

Rada Doskonałości Naukowej  
00-901 Warszawa, pl. Defilad 1  
Dział Kancelaryjny  
WPLYNĘŁO (RPW)

31.08.2023

Znak sprawy:  
**DR rd. 26.400.233.2023**

Podpis \_\_\_\_\_ Zał. \_\_\_\_\_



SCP/5699/2023  
ID: 17900300015646



RPW/8342/2023  
Data: 2023-08-31

Rada Naukowa E  
Uniwersytet Łódzki  
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź  
za pośrednictwem:  
**Rady Doskonałości Naukowej**  
pl. Defilad 1, 00-901 Warszawa  
(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

**Dr Renata Rybakiewicz-Sekita**

Instytut Nauk Chemicznych

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych  
Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie

**Wniosek**

z dnia **01.09.2023**

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie **nauk ścisłych i przyrodniczych** w dyscyplinie **nauki chemiczne**.

Określenie osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego:

**„Inżynieria molekularna elektroaktywnych związków donorowo-akceptorowych o kontrolowanych właściwościach elektrochromowych, elektroluminescencyjnych i foto(elektro)katalitycznych”**

Wniosuję – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 zm.) – aby komisja habilitacyjna podejmowała uchwałę w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w głosowaniu **tajnym/jawnym**.

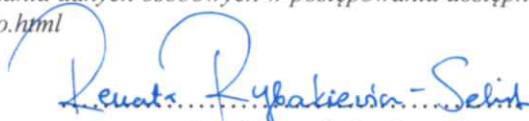
Zostałem poinformowany, że:

Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości Naukowej z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).

Kontakt za pośrednictwem e-mail: [kancelaria@rdn.gov.pl](mailto:kancelaria@rdn.gov.pl), tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu. Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c) Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz art.

232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu przeprowadzenie postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu.

Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest na stronie [www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html](http://www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html)

  
(podpis wnioskodawcy)

Załączniki:

1. Dane wnioskodawcy
2. Kopia dokumentu potwierdzającego posiadanie stopnia doktora
3. Autoreferat
4. Wykaz osiągnięć naukowych
5. Oświadczenia współautorów (w wersji elektronicznej)
6. Publikacje i patent stanowiące osiągnięcie naukowe (w wersji elektronicznej)
7. Pełna dokumentacja w wersji elektronicznej na nośniku typu pendrive

**Renata Rybakiewicz-Sekita**

**Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych**

**Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie**

**ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa**

**Inżynieria molekularna elektroaktywnych związków donorowo-akceptorowych o kontrolowanych właściwościach elektrochromowych, elektroluminescencyjnych i foto(elektro)katalitycznych**

**Autoreferat**

**(załącznik nr 3)**

**1. Imię i nazwisko**

Renata Rybakiewicz-Sekita

ORCID: 0000-0001-5152-1445

**2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej**

<b>Rok nadania</b>	<b>Stopień naukowy/zawodowy, podmiot nadający stopień, tytuł pracy</b>
2016	<b>Doktor nauk chemicznych</b> Rada Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej Tytuł rozprawy doktorskiej: „Nowe półprzewodnikowe arylenobisimidy zawierające podstawniki triaryloaminowe. Synteza, badania właściwości spektroskopowych, strukturalnych, transportowych i elektrochemicznych”. <b>Praca wyróżniona.</b> Promotor: Prof. dr hab. Małgorzata Zagórska
2011	<b>Studia podyplomowe: Zarządzanie projektami badawczymi</b> Wydział Zarządzania i Ekonomii, Uniwersytet Łazarskiego w Warszawie Tytuł pracy podyplomowej: „Projekt grantu badawczego finansowanego przez NCN na przykładzie opracowania projektu dotyczącego syntezy oraz charakterystyki nowych pochodnych bisimidów arylenowych z podstawnikami triaryloaminowymi dla zastosowań w organicznych tranzystorach z efektem polowym”. Promotor: Prof. dr hab. Jerzy Kisielnicki
2009	<b>Magister ze specjalizacją chemia techniczna</b> Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Tytuł pracy magisterskiej: „Synteza i charakterystyka 3-arylidenoamino-5-tiometylo-1 <i>H</i> -1,2,4-triazoli”. Promotor: Dr Agnieszka Puchała

### 3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

Okres zatrudnienia	Stanowisko i miejsce zatrudnienia
2016-obecnie	<b>Adiunkt</b> naukowo-dydaktyczny, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Instytut Nauk Chemicznych.
2020-2023	<b>Samodzielny chemik</b> naukowo-badawczy, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, zatrudniona w wymiarze 0,1 etatu w ramach projektu NCN, OPUS (UMO-2019/33/B/ST5/01212): „Amfifilowe organiczne materiały elektroniczne do katalitycznego wytwarzania nadtlenu wodoru”.
2015-2016	<b>Asystent</b> naukowo-dydaktyczny, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Instytut Nauk Chemicznych.
2010-2011	<b>Samodzielny chemik</b> naukowo-badawczy, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, zatrudniona w wymiarze 0,25 etatu w ramach projektu europejskiego FlexNet (nr 247745), “Network of Excellence for building up Knowledge for improved Systems Integration for Flexible Organic and Large Area Electronics (FOLAE) and its exploitation”.

### 4. Omówienie osiągnięć naukowych

Na osiągnięcie naukowe składa się cykl dziesięciu powiązanych tematycznie artykułów naukowych (**P1-P10**) z lat 2017-2023, w tym dziewięć publikacji oryginalnych i jeden artykuł przeglądowy, oraz patent **T1**.

- P1.** R. Rybakiewicz\*, M. Zagorska, A. Pron, „Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics”, *Chemical Papers*, **2017**, *71*, 243–268.
- P2.** H. F. Higginbotham\*, P. Pander, R. Rybakiewicz, M. K. Etherington, S. Maniam, M. Zagorska, A. Pron, A. P. Monkman, P. Data\*, “Triphenylamine disubstituted naphthalene diimide: elucidation of excited states involved in TADF and application in near-infrared organic light emitting diodes”, *Journal of Materials Chemistry C*, **2018**, *6*, 8219-8225.
- P3.** R. Rybakiewicz\*, E. D. Głowacki\*, Ł. Skórka, S. Pluczyk, P. Zassowski, D. H. Apaydin, M. Łapkowski, M. Zagórska, A. Proń\*, “Low and high molecular mass dithienopyrrole-naphthalene bismide donor-acceptor compounds: synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical behaviour”, *Chemistry - A European Journal*, **2017**, *23*, 2839–2851.

- P4.** R. Rybakiewicz-Sekita\*, P. Toman, R. Ganczarczyk, J. Drapala, P. Ledwon, M. Banasiewicz, L. Skorka, A. Matyjasiak, M. Zagorska\*, A. Pron\*, “D-A-D compounds combining dithienopyrrole donors and acceptors of increasing electron withdrawing capability: synthesis, spectroscopy, electropolymerization and electrochromism”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2022**, 126, 22, 4089–4105.
- P5.** R. Rybakiewicz\*, L. Skorka, G. Louarn, R. Ganczarczyk, M. Zagorska\*, A. Pron, “N-substituted dithienopyrroles as electrochemically active monomers: Synthesis, electropolymerization and spectroelectrochemistry of the polymerization products”, *Electrochimica Acta*, **295**, **2019**, 472-483.
- P6.** R. Rybakiewicz\*, R. Ganczarczyk, G. Wiosna-Salyga, I. Bobowska, M. Banasiewicz, M. Charyton, L. Skorka, M. Zagorska\*, Adam Pron\*, “Luminescent organic materials based on donor-acceptor-donor compounds containing carbazole donors and acceptors of varying strength: Spectroscopy, redox properties and application in organic light emitting diodes”, *Optical Materials*, **2020**, 108, 110428.
- P7.** R. Rybakiewicz\*, R. Ganczarczyk, M. Charyton, L. Skorka, P. Ledwon, R. Nowakowski, M. Zagorska\*, A. Pron\*, “Low band gap donor-acceptor-donor compounds containing carbazole and naphthalene diimide units: Synthesis, electropolymerization and spectroelectrochemical behaviour”, *Electrochimica Acta*, **2020**, 358, 136922.
- P8.** M. Gryszel, R. Rybakiewicz, E. D. Głowacki\*, “Water-Soluble Organic Dyes as Molecular Photocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution”, *Advanced Sustainable Systems*, **2019**, 1900027.
- P9.** R. Gańczarczyk, R. Rybakiewicz-Sekita\*, M. Gryszel, J. Drapała, M. Zagórska, E. D. Głowacki\*, “Polymeric benzothiadiazole, benzooxadiazole and benzoselenadiazole photocathodes for photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide”, *Advanced Materials Interfaces*, **2023**, 2300270.
- P10.** R. Rybakiewicz-Sekita\*, M. Gryszel, G. Pathak, R. Ganczarczyk, M. Donahue, E. D. Głowacki\*, “Well-defined electrochemical switching of amphiphilic glycolated poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *Journal of Materials Chemistry C*, **2022**, 10, 17208-17215.
- T1.** K. Łępicka, P. Pięta, R. Rybakiewicz, M. Zagórska, M. Majewska, W. Kutner. Wynalazek pt.: „Nowy bisimid naftalenowy, sfunkcjonalizowany w rdzeniu ditenio[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolem o sekwencji D-A-D, oraz polimer przewodzący wytworzony przez polimeryzację tego monomeru, sposób jego wytwarzania i zastosowanie jako materiału elektrodowego do superkondensatorów”, *Patent na wynalazek numer: PL-234733*, data przyznania patentu na wynalazek: 20.12.2019. Numer zgłoszenia patentowego wynalazku: P.418333, data zgłoszenia wynalazku do Urzędu Patentowego: 16.08.2016.

#### 4.1. Wprowadzenie i motywacja

Druga połowa XX w. była okresem bezprecedensowego rozwoju elektroniki nieorganicznej, w przeważającej części krzemowej, która zrewolucjonizowała każdy praktycznie aspekt naszego życia. Będąc domeną chemików nieorganików, metalurgów, fizyków ciała stałego i specjalistów z dziedziny technologii elektronicznej, elektronika krzemowa rozwijała się niemal ortogonalnie w stosunku do chemii organicznej. Materiały organiczne, zazwyczaj polimerowe w urządzeniach elektronicznych stosowane były jedynie jako dielektryki lub warstwy izolujące. Sporadycznie pojawiały artykuły opisujące niezwykle właściwości elektryczne różnych związków organicznych, ale albo pozostawały bez echa, albo po krótkim okresie zaciekawienia nimi ulegały zapomnieniu, głównie ze względu na niepowtarzalność przedstawianych w nich wyników. Ówczesnym nielicznym badaniom poświęconym organicznym przewodnikom i półprzewodnikom brakowało również wsparcia ze strony naukowców zajmujących się chemią kwantową i fizyką ciała stałego. Cezurę stanowi tutaj odkrycie i opublikowanie dokładnie 50 lat temu niezwykle właściwości elektrycznych kompleksu z przeniesieniem ładunku tetrathiofulwalenu i tetracyjanochinonodimetanu, tzw. kompleksu TTF-TCNQ.<sup>[1]</sup> Autorzy opublikowali to odkrycie w formie listu do redakcji, którego początek warto zacytować, ze względu na wagę przedstawionego osiągnięcia naukowego:

*“Sir: Our interest in the synthesis and electron-transfer properties of novel organic, inorganic and organometallic materials has led to the preparation of a new highly conducting complex between the electron donor tetrathiofulvalene (TTF) and the electron acceptor tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ) in which the TTF/TCNQ ratio is 1:1. This new compound not only behaves like a metal over a large temperature range but has by far the largest maximum electrical conductivity of any known organic compound”.*

Opublikowanie tej pracy spowodowało lawinowy wręcz wzrost zainteresowania organicznymi materiałami elektroaktywnymi, a badania w tej dziedzinie rozpoczęli najwybitniejsi ówcześni naukowcy, jak np. chemik Klaus Bechgaard i fizyk Denis Jerome, późniejsi odkrywcy pierwszych nadprzewodników organicznych,<sup>[2]</sup> czy chemicy Alan G. MacDiarmid i Hideki Shirakawa oraz fizyk Alan J. Heeger, badacze, którzy odkryli przewodzącą (metaliczną) formę poliacetyleny,<sup>[3]</sup> laureaci Nagrody Nobla z chemii w 2000 r. Niezwykle szybki postęp w badaniach podstawowych dotyczących chemii, fizyki i inżynierii organicznych materiałów elektroaktywnych stymulował rozwój badań stosowanych mających na celu wykorzystanie tych nowych związków w organicznych urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych, modyfikowanych elektrodach, elektrochemicznych i optycznych czujnikach, materiałach elektrochromowych, materiałach absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne i innych.<sup>[4-8]</sup> Zastosowania organicznych materiałów elektroaktywnych opierają się nie tylko wykorzystaniu ich właściwości

półprzewodnikowych, ale także na ich zdolności do odwracalnego przechodzenia ze stanu półprzewodnikowego w stan przewodnika (w niektórych przypadkach – metalu) w wyniku reakcji redoksowych lub kwasowo-zasadowych. W organicznych diodach elektroluminescencyjnych, tranzystorach polowych czy ogniwach fotowoltaicznych wykorzystuje się formę półprzewodnikową tych związków, a w przypadku materiałów elektrodowych oraz materiałów absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne – ich formę przewodnikową (metaliczną). Zastosowanie elektroaktywnych związków organicznych jako materiałów elektrochromowych opiera się z kolei na zjawisku zmiany współrzędnych koloru (ang. *colour coordinates*) w wyniku wymuszonego elektrochemicznie przejścia cząsteczki od neutralnej formy półprzewodnikowej do kationowej (lub anionowej) formy przewodnika (metal). W przypadku czujników elektrochemicznych wykorzystuje się zmiany właściwości elektrycznych, również spowodowane przekształceniem formy półprzewodnikowej w formę przewodnika (metal) i *vice versa*. Natomiast czujniki optyczne rejestrują zmiany w charakterystyce spektroskopowej wywołane w/w przejściami.

Pierwszym doniesieniem literaturowym dotyczącym zastosowania półprzewodników organicznych jako składników diod elektroluminescencyjnych (OLED, ang. *organic light emitting diodes*) była praca Tanga i Van Slika opisująca diodę elektroluminescencyjną o stosunkowo słabej wydajności kwantowej elektroluminescencji i małej luminancji.<sup>[9]</sup> Ten kierunek badań okazał się jednak bardzo owocny, gdyż po niespełna 30 latach organiczne diody elektroluminescencyjne osiągnęły pełną dojrzałość technologiczną, stając się składnikami powszechnie produkowanych ekranów i wyświetlaczy, a wartość ich sprzedaży w 2021 r. wyniosła 33 miliardy dolarów. Organiczne diody stosowane współcześnie w wyświetlaczach telefonów i ekranach telewizorów, charakteryzują się znakomitą odwzorowaniem barw, przy zachowaniu wysokiego kontrastu i jasności. Na rynku pojawiają się również wyświetlacze umożliwiające dowolne ich zginanie. Posiadają więc cechy nieosiągalne dla innych rodzajów diod elektroluminescencyjnych.

