

Autoreferat

**Nowe emitery organiczne na bazie pochodnych
naftalenoimidowych o strukturze donor-akceptor(-donor).**

Dr Marcin Lindner



Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk

1. Spis treści.

1.	Spis treści.....	2
2.	Imię i nazwisko, Dane osobowe	3
3.	Posiadane dyplomy	3
4.	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu	3
5.	Nagrody i wyróżnienia.....	3
6.	Wskazanie osiągnięcia Naukowego.....	5
6.1	Tytuł osiągnięcia naukowego.	5
6.2	Cykl publikacji powiązanych tematycznie składających się na osiągnięcie naukowe*	5
6.3	Analiza Bibliometryczna	8
6.4	Omówienie celu naukowego prac oraz osiągniętych wyników.	9
6.4.1	Wprowadzenie: emitery TADF OLED typu donor-akceptor bazujące na szkielecie dikarboksyimidów i ich pochodnych.	9
6.4.2.	Annulacja ubogich w elektrony policyklicznych dikarboksyimidów aromatycznych	11
6.4.3.	N-hetero annulacja policyklicznych bis(dikarboksyimidów) aromatycznych typu donor-akceptor.....	12
6.4.4.	Hipoteza badawcza.....	13
6.4.5	Reakcje tandemowe katalizowane kompleksami palladu w kierunku otrzymania układów aromatycznych typu donor-akceptor (prace H1, H2).....	14
6.4.6	Reakcje tandemowe bez wykorzystania kompleksów palladu. W kierunku uzyskania układów aromatycznych o rozszerzonym układzie π -elektronowym typu donor akceptor z szeregiem donorów (praca H3)	19
6.4.7	Post-funkcjonalizacja układów aromatycznych o rozszerzonym układzie π -elektronowym typu donor-akceptor jako nowych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej (praca H4)	24
6.4.8	N-heteroannulowane emitery TADF OLED zawierający pomocniczą cząsteczkę donora (prace H5 i H6).	26
6.4.9	Synteza i badania nad regiozomerami dikarboksyimidów i ich pochodnych o strukturze donor-akceptor (-donor) (prace H7 i H8)	32
6.	Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, w szczególności zagranicznej.....	39
7.	Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.....	40
8.	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.....	41
9.	Plany badawcze	48
10.	Literatura	48

2. Imię i nazwisko, Dane osobowe

Imię:	Marcin	Data urodzenia:	15.11.1988
Nazwisko:	Lindner	Miejsce urodzenia:	Gostyń

3. Posiadane dyplomy

2012- 2016	Doktor nauk chemicznych <i>„Tetrafenylometany szyte na miarę: Od dekoracji powierzchni do trójwymiarowych polimerów organicznych.” (magna cum laude)</i> Uniwersytet w Bazylei (Szwajcaria). Wydział Nauk Ścisłych Promotor: prof. dr Marcel Mayor
2007 – 2012	Magister chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Wydział Chemii. Specjalność: Synteza i Analiza Chemiczna. Chemia Materiałowa

4. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

2019 – obecnie	Adiunkt, Kierownik zespołu XB, Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie
2019	Post-doc w zespole III, Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie
2017 – 2019	Asystent w zespole VIII, Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie
2017	Specjalista ds. Syntezy III , Selvita SA. w Krakowie oraz Poznaniu.
2012 – 2016	Młodszy naukowiec , Instytut Nanotechnologii, Politechnika w Karlsruhe, (KIT), Niemcy Specjalność: Synteza i Analiza Chemiczna. Chemia Materiałowa

5. Nagrody i wyróżnienia

2025	Junior Scientists Participation Fellowships, Burgenstock Conference
2022 - 2024	Nagroda Dyrektora IChO PAN dla niezależnych naukowców do 40. roku życia za najlepsze wyniki w latach 2022-2024
2023	Finalista Nagród Naukowych Polityki, Edycja 2023

2023	Nagroda Fundacji im. Prof. M. Mąkoszy dla niezależnych młodych naukowców do 35. roku życia (12.2023)
2021-2024	Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców

6. Wskazanie osiągnięcia Naukowego

6.1 Tytuł osiągnięcia naukowego.

Nowe emitery organiczne na bazie pochodnych naftalenoimidowych o strukturze donor-akceptor(-donor).

6.2 Cykl publikacji powiązanych tematycznie składających się na osiągnięcie naukowe*

H1 Krzysztof Bartkowski, Paola Zimmermann Crocomo, Michał Andrzej Kochman, Dharmandra Kumar, Adam Kubas, Przemysław Data, **Marcin Lindner***

Tandem rigidification and π -extension as a key tool for the development of a narrow linewidth yellow hyperfluorescent OLED system

Chemical Science **2022**, 3, 10119-10128

IF: **7.6**

10.1039/D2SC03342A

*Cytowania: 25/ 27

H2 Krzysztof Bartkowski, Abhishek Kumar Gupta, Tomas Matulaitis, Maja Morawiak, Eli Zysman-Colman, **Marcin Lindner***

Using pyrrolizine-fused bipolar PAHs as a new strategy towards efficient red and NIR emissive dyes

Organic Chemistry Frontiers **2024**, 11, 755-760

IF: **4.6**

10.1039/D3QO01914D

Cytowania: 3 / 3

H3 Krzysztof Bartkowski, Emran Masoumifeshani, Martyna Kotowska, Urszula Klimczak, Bartłomiej Furman, Cina Foroutan-Nejad, **Marcin Lindner***

One-Pot Transition-Metal-Free Synthesis of π -Extended Bipolar Polyaromatic Hydrocarbons

Angewandte Chemie International Edition English **2025**, 13, e202423282

IF: **16.6**

10.1002/anie.202202232

Cytowania / niezależne: 0 / 0

H4 Kacper Piskorz, Katarzyna Starzak, Malgorzata Noworyta, Konrad Cyprych, Krzysztof Bartkowski, Zahra Badri, Sukhvinder Dhiman, Cina Foroutan-Nejad, Jaroslaw Mysliwiec, **Marcin Lindner***, Joanna Ortyl

Strain-Activated Photo-Dehalogenation Unlocks Low-Energy One and Two-Photon 3D Microfabrication

Advanced Functional Materials, **2025**, e16241

IF: **19** **10.1002/adfm.202516241**

Cytowania / niezależne: 0

H5 Magdalena Grzelak, Dharmendra Kumar, Michał Andrzej Kochman, Maja Morawiak, Gabriela Wiosna-Sałyga, Adam Kubas, Przemysław Data, **Marcin Lindner***

An unprecedented roll-off ratio in high-performing red TADF OLED emitters featuring 2,3-indole-annulated naphthalene imide and auxiliary donors

Chemical Science **2024**, 15, 8404-8413

IF: **7.6** **10.1039/D4SC01391C**

Cytowania / niezależne: 10 / 11

H6 Magdalena Grzelak, **Marcin Lindner***

„Nowe barwniki organiczne na bazie naftetalenomonoimidu sprzężonego z indolem o strukturze elektronowej donor-akceptor jako emitery światła żółtego i pomarańczowego”
Magdalena Grzelak, **Marcin Lindner** (P.445320, patent przyznany 09.2025)

H7 Prasannamani Govindharaj, Aleksandra J Wierzba, Karolina Kęska, Michał Andrzej Kochman, Gabriela Wiosna-Sałyga, Adam Kubas, Przemysław Data, **Marcin Lindner***

Regioisomerism vs Conformation: Impact of Molecular Design on the Emission Pathway in Organic Light-Emitting Device Emitters

ACS Applied Materials and Interfaces **2024**, 18, 23654–23667

IF: **8.2** **10.1021/acsami.3c19212**

Cytowania / niezależne: 7 / 7

H8 Dharmendra Kumar, Krzysztof Bartkowski, Bartosz Kamiński, Emran Masoumifeshani, Piotr Ślęczkowski, Adam Kubas, Przemysław Data, **Marcin Lindner***

Journal of Physical Chemistry C **2025**, 129, 4, 2176–2185

IF: **3.2**

10.1021/acs.jpcc.4c06867

Cytowania / niezależne: 1 / 1

**Owocem patentu będą 2 publikacje: jedna z zakresu emiterów TADF (5 związków) oraz druga, opisująca zjawisko przeniesienia ładunku w wyniku złamania symetrii (dla 3 związków). Jednakże uznałem, że nie ma potrzeby czekać na przyjęcie obu manuskryptów w czasopismach z listy filadelfijskiej (i wydłużyć okres na złożenie wniosku habilitacyjnego), dlatego ako dzieło wykorzystałem patent H6.*

6.3 Analiza Bibliometryczna

Liczba wszystkich publikacji	26
liczba prac w cyklu	8
liczba publikacji jako autor korespondencyjny	7
liczba publikacji jako pierwszy autor	0
sumaryczny Impact Factor (IF) dla 7 publikacji	93,3
liczba cytowań prac stanowiących cykl	46/49
liczba cytowań wszystkich prac (w tym tych nieuwzględnionych w cyklu)	361/461
-bez autocytowań	319
Indeks Hirsha	11/12

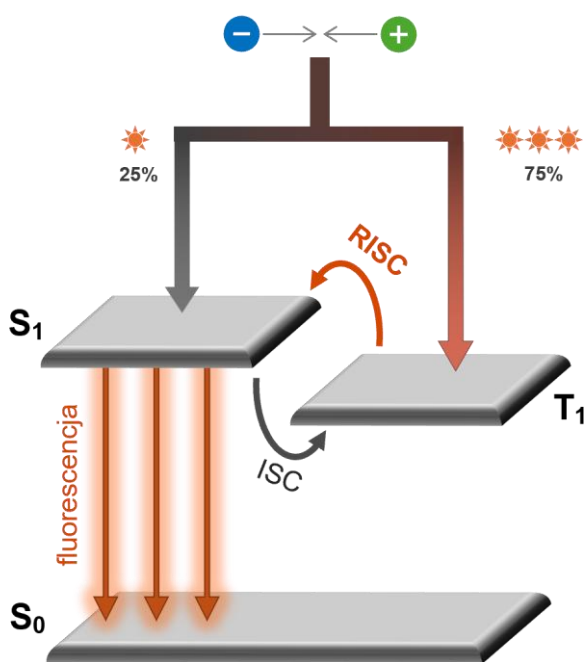
***Cytowania wg WoS/Google Scholar**

6.4 Omówienie celu naukowego prac oraz osiągniętych wyników.

6.4.1 Wprowadzenie: emitery TADF OLED typu donor-akceptor bazujące na szkielecie dikarboksyimidów i ich pochodnych.

Badania nad organicznymi diodami elektroluminescencyjnymi (OLED, *eng. Organic Light Emitting Diodes*)^{1,2} nabrały rozpędu dzięki szybkiemu rozwojowi elektroniki, takiej jak smartfony, oświetlenie i płaskie wyświetlacze. Emitery fluorescencyjne (pierwsza generacja)^{3,4} i fosforescencyjne (druga generacja),⁵ które są dostępne komercyjnie od 15 lat, borykają się z problemami takimi jak niewystarczająca czystość barw, niska wydajność i trwałość, wysokie koszty produkcji oraz niekorzystne efekty środowiskowe.¹ W związku z tym w ostatnich latach prowadzone są intensywne prace na nad emiterami OLED trzeciej generacji,^{3,6-8} pozbawionymi metali. Mogą one emitować światło w wyniku procesu aktywowanej termicznie opóźnionej fluorescencji (TADF

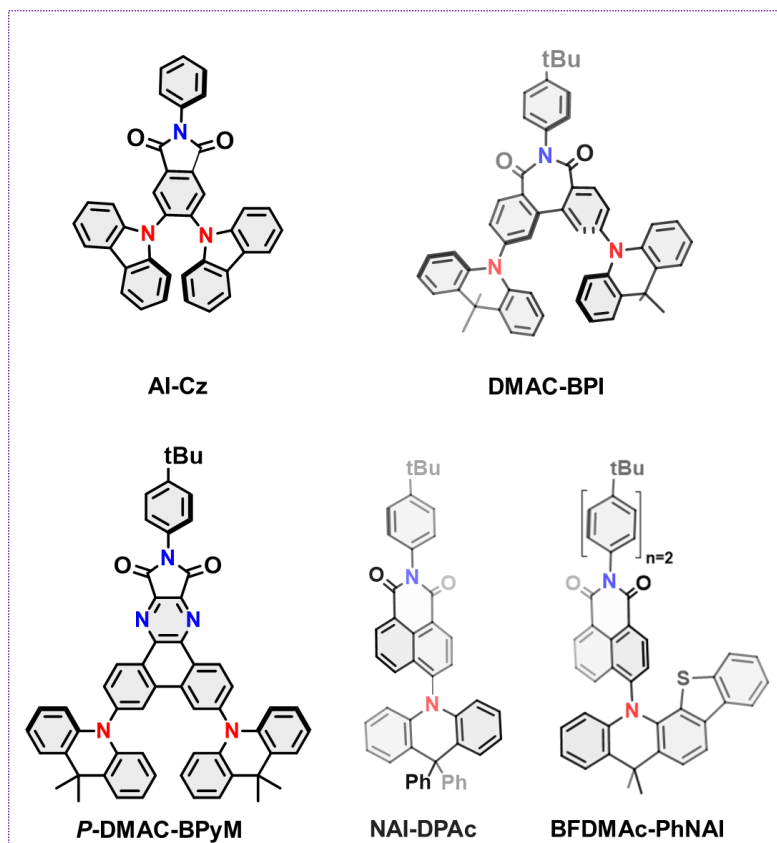
eng. Thermally Activated Delayed Fluorescence). Kluczowym elementem mechanizmu (rys. 1) działania emiterów trzeciej generacji jest odwrotne przejście międzystemowe (RISC *eng. Reverse Intersystem Crossing*),⁸ w którym transfer elektronów przebiega ze stanu trypletowego (T_1) do stanu singletowego (S_1). Emisja światła następuje w wyniku fluorescencji ze stanu S_1 . W większości związków emitujących najniższy stan singletowy ma wyższą energię niż najniższy



Rysunek 1 Ilustracja mechanizmu opóźnionej emisji.

stan trypletowy, co oznacza, że RISC jest procesem aktywowanym termicznie, a dla jego wydajnego przebiegu konieczna jest mała różnica energii pomiędzy tymi poziomami (ΔE_{ST}). Zminimalizowana wartość ΔE_{ST} prowadzi do emisji całej dostępnej populacji fotonów. Z molekularnego punktu widzenia przekłada się to na minimalne nakładanie się ich granicznych orbitali molekularnych (FMO) i jest praktycznie realizowane w przypadku emiterów małowymiarowych, których struktury zazwyczaj składają się ze sztywnych, π -elektronowych rdzeni połączonych lub zespolonych z jednostkami akceptorowymi (A).² Te z kolei są sprzężone

przez wiązania z silnie skręconymi jednostkami donorowymi (D), co znacząco wpływa na mechanizmu emisji przez przeniesienie ładunku (CT). W tym kontekście imidy aromatyczne okazały się doskonałymi platformami molekularnymi TADF ze względu na ich właściwości fotoelektryczne, dobrze zdefiniowane energie orbitali LUMO oraz podatność na modyfikacje syntetyczne,⁹ które umożliwiają dołączanie



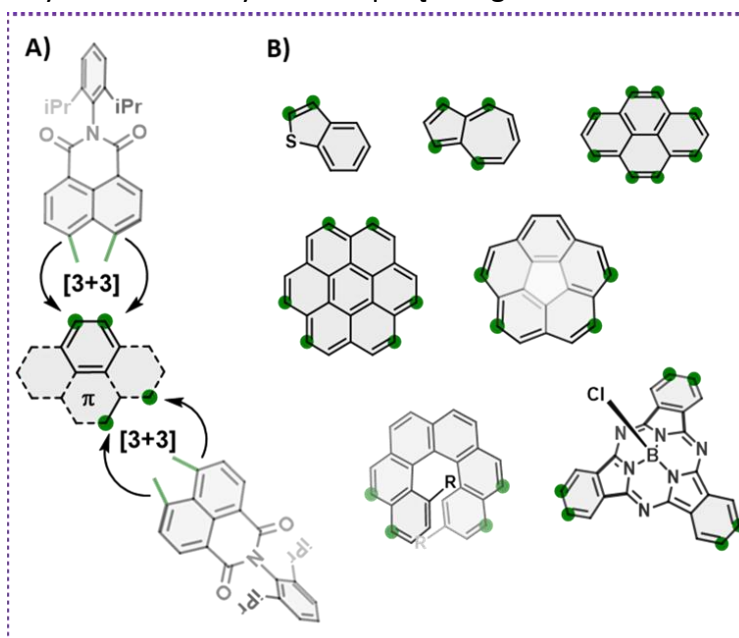
Rysunek 2 Przykłady emiterów TADF, opartych na układach dikarboksyimidów o strukturze elektronicznej D-A.

podstawników. Zgodnie z tymi założeniami Chen i współpracownicy donieśli o N-fenylftalimidzie podstawionym dwiema cząsteczkami karbazolu w pozycjach 4 i 5 (Al-Cz, patrz rys. 2),¹⁰ przyjmującym silnie skręconą formę z niską wartością ΔE_{ST} równą 0.06 eV. Tak zaprojektowany żółty emiter TADF wykazał maksymalną zewnętrzną efektywność kwantową (EQE_{max}) równą 23.2%. Następnie wykorzystując platformę opartą na bifenyli (rys. 2), Bin i You zastosowali skręcone, siedmiocłonowe imidowe jednostki akceptorowe, do których przyłączono dwie cząsteczki dimetyloakrydyny (DMAc-BPI).¹¹ Takie rozwiązanie ograniczyło nadmierną rotację wewnątrzcząsteczkową, czyniąc ten układ efektywnym, zielonym emiterem TADF OLED z EQE_{max} wynoszącym 24.7%. Przy zastosowaniu podobnego układu jednostek DMAc, mającego na celu ograniczenie zbyt silnego oddziaływania $\pi-\pi$ i przyjęcie bardziej planarnej i sztywnej konformacji, Bin i współpracownicy zaproponowali emiter z rdzeniem fenantrenowym, zawierający sprzężony z pirazyną i maleimidem fragment akceptorowy (P-DMAC-BPyM, rys. 2), który został zidentyfikowany jako pomarańczowy emiter z EQE_{max} na poziomie 26%.¹² Wu i Yang zwrócili uwagę na potencjalną, wysoką użyteczność mononaftalenodikarboksimidu (NMI) zawierającego w pozycji 4 analog spirobifenylowy dihydroakrydyny (NAI-DPAc, rys. 2).¹³ Tak silnie zgięta i sterycznie zatłoczona struktura donora

indukowała szybki proces RISC i tym samym wydajną emisję TADF w zakresie światła pomarańczowego (EQE_{max} 29.2%). Rdzeń ten został ponownie wykorzystany przez tę samą grupę badawczą, lecz tym razem przyłączono donor o zwiększonych rozmiarach, zespólny z fragmentem benzo[d]tiofenu (BFDMAc-PhNAI).¹⁴ Co zaskakujące, związek ten wykazał słabszą emisję TADF niż NAI-DPAc. Warty podkreślenia jest fakt, iż właściwości elektroluminescencyjne omawianych emiterów zależą silnie od stosowanych cząsteczek matrycy w warstwie emisyjnej urządzenia. Stąd istotnym problemem wydaje się być poznanie natury oddziaływania emiter – cząsteczka matrycy w diodzie OLED.¹⁵

6.4.2. Annulacja ubogich w elektrony policyklicznych dikarboksyimidów aromatycznych

Policykliczne dikarboksyimidy aromatyczne (PADI eng. *Polycyclic aromatic dicarboxyimides*)¹⁶ stanowią klasę cząsteczek organicznych zbudowanych z π -sprzężonego rdzenia oraz co najmniej jednej grupy dikarboksimidowej. Zasadniczo grupa imidowa (najczęściej NMI) jest przyłączona do policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH eng. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbones*)^{17,18} zarówno w postaci pięcio-, jak i sześciocłonowych pierścieni, tworząc dwa nowe wiązania C-C i prowadząc do powiększenia szkieletu π -elektronowego



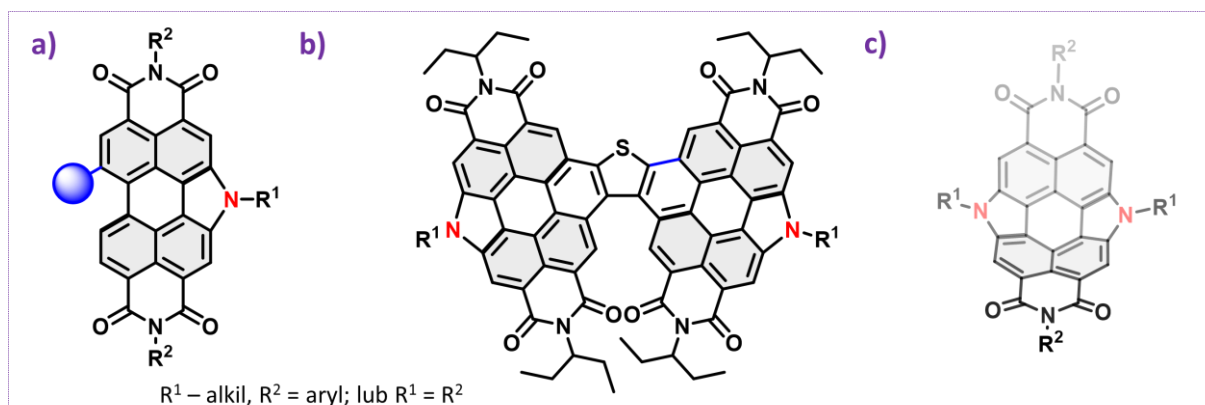
Rysunek 3 Koncepcja annulacji [3+3] akceptora NMI wraz przykładami związków poliaromatycznych.

ubogiego w elektrony.¹⁶ W tym celu stosuje się annulację, czyli operację chemiczną polegającą na utworzeniu dwóch lub więcej wiązań z uformowaniem nowego pierścienia. Na rysunku 3A przedstawiono dwa możliwe sposoby wprowadzania ugrupowań imidowych z wykorzystaniem takiego podejścia syntetycznego. W ostatnich latach grupa prof. F. Würthnera wykazała, że taki proces może przebiegać kaskadowo, obejmując jedną lub więcej annulacji typu [3+3] jak pokazano na rysunku 3.^{19–21} Początkowo zastosowano łatwo dostępny dibromonaftalenodikarboksimid (4,5-diBr-NMI) oraz estry pinakolowe aromatycznych

kwasów boronowych. Do tego procesu wykorzystano kompleks palladu(0) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ oraz ligand fosfinowy typu Sphos, jako układu katalizator/ligand, Cs_2CO_3 jako zasady oraz mieszaniny toluenu i wody jako rozpuszczalnika, w temperaturze 90 °C. Tak dobrany układ reakcyjny umożliwił przeprowadzenie sprzęgania krzyżowego Suzukiego–Miyaura oraz bezpośredniego arylowania typu Hecka. W przypadku syntezy struktur PADI posiadających od 2-4 jednostek NMI, koniecznym była zmiana źródła Pd i liganda fosfinowego (odpowiednio $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$, oraz $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ lub $\text{PCy}_3\cdot\text{HBF}_4$) oraz prowadzenie reakcji w środowisku dichlorobenzenu lub 1-chloronaftalenu by uzyskać wyższą temperaturę procesu (160°C). W konsekwencji ta sama grupa uzyskała nowe układy typu PADI przymocowane do związków poliaromatycznych takich pyren, koranulen, azulen, helic[6]en, heksabenzokoronen, czy subftalocyjanina (rys. 3B).^{22–28} Te, ze względu na bardzo dużą powierzchnię π -elektronową były badane jako prekursor architektury supramolekularnych, chętnie wiążąc inne cząsteczki aromatyczne tworząc struktury typu sandwiczowego lubi wielowarstwowe (typu multideker).

6.4.3. N-hetero annulacja policyklicznych bis(dikarboksyimidów) aromatycznych typu donor-akceptor

Policykliczne węglowodory aromatyczne (PAH), zawierające fragmenty N-pirolowe w pozycji centralnej lub peryferyjnej π -rozszerzonych struktur są zwyczajowo uzyskiwane na drodze N-heteroannulacji do szkieletu perylenodiimidu (PDI). Syntezę związków zademonstrowanych na rysunku 4 przeprowadzono poprzez regiospecyficzne nitrowanie PDI, a następnie elektrofilową cyklizację typu Cadogana oraz reakcje alkilowania lub arylowania.^{29–31} Otrzymane w ten sposób pochodne mostkowane benzenem lub tiofenem, które finalnie tworzą w pełni sprzężone PAH o wysokiej gęstości elektronów π .



Rysunek 4 Przykłady N-heteroannulowanych pochodnych PDI.

Wspomniane ugrupowania wykazywały płaską strukturę, sprzyjającą ściśłemu upakowaniu cząsteczek w fazie krystalicznej. Stosowano również podwójną *N*-heteroannulację, otrzymując związki w kształcie misy, jak pokazano na rysunku 4c³². Zarówno wysoka planaryzacja jak i symetria C₂ związków zakrzywionych okazały się być niekorzystne z punktu widzenia właściwości emisyjnych tych układów.

6.4.4. Hipoteza badawcza

W kontekście przedstawianych rozważań, interesującymi kierunkami badań nad strukturami NMI i ich pochodnymi o obiecujących właściwościach optoelektronicznych, wydają się być:

- a) projektowanie i synteza pochodnych NMI o strukturach elektronowych D-A oraz analogicznych D-A-D, które pozwolą zrozumieć naturę oddziaływania emiterów w zależności od liczby i umiejscowienia cząsteczek bogatych w elektrony, z cząsteczką matrycy w warstwie emisyjnie urządzeń OLED;
- b) projektowanie i synteza pochodnych analogów NMI, takich jak naftalenobenzoimidazol (NBI) i acenaftochinoksalina (ACQ), wyposażonych w dwie dodatkowe jednostki elektrono-donorowe prowadzące do uzyskania regioizomerycznych pochodnych D-A-D. Zmienna w postaci wzajemnego umiejscowienia jednostek donorowych w regioizomerach pozwoli na dokładną kontrolę, a zatem zrozumienie mechanizmów emisji mogących zachodzić w układzie emiter/matryca;
- c) rozszerzenie rdzenia π -elektronowego NMI sprzężonego z jednostką donorową nie tylko poprzez wiązanie C-N, ale poprzez skoniugowanie układu w wyniku utworzenia dwóch bezpośrednio sąsiadujących wiązań C-N oraz C-C;
- d) desymetryzacja rdzenia NMI przez annulację jednostek bogatych w elektrony i wyposażenie ich w dodatkowy fragment donora celem kontroli energii pasma wiążącego, a więc pasma emisji.

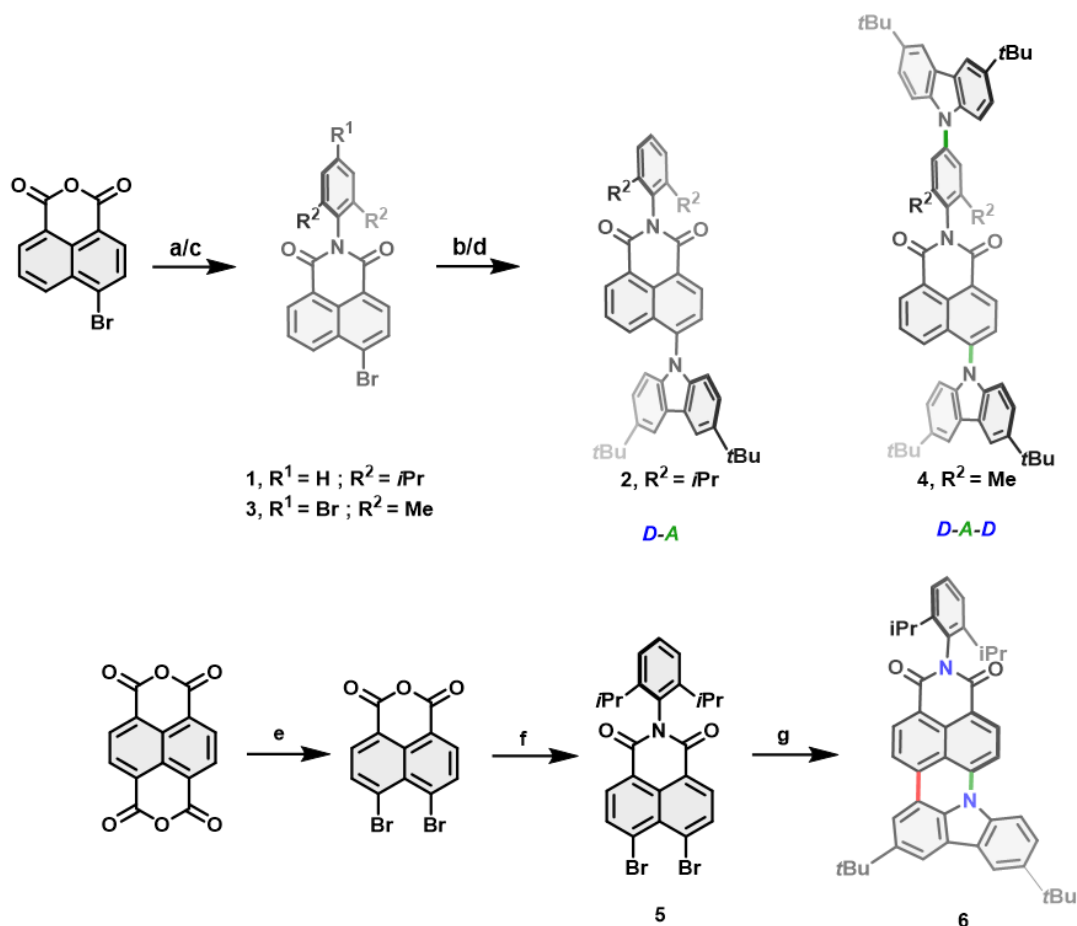
Niniejsze opracowanie stanowi przewodnik po opublikowanych przeze mnie artykułach poświęconych wykorzystaniu różnych metod rozbudowy cząsteczek rdzenia NMI, jako dróg prowadzących do układów o kontrolowanych właściwościach optoelektronicznych, zebranych w cykl zatytułowany: ***Nowe emitory organiczne na bazie pochodnych naftalenomonoimidowych o strukturze donor-akceptor(-donor).***

Annulacja typu [3+3] oraz [2+2] pomiędzy policyklicznymi dikarboksyimidami aromatycznymi oraz fragmentami bogatymi w elektrony.

6.4.5 Reakcje tandemowe katalizowane kompleksami palladu w kierunku otrzymania układów aromatycznych typu donor-akceptor (prace H1, H2).

W ostatnim czasie rozwój heteroatomowych odpowiedników policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH), zawierających zarówno elektronodonorowe, jak i elektronoakceptorowe segmenty zintegrowane ze strukturą poliaromatyczną, nabrał wyraźnego tempa.¹⁸ Tego typu modyfikacje strukturalne umożliwiają precyzyjne dostrajanie właściwości emisyjnych poprzez kontrolę rozmiaru i geometrii rdzenia π , a także poprzez odpowiednie rozmieszczenie heteroatomów, które wpływają na przeniesienie ładunku w stanie wzbudzonym. Dzięki temu materiały te stanowią obiecującą pulę nowych układów do zastosowań w urządzeniach OLED. Związki typu PADI również wpisują się w ten nurt badań, jednakże jak wykazano (*vide supra*), znane są metody syntetyczne pozwalające na ekspansję szkieletów π -elektronowych zawierających jednostkę NMI, brak natomiast doniesień co do syntezy tożsamyh układów o strukturze typu donor-akceptor.

W obliczu tego wyzwania, w **pracy H1** zaprezentowano wariant projektowania molekularnego, w którym elektronodonorowy układ jest w pełni sprzężony w wyniku annulacji z fragmentem elektronoakceptorowym. Mówiąc ścisłej, po raz pierwszy wykazano możliwość otrzymania policyklicznego węglowodoru aromatycznego (PAH) zbudowanego z podjednostek 1,8-NMI oraz 3,6-di-*tert*-butylokarbazolu (TbCz)³³ poprzez utworzenie sześcioczłonowego pierścienia w wyniku jednoetapowej, katalizowanej palladem transformacji kaskadowej. Jak pokazano na schemacie 1, proces ten obejmował następcze tworzenie wiązań C–N i C–C w reakcji sprzęgania Buchwalda–Hartwiga oraz bezpośredniego arylowania typu Hecka. Proces ten wykorzystuje podwójny układ kataliczny obejmujący dwa źródła palladu tj. Pd(dba)₂, oraz Pd(OAc)₂, a także dwa źródła fosfin tj. P(tBu)₃ i PCy₃. Reakcję prowadzono w środowisku bezwodnego toluenu oraz w obecności tBuONa jako zasady, co doprowadziło do uzyskania produktu **6** z wydajnością 40%. Równolegle uzyskano analogiczne związki zawierające TbCz. Obie pochodne **2** i **4** uzyskano w wyniku sprzęgania krzyżowego Buchwalda–Hartwiga z TbCz z wydajnościami odpowiednio 71% i 59%. Różnice strukturalne między związkami **2**, **4** i **6** pozwalają w łatwy sposób określić, jak zmiana stopnia sprzężenia oraz geometrii może determinować ich właściwości optyczne.

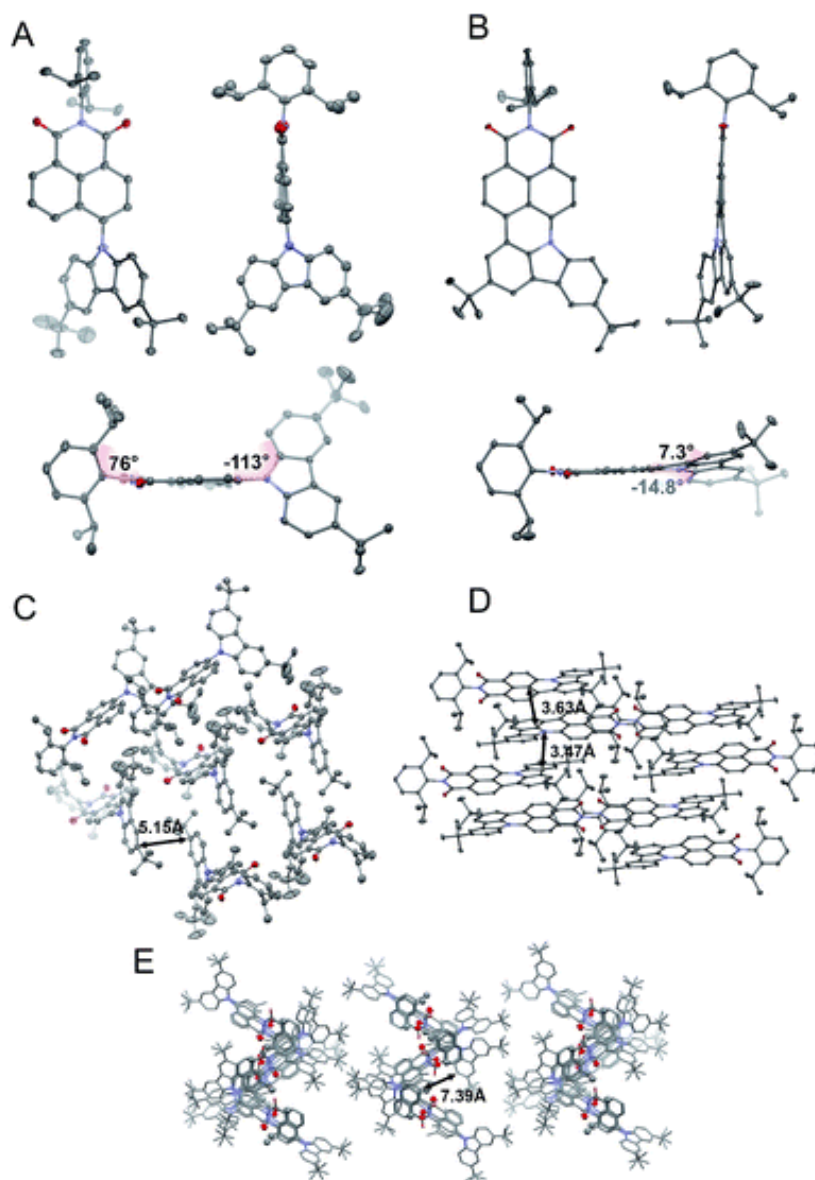


Warunki reakcji: a) 2,6-diizopropylamina, kwas propionowy, 90%; b) $tBuONa$, $P(tBu)_3HBF_4$, $Pd(OAc)_2$, 80%; c) 4-bromo-2,6-dimetyloanilina, $AcOH$, 57%; d) $tBuONa$, $Pd_2(dba)_3$, $XPhos$, 59%; e) Br_2 , KOH ; f) 2,6-diizopropylamina, kwas propionowy, 75%; g) $tBuONa$, $P(tBu)_3$, $P(Cy)_3$, $Pd(OAc)_2$, $Pd(dba)_2$, 40%;

Schemat 1 Synteza emiterów typu donor akceptor (**2**, **4**), oraz w pełni zaanulowanego układu **6**

W celu oceny korelacji pomiędzy uporządkowaniem cząsteczek w fazie stałej (dla związków **2**, **4** i **6**) a ich właściwościami optycznymi, uzyskano monokryształy odpowiedniej jakości do analizy rentgenograficznej, stosując powolne odparowywanie roztworów odpowiednio z dichlorometanu (DCM), tetrahydrofuranu (THF) oraz chloroformu. Związki **2** i **4**, a więc zawierające odpowiednio jedno i dwa wiązania C-N, krystalizowały w układach jednoskośnym $P2_1/c$ (**2**) oraz rombowym $Pbcn$ (**4**), przy czym w każdej komórce elementarnej znajdowały się cztery cząsteczki. Szczegółowa analiza ich struktur molekularnych, przedstawionych na rysunku 5, ujawniła wyraźnie skrzyżowaną konformację zarówno dla układów typu D- π -A, jak i triady A-D-A. Skrzyżowanie to objawia się wyraźnymi kątami torsyjnymi (-113° względem płaszczyzny wyznaczonej przez mostek naftalenowy) pomiędzy fragmentem TbCz a szkieletem naftalenowym (przykład dla związku **2** pokazano na rys. 5A). Tak znaczne odchylenie prowadzi do ograniczenia niepożądanych oddziaływań międzymolekularnych typu π - π , co znajduje

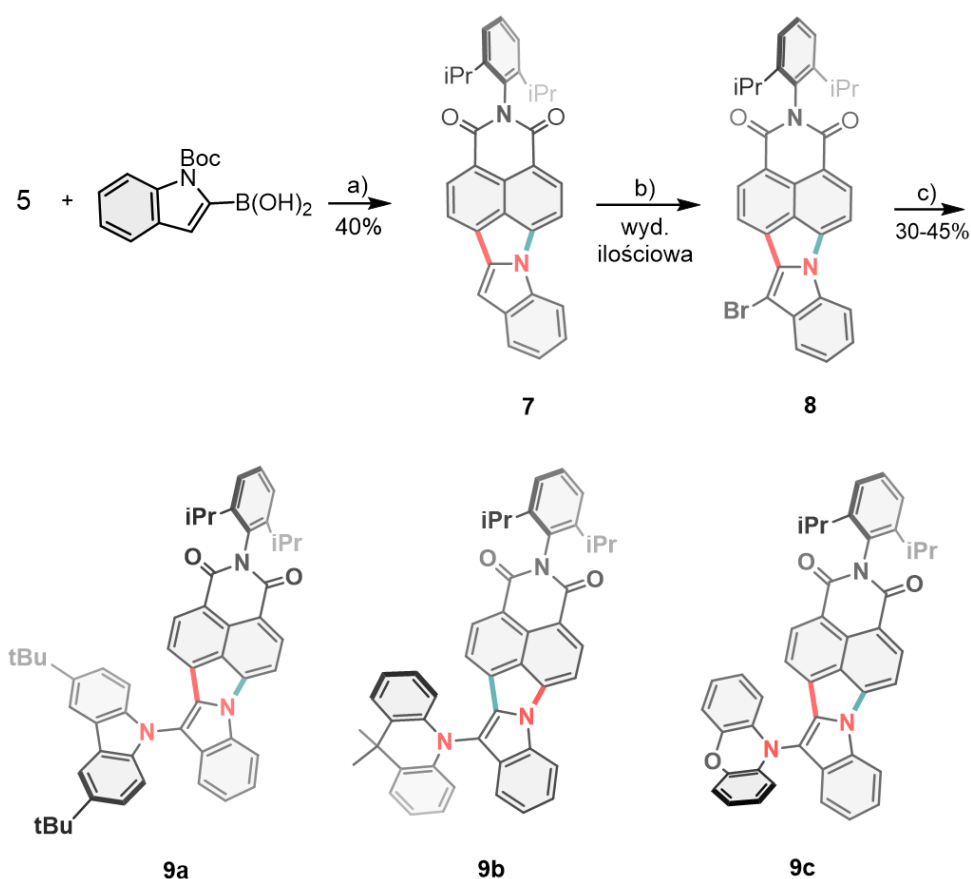
odzwierciedlenie w znacznych wartościach odległości między cząsteczkowych C–H... π : tj. 5,15 Å (dla związku **2**) oraz 7,39 Å (dla związku **4**), jak pokazano na rysunku 5C i 5E. Całkowicie sprzężony związek **6** krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$, przyjmując antyrównoległe ułożenie typu „głowa do ogona” dwóch cząsteczek w prymitywnej komórce elementarnej (rys. 5D).



Rysunek 5 Struktury krystalograficzne związków **2** (A) i **6** (B). Uporządkowanie przestrzenne związków **2** (C), **6** (D) i **4** (E). Elipsoidy termiczne przedstawiają poziom prawdopodobieństwa 50%. Atomy wodoru zostały pominięte dla zwiększenia czytelności.

Co ciekawe, związek ten wykazuje zupełnie odmienne zachowanie w fazie stałej. Mianowicie, skręcenie grupy TbCz zostało zahamowane (patrz rys. 5B) dzięki annulacji C–N/C–C. Celem tej

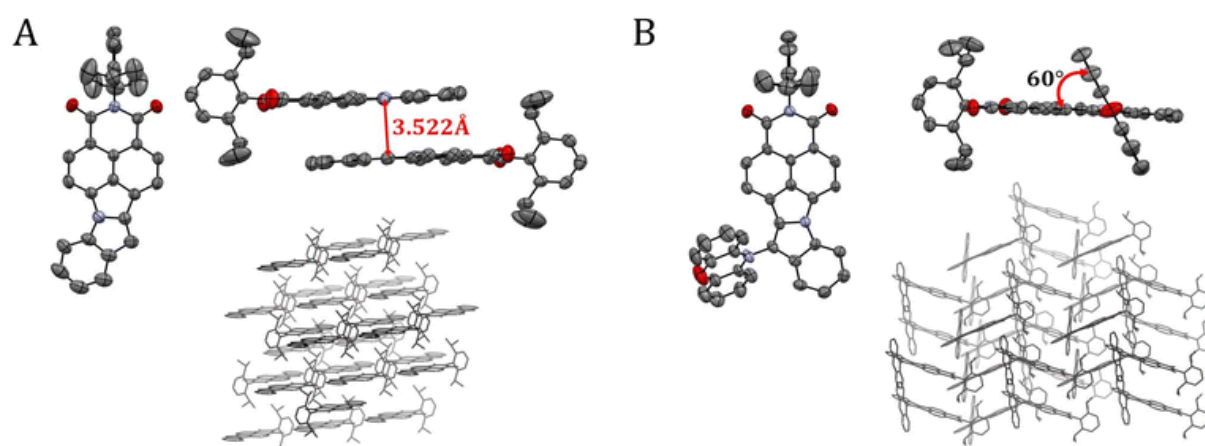
modyfikacji było usztywnienie całego szkieletu cząsteczki i jednocześnie wprowadzenie krzywizny, co widoczne jest w niewielkich kątach torsyjnych (-14.8° oraz 7.3° , rys. 5B) w wyniku odpychania się dwóch protonów zlokalizowanych w układzie typu helic[4]en. Zaawansowane badania fotofizyczne i charakterystyka urządzeń OLED, dowiodły, iż zestawienie w pełni sprzężonego, lecz niepłaskiego związku **6** z jego strukturalnym analogiem (rys. 5), a więc barwnikiem posiadającym nie w pełni sprzężoną strukturę (brak dodatkowego wiązania C-C) pozwoliło, po raz pierwszy, na opracowanie systematycznej strategii, która łączy zarówno transfer energii rezonansu Förstera (FRET), jak i przejścia elektronowego z trypletu do singletu (TTS) jako uzupełniających mechanizmów efektywnego transferu ekscytonów dla czwartej generacji emiterów hiperfluorescencyjnych (HF *eng. Hyperfluorescence*) OLED. Tak zaprojektowany układ okazał się być najefektywniejszym jak dotąd emiterem światła żółtego (PLQY 100%) HF OLED (EQE 27%) z wąskim pasmem emisji (40 nm), co jest szczególnie istotne z punktu widzenia przyszłych aplikacji.



Warunki reakcji: **a)** $\text{Pd}(\text{P}t\text{Bu}_3)_2$, NaOtBu , toluen, 120°C , 72h; **b)** NBS, DMF, 12h, RT; **c)** R^2NH , $\text{Pd}(\text{P}t\text{Bu}_3)_2$, NaOtBu , toluen, 120°C , 24h.

Schemat 2 Ścieżka syntezy w kierunku związków **9a-9c**

Wykorzystując opracowaną metodologię, w **pracy H2** wykazano możliwość jej rozszerzenia poprzez wbudowanie pirolizyny do szkieletu NMI (Schemat 2).³⁴ Taki rdzeń molekularny został skutecznie zsyntetyzowany poprzez wykorzystanie 4,5-diBr NMI (**5**) oraz handlowo dostępnego kwasu (N-Boc-indol-2-yl)boronowego. Zatem trzy następujące po sobie reakcje, a mianowicie sprzęgania krzyżowego Suzukiego, odbezpieczenie grupy *tert*-butylokarbaminowej (termiczna dekarboksylacja), oraz finalne aminowanie Buchwalda-Hartwiga doprowadziły do otrzymania w pełni sprzężonej struktury **7**. Jak pokazano dalej, bromowanie związku **7** doprowadziło do syntetycznie użytecznego prekursora **8** z ilościową wydajnością. Związek ten następnie wykorzystano w reakcjach aminowania Buchwalda–Hartwiga z szeregiem ugrupowań bogatych w elektrony takimi, jak TBCz, 9,9-dimetylo-9,10-dihydroakrydyną (DMAc) oraz fenoksazyną (PXZ). Otrzymano barwniki **9a-c** z umiarkowanymi wydajnościami w zakresie 30–45%. W celu dokładniejszego poznania struktury uzyskanych związków w fazie stałej, uzyskano monokryształy odpowiedniej jakości dla analizy rentgenograficznej dla związków **7** i **9c** poprzez powolne odparowywanie roztworów odpowiednio z DCM i chloroformu (rys. 6A i B). Okazało się, iż związek **7** krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej **P1**, z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej, które przyjmują antyrównoległą orientację względem siebie (rys. 6A).



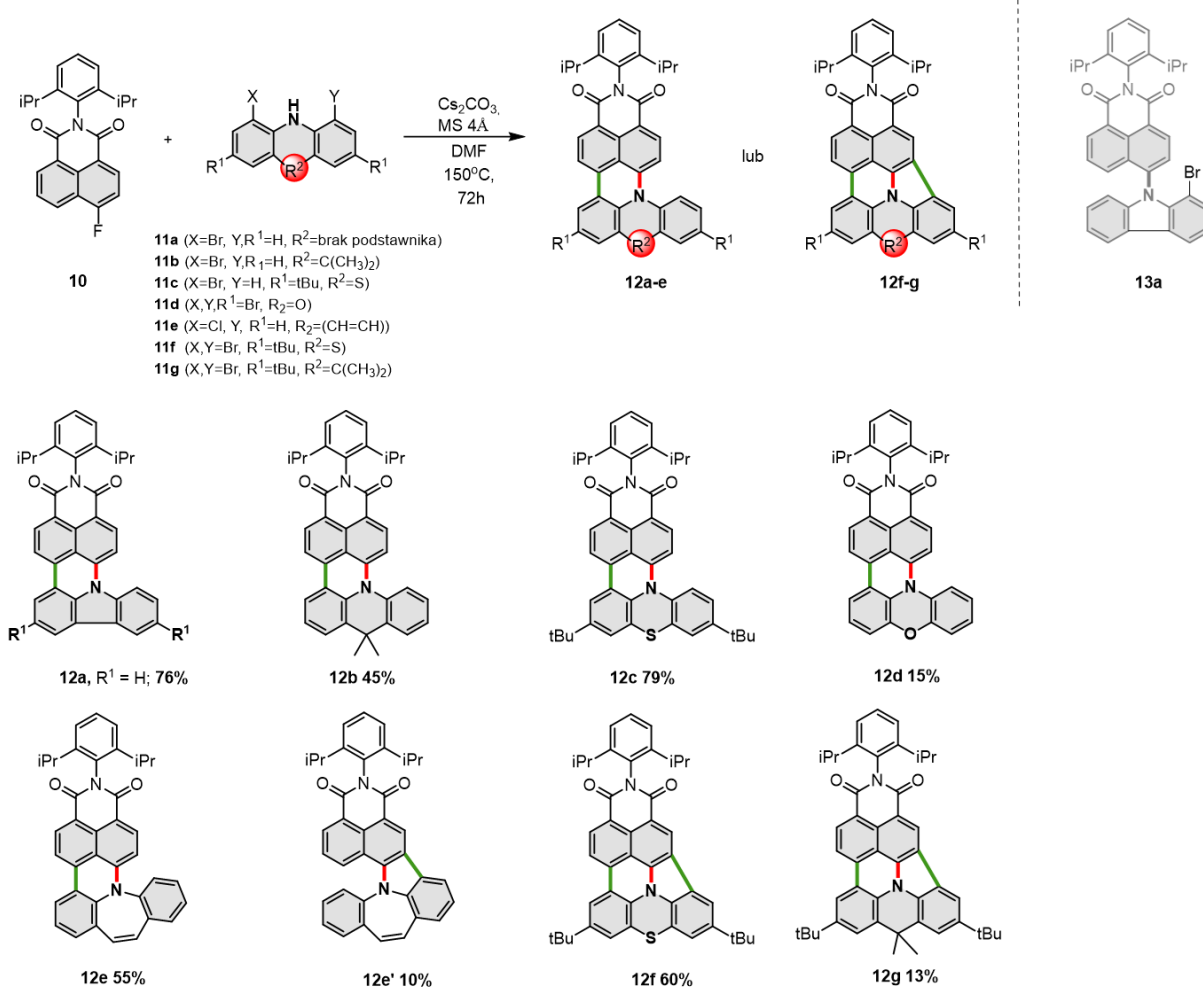
Rysunek 6 Struktury rentgenograficzne oraz ich upakowanie dla związków (A) **7** i (B) **9c**.

Obecność krótkich odległości międzymolekularnych (3.52 Å) w fazie krystalicznej dla niepodstawionego związku **7** wskazuje na silne oddziaływania typu π – π pomiędzy cząsteczkami ułożonymi w sposób głowa–ogon (rys. 6A) i prawdopodobieństwo wygaszania emisji. Z kolei związek **9c** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej **P2₁**, również z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Obecność skrzywionego donora PXZ

w układzie quasi-aksjalnym (kąt skręcenia: 60°, rys. 6B) wpływa na sposób oddziaływania cząsteczek w strukturze krystalicznej, zapobiegając tworzeniu silnych wiązań π – π . Ten rodzaj zaproponowanej modyfikacji strukturalnej skutkował efektywnym zmniejszeniem przerwy HOMO–LUMO wraz z jej regulacją poprzez zmianę oraz stabilizację sprzężenia π w rdzeniu pirolizyna–NMI. To pozwoliło na uzyskanie niskocząsteczkowych emiterów światła czerwonego (PLQY = 35%) oraz podczerwonego (PLQY = 7%) nie tylko w roztworze (~650/740 nm), ale także w stanie stałym (~640/700 nm). Badania te torują drogę nowym materiałom zdolnym do emisji światła z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR) w urządzeniach optoelektronicznych.

4.4.6 Reakcje tandemowe bez wykorzystania kompleksów palladu. W kierunku uzyskania układów aromatycznych o rozszerzonym układzie π -elektronowym typu donor akceptor z szeregiem donorów (praca H3)

Metody syntetyczne wykorzystujące katalizę kompleksami palladu pozwalają wyłącznie na annulację akceptora NMI z donorami elektronów takimi jak anilina, indol, karbazol oraz ich proste pochodne.^{33,35} Co za tym idzie, ograniczona zostaje możliwość dostrajania pasm wiążących czy energii stanów wzbudzonych. Właściwości, w **pracy H3** przedstawiono kaskadowe podejście syntetyczne do otrzymywania policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) typu donor-akceptor o rozszerzonym rdzeniu π -elektronowym. Annulacje [3+3] oraz [3+3+2], przebiegają wyłącznie w warunkach zasadowych z użyciem węglanu cezu. W celu opracowania jednoetapowej metody efektywnej syntezy dwu- i trzykrotnie połączonych fragmentów akceptorowego i donorowego (czego nie udaje się również uzyskać katalizą Pd), wykorzystano wysoką reaktywność 4-fluoro-NMI (**10**) wobec układów elektrono-donorowych, takich jak Cz, DMAc, TB-PTZ, PXZ oraz DBA, zawierających jeden lub dwa atomy halogenu w sąsiedztwie atomu azotu. Jak zilustrowano na schemacie 3 4-fluoro-NMI (**10**) oraz szereg donorowych ugrupowań (**11a–11g**), w obecności Cs₂CO₃ jako zasady, sit molekularnych 4Å jako dodatku oraz bezwodnego DMF jako rozpuszczalnika, ulegają prostemu i regiospecyficznemu domknięciu pierścienia w pozycji 4 układu NMI, prowadząc do powstania związków **12a–12g** z umiarkowanymi oraz dobrymi wydajnościami w czasie 16–72 godzin.



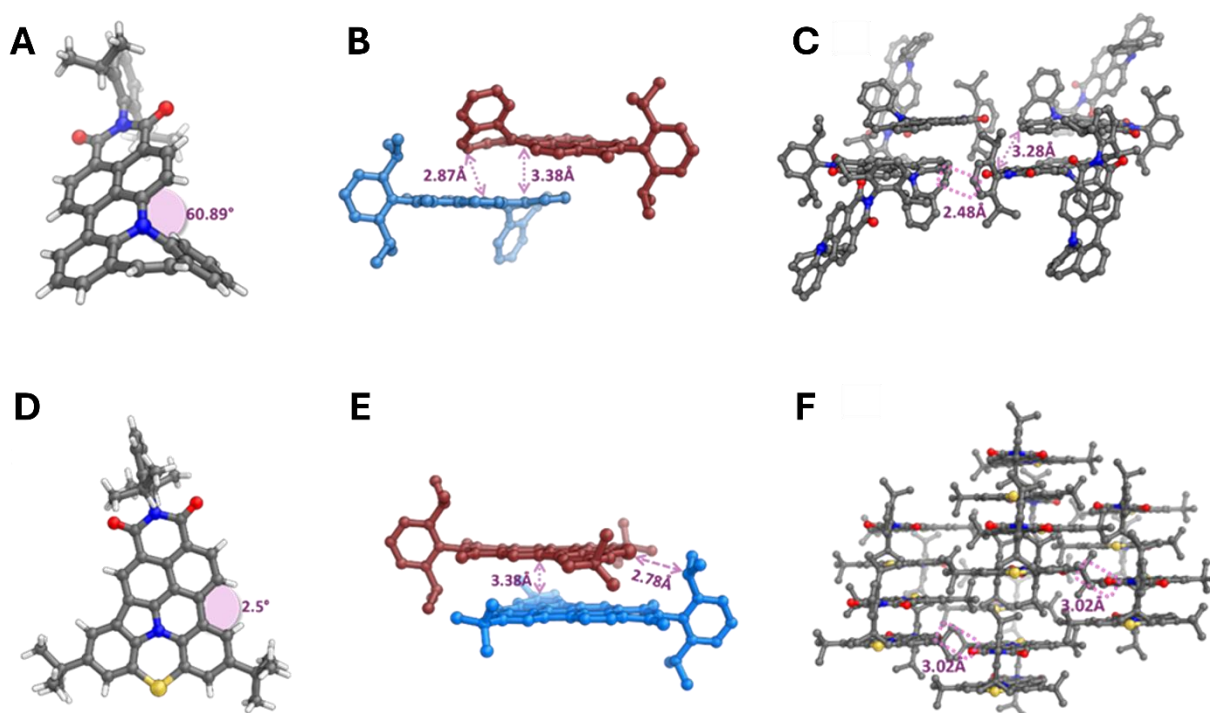
Schemat 3 Synteza biskarboksyimidów sprzężonych z szeregiem fragmentów donorowych (**12a-12g**) poprzez wiązanie C-C/C-N oraz C-C/C-N/C-C

Warunki reakcji opracowane w niniejszej pracy różnią się od wcześniejszych doniesień dotyczących tworzenia wiązań C–C. Jak pokazano w tabeli 1, zastosowano mieszaniny reakcyjne o wysokim stężeniu oraz trzy ekwiwalenty zasady o średniej lub niskiej mocy. Postawiono zatem hipotezę, że transformacja kaskadowa zachodzi wyłącznie szlakiem jonowym. W celu jej weryfikacji przeprowadzono reakcje testowe z 1-bromokarbazolem.

Tabela 1 Optymalizacja warunków reakcji z użyciem modelowego układu **12a**

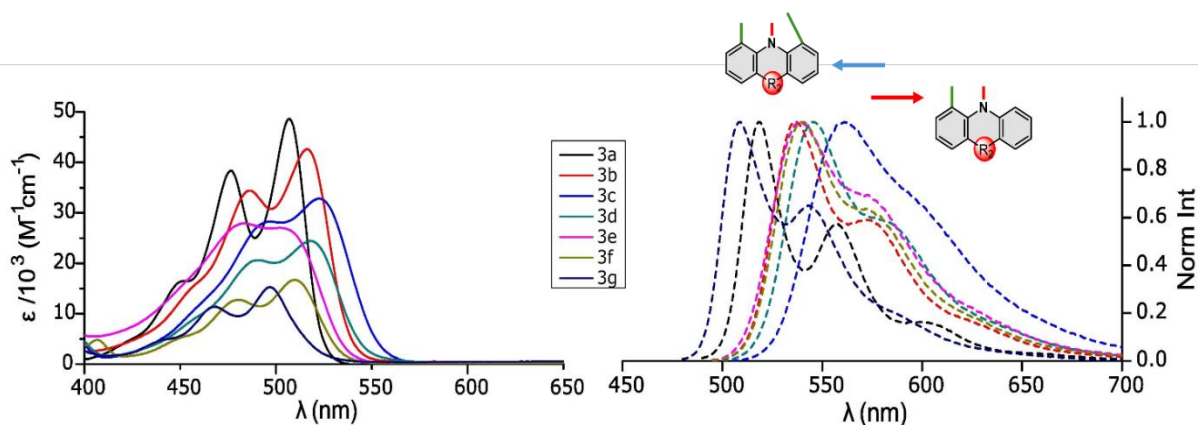
Lp.	NMI-X	Zasada	Dodatek	Rozp.	Temperatura [°C]	Produkt	Wydaj. [%]
1	F	Cs ₂ CO ₃	-	DMF	150	12a	52
2	Cl	Cs ₂ CO ₃	-	DMF	150	12a	10
3	F	TBAF (in THF)	-	DMF	150	12a	46
4	F	CsF	-	DMF	150	12a	47
5	F	Li ₂ CO ₃	-	DMF	150	13a	59
6	F	NaH	-	DMF	150	12a	38
7	F	Cs ₂ CO ₃	-	DMSO	150	12a	35
8	F	Cs ₂ CO ₃	TEMPO	DMF	150	12a	74
9	F	Cs ₂ CO ₃	-	DMF	50	13a	>99
10	F	Cs ₂ CO ₃	brak hv	DMF	150	12a	62
11	2-Br-Cz (13a)	Cs ₂ CO ₃	-	ksylen	150	brak konwersji	0
12	2-Br-Cz (13a)		lampa UV	DMF	rt	13a	<20%

Wymiana Cs₂CO₃ na Li₂CO₃ jako słabszą zasadę skutkowało powstaniem wyłącznie niecyklizowanego związku **13a**, podkreślając kluczową rolę siły zasady. Zmiana fluorowanego NMI na chlorowany znacznie obniżyła reaktywność (10% wydajności). Reakcja w niższej temperaturze również prowadziła tylko do **13a**, co sugeruje wysoką barierę energetyczną dla cyklizacji. Zastąpienie DMF przez DMSO zmniejszyło wydajność do 35%, co przeczy mechanizmowi rodnikowemu. Dodanie TEMPO zaskakująco zwiększyło wydajność, co może wynikać z wygaszania reakcji ubocznych lub eliminacji wody. Zastosowanie sita molekularnego 4Å potwierdziło, że usunięcie wody zwiększa wydajność (76%). Dalsze testy wykazały, że inne zasady (NaH, TBAF) również prowadzą do produktu 12a, choć z różną wydajnością. Brak wpływu światła oraz niewielka konwersja 13a po naświetlaniu UV (385 nm) przemawiają przeciwko mechanizmowi rodnikowemu. W ksylenie reakcja nie zachodziła, ale po dodaniu eteru koronowego 18-korona-6 obserwowano konwersję, co wspiera mechanizm jonowy. Przedstawione wyniki sugerują, że drugi etap cyklizacji przebiega prawdopodobnie poprzez oderwanie protonu z pierścienia naftalenowego i kolejną nukleofilową substitucję halogenu.



Rysunek 7 Struktury krystaliczne związków **12e** i **12f** oraz ich upakowanie w sieci krystalicznej.

Spodziewano się, iż stopień annulacji, a więc liczba i wielkość uzyskanych pierścieni pomiędzy grupą ubogą i bogatą w elektrony będzie wpływać na zróżnicowanie w geometrii uzyskanych związków od silnie wygiętej konformacji (1), typowej dla układów zawierających w swej strukturze niepłaski pierścień siedmioczłonowy DBA, po mniej zdeformowaną strukturę (2), charakterystyczną dla układów o rozszerzonym układzie π -elektronowym. Aby jednoznacznie potwierdzić te różnice strukturalne, otrzymano monokryształy związków **12e** i **12f** odpowiednie do analizy rentgenograficznej (rys. 7). Związek **12e** krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/n$) i zawiera dwa konformery o cechach helic[4]enu, wynikających z silnych naprężeń strukturalnych spowodowanych obecnością jednostki DBA (rys. 7A). Obserwuje się znaczny kąt dwuścienny (60.89°) między pierścieniem DBA a fragmentem naftalenowym NMI. W komórce elementarnej występuje osiem cząsteczek, rozmieszczonych w dwóch orientacjach przestrzennych – jedne tworzą dimery o orientacji „głowa do ogona”, inne są niemal prostopadłe względem centralnych par. Sieć 2D utrzymywana jest przez cztery istotne oddziaływania typu $C-H\cdots\pi$ o długościach od 2,48 do 3,38 Å (rys. 7B, C). Natomiast związek **12f** (z jednostką PTZ) krystalizuje w układzie trójskośnym (rys. 7D). Jego struktura jest niemal planarna, co potwierdza mały kąt torsyjny (2.5°). W stanie stałym obserwuje się oddziaływania $\pi-\pi$ (ok. 3.38 Å) oraz orientację głowa-ogon cząsteczek, stabilizowaną przez oddziaływania $S\cdots H$ między atomem siarki PTZ a protonem grupy

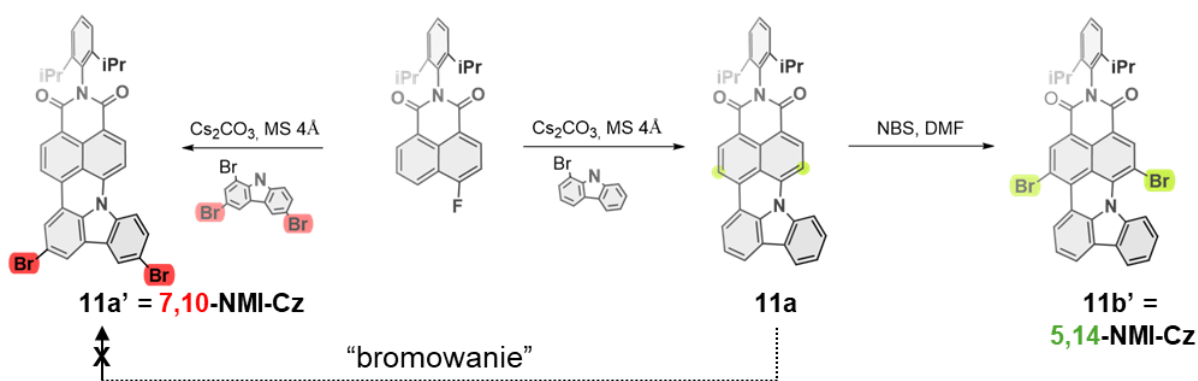


Rysunek 8 Widma absorpcji (linia ciągła) oraz emisji (linia przerywana) związków **12a–12g** (roztwór w chloroformie, stężenie ok. 4×10^{-6} M dla UV-vis, OD $\approx 0,05$ dla fluorescencji w 293 K). Niebieska strzałka wskazuje przesunięcie hypsochromowe emisji dla barwników z pojedynczą annulacją pierścienia, natomiast czerwona — przesunięcie bathochromowe dla barwników podwójną annulacją

izopropylamidowej. Dodatkowo, obecne są słabe boczne oddziaływania C–H $\cdots\pi$ (3,02 Å), które budują zwartą sieć krystaliczną 2D (rys. 7E, F). Mimo gęstego upakowania, oddziaływania międzycząsteczkowe nie powodują wygaszania fluorescencji w roztworze. Stąd w następnym kroku zbadano właściwości optyczne związków **12a–g** wykonując pomiar w toluenie przy użyciu spektroskopii UV/Vis i fluorescencyjnej (rys. 8). Widma absorpcyjne wykazują dobrze zdefiniowane pasma z widoczną strukturą wibronową i niewielkimi przesunięciami Stokesa (do ok. 1500 cm^{-1}), co świadczy o minimalnych zmianach geometrii między stanem podstawowym a wzbudzonym. Dla barwników **12a–e** obserwuje się intensywną emisję w zakresie zielonym i żółtym; jednak wydajność kwantowa fluorescencji nieznacznie maleje (od 99 do 55%) wraz z bathochromowym przesunięciem maksimum emisji (od 518 nm dla **12a** do 561 nm dla **12c**), co wynika z różnic w układach donor/akceptor. Natomiast związki **12f i 2g**, zawierające sztywniejsze i bardziej sprzężone struktury, wykazują maksima absorpcji przy 510 nm i 497 nm oraz emisję przy 534 nm i 508 nm. Ich przesunięcia hipsochromowe wynikają z większych przerw HOMO–LUMO. Pomimo większego sprzężenia π -elektronowego, emitują one światło przy krótszych długościach fali niż ich pojedynczo zaanulowane odpowiedniki. Wydajność kwantowa fluorescencji wynosi 44–47%. Ta nowatorska metodologia syntezy stanowi skalowalną i wydajną ścieżkę do otrzymywania materiałów półprzewodnikowych oraz ustanawia nowy paradygmat projektowania w pełni sprzężonych związków poliaromatycznych o strukturze donor-akceptor, a co za tym idzie, o unikalnych właściwościach optycznych.

4.4.7 Post-funkcjonalizacja układów aromatycznych o rozszerzonym układzie π -elektronowym typu donor-akceptor jako nowych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej (praca H4)

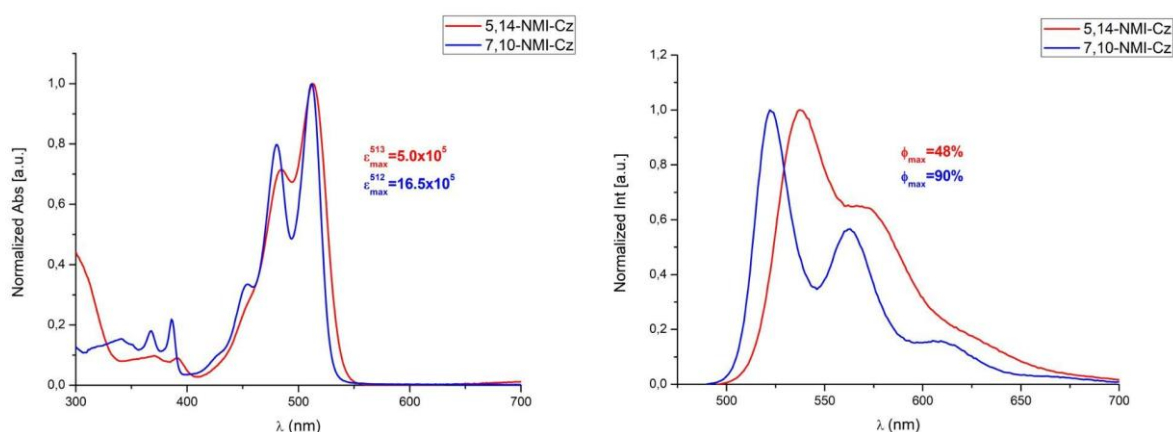
Mając na uwadze silne właściwości emisyjne uzyskanych pochodnych, w kolejnej **pracy H4** skupiłem się na funkcjonalizacji uzyskanego wcześniej rdzenia **11a**.³⁶ Jedną z najbardziej użytecznych dróg wydawało się być otrzymanie dibromowanej pochodnej **11a'**. W toku prowadzonych eksperymentów okazało się, że dyskutowany wcześniej proces kaskadowy pozwala na kontrolę chemoselektywności. Mianowicie, jak pokazałem na schemacie 4, wykorzystanie trisbromowanego karbazolu w reakcji trwającej 1,5h pod standardowymi (dla tego procesu) warunkami termicznymi (kontrola kinetyczna) pozwala na przereagowanie wyłącznie jednego atomu bromu w pozycji sąsiedniej do azotu i prowadzi co prawda do otrzymania pochodnej **11a'** lecz z umiarkowaną wydajnością 43% (dalsze ogrzewanie prowadzi do protodebromowanej pochodnej **11a**). Podjęto zatem próbę podniesienia wydajności poprzez przeprowadzenie bromowania pochodnej **11a** (z wykorzystaniem N-bromoimidu kwasu bursztynowego jako źródła bromu), jako że formalnie pozycje 3 i 6 karbazolu są zwyczajowo niezwykle reaktywne w tego typu przekształceniach. Jednakże trzeba jasno powiedzieć, że bromowanie układu **11a** nie prowadzi do produktu **11a'**. Niespodziewanie okazało się, że reakcja bromowania zaszła w pozycjach 5 i 14 prowadząc do otrzymania dibromowanego produktu **11b'** z niemal ilościową wydajnością (schemat 4). Przyczyną takiego stanu rzeczy może być fakt, iż to nie karbazol, lecz fragment naftalenowy staje się fragmentem o najbardziej aromatycznym charakterze.



Schemat 4 Ścieżka syntezy w kierunku otrzymania nowej klasy fotoinicjatorów **5,14-NMI-Cz** oraz **7,10-NMI-Cz**

Następnie przeprowadzono podstawowe pomiary optyczne w celu oceny właściwości fotofizycznych izomerów **7,10-** oraz **5,14-NMI-Cz** w roztworze toluenu (rys. 9). Oba związki

wykazują szerokie pasma absorpcyjne w zakresie 400–560 nm, charakteryzujące się wysokimi molowymi współczynnikami ekstynkcji w obszarze niebieskim i zielonym widma. Dla **5,14-NMI-Cz** oraz **7,10-NMI-Cz** odnotowano maksima absorpcji odpowiednio przy 513 nm i 512 nm, przy wartościach $\epsilon = 25\,423\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Analiza właściwości emisyjnych (rys. 9, część prawa) ujawniła dominujący rozpad promienisty w przypadku izomeru **7,10**, któremu towarzyszy wyjątkowo wysoka wydajność kwantowa (QY *eng. Quantum yield*) na poziomie 98%. Odmienne zachowanie obserwuje się dla izomeru **5,14-NMI-Cz**, który ulega w przeważającej mierze rozpadowi bezpromienistemu, czego konsekwencją jest obniżona wartość QY (48%). Uzyskane wyniki wskazują na potencjalną tendencję tego izomeru do rekombinacji rodników. Ta przesłanka w połączeniu z szeroką odpowiedzią spektralną czyni **5,14-NMI-Cz** obiecującym kandydatem do roli fotoinicjatora nowej klasy w procesach fotopolimeryzacji indukowanej promieniowaniem UV, światłem widzialnym, a nawet promieniowaniem słonecznym, obejmujących zarówno polimeryzację jedno-, jak i dwufotonową.

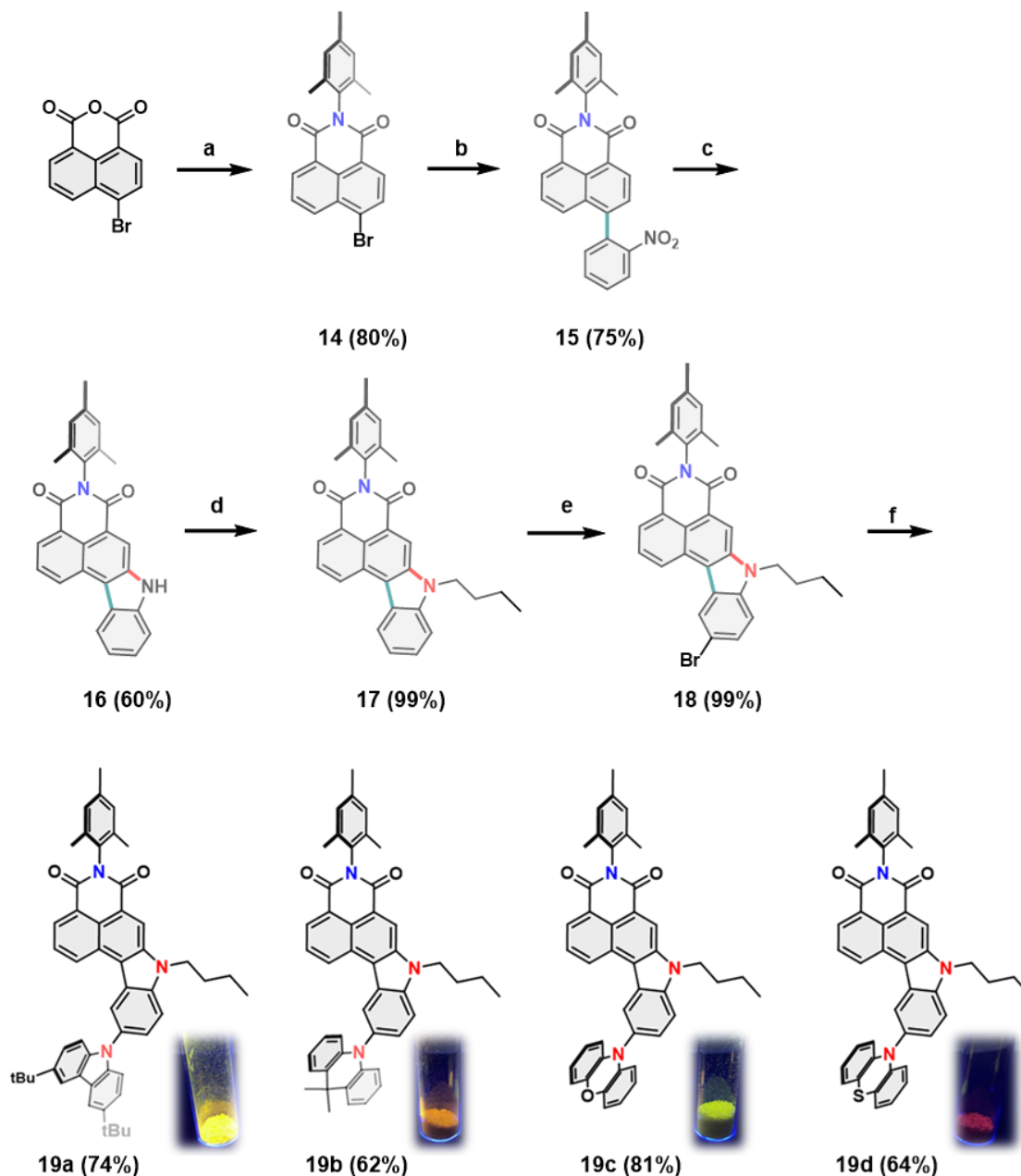


Rysunek 9 Znormalizowane widma UV-Vis (lewa część) oraz emisji (prawa część) dla **5,14-NMI-Cz** (czerwony) oraz **7,10-NMI-Cz** (niebieski). Dla każdego związku przedstawiono wartości ϵ oraz Φ . Pomiary wykonano w roztworze toluenu, w temperaturze 298 K.

Okazało się, że badany fotoinicjator wykazuje wysoką skuteczność zarówno jako jednokomponentowy inicjator typu I, jak i fotosensybilizator w układach typu II (dwu- i trójskładnikowych), umożliwiając efektywną fotopolimeryzację w zakresie spektralnym 405–565 nm. Zastosowania obejmują wysokorozdzielcze drukowanie 3D, mikroholografię oraz fluorescencyjne mikrozabezpieczenia aktywowane światłem widzialnym lub promieniowaniem NIR.

4.4.8 N-heteroannulowane emitery TADF OLED zawierający pomocniczą cząsteczkę donora (prace H5 i H6).

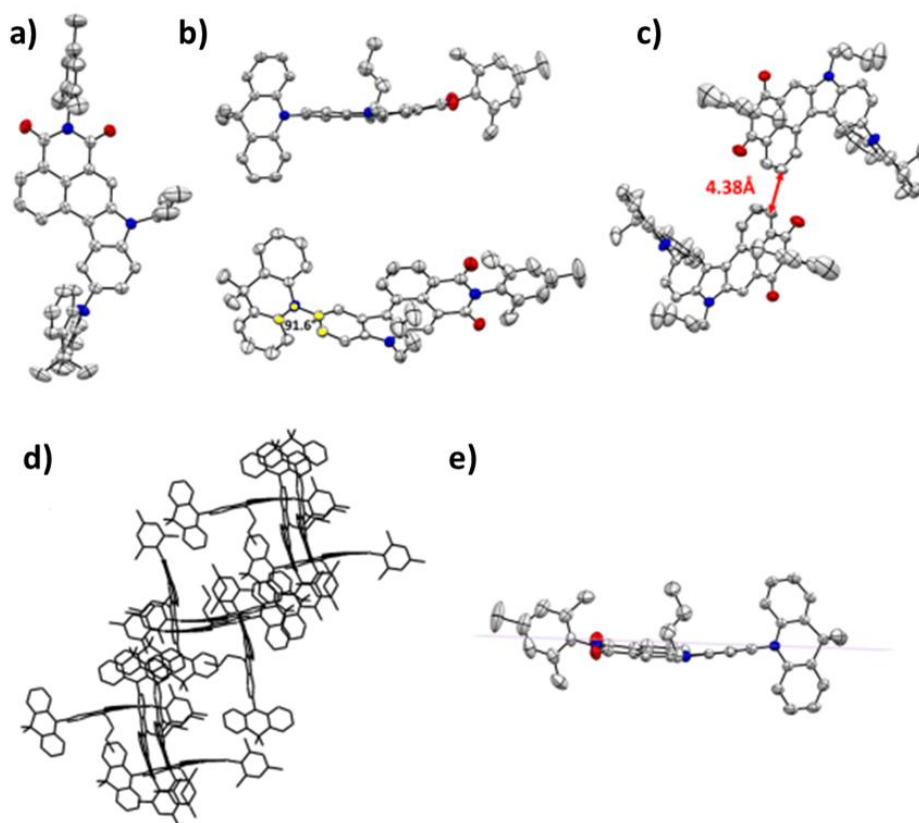
Dotychczasowe platformy typu donor-akceptor na bazie jednostek PDI zawierających jeden lub dwa wbudowane fragmenty pirolowe obarczone są słabymi właściwościami emisyjnymi (*vide supra*).



Warunki reakcji: a) 2,4,6-trimetyloanilina, AcOH, 140°C, b) kwas 2-nitrofenylboronowy, toluen, EtOH, K₂CO₃, 90°C, Ar, c) PPh₃, o-DCB, 180°C, Ar, d) 1-bromobutan, aceton, TBAB, KOH 40°C, e) NBS, DMF, 0°C, f) Pd(PtBu₃)₂, NaOtBu, ksylen, 150°C, Ar

Schemat 5 Synteza emitatorów **19a-19d** i ich emisja z ciała stałego po naświetleniu lampą UV. W związku z tym, w **pracy H5** zaprojektowano nową rodzinę barwników NMI pozbawionych symetrii C₂. Mianowicie „boczna” N-heteroannulacja rdzenia NMI (pozycje 3 i 4)³⁷ pozwala na

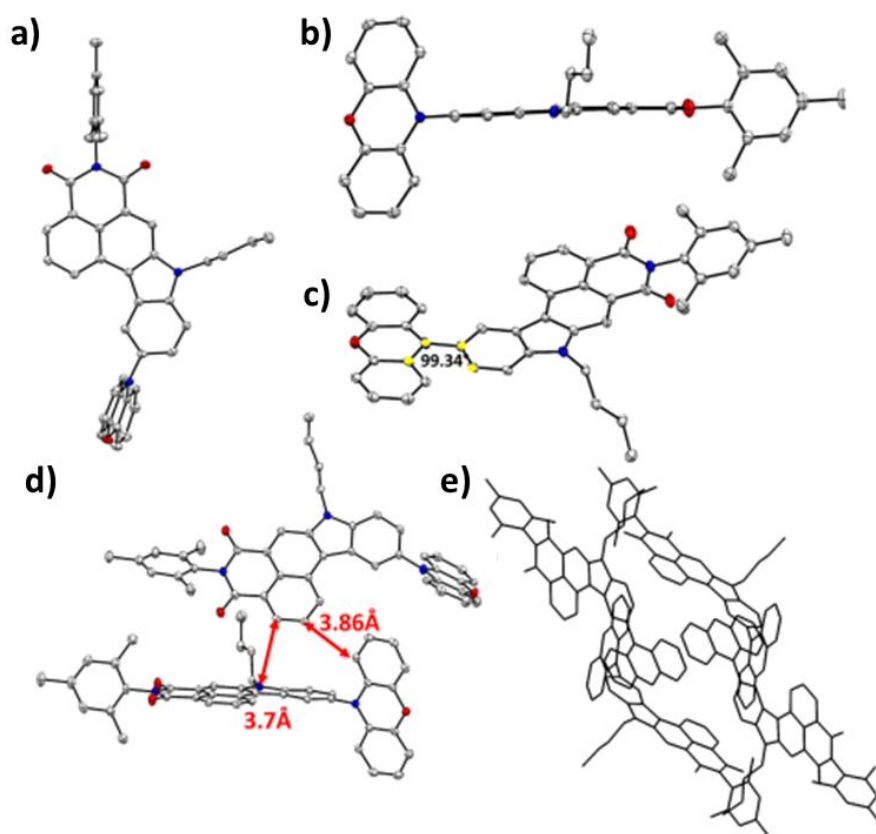
wprowadzenie jednostki indolowej, której post-funkcjonalizacja otwiera możliwość wprowadzenia dodatkowej, pomocniczej jednostki donorowej. Taka modyfikacja strukturalna sprzyja efektywnej separacji poziomów energetycznych HOMO i LUMO oraz uzyskanie silnej emisji CT co odróżnia je od wcześniej badanych symetrycznych struktur typu D–A. Dodatkowym atutem zastosowanego projektowania molekularnego jest niemal prostopadłe zorientowanie przestrzennie stłoczonych jednostek „pomocniczego” donora względem fragmentu naftalenowego, co powinno sprzyjać zwartemu i uporządkowanemu upakowaniu w kryształach, lecz w sposób ograniczający niepożądane oddziaływania π – π , które często prowadzą do bezpromienistego wygaszania emisji. W oparciu o powyższe założenia opracowano wydajną i ścieżkę syntezy związków **19a–d**, obejmującą sześć wydajnych i skalowalnych etapów (Schemat 5). Wyjściowy imid **14** otrzymano z komercyjnie dostępnej 2,4,6-trimetyloaniliny i bezwodnika 4-bromo-1,8-dikarboksynaftalenowego w warunkach kwasowych. Następnie otrzymany związek poddano sprzęganiu Suzukiego z kwasem 2-nitrofenyloborowym, uzyskując pośredni produkt **15** niemal ilościowo. Kolejnym etapem była, kluczowa dla całego procesu, cyklizacja typu Cadogana, prowadząca do powstania pierścienia indolowego (dając związek **16**, 60%), po której przeprowadzono alkilowanie wolnej grupy NH, otrzymując związek **19** z wysoką wydajnością (99%). Selektywne bromowanie pozycji 5 indolu (95%) umożliwiło uzyskanie prekursora do reakcji sprzęgania (**18**) Buchwalda–Hartwiga. Tę ostatnią przeprowadzono z wybranymi donorowymi ugrupowaniami elektronowymi, takimi jak TBCz, DMAc, PTZ, oraz PXZ, co doprowadziło do otrzymania finalnych emiterów o strukturze D–D–A (odpowiednio **19a–d**, patrz schemat 4). Następnie zbadano korelację pomiędzy charakterem elektronowym podstawników a ich wpływem na organizację cząsteczek w stanie stałym. Choć nie udało się uzyskać kryształów odpowiednich do analizy rentgenowskiej dla związków **19a** i **19d**, uzyskano je z powodzeniem dla związków **19b** i **19c**, poprzez powolne odparowywanie roztworów odpowiednio z octanu etylu i chloroformu (rysunki 10 i 11).



Rysunek 10 Struktura rentgenograficzna związku **19b**; widok z góry (**a**, **c**) oraz z boku (**b**), upakowanie w sieci krystalicznej (**d**), wygięcie struktury (**e**).

Związki **19b** (z podstawnikiem DMac) i **19c** (z PXZ) krystalizują w jednoskośnym układzie krystalicznym (grupa $P2_1/c$), jednak różnią się upakowaniem cząsteczek. Dla barwnika **19b** zidentyfikowano cztery cząsteczki w komórce elementarnej w konfiguracji antyrównoległej tworzące regularną, trójwymiarową sieć krystaliczną (rys. 10d), utrzymywaną przez słabe oddziaływania $C-H\cdots\pi$ (4.38 Å). Podstawnik taki jak DMac stabilizuje mniej skręconą, niemal prostopadłą orientację (kąt dwuścienny 91.60°, rys. 10c), co skutkuje zaskakującą, wklęsłą geometrią cząsteczki, o głębokości wklęsnięcia sięgającej nawet do 1 Å (rys 10e). W przypadku **19c**, zaobserwowano niemal prostopadle zorientowanie cząsteczki PXZ względem płaszczyzny sprzężonego układu NMI i indolu. Kąt dwuścienny między fragmentami indolu i PXZ wynosi 99.34° (rys. 11c), wskazując na znacznie większy stopień skręcenia donora niż w przypadku **19b**. Dalsza analiza strukturalna (rys. 11d) wykazała obecność dwóch typów bocznych oddziaływań $C-H\cdots\pi$ między pierścieniem NMI a jednostką PXZ (3,86 Å), a także pierścieniem indolowym (3,7 Å). Jak pokazano na rys. 11e, w komórce elementarnej również obecne są cztery cząsteczki w komórce elementarnej, ale w orientacji „głowa do głowy”. Obecność tego

typu oddziaływań w fazie stałej skutecznie redukuje niekorzystne oddziaływania π - π , minimalizując procesy wygaszania stężeniowego, a tym samym zapobiegając obniżeniu kwantowej wydajności emisji.

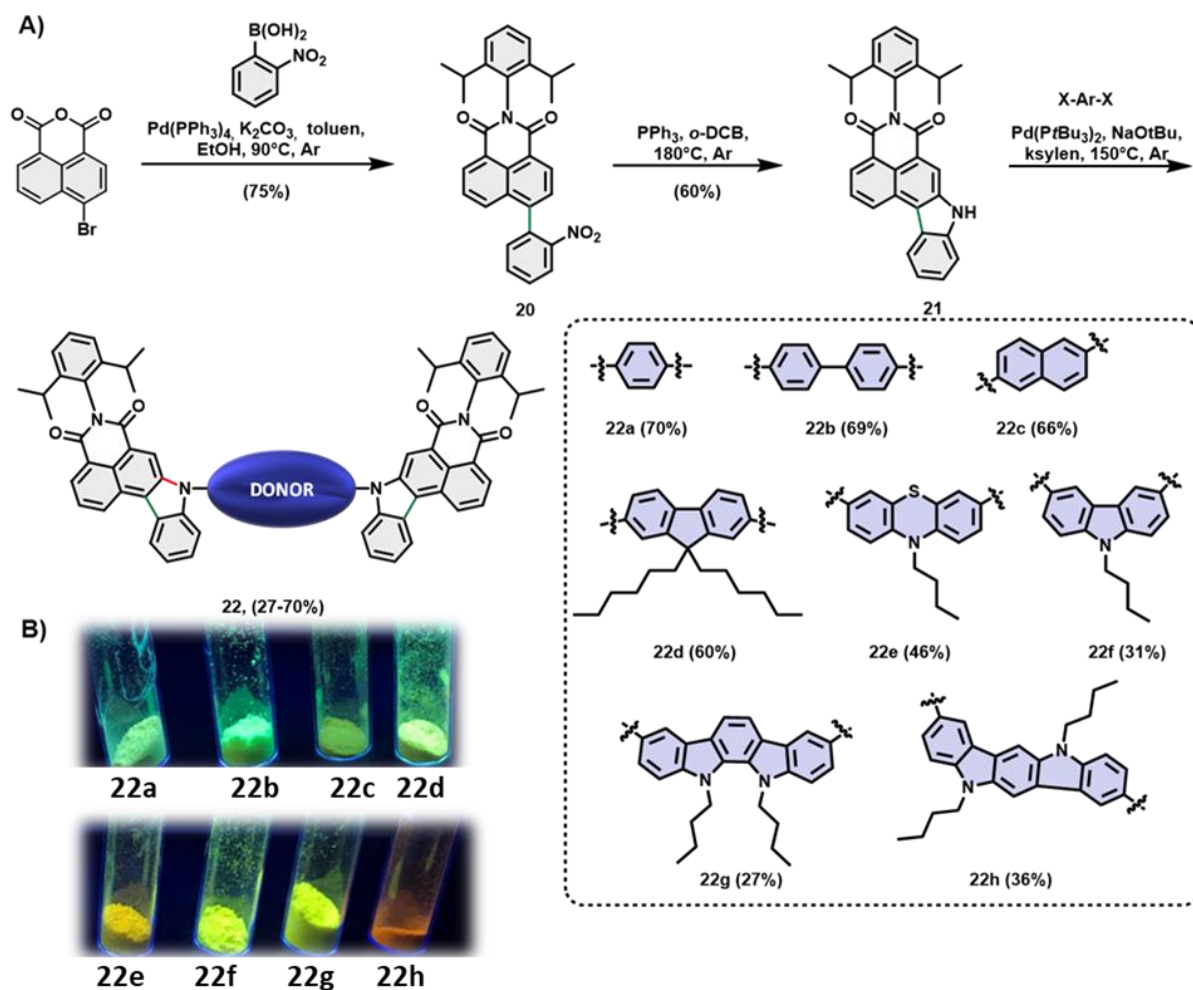


Rysunek 11 Struktura rentgenograficzna związku **19c**; widok z góry (**a**) oraz z boku (**b, c, d**), upakowanie w sieci krystalicznej (**e**)

Zgodnie z tym założeniem, dla pochodnych **19a-19d** obserwowano niską różnicą energii pomiędzy stanami wzbudzonymi ($\Delta E_{ST} = 0.05$ – 0.015 eV). Rezultatem powyższej obserwacji było uzyskanie wydajnej emisji TADF (PLQY w zakresie od 83% do 95%). Co istotne, cały zestaw barwników (**19a-19d**) został wykorzystany do produkcji demonstratorów urządzeń OLED TADF, wykazując elektroluminescencję z zakresu światła czerwonego ($\lambda_{EL} = 613$ nm). Okazało się, że barwnik zawierający fenotiazynę (**19d**) emitował światło czerwone z bardzo dobrą efektywnością (EQE na poziomie 23,6%), przy jednoczesnym utrzymaniu luminancji na $10\,000$ cd m^{-2} przy EQE wynoszącym 21,6% („roll-off” <2%). Tak więc otrzymany emiter plasuje się wśród najbardziej trwałych urządzeń OLED emitujących światło o niskiej energii ($L_{\text{max}} = 38\,319$ cd m^{-2}). Otrzymane związki mogą stać się rozwiązaniem jednego z

najważniejszych wyzwań w dziedzinie urządzeń TADF OLED z punktu widzenia ich rzeczywistego zastosowania.

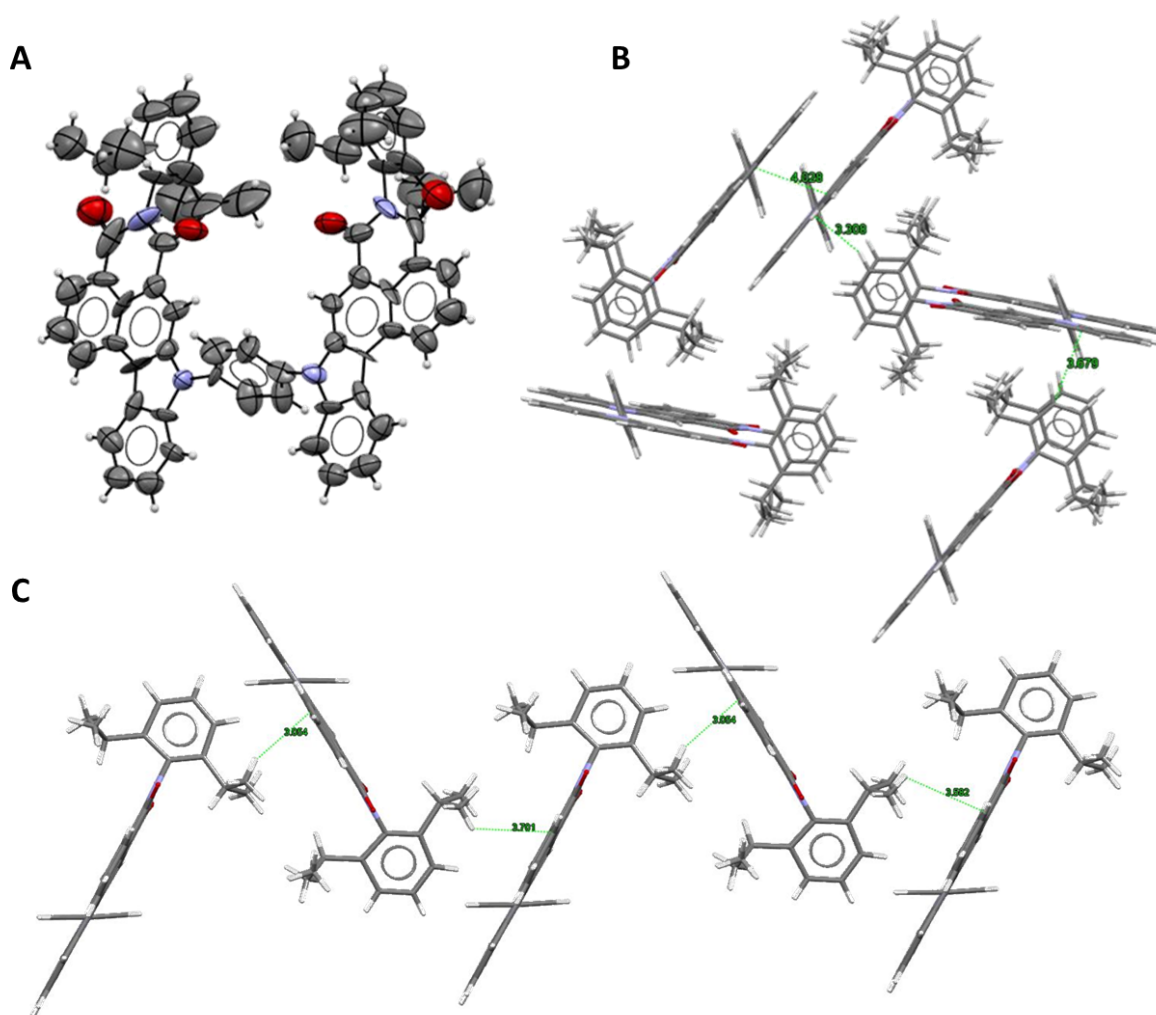
W toku dalszych działań nad opracowaniem wydajnej metodologii uzyskiwania tego rodzaju emiterów zaprojektowałem i otrzymałem struktury, w której grupy akceptora ułożone są równolegle względem siebie lub antyrównolegle, w zależności od rozmiarów łącznika π -elektronowego mieszczącego się między nimi.



Schemat 6 A) Synteza układów typu połączonych „mostkiem” π -elektronowym **22a-h**; **B)** emisja z ciała stałego widoczna gołym okiem

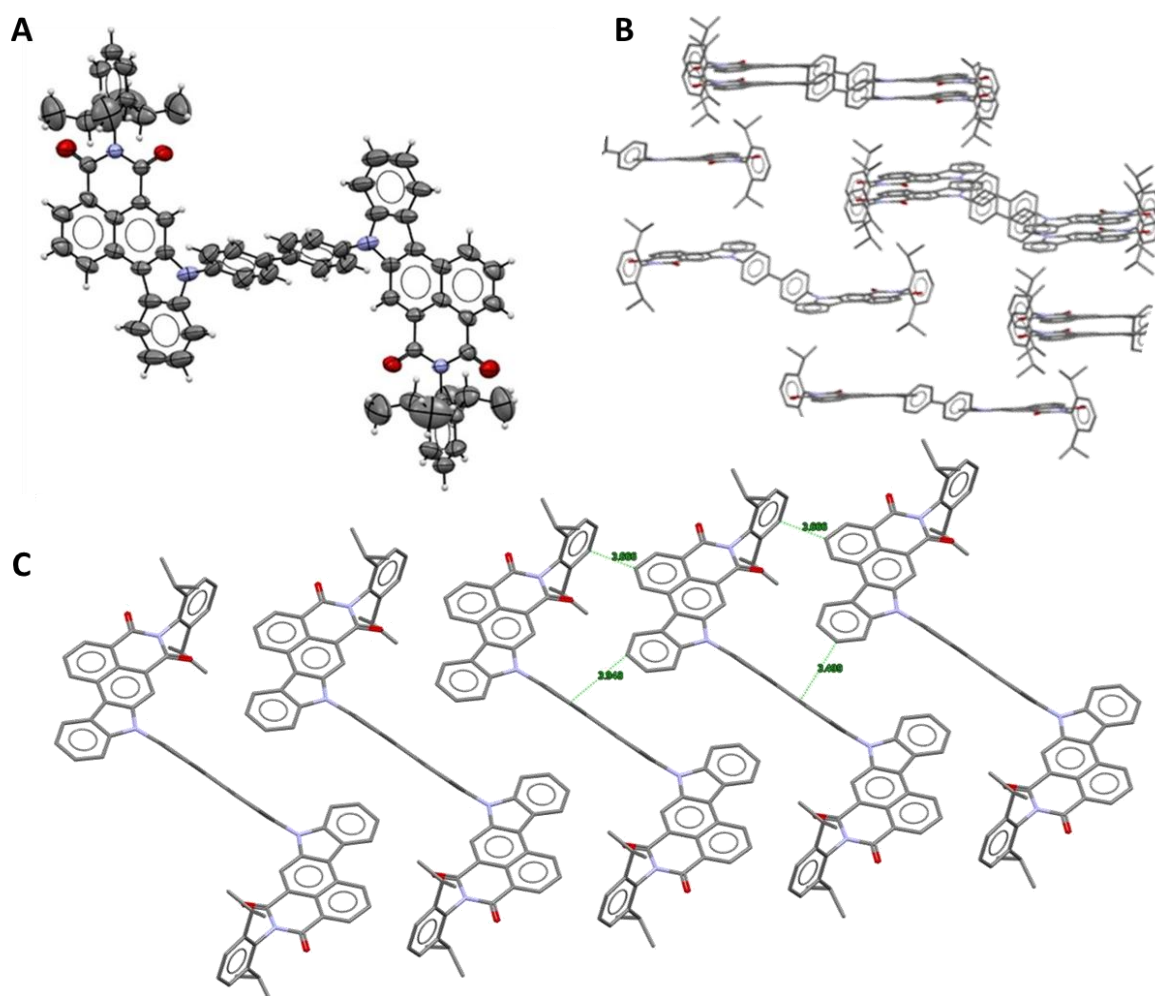
Zatem w **pracy H6** przedstawiłem drogę ich dalszej funkcjonalizacji poprzez reakcję aminowania w stosunku 2:1 z jednostkami π -elektronowymi o zróżnicowanej wielkości. Jednakże zamiast aminowej pochodnej mezytylenu wykorzystano 2,6-diizopropylanilinę (schemat 6) tak by wpłynąć na zwiększenie odległości między cząsteczkowych w fazie stałej. Synteza kluczowej cząsteczki **21** przebiegała podobnie, z bardzo dobrymi wydajnościami, jak

przedstawiono w pracy H5. Finalnie, jak pokazałem na schemacie 6, wykorzystałem szereg dihalogenowanych pochodnych zaczynając od 1,4-dibromobenzenu, kończąc na *cis* oraz *anti* zorientowanych pochodnych indolokarbazoli. Wydajności reakcji były powiązane z wielkością fragmentu arylowego i oscylowały od 27% dla pochodnej **22g** do 70% dla pochodnej z mostkiem benzenowym (**22a**). Ten bezprecedensowy rodzaj architektury/układu strukturalnego zapobiega niekorzystnym oddziaływaniom międzymolekularnym typu π - π , pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami, czyniąc tę unikalną grupę związków wysoce emisyjnymi, co jest widoczne również gołym okiem (schemat 6b). Dla związku z najmniejszym łącznikiem benzenowym o geometrii „hantla” uzyskano wgląd we właściwości strukturalne w ciele stałym dla pochodnej **22a** (rys. 12A). Najważniejszą konkluzją wynikającą z analizy upakowania w ciele stałym, jest fakt, iż mimo tworzenia regularnej sieci 2D, sąsiadujące cząsteczki nie są do siebie zorientowane równolegle



Rysunek 12 A) Struktura krystalograficzna dla związku **22b**; B,C) upakowanie w sieci krystalicznej dla związku **22b**.

Co prawda można zidentyfikować bliskie oddziaływania typu C-H... π o długości 3.67 Å między nieregularnie zorientowanymi dimerami, jednak takie ułożenie cząsteczek winno promować oczekiwaną wysoką wydajność kwantową emisji. Natomiast w przypadku cząsteczki **20b** (rys. 13) zidentyfikowane zostały oddziaływania „boczne”, dla których odległości między sąsiadującymi cząsteczkami (prostopadle do siebie skierowanymi) wynoszą 3.5 Å. Z kolei te pochodzące od równoległe zorientowanych cząsteczek charakteryzują się większymi odległościami międzymolekularnymi tj. ok. oraz 3.76 Å. Obie struktury dowodzą braku niekorzystnych, dla utrzymania efektywnej emisji światła, oddziaływań π - π .

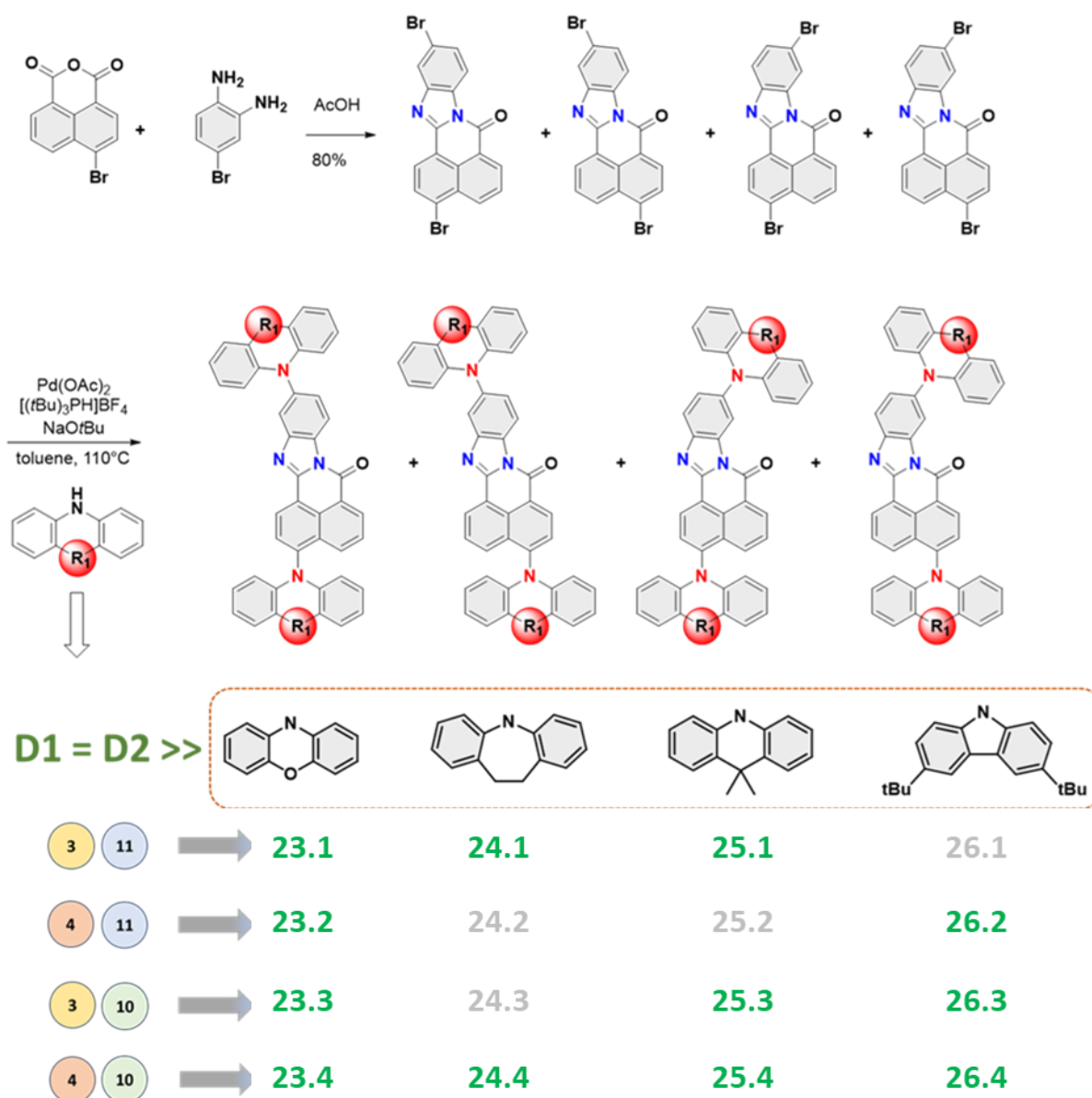


Rysunek 13 A) Struktura krystalograficzna dla związku **23b**; B) upakowanie w sieci krystalicznej dla związku **23b**.

4.4.9 Synteza i badania nad regiozomerami dikarboksyimidów i ich pochodnych o strukturze donor-akceptor (-donor) (prace H7 i H8)

Pomimo opublikowania wielu nowych motywów strukturalnych jako emiterów TADF do zastosowań OLED, natura ich interakcji z cząsteczką matrycy w warstwie emisyjnej urządzeń

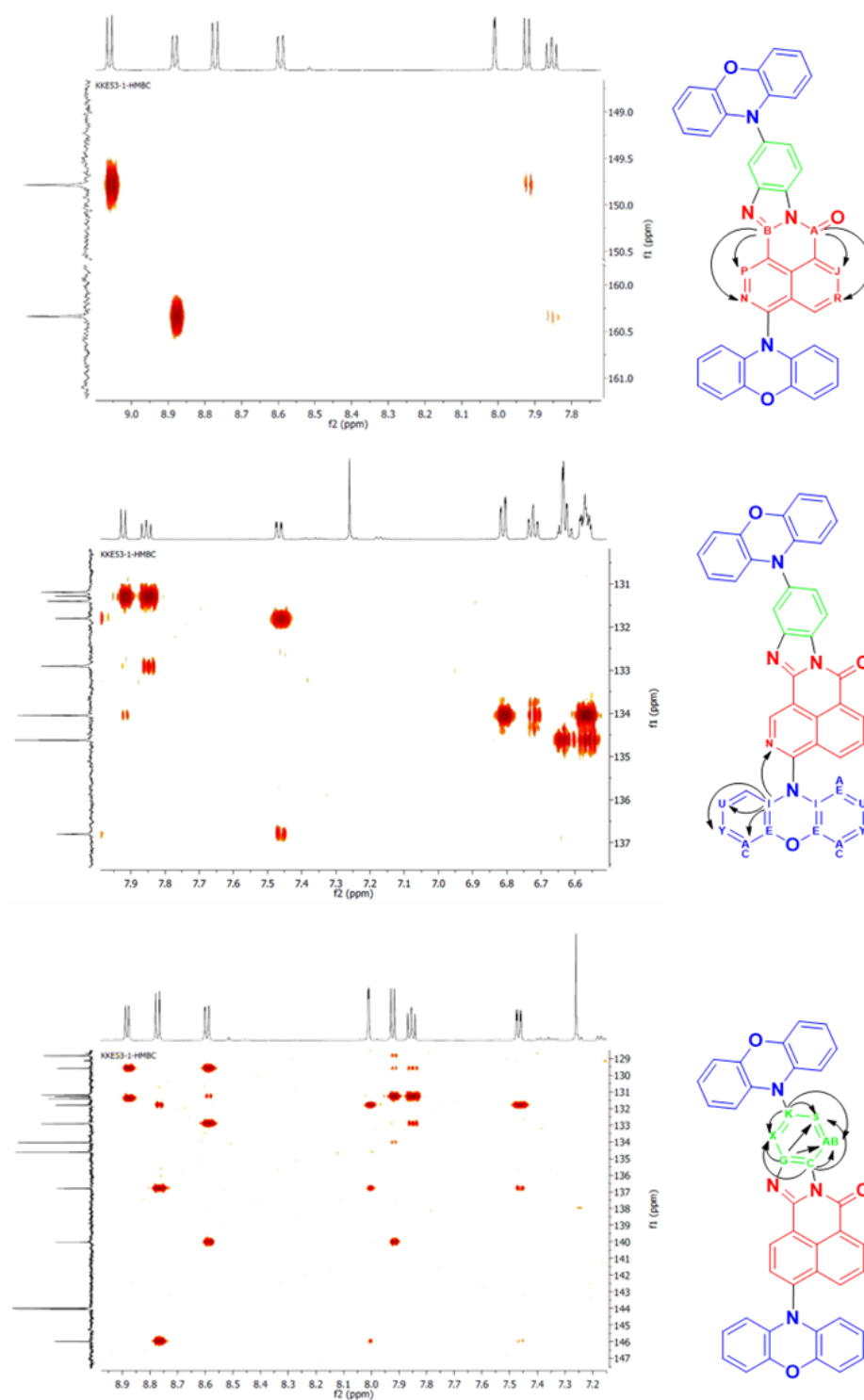
oraz ich wpływ na obserwowane wyniki fotofizyczne pozostaje niejasny. W związku z tym zdecydowałem się zająć tym problemem, prezentując po raz pierwszy badania nad maksymalnie czterema regioizomerami posiadającymi strukturę elektronową typu donor-akceptor-donor opartą na niesymetrycznym szkielecie naftaleno-benzimidazolowym (NBI), wyposażonych w różne jednostki donorowe, które charakteryzowały się wyraźną labilnością konformacyjną. W ramach wyników prezentowanych w **pracy H7** z powodzeniem zsyntezowano, a co najważniejsze wyizolowano pełen zestaw związków D–A–D opartych na fenoksazynie (PXZ, związki 23.1–4).³⁸ Dla pochodnych 9,9'-dimetyloakrydyny (DMAC; związki 25.1 oraz 25.3–4) i 3,6-di-tert-butylo-karbazolu (tBuCz; 26.2–4) uzyskano po trzy izomery, natomiast dla iminodibenzylu (IDB) udało się otrzymać dwa izomery (25.1 i 25.4). Wszystkie barwniki zostały poddane szczegółowej analizie ich właściwości fotofizycznych i elektroluminescencyjnych, zarówno teoretycznej, jak i eksperymentalnej. Szczegółowy przebieg syntezy emiterów D–A–D z podstawnikami elektronodonorowymi (PXZ, DMAC, tBuCz i IDB) w pozycjach 3,11; 4,11; 3,10 oraz 4,10 układu NBI przedstawiono na schemacie 7. Jak pokazano, regioizomeryczne emitery otrzymano w dwóch etapach: najpierw przeprowadzono kondensację katalizowaną kwasem pomiędzy 4-bromonaftalimidem a 3-bromo-1,2-diaminobenzenem, a następnie reakcję aminowania Buchwalda–Hartwiga z odpowiednimi fragmentami bogtymi w elektrony. Należy pamiętać, że w wyniku reakcji otrzymano cztery różne izomery strukturalne (których wydajność kształtowała się pomiędzy 15, a 23% w przeliczeniu na pojedynczy izomer) co było konsekwencją zastosowania substratu w postaci mieszaniny izomerów. Powstałą mieszaninę produktów rozdzielono za pomocą chromatografii cieczowej na kolumnie, stosując odpowiedni układ rozpuszczalników (toluen i octan etylu).



Schemat 7 Synteza regioizomerów NMB o strukturze elektronowej D-A-D oraz numeracja uzyskanych pochodnych.

W celu określenia struktur (co w tym przypadku nie jest trywialnym zadaniem) poszczególnych izomerów przeprowadzono analizę korelacyjnych widm NMR, obejmującą eksperymenty ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC oraz ^1H - ^{13}C HMBC. Numeracja izomerów odpowiada kolejności ich wymywania podczas oczyszczania chromatograficznego. Izomer 1 (23.1) wykazuje najmniejszą polarność, natomiast izomer 4 (23.4), największą, co przekłada się na najdłuższy czas retencji. Izomer 3 (23.3) charakteryzował się bardzo ograniczoną rozpuszczalnością, dlatego w jego przypadku udało się zarejestrować jedynie widmo ^1H NMR. Strukturę tego izomeru ustalono metodą eliminacji, po wcześniejszym jednoznacznym określeniu struktur izomerów 1 (23.1), 2 (23.2) i 4 (23.4). Wybrane korelacje potwierdzające strukturę izomeru 1 (23.1) przedstawiono

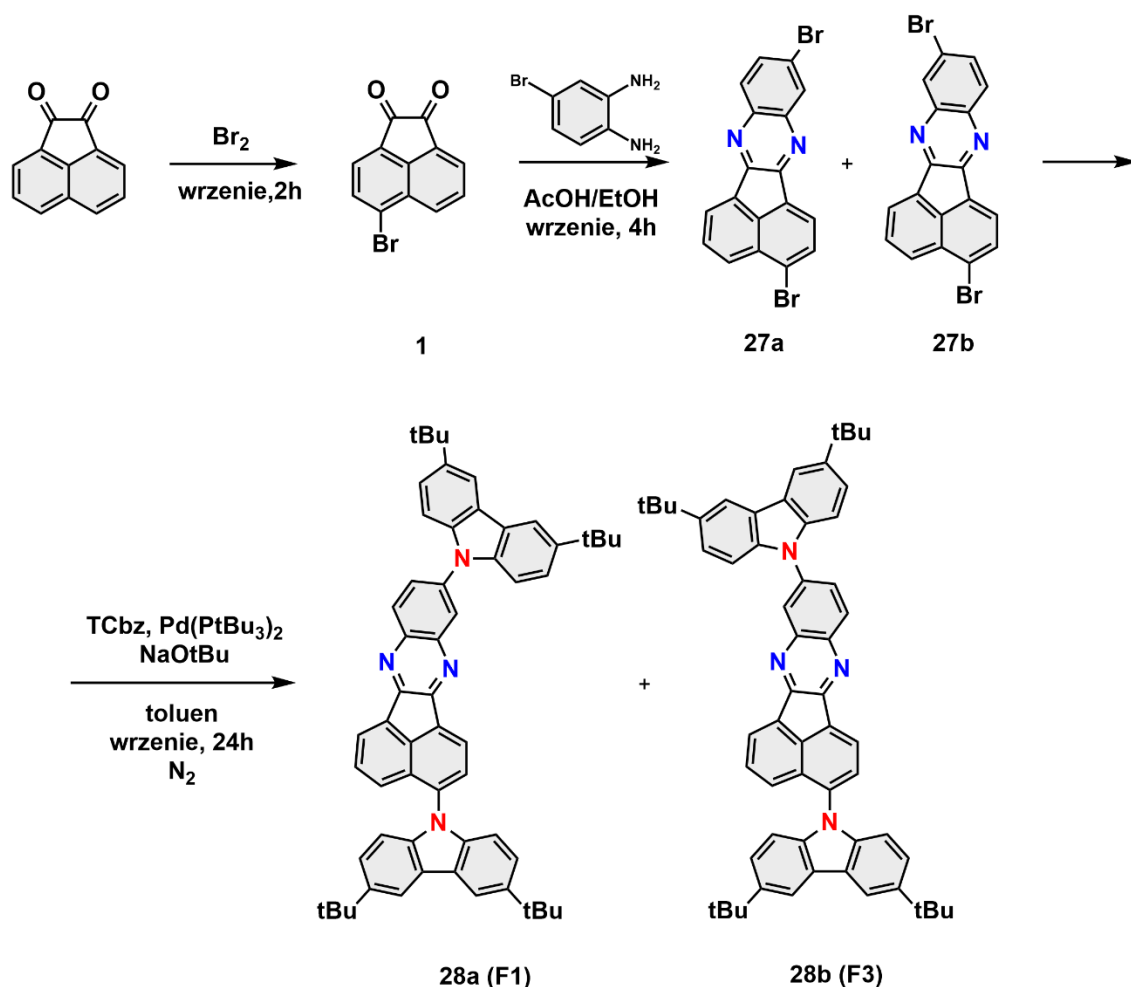
na rysunku 14. Symbole odnoszą się do poszczególnych atomów węgla oraz skojarzonych z nimi atomów wodoru.



Rysunek 14. Widma ^1H - ^{13}C HMBC potwierdzające korelacje odpowiednio w centralnej części cząsteczki, miejsce podstawienia ugrupowania fenoksazyнового w pierścieniu naftalenowym, miejsce podstawienia ugrupowania fenoksazyнового w strukturze pierścienia benzenowego.

Następnie, przy zastosowaniu pomiarów widm absorpcji UV-Vis i fotoluminescencji w stanie stacjonarnym, w połączeniu z technikami spektroskopii czasowo-rozdzielczej monitorowano zmiany konformacyjne zachodzące dla fragmentów bogatych w elektorny, które mogłyby być spowodowane interakcją emitera z cząsteczką gospodarza zarówno zeonexu jak i 4,4'-bis(N-karbazolyl)-1,1'-bifenylu (CBP). Stwierdzono, że cząsteczka matrycy CBP ma znaczący wpływ na zmianę konformacyjną regioizomerów. Główny wpływ CBP jest obserwowany w stanie T_1 , a nie w stanie S_1 , co jest wyraźnie widoczne w profilu emisji, prowadząc do pojawienia się unikalnych mechanizmów emisji TADF. Kolejno inwersja S–T została wykryta w zestawach barwników połączonych z iminodibenzylem - IDB (podstawienie w pozycjach 3,11; 4,10) oraz tBuCz (3,10; 4,10), choć inwersja energii nie jest tak wyraźna (<-0.20 eV), jak dla wcześniejszych barwników. Najlepsze z regioizomerów (4,10), posiadające DMAc jako donory elektronów, wykazywały bardzo wysoką wydajność EQE na poziomie 11.6% z luminancją wynoszącą 28 000 cd/m².

Równolegle badano analogi dwóch regioizomerów typu D–A–D, zawierających rdzeń acenaftenochinoksalinowy (ACQ). Różnią się one jedynie pozycją podstawienia grupy karbazolowej (TBCz), w związku F1 (Schemat 8) jest ona przyłączona w pozycji 9, a w F3 (**24b**) w pozycji 10 (**24a**). Zatem badanie to koncentruje się na analizie mieszanego charakteru emisji izomerów strukturalnych emiterów TADF. Ponieważ złamanie symetrii jest najbardziej intuicyjną strategią pozwalającą uzyskać regioizomery w sztywnym, sprzężonym układzie π -elektronowym, takim jak ACQ, strategia syntetyczna opisana w **pracy H8** opiera się na kondensacji 5-bromoacenaftaleno-1,2-dionu z 5-bromo-1,2-diaminobenzenem w warunkach katalizy kwasowej, uzyskując mieszaninę dwóch izomerów **27a** oraz **27b** z wydajnością 63%.³⁹ Powstałą mieszaninę dwóch regioizomerów poddano następnie reakcji z TBCz w typowych warunkach aminowania Buchwalda–Hartwiga (schemat 8) co doprowadziło do otrzymania mieszaniny izomerów F1 i F3 w stosunku 1:1, z wydajnością 73%.

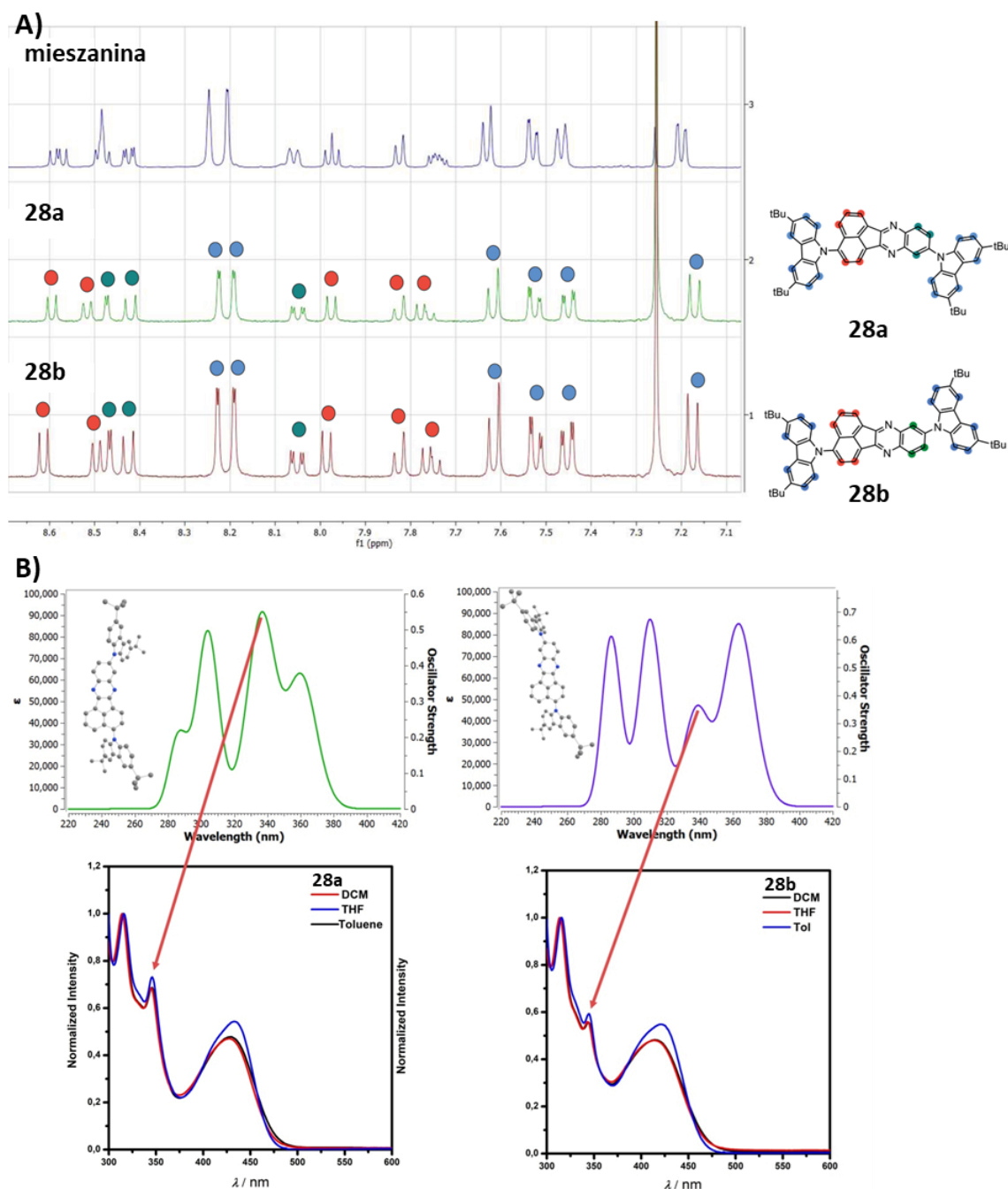


Schemat 8 Synteza regioizomerów ACQ **28a**, **28b** o strukturze elektronicznej D-A-D.

Otrzymane izomery zostały wydzielone przy użyciu preparatywnej chromatografii cieczowej i scharakteryzowane za pomocą spektroskopii NMR (^1H i ^{13}C). Co może zaskakiwać, przesunięcia na widmach ^1H -NMR obu, wyizolowanych izomerów nie różniły się od siebie w znaczący sposób pozwalający na identyfikację otrzymanych regioizomerów jak pokazano na rysunku 15. Zarejestrowanie widm UV-Vis dla obu izomerów i odniesienie ich do obliczonych (DFT) widm, pozwoliło na przypisanie obu struktur.

Analizy elektrochemiczne i fotofizyczne wykazały istotne różnice w zachowaniu redoks, właściwościach emisyjnych oraz wydajności urządzeń OLED pomiędzy tymi dwoma izomerami. Mimo że oba emitery wykazują duży potencjał do zastosowania w technologii OLED, ich odmienne struktury znacząco wpływają na charakter przeniesienia ładunku oraz efektywność działania, co odzwierciedlają różnice w zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE). Najwyższy EQE na poziomie 12.6% odnotowano dla izomeru F3 (3,10), podczas gdy dla izomeru F1 (3,9) zanotowano znacznie niższą wartość tj. 7.4%. Rezultaty wykonanych badań uwidoczniają

korelację pomiędzy rozmieszczeniem podstawników a środowiskiem matrycy. Zatem przeprowadzone badania wytyczają nową ścieżkę do lepszego zrozumienia podstawowych oddziaływań między emiterami TADF a cząsteczkami matrycy i ich konsekwencji, co może umożliwić jeszcze bardziej racjonalne projektowanie wydajniejszych emiterów OLED.



Rysunek 15 A) Widma ^1H NMR wykonane w deuterowanym chloroformie, dla mieszaniny związków **28a/b** (górny panel), **28a** (środkowy), **28b** (dolny panel); **B)** Obliczone (u góry) i eksperymentalne (na dole) widma absorpcji UV-Vis związków **28a** (po lewej) i **28b** (po prawej). Kluczowe pasma zaznaczono czerwonymi strzałkami

6. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, w szczególności zagranicznej.

Po ukończeniu studiów magisterskich (promotor pracy magisterskiej prof. dr hab. Jacek Gawroński) na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu, we wrześniu 2012 roku, dołączyłem do grupy prof. dra Marcela Mayora, rozpoczynając pracę jako „młodszy naukowiec” w Instytucie Nanotechnologii, Politechniki w Karlsruhe (KIT, Niemcy). Zostałem również zakwalifikowany jako doktorant na Wydziale Nauk Ścisłych na Uniwersytecie w Bazylei (Szwajcaria). Celem mojej pracy doktorskiej, której promotorem był prof. Mayor, było racjonalne projektowanie i synteza nowatorskich, funkcjonalnych związków organicznych o wymiarowości 3D. Takie rozwiązanie może być krokiem milowym w wysokorozdzielczym obrazowaniu opto- i bioaktywnych cząsteczek na powierzchniach metalicznych, co nie jest możliwe przy udziale znanych do tej pory układów o wymiarowości 1/2D (*Beilst. J.Nanotechnol.* **2016**, 7, 374). W toku prowadzonych badań opracowałem efektywne metody syntezy „szytych na miarę” platform molekularnych pozwalających nie tylko na znacznie wydajniejszą kontrolę procesu samoorganizacji architektur organicznych, ale także możliwość ich dalszej funkcjonalizacji (*Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13218; *Nanoscale* **2019**, 11, 9015, *PCCP*, **2021**, 23, 8, 4874). Dalsze badania w kierunku funkcjonalnych platform skutkowały stworzeniem unikatowego nanodruku, który okazał się być stabilny w temperaturze pokojowej. To odkrycie otworzyło możliwość wdrożenia ukazanych wyników do zastosowań praktycznych, jako wydajniejszej alternatywy nanolitografii (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8290 **HOT PAPER**). Otrzymałem również szereg pochodnych dających wgląd w transport ładunku (CT), a rezultaty prowadzonych badań (*Electrochimica Acta* **2017**, 258, 1191; *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3351; *Nanoscale* **2019**, 11, 12959) uwiaryściły ich świetne właściwości transportujące, co wskazuje na wysoce innowacyjny charakter platform jako stabilnych układów dających sposobność syntetycznego połączenia platformy i wymagających strukturalnie związków takich jak znaczniki molekularne czy większe indywidua biochemiczne, a co daje możliwość ich wdrożenia w dziedzinie inżynierii biomedycznej. Ponadto opracowałem metodologię syntezy monomeru dla kowalentnych sieci organicznych o wymiarowości 3D, ulegającemu kontrolowanej „samo-kondensacji”. Otrzymałem polimer 3D o wysokiej porowatości zdolny do hydrolizy i „samo-regeneracji”. Ta nowatorska koncepcja toruje drogę nowym „kontenerom molekularnym” zdolnym do efektywniejszego przechowywania gazów. W czasie

tych badań opracowałem również metodologię syntezy szeregu pochodnych tetrapodstawionych tetrafenylometanów o symetrii C₂ ([10.5451/unibas-006744658](https://doi.org/10.5451/unibas-006744658)).

7. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.

Nowoczesna i zorientowana na przyszłe aplikacje tematyka przyciąga ambitnych i utalentowanych studentów, którzy odbywają w mojej grupie praktyki, staże oraz realizują swoje prace dyplomowe. Jestem współpromotorem trzech prac dyplomowych zrealizowanych i obronionych przez:

- panią mgr inż. Karolinę Kęskę (Politechnika Warszawska) - stypendystka w grantie Lider XI („*Preparatyka bloków budulcowych do syntezy nowych emiterów dla materiałów TADF OLED*” -praca inżynierska; „*Synteza nowej klasy półprzewodników organicznych o strukturze elektronowej donor-akceptor-donor oraz ugrupowania diazaborylowe*” – praca magisterska);
- pana mgra Bartosza Kamińskiego (Uniwersytet Warszawski) – stypendystę w grantie Lider XI („*Racjonalne projektowanie, synteza oraz badania fotofizyczne emiterów organicznych o strukturze elektronowej donor- π -akceptor-donor jako komponentów urządzeń TADF OLED*” - praca magisterska);
- panią mgr inż. Martynę Kotowską (Wojskowa Akademia Techniczna) – stypendystkę w grantie First Team Feng („*Nowe pochodne fenantreny posiadające anulowaną strukturę elektronową typu donor-akceptor*” - praca magisterska).

Obecnie sprawuję opiekę merytoryczną nad odbywającym swój staż studentem prestiżowego kierunku MISMaP, Panem Markiem Tolsdorfem (stypendysta w grantie First Team Feng). Ponadto w mojej grupie pracuje również student II roku Technologii Chemicznej na Politechnice Warszawskiej, pan Mikołaj Tyra. Jestem (formalnie) promotorem pomocniczym w toku pięciu prac doktorskich w tym pań mgr inż. Katarzyny Piaseckiej, Julii Korczak, Martyny Kotowskiej, panów mgr Mohila Thankiego, Balasaheb Dukare, którzy odpowiednio w październiku i listopadzie 2024 i 2025 roku, rozpoczęli swoje studia doktorackie w ramach Warszawskiej Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i BioMedycznych oraz pana mgr Jakuba Wagnera, który finalizuje swoją rozprawę doktorską (przewidywany termin obrony 12.2025), Uważam, iż wartym podkreślenia jest fakt, iż doktorant (pan Wagner) uzyskał grant NCN

Preludium (12.2022), prestiżowe stypendium START, nagrodę dyrektora IChO PAN za najlepsze wyniki badań w latach 2022-2024 roku wśród doktorantów oraz jako pierwszy badacz w IChO PAN, stypendium Kościuszko Foundation (odbył półroczny staż naukowy w grupie prof. Setha Mardera, University of Colorado Boulder, USA), oraz uzyskał finansowanie na staż podoktorski w tej samej grupie w ramach programu Bekkera (NAWA). Obecnie pan Jakub kończy trzymiesięczny staż w grupie prof. P. Blooma (MPIP Mainz, Niemcy). W mojej grupie pracuje również dwóch stypendystów programu ULAMa finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej.

Chciałbym podkreślić, iż w 2019 roku byłem odpowiedzialny za koordynację dwóch programów stażowych dla wybitnych uczniów warszawskich liceów Warszawa (XXXIII Liceum Ogólnokształcące Dwujęzyczne im. Mikołaja Kopernika, II Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi im. Stefana Batorego) prowadzących swoje prace w IChO PAN w Warszawie, oraz stypendystów "Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci", dla których corocznie wygłaszam prelekcje z zakresu syntezy i wykorzystania związków organicznych w optoelektronice.

8. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych.

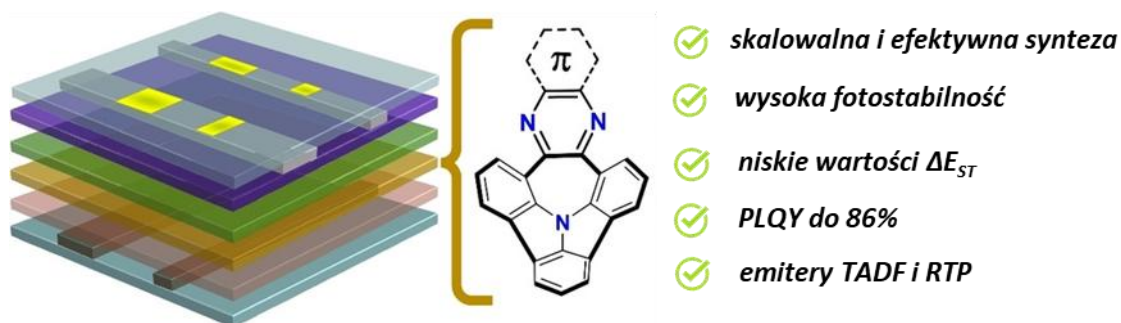
Po powrocie do Polski i krótkiej przerwie w pracy naukowej (Selvita SA, 2017) rozpocząłem pracę w Warszawie, jako asystent w grupie prof. dr hab. Janusza Jurczaka w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie. W okresie od października 2017 roku do stycznia 2019 roku prowadziłem prace nad racjonalnym projektowaniem oraz opracowaniem metodologii syntezy receptorów makrocyclicznych zawierających sterczynie istotny podstawnik lariatowy oraz badaniami nad ich właściwościami wiążącymi cząsteczki gości (aniony). W toku prowadzonych badań opracowaliśmy nową metodę tzw. pośredniej syntezy "niedomkniętych kryptandów" pozwalającą na otrzymywanie architektur zawierających podstawnik lariatowy o dowolnym rozmiarze dla 22/24-członowych makrocycli (*J. Org. Chem.* **2018**, 83, 13560; *ACS Omega* 2020, 5,45, 29601). Uzyskane zostały także makrocycyle zawierające odpowiednio chromofor naftylowy oraz pirenowy (*Chirality* **2018**, 30, 219; *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 29, 4528). Drugi z podstawników okazał się być kluczowy w procesie selektywnego wiązania anionów. Struktura kryptandu, w obecności anionu chlorkowego, ulegała przeorganizowaniu, tworząc "swoistą klatkę" dopasowaną wyłącznie do sferycznego anionu chlorku. Dalsze badania i

zrozumienie korelacji struktura/właściwości pozwoliło na syntetyczną ingerencję w strukturę makrocyklu i otrzymanie makrocyklu tioamidowego. Zaprojektowany układ okazał się być wysoce selektywnym, optycznym sensorem podchlorynu sodu (używanego powszechnie do dezynfekcji wody), charakteryzującym się niskim progiem detekcji (*Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 19, 5258). Następnie zostałem zatrudniony jako wykonawca („post-doc”) w grantie OPUS 13 kierowanym przez prof. dr hab. Karola Grełę (02 – 10.2019). Moje wysiłki badawcze skupiły się nad zastosowaniem nowego katalizatora wytwarzanego *in situ* z handlowo dostępnego kompleksu $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ i niesymetrycznego ligandu fosfinowego na bazie ferrocenu (tbppf) w obecności kwasu mrówkowego, który pełni rolę donora wodoru w procesie semihydrogenacji alkinów. Zastosowany układ katalityczny prowadził do ilościowego, stereo- (powstaje wyłącznie izomer E) i chemoselektywnej redukcji alkinów do alkenów, wykazując niespotykaną dotychczas tolerancję wobec elektrofili, takich jak halogenki, ketony, aldehydy, grupa nitrowa, nityle, estry, siarczki, sulfotlenki, sulfony, sulfoniany, grupa trimetylosilylowa, ester pinakolowy kwas boronowego i heterocykle azotowe (*Chem. Catal.* **2022**, 2, 6, 1346).

Niewątpliwie praca badawcza w różnych grupach wpłynęła na poszerzenie mojego warsztatu syntetycznego, jednakże, w swych niezależnych badaniach postanowiłem podjąć się innej niż dotychczas tematyki ukierunkowanej na syntezę nowych funkcjonalnych materiałów aromatycznych, na którą w 2019 roku otrzymałem finansowanie w konkursie grantowym NCN, Sonata 14 (*Modularne, policykliczne węglowodory aromatyczne oparte na cyklazynach: nowe materiały do zastosowań optoelektronicznych*), a rok później Lider XI, NCBiR („Synteza nowej klasy emiterów organicznych dla materiałów TADF OLED opartych na zakrzywionych fragmentach nanografenowych”). Uzyskane w ramach obu projektów wyniki zaowocowały serią artykułów stanowiących cykl habilitacyjny.

Równolegle, moje zainteresowania naukowe koncentrowały się wokół projektowanie i syntezy, w pełni sprzężonych układów na bazie dibenzoazepiny. Dotychczas badania nad zakrzywionymi węglowodorami wielopierścieniowymi zawierającymi centralnie umieszczone, elektronodonorowe atomy azotu (N-PAHs) jako materiałami do zastosowań optoelektronicznych były ograniczone ze względu na ich stosunkowo niską wydajność emisji. Najprostszą metodą optymalizacji tych właściwości jest dostrajanie ich optycznej przerwy energetycznej oraz stanów singletowych i trypletowych (S–T) poprzez modyfikację obrzeży układu π -elektronowego. Jednak podejście to jest utrudnione przez konieczność przyłączania grup poprawiających rozpuszczalność w pozycjach, które są często najbardziej reaktywne w

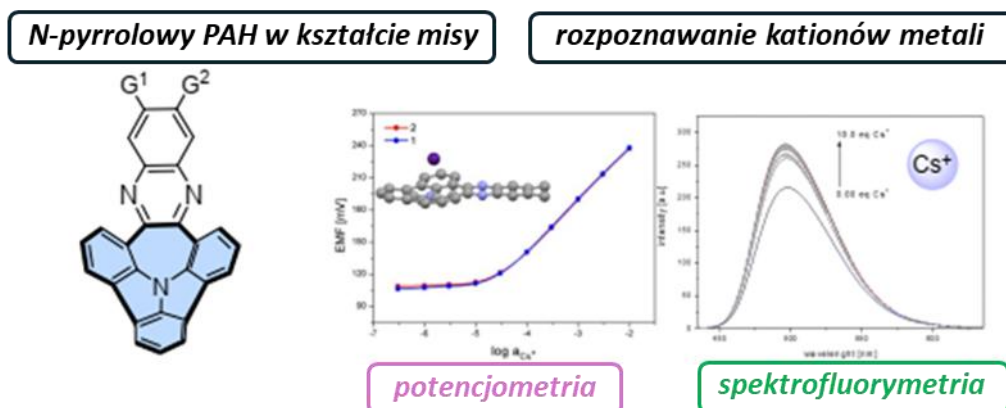
strukturach N-PAHs, co uniemożliwia dalsze przemiany syntetyczne z udziałem związków akceptorowych (A). Częściowo z tego powodu racjonalne projektowanie nieplanarnych i w pełni sprzężonych N-PAHs o strukturze elektronowej typu donor–akceptor (D–A), która równoważy pożądane funkcje z dostępnością syntetyczną, pozostaje trudnym do osiągnięcia celem.



Rysunek 16 Koncepcja ambipolarnych architektur PAHs domieszkowanych atomami azotu i ich wykorzystania jako emiterów OLED.

W tym kontekście, wykorzystanie niepełskich (kształt misy) policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAHs) domieszkowanych atomami azotu (cyklazyn), posiadających po raz pierwszy strukturę elektronową typu donor-akceptor (D-A, **Sonata 14, NCN**) okazało się być kluczem do sukcesu. Przedstawiono (rys. 16) metodologię syntezy i charakterystykę serii zakrzywionych i w pełni sprzężonych PAH-ów domieszkowanych atomami azotu (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202232).^{40,41} Dzięki modyfikacjom strukturalnym ugrupowania ubożego w elektrony uzyskano możliwość przełączania mechanizmu emisji z TADF na fosforescencję w temperaturze pokojowej (RTP). Dla 14 pochodnych uzyskano wydajność PLQY w zakresie od 9% do 86%. Jako dowód przedstawionej koncepcji skonstruowano półprzewodnikowe organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), które nie były dotychczas badane w kontekście wklęsłych systemów domieszkowanych atomami azotu będących emiterami TADF/RTP. Najlepiej działający barwnik, posiadający peryferyjną grupę trifluorometylową umocowaną na grupie akceptorowej w formie fenazyny, wykazywał emisję od żółtej do pomarańczowej z maksymalną zewnętrzną wydajnością kwantową (EQE) wynoszącą 12%, co było najwyższą wartością osiągniętą dla tego typu związków w kontekście ich zastosowań jako emiterów OLED. Ponadto, równolegle zbadano cztery wybrane związki typu N-PAH (wykazujące najlepszą rozpuszczalność z całej serii)⁴² jako potencjalne receptory molekularne do rozpoznawania kationów metali. Wykorzystując metody potencjometryczne i

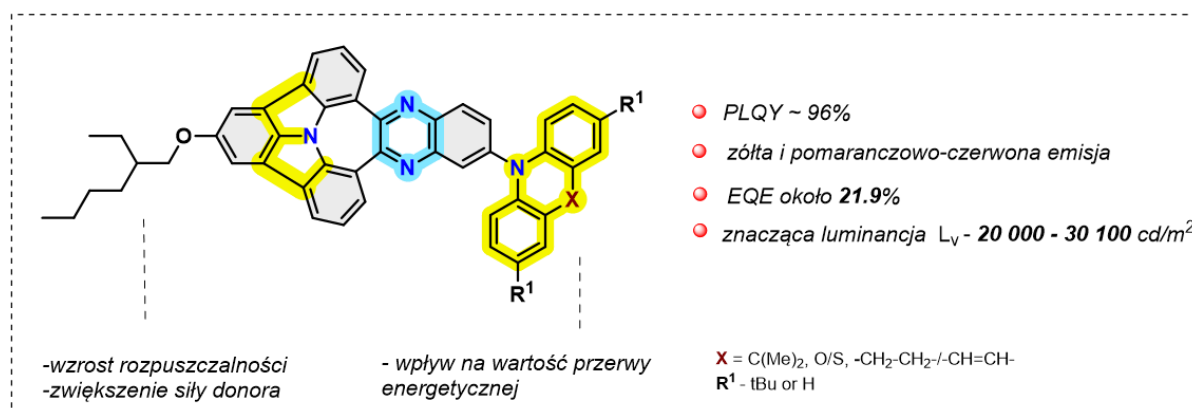
spektroskopowe, wykazano, że badane związki mają zdolność do oddziaływania z kationami metali zarówno w membranie sensora, jak i w roztworze (rys. 17).



Rysunek 17 Oddziaływania supramolekularne pomiędzy kationem cezu a wklęsłymi architekturami N-PAH obrazowane metodami potencjometrii i spektrofluorymetrii.

Obserwowano wyłączną selektywność wobec kationów cezu (Cs^+), co bardzo dobrze koreluje z wartością stałej wiązania (10^5 M^{-1}) oraz limitem detekcji (10^{-6} M) dla zidentyfikowanych układów supramolekularnych (*Chem. Commun.* 2024,60, 10488-10491).⁴²

Rozszerzenie pierwotnej koncepcji syntetycznej o nowe, łatwo rozpuszczalne architektury PAH posiadające strukturę elektronową typu D-A-D (rys. 18) doprowadziło do uzyskania doskonałej wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY = 96%) dla pochodnej zawierającą dodatkową jednostkę bogatą w elektrony w formie fenoksazyny (*ACS Appl. Mat. Inter.* **2023**, 15, 31, 37728–37740)⁴³.

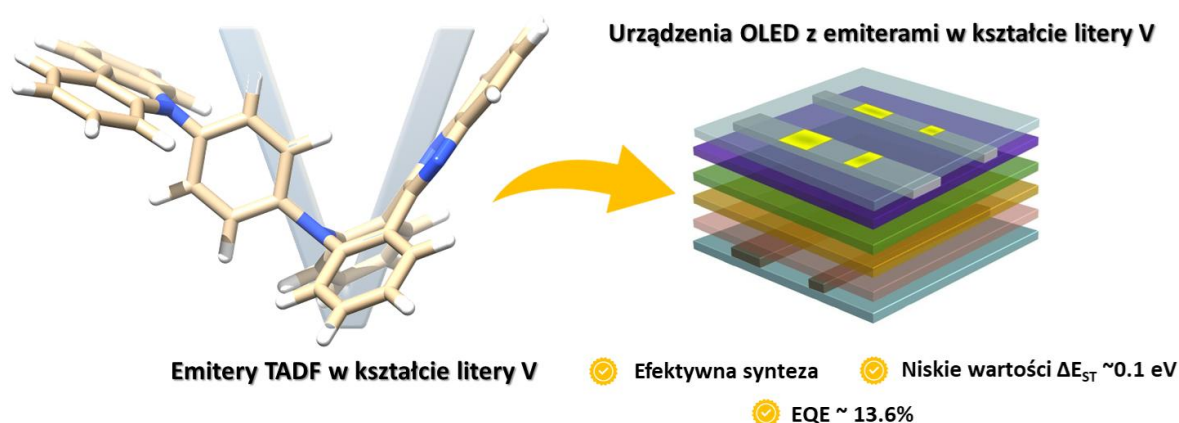


Rysunek 18. Architektury N- PAHs wyposażone w dodatkową jednostkę bogatą w elektrony i ich zastosowanie jako efektywne i niezwykle stabilne emitery TADF OLED.

Urządzenia OLED wykorzystujące sześć nowych barwników otrzymanych w mojej grupie, charakteryzują się żółtym i pomarańczowo-czerwonym kolorem emisji z EQE 21,9%, której

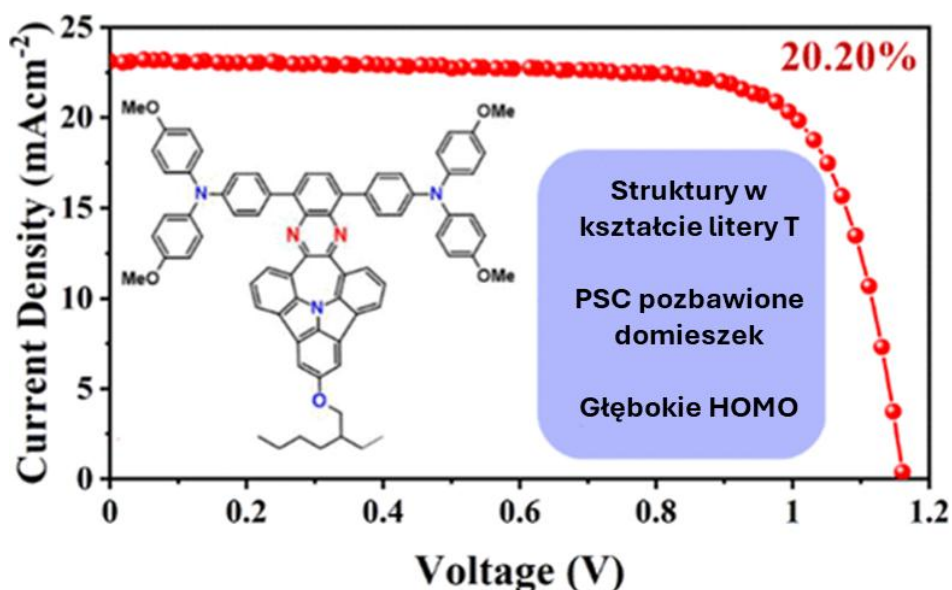
towarzyszy niezwykle wysoka wartości luminancji (w zakresie od 20 000 do 30 100 cd/m²). Są to zatem najbardziej wydajne i najtrwałe emitery TADF bazujące na barwnikach typu N-PAHs.

W toku dalszych badań odkryto, iż uwolnienie napięcia strukturalnego w układach w kształcie „misy” może doprowadzić do uzyskania emiterów o geometrii V (rys. 19). Jest to istotne, gdyż taka konformacja wymusza przestrzenne odseparowanie podstawników, odpowiednio bogatych i ubogich w elektrony. Pierścień benzenowy ułożony pod kątem 110° względem rdzenia dibenzazepinowego został sfunkcjonalizowany za pomocą zestawu bogatych w elektrony amin aromatycznych (rys. 19) tak, by zapewnić przestrzenne odseparowanie orbitali HOMO i LUMO. Ten rodzaj geometrii zapobiegł również agregacji w ciele stałym, często powodującej wygaszenie emisji. W efekcie, zaprojektowane i otrzymane barwniki okazały się być wydajnymi emiterami (EQE 13,6%) światła w urządzeniach TADF OLED (*Chem. Commun.* **2023**, 59, 2815-2818).⁴⁴



Rysunek 19. Wykorzystanie barwników o geometrii V jako efektywnych emiterów TADF OLED.

W swej pracy podejmowałem się nie tylko projektowania i syntezy unikatowych struktur aromatycznych służących do emisji światła, ale również do procesu odwrotnego, a więc konwersji światła do energii. W tej dziedzinie, ważnym aspektem są badania nad poszukiwaniem organicznych warstw przenoszących dziury elektronowe w warstwach perowskitowych ogniów fotowoltaicznych.⁴⁵



Rysunek 20 Racjonalne projektowanie nowych warstw HTM przy wykorzystaniu związków N-PAH o kształcie litry T.

Sole perowskitowe są uznawane za najbardziej efektywne materiały dla zrównoważonej konwersji światła do energii elektrycznej. Istnieje jednak potrzeba pełnego zrozumienia oddziaływań (i ich skutków) pomiędzy perowskitem a związkami organicznymi implementowanymi do warstw, co może doprowadzić do skuteczniejszej inżynierii molekularnej dedykowanej nowym materiałom transportującym dziury elektronowe (HTM). Te są kluczowe dla zwiększenia wydajności i stabilności ogniw perowskitowych (PSCs). By stawić czoła temu wyzwaniu, w mojej grupie, opracowaliśmy nową strategię (rys. 19) projektowania molekularnego opartą na zakrzywionych architekturach N-PAHs, skoniugowanych z fenazynami w kształcie litery T (*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16, 47, 64940–64950). Te zawierają w swej strukturze dwa rodzaje ugrupowań aminowych: -fenylo-di-*p*-metoksyfenyloaminowe (OMeTAD) - N-PAH23/24 oraz TBCz, a więc- N-PAH25/26. Niemniej ze względu na wymaganą, wysoką stabilność termiczną, do dalszych badań wykorzystano jedynie związki zawierające w swej strukturze grupy OMeTAD (N-PAH23/24). Przeprowadzone badania porównawcze za pomocą różnych metod eksperymentalnych i symulacji kwantowo-mechanicznych. Badania wykazały istotny wpływ zarówno zakrzywienia struktury cyklazyn, jak i długości „ramienia molekularnego (T)” w fenazynach na zdolność transportu dziur elektronowych. Parametry te okazały się kluczowe dla kształtowania odległości międzycząsteczkowych w związkach N-PAH oraz dla procesu samoorganizacji z warstwą perowskitu, co w konsekwencji przekłada się na zwiększoną odporność na działanie

wilgoci, wyższą stabilność operacyjną oraz poprawioną sprawność konwersji (PCE). Ta wyniosła 20,39% dla N-PAH23, co okazało się być lepszym wynikiem od uzyskanego dla urządzenia referencyjnego z domieszkowanym układem spiro-OMeTAD (19,23%). Te badania nie tylko zaowocowały zoptymalizowaną wydajnością urządzenia i jego wyższą stabilnością, ale otworzyły również koncepcyjnie nową przestrzeń w technologii fotowoltaicznej.

W ramach niezależnej aktywności badawczej opublikowałem 12 artykułów oraz złożyłem do UPRP cztery zgłoszenia patentowe (P.445320; P.444060; P.447942; P.448959). Moje wyniki prezentowałem na konferencjach naukowych w formie wystąpień ustnych w tym *Beilstein Organic Chemistry Symposium 2025 Organic Semiconductor Materials: Challenges and Opportunities* (Frankfurt and Menem, 09.2025, wykład na zaproszenie), *International Symposium of Novel Aromatic Compounds – ISNA 19*, (Warszawa, 07.2022), *7th International TADF Workshop (International conference on thermally activated delayed fluorescent materials*, 12.2022, wykład na zaproszenie), *Functional molecular photoswitches for Energy storage and beyond* (Barcelona, 04.2024), *Polsko – Koreańskie Sympozjum Chemii Organicznej* (Wrocław 05.2024), *EuchemS* (Dublin, 07.2024). Co więcej, zostałem również zaproszony do wygłoszenia wykładu na Uniwersytecie Wrocławskim (10.2022, zapraszający Prof. Marcin Stępień), Uniwersytecie w Tybindze (11.2022, zapraszający Prof. Holger Bettinger), oraz Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu (dr Mariusz Bosiak, UMK/CEO Noctiluca SA) oraz podczas warsztatów naukowych *EuChemS Org. Div. Young Investigators Workshop 2024*. W maju tego roku uzyskałem stypendium (Junior Scientists Participation Fellowship), które dało mi możliwość uczestniczenia w najbardziej prestiżowej w Europie konferencji z zakresu chemii organicznej, mianowicie Burgenstock 2025. Ponadto, rezultaty mojej działalności naukowej zostały docenione przyznaniem stypendium MEiN dla wybitnych młodych naukowców (2021-2024). Z kolei, w latach 2023-2024 zostałem wyróżniony nagrodą Dyrektora IChO PAN za najlepsze osiągnięcia naukowe pośród niezależnych pracowników do 40. roku życia, a także nagrodą naukową Fundacji Prof. Mieczysława Mąkoszy, wybitnego polskiego chemika-organika (12.2022), dla młodych naukowców (do 35. roku życia), prowadzących niezależne badania naukowe. W roku 2023 zostałem finalistą w konkursie „Nagrody Naukowe Polityki”.

9. Plany badawcze

Prowadzone przeze mnie linie badawcze koncentrują się wokół syntezy emiterów multirezonansowych TADF tworząc pierwsze *polskie konsorcjum optoelektroniki organicznej* w ramach grantu OPUS 23 („*Ambipolarne związki poliaromatyczne w kształcie misy, zawierające precyzyjnie zlokalizowane domieszki atomów azotu. Unikatowa klasa wysoce wydajnych emiterów OLED*”, 12. 2023). Postanowiłem rozszerzyć swoje zainteresowania badawcze w kierunku (a) złamania reguły Hunda jako drogi do efektywnej emisji w podczerwieni przez syntezę i wykorzystanie platform antyaromatycznych („*Organiczne emitory podczerwieni z inwersją stanów wzbudzonych: koncepcja NIR-INVEST*” Sonata Bis 13, 06. 024); (b) oraz nowego podejścia do uzyskiwania wydajnych i stabilnych urządzeń CP-OLED (First Team Feng, FNP, 09. 2024) poprzez syntezę helikalnych układów o strukturze elektronowej donor-akceptor nie wymagających rozdziału z użyciem chromatografii z wypełnieniem chiralnym. Swoje dalsze badania zamierzam realizować przy międzynarodowej współpracy z najlepszymi ośrodkami zagranicznymi posiadającymi wysokiej klasy infrastrukturę aparaturową będąc współkonsorcjantem w projekcie GHOST (“*Green Horizon on Organic Semiconductor Technologies*”) ramach programu Maria-Skłodowska Curie Action – Staff Exchange. Prócz zastosowań funkcjonalnych związków aromatycznych jako nowych źródeł oświetlenia i wyświetlaczy, moja grupa intensyfikuje również działania w zakresie projektowania syntezy nowych materiałów transportujących dziury elektronowe oraz elektrony dla ogniw perowskitowych. Badania realizowane będą w ramach projektu konsorcyjnego, którego kierownikiem jest prof. Daniel Prochowicz (OPUS 28 „*Topology Matters: Rationally Designed Electron and Hole Transport Materials for Efficient and Stable Inverted Perovskite Cells*”).

10. Literatura

- 1 J. W. Park, D. C. Shin and S. H. Park, *Semicond Sci Technol*, 2011, 26, 034002.
- 2 G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch and S. Bräse, *Advanced Materials*, 2021, 33, 2005630.
- 3 A. Arjona-Esteban, B. Szafranowska and J. Ochsmann, *Luminescence - OLED Technology and Applications*, IntechOpen, 2020, vol. 6.
- 4 J. W. Park, D. C. Shin and S. H. Park, *Semicond Sci Technol*, 2011, 26, 034002.

- 5 *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- 6 A. Salehi, X. Fu, D. Shin and F. So, *Adv Funct Mater*, DOI:10.1002/adfm.201808803.
- 7 P. Data and Y. Takeda, *Chem Asian J*, 2019, 14, 1613–1636.
- 8 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, 2012, 492, 234–238.
- 9 Y. Qin, G. Li, T. Qi and H. Huang, *Mater Chem Front*, 2020, 4, 1554–1568.
- 10 M. Li, Y. Liu, R. Duan, X. Wei, Y. Yi, Y. Wang and C.-F. Chen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56, 8818–8822.
- 11 Z. Huang, Z. Bin, R. Su, F. Yang, J. Lan and J. You, *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59, 9992–9996.
- 12 W. Zeng, H.-Y. Lai, W.-K. Lee, M. Jiao, Y.-J. Shiu, C. Zhong, S. Gong, T. Zhou, G. Xie, M. Sarma, K.-T. Wong, C.-C. Wu and C. Yang, *Advanced Materials*, 2018, 30, 1704961.
- 13 T. Chen, C. Lu, Z. Chen, X. Gong, C. Wu and C. Yang, *Chemistry – A European Journal*, 2021, 27, 3151–3158.
- 14 T. Chen, C.-H. Lu, C.-W. Huang, X. Zeng, J. Gao, Z. Chen, Y. Xiang, W. Zeng, Z. Huang, S. Gong, C.-C. Wu and C. Yang, *J Mater Chem C Mater*, 2019, 7, 9087–9094.
- 15 J. M. Dos Santos, D. Hall, B. Basumatary, M. Bryden, D. Chen, P. Choudhary, T. Comerford, E. Crovini, A. Danos, J. De, S. Diesing, M. Fatahi, M. Griffin, A. K. Gupta, H. Hafeez, L. Hämmerling, E. Hanover, J. Haug, T. Heil, D. Karthik, S. Kumar, O. Lee, H. Li, F. Lucas, C. F. R. Mackenzie, A. Mariko, T. Matulaitis, F. Millward, Y. Olivier, Q. Qi, I. D. W. Samuel, N. Sharma, C. Si, L. Spierling, P. Sudhakar, D. Sun, E. Tankelevičiūtė, M. Duarte Tonet, J. Wang, T. Wang, S. Wu, Y. Xu, L. Zhang and E. Zysman-Colman, *Chem Rev*, 2024, 124, 13736–14110.
- 16 K. Shoyama and F. Würthner, *Organic Chemistry Frontiers*, 2025, 12, 328–345.
- 17 M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła and N. Sprutta, *Chem Rev*, 2017, 117, 3479–3716.
- 18 A. Borissov, Y. K. Maurya, L. Moshniha, W.-S. Wong, M. Żyła-Karwowska and M. Stępień, *Chem Rev*, 2022, 122, 565–788.
- 19 K. Shoyama, M. Mahl, M. A. Niyas, M. Ebert, V. Kachler, C. Keck and F. Würthner, *J Org Chem*, 2020, 85, 142–149.
- 20 K. Shoyama, M. Mahl, S. Seifert and F. Würthner, *J Org Chem*, 2018, 83, 5339–5346.
- 21 S. Seifert, D. Schmidt, K. Shoyama and F. Würthner, *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56, 7595–7600.
- 22 K. Shoyama and F. Würthner, *J Am Chem Soc*, 2019, 141, 13008–13012.
- 23 B. Pigulski, K. Shoyama and F. Würthner, *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59, 15908–15912.
- 24 M. A. Niyas, K. Shoyama and F. Würthner, *Angewandte Chemie International Edition*, DOI:10.1002/anie.202302032.

- 25 B. Pigulski, M. Ximenis, K. Shoyama and F. Würthner, *Organic Chemistry Frontiers*, 2020, 7, 2925–2930.
- 26 K. Shoyama, D. Schmidt, M. Mahl and F. Würthner, *Org Lett*, 2017, 19, 5328–5331.
- 27 B. Pigulski, K. Shoyama, M.-J. Sun and F. Würthner, *J Am Chem Soc*, 2022, 144, 5718–5722.
- 28 J. Labella, K. Shoyama, D. Guzmán, T. Schembri, M. Stolte, T. Torres and F. Würthner, *ACS Mater Lett*, 2023, 5, 543–548.
- 29 A. D. Hendsbee, J.-P. Sun, W. K. Law, H. Yan, I. G. Hill, D. M. Spasyuk and G. C. Welch, *Chemistry of Materials*, 2016, 28, 7098–7109.
- 30 M. Vespa, J. R. Cann, S. V. Dayneko, O. A. Melville, A. D. Hendsbee, Y. Zou, B. H. Lessard and G. C. Welch, *European J Org Chem*, 2018, 2018, 4592–4599.
- 31 A. Laventure, S. Stanzel, A.-J. Payne, B. H. Lessard and G. C. Welch, *Synth Met*, 2019, 250, 55–62.
- 32 X. Tian, Y. Xiao, S. Wang, G. Liu, W. Zhang, L. Zhou, J. Gong, X. Zhang, X. Li, H. Meng, J. Wang, G. Dai and Q. Wang, *Org Lett*, 2023, 25, 1605–1610.
- 33 K. Bartkowski, P. Zimmermann Crocomo, M. A. Kochman, D. Kumar, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *Chem Sci*, 2022, 13, 10119–10128.
- 34 K. Bartkowski, A. K. Gupta, T. Matulaitis, M. Morawiak, E. Zysman-Colman and M. Lindner, *Organic Chemistry Frontiers*, 2024, 11, 755–760.
- 35 X. Tian, K. Shoyama and F. Würthner, *Chem Sci*, 2023, 14, 284–290.
- 36 K. Piskorz, K. Starzak, M. Noworyta, K. Cyprych, K. Bartkowski, Z. Badri, S. Dhiman, C. Foroutan-Nejad, J. Mysliwiec, M. Lindner, J. Ortyl *Advanced Functional Materials*, 2025, e16241, 10.1002/adfm.202516241
- 37 M. Grzelak, D. Kumar, M. A. Kochman, M. Morawiak, G. Wiosna-Sałyga, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *Chem Sci*, 2024, 15, 8404–8413.
- 38 P. Govindharaj, A. J. Wierzbza, K. Kęska, M. A. Kochman, G. Wiosna-Sałyga, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *ACS Appl Mater Interfaces*, DOI:10.1021/acsami.3c19212.
- 39 D. Kumar, K. Bartkowski, B. Kamiński, E. Masoumifeshani, P. Ślęczkowski, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2025, 129, 2176–2185.
- 40 J. Wagner, P. Zimmermann Crocomo, M. A. Kochman, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *Angewandte Chemie*, DOI:10.1002/ange.202202232.
- 41 *Synfacts*, 2022, 18, 0742.
- 42 D. Szeląg, J. S. Cyniak, J. Ażgin, J. Wagner, M. Lindner, W. Wróblewski and A. Kasprzak, *Chemical Communications*, 2024, 60, 10488–10491.
- 43 J. Wagner, D. Kumar, M. A. Kochman, T. Gryber, M. Grzelak, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15, 37728–37740.

- 44 W. Derkowski, D. Kumar, T. Gryber, J. Wagner, M. Morawiak, M. A. Kochman, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *Chemical Communications*, 2023, 59, 2815–2818.
- 45 J. Wagner, R. D. Chavan, J. Kruszyńska, M. Ans, A. Mahapatra, N. Mrkyvkova, P. Siffalovic, P. Yadav, M. Ebic, S. Akin, A. Kubas, M. Lindner and D. Prochowicz, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16, 64940–64950.

(podpis wnioskodawcy)