianę właściwości fotofizycznych otrzymanych ugrupowań D-A.



Rysunek 1. Struktury pochodnych chinoliny z motywem bitiofenylowym (**1a-1e**), fluorenylowym (**2a-2e**) i karbazolylowym (**3a-3e**).

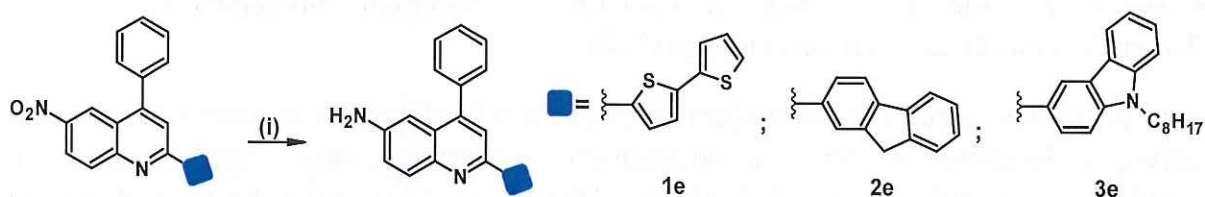
Serię pochodnych chinoliny zawierających motyw bitiofenylowy (D) w pozycji 2. otrzymano używając handlowo dostępnych pochodnych acyloaniliny oraz zsyntezowanego w kilkietapowej reakcji 5-etynylo-2,2'-bitiofenu [54]. W celu zbadania wpływu podstawników w szkieletie chinolinowym otrzymano pochodne zawierające podstawniki elektronodonorowe (metyl, fenyl, NH₂) oraz elektronoakceptorowe (NO₂, Cl). Pochodne chinoliny **1a-1d** otrzymano w oparciu o znaną jednak znacznie zmodyfikowaną procedurę opracowaną przez Tokunaga zastosowaną w syntezie 2,4-difenylochinoliny [55]. Przeprowadzając syntezę pochodnych chinolin **1b-1d** stwierdzono, iż zastosowanie układu katalitycznego [Ru₃(CO)₁₂]/HBF₄ w ilości 0,5/1,5% mol. pozwala na otrzymanie związków z 50-63% wydajnością (schemat 1). Natomiast w przypadku 2-(2,2'-bitiofen-5-ylo)-4-metylochinoliny (**1a**) konieczne było zwiększenie ilości katalizatorów, tj. stosując 1% mol. [Ru₃(CO)₁₂] i 3% mol. roztworu HBF₄ w eterze dietylowym.



Schemat 1. Dwie metody reakcji pochodnych chinoliny katalizowanej $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (i) oraz $\text{In}(\text{OTf})_3$ (ii). *Warunki reakcji:* (i) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0,5 mol.%), wodny *r-r* HBF_4 (1,5 mol.%), toluen (8 mL), 150 °C, Ar, 2h; (ii) $\text{In}(\text{OTf})_3$ (1 mol.%), 110 °C, Ar, 50 W, 5 min.

Przeprowadzając wiele reakcji testowych, zaobserwowano, że wydłużenie czasu reakcji oraz zwiększenie ilości katalizatora nawet do 10% mol. nie przyczyniło się do podwyższenia wydajności reakcji. Zwiększenie stężenia katalizatora $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ od 1,5 do 10% mol. radykalnie zmniejszyło wydajność do 5%, najprawdopodobniej z powodu konkurencyjnej reakcji między 5-etynylo-2,2'-bitiofenem a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ prowadzącej do powstania kompleksu rutenu. Biorąc pod uwagę możliwość tworzenia kompleksów metali przejściowych np. Ru, Rh z 5-etynylo-2,2'-bitiofenem, przeprowadzono także reakcję otrzymywania pochodnych chinoliny **1a-1d** w reaktorze mikrofalowym katalizowanej triflatem indy ($\text{In}(\text{OTf})_3$). W przypadku reakcji katalizowanej indem uzyskano niższe wydajności rzędu 50%, pomimo to zaletą opracowanej metody jest znaczne skrócenie czasu reakcji do 5 minut i łatwiejsza procedura oczyszczania surowych produktów. Szczególnie ważne okazało się opracowanie metody oczyszczania związków **1a-1d** poprzez chromatografii kolumnowej a następnie krystalizację z odpowiednio dobranych układów rozpuszczalników.

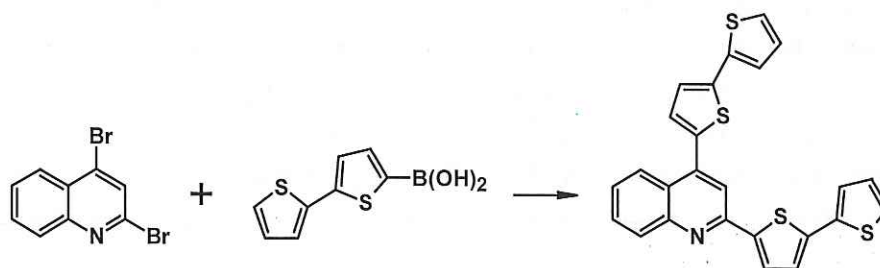
Związek 6-amino-2-(2,2'-bitiofen-5-yl)-4-fenylchinolinę (**1e**) otrzymano ogrzewając **1d** z aktywnym węglem w dimetoksyetanie (DME) przez 24 godziny, a następnie redukcja grupy nitrowej **1d** w obecności palladu i hydrazyny pozwoliła otrzymać związek **1e** z wydajnością 85% (schemat 2). Próby redukcji grupy nitrowej z zastosowaniem SnCl_2 , hydrazyny z etanolem, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ czy Pd/C z hydrazyną nie przyniosły pożądanych rezultatów.



Schemat 2. Synteza 6-amino-4-fenylchinolin z podstawnikiem bitiofenylowym (**1e**), fluorenylowym (**2e**) i *N*-oktylokarbazolylowym (**3e**) w pozycji drugiej. *Warunki reakcji:* (i) Caktywny, DME, 24h; Pd/C, N_2H_4 , temp. wrzenia, Ar, 3h.

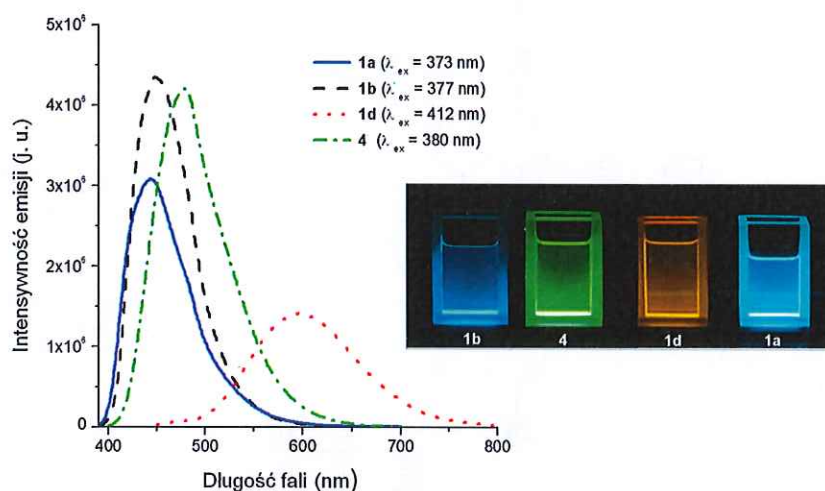
Ponadto, zsyntezowano chinolinę zawierającą dwa fragmenty bitiofenyłowe w pozycji 2. i 4. (schemat 3). Reakcję przeprowadzono na drodze sprzęgania Suzukiego 2,4-dibromochinoliny [56] z kwasem (2,2'-bitiofen)-5-yloborowym [57] używając $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ jako katalizatora.

Modyfikacja metody otrzymywania 2,4-dibromochinoliny pozwoliła uzyskać związek w postaci jasnożółtych kryształów, których strukturę określono metodą analizy rentgenowskiej.



Schemat 3. Synteza bis[2,4-(2,2'-bitiofen-5-yl)]chinoliny (**4**). Warunki reakcji: $[Pd(PPh_3)_4]$, Na_2CO_3 , THF, temp. wrzenia, Ar, 16h.

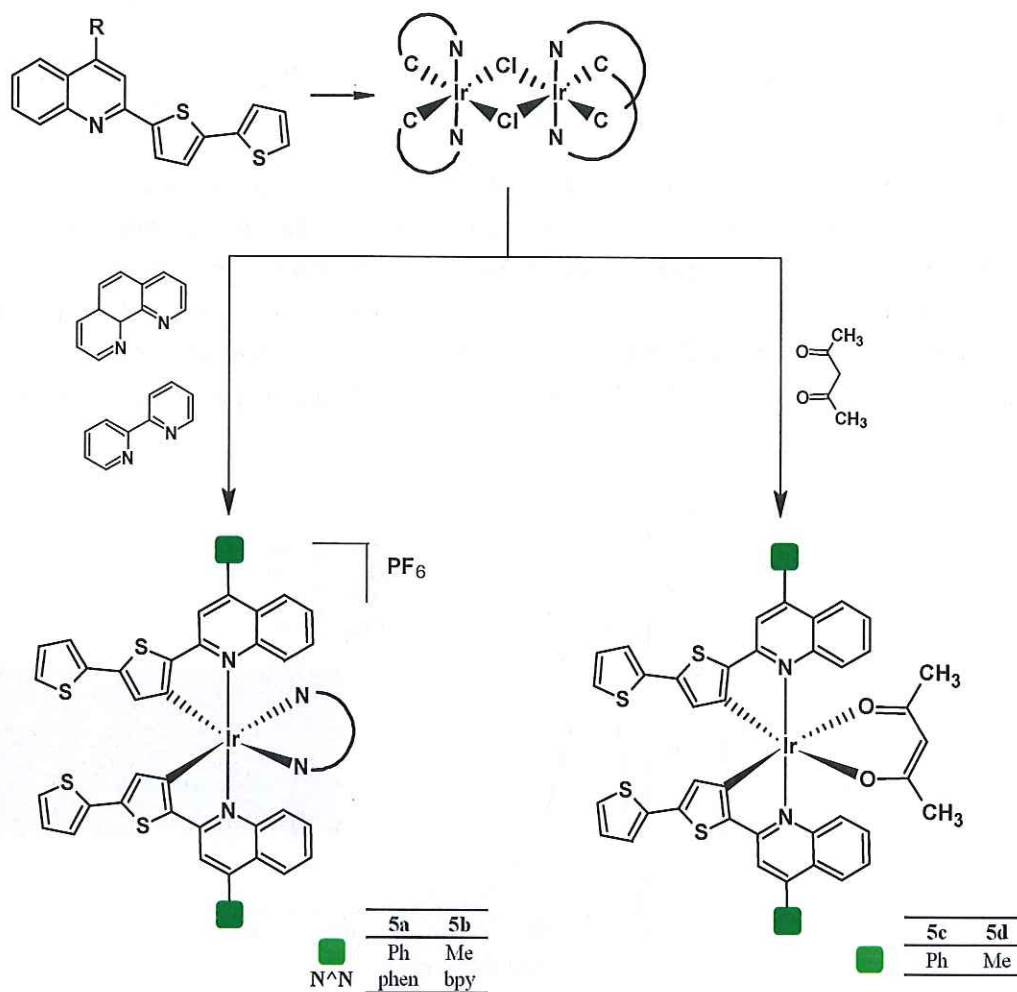
Pochodne chinoliny z motywem bitiofenylowym (**1a-1e**, **4**) wykazują absorpcję w zakresie 350-450 nm. Widma absorpcyjne pochodnych chinoliny (**1a-1e**, **4**) wykazują przesunięcie pasm absorpcyjnych w kierunku fal dłuższych wraz ze zmianą charakteru podstawnika w pierścieniu chinolinowym, z donorowego na elektronoakceptorowy. Ugrupowanie D-A zawierające silnie elektronoakceptorowy podstawnik $-NO_2$ posiada maksimum absorpcji znacznie przesunięte w kierunku dłuższych fal, o 100 nm w porównaniu do pozostałych chinolin.



Rysunek 2. Widma emisyjne pochodnych chinoliny (**1a**, **1b**, **1d**, **4**) w roztworze CH_2Cl_2 ($c = 2,8 \times 10^{-6}$ M) oraz zdjęcia badanych roztworów wzbudzone falą o długości 366 nm.

W przypadku widm luminescencyjnych obserwuje się podobną zależność (jak w przypadku widm absorpcyjnych) przesunięcia pasm emisyjnych w kierunku fal dłuższych wraz ze zmianą charakteru podstawnika w pierścieniu chinolinowym (rysunek 2). Chinoliny z podstawnikami Ph, Me, bt w pozycji 2. to układy emitujące zielono-niebieskie światło natomiast chinolina z grupą NO_2 emituje pomarańczowo-żółte światło (rysunek 2). Ciekawe optyczne właściwości nowych pochodnych chinoliny z motywem bt wskazują na ich szeroki zakres zastosowań w optoelektronice jako układów D-A.

Biorąc pod uwagę, fakt, iż CN-cyklometalowe kompleksy irydu, platyny i złota są obecnie intensywnie badane ze względu na ich zastosowania w organicznej elektronice [58-71], dwie pochodne chinoliny tj. 2-(bitiofen-2-ylo)-4-metylochinolinę (**1a**) i 2-(bitiofen-2-ylo)-4-fenylchinolinę (**1b**) zastosowano jako ligandy CN-cyklometalujące. Związki **1a** i **1b** poddano reakcji kompleksowania według metody Nonoyamy [72], otrzymując dimeryczne kompleksy irydu(III), które posłużyły jako wyjściowe substraty do syntezy bis-cyklometalowanych kompleksów irydu(III) (**5a-5d**) przedstawionych na schemacie 4. Jako ligandy pomocnicze zastosowano 1,10-fenantrolinę, 2,2'-bipirydynę oraz acetyloaceton.

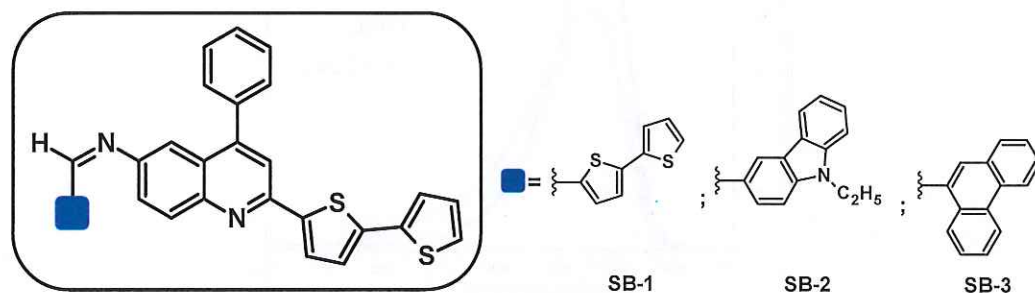


Schemat 4. Synteza biscyklometalowanych związków koordynacyjnych irydu(III) (**5a-5d**).

Wybór chinolin **1a** i **1b** jako głównych ligandów był podyktowany możliwością zmiany właściwości fotofizycznych związków docelowych **5a-5d** poprzez różny charakter podstawników w pierścieniu chinolinowym, które wpływają na właściwości optyczne. Otrzymane biscyklometalowane związki koordynacyjne irydu(III) **5a-5d** wykazują szerokie pasma absorpcji, w zakresie 280-540 nm, oraz emitują czerwone światło z maksymalną emisją od 693 do 707 nm (w roztworze CH_2Cl_2). Badania właściwości optycznych wykazały, że modyfikacja między innymi podstawnika w pierścieniu chinolinowym (od grupy metylowej do fenylowej) oraz liganda pomocniczego spowodowała batochromowe przesunięcie pasm absorpcyjnych i emisyjnych oraz wzrost wydajności kwantowej

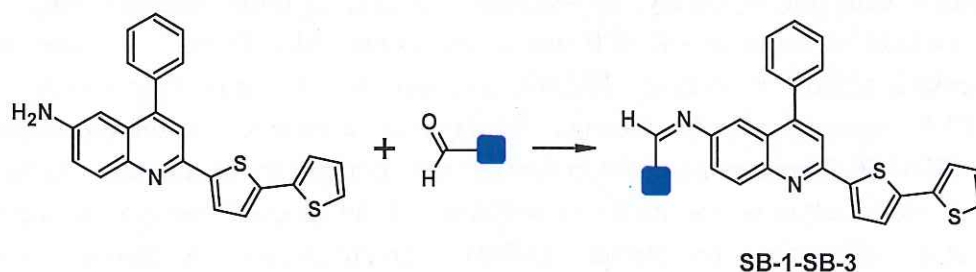
fotoluminescencji kompleksów irydu(III). Dwa wybrane biskyklometalowane kompleksy irydu(III) **5a** i **5c** przebadano jako warstwy aktywne w ogniwach słonecznych (*bulk heterojunction polymer solar cells BHJC*). Ogniwo miało charakterystyczną konstrukcję dla ogniw organicznych: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:**5a/5c**/Al, gdzie ITO jest przewodzącym tlenkiem indowocynowym, PEDOT:PSS organiczną warstwą odpowiedzialną za transport dziur, P3HT:PCBM mieszaniną donora i akceptora elektronów w warstwie aktywnej, natomiast Al naparowaną w próżni elektrodą aluminiową. Dla ogniwa zawierającego związek **5c** uzyskano wydajność fotokonwersji (*power conversion efficiency PCE*) 0,25%. Uzyskana wartość nie jest wysoka, chociaż obiecująca biorąc pod uwagę wartości wydajności fotokonwersji dla podobnych cyklometalowanych kompleksów irydu sięgające 2,8% [73] i może być dobrym punktem wyjścia do poszukiwania wydajnych ogniw opartych w szczególności na kompleksach irydu(III).

Obecność grupy aminowej w związku **1e** stwarza możliwość przekształcenia jej w wiązanie iminowe, co skłoniło mnie do otrzymania nowych zasad Schiffa zawierających główny fragment bitiofenylochinolinowy (D-A) (**SB-1-SB-3**).



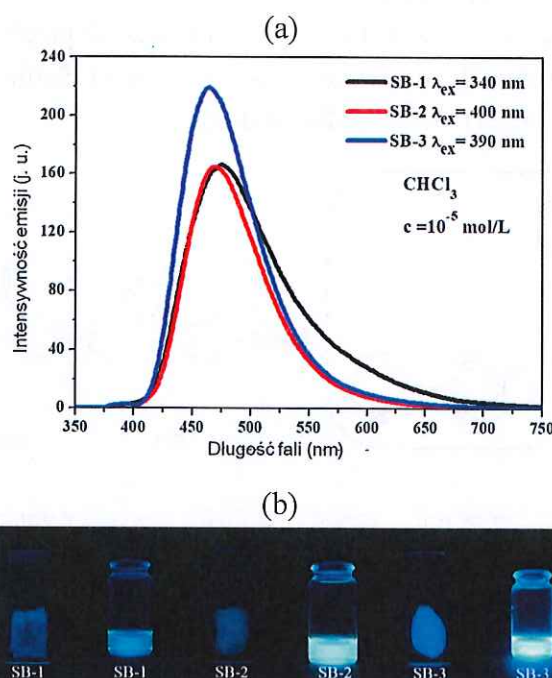
Rysunek 3. Struktury nowych zasad Schiffa zawierających przewodni motyw bitiofenylochinolinowy (**SB-1-SB-3**).

Zaprojektowane związki **SB-1-SB-3** (rysunek 3) stanowią ugrupowanie donor (D) – akceptor (A) – wiązanie iminowe – donor (D_1) ($D-A-N=CH-D_1$) różniące się fragmentem D_1 , co pozwoliło zbadać wpływ D_1 na wybrane właściwości strukturalne, termiczne i optyczne. Nowe zasady Schiffa **SB-1-SB-3** otrzymano przez kondensację związku **1e** z trzema aldehydami (2,2'-bitiofen-5-karboksyaldehydem, 9-etylo-9H-karbazolo-3-karboaldehydem i 9-fenantrenokarboksyaldehydem) (schemat 5).



Schemat 5. Metoda otrzymywania nowych związków **SB1-SB3**. Warunki reakcji: EtOH, CF_3COOH , 140 °C Ar, 24h (**SB-1**); *N,N*-dimetyloacetamid (DMA), CF_3COOH , 140 °C Ar, 24h (**SB-2** i **SB-3**).

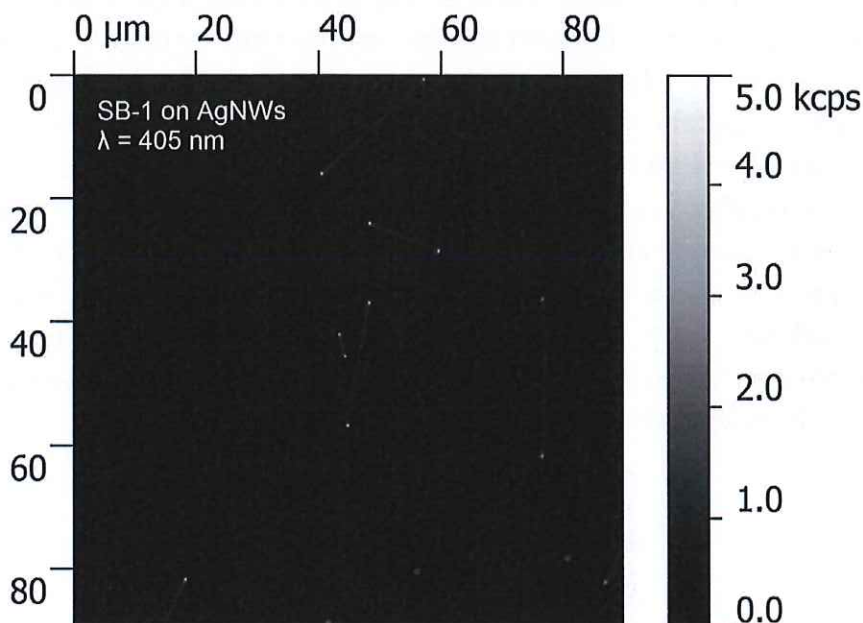
Analiza termograwimetryczna (TGA) oraz skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) wykazała, iż związki **SB-1-SB-3** odznaczają się wysoką stabilnością termiczną osiągając temperaturę rozkładu przekraczającą 330 °C i tworzą formę amorficzną o temperaturze zeszklenia w zakresie od 88 a 190 °C. Badania właściwości absorpcyjnych przeprowadzone w roztworze chloroformu i w ciele stałym w postaci cienkich warstw oraz cienkie filmy w matrycy polimetakrylanu metylu (PMMA) i poli (N-winylokarbazolu) (PVK) pokazały, iż związki **SB-2** i **SB-3** charakteryzują się podobnymi pasmami absorpcyjnymi, co sugeruje porównywalny charakter elektronodonorowy podstawników D₁ tj. fenantrenu i karbazolu. Natomiast maksymalna absorpcja dla związku **SB-1** jest przesunięta w kierunku dłuższych fal wskazując, że motyw bitiofenylowy jest silniejszym donorem elektronów w porównaniu z ugrupowaniami fenantrenu i karbazolu.



Rysunek 4. (a) Widma emisyjne zasad Schiffa **SB1-SB3** w chloroformie, (b) zdjęcia związków **SB-1-SB-3** w chloroformie i jako cienkie filmy w PMMA wzbudzone falą o długości 366 nm.

Pomiary fluorescencyjne wykazały, że wszystkie związki są fotoluminescencyjne i emitują niebieskie światło w zakresie 442-470 nm w roztworze chloroformu i w ciele stałym w postaci cienkich filmów w matrycy PMMA (rysunek 4a i 4b) natomiast cienkie filmy w matrycy PVK emitują światło zielone. Wydajności kwantowe fotoluminescencji (Φ_f) związków **SB-1-SB-3** zmierzone w chloroformie były porównywalne a nawet o kilka procent niższe niż w ciele stałym w postaci filmu w PMMA. Największą Φ_f otrzymano dla związku zawierającego jednostkę fenantrenu (**SB-3**). Zróżnicowana wydajność kwantowa fluorescencji jest związana ze zmianami w strukturach elektronicznych związków **SB-1-SB-3** co można wyjaśnić w oparciu o obliczenia kwantowo-chemiczne (DFT). Udział fragmentu azometinowego (-N=) w tworzeniu orbitalu molekularnego (HOMO) zmniejsza się od **SB-1** do **SB-3** obniżając jednocześnie energię orbitalu HOMO-1. Natomiast udział fragmentu

azometinowego osiąga 50% w tworzeniu orbitalu LUMO dla związku **SB-3** wyjaśniając najwyższą Φ_f kwantowa emisji dla **SB-3** spośród badanych związków.

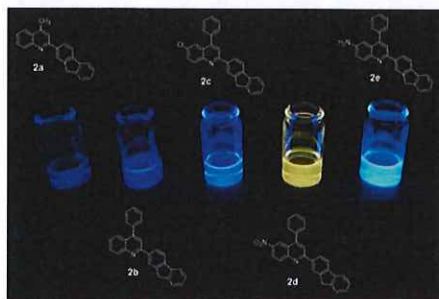


Rysunek 5. Obraz fotoluminescencyjny cząsteczek **SB-1** osadzonych na nanorurkach srebrowych zarejestrowany przy wzbudzeniu o długości fali 405 nm.

Otrzymane związki **SB-1-SB-3** zostały wykorzystane w konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych jednak urządzenia wykazywały bardzo słabą elektroluminescencję przy przyłożonym napięciu zewnętrznym. Silny sygnał elektroluminescencyjny osiągnięto po dodaniu warstwy aktywnych nanorurek srebrowych w konstrukcji urządzenia o budowie ITO/PEDOT:PSS+AgNWs(1:1)/**SB-1/SB-2/SB-3**) (rysunek 5). Charakterystyka związków **SB-1-SB-3** pokazuje, iż dalsza modyfikacja ich struktury stwarza możliwość ich potencjalnego zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych.

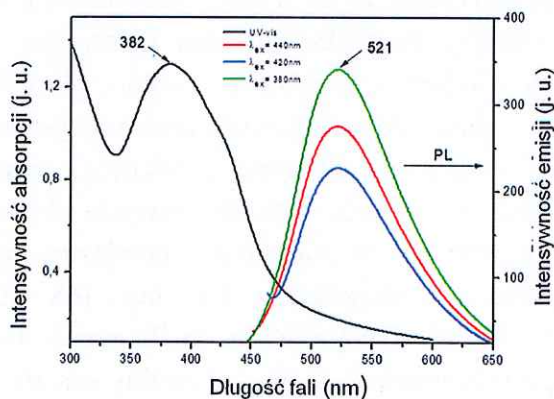
W ugrupowaniach D-A często stosowanym fragmentem elektronodonorowym jest fluoren i jego pochodne [74-79]. Fluoren odznacza się wysoką stabilnością chemiczną i termiczną, oraz dobrą rozpuszczalnością [80-83]. Pochodne fluorenu są szeroko stosowane jako warstwy emisyjne w organicznych diodach emitujących światło głównie jako emitery światła niebieskiego, w konstrukcji ogniw fotowoltaicznych oraz tranzystorów polowych (*field-effect transistors FET*) [84-87]. Połączenie fluorenu z różnymi jednostkami akceptorowymi tworzącymi układ D-A daje możliwość syntezy nowych chromoforów o atrakcyjnych właściwościach optoelektronicznych. W literaturze chemicznej opisano kilka przykładów związków opartych na połączeniu chinoliny z fluorenem [88, 89]. Kompleksy irydu(III) zawierające jako główny ligand 2-(9,9-dietylo-9H-fluoren-2-ylo)-4-fenylchinolinę oraz kopolimery składające się z jednostek fluorenu i chinoliny zostały przebadane jako warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Niewiele doniesień literaturowych o syntezie i właściwościach ugrupowań chinolina-fluoren dało inspirację do zaprojektowania pochodnych chinoliny z podstawnikiem fluorenylowym (**2a-2e**) (Rysunek 1). Nowe związki (**2a-d**) zsyntezowano w oparciu o metodę (i) - reakcji katalizowanej

kompleksem rutenu $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ wykorzystaną w syntezie chinolin z motywem bitiofenylowym (**1a-1d**). Istotnym aspektem umożliwiającym otrzymanie związków **2a-d** z wysoką wydajnością było dobranie odpowiedniej ilości katalizatora. Przeprowadzenie wielu prób doboru warunków reakcji zaowocowało otrzymaniem związków z wysoką 67-95% wydajnością. 6-Amino-2-(9H-fluoren-2-yl)-4-fenylchinolinę (**2e**) (schemat 2) otrzymano poprzez redukcję grupy nitrowej związku **1d** stosując metodę opracowaną dla związku **1e**. Nowe związki **2a-2e** wykazywały absorpcję w roztworze CH_2Cl_2 w zakresie 336 - 380 nm, która jest porównywalna z absorpcją tych związków w stanie stałym w postaci cienkich warstw w PMMA. Sugeruje to, że związki **4a-4e** posiadają analogiczne konformacje zarówno w roztworu, jak i w stanie stałym. Związki **2a-2c** i **2e** są emiterami światła niebiesko-zielonego, podczas gdy związek zawierający w pierścieniu chinolinowym elektronoakceptorową grupę nitrową (**2d**) emituje pomarańczowo-czerwone światło w roztworze CH_2Cl_2 (rysunek 6).



Rysunek 6. Zdjęcia związków **2a-2e** w chloroformie wzbudzone fala o długości 366 nm.

Charakterystyka ugrupowań D-A (**2a-2e**), pokazuje, iż zmiana podstawnika w pierścieniu chinolinowym znacznie wpływa na ich właściwości optyczne. Maksima absorpcji jak również emisji są przesunięte w kierunku fal dłuższych wraz ze zwiększeniem charakteru elektronodonorowego podstawników od grupy Me do NH_2 o 50 nm, natomiast w przypadku związku **2d** obserwujemy znaczne przesunięcie batochromowe (o 100 nm w porównaniu ze związkiem **2a**).



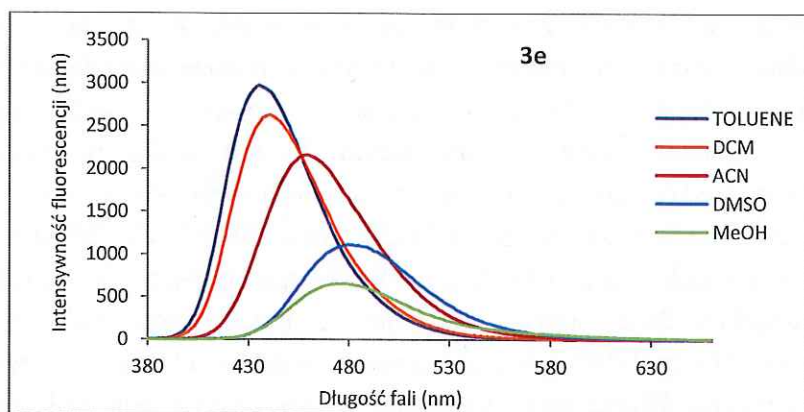
Rysunek 7. Widma absorpcyjne i emisyjne związku **2d** w postaci cienkiej warstwy (grubość filmu 360-420 nm).

Badania właściwości emisyjnych związków **2a-2e** w stanie stałym jako cienkie warstwy osadzone na podłożu szklanym pokazały, że wszystkie badane związki emitowały światło. Widma emisyjne związków **2a-2e** w cienkich warstwach wykazują przesunięcie batochromowe i hipsochromowe w porównaniu do ich widm w roztworze CH₂Cl₂. Największą różnicę między maksymalną emisją badanych związków w roztworze i w postaci cienkich warstw zanotowano dla związków **2c-2d**, gdzie dla związku **2d** maksymalna emisja jest przesunięta w kierunku krótszych fal o około 40 nm (rysunek 7). Badania właściwości elektrycznych związków **2a-2e** poprzez wykonanie charakterystyki prądowo-napięciowej na urządzeniach typu ITO/**2a-2e**/Al pokazały wpływ struktury chemicznej związków na ich właściwości elektryczne. Biorąc pod uwagę najwyższą wartość natężenia prądu osiągniętą przy najniższym napięciu, dla **2a** związek ten wykorzystano w konstrukcji ogniwa słonecznego (BHJ) jako składnik warstwy aktywnej. Związek **2a** wykazał aktywność fotowoltaiczną, osiągając wydajność fotokonwersji (PCE) na poziomie 0,25%. Przedstawione wyniki pokazują, że pochodne chinoliny z fragmentem fluorenylowym jako ugrupowanie D-A mogą być obiecującymi materiałami do zastosowań optoelektronicznych.

Kontynuując badania w zakresie syntezy i testowania pochodnych chinoliny otrzymałam kolejną serię układów D-A opartych na połączeniu chinolina-karbazol (**3a-3e**), które zostały wraz z pochodnymi **1a-1e** przebadane jako materiały w bioobrazowaniu. Pochodne chinoliny zawierające motyw *N*-oktylokarbazolowy **3a-3e** otrzymałam w reakcji katalizowanej [Ru₃(CO)₁₂]/HBF₄ stosując 3-etynylo-*N*-oktylokarbazol jako etynyłowy substrat. Otrzymanie związku **3d** w obecności [Ru₃(CO)₁₂]/HBF₄ nie dało oczekiwanego produktu. Wydłużenie czasu trwania reakcji, zwiększenie temperatury lub stężenia [Ru₃(CO)₁₂] lub nawet zmiana rozpuszczalnika nie przyczyniły się do powstania związku. W każdej z przeprowadzonych prób otrzymano substraty wyjściowe. Przeprowadzenie syntezy **3d** w reaktorze mikrofalowym w obecności [Ru₃(CO)₁₂] w 100 °C w ciągu 10 minut pozwoliło na otrzymanie docelowego związku **3d** z wysoką wydajnością 75%. 6-Amino-2-(9-oktylokarbaz-3-yl)-4-fenylchinolinę (**3e**) otrzymano przez redukcję jej nitropodstawionego odpowiednika w oparciu o metodę opracowaną dla **1e** (schemat 2).

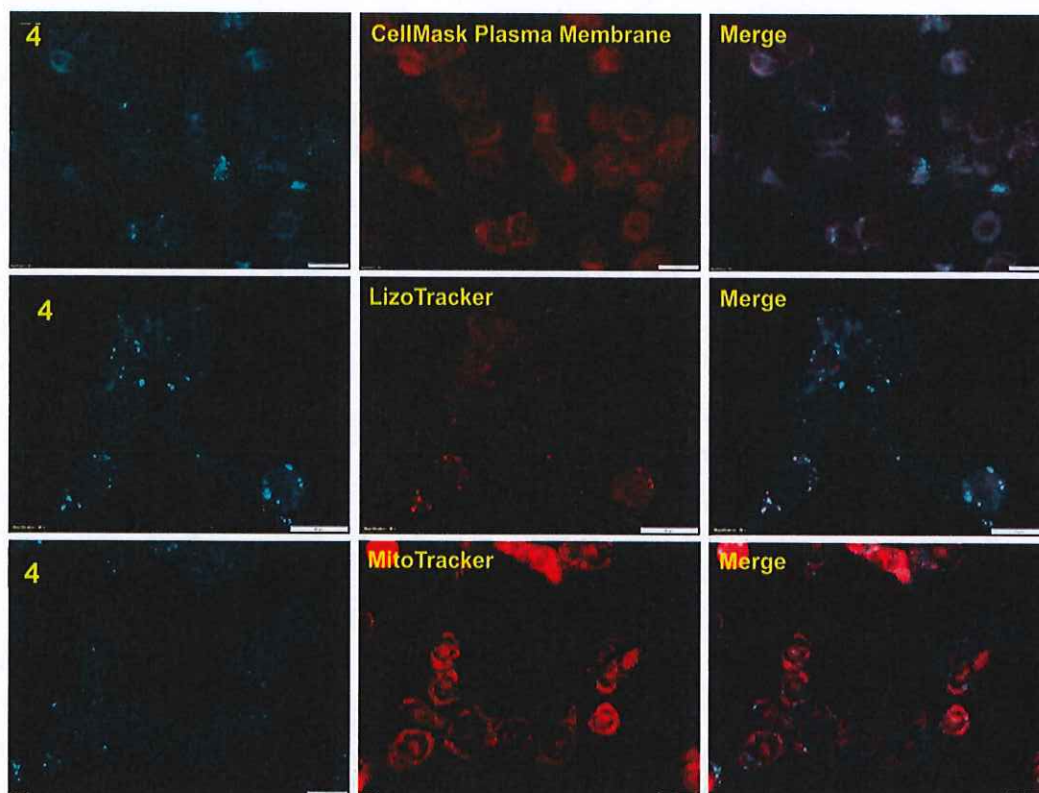
Charakterystyka właściwości optycznych badanych związków pokazuje, że maksima absorpcji i emisji związków **3a-3e** znajdują się odpowiednio w zakresie 373-412 i 410-606 nm, wyraźnie przesunięte w kierunku fal dłuższych, gdy podstawnik elektronoakceptorowy (NO₂) jest obecny w pierścieniu chinolinowym (**3d**). Identyczna zależność została zaobserwowana dla układów D-A z fragmentem bitiofenylowym **1a-1e** i fluorenylowym **2a-2e**, gdzie maksymalna emisja jest przesunięta batochromowo dla odpowiednich związków z grupą nitrową o około 100 nm, co wynika z małej przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO w porównaniu do pozostałych układów.

Wydajności kwantowe fluorescencji i czasy życia fluorescencji (τ) otrzymane dla **3a-3e** (Φ_f = 9-70%, τ = 0,83-5,72 ns) są znacznie wyższe w porównaniu z ich odpowiednikami z motywem bitiofenylowym i fluorenylowym. Wysokie wartości Φ_f i τ uzyskane dla **3a-3e** można wytłumaczyć w oparciu o obliczenia DFT, z których wynika, iż związki **3a-3e** w porównaniu z **1a-1e** i **2a-2e** posiadają płaską budowę co znacznie ułatwia transport energii od donora do akceptora.



Rysunek 8. Widma fluorescencyjne **3e** zarejestrowane w rozpuszczalnikach o różnej polarności.

W celu zbadania wpływu rozpuszczalnika na właściwości emisyjne i w konsekwencji na biologiczne wykonano dla związków **1a-1e** i **3a-3e** widma emisyjne w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Na rysunku 8 przedstawiono widma emisyjne dla wybranego związku **3e** w różnych rozpuszczalnikach. Zarówno związki **1a-1e** jak i **3a-3e** wykazują przesunięcie batochromowe w polarnych rozpuszczalnikach, wraz ze zwiększonym przesunięciem Stokes'a. Zaobserwowano również różnice w intensywności fluorescencji dla związków **1a-1e** i **3a-3e** w różnych rozpuszczalnikach, najsilniejszą fluorescencję zarejestrowano w niepolarnych rozpuszczalnikach. Natomiast w bardziej polarnych rozpuszczalnikach intensywność emisji jest mniejsza, a w rozpuszczalnikach protonowych jest niewielka.

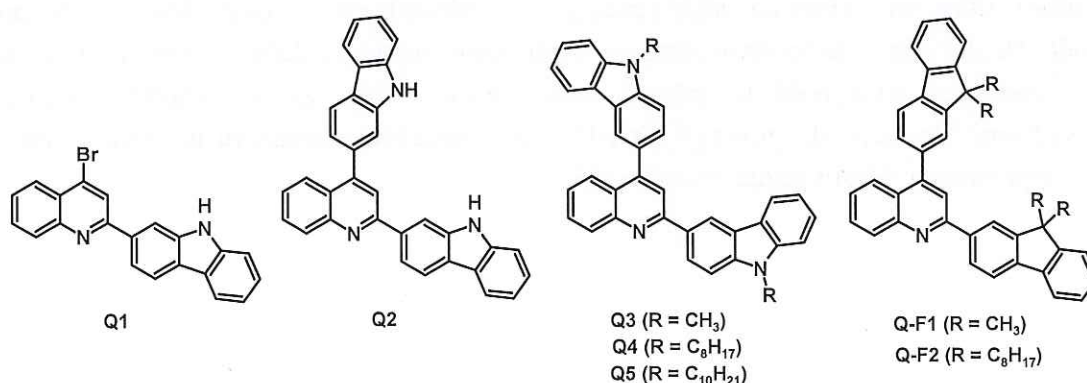


Rysunek 9. Lokalizacja związku **4** z barwieniem organelli komórkowych.

Przeprowadzone badania właściwości biologicznych wykazały, iż pochodne chinoliny **1a-1e** i **3a-3e** można uznać za biologicznie obojętne w stężeniach do 50 μM co ma kluczowe znaczenie dla obserwacji żywych komórek podczas długich czasów inkubacji. Ponadto, parametry farmakokinetyczne badanych związków pozwalają skutecznie penetrować ściany komórkowe w stosunkowo krótkim czasie. Związki **3e** i **4** zostały przetestowane w barwieniu struktur komórkowych. Związek **4** przenika równomiernie do komórki i gromadzi się głównie w błonie komórkowej i lizosomach również pewne stężenie barwnika można zauważyć w mitochondriach (rysunek 9). Obecność atomów siarki we fragmencie bitiofenylowym w związku **4** może dodatkowo ułatwiać akumulację barwnika w membranach komórkowych [90, 91].

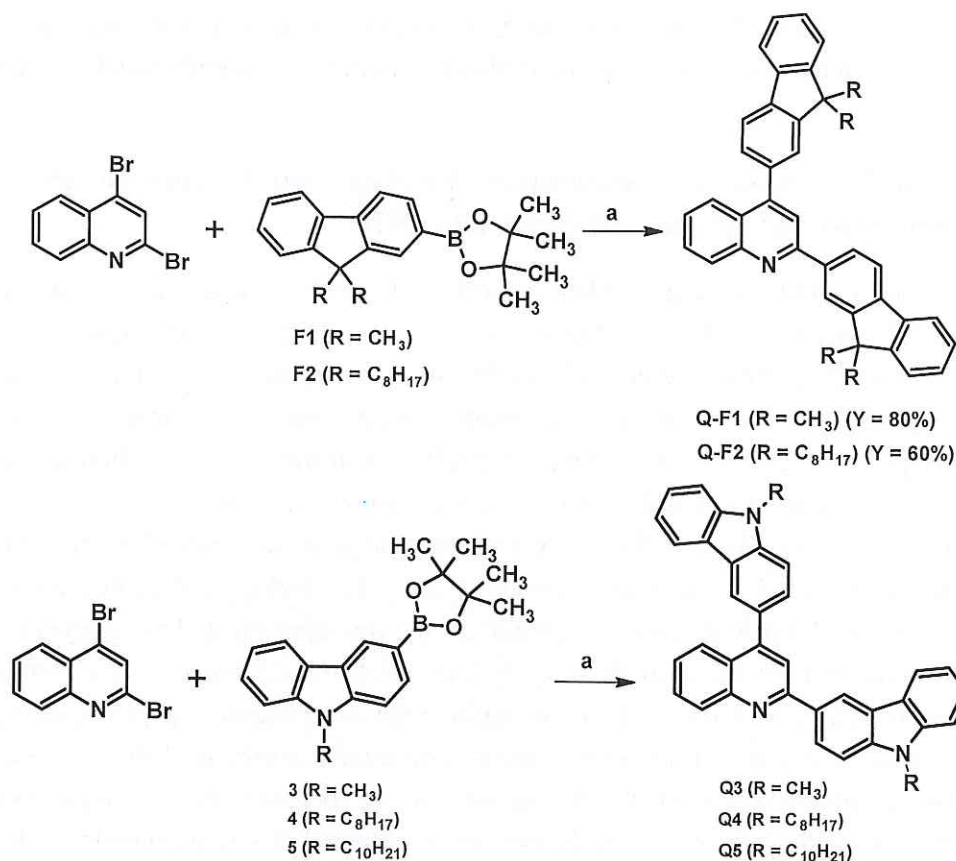
Synteza, charakterystyka i zastosowanie dipodstawionych pochodnych chinoliny motywem karbazolowym i fluorenylowym [H6 i H7]

Wpływ charakteru elektronowego podstawników arylowych w organicznych układach D-A na właściwości optyczne takich układów jest szeroko badany. Natomiast niewiele jest systematycznych badań dotyczących wpływu długości łańcucha alifatycznego w pochodnych karbazolu czy fluorenu w połączeniu z grupą akceptorową tworzących układ D-A na właściwości optyczne, głównie na emisyjne i parametry fotofizyczne. W literaturze opisano ugrupowanie D-A stanowiące układ chinoksalina-karbazol ze zmienną długością łańcucha alifatycznego od C2 do C12 zostały one przetestowane jako warstwy aktywne w ogniach słonecznych, gdzie układ mający łańcuch alifatyczny C4 wykazywał najlepszą wydajność fotokonwersji [92]. Natomiast znanych jest kilka prac opisujących wpływ długości bocznego łańcucha alifatycznego w polimerach typu D-A na właściwości optyczne i elektryczne [93-95]. Wyniki pokazały, że boczne łańcuchy alifatyczne nieznacznie wpływają na optyczne i elektrochemiczne właściwości poszczególnych cząsteczek polimeru [96, 97]. Biorąc pod uwagę łatwość modyfikacji struktury karbazolu w pozycji N9, i jego potencjalne zastosowanie jako jednostka elektronodonorowa w układach D-A, otrzymałam układy D-A oparte na 2,4-dipodstawionej chinolinie z ugrupowaniami karbazolowymi i fluorenyłowymi zmodyfikowanymi zmienną długością łańcucha alifatycznego (rysunek 10). Ponadto otrzymałam związek **Q1** i **Q2** gdzie karbazol jest podstawiony w pozycji C2 w celu dokonania głębszej analizy wpływu pozycji podstawienia karbazolu na właściwości fotofizyczne otrzymanych związków.



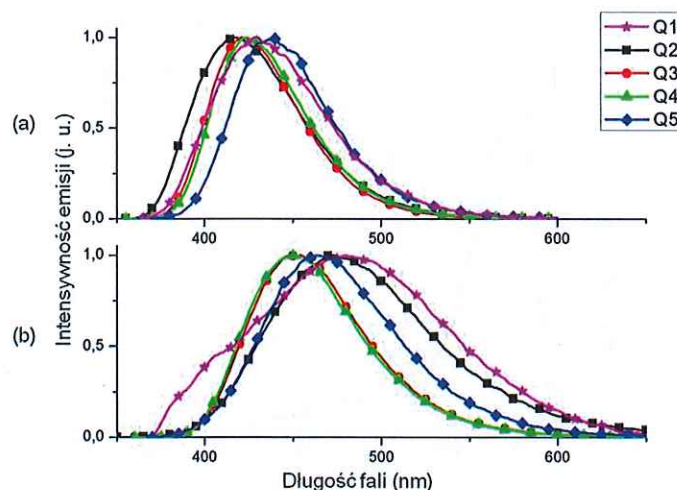
Rysunek 10. Struktury pochodnych chinoliny **Q1-Q5** i **Q-F1-Q-F2**.

Nowe pochodne chinoliny **Q1–Q5** i **Q-F1–Q-F2** otrzymałam na drodze katalizowanej [Pd] reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura estrów boronowych pochodnych karbazoli i fluorenów z 2,4-dibromochinoliną (Schemat 6). Związki **Q1** i **Q2** zsyntetyzowano z dostępnego handlowo 2-(4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan-2-ylo)-9H-karbazolu. Pochodne pinakolu kwasu boronowego karbazoli i fluorenów (**3–5** i **F1–F2**) zsyntetyzowano stosując zmodyfikowane procedury opisane w literaturze [99–105].



Schemat 6. Metoda otrzymywania związków **Q3–Q5** i **Q-F1–Q-F2**. Warunki reakcji: a) [Pd (PPh₃)₄], Na₂CO₃, DME/H₂O (3: 1), 90 °C, Ar, 48h.

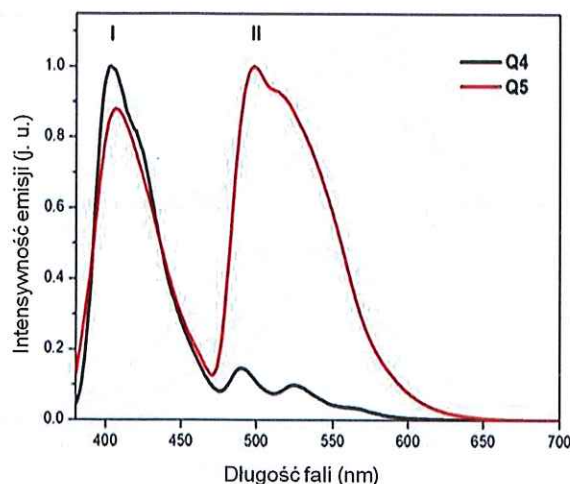
Badania związków **Q1–Q5** wykazują zależność właściwości fotofizycznych od liczby jednostek karbazolu w cząsteczce (**Q1**), a także pozycji podstawienia karbazolu i przede wszystkim długości łańcucha alifatycznego w jednostkach karbazolowych badanych pochodnych chinoliny. Zaobserwowano, że wydłużenie łańcucha alifatycznego od -CH₃ do -C₈H₁₇ zwiększa wydajność kwantową fluorescencji i czas życia związków, natomiast wprowadzenie łańcucha decylowego (-C₁₀H₂₁) do cząsteczki karbazolu powoduje znacząco mniejsze parametry fotofizyczne związku **Q5**.



Rysunek 11. Widma emisyjne związków **Q1-Q5** w roztworach CH_2Cl_2 (a) i DMSO (b).

Wszystkie związki **Q1-Q5** wykazują silny wpływ rozpuszczalnika na widma emisyjne, w bardziej polarnym rozpuszczalniku (DMSO) maksymalna emisja jest przesunięta w kierunku dłuższych fal wraz ze wzrostem przesunięcia Stokesa (rysunek 11). Biorąc pod uwagę, że w DMSO (w porównaniu z CH_2Cl_2) związki **Q1-Q5** wykazują znaczny wzrost wydajności kwantowej fotoluminescencji, jak również wartości czasów życia luminescencji, oraz rozpatrując możliwe oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika i związków [105, 106], można stwierdzić mieszany charakter najniższego stanu wzbudzonego (*the lowest energy excited state LEES*) w związkach **Q1-Q5**. Związki **Q-F1** i **Q-F2** absorbują w zakresie 345-230 nm. Pasma absorpcyjne chinolin z podstawnikami fluorenyłowymi (**Q-F1-Q-F2**) są przesunięte w kierunku krótszych fal w porównaniu z chinolinami z jednostkami karbazolowymi (**Q1-Q5**), co wskazuje na silniejszy charakter elektronodonorowy karbazolu niż fluorenu. W przeciwieństwie do chinolin z motywem karbazolowym, związki **Q-F1** i **Q-F2** wykazują niewielkie przesunięcie maksymalnej emisji w kierunku dłuższych fal (~15 nm) w DMSO w porównaniu z CH_2Cl_2 , co wskazuje na słabą zależność właściwości emisyjnych od rozpuszczalnika.

W celu głębszej analizy różnic we właściwościach optycznych pomiędzy związkiem **Q4** (C_8H_{17}) i **Q5** ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}$) zarejestrowano widma emisyjne w niskiej temperaturze (77 K). Widma emisyjne w niskiej temperaturze związków **Q4** i **Q5** charakteryzują pasma fluorescencji (~400 nm) i fosforescencji (490–527 nm) (Rysunek 12). Główną różnicą między **Q4** a **Q5** jest stosunek intensywności między pasmem fluorescencji i fosforescencji, co sugeruje, że przejście międzysystemowe (*intersystem crossing ISC*) zachodzi z większą wydajnością dla **Q5** niż w przypadku **Q4**.



Rysunek 12. Widma emisyjne **Q4** i **Q5** w temperaturze 77 K w mieszaninie metanol:etanol (1:4, v/v).

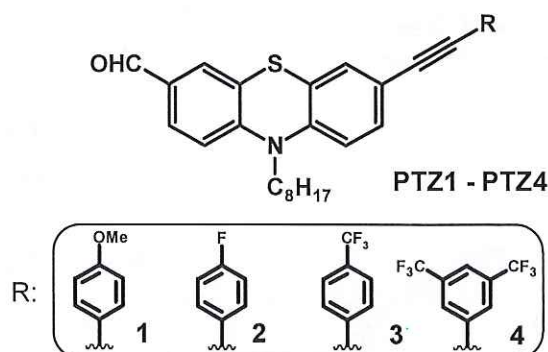
Subtelna zmiana w strukturze związków **Q5** i **Q4** powoduje imponujące zmiany w ich właściwościach luminescencyjnych. Długości fali wzbudzenia i emisji dla obu związków są porównywalne, wskazując, że stany wzbudzone mają ten sam charakter i są zlokalizowane na aromatycznych pierścieniach chinoliny i karbazolu. W związku z powyższym, znaczne pogorszenie parametrów fotofizycznych dla związku **Q5** jest wynikiem wydłużenia łańcucha alifatycznego. Wyznaczono za pomocą metody DFT zoptymalizowane geometrie stanów wzbudzonych (S_1) i (T_1) cząsteczek **Q4** i **Q5** w CH_2Cl_2 i DMSO. Różnica energii między stanami wzbudzonymi S_1 i T_1 odpowiada częstotliwościom drgań pierścieni aromatycznych (chinoliny i karbazolu) w **Q4**, a w przypadku **Q5** vibracji łańcucha alifatycznego ($-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$). Z obliczeń DFT wynika, iż energia stanów wzbudzonych w **Q5** może być w głównej mierze rozproszona w wyniku vibracji węglowodorów alifatycznych. Przedstawione wyniki pokazały, że niewielka zmiana długości łańcucha alifatycznego prowadzi do całkowitej zmiany właściwości optycznych i elektrochemicznych badanych związków. Związki **Q3** i **Q-F1** posiadające wysoką wydajność kwantową fotoluminescencji zostały wykorzystane w urządzeniu o strukturze ITO/PDOT:PSS/PVK:PBD: **Q3/Q-F1**/Al. Dioda ze związkiem **Q3** emitowała światło zielone z maksymalną elektroluminescencją przy 550 nm przy przyłożonym napięciu zewnętrznym.

Synteza, charakterystyka i zastosowanie nowych pochodnych fenotiazyny [**H8** i **H9**]

Wśród pochodnych fenotiazyny (PTZ) związki o budowie D/A- π -PTZ- A_1 , w których fenotiazyna jest połączona mostkiem acetylenowym z jednostkami donorowymi lub/i akceptorowymi zostały opisane w kilku artykułach [108-111].

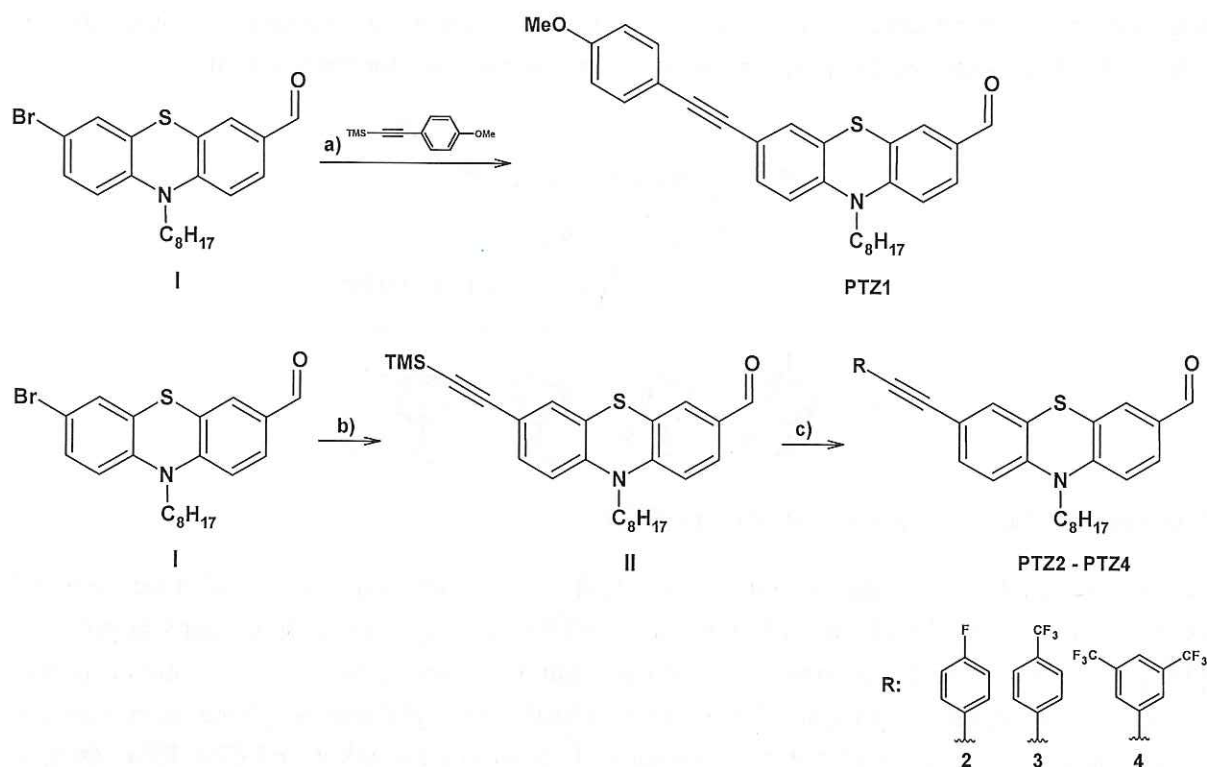
W pracy [**H9**] przedstawiono syntezę i badania nowych ugrupowań A- π -D(PTZ)- A_1 i D- π -D(PTZ)- A_1 (**PTZ1-PTZ4**) z grupą aldehydową (A_1) w pozycji 3. fenotiazyny (PTZ) i różnymi podstawnikami elektronodonorowymi (D) i elektronoakceptorowymi (A) (*p*-metoksyfenyl, *p*-fluorofenyl, *p*-trifluorometylofenyl, 3,5-bis(trifluorometylo)fenyl) połączonych mostkiem acetylenowym z PTZ w pozycji 6. (rysunek 13). Związki **PTZ1-PTZ4** zaprojektowano w celu zbadania wpływu terminalnych grup D i A na ich właściwości

fotofizyczne i termiczne i wyselekcjonowaniu związków o najbardziej obiecujących właściwościach, które zostaną wykorzystane jako materiały w bioobrazowaniu.



Rysunek 13. Struktury związków PTZ1-PTZ4.

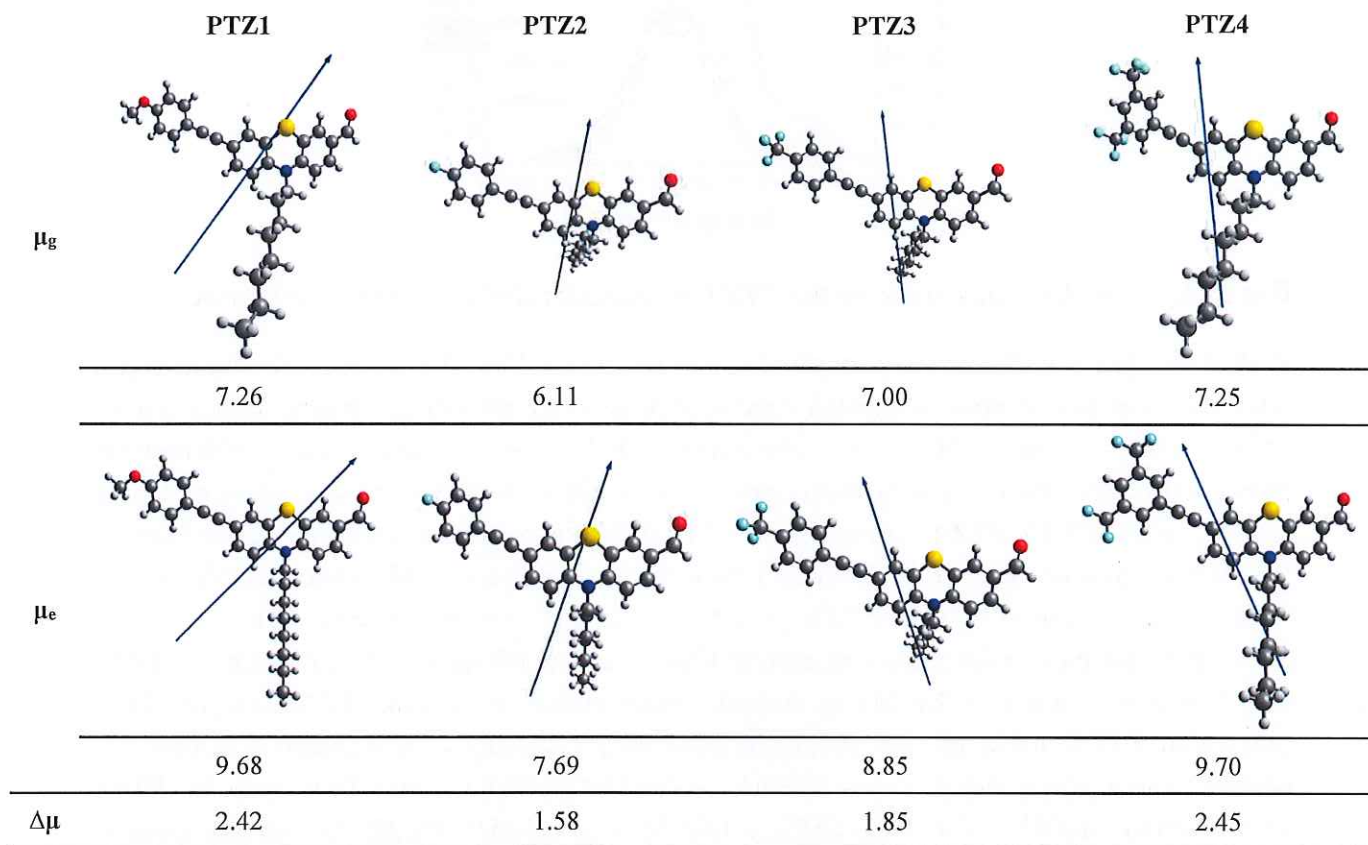
Nowe związki **PTZ1-PTZ4** otrzymano w wyniku wieloetapowej reakcji. W trzech etapach otrzymano 7-bromo-10-oktylo-10*H*-fenotiazyno-3-karbaldehyd (**I**) według znanych procedur [112]. Związek **PTZ1** otrzymano w wyniku katalizowanej kompleksem palladu reakcji sprzęgania Sonogashiry związku **I** z 4-[(trimetylosililo)etynylo]metoksybenzenem. Opisana wyżej metoda syntezy związku **PTZ1** nie sprawdziła się dla związków **PTZ2-PTZ4**. Związki **PTZ2-PTZ4** otrzymano w dwóch etapach. W pierwszym etapie związek **I** przekształcono w (2-trimetylosililoetynylo)-10-oktylo-10*H*-fenotiazyn-3-karbaldehyd (**II**), następnie przeprowadzono reakcję desililowania *in situ* z następczym sprzęganiem Sonogashiry związku **II** z odpowiednimi bromoarenamy (schemat 7). Wprowadzenia mostka acetylenowego miało na celu wydłużenie π sprzężenia oraz zminimalizowanie możliwości skręcania podstawników. Wszystkie związki wykazywały wysoką stabilność termiczną w zakresie 238-318 °C, jednak w znacznym stopniu zależną od charakteru jednostek terminalnych, gdzie związek **PTZ1** z grupą metoksylową był najbardziej stabilny.



Schemat 7. Drogi syntezy związków **PTZ1-PTZ4**. Warunki reakcji: a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{PPh}_3/\text{CuI}$, TBAF, TEA/THF, 70 °C, 24h; b) TMSA, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{PPh}_3/\text{CuI}$, piperydyna, temp. wrzenia, 4h; c) Aryl-Br, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{PPh}_3/\text{CuI}$, TBAF, TEA/THF, 70 °C, 24h.

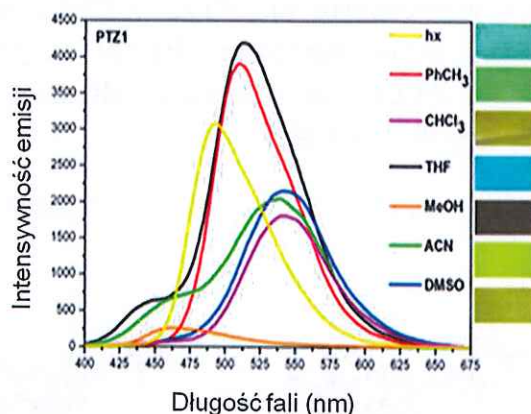
Ważną właściwością, którą powinien posiadać materiał stosowany w bioobrazowaniu jest wysoka emisja fotoluminescencji i efekty solwatochromowe. W pierwszym etapie badań sprawdzono właściwości optyczne związków **PTZ1-PTZ4** w roztworze chloroformu. Widma fluorescencyjne zarejestrowane w chloroformu wykazują przesunięcie maksymalnej emisji w kierunku dłuższych fal dla roztworów **PTZ1-PTZ4** w następującej kolejności **PTZ4**→**PTZ3**→**PTZ2**→**PTZ1**. Rozpatrując związki **PTZ2-PTZ4** posiadające grupy elektronoakceptorowe (A) zawierające różną liczbę atomów fluoru zaobserwowano, iż ich maksymalna emisja jest przesunięta batochromowo wraz ze zmniejszającą się liczbą atomów fluoru w jednostce A. Biorąc pod uwagę architekturę pochodnych fenotiazyny D/A- π -PTZ-A₁ można stwierdzić, iż jednostki A mające znaczny charakter elektronoakceptorowy, w obecności innej jednostki akceptorowej, w tym przypadku grupy aldehydowej (A₁) mogą zachowywać się jak słabe grupy o słabych właściwościach elektronoakceptorowych. Analiza obliczeń DFT potwierdza powyższe wyniki. Orbital HOMO w związku **PTZ2** znajduje się w 88% na PTZ, i w 8% na A posiadającym 1 atom fluoru, natomiast orbital LUMO zlokalizowany jest w 93% na PTZ i grupie aldehydowej. W przypadku **PTZ3** i **PTZ4**, LUMO zlokalizowany jest w 22 i 33% na A (zawierający odpowiednio 3 i 6 atomów fluoru) i w 70 i 56% na PTZ. Analizując udziały w tworzeniu orbitali HOMO i LUMO można stwierdzić, iż grupa *p*-fluorofenylowa (**PTZ2**) w obecności grupy formylowej zmieniła charakter z elektronoakceptorowego na słabo donorowy. Wniosek ten potwierdzono również na podstawie obliczonego momentu dipolowego dla **PTZ1-PTZ4** (rysunek 14). Moment dipolowy zarówno

w stanie podstawowym i wzbudzonym dla **PTZ1** i **PTZ2** jest skierowany od grupy *p*-metoksyfenylowej (**PTZ1**) i *p*-fluorofenylowej (**PTZ2**) do grupy aldehydowej A₁. W przypadku związków **PTZ3** i **PTZ4** zaobserwowano odwrotną zależność gdzie moment dipolowy jest skierowany w kierunku jednostek A.



Rysunek 14. Obliczony moment dipolowy **PTZ1-PTZ4** w próżni B3LYP/6-31G**.

Kolejną częścią badań była analiza właściwości solwatochromowych związków **PTZ1-PTZ4** w rozpuszczalnikach o różnej polarności (hx, PhMe, THF, MeOH, ACN i DMSO). Badane związki wykazują pozytywny solwatochromizm; wzrost polarności rozpuszczalnika powoduje przesunięcie pasm emisyjnych w kierunku fal dłuższych. Wyjątek stanowi zachowanie **PTZ1-PTZ4** w roztworze metanolu. Związki charakteryzują się wysoką wydajnością fotoluminescencji w zakresie 24-77% w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Na rysunku 15 przedstawiono widma emisyjne dla wybranego związku **PTZ1**.

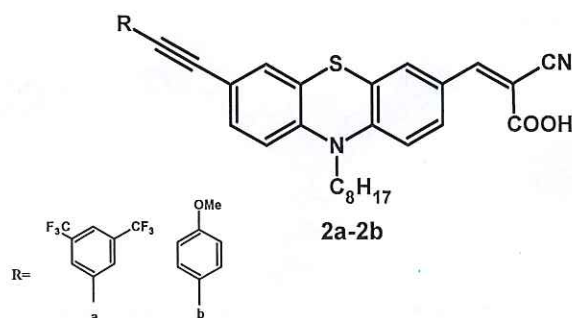


Rysunek 15. Widma emisyjne związku **PTZ1** w rozpuszczalnikach o różnej polarności.

Z obliczeń DFT wynika, iż moment dipolowy w roztworze MeOH w stanie wzbudzonym jest większy niż w podstawowym ($\mu_g < \mu_e$) sugerując pozytywny solwatochromizm, jednak należy wziąć pod uwagę fakt, iż obliczenia DFT nie uwzględniają oddziaływań międzycząsteczkowych. Analiza widm emisyjnych i właściwości fotofizycznych w metanolu dla związków **PTZ1-PTZ4** wskazuje, na oddziaływania rozpuszczalnik-związek pomiędzy grupami formylowymi, metoksyłowymi i fluorowymi a grupami -OH cząsteczek MeOH. W każdym ze związków **PTZ1-PTZ4** powstają wiązania wodorowe PTZ-CHO... H₂O poprzez wolną parę elektronową na atomie tlenu grupy aldehydowej. W przypadku **PTZ1** i **PTZ2** pasma emisyjne w MeOH są znacznie przesunięte w kierunku fal dłuższych niż w przypadku **PTZ4**. Efekt ten jest najprawdopodobniej związany z tworzeniem dodatkowych oddziaływań z grupą metoksyową MeOH...-OMePhPTZ-CHO... H₂O w związku **PTZ1** oraz fluorem MeOH... -FPhPTZ-CHO... H₂O w przypadku **PTZ2**. Otrzymane związki zostały zastosowane w bioobrazowaniu do barwienia żywych komórek. Związki **PTZ1** i **PTZ2** wykazały silną tendencję do akumulacji w lizosomach lub mitochondriach.

Przeprowadzone badania wskazują, iż niewielka modyfikacja ugrupowania D/A- π -PTZ-A₁ poprzez różne grupy D i A ma wpływ na właściwości fotofizyczne badanych związków **PTZ1-PTZ4**. Różny elektronowy charakter grup D i A w **PTZ1-PTZ4** powoduje znaczne zmiany w wartości i kierunku momentu dipolowego otrzymanych związków co ma odzwierciedlenie w ich właściwościach solwatochromowych.

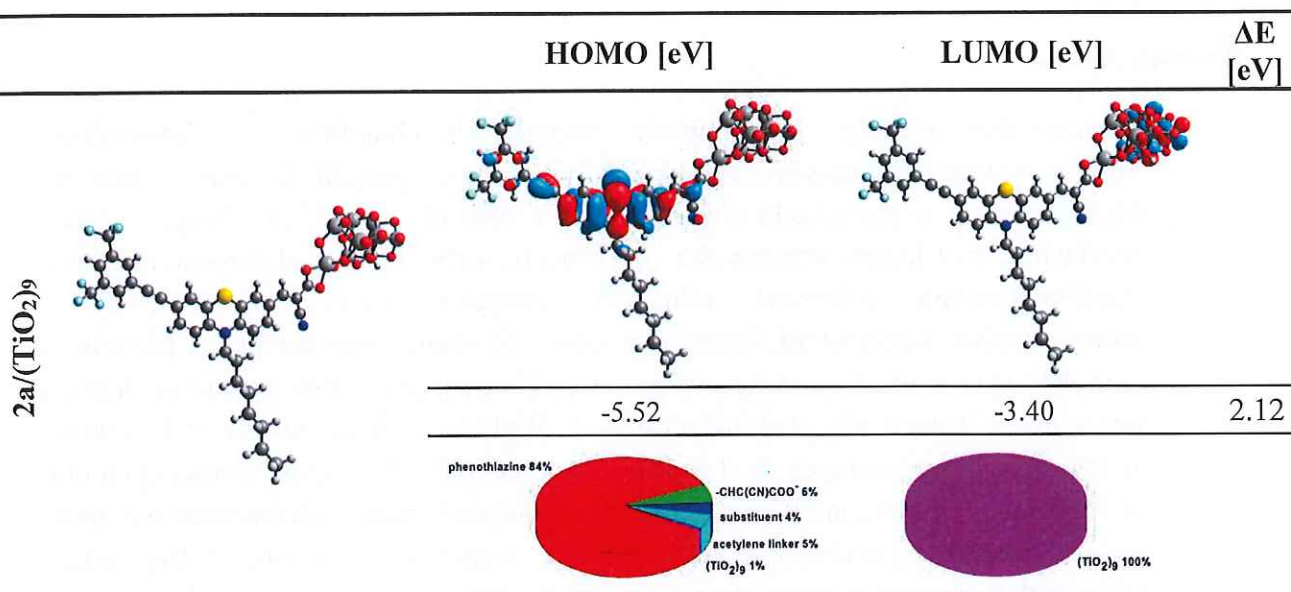
Biorąc pod uwagę wyniki zaprezentowane w pracy [H8] wytypowano dwa związki **PTZ1** i **PTZ4** w celu przekształcenia grupy aldehydowej w kwas cyjanoakrylowy. Związki **PTZ1** i **PTZ4** stanowiące ugrupowanie D/A- π -D(PTZ)-A₁ zawierają w swej strukturze zarówno grupę o silnych właściwościach elektronoakceptorowych i elektronodonorowych. Celem kolejnych badań było otrzymanie nowych barwników **2a** i **2b** (rysunek 16) o budowie D/A- π -D(PTZ)- π -A₁ opartych na motywie fenotiazyny (PTZ) połączonej wiązaniem potrójnym z 3,5-bis(trifluorometylo)fenylem (A) i *p*-metoksyfenylem (D) i z kwasem cyjanoakrylowym. Główną ideą badań było przeprowadzenie zbadanie wpływu grup A i D na właściwości fotofizyczne i fotowoltaiczne nowych związków **2a** i **2b**. Związki te zostały wykorzystane jako warstwy aktywne w konstrukcji ogniw słonecznych.

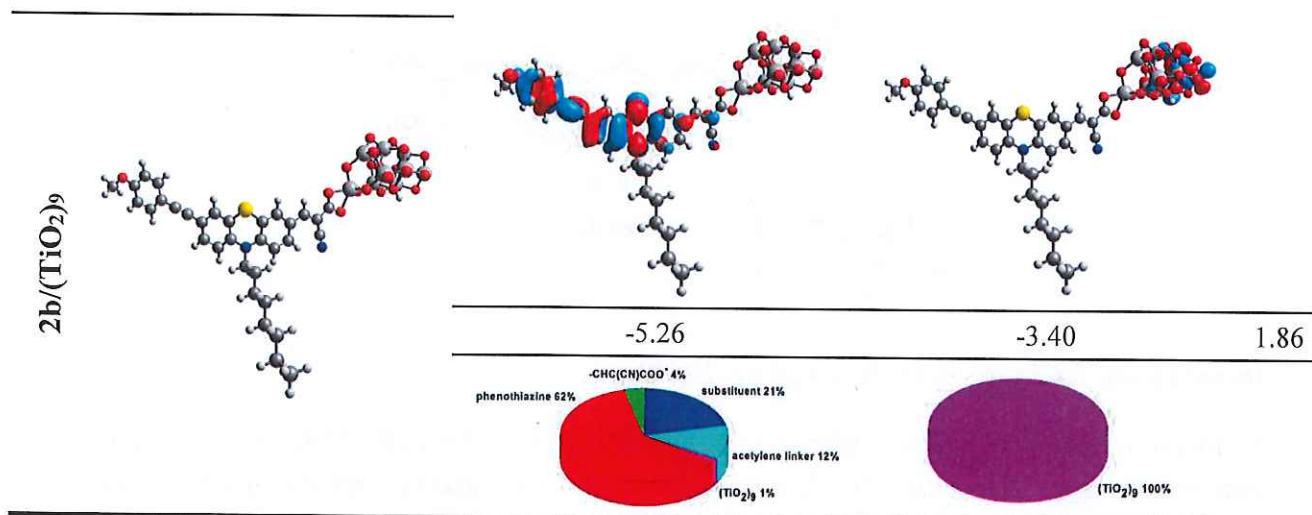


Rysunek 16. Struktury nowych związków **2a** i **2b**.

W literaturze znane są jedynie układy typu D-D(PTZ)-A₁ i D- π -D(PTZ)-A₁ wykorzystane w konstrukcji ogniw słonecznych. Przeprowadzone badania analizy wpływu grup A i D w związkach **2a** i **2b** na właściwości fotowoltaiczne oraz nowe ugrupowanie typu A- π -D(PTZ)-A₁ zostały przedstawione po raz pierwszy.

Związki **2a** i **2b** otrzymano przez powszechnie stosowaną Knoevenagel kondensację związków **PTZ1** i **PTZ4** z kwasem cyjanoakrylowym. Związki **2a** i **2b** posiadają dwa pasma absorpcyjne w zakresie 250-560 nm, z pasmem absorpcyjnym ICT w zakresie 370-560 nm. Pasma ICT dla związku **2b** jest nieznacznie przesunięte w kierunku fal dłuższych niż dla **2a**, wskazując, iż charakter elektronowy D lub A w **2a** i **2b** ma minimalny wpływ na profil widma absorpcji. Pasma absorpcyjne ICT dla **2a** i **2b** powstają głównie z przejść elektronowych HOMO→LUMO od jednostki donorowej do ugrupowania akceptorowego z 98% wkładem. Efektywne przeniesienie ładunku od D do A w barwnikach odgrywa ważną rolę w konstrukcji ogniw słonecznych. Różnice w charakterze elektronowym grup A i D w **2a** i **2b** są widoczne w tworzeniu orbitalu HOMO. Dla związku **2a**, orbital HOMO znajduje się w 4% na grupie D, w przeciwieństwie do cząsteczki **2b**, w której HOMO jest zlokalizowany w 20% na grupie D. Badania teoretyczne rozszerzono o wyznaczenie udziałów procentowych orbitali poszczególnych fragmentów docelowych struktur ogniw słonecznych **2a/2b/TiO₂** w orbitalach HOMO i LUMO (rysunek 17).





Rysunek 17. Orbitale graniczne z procentowym udziałem poszczególnych części cząsteczek w tworzeniu HOMO i LUMO dla **2a/(TiO₂)₉** i **2b/(TiO₂)₉**.

Rozmieszczenie gęstości elektronowej na HOMO w układach **2a/(TiO₂)₉** i **2b/(TiO₂)₉** jest bardzo podobne jak dla barwników **2a** i **2b**, jednak LUMO jest zlokalizowany tylko na (TiO₂)₉, co wskazuje na pożądaną separację ładunku i przeniesienie energii z donora na akceptor oraz predyspozycję prezentowanych barwników do konstrukcji ogniw słonecznych.

Nowe związki **2a** i **2b** zastosowano w konstrukcji ogniw słonecznych uczulanych barwnikiem (*dye-sensitized solar cell DSSC*) oraz skonstruowano urządzenie wzorcowe z barwnikiem N719. Uzyskane wyniki pokazały, że urządzenia oparte na związkach **2a** i **2b** charakteryzowały się lepszymi właściwościami fotowoltaicznymi niż testowane ogniwo słoneczne zawierające barwnik (N719). Najwyższą wydajność fotokonwersji (PCE) zanotowano dla ogniwa z **2b** (6,21%) natomiast ogniwo oparte na **2a** osiągnęło 5,03% PCE. Można z całą pewnością stwierdzić, że przedstawione pochodne fenotiazyny są obiecującymi materiałami do dalszych badań jako nowe, tańsze, łatwiejsze w otrzymaniu barwniki do ogniw słonecznych.

Podsumowanie

- Opracowałam metody otrzymywania pochodnych chinoliny z podstawnikami bitiofenylowym, fluorenylowym, karbazolylowym w pozycji 2. oraz z różnymi podstawnikami w pierścieniu chinolinowym u budowie typu D-A. Związki zostały przebadane pod kątem właściwości optycznych, termicznych i elektrochemicznych. Zaobserwowałam zależność pomiędzy strukturą chemiczną związków a właściwościami optycznymi. Zaobserwowałam, że zmiana podstawnika w pierścieniu chinolinowym z elektronodonorowego na elektronoakceptorowy powoduje znaczne przesunięcie pasm emisyjnych układów D-A. Wybrane związki zostały wykorzystane w konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych i ogniw słonecznych oraz w bioobrazowaniu organelli komórkowych. Zaprojektowałam i otrzymałam trzy nowe zasady Schifffa wykorzystując jako związek wyjściowy chinolinę z fragmentem bitiofenylowym zawierającą grupę aminową, które przetestowano jako warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych.

- Zaprojektowałam i otrzymałam dipodstawione chinoliny motywami karbazolu i fluorenu różniącymi się długością łańcucha alifatycznego. Wyniki badań właściwości optycznych wykazały silny wpływ długości łańcucha alifatycznego na parametry fotofizyczne otrzymanych związków. Zaobserwowałam, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego od metylowego ($-\text{CH}_3$) do oktylowego ($-\text{C}_8\text{H}_{17}$) zwiększają się wydajności kwantowe fluorescencji i czas życia fluorescencji związków, natomiast wprowadzenie łańcucha decylowego ($-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$) powoduje drastyczne zmniejszenie parametrów fotofizycznych związków.
- Zaprojektowałam i otrzymałam pochodne fenotiazyny (PTZ) o budowie D/A- π -PTZ- A_1 z podstawnikami (D/A) o różnym charakterze elektronowym połączonych poprzez mostek acetylenowy z fenotiazyną. Opierając się na badaniach optycznych i obliczeniach kwantowo-chemicznych pokazałam, iż charakter podstawnika elektronoakceptorowego w badanych związkach w obecności innego akceptora elektronów może przyjąć elektronodonorowe właściwości. Zbadałam solwatochromizm pochodnych fenotiazyny, które wykazywały pozytywny solwatochromizm w rozpuszczalnikach o różnej polarności z wyjątkiem metanolu. Stwierdziłam, iż w roztworze metanolu istnieją międzycząsteczkowe oddziaływania i wiązania wodorowe pomiędzy rozpuszczalnikiem a grupą aldehydową, fluorowcem i grupą metoksyłową.
- **Za największe osiągnięcie niniejszej pracy uważam** otrzymanie oraz szeroką analizę pochodnych fenotiazyny o strukturze D/A- π -D(PTZ)- A_1 dla których po raz pierwszy określiłam i opisałam w literaturze wpływ grup akceptorowych i donorowych na właściwości fotowoltaiczne otrzymanych układów, które zastosowano jako materiały aktywne w ogniwach słonecznych, dla których uzyskano wydajności konwersji od 5,03 do 6,23% w odniesieniu do wzorca N719 (3,56%).

4.4. Plany naukowo-badawcze

W toku dalszych badań zamierzam kontynuować projektowanie i otrzymywanie pochodnych fenotiazyny jako rozbudowanych układów D-A pod kątem ich potencjalnych zastosowań jako warstwy aktywne w uczulanych barwnikiem ogniwach słonecznych. Badania nad nowymi pochodnymi fenotiazyny będą ukierunkowane na badanie zależności między strukturą zaprojektowanych związków a właściwościami optycznymi skonfrontowanymi z obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Planuję również modyfikować strukturę fenotiazyny pod kątem zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Planuję nawiązać współpracę międzynarodową z ośrodkiem zajmującym się konstrukcją i badaniem organicznych diod elektroluminescencyjnych. Projektowanie nowych pochodnych fenotiazyny chciałabym również rozszerzyć o związki wykorzystane w bioobrazowaniu komórkowym.

Rozpoczęte badania o wpływie długości łańcucha alifatycznego na właściwości fotofizyczne układów chinolina-karbazol (D-A) są punktem wyjścia do szerszego badania zależności

pomiędzy budową związku a właściwościami optycznymi. Przedmiotem badań będą układy D-A oparte na związkach, które można łatwo modyfikować poprzez wprowadzenie łańcucha alifatycznego.

Literatura

- [1] P. K. Bhowmik, A. K. Nedeltchev, H. Han, T. S. Joa, J. J. Koha, L. Senthilkumarb, P. Umadevi, *J. Photoch. Photobiol. A*, 283, 2014, 45–55.
- [2] A. K. Nedeltchev, H. Han, P. K. Bhowmik, *Tetrahedron*, 66, 2010, 9319–9326.
- [3] H. Choi, H. Choi, S. Paek, K. Song, M. Kang, J. Ko, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 3, 2010, 125–132.
- [4] R. Kumar, P. Bhargava, R. Srivastava, P. Singh, *J. Mol. Struct.* 1100, 2015, 592–596.
- [5] C.Y. Kwonga, A.B. Djurišić, W.C.H. Choy, D. Lib, M.H. Xie, W.K. Chan, K.W. Cheah, P.T. Lai, P.C. Chui, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* 116, 2005, 75–81.
- [6] T. Miyamaea, N. Takadaa, T. Yoshioka, S. Miyaguchib, H. Ohatab, T. Tsutsui, *Chem. Phys. Lett.* 616–617, 2014, 86–90.
- [7] N. Onozawa-Komatsuzaki, T. Funaki, K. Kasuga, Y. Nakazawa K. Sayama, H. Sugihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 2012, 10NE11-1-4.
- [8] J. Yu, K. He, Y. Li, H. Tan, M. Zhu, Y. Wang, Y. Liu, W. Zhu, H. Wu, *Dyes Pigments* 107, 2014, 146–152.
- [9] J. Luo, C. Yang, J. Zheng, J. Ma, L. Liang, M. Lu, *Eur. Polym. J.* 47, 2011, 385–393.
- [10] J. Luo, C. Yang, D. Zhou, L. Liang, M. Lu, *Synthetic Met.* 161, 2011, 1771–1775.
- [11] B.M. Bahirwar, D.H. Gahane, R.G. Atram, V. Moharil, *Phys. Procedia* 29, 2012, 50–54.
- [12] S. Karpagam, S. Guhanathan, *J. Lumin.* 145, 2014, 752–759.
- [13] W. Wan, H. Wang, H. Lin, J. Wang, Y. Jiang, H. Jiang, S. Zhu, Z. Wang, J. Hao, *Dyes Pigments* 121, 2015, 138–146.
- [14] Z. Q. Yan, Y. F. Chen, H. Y. Xu, S. Y. Guang, L. F. Li, *Polym. Sci. Ser. B* 2011, 53, 535–539.
- [15] Z. Yan, S. Guang, H. Xu, X.Y. Liu, *Dyes Pigments*, 99, 2013, 720–726.
- [16] C. Praveen, P. DheenKumar, D. Muralidharan, P. T. Perumal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 20, 2010, 7292–7296.
- [17] S. Kumar, S. Bawa, H. Gupta, *Mini Rev Med Chem* 9, 2009, 1648–54.
- [18] Y.L. Chen, I.L. Chen, C.M. Lu, C.C. Tzeng, L.T. Tsao, J.P. Wang, *Bioorg Med Chem* 12, 2004, 387–92.
- [19] K. Nakahara, G. Trakoontivakorn, N.S. Alzoreky, H. Ono, M. Onishi-Kameyama, M. Yoshida, *J Agric Food Chem* 50, 2002, 4796–802.
- [20] Y. Tachibana, H. Kikuzaki, N.H. Lajis, N. Nakatani, *J Agric Food Chem* 49, 2001, 1275–80.
- [21] J. Jaglarz, M. Kepinska, J. Sanetra, *Opt Mat* 36, 2014, 1275–80.
- [22] M. Itoigawa, Y. Kashiwada, Ch. Ito, H. Furukawa, Y. Tachibana, K.F. Bastow, K. Lee, *J Nat Prod* 63, 2000, 893–97.
- [23] O. Afzal, S. Kumar, Md R. Haider, Md R. Ali, R. Kumar, M. Jaggi, S Bawa, *Eur J Med Chem* 97, 2015, 871–910.
- [24] B. Li, Z.Z. Yue, J.M. Feng, Q. He, Z.H. Miao, C.H. Yang, *Eur J Med Chem* 66, 2013, 531–39.

- [25] J. Quiroga, Y. Diaz, J. Bueno, B. Insuasty, R. Abonia, A. Oritz, M. Nogueras, J. Cobo, *Eur J Med Chem* 74, 2014, 216–24.
- [26] Y. Wang, C. Chen, J. Peng, M. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 5323–5327.
- [27] X. Ji, H. Huang, Y. Li, H. Chen, H. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 124, 7404–7408.
- [28] D. Zhao, C.-C. Huang, X.-Y. Liu, B. Song, L. Ding, M.-K. Fung, J. Fan, *Org. Electron.* 2018.
- [29] J. Luo, C. Yang, D. Zhou, L. Liang, M. Lu, *Synthetic Met.* 2011, 161, 1771–1775.
- [30] S.N. Al-Busafi, F.O. Suliman, Z.R. Al-Alawi, *Dyes Pigments*, 2014, 103, 138–144.
- [31] S. A. Yamashkin, E. A. Oreshkina, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 42, 2006, 701–718.
- [32] J.J. Li, *Name Reactions*, 4th ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, 131–132.
- [33] W. Luo, Q. Mu, W. Qiu, T. Liu, F. Yang, X. Liu, J. Tang, *Tetrahedron*, 67, 2011, 7090–7095.
- [34] H. Amii, Y. Kishikawa, K. Uneyama, *Org. Lett.* 2001, 3, 1109–1112.
- [35] H. V. Mierde, P.V. D. Voort, D. De Vos, F. Verpoort, *Eur. J. Org. Chem.* 2008, 1625–1631.
- [36] B. Jiang, Y. G. Si, *J. Org. Chem.* 2002, 67, 9449–9451.
- [37] F. P. Xiao, Y. L. Chen, Y. Liu, J. B. Wang, *Tetrahedron* 2008, 64, 2755–2761.
- [38] K. Cao, F. M. Zhang, Y. Q. Tu, X. T. Zhuo, Ch. A. Fan, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 6332–6334.
- [39] G. Jaouen, S. Top, A. Vessieres, G. Leclercq, M.J. McGlinchey, *Curr. Med. Chem.* 11 (2004) 2505–2517.
- [40] K. Pluta, B. Morak-Mlodawska, M. Jelen, *Eur. J. Med. Chem.* 46, 2011, 3179–3189.
- [41] M. Okazaki, Y. Takeda, P. Data, P. Pander, H. Higginbotham, P. Monkman, S. Minakata, *Chem. Sci.* 8, 2017, 2677–2686.
- [42] Z.Q. Zhang, Z. Wu, J.B. Sun, B.Q. Yao, G.H. Zhang, P.C. Xue, R. Lu, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 4921–4932.
- [43] R.K. Konidena, K.R.J. Thomas, M. Singh, J.-H. Jou, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 4246–4258.
- [44] M. Vedamalai, D. Kedaria, R. Vasita, I. Gupta, *Sens. Actuators B Chem.* 263 (2018) 137–142.
- [45] R.M. El-Shishtawy, F.A.M. Al-Zahrani, Z. M. Al-amshany, A. M. Asiri, *Sens. Actuators B Chem.* 240 (2017) 288–296.
- [46] C. Dai, D. Yang, W. Zhang, X. Fu, Q. Chen, C. Zhu, Y. Cheng, L. Wang, *J. Mater. Chem. B* 3 (2015) 7030–7036.
- [47] S. Kumar, M. Singh, J.-H. Jou, S. Ghosh, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 6769–6777.
- [48] X. Qiu, J. Shi, X. Xu, Y. Lu, Q. Sun, S. Xue, W. Yang, *Dyes Pigment.* 147 (2017) 6–15.
- [49] J. Jia, H. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 361 (2018) 112–116.
- [50] H.-H. Gao, X. Qian, W.-Y. Chang, S.-S. Wang, Y.-Z. Zhu, J.-Y. Zheng, *J. Power Sources* 307 (2016) 866–874.
- [51] Y. Hua, S. Chang, J. He, C. Zhang, J. Zhao, T. Chen, W.Y. Wong, W.K. Wong, X. Zhu, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 6300–6308.
- [52] X. Yang, J. Zhao, L. Wang, J. Tian, L. Sun, *RSC Adv.* 4 (2014) 24377–24383.
- [53] B.-Y. Zhu, L. Wu, Q. Ye, J.-R. Gao, L. Han, *Tetrahedron* 73 (2017) 6307–6315.

- [54] S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka, S. Kula, A. Slodek, L. Skorka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Lapkowski, *Synthetic Met.* 2013, *165*, 7-16.
- [55] M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, *21*, 3222-3225.
- [56] A. G. Osborne, J. M. Buley, H. Clarke, R. C. H. Dakin, P. I. Price, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1993, 2747-2755.
- [57] S. Dufresne, G. S. Hanan, W. G. Skene, *J. Phys. Chem. B*, 2007, *39*, 11407-11418.
- [58] C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2009, *21*, 4418-4441.
- [59] H. W. Hong, T. M. Chen, *Mat. Chem. Phys.*, 2007, *101*, 170-176.
- [60] E. Baranoff, J. H. Yum, M. Graetzel, Md.K. Nazeeruddin, *J. Organomet. Chem.*, 2009, *694*, 2661-2670.
- [61] M S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.*, 2006, *12*, 7970-7977.
- [62] P. Ivanov, P. Petrova, S Stanimirov, R Tomova, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2017, *794*, 012021.
- [7] P. Brulatti, R.J. Gildea, J. A. K. Howard, V. Fattori, M. Cocchi, J. A. Gareth Williams, *Inorg. Chem.*, 2012, *51*, 3813 –3826.
- [63] J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J.A. Gareth Williams, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, *255*, 2401-2425.
- [64] A. K.-W. Chan, E. S.-H. Lam, A. Y.-Y. Tam, D. P.-K. Tsang, W. H. Lam, M.-Y. Chan, W.-T. Wong, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.*, 2013, *19*, 13910 - 13924.
- [65] L. Murphy, P. Brulatti, V. Fattori, M. Cocchi, J. A. Gareth Williams, *Chem. Commun.*, 2012, *48*, 5817-5819.
- [66] J. Kuwabara, T. Namekawa, E. Sakabe, M.Haga, T.i Kanbara, *J. Organomet. Chem.*, 2017, *845*, 189-195.
- [67] T.Giridhar, T.-H. Han, W. Cho, Chinnusamy Saravanan, T.-W. Lee, S.-H. Jin, *Chem. Eur. J.*, 2014, *20*, 8260 - 8264.
- [68] J. Kuwabara, T. Namekawa, M. Haga, T. Kanbaram, *Dalton Trans.*, 2012, *41*, 44-46.
- [69] D. Chen, L. Han, D. Liu, K. Ye, Y. Liu, J. Zhang, Y. Wang, *RSC Adv.*, 2015, *5*, 18328-18334.
- [70] T. Zhang, H. Dai, J. Li, *Displays*, 2013, *34*, 447-451.
- [71] C. Dragonetti, A. Valore, A. Colombo, S. Righetto, V. Trifiletti, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, *388*, 163-167.]
- [72] Nonoyama M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, *47*, 767-768.
- [73] T.B. Fleetham, Z. Wang, J. Li, *Inorg. Chem.*, 2013, *52*, 7338-7343
- [74] I. Namal, A. C. Ozeltagayan, Y. A. Udum, L. Toppare, *Eur. Polym. J.* 2013, *49*, 3181-3187.
- [75] H. Y. Song, H. Tong, Z. Y. Xie, L. X. Wang, F. S. Wang, *Chinese J. Polym. Sci.* 2013, *31*, 1117-1126.
- [76] Z. Yan, S. Guang, H. Xu, X.-Y. Liu, *Dyes Pigments* 2013, *99*, 720-726.
- [77] E. Kaya, D. H. Apaydin, D. B. Yildiz, L. Toppare, A. Cirpan, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2012, *99*, 321-326.
- [78] L.-F. Lai, C.-L. Ho, Y.-C. Chen, W.-J. Wu, F.-R. Dai, C.-H. Chui, S.-P. Huang, K.-P. Guo, J.-T. Lin, H. Tian, S.-H. Yang, W.-Y. Wong, *Dyes Pigments* 2013, *96*, 516-524.
- [79] X. J. Feng, P. L. Wu, H. L. Tam, K. F. Li, M. S. Wong, K. W. Cheah, *Chem. Eur. J.* 2009, *15*, 11681-11691.

- [80] M. Redecker, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 11, 1565-1567.
- [81] Y. N. Li, J. F. Ding, M. Day, Y. Tao, J. P. Lu, M. D'orio, *Chem. Mat.* 2004, 11, 2165-2173.
- [82] D. Neher, *Macromol. Rapid Comm.* 2001, 22, 1365-1385.
- [83] U. Scherf, E.J.W. List, *Adv. Mat.* 2002, 14, 477-487.
- [84] M. Romain, D. Tondelier, B. Geffroy, O. Jeannin, E. Jacques, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 9426-9439.
- [85] B. Friedel, C.R. McNeill, N. C. Greenham, *Chem. Mat.* 2010, 22, 3389-3398.
- [86] J.H. Seo, E.B. Namdas, A. Gutacker, A. J. Heeger, G.C. Bazan, *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 043303.
- [87] T. Ye, Z. Chen, J. Chen, D. Ma, *Mater Sci. Eng. B* 2010, 175, 75-80.
- [88] F. C. Correia, S. H. Wang, L. O. Peres, L. Caseli, *Colloid. Surface. A* 2012, 394, 67-73.
- [89] S. Wang, Y. Q. Liu, X. W. Zhan, G. Yu, D. B. Zhu, *Synthetic Metals*, 2003, 137, 1153-1154.
- [90] I.D.; Campbell, M.J. Humphries, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.*, 2011, 3, a004994–a004994.
- [91] C.S. Sevier, C.A. Kaiser, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 2002, 3, 836–847.
- [92] Kiyamaz D, Sezgin M, Sefer E, Zafer C, Koyuncu S. *Int. J. Hydrog. Energy* 2017;42:8569–8575.
- [93] Li Z, Bian J, Wang Y, Jiang F, Liang G, He P, Hou Q, Tong J, Liang Y, Zhong Z, Zhou Y, Tian W, *Sol Energy Mater Sol Cells* 2014;130:336–346.
- [94] Zhu L, Jiang C, Chen G, Zhou Z, Li Q. *Org. Electron.* 2017;49:278–285.
- [95] Trad H, Ltaief A, Majdoub M, Bouazizi A, Davenas J. *Materials Science and Engineering C* 2006;26:340–343.
- [96] Benzarti-Ghédira M, Hrichi H, Jaballah N, Ben Chaâbane R, Majdoub M, Ben Ouada H. *Superlattice. Microst.* 2015;85:469–481.
- [97] Sun X, Zhang Z, Hou R, Huang M, Zhao B, Tan S, *Dyes Pigments* 2017;139:403–411.
- [98] Li Z, Bian J, Wang Y, Jiang F, Liang G, He P, Hou Q, Tong J, Liang Y, Zhong Z, Zhou Y, Tian W, *Sol Energy Mater Sol Cells* 2014;130:336–346.
- [99] S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org. Lett.*, 2001, 3, 2005–2007.
- [100] W. Zhang, X.-Y. Cao, H. Zi, J. Pei, *Org. Lett.*, 2005, 7, 959–962.
- [101] T. Zhang, D. Liu, Q. Wang, R. Wang, H. Ren, J. Li, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 12969–12976.
- [102] X. Ma, J. Jiao, J. Yang, X. Huang, Y. Cheng, C. Zhu, *Polymer*, 2012, 53, 3894–3899.
- [103] G. L. Feng, W. Y. Lai, S. J. Ji, W. Huang, *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 7089-7092.
- [104] C. H. Liu, S. H. Chen, Y. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 3882-3895.
- [105] G. Liu, F. Wang, S. Chaunchaiyakul, Y. Saito, A. K. Bauri, T. Kimura, Y. Kuwahara, N. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 4805–4814.
- [106] Bichenkova EV, Sardarian AR, Wilton AN, Bonnet P, Bryce RA, Douglas KT. *Org. Biomol. Chem.*, 2006;4:367–378.
- [107] Kalinowski J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Materials Science-Poland*, 2009;27:735–756.

- [108] Y. Wu, H. Guo, J. Shao, X. Zhang, S. Ji, J. Zhao, *J. Fluoresc.* 21, 2011, 1143–1154.
 [109] C.S. Kraemer, T.J.J. Mueller, *Eur. J. Org. Chem.* 18 ,2003, 3534–3548.
 [110] M. Poddar, P. Gautam, Y. Rout, R. Misra, *Dyes Pigment.* 146, 2017, 368–373.
 [111] E. Ramachandran, R. Dhamodharan, *J. Mater. Chem. C* 3 ,2015, 8642–8648.
 [112] C.S. Kraemer, K. Zeitler, T.J.J. Mueller, *Org. Lett.* 2, 2000, 3723–3726.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Prace naukowe niewchodzące w skład cyklu habilitacyjnego, znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JCR) oznaczono symbolami [A1] – [A19].

Praca oznaczona symbolem [D1] nie znajduje się w bazie Journal Citation Reports (JCR).

Symbolem [P1] – [P6] oznaczono wynalazki, na które Urząd Patentowy RP udzielił ochrony patentowej.

Symbolem [ZP1] – [ZP2] oznaczono wynalazki, na które zgłoszono wnioski w Urzędzie Patentowym RP o udzielenie ochrony patentowej.

5.1. Wykaz innych, niewchodzących w skład tematyki habilitacyjnej opublikowanych prac naukowych

		IF	5-letni IF	MNiSW
[A1]	D. Wöhrle, O. Suvorova, R. Gerdes, O. Bartels, Ł. Łapok, N. Baziakina, S. Makarov, A. Slodek , "Efficient Oxidations and Photooxidations with Molecular Oxygen using Metal Phthalocyanines as Catalysts and Photocatalysts", <i>Journal of Porphyrins and Phthalocyanines</i> , 2004 , 8, 1020–1041.	0,859	-	-
[A2]	A. Slodek , D. Wöhrle, J. J. Doyle, W. Blau, "Metal Complexes of Phthalocyanines in Polymers as Suitable Materials for Optical Limiting", <i>Macromolecular Symposia</i> , 2006 , 235, 9–18.	-	-	-
[A3]	J. J. Doyle, J. Wang, S. M. O'Flaherty, Y. Chen, A. Slodek , T. Hegarty, L. E. Carpenter II, D. Wöhrle, M. Hanack, W. J. Blau, "Nonlinear optical performance of chemically tailored phthalocyanine-polymer films as solid-state optical limiting devices", <i>Journal of Optics A: Pure and Applied Optics</i> , 2008 , 10, 075101.	1,742	1,650	-
[A4]	S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka, S. Kula,	2,222	2,256	30

A. Slodek, Ł. Skorka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Lapkowski, *"An ambipolar behavior of novel ethynyl-bridged polythiophenes - A comprehensive study"*, Synthetic Metals, **2013**, 165, 7–16.

- | | | | | |
|-------|--|-------|-------|----|
| [A5] | S. Krompiec✉, M. Filapek, I. Grudzka-Flak, A. Slodek , S. Kula, J. G. Malecki, J. Malarz, G. Szafraniec-Gorol, M. Penkala, E. Schab-Balcerzak, M. Paluch, M. Mierzwa, M. Matussek, A. Szlapa, M. Pajak, D. Blach, B. Marcol, W. Danikiewicz, B. Boharewicz, and A. Iwan. <i>"Multifaceted Strategy for the Synthesis of Diverse 2,2'-Bithiophene Derivatives"</i> , Molecules, 2015 , 20, 4565–4593. | 2,465 | 2,749 | 30 |
| [A6] | A. Slodek , M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, J. G. Malecki, A. Jedrzejowska, G. Szafraniec-Gorol, A. Chrobok, B. Marcol, S. Krompiec, M. Matussek✉, <i>"Highly luminescence novel anthracene derivatives for OLEDs application"</i> , European Journal of Organic Chemistry, 2016 , 23, 4020–4031. | 3,068 | 2,971 | 35 |
| [A7] | G. Szafraniec-Gorol✉, A. Slodek , E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, M. Siwy, M. Filapek, M. Matussek, D. Zych, S. Mackowski, B. Buczyńska, J. Grzelak, K. Erfurt, A. Chrobok, S. Krompiec, <i>"Cyclometalated NCN platinum(II) acetylide complexes - synthesis, photophysics and OLEDs fabrication"</i> , Optical Materials, 2016 , 62, 543–552. | 2,238 | 2,209 | 30 |
| [A8] | P. Zassowski, S. Golba, L. Skorka, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, D. Zych, S. Krompiec, M. Lapkowski, W. Danikiewicz, A. Slodek ✉, W. Domagala✉, <i>"Spectroelectrochemistry of alternating ambipolar copolymers of bipyridine isomers and quaterthiophene"</i> Electrochimica Acta, 2017 , 231, 437–452. | 5,116 | 4,857 | 40 |
| [A9] | D. Zych✉, A. Slodek , M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, K. Bednarczyk, M. Libera, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, <i>"Highly luminescence 4'-(4-ethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine derivatives as potential materials for application in organic light emitting diodes"</i> , ChemistrySelect, 2017 , 2, 8221–8233. | 1,505 | 1,505 | - |
| [A10] | D. Zych✉, A. Slodek , M. Matussek, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Maślanka, S. Krompiec, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Maćkowski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, <i>"4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine derivatives - synthesis, potential"</i> | 3,767 | 3,572 | 40 |

application and the influence of acetylene linker on their photophysical properties", *Dyes and Pigments*, **2017**, 146, 331–343.

- | | | | | |
|-------|---|-------|-------|----|
| [A11] | D. Zych [✉] , A. Slodek , M. Pajak, S. Krompiec, G. Spolnik, W. Danikiewicz, "Mono- and bisruthenium, symmetrical and unsymmetrical complexes bridged by pyrene derivative - experimental and theoretical studies", <i>European Journal of Inorganic Chemistry</i> , 2017 , 33, 3868–3877. | 2,507 | 2,381 | 30 |
| [A12] | D. Zych [✉] , A. Kurpanik, A. Slodek , A. Maroń, M. Pajak, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, "New NCN-coordinating ligands based on pyrene structure with potential application in organic electronics", <i>Chemistry-A European Journal</i> , 2017 , 23, 15746–15758. | 5,160 | 4,950 | 40 |
| [A13] | A. Slodek [✉] , G. Schnurpfeil, D. Woehrle [✉] , "Optical limiting of germanium(IV) and tin(IV) phthalocyanines in solution and polymer matrices and comparison to an indium(III) phthalocyanine" <i>Journal of Porphyrins and Phthalocyanines</i> , 2017 , 21, 811–823. | 1,217 | 1,186 | 25 |
| [A14] | D. Zych [✉] , A. Slodek , S. Golba, S. Krompiec, "Cyclometalated ruthenium, osmium and iridium complexes bridged by NCN-pyrene-NCN derivative - synthesis and properties", <i>European Journal of Inorganic Chemistry</i> , 2018 , 14, 1581–1588. | 2,507 | 2,381 | 30 |
| [A15] | A. Slodek , A. Maroń, M. Pająk, M. Matussek, I. Grudзка-Flak, J. G. Małecki, Anna Świtlicka, S. Krompiec, W. Danikiewicz, M. Grela, I. Gryca, M. Penkala [✉] , "Luminescent substituted fluoranthenes - synthesis, structure, electrochemical and optical properties", <i>Chemistry - A European Journal</i> , 2018 , 24, 9622–9631. | 5,160 | 4,950 | 40 |
| [A16] | D. Zych [✉] , A. Slodek , S. Krompiec, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musiol [✉] , "4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine derivatives containing 1-substituted-2,3-triazole ring: synthesis, characterization and anticancer activity", <i>ChemistrySelect</i> , 2018 , 3, 7009–7017. | 1,505 | 1,505 | - |
| [A17] | M. Matussek, M. Filapek, P. Gancarz, S. Krompiec, J. G. Małecki, S. Kotowicz, M. Siwy, S. Maćkowski, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak [✉] , A. Slodek [✉] . | 3,767 | 3,572 | 40 |

"Synthesis and photophysical properties of new perylene bisimide derivatives for application as emitting materials", *Dyes and Pigments*, **2018**, 159, 590–599.

- [A18] D. Zych✉, A. Słoddek, D. Matuszczyk, S. Golba, 2,507 2,381 30
"Comprehensive study of mononuclear osmium complexes with various pyrene ligands", *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2018**, 47, 5117–5128.
- [A19] G. Szafraniec-Gorol✉, A. Słoddek, D. Zych, M. Filapek, 2,732 2,577 35
 W. Ignasiak, A. Maroń, K. Leszczyńska-Sejda, A. Chrobok, S. Krompiec, *"Luminescent N^CN cyclometalated iridium(III) acetylides complexes with fluorene and carbazole motifs"*, *Journal of Luminescence*, **2019**,
 doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.033.
- [A20] D. Zych✉, A. Słoddek, A. Frankowska, 2,530 2,575 30
"Is it worthwhile to deal with 1,3-disubstituted pyrene derivatives? – Photophysical, optical and theoretical study of substitution position effect of pyrenes containing tetrazole groups", *Computational Materials Science*, **2019**, 165C, 101–113.
- [D1] D. Wöhrle✉, O. Suvorova, R. Gerdes, O. Bartels, Ł. Łapok, N. Baziakina, S. Makarov, A. Słoddek, *"Efficient oxidation and photooxidation of sulfur compounds and phenols by immobilized phthalocyanines"*, *Process of Petrochemistry and Oil Refining*, **2002**, 3, 30–46.

✉ = Autor korespondencyjny

Sumaryczny Impact Factor (IF) według listy Journal Citation Reports (JCR) publikacji niewchodzących w skład osiągnięcia naukowego: 52,574

5.2. Wynalazki oraz wzory użytkowe i przemysłowe

• Patenty:

[P1] S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powąła, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słoddek, S. Kula, I. Grudзка, P. Bujak, *"Izoksazoliny trójpodstawione oraz sposób ich otrzymywania"*, PAT.224926, 04.08.2016.

[P2] S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powała, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, **A. Słodek**, S. Kula, I. Grudzka, P. Bujak, *"Izoksazoliny tripodstawione w pozycjach 3, 4 i 5 oraz sposób ich otrzymywania"*, PAT.224381, 09.06.2016.

[P3] S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powała, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, **A. Słodek**, S. Kula, I. Grudzka, P. Bujak, *"Izoksazolina 3,4,5-tripodstawiona oraz sposób jej otrzymywania"*, PAT.224382, 20.06.2016.

[P4] K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, M. Ciszewski, M. Drzazga, J. Malarz, G. Machelska, K. Witman, S. Krompiec, M. Matussek, **A. Słodek**, *"Sposób wytwarzania bezwodnego renianu(VII) rubidu, zgłoszenie patentowe"*, PAT.228982, 11.12.2017.

[P5] K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, S. Krompiec, **A. Słodek**, G. Szafraniec-Gorol, *"Sposób wytwarzania bezwodnego renianu(VII) glinu"*, PAT.228985, 12.12.2017.

[P6] P. Żak, M. Bolt, J. Lorkowski, C. Pietraszuk, G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, **A. Słodek**, D. Zych, *"Sposób otrzymywania (E)-1,4-dipostawionych symetrycznych 1,3-enynów"*, PAT.232054, 19.12.2018.

- **Zgłoszenia patentowe:**

[ZP1] P. Żak, M. Bolt, J. Lorkowski, C. Pietraszuk, G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, **A. Słodek**, D. Zych, *"Nowe kompleksy platyny(0) zawierające N-heterocykliczne ligandy karbenowe"*, P.417696, 24.06.2016.

[ZP2] D. Zych, **A. Słodek**, R. Musioł, K. Malarz, S. Krompiec, *"Pochodne 2,2':6',2''-terpirydyny, sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie do wytwarzania leków przeznaczonych do leczenia nowotworów"*, P.423491, 17.11.2017.

5.3. Odbyte staże w zagranicznych i krajowych ośrodkach naukowych

Trinity College Dublin, 7 (4+3) miesięczny staż w grupie Prof. Dr. Wernera J. Blaua (2012/2013 r.)

5.4. Udział w międzynarodowych i krajowych projektach badawczych

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

1. *"Optical properties of phthalocyanines and related compounds: an interdisciplinary training in the chemistry, new technologies and industrial applications"*, HPRN-CT-2000-00020, realizacja: 2001-2003, European Commission EU, wykonawca.
2. *"Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych poliofenów o oczekiwanych właściwościach"*, Grant OPUS-1, 2011/01/B/ST5/06309, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, realizacja: 2011-2014, wykonawca.
3. *"Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł reny i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki"*, Grant Organomet, PBS2/A5/40/2014 finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, realizacja: 2014-2017, wykonawca.
4. *"Cykloaddycja Dielsa-Aldera pod wysokim ciśnieniem: nowe reakcje, nowe zastosowania"*, Grant OPUS-11, 2016/21/B/ST5/00805, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, realizacja: 2017-2020, wykonawca.

5.5. Dorobek wraz z analizą bibliometryczną (stan na 29 kwietnia 2019)

• Liczba publikacji w czasopismach z bazy Journal Citation Reports	29
• Liczba publikacji innych niż znajdujące się w bazie Journal Citation Reports	1
• Sumaryczny Impact Factor	85,096
• Liczba cytowań publikacji według bazy WoS	309
• Liczba cytowań publikacji z wyłączeniem autocytowań według bazy WoS	274
• Liczba cytowań publikacji według bazy Scopus	336
• Liczba cytowań publikacji z wyłączeniem autocytowań według bazy Scopus	291
• Indeks Hirscha według bazy WoS	7
• Indeks Hirscha według bazy Scopus	8
• Sumaryczny Impact Factor prac do cyklu habilitacyjnego	32,522
• Sumaryczna liczba punktów MNiSW prac do cyklu habilitacyjnego	330