Chronologicznie nieco wcześniej ukazała się praca dotycząca pierwszego organicznego tranzystora polowego (OFET, ang. *organic field effect transistor*).<sup>[10]</sup> Choć tranzystory polowe są jednym z podstawowych elementów współczesnej elektroniki, gdyż wchodzi w skład obwodu scalonego, to w przypadku tranzystorów organicznych sukces technologiczny był niepomnie mniejszy niż w przypadku organicznych diod elektroluminescencyjnych. Główną przyczyną są tu znacznie gorsze charakterystyki tranzystorów organicznych i mniejsze możliwości miniaturyzacji w porównaniu z tranzystorami krzemowymi. Urządzenia oparte na organicznych tranzystorach polowych, jak np. etykiety *RFID* (ang. *radio-frequency identification tags*), są nadal produktem niszowym, wykorzystywanym tam, gdzie niezbędna jest elastyczność obwodu elektrycznego oraz niska cena urządzenia.

Innym znaczącym odkryciem w dziedzinie elektroniki organicznej było odkrycie przez Sariciftiego, Smilowitza, Heegera i Wudla zjawiska fotoindukowanego przeniesienia elektronu pomiędzy wielkocząsteczkowym półprzewodnikiem organicznym, a estrową pochodną fulerenu C<sub>60</sub>.<sup>[11]</sup> Konsekwencją tego odkrycia była z sukcesem zrealizowana koncepcja tzw. „heterozłącza objętościowego” (ang. *bulk heterojunction*), w którym cząsteczki organicznego półprzewodnika pełniły rolę donorów elektronu, a cząsteczki pochodnej fulerenu – akceptorów. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OPC, ang. *organic photovoltaic cells*) z heterozłączeniem objętościowym jako warstwą aktywną charakteryzowały się znacznie lepszymi parametrami niż organiczne ogniwa o innej konfiguracji. W ostatniej dekadzie ukazało się jednak wiele prac, w których opisano całkowicie organiczne heterozłącza objętościowe, w których akceptory fulerenowe zastąpiono mało- lub wielkocząsteczkowymi akceptorami organicznymi.<sup>[12]</sup>

Dwie ważne technologicznie cechy elektroaktywnych materiałów organicznych są nieosiągalne w przypadku klasycznej elektroniki krzemowej. Pierwsza z nich o przetwarzalność z roztworu. Półprzewodniki organiczne są mało- lub wielkocząsteczkowymi związkami molekularnymi. W ciele stałym ich cząsteczki (makrocząsteczki) wiążą się ze sobą poprzez oddziaływania niekowalencyjne. Rozpuszczając się w danym rozpuszczalniku związki te nie tracą swojej tożsamości chemicznej i strukturalnej, tym samym są przetwarzalne z roztworu. Cecha druga, to możliwość uzyskania, poprzez odpowiednią funkcjonalizację, wielkocząsteczkowych związków organicznych łączących właściwości elektronowe półprzewodników (lub metali) z właściwościami mechanicznymi polimerów konwencjonalnych, takimi jak sprężystość, plastyczność *etc.*

Powyższy opis trzech typowych elementów elektronicznych, w których wykorzystywane są organiczne materiały elektroaktywne ma charakter poglądowy i stanowi jedynie wprowadzenie do zagadnień poruszanych w tym autoreferacie. W opracowywanych współcześnie urządzeniach elektronicznych, optoelektronicznych, elektrochromowych i analitycznych (np. czujnikach chemicznych i elektrochemicznych) elementy te stanowią tylko część podzespołów i muszą współpracować z innymi podzespołami o bardzo różnorodnym charakterze. Nowoczesne wersje takich urządzeń bazują na coraz bardziej wyrafinowanych mechanizmach działania.<sup>[13–15]</sup> Każdy z podzespołów pełni inną funkcję w układach elektronicznych, a w swoim działaniu opiera się na odrębnych zjawiskach fizykochemicznych. Wymusza to konieczność projektowania i syntezy organicznych związków elektroaktywnych o właściwościach odpowiednich do pełnionej przez nie roli jako składników tzw. warstw aktywnych.<sup>[16]</sup> Na przykład tranzystor jest jednym z głównych elementów budulcowych niemal wszystkich układów elektronicznych wzmacniającym sygnał elektryczny. Materiał organiczny zastosowany w tranzystorach polowych<sup>[17]</sup> powinien zapewniać wydajny transport nośników ładunku, innymi słowy charakteryzować się dużą ruchliwością



elektronów i/lub dziur elektronowych, na co duży wpływ ma stopień uporządkowania struktury nadcząsteczkowej warstwy, w tym jej teksturowanie, choć w zależności od natury chemicznej półprzewodnika efekt ten jest bardziej lub mniej znaczący. Inaczej jest w przypadku tranzystorów elektrochemicznych (OECT, ang. *organic electrochemical transistors*),<sup>[18,19]</sup> w których oczekuje się możliwie jak największej porowatości warstwy aktywnej. Taka przestrzennie rozwinięta powierzchnia sprzyja swobodnemu wnikanii jonów z elektrolitu w głąb warstwy. Wprowadzenie grup hydrofilowych do struktury cząsteczki w połączeniu z dwoistością procesów przewodzenia (elektronowe + jonowe) w tranzystorach elektrochemicznych powoduje, że stanowią one wręcz idealne przetworniki sygnału jonowo-elektronicznego np. w bioczujujących<sup>[20]</sup> lub neurostymulatorach,<sup>[21]</sup> regulujących i stymulujących procesy chemiczne i elektryczne w organizmach żywych. Dla półprzewodników stosowanych w wysokowydajnie działających organicznych diodach elektroluminescencyjnych kluczowa jest nie tylko duża ruchliwość nośników ładunków, ale przede wszystkim powinny one wykazywać znaczną wydajność kwantową fluorescencji.<sup>[22]</sup> W przypadku diod wykorzystujących zjawisko aktywowanej termicznie opóźnionej fluorescencji (TADF, ang. *thermally activated delayed fluorescence*) istotna jest również odpowiednia geometria cząsteczki, obniżająca różnicę w energiach stanu singletowego i trypletowego.<sup>[23]</sup> Z kolei materiał elektroaktywny w ogniwie fotowoltaicznym, zdolnym do wydajnej konwersji energii słonecznej w energię elektryczną, powinien charakteryzować się dużą wartością współczynnika absorpcji molowej w szerokim zakresie widmowym, włączając w to obszar bliskiej podczerwieni. Konieczna jest również właściwa sekwencja energii orbitali LUMO i HOMO obu składników (akceptorowego i donorowego) heterozłącza objętościowego, w celu umożliwienia efektywnego rozdzielania ładunków na granicy faz. Innymi kluczowymi czynnikami są duża wartość ruchliwości ładunków tzn. elektronów w fazie akceptora i dziur w fazie donora, oraz odpowiednia morfologia warstwy aktywnej.<sup>[24,25]</sup> Dąży się w tym przypadku do nanoseparacji fazowej, aby droga dyfuzji ekscytonu do granic faz, na której zachodzi jego dysocjacja do elektronu i dziury, była jak najkrótsza. Z kolei, związki wykazujące odwracalne zmiany koloru w wyniku zmiany stopnia utlenienia (redukcji) są wykorzystywane w urządzeniach elektrochromowych.<sup>[26]</sup> Natomiast jeśli odwracalnym procesom elektrochromowym towarzyszą duże efekty pojemnościowe lub/i pseudopojemnościowe, a warstwa jest odporna na procesy degradacyjne mogące zachodzić w procesach cyklicznego ładowania i rozładowania, to otrzymać można superkondensator (SC, ang. *supercapacitor*) z jedoczesnym wskaźnikiem poziomu naładowania.<sup>[27]</sup>

Bez względu jednak na zastosowanie, cechą wspólną dla wszystkich nowych materiałów półprzewodnikowych, szczególnie pożądaną w kontekście rozwoju nowych technologii wytwarzania urządzeń jest, jak już wspomniano, możliwość przetwarzania z roztworu, czyli dobra ich rozpuszczalność najlepiej w handlowo dostępnych rozpuszczalnikach. Otwiera to perspektywę

wytwarzania urządzeń elektronicznych metodami prostymi i mało energochłonnymi, takimi jak np. drukowanie<sup>[28]</sup> na elastycznych podłożach o dużej powierzchni. Przetwarzalność ma kluczowe znaczenie w kontekście wytwarzania lekkich i elastycznych obwodów elektronicznych o dużej wytrzymałości i tym samym również dla dalszej miniaturyzacji organicznych urządzeń elektronicznych. Z perspektywy projektowania struktur półprzewodników organicznych jedną z najpopularniejszych strategii poprawy ich rozpuszczalności jest funkcjonalizacja odpowiednimi grupami solubilizującymi, takimi jak proste lub rozgałęzione łańcuchy alkilowe, alkoksyłowe (w tym oligoeterowe), a także podstawniki alkiloaryłowe i inne.<sup>[29]</sup>

Niezwykle ważna jest zdolność organicznych półprzewodników i przewodników do relatywnie łatwej zmiany ich właściwości fizykochemicznych na drodze odpowiedniej funkcjonalizacji. Właściwości elektronowe, optyczne i elektrochemiczne tych związków można przewidzieć i dostosować do docelowego zastosowania już na etapie projektowania struktury cząsteczki, szczególnie gdy projektowanie to jest wspomagane obliczeniami kwantowochemicznymi, w tym z zastosowaniem różnych wariantów teorii funkcjonału gęstości (DFT, ang. *density functional theory*). W tym kontekście znakomicie sprawdza się tak zwana strategia bloków budulcowych, stosowana w przypadku projektowania i syntezy elektroaktywnych związków małych i wielkocząsteczkowych. Polega ona na łączeniu ze sobą w odpowiedniej sekwencji jednostek o charakterze donorowym i akceptorowym. Do tego celu wykorzystuje się reakcje sprzęgania C–C, takie jak Suzuki, Stille’a, Sonogashiry, Kumady i popularne ostatnio bezpośrednie heteroarylowanie.<sup>[30]</sup> Jednostki elektronoakceptorowe (A) z reguły obniżają poziom LUMO, podczas gdy elektrondonorowe (D) podwyższają poziom HOMO. Łączenie ich w odpowiedniej sekwencji, np. D-A-D lub A-D-A, pozwala na subtelną modyfikację ich poziomów energetycznych, a także ich przerwy energii wzbronionych ( $E_g$ ), tak, by mieściła się w stosunkowo wąskim, ale też oczekiwanym dla półprzewodników organicznych zakresie: 1,5 eV do 3 eV. Wartości energii poziomów HOMO i LUMO są skorelowane z wartościami potencjału jonizacji (IP, ang. *ionization potential*) oraz powinowactwa elektronowego (EA, ang. *electron affinity*) badanych związków poprzez teoremat Koopmansa stanowiący, że  $E_{IP} = -E_{HOMO}$  oraz  $E_{EA} = E_{LUMO}$ .<sup>[31,32]</sup> Różnica elektrochemicznie wyznaczonych wartości IP - |EA| jest często nazywana „elektrochemiczną przerwą energetyczną” ( $E_{g,el}$ ) i wyraża zdolność danej cząsteczki półprzewodnika organicznego do podlegania procesom redukcji i utleniania. Najczęściej im mniejsza wartość  $E_{g,el}$  tym bardziej półprzewodnik ma charakter ambipolarny. Tu warto nadmienić, że otrzymanie przetwarzalnych z roztworu półprzewodników organicznych o charakterze ambipolarnym, tzn. charakteryzujących się dużą ruchliwością zarówno elektronowych jak i dziurowych nośników ładunku, stabilnie działających w warunkach danego urządzenia nadal stanowi ważne wyzwanie badawcze. Jak już wspomniałam, wartości IP oraz EA z łatwością można wyznaczyć stosując metodę

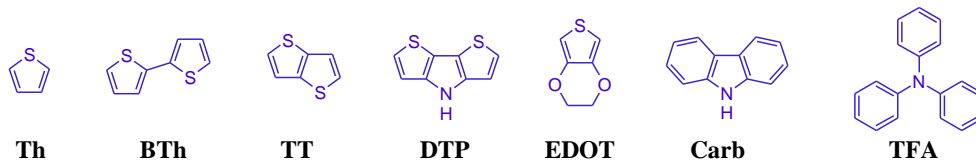
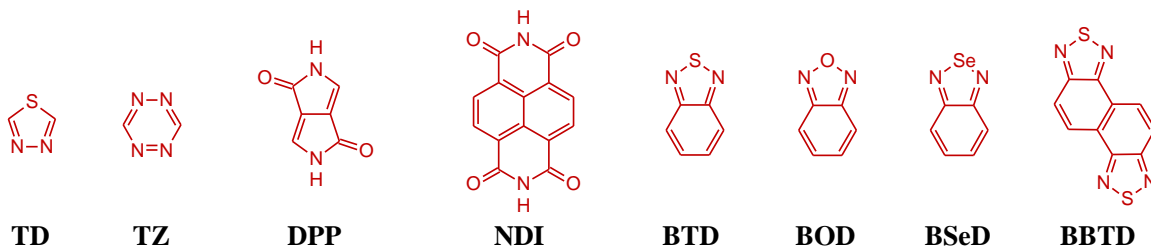
elektrochemiczną,<sup>[33]</sup> należy jednak pamiętać, że jest to metoda pośrednia. Metodą pozwalającą na bezpośredni pomiar IP jest spektroskopia fotoelektronowa ze wzbudzeniem w nadfiolecie (UPS, ang. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*), a EA – odwrócona spektroskopia fotoelektronowa (IPES, ang. *inverse photoelectron spectroscopy*). Należy jednak pamiętać, że w przypadku spektroskopii fotoelektronowej mierzymy wartości IP i EA badanego związku w postaci cienkiej warstwy, czyli w ciele stałym. W przypadku elektrochemii pomiar wykonujemy dla związku rozpuszczonego w elektrolicie, badamy więc próbki, w których oddziaływania są różne - niekowalencyjne, międzycząsteczkowe w ciele stałym i oddziaływania pojedyncza cząsteczka - rozpuszczalnik w roztworze elektrolitu. Istnieje jednak wielokrotnie udowodniona eksperymentalnie bardzo dobra korelacja pomiędzy wynikami uzyskanymi z badań spektroskopowych i elektrochemicznych.<sup>[34,35]</sup>

Pomiary elektrochemiczne są ważne, gdyż oprócz wyznaczenia kluczowych parametrów organicznych związków elektroaktywnych, takich jak IP i EA, dostarczają szeregu innych ważnych informacji, niezbędnych w badaniach aplikacyjnych. Dotyczy to, przede wszystkim, odwracalności reakcji redoksowych, nazywanych często reakcjami „domieszkowania” i „oddomieszkowania”. Nazwa ta, wprowadzona przez fizyków ciała stałego, odzwierciedlając fenomenologiczne jedynie podobieństwo do reakcji domieszkowania półprzewodników nieorganicznych, powinna być przez chemików stosowana z wielką ostrożnością i zawsze z komentarzem. „Domieszkowanie” to *de facto* proces utlenienia (redukcji) cząsteczki (makrocząsteczki) półprzewodnika organicznego do postaci kationorodnika (anionorodnika), a w dalszym etapie do bezspinowego dikationu (dianionu). Oddomieszkowanie jest procesem odwrótnym tzn. polega na redukcji kationorodnika lub anionorodnika do obojętnej cząsteczki. Szczególnie cenne jest w tym przypadku stosowanie technik spektroeletrochemicznych, czyli połączenia technik elektrochemicznych *in situ* z metodami spektroskopowymi, takimi jak elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR), spektroskopia UV-Vis-NIR, spektroskopia podczerwieni (IR) i spektroskopia Ramana.<sup>[36,37]</sup> Metody te pozwalają na badanie przemian chemicznych zachodzących podczas reakcji redoksowych, łącznie z identyfikacją pośrednich i końcowych produktów utlenienia lub redukcji, a także na śledzenie procesów degradacyjnych. Do danych elektrochemicznych, fenomenologicznych w swym charakterze, dodają więc dane o charakterze mechanistycznym i strukturalnym.

#### **4.2. Omówienie osiągnięcia naukowego**

Osiągnięciem naukowym stanowiącym podstawę mojego wniosku habilitacyjnego było opracowanie metod syntezy szeregu nowych związków półprzewodnikowych o charakterze donorowo-akceptorowym i małej przerwie energii wzbronionych, szczegółowe przebadanie ich właściwości optycznych i elektronowych oraz wykorzystanie ich jako warstw aktywnych w prototypowych urządzeniach elektronicznych i elektrochromowych, a także zbadanie ich

właściwości foto(elektrokatalitycznych) w procesie redukcji tlenu do nadtlenu wodoru. Punktem wyjściowym moich prac badawczych było zaprojektowanie takich elektroaktywnych materiałów funkcjonalnych, które charakteryzują się nowymi, często nieoczekiwanymi właściwościami, a które otrzymać można stosując relatywnie proste metody syntezy i z możliwie największym udziałem handlowo dostępnych odczynników. W swoich pracach syntezowałam zarówno jednostki (bloki budulcowe) o charakterze donorowym, jak i akceptorowym, a także małowymiarowe związki donorowo-akceptorowe, oraz produkty ich polimeryzacji, otrzymane najczęściej na drodze utleniającej polimeryzacji elektrochemicznej, a także utleniającej polimeryzacji chemicznej np. w parach jodu. Jednym z najważniejszych celów moich prac było przebadanie wpływu oddziaływania obu tych segmentów cząsteczki (donora i akceptora) na właściwości spektroskopowe, elektrochemiczne i elektronowe otrzymanych półprzewodników organicznych. Stąd wykorzystanie w prowadzonych przeze mnie syntezach donorowych bloków budulcowych o różnym stopniu wzbogacenia w elektrony, takich jak: karbazol (Carb), ditienopirol (DTP), tiofen (Th), bitiofen (BTh), tienotiofen (TT), etylenodioksytiofen (EDOT) i trifenyloamina (TFA). Bloki akceptorowe również różniły się stopniem zubożenia w elektrony, począwszy od silnie elektronoakceptorowych naftalenodiimidów (NDI), diketopirolopiroli (DPP), tetrazyny (TZ) poprzez benzooksadiazole (BOD), benzotiadiazole (BTD), benzoselenadiazole (BSeD), naftylobistadiazol (BBTD) do relatywnie słabego akceptora - tiadiazolu (TD) (**Rysunek 1**). Wszystkie bloki budulcowe były tak dobrane, aby możliwa była ich multifunkcjonalizacja. Natomiast w przypadku grup elektronodonorowych ważnym kryterium wyboru była również zdolność do polimeryzacji chemicznej i/lub elektrochemicznej metodami potencjodynamiczną, potencjostatyczną i/lub galwanostatyczną. Techniki te, zwłaszcza elektropolimeryzacja potencjodynamiczna, pozwoliły mi na kontrolowanie grubości i morfologii powstającej warstwy polimeru. Metody elektrochemiczne były dla mnie niezwykle ważne, nie tylko jako narzędzia pozwalające na weryfikację oczekiwanych właściwości redoksowych projektowanych przeze mnie materiałów elektroaktywnych, ale także stały się cennym narzędziem do ich elektroosadzania *in situ* w docelowym urządzeniu. Takie podejście, pionierskie w przypadku tranzystorów elektrochemicznych, jest bardzo korzystne z technologicznego punktu widzenia, ponieważ pozwala uniknąć szeregu zabiegów związanych z przygotowaniem, obróbką i nanoszeniem polimerowych półprzewodników organicznych metodami klasycznymi np. metodą wylewania strefowego (ang. *zone-casting*) czy powlekania wirowego (ang. *spin-coating*).

**Jednostki donorowe (D)****Jednostki akceptorowe (A)**

**Rysunek 1.** Struktury jednostek elektronodonorowych (D) i elektronoakceptorowych (A) półprzewodników organicznych opisanych w rozprawie habilitacyjnej.

Wyniki badań spektroskopowych, elektrochemicznych oraz spektroelektrochemicznych w połączeniu z danymi uzyskanymi z obliczeń teoretycznych, pozwoliły mi na określenie fundamentalnej relacji pomiędzy strukturą chemiczną a właściwościami serii otrzymanych przeze mnie związków mało- i wielkocząsteczkowych, a także poznanie i zrozumienie czynników decydujących o tych właściwościach. To z kolei przełożyło się na możliwość zastosowania tych materiałów w różnego typu urządzeniach elektronicznych i elektrochromowych. Testy prototypowych urządzeń wykonałam w ramach prowadzonej od 2015 r. współpracy z ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą.

Wydaje się, że w tym miejscu należy krótko omówić genezę moich badań przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne. W trakcie doktoratu zajmowałam się syntezą nowych półprzewodników organicznych powstałych w wyniku podstawienia diimidów arylenowych grupą tryfenyloaminową, w celu otrzymania materiałów zdolnych do ambipolarnego transportu nośników ładunku.<sup>[38–40]</sup> Bezpośrednio po obronie doktoratu zostałam zatrudniona na Uniwersytecie Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie (Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Instytut Nauk Chemicznych). Doświadczenie w syntezie zdobyte przede wszystkim podczas pracy doktorskiej, ale także magisterskiej stanowiło dobrą podstawę do rozpoczęcia samodzielnej i nieinspirowanej przez przełożonych pracy badawczej. Podjęte przeze mnie badania w żadnym stopniu nie były kontynuacją pracy doktorskiej, dotyczyły bowiem innych grup półprzewodników organicznych, otrzymywanych innymi metodami i stosowanych w innych urządzeniach. Umiejętność syntezy i funkcjonalizacji *post-syntetycznej* opisywanych tutaj związków zdobyłam w trakcie realizacji niniejszej rozprawy habilitacyjnej, w latach 2016-2023.

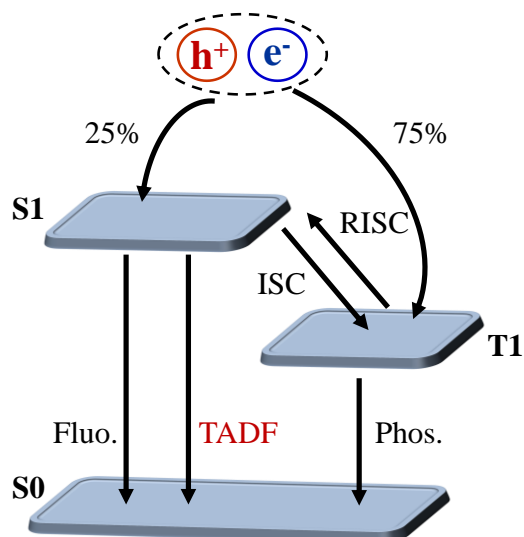
Nowe wyzwanie stanowiło dla mnie również takie zaprojektowanie struktur związków półprzewodnikowych, by mogły być zastosowane w urządzeniach takich jak tranzystor elektrochemiczny, diody elektronoluminescencyjne, chemosensory, superkondensatory, fotodiody i fotokatody. Były to dla mnie nowe kierunki badań, wymagające poznania i zastosowania odpowiednich narzędzi badawczych, istotnie różne od badań związanych z doktoratem.<sup>[38–42]</sup>

Na omówione tutaj osiągnięcie habilitacyjne składa się dziesięć publikacji i jeden patent. Przedstawione badania prowadziłam w ramach czterech projektów naukowych: NCBiR POL-NOR (polsko-norweska współpraca badawcza) pt. „*Synthesis and characterization of 4H-dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole substituted arylene bisimides - new donor-acceptor molecular semiconductors for organic electronics*”, NCN OPUS pt. „*Badania nad zastosowaniem polimerów w drukowanych molekularnie do analizy substancji farmaceutycznych w układach biologicznych*”, NCN OPUS pt. „*Amfifilowe organiczne materiały elektroniczne do katalitycznego wytwarzania nadtlenu wodoru*”, NCN SONATA pt. „*Wielofunkcjonalne organiczne materiały elektroaktywne: synteza i kompleksowa charakterystyka*”. W pierwszych dwóch projektach pełniłam rolę kierownika, w dwóch kolejnych odpowiednio głównego wykonawcy i wykonawcy.

Praca „*Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics*” (publikacja **P1**: *Chemical Papers*, 2017, 71, 243–268), którą napisałam na osobiste zaproszenie redaktora czasopisma Dr J. Stejskala, stanowiła przegląd małych i wielkocząsteczkowych materiałów elektroaktywnych posiadających w swej strukturze elektrodonorowe ugrupowania trifenyloaminy (TFA). Trifenyloaminy wykorzystywałam do serii podstawień arylenobisimidów w trakcie realizacji doktoratu. Już wtedy wskazałam na kilka zasadniczych zalet TFA, takich jak: łatwa synteza, stosunkowo niska cena substratów, zdolność do elektropolimeryzacji oraz możliwość funkcjonalizacji w trzech pozycjach. Artykuł **P1** stanowił mój post-doktorski, rozbudowany przegląd metod otrzymywania, właściwości fotofizycznych, elektrycznych i redoksowych szeregu półprzewodników organicznych, których cząsteczki składały się z różnie połączonych ze sobą jednostek triaryloaminowych oraz półprzewodników typu DA, ADA, DAD, w których ugrupowania triaryloaminowe (D) łączyły się z akceptorami różnego typu, a także ich wielkocząsteczkowych odpowiedników  $-(DA)_n-$ ,  $-(ADA)_n-$  i  $-(DAD)_n-$ . Inną grupą omawianych półprzewodników były związki, w których jednostki trifenyloaminowe (D) nie były bezpośrednio połączone z jednostkami akceptorowymi (A) lecz łącznikami o różnej sekwencji wiązań podwójnych. Zaprezentowane w publikacji **P1** zestawienia wykazały, że właściwie zaprojektowane pochodne TFA mogą cechować się dużą ruchliwością dziurowych nośników ładunku, odwracalnością procesów redoksowych, a także wykazywać fotoluminescencję.<sup>[43–45]</sup> Odpowiednia funkcjonalizacja TFA prowadzi do otrzymania półprzewodników o kontrolowanych wartościach potencjału jonizacji (IP) i powinowactwa do elektronów (EA), poprawia również ich

rozpuszczalność, co z kolei sprzyja ich zastosowaniu w urządzeniach elektroniki organicznej, umożliwiając nanoszenie z roztworu warstw o kontrolowanej grubości i morfologii. Z tych powodów trifenyloaminy i ich pochodne są znakomitymi blokami budulcowymi mało- i wielkocząsteczkowych materiałów półprzewodnikowych, które znalazły zastosowanie jako warstwy aktywne w organicznych tranzystorach polowych,<sup>[46,47]</sup> a także w cienkowarstwowych organicznych ogniwach słonecznych jako elektronodonorowy składnik heterozłącza<sup>[48-50]</sup> oraz w małowielkocząsteczkowych i polimerowych diodach elektroluminescencyjnych SM-OLED i PLED (ang. *small molecule and polymer organic light-emitting diodes*).<sup>[51,52]</sup>

Wyniki kwerendy związanej z przygotowaniem pracy przeglądowej **P1** stanowiły dla mnie inspirację do poszukania innych niż dotychczasowe<sup>[38-42]</sup> zastosowań dla donorowo-akceptorowych pochodnych TFA, które zsyntezowałam. Biorąc pod uwagę strukturę elektronową, geometrię cząsteczki i właściwości spektroskopowe niektórych otrzymanych przeze mnie *N*-alkilowanych diimidów naftalenowych dipodstawionych w rdzeniu aminami aromatycznymi doszłam do wniosku, iż związki te mogłyby być potencjalnymi elektroluminoforami emitującymi promieniowanie podczerwone. W celu eksperymentalnej weryfikacji moich przypuszczeń nawiązałam współpracę z wiodącym w tym obszarze badań zespołem profesora Andy Monkmana z Durham University w Wielkiej Brytanii, który w tamtym czasie pracował z dużymi sukcesami nad rozwojem organicznych diod elektroluminescencyjnych wykorzystujących zjawisko termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji.<sup>[53-57]</sup> W ogólnym ujęciu, koncepcja ta polega na powiązaniu procesu fluorescencji i fosforescencji w celu uzyskania maksymalnej sprawności kwantowej układu optoelektronicznego (100%) (**Schemat 1**). Ten spektakularny wzrost sprawności kwantowej ma miejsce dlatego, że TADF umożliwia wykorzystanie zarówno singletowych ( $S_1$ ) jak i trypletowych ( $T_1$ ) stanów wzbudzonych cząsteczki. W przypadku konwencjonalnych fluorescencyjnych emiterów OLED emisja jest wywołana tylko przez anihilację promienistą ekscytonów singletowych, natomiast promienista anihilacja ekscytonów trypletowych jest w materiałach czysto organicznych zabroniona. Statystyka spinowa jednoznacznie wskazuje, że w całej populacji ekscytonów, ekscytony singletowe stanowią 25%, a trypletowe – pozostałe 75%. Oznacza to, że maksymalna wydajność kwantowa konwencjonalnej organicznej diody elektroluminescencyjnej nie może przekroczyć 25%.<sup>[58,59]</sup> Proces TADF polega na aktywowanym termicznie międzystemowym przejściu  $T_1 \rightarrow S_1$ , w wyniku którego nieaktywne ekscytony



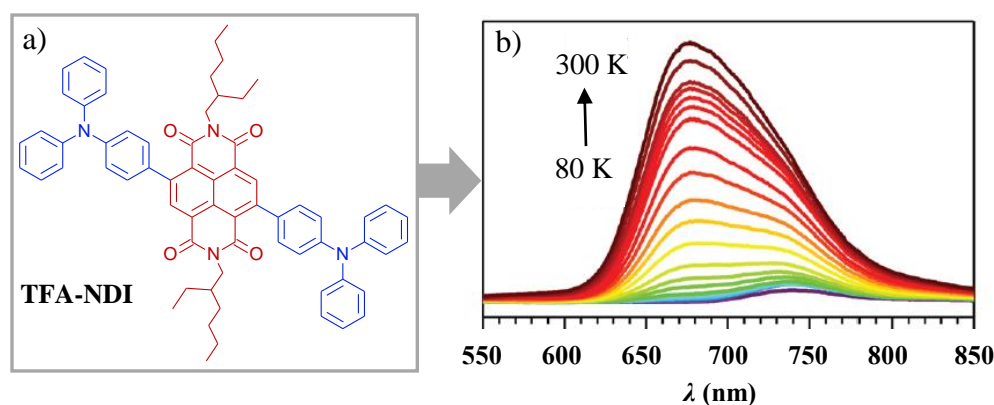
**Schemat 1.** Schemat idealny przebiegu procesu TADF w urządzeniu OLED.  $S_0$  – stan podstawowy,  $S_1$  – najniższy singletowy stan wzbudzony,  $T_1$  – najniższy trypletowy stan wzbudzony, Fluo. – fluorescencja natychmiastowa, TADF – aktywowana termicznie opóźniona fluorescencja, Phos. – fosforescencja, ISC – przejście międzysystemowe, RISC – odwrotne przejście międzysystemowe.

trypletowe są przekształcane w ekscytony singletowe, zdolne do emisji światła. Warunkiem zaistnienia efektu TADF jest mała różnica energii pomiędzy wyżej położonym stanem singletowym  $S_1$  i niżej położonym stanem trypletowym  $T_1$  ( $\Delta E_{S-T} < 0,5$  eV). Obniżenie wartości  $\Delta E_{S-T}$  można osiągnąć poprzez częściowe lub niemal całkowite rozdzielenie przestrzenne orbitali granicznych HOMO i LUMO.<sup>[60]</sup> Najczęściej jako emitery TADF są wykorzystywane cząsteczki o budowie donorowo-akceptorowej, w których może tworzyć się stan z przeniesieniem ładunku pomiędzy ugrupowaniem D i A (CT, ang. *charge transfer*), i które charakteryzują się jak najmniejszym przekrywaniem się orbitali HOMO i LUMO, czyli możliwie jak największym stopniem ortogonalności tych segmentów cząsteczki, na których zlokalizowane są te orbitale.<sup>[56,61]</sup> Biorąc pod uwagę omówione powyżej aspekty

dowiodłam, że zaprojektowany i zsyntezowany przeze mnie związek 2,6-bis(4-(difenyloamino)fenyl)- $N,N'$ -bis(2-etyloheksylo)-1,4,5,8-naftalenodiimid, TFA-NDI (**Rysunek 2**) wykazywał efekt opóźnionej fluorescencji (publikacja P2: *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 8219). Prace w tym zakresie wykonałam podczas krótkoterminowego wyjazdu do Uniwersytetu w Durham. W przypadku TFA-NDI wyraźnie widać, że geometria badanej cząsteczki w znaczący sposób wpływała na właściwości użytkowe materiału. Podstawienie rdzenia diimidowego ugrupowaniem TFA powoduje, iż pierścień fenylenowy TFA bezpośrednio przyłączony do rdzenia jest prawie ortogonalny w stosunku do płaszczyzny rdzenia, co znacząco obniża sprzężenie pomiędzy tymi jednostkami. Badania procesów fluorescencji roztworów TFA-NDI w rozpuszczalnikach różnej polarności, a także molekularnych dyspersji tego związku w różniących się polarnością matrycach stałych, nie tylko jednoznacznie udowodniły udział opóźnionej fluorescencji w emitowanym promieniowaniu, ale wykazały również, że intensywność składowej TADF zależy od polarności medium, w którym cząsteczki luminoforu są rozpuszczone (rozproszone). Badania w matrycach stałych są ważne w przypadku, kiedy docelowym efektem badań jest zastosowanie nowego związku jako luminoforu w diodach elektroluminescencyjnych typu gość/gospodarz. W omawianych



badaniach stosowano dwa rodzaje matryc: niepolarny zeonex<sup>1</sup> i polarny 4,4'-bis(*N*-karbazoilo)-1,1'-bifenyl (CBP).



**Rysunek 2.** (a) Wzór strukturalny pochodnej naftalenodiimidu z elektronodonorową grupą trifenyloaminową (TFA-NDI) wykazującej efekt TADF w OLED; (b) widma emisyjne TFA-NDI zarejestrowane dla wzrastających temperatur.

Wyznaczona eksperymentalnie wartość  $\Delta E_{S-T}$  dla 10% w/w dyspersji TFA-NDI w niepolarnym zeonexie wynosiła 180 meV, natomiast w przypadku 10% w/w dyspersji tego samego luminoforu w polarnym CBP jej wartość spadła do 100 meV. Stosunek intensywności fluorescencji opóźnionej do fluorescencji zwykłej (DF/DP, ang. *delayed fluorescence/prompt fluorescence*) zmierzony w 300 K dla dyspersji TFA-NDI (DF/PF = 6,2) był niższy niż analogiczny stosunek wyznaczony dla dyspersji tego luminoforu w zeonexie (DF/PF = 9,6). Niewątpliwie, wpływ na obniżenie tego stosunku w przypadku matrycy małowcząsteczkowej (CBP) miały procesy nanoagregacji luminoforu prowadzące do bezpromienistej dysypacji energii. Wytworzenie efektywnie działającej diody elektroluminescencyjnej wymaga nie tylko zastosowania wydajnego elektroluminoforu TADF, ale również zapewnienia zrównoważonego transportu dodatnich (dziur) i ujemnych (elektronów) nośników ładunku. W tym celu oprócz przezroczystej anody ITO (ang. *indium tin oxide*), katody Al oraz warstwy aktywnej, w której generowane jest promieniowanie, nanosi się dodatkowo warstwy ułatwiające wstrzykiwanie dziur i elektronów, warstwy ułatwiające transport nośników ładunku, warstwy blokujące elektrony i inne. Diody opisane w **P2** miały następującą konfigurację: ITO/NPB (40 nm)/TAPC (10 nm)/10% TFA-cNDI /CBP (20 nm)/TPBi (10 nm)/PO-T2T (40 nm)/LiF (1 nm)/ Al (100 nm), gdzie: TAPC to 1,1-bis[4-[*N,N'*-di(4-tolilo)amino]fenylo]-cykloheksan, a TPBi to 2,2',2''-(1,3,5-benzenotriol)-tris(1-fenylo-1-*H*-benzimidazol). Warstwa aktywna to 10% dyspersja TFA-cNDI w CBP. Diody te charakteryzowały się niskim napięciem włączenia (ang. *turn*

<sup>1</sup>Zeonex jest handlowo dostępnym niepolarnym kopolimerem etylenu i różnego typu cyklicznych olefin, charakteryzującym się amorficzną budową. Stosowany jest często w badaniach fotofizycznych jako niepolarne medium stałe.

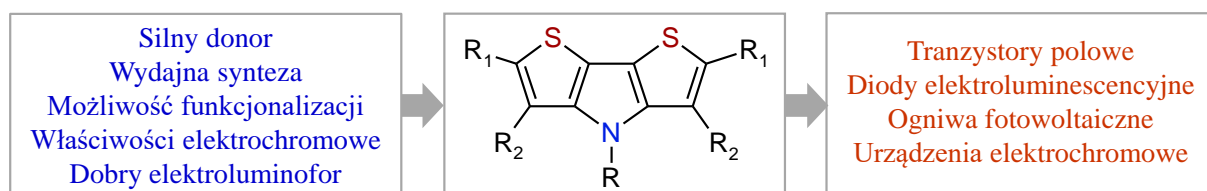
on voltage) = 5 V oraz zewnętrzną wydajnością kwantową (EQE, ang. *external quantum efficiency*) = 2,4%. Najcenniejszą ich cechą było jednak to, iż były to diody podczerwone, czyli emitujące promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni. Diody zielone i czerwone są powszechne, diod niebieskich jest mniej i duża ich część charakteryzuje się małą trwałością. Diody podczerwone są najrzadsze, ale mają duże znaczenie w technologiach optoelektronicznych i przez to są bardzo poszukiwane i nadal ich opracowanie i optymalizacja stanowią duże wyzwanie naukowe i technologiczne. Wyniki moich prac badawczych przedstawione w publikacji **P2** wnoszą więc znaczący wkład w dziedzinę chemii luminoforów oraz inżynierii materiałowej. Dodatkowo trzeba podkreślić, że opracowana przeze mnie synteza luminoforów donorowo-akceptorowych, wykazujących silny efekt TADF opiera się na stosunkowo prostych i wydajnych reakcjach i nie wymaga stosowania drogich i trudno dostępnych substratów. Alternatywą mogłoby być tutaj otrzymanie podczerwonych diod fosforescencyjnych, ale w tym przypadku konieczne jest zastosowanie kosztocłonnych i nieekologicznych kompleksów metali, takich jak: iryd, platyna i osm.

Podsumowując, praca **P2** przedstawia wyniki badań interdyscyplinarnych. Byłam pomysłodawczynią i inicjatorką tych badań, Zaprojektowanie oraz synteza luminoforu TADF są całkowicie moim osiągnięciem. Podczas stażu na Uniwersytecie w Durham wytworzyłam opisane w pracy diody, korzystając oczywiście z doświadczenia w tej dziedzinie pracujących tam naukowców. Duża część publikacji **P2** poświęcona jest zagadnieniom czysto fotofizycznym i w tej części wspólnych badań dominującą rolę odgrywali fizycy z Uniwersytetu w Durham. Taki podział pracy i kompetencji jest najzupełniej naturalny we wszystkich badaniach interdyscyplinarnych, inny nie pozwoliłby na uzyskanie tak kompleksowych wyników.

Jak już wspomniałam, małowcząsteczkowe półprzewodniki organiczne typu DAD znalazły ważne zastosowanie jako elektroluminofory w organicznych diodach elektroluminescencyjnych o różnej konfiguracji oraz jako półprzewodniki typu n lub półprzewodniki ambipolarne w tranzystorach polowych. Stosunkowo małą przerwę energii wzbronionych tych związków można jeszcze zredukować poddając je procesom polimeryzacji typu utleniającego (elektrochemicznej lub chemicznej) lub, po odpowiednim sfunkcjonalizowaniu, polimeryzacji kondensacyjnej.<sup>[62]</sup> Ze względu na niezwykle wąską przerwę energii wzbronionych wielkocząsteczkowe związki  $-(DAD)_n-$  są szczególnie przydatne dla zastosowań w organicznych ogniwach fotowoltaicznych, gdyż ich widma absorpcyjne pokrywają największą część widma promieniowania słonecznego.<sup>[62]</sup> Ten kierunek badań nie był jednak przedmiotem mojej działalności naukowej, gdyż ja opracowywałam nowe wielkocząsteczkowe półprzewodniki  $-(DAD)_n-$  w celu ich zastosowania jako materiałów elektrochromowych, w tym materiałów wykazujących elektrochromizm w zakresie bliskiej podczerwieni, co wynikało zarówno z moich zainteresowań naukowych jak i konieczności

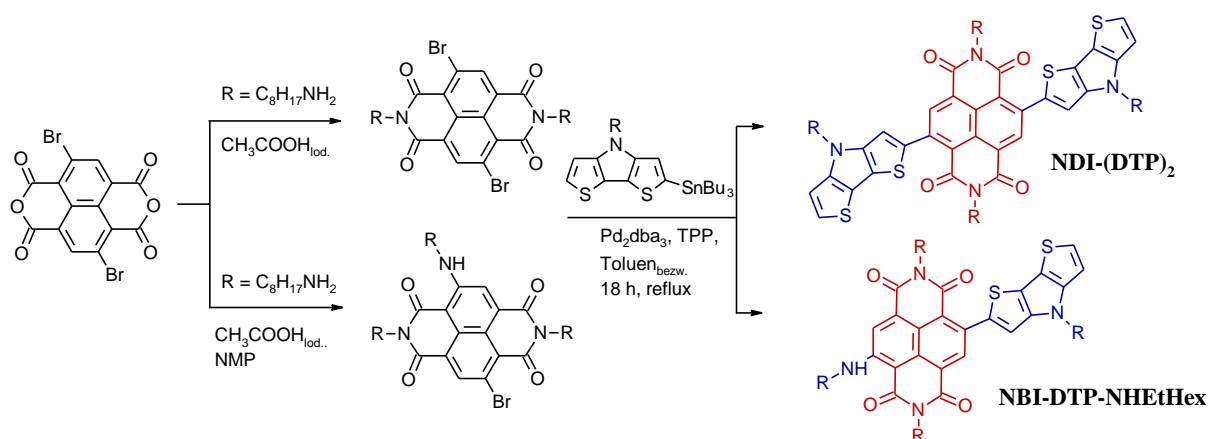
realizowania zadań określonych w kierowanym przeze mnie granicie NCBiR Pol-Nor/210704/43/2013 (projekt **G5** z listy osiągnięć).

Polimeryzacja utleniająca związków DAD zachodzi w wyniku utlenienia grup donorowych do formy kationorodnika i następczego utworzenia wiązania DAD-DAD pomiędzy dwoma monomerami z równoczesnym wydzieleniem dwóch protonów. Zastosowane przeze mnie do zbudowania podczerwonej diody elektroluminescencyjnej diimidy arylenowe dipodstawione w rdzeniu trifenyloaminią nie ulegają niestety polimeryzacji utleniającej, otrzymanie tą drogą związków wielkocząsteczkowych nie było więc możliwe. Wynika to z faktu, iż utlenianie podstawników aminowych w tych diimidach jest odwracalne i powoduje powstanie trwałych dikationodirodników nieulegających następczym procesom polimeryzacji.<sup>[36]</sup> W pracach dotyczących opracowania nowych związków  $-(DAD)_n-$  wykorzystywałam więc inne donory niż trifenyloamina, w tym ditienopirol (*4H*-ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol) (DTP). Ten heterocykliczny związek aromatyczny, zbudowany z trzech skondensowanych pierścieni heteroaromatycznych: centralnie położonego pirolu i dwóch peryferyjnie umiejscowionych pierścieni tiofenowych, a także jego pochodne, stanowią ważną grupę materiałów przewodzących. DTP wykazuje silniejsze zdolności elektronodonorowe niż ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiofen.<sup>[63]</sup> Powinowactwo elektronowe (EA) oraz potencjał jonizacji (IP), jak również położenie pasm w widmach absorpcji i emisji mogą być precyzyjnie modyfikowane poprzez odpowiednie zaprojektowanie segmentów donorowo-akceptorowych w mało- i wielkocząsteczkowych półprzewodnikach zawierających ditienopirol i jego pochodne.<sup>[63,64]</sup> W tym kontekście dużą zaletą DTP stanowi możliwość jego funkcjonalizacji, zarówno w pozycjach  $C_\alpha$  i  $C_\beta$  pierścieni tiofenowych jak i przy pirolowym atomie azotu (**Rysunek 3**). Pozwala to na modelowanie właściwości projektowanych związków, począwszy od rozpuszczalności, a skończywszy na właściwościach elektrycznych, tak by odpowiadały zastosowaniu w urządzeniach elektronicznych i elektrochemicznych. Wśród nich wymienić należy organiczne ogniwa fotowoltaiczne,<sup>[65,66]</sup> tranzystory polowe,<sup>[67,68]</sup> w tym również ambipolarne,<sup>[69-71]</sup> oraz diody elektroluminescencyjne.<sup>[72]</sup>



**Rysunek 3.** Wzór strukturalny *4H*-ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolu (DTP) oraz zalety jego pochodnych wpływające decydująco na ich zastosowanie w urządzeniach wykorzystujących elektroaktywne związki organiczne.

W świetle przytoczonych powyżej rozważań podjęcie pracy nad otrzymaniem wielkocząsteczkowego związku  $-(DAD)_n-$  zawierającego diteniopirolowy donor i dinaftalenodiimidowy akceptor było naturalną konsekwencją moich poprzednich badań. W publikacji **P3** (*Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 2839 – 2851) zaprezentowałam syntezę dwóch nowych przetwarzalnych z roztworu pochodnych NDI. Pierwsza z nich to diimid naftalenowy z alkilowymi podstawnikami przy azocie, symetrycznie podstawiony w rdzeniu alkiloditeniopirolelem (NDI-(DTP)<sub>2</sub>). Drugą pochodną otrzymałam poprzez niesymetryczne dipostawienie rdzenia tego samego bisimidu alkiloditeniopirolelem oraz alifatyczną grupą aminową (NDI-DTP-NH-EtHex) (**Rysunek 4**).



**Rysunek 4.** Schemat syntezy pochodnych naftalenodiimidu symetrycznie dipostsubstwowanych w rdzeniu alkiloditeniopirolelem (NDI-(DTP)<sub>2</sub>) oraz podstawionych w rdzeniu alkiloditeniopirolelem i grupą aminową (NDI-DTP-NH-EtHex).

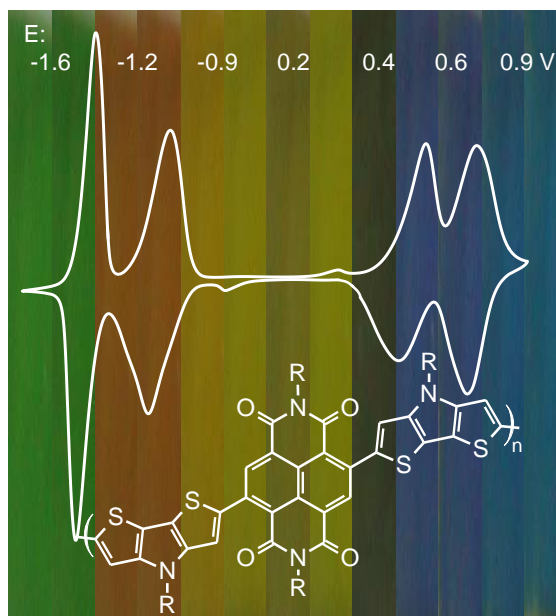
Oba związki otrzymałam poprzez sprzężanie Stille’a 2-(tributylocyno)-*N*-(2-etyloheksylo)ditenio[3,2-*b*:2’,3’-*d*]pirolu do mono- i dibromowanego rdzenia naftalenodiimidowego, z dobrą, bo około 60% wydajnością. Zgodnie z oczekiwaniami, każdy z nich charakteryzował się małą przerwą energetyczną (odpowiednio 1,52 eV i 1,65 eV). NDI-DTP-NH-EtHex okazał się interesującym półprzewodnikiem organicznym o charakterze ambipolarnym, charakteryzującym się stosunkowo małym potencjałem jonizacji (IP = 5,01 eV) i relatywnie dużym powinowactwem do elektronu (|EA| = 3,42 eV). Związek ten podlegał dwustopniowej redukcji do anionorodnika w pierwszym etapie i bezspinoowego dianionu – w drugim, dając w obszarze potencjałów pierwszej redukcji klarowne widmo EPR z wyraźną strukturą nadsubtelną. Niestety NDI-DTP-NH-EtHex nie elektropolimeryzował, ulegając w obszarze potencjałów dodatnich (wzgl. Fc/Fc<sup>+</sup>) utlenianiu degradacyjnemu. NDI-(DTP)<sub>2</sub> charakteryzował się nieco wyższą wartością potencjału jonizacji (IP = 5,09 eV) i powinowactwa do elektronu (|EA| = 3,64 eV). Podobnie jak NDI-DTP-NH-EtHex podlegał dwustopniowej redukcji do anionorodnika w pierwszym etapie, dając wyraźne widmo EPR bez struktury subtelnej oraz do bezspinoowego dianionu przy niższych potencjałach. W obszarze potencjałów dodatnich ulegał elektropolimeryzacji inicjowanej przez

kationorodniki powstałe w procesie utleniania, co również wykazano metodami spektroelektrochemii EPR.

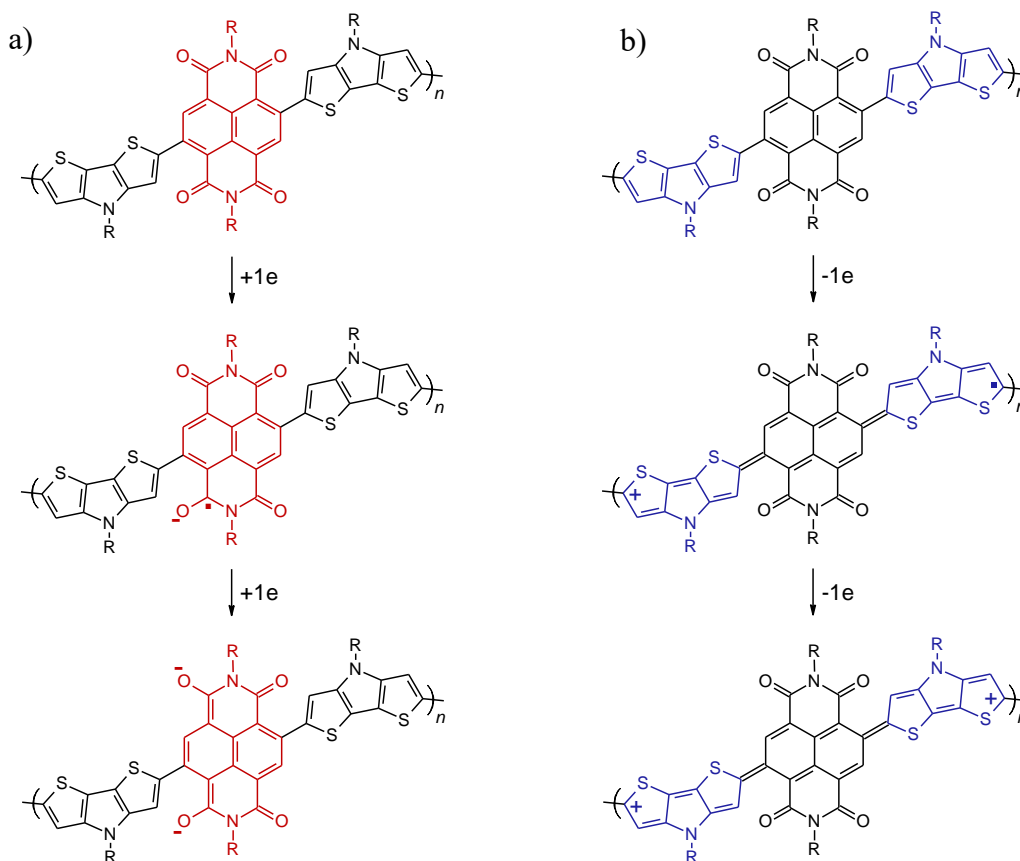
Osadzony na powierzchni elektrody, w wyniku elektropolimeryzacji utleniającej, poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>], charakteryzuje się bardzo małą przerwą energetyczną ( $E_{g\text{el}} = 1,11\text{ eV}$ ) i odpowiadającymi jej wartościami IP i  $|EA|$  wynoszącymi odpowiednio 5,01 eV i 3,90 eV. Są to wartości typowe dla półprzewodników ambipolarnych. W tym miejscu warto zaznaczyć, że otrzymanie ambipolarnych półprzewodników organicznych mało- i wielkocząsteczkowych nadal stanowi wyzwanie, a materiały tego typu są bardzo pożądane w wielu obszarach aplikacyjnych zarówno w obrębie elektroniki organicznej jak i materiałów elektrochromowych.

Przeprowadzając badania metodą woltamperometrii cyklicznej wykazałam, że polimer poli(NDI-(DTP)<sub>2</sub>), ulega czterem odwracalnym procesom redoksywnym, z którymi wiąże się wyraźna zmiana koloru (**Rysunek 5**). Mechanizm tych procesów badałam stosując komplementarnie dwie techniki spektroelektrochemiczne: EPR i UV-vis-NIR. Potencjodynamiczna redukcja poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] powoduje pojawienie się sygnału EPR przy potencjale początku piku pierwszej redukcji, którego intensywność rośnie wraz z dalszym obniżeniem potencjału. U progu potencjału drugiej redukcji sygnał zaczyna maleć, aby całkowicie zaniknąć przy potencjale końca drugiego procesu redukcji. Bardzo podobnie

z punktu widzenia spektroelektrochemii przebiega proces utleniania poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>]. W badaniach potencjodynamicznych sygnał EPR pojawia się przy potencjale początku pierwszego piku utleniania, a jego intensywność wzrasta w obszarze potencjałów pierwszego procesu utleniania, by ulec zmniejszeniu i zaniknąć całkowicie w obszarze potencjałów drugiego procesu utleniania. **Rysunek 6** przedstawia dwuetapowy, dwuelektronowy proces redukcji rdzenia NDI do formy poli(anionorodnikowej) i poli(dianionowej) oraz utleniania podstawników DTP do formy poli(kationorodnikowej) i poli(dikationowej).



**Rysunek 5.** Woltamperogram cykliczny warstwy poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] (elektrolit 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; stężenie NDI-(DTP)<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> M, szybkość skanowania 50 mV/s) oraz zmiany koloru towarzyszące zmianom stopnia utlenienia (redukcji). E wzgl. Fc/Fc<sup>+</sup>.



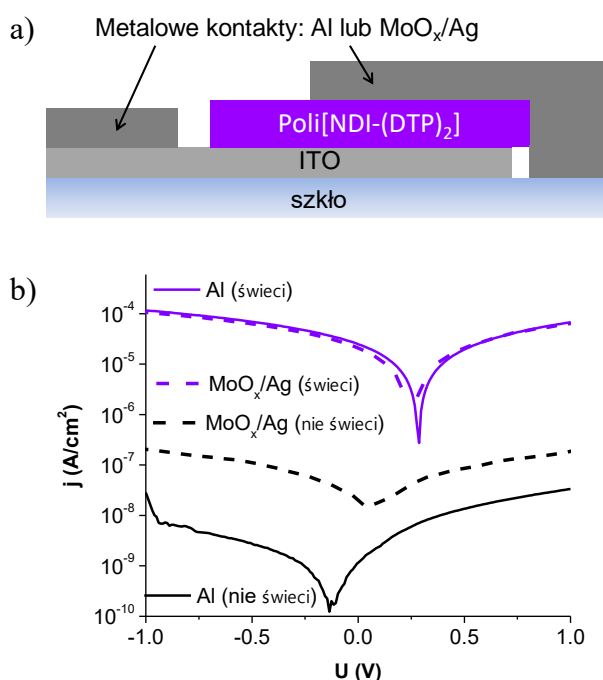
**Rysunek 6.** Dwuetapowe, dwuelektronowe procesy (a) redukcji i (b) utleniania poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>].

Korelacja wyników voltamperometrii cyklicznej, spektroelektrochemii EPR i spektroelektrochemii UV-vis-NIR pozwoliła również na jednoznaczne przypisanie wszystkich obserwowanych pasm absorpcji poszczególnym, powyżej przedstawionym formom polimeru. Należy jeszcze podkreślić, że odpowiedź spektroelektrochemiczna UV-vis-NIR na proces utleniania polimeru jest znacząco różna od odpowiedzi spektroelektrochemicznej na proces jego redukcji. W tym pierwszym przypadku następuje całkowita zmiana widma po utlenieniu do form kationorodnika i dikationu. W widmach nie można znaleźć żadnych pasm przypisanych formie neutralnej. Redukcja do formy anionorodnika i dianionu powoduje, z kolei, zanik tylko tych pasm, które przypisywane są rdzeniowi diimidowemu. Pasma pochodzące od segmentów ditenopirolowych ulegają podczas redukcji polimeru niewielkim jedynie zmianom. Jest to zgodne ze schematem przedstawionym na **Rysunku 6**, bowiem utworzenie kationorodnika i dikationu zmienia sekwencję wiązań podwójnych na całym obszarze jednostki powtarzalnej polimeru. Z kolei, zmiany sekwencji wiązań związane z redukcją do formy anionorodnika i dianionu ograniczone są tylko do rdzenia diimidowego.



Spektakularne właściwości optyczne i elektronowe poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] stanowiły dla mnie inspirację do podjęcia prób ich zastosowania w elektronice organicznej. Pierwszą, udaną próbą było wytworzenie fotodiody działającej stabilnie w warunkach otoczenia, tzn. w atmosferze powietrza (**P3**). Fotodioda służąca np. jako fotodetektor w czasie pracy jest spolaryzowana zaporowo, a jej charakterystyka prądowo-napięciowa jest zbliżona do charakterystyki zwykłej diody. Przy braku oświetlenia przez diodę płynie niewielki prąd ciemny. Im mniejsza wartość tego prądu, tym lepsze parametry diody. Oświetlenie diody powoduje absorpcję promieniowania i generowany w wyniku absorpcji prąd fotoelektryczny, tzw. prąd jasny, którego wartość wzrasta wraz ze wzrostem natężenia światła. **Rysunek 7** przedstawia schemat budowy wytworzonej przeze mnie i współpracowników dwóch typów diod oraz ich charakterystyki prądowo-napięciowe bez oświetlenia i po oświetleniu światłem z symulatora promieniowania słonecznego.

Zmierzony bardzo mały prąd ciemny wskazywał na rygorystycznie neutralną postać polimeru i brak lub niewielką liczbę trwałych nośników ładunku. Oświetlenie światłem z symulatora promieniowania słonecznego o mocy 100 mW/cm<sup>2</sup> powodowało wzrost przewodnictwa o cztery rzędy wielkości. Stosunek prądu jasnego do prądu ciemnego dla diod z elektrodą glinową, przy polaryzacji zaporowej diody osiągał 10<sup>5</sup>. W przypadku elektrody MoO<sub>x</sub>/Ag wartość ta była



**Rysunek 7.** (a) Schemat wytworzonych diod z warstwą aktywną poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] umieszczoną pomiędzy przezroczystą elektrodą ITO i elektrodą Al (lub MoO<sub>x</sub>/Ag); (b) charakterystyki prądowo-napięciowe ( $J$ - $V$ ) wytworzonych diod bez oświetlenia i po oświetleniu światłem symulatora promieniowania słonecznego (100 mW/cm<sup>2</sup>).

niższa, ale dioda pracowała stabilnie na powietrzu przez wiele miesięcy, z minimalnymi tylko oznakami degradacji. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują więc, że poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] jest bardzo obiecującym materiałem dla diod działających efektywnie jako fotodetektory.

Innym, dosyć dla mnie oczywistym wyborem była próba wykorzystania tego związku jako warstwy aktywnej w tranzystorze polowym. Badania te podjęłam podczas krótkiego stażu naukowego w Instytucie Maxa Plancka w Moguncji (*Max-Planck-Institut für Polymerforschung*), chyba najlepszym miejscu do wykonania tego typu badań w Europie.

Wytworzone tranzystory nie spełniały jednak nawet łagodnych wymagań stawianych organicznym urządzeniom elektronicznym, zarówno jeśli chodzi o ruchliwość nośników ładunku jak i napięcie progowe. Uzyskane wyniki były więc niepublikowalne. Przyczyną tego niepowodzenia była niemożliwość naniesienia dostatecznie zwartej warstwy poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] o odpowiednim stopniu uporządkowania nadcząsteczkowego. Naniesione warstwy były amorficzne i charakteryzowały się dosyć otwartą morfologią. Ta niekorzystna z punktu widzenia elektroniki organicznej cecha stanowiła jednak atut w moich kolejnych pracach dotyczących zastosowań poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>], a szczególnie wykorzystania tego polimeru jako nowego materiału elektrodowego do kondensatorów elektrochemicznych.

Wyniki badań nad zastosowaniem poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] jako nowego materiału elektrodowego do kondensatorów elektrochemicznych, prowadzonych we współpracy z naukowcami z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, zostały objęte ogólnopolską ochroną patentową w 2016 roku (zgłoszenie patentowe numer: P.418333). Trzy lata później Urząd Patentowy RP wydał decyzję o udzieleniu patentu na zgłoszony wynalazek ([patent T1 numer PL-234733](#)). Ochrona patentowa obejmuje zarówno monomery diimidowe z podstawnikami ditenopirołowymi o strukturze D-A-D, metody ich otrzymywania, a także produkty ich polimeryzacji oraz zastosowanie otrzymanych polimerów jako składników modyfikowanych elektrod węglowych w kondensatorach elektrochemicznych.

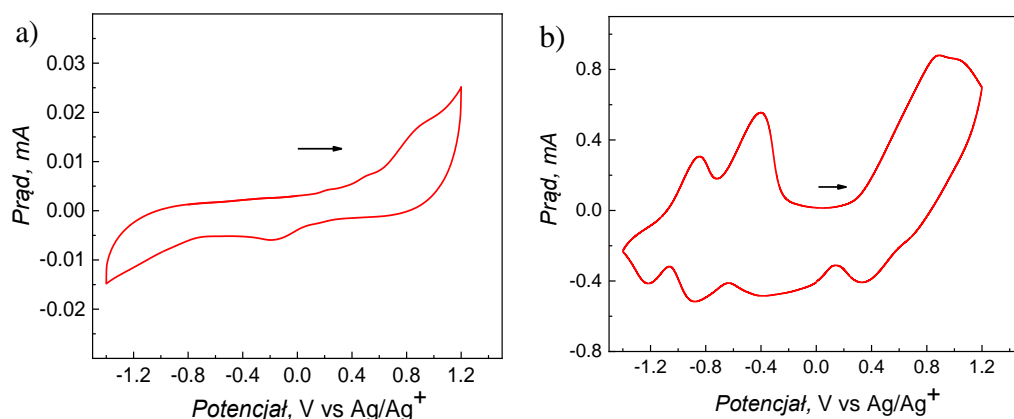
Superkondensatory, zwany też kondensatorami elektrochemicznymi (*EC*, ang. *electrochemical capacitors*) lub ultrakondensatorami (*UC*, ang. *ultracapacitors*), to urządzenia magazynujące energię. Od wydajnie pracującego superkondensatora oczekuje się możliwie dużej pojemności, krótkiego czasu ładowania i rozładowania bez strat energii oraz szerokiego zakresu temperatur pracy. Zbudowanie kondensatora o pożądanym właściwościach możliwe jest poprzez odpowiedni dobór materiałów elektrodowych, elektrolitu oraz zoptymalizowanie geometrii urządzenia.

Modyfikowane elektrody opisane w patencie otrzymywano poprzez osadzanie poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] na papierze węglowym. Morfologia osadzonej warstwy, a co za tym idzie właściwości kondensatora, zależały od metody nanoszenia poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] na elektrodę węglową. Polimery osadzone potencjostaticznie ( $E = 1,10 \text{ V}$  względem  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) tworzyły jednorodną ziarnistą warstwę na powierzchni elektrody. Z kolei polimery nanoszone elektrodynamicznie w zakresie potencjałów od  $-1,40 \text{ V}$  do  $1,20 \text{ V}$  względem  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  charakteryzowały się korzystniejszą dla zastosowań w kondensatorach, rozwiniętą powierzchnią o dużej porowatości.

**Rysunki 8 a i b** przedstawiają woltamperogramy cykliczne elektrody węglowej zarejestrowane przed osadzeniem na niej poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] i po jego osadzeniu. W przypadku



niemodyfikowanej elektrody obserwuje się pseudoprostokątny kształt krzywej świadczący o pojemnościowym charakterze rejestrowanych prądów.



**Rysunek 8.** Woltamperogramy cykliczne: (a) elektrody węglowej przed naniesieniem warstwy poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>]; (b) po potencjodynamicznym osadzeniu tej warstwy. Elektrolit 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/węglan propylenu; szybkość przemiatań: 100 mV/s.

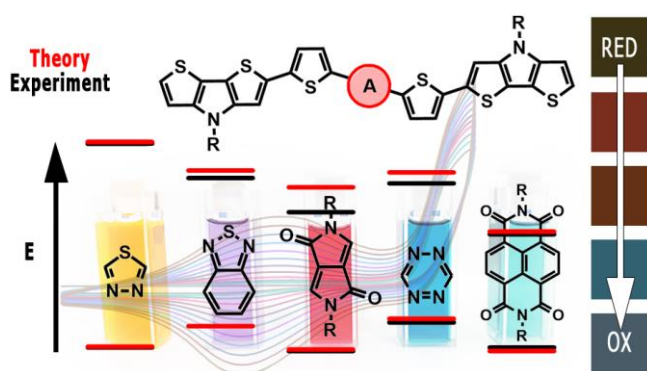
Osadzenie poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] na elektrodzie węglowej powoduje pojawienie się wyraźnej zmiany w rejestrowanym woltamperogramie. Jego postać można rozważać jako złożenie efektów pojemnościowych i faradajowskich. Zmodyfikowana elektroda jest aktywna elektrochemicznie w zakresie potencjałów od -1,40 do 1,20 V względem Ag/Ag<sup>+</sup>, czyli w zakresie występowania procesów elektrodowych w osadzonym polimerze. Długotrwałe skanowanie (1000 cykli) nie wpływa na postać woltamperogramu, co świadczy o dużej odporności polimeru na procesy degradacyjne w całym zakresie jego aktywności elektrochemicznej. Również w całym zakresie badanych potencjałów widoczny jest prąd pojemnościowy związany z ładowaniem i rozładowaniem elektrycznej warstwy podwójnej. Należy podkreślić, że prąd ten nie występuje na woltamperogramie zarejestrowanym dla elektrody platynowej pokrytej warstwą polimeru przedstawionym na **Rysunku 5**. Polimer osadzony na podłożu węglowym łączy więc w sobie cechy charakterystyczne zarówno dla kondensatorów gromadzących ładunek w elektrycznej warstwie podwójnej jak i na drodze reakcji faradajowskich. Innymi słowy, obecność polimeru do efektów pojemnościowych dodaje efekty pseudopojemnościowe, co przekształca się w zwiększenie gęstości ładunku.

Pojemność specyficzna elektrody pokrytej poli[NBI-(DTP)<sub>2</sub>], wyznaczona w trakcie cyklicznego jej ładowania i rozładowania galwanostaticznego wynosiła 90 F/g, spadła o 28% po 500 cyklach. Z technologicznego punktu widzenia dużą zaletą badanego polimeru jest możliwość jego wykorzystania do budowy zarówno anody jak i katody superkondensatora.

Rezultaty omówionych prac badawczych zostały docenione na forum krajowym i wyróżnione w dwóch programach akceleracyjnych, w których brałam udział: „Wielki Zderzacz

„Pomysłów” (2016) i „StartTech Competition” (2017). Badania, których wyniki są przedstawione w patencie **T1** są aktualnie kontynuowane w ramach projektu SONATA 17-NCN (projekt **G3** z listy osiągnięć), w którym jestem wykonawcą.

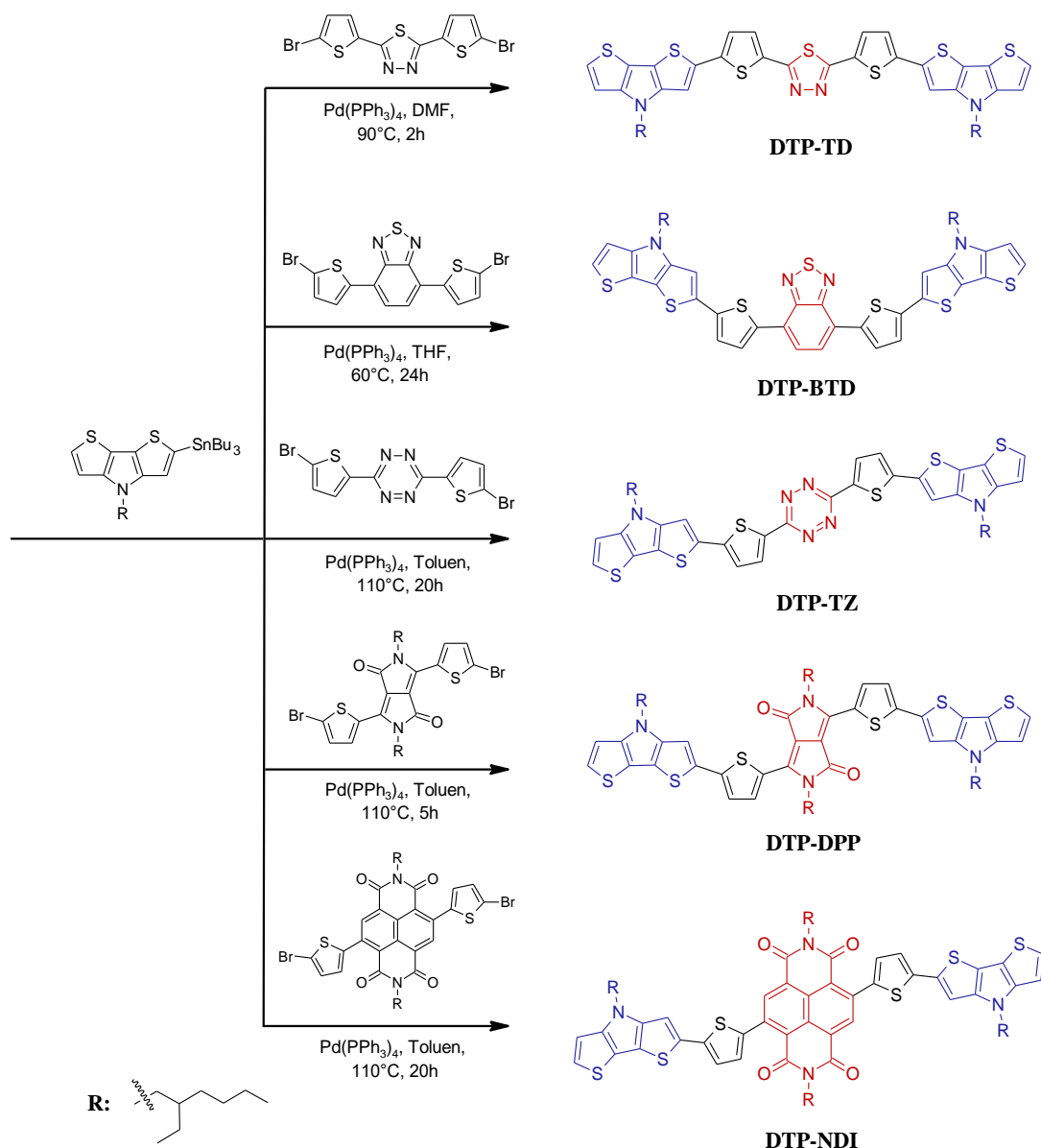
W dalszych pracach dotyczących związków donorowo akceptorowych o strukturze D- $\pi$ -A- $\pi$ -D oraz produktów ich polimeryzacji poli(D- $\pi$ -A- $\pi$ -D) postanowiłam zbadać, jak zmiana właściwości centralnej jednostki (A) będzie wpływać na ich właściwości redoksove oraz spektroelektrochemiczne. Badania te o charakterze podstawowym uzupełniłam ilustracją zastosowań otrzymanych związków jako materiałów wykazujących elektrochromizm zarówno w widzialnej części widma jak i w bliskiej podczerwieni. Uzyskane wyniki stały się podstawą publikacji (publikacja **P4**: *J. Phys. Chem. B*, **2022**, 126, 22, 4089–4105).



**Rysunek 9.** Poglądowy schemat zakresu podjętych prac badawczych w publikacji **P4** wraz ze strukturami otrzymanych związków.

Wykorzystując obliczenia kwantowo-chemiczne (DFT) zaprojektowałam serię pięciu cząsteczek o strukturze D- $\pi$ -A- $\pi$ -D, opracowałam ich syntezę, określiłam ich właściwości spektroskopowe, w tym luminescencyjne, dokonałam ich elektropolimeryzacji oraz zbadałam szczegółowo właściwości spektroelektrochemiczne i elektrochromowe produktów elektropolimeryzacji. Cząsteczki te zbudowane były z dwóch takich samych jednostek elektronodonorowych (ditenio[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol, DTP), połączonych jednakowymi łącznikami  $\pi$ -elektronowymi (2,5-tienylenowymi) z jednostkami A o wzrastających właściwościach elektronoakceptorowych: 1,3,4-tiadiazolu (TD), benzo[*c*]-[1,2,5]tiadiazolu (BTD), 2,5-dihydropirololo[3,4-*c*]pirol-1,4-dionu (DPP), 1,2,4,5-tetrazyny (TZ) i benzo[*lmn*][3,8]fenantroliny-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraonu (NDI). Struktury otrzymanych związków przedstawiłam na **Rysunku 9**.

Związki te otrzymałam poprzez sprzęganie Stille'a monopodstawionej cynopochodnej ditienopirołu i dibromopochodnych odpowiednich akceptorów dipodstawionych grupami tienyłowymi (**Rysunek 10**).



**Rysunek 10.** Schemat syntezy serii związków o strukturze D- $\pi$ -A- $\pi$ -D zawierających elektronodonorowe jednostki (diteno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolu (DTP).

W **Tabeli 1** pokazują wpływ jednostki akceptorowej na wartość potencjału jonizacji i powinowactwa do elektronu badanych związków D- $\pi$ -A- $\pi$ -D. Należy zwrócić uwagę na wyjątkową zgodność, najlepszą jaką udało mi się, jak dotąd, otrzymać, wartości IP i EA obliczonych teoretycznie oraz wyznaczonych eksperymentalnie z pomiarów elektrochemicznych. Wyjątek stanowi DTP-TZ, gdzie różnica 0,27 eV w wartości teoretycznej i eksperymentalnej EA powoduje różnicę 0,25 eV w teoretycznie obliczonej i eksperymentalnie wyznaczonej wartości przerwy energetycznej,  $E_g$ . Jak należało się spodziewać największą wartość  $E_g$  otrzymałam dla DTP-TD, a najmniejszą dla DTP-NDI. Należy podkreślić, że zmiana akceptora w większym stopniu wpływała na wartość EA, wartości IP zmieniały się w znacznie mniejszym zakresie.

**Tabela 1.** Porównanie wartości potencjałów jonizacji (IP), powinowactwa elektronowego (EA) i przerwy energetycznej obliczonych teoretycznie (DFT) i wyznaczonych z pomiarów elektrochemicznych dla związków DAD z donorem DTP i akceptorami o różnych właściwościach elektronoakceptorowych. Wszystkie zaprezentowane wartości wyrażone w [eV].

Związek	HOMO <sub>DFT</sub>	LUMO <sub>DFT</sub>	IP <sub>DFT</sub>	EA <sub>DFT</sub>	E <sub>g</sub> <sub>DFT</sub>	IP <sub>el</sub>	EA <sub>el</sub>	E <sub>g</sub> <sub>el</sub>
<b>DTP-TD</b>	5,18	-2,69	5,05	-2,84	2,21	5,06	-2,86	2,20
<b>DTP-BTD</b>	5,01	-3,01	4,83	-3,15	1,68	4,83	-3,23	1,60
<b>DTP-TZ</b>	5,21	-3,01	5,08	-3,33	1,75	5,10	-3,60	1,50
<b>DTP-DPP</b>	4,93	-3,04	4,75	-3,17	1,58	4,79	-3,29	1,50
<b>DTP-NDI</b>	5,25	-3,64	5,10	-3,81	1,30	5,06	-3,84	1,22

Trzy z badanych związków (DTP-TD, DTP-BTD i DTP-DPP) okazały się stosunkowo wydajnymi luminoforami (**Tabela 2**). Ich właściwości emisyjne silnie zależą od polarności rozpuszczalnika. Wraz z jej wzrostem wzrasta przesunięcie Stokesa, co przy nieznacznych zmianach położenia piku absorpcji powoduje wzrastające przesunięcie batochromowe piku emisji. Równocześnie zmniejsza się wydajność kwantowa fotoluminescencji. Tę ostatnią właściwość zracjonalizowały obliczenia kwantowo-mechaniczne pokazujące, że energia dysocjacji ekscytonów singletowych silnie maleje ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, otwierając drogę do bezpromienistej utraty energii. Największy wpływ rodzaju rozpuszczalnika na właściwości spektroskopowe obserwuje się w przypadku DTP-BTD, gdzie zastąpienie toluenu dimetylosulfotlenkiem powoduje przesunięcie położenia maksimum piku luminescencji od  $\lambda_{\max} = 713$  nm do  $\lambda_{\max} = 860$  nm, przy jednoczesnym spadku PLQY od 50% do 2,6%.

Cztery spośród pięciu otrzymanych związków (DTP-TD, DTP-BTD, DTP-TZ i DTP-NDI) elektropolimeryzują tworząc na elektrodzie cienkie warstwy produktów polimeryzacji. Warstwy do badań elektrochemicznych osadzano na elektrodzie platynowej, natomiast do badań spektroelektrochemicznych i elektrochromizmu – na przezroczystej elektrodzie ITO. W przypadku poli(DTP-TD), poli(DTP-TZ) i poli(DTP-NDI) elektropolimeryzacja prowadzi do znaczącego zmniejszenia przerwy energii wzbronionych, E<sub>g</sub>, poprzez znaczący spadek IP przy stosunkowo niewielkich zmianach wartości |EA| (**Tabela 3**). Elektrochemicznie wyznaczona wartość E<sub>g</sub> dla poli(DTP-NDI) nieznacznie tylko przewyższa 1 eV.

**Tabela 2.** Maksima widm absorpcyjnych i emisyjnych DTP-TD, DTP-BTD i DTP-DPP zarejestrowanych w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Wzorzec: <sup>a</sup>Rh6G w EtOH lub <sup>b</sup>Rh800 w EtOH.

Związek	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}/\lambda_{\max}^{\text{em}}$ [nm]	PLQY [%]
<b>DTP-TD</b>	<i>n</i> -heksan	469/522	67 <sup>a</sup>
	toluen	477/543	64 <sup>a</sup>
	dichlorometan	478/585	55 <sup>a</sup>
	tetrahydrofuran	478/587	53 <sup>a</sup>
	acetonitryl	472/612	41 <sup>a</sup>
	DMSO	487/635	36 <sup>a</sup>
<b>DTP-BTD</b>	<i>n</i> -heksan	563/670	37 <sup>b</sup>
	toluen	565/713	50 <sup>b</sup>
	dichlorometan	564/775	19 <sup>b</sup>
	tetrahydrofuran	569/756	31 <sup>b</sup>
	acetonitryl	552/820	4.8 <sup>b</sup>
	DMSO	576/860	2.6 <sup>b</sup>
<b>DTP-DPP</b>	toluen	674/709	22 <sup>b</sup>
	dichlorometan	672/722	19 <sup>b</sup>
	tetrahydrofuran	673/716	17 <sup>b</sup>

**Tabela 3.** Wartości potencjałów jonizacji (IP), powinowactwa do elektronu (EA) oraz przerwy energetycznej wyznaczone z pomiarów elektrochemicznych ( $E_{g\text{el}}$ ) dla produktów elektropolimeryzacji związków DAD z donorem DTP i akceptorami o różnych właściwościach elektronoakceptorowych. Wszystkie zaprezentowane wartości wyrażone w [eV].

Polimer	IP <sub>el</sub>	EA <sub>el</sub>	$E_{g\text{el}}$
<b>poli(DTP-TD)</b>	4,55	-2,90	1,65
<b>poli(DTP-BTD)</b>	4,91	-3,23	1,68
<b>poli(DTP-TZ)</b>	4,59	-3,57	1,02
<b>poli(DTP-NDI)</b>	4,89	-3,86	1,04

Poli(DTP-TD), poli(DTP-TZ) oraz poli(DTP-NDI) charakteryzowały się nie tylko ciekawymi właściwościami spektroelektrochemicznymi, ale wykazywały również silny elektrochromizm zarówno w widzialnej części widma jak i w bliskiej podczerwieni. Elektrochromizm ma duże znaczenie technologiczne. Materiały elektrochromowe (w tym polimery), w których można elektrochemicznie generować zmiany koloru w widzialnym obszarze widma

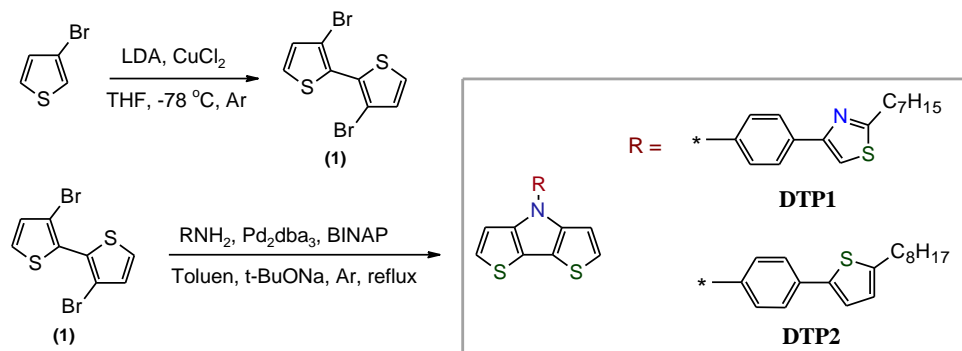
stosowane są w różnego typu wyświetlaczach i powłokach lusterek i okien wykorzystujących prąd elektryczny do kontrolowanej zmiany koloru. Elektrochromizm w bliskiej podczerwieni wykorzystywany jest w procesach modulowania przepływu ciepła związanego z promieniowaniem w bliskiej podczerwieni. Szczególnie ważne jest wykorzystanie powłok elektrochromowych w tych technologiach światłowodowych, które wykorzystują promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni.

Poli(DTP-NDI) omówiony w publikacji **P4**, podobnie jak poli[(NDI-(DTP)<sub>2</sub>] opisany w publikacji **P3**, charakteryzuje się pięcioma stabilnymi stopniami utlenienia (forma neutralna, dwie formy utlenione i dwie formy zredukowane). Z kolei w przypadku poli(DTP-TD) oraz poli(DTP-TZ) wyróżnić można cztery stopnie utlenienia (forma neutralna, dwie formy utlenione i jedna forma zredukowana). Wszystkie trzy polimery są multielektrochromowe, co w oczywisty sposób wiąże się z różnorodnością ich stanów utlenienia (redukcji). Ich elektrochromizm charakteryzuje się dużą odwracalnością, gdyż wielokrotne przełączanie pomiędzy stanami o różnym stopniu utlenienia (redukcji) jest zrównoważone kulometrycznie i nie powoduje zmian we współrzędnych koloru oraz w mierzonej transmitancji.

Podsumowując tę część autoreferatu, opracowane przeze mnie i opisane w publikacjach **P3** i **P4** materiały, wykazujące stabilny i odwracalny elektrochromizm w szerokiej skali barw, wydają się być szczególnie pożądane w zastosowaniach elektronicznych i optoelektronicznych. Mogą się bowiem przyczynić do poprawy parametrów (takich jak kontrast, szybkość przełączania czy żywotność) oraz do stabilności urządzeń elektrochromowych. Znaczący jest również aspekt podstawowy pracy **P4**. Pokazuje ona, że odpowiednio dobierając sekwencje bloków donorowych i akceptorowych można tak zaprojektować strukturę cząsteczki, aby można było kontrolować szerokości pasma energii wzbronionych, a także właściwości redoksowe i optyczne.

Oprócz naprzemiennych kopolimerów -(DAD)<sub>n</sub>- z ditienopirolowym donorem postanowiłam otrzymać też polimery, w których łańcuch główny zbudowany byłby z jednostek ditienopirolowych, a ugrupowania modyfikujące jego właściwości przyłączone byłyby jako ugrupowania boczne poprzez funkcjonalizację atomu azotu ditienopirołu. Wyniki tych badań przedstawiłam w publikacji **P5** (*Electrochimica Acta*, 295, 2019, 472-483).

W syntezie *N*-funkcjonalizowanych pochodnych DTP wykorzystałam znaną, dwuetapową strategię *N*-podstawienia w wyniku reakcji sprzęgania Büchwalda-Hartwiga, z użyciem Pd(0) jako katalizatora.<sup>[73]</sup> Korzystając z tej strategii zaprojektowałam i otrzymałam dwa nowe monomery zdolne do elektropolimeryzacji: *N*-funkcjonalizowany ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol z grupami 4-(2-heptylotiazo-4-yl)fenylenową (DTP1) oraz 4-(5-oktylotiofen-2-yl)fenylenową (DTP2), przedstawione na **Rysunku 11**. Obydwa związki otrzymałam z wydajnością około 70%, rozpoczynając syntezę od handlowo dostępnego i stosunkowo taniego 3-bromotiofenu (1).<sup>[74]</sup>



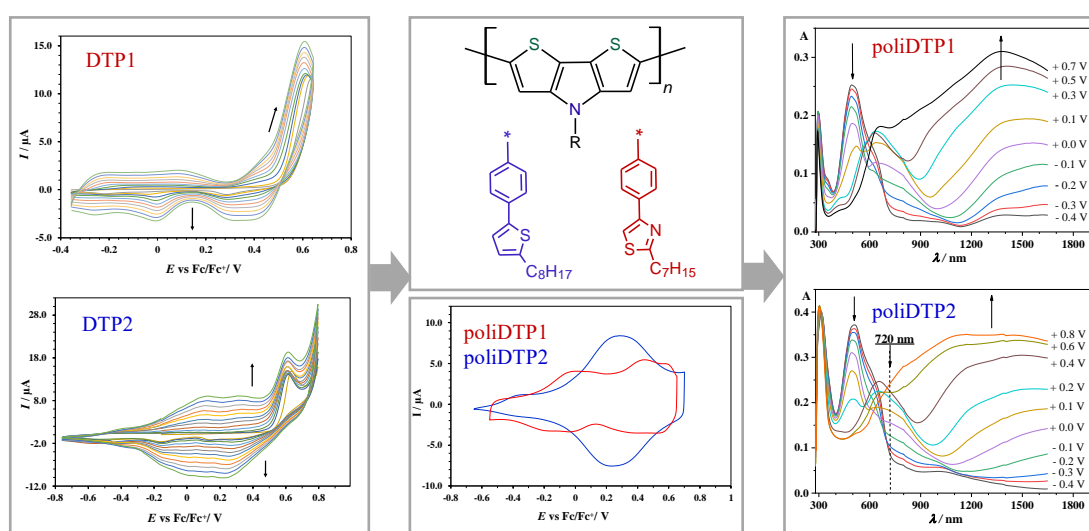
**Rysunek 11.** Schemat syntezy *N*-podstawionych pochodnych ditienopirrolu DTP1 i DTP2.

Otrzymane związki łatwo elektropolimeryzują, dając polimery: poliDTP1 i poliDTP2 (**Rysunek 11**). Potencjał jonizacji, który wyznaczyłam elektrochemicznie z voltamperogramów cyklicznych był podobny dla obu polimerów i wynosił około 4,75 eV. Otrzymana wartość IP była więc wyższa niż IP pochodnych poli(ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolu) *N*-podstawionych grupami alkilowymi lub alkilofenylenowymi.<sup>[73]</sup> Wynik ten, potwierdzony obliczeniami DFT, wykazał, że elektronoakceptorowy charakter grup funkcyjnych: (tiazol-4-yl)fenylenowej i (tiofen-2-yl)fenylenowej przyczynia się do zmniejszenia gęstości elektronów  $\pi$  na heteroaromatycznych pierścieniach ditienopirrolu, co w konsekwencji utrudnia utlenianie obu polimerów. Dalsze porównania otrzymanych polimerów z ich analogami *N*-podstawionymi grupami alifatycznymi lub alkilofenylenowymi<sup>[73]</sup> wykazały wyraźną mniejszą wartość optycznej przerwy energii wzbronionych,  $E_{g \text{ opt}}$ , wynoszącą odpowiednio: 1,76 eV dla poliDTP1 i  $E_{g \text{ opt}} = 1,78$  eV dla poliDTP2. Łącząc ten wynik z wyższą wartością IP, można postulować, że charakteryzują się one większą wartością powinowactwa elektronowego (IEA). Otrzymane nowe polimery trudniej więc utlenić, ale łatwiej zredukować w porównaniu z poli(ditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolami) badanymi do tej pory.

W badaniach utleniania i redukcji polimerów heterocyklicznych o układzie sprzężonych wiązań podwójnych szczególnie pomocne są badania spektroelektrochemiczne UV-vis-NIR w połączeniu ze spektroelektrochemią Ramana. Utlenianie takich polimerów znajduje spektroskopowe odzwierciedlenie w zaniku dotychczasowych pasm absorpcyjnych i pojawieniu się nowych, zazwyczaj w obszarze czerwonym widma lub bliskiej podczerwieni. Z kolei, widma ramanowskie tego typu związków są bardzo wrażliwe na sekwencję wiązań w makrocząsteczce, znacząco modyfikowaną w wyniku reakcji redoksowych.

Badania spektroelektrochemiczne UV-vis-NIR obu polimerów wskazują, iż zarówno poliDTP1 jak i poliDTP2 utleniają się w podobnym, szerokim zakresie potencjałów, zgodnie z postacią ich voltamperogramów cyklicznych (**Rysunek 12**). Odpowiedź spektroskopowa na wzrost potencjału elektrody jest typowa i można ją zinterpretować opierając się na opublikowanych

wcześniej wynikach badań spektroelektrochemicznych innych polimerów heterocyklicznych o układzie sprzężonych wiązań  $\pi$ .<sup>[75]</sup> Obydwa polimery utleniają się najpierw do postaci polikationorodnika (postać polaronowa), a przy wyższych potencjałach do bezspinowego polidikationu (postać bipolaronowa). W pierwszym etapie utleniania w widmie pojawiają się dwa pasma batochromowo przesunięte w stosunku do pasma charakterystycznego dla postaci neutralnej polimeru, które rosną wraz ze wzrostem potencjału elektrody (forma polaronowa polimeru). Równocześnie zmniejsza się intensywność pasma charakterystycznego dla stanu neutralnego (nieutlenionego) polimeru. Dla najwyższych potencjałów elektrody obserwuje się monotoniczny wzrost absorbancji od widzialnej części widma ku bliskiej podczerwieni. Taka postać widma, szczególnie dobrze widoczna w przypadku poliDTP2, jest charakterystyczna dla formy bipolaronowej polimeru, w której utworzone bipolarony są silnie zdelokalizowane.<sup>[76]</sup>



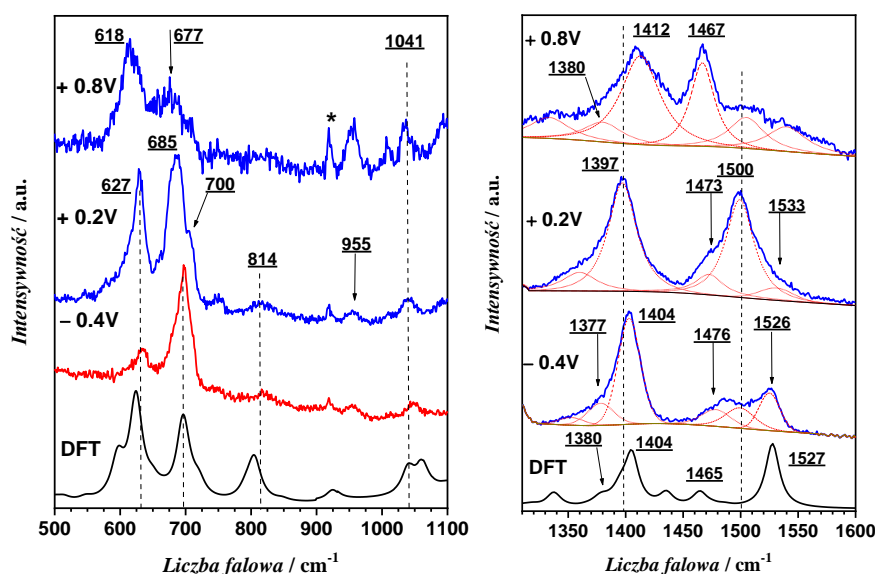
**Rysunek 12.** Potencjodynamiczna polimeryzacja DTP1 i DTP2, voltamperogramy cykliczne poliDTP1 i poliDTP2 oraz ich widma UV-vis-NIR, zarejestrowane dla wzrastających wartości potencjału (potencjał względem elektrody Ag/Ag<sup>+</sup>).

Dla poliDTP2 przeprowadziłam ramanowskie badania spektroelektrochemiczne. Dzięki współpracy z prof. Guy Louarnem z Uniwersytetu Nantejskiego we Francji badania eksperymentalne połączyłam z wynikami obliczeń teoretycznych z wykorzystaniem dwóch metod: DFT i pola sił walencyjnych (GVFF, ang. *general valence force field*). To uzupełnienie badań pozwoliło mi na jednoznaczne przypisanie rejestrowanych modów ramanowskich w łańcuchu polimeru neutralnego i na zaproponowanie zmian w postaci tego łańcucha po jego utlenieniu do formy polikationorodnika (polaronowej), a następnie do bezspinowej formy polidikationu (biparonowej).

Na **Rysunku 13** przedstawiłam porównawczo następujące widma: (i) widmo obliczone dla polimeru neutralnego; (ii) widmo zarejestrowane dla polimeru neutralnego przy potencjale -0,4 V



wzgl.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ); (iii) widmo postaci polikationorodnikowej (polaronowej) polimeru zarejestrowane przy potencjale  $+0,3 \text{ V}$  wzgl.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ; (iv) widmo postaci polidikationowej (bipolaronowej) polimeru zarejestrowane przy potencjale  $+0,8 \text{ V}$  wzgl.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Widmo teoretyczne poprawnie odtwarza położenie pików ramanowskich w widmie eksperymentalnym, natomiast sekwencje intensywności pasm w obu widmach (teoretycznym i eksperymentalnym) znacząco się różnią. Nie jest to nieoczekiwane, gdyż obliczenia teoretyczne nie uwzględniają efektów rezonansowych, mających duży i selektywny wpływ na niektóre pasma ramanowskie. Jeśli spojrzeć na widmo UV-vis-NIR polimeru neutralnego (**Rysunek 12**) to wyraźnie widać, iż zastosowanie linii wzbudzającej  $720 \text{ nm}$  tworzy warunki pre-rezonansowe.



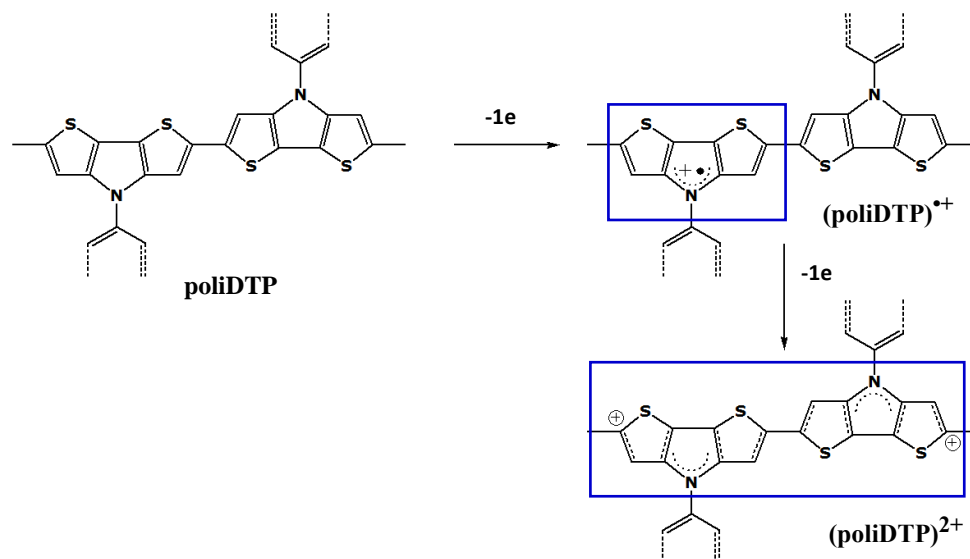
**Rysunek 13.** Porównanie obliczonych i eksperymentalnie zarejestrowanych widm Ramana neutralnej formy poliDTP2 ( $E = -0,4 \text{ V}$ ), w postaci polaronu ( $E = +0,2 \text{ V}$ ) i w postaci bipolaronu ( $E = +0,8 \text{ V}$ ). Potencjały względem  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , elektrolit  $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ , linia wzbudzająca  $\lambda = 720 \text{ nm}$ .

W **Tabeli 4** przedstawiłam położenia pasm ramanowskich wyznaczone eksperymentalnie dla neutralnej formy polimeru oraz obliczone dwiema wspomnianymi powyżej metodami wraz z ich przypisaniem. Porównawczo zamieściłam również pasma zarejestrowane dla formy polikationorodnikowej (polaronowej) i formy polidikationowej (bipolaronowej). Jak wynika z danych przedstawionych w **Tabeli 4**, utlenienie neutralnego łańcucha poliDTP2 do formy polikationorodnikowej (polaronowej) wywołuje zmiany w położeniu dwóch pasm ramanowskich. Po pierwsze pasmo przy  $1404 \text{ cm}^{-1}$  przypisane drganiom rozciągającym C-N-C pierścienia pirolowego przesuwają się w kierunku niższych liczb falowych od  $1404 \text{ cm}^{-1}$  do  $1397 \text{ cm}^{-1}$ , a pasmo pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  w pierścieniu tiofenowym skondensowanym z pierścieniem pirolowym przesuwają się batochromowo od  $1526 \text{ cm}^{-1}$  do  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Zmiany te jednoznacznie wskazują na osłabienie stałych siłowych wiązań wokół

azotu pirolowego w wyniku utlenienia do formy polikationorodnika (polaronowej). Dalsze utlenianie do formy polidikationu (bipolaronowej) powoduje, że pasmo przypisane symetrycznym drganiom rozciągającym  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  przy  $1467\text{ cm}^{-1}$ , będące pasmem diagnostycznym formy bipolaronowej, staje się dominujące. Równocześnie pasmo przypisywane drganiom rozciągającym C-N-C pierścienia pirolowego przesuwają się hipsochromowo od  $1397\text{ cm}^{-1}$  do  $1412\text{ cm}^{-1}$  w wyniku redystrybucji ładunku i utworzenia chinonowej sekwencji wiązań podwójnych, charakterystycznej dla formy polidikationowej. Wniosek ten potwierdzają również zmiany położenia pasm związanych z drganiami rozciągającymi  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  w pierścieniu tiofenowym oraz pasm związanych z drganiami rozciągającymi C-C pomiędzy sąsiadującymi merami DTP. Wyniki ramanowskich badań spektroeletrochemicznych poparte obliczeniami kwantowo-mechanicznymi wydają się wskazywać, że kationorodniki powstające w wyniku utleniania neutralnego łańcucha do formy polaronowej zlokalizowane są w pierścieniu pirolowym. Dalsze utlenianie do postaci polidikationu powoduje delokalizację ładunku i utworzenie dikationu, w którym oddzielone ładunki dodatnie tworzą domenę o chinonowej sekwencji wiązań. Ilustruje to **Rysunek 14**.

**Tabela 4.** Zestawienie położenia pasm ramanowskich wraz z ich przypisaniem, obliczonych dwiema metodami oraz położenia wyznaczonych eksperymentalnie dla neutralnej formy poliDTP2 ( $E = -0,4\text{ V}$ ), w postaci polaronu ( $E = +0,2\text{ V}$ ) i w postaci bipolaronu ( $E = +0,8\text{ V}$ ). Wartości wyrażone w [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Forma neutralna - 0,4 V	Modelowanie		Formy utlenione		Przypisanie
	DFT	GVFF	+ 0,2 V	+ 0,8 V	
1526	1527	1492 (B2)	---	---	C=C rozc. (asym)
1487	---	1492 (A1)	1500	1508	C=C rozc. (asym)
		1465	1473	1467	C=C rozc. (sym)
1404	1404	1404 (A1)	1397	1412	C-N-C rozc.
1377	1380	1375 (B2)	1359	1338	C-C rozc. (wewnątrz pierścieniowe)
1300-1270	1260	1300 (A1)	1284	1273	C-C rozc. (między pierścieniowe)
1231	1233	1220 (A1)	1225	1216	C-C rozc. (pomiędzy merami)
1044	1045	1059	1040	1036	C-S rozc.
701		720 (B2)	707		C-S-C deform.
696	663	720 (A1)	684	672	C-S-C deform.
630	601	639 (A1)	627	614	Pierścieniowe deform.
474	484	508 (B2)	474	469	Pierścieniowe deform.

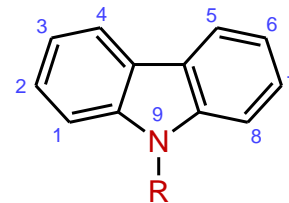


**Rysunek 14.** Schemat utleniania poliditienopirołu (poliDTP) do formy polikationorodnika (polaronu) oraz polidikationu (bipolaronu).

Badania eksperymentalne dotyczące pochodnych ditienopirołu były finansowane z grantu NCBiR POL-NOR (projekt **G5** z listy osiągnięć), którym kierowałam.

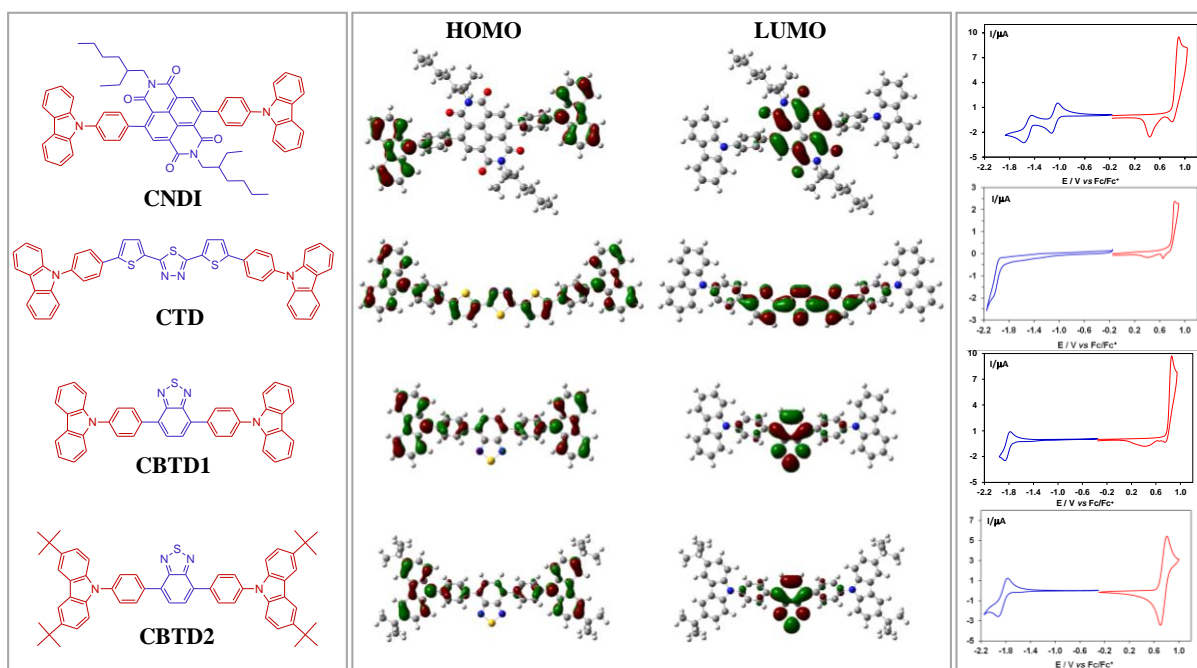
W innej serii badań zaprojektowałam, zsyntezowałam i spolimeryzowałam elektrochemicznie szereg związków D- $\pi$ -A- $\pi$ -D, w których donorem był karbazol. Wyniki tych badań opublikowałam w dwóch artykułach (publikacje: **P6: *Optical Materials*, 2020, 108, 110428** i **P7: *Electrochimica Acta*, 2020, 358, 136922**). Zanim jednak przejdę do omówienia szczegółów tych prac, chciałabym uzasadnić swój wybór, wskazując na kilka cech karbazolu, które czynią go interesującym donorem w mało- i wielkocząsteczkowych związkach elektroaktywnych o charakterze donorowo-akceptorowym. Po pierwsze, karbazol jest składnikiem konstytutywnym wielu półprzewodników organicznych, a jego obecność w cząsteczce (makrocząsteczce) zapewnia efektywny transport ładunku. Półprzewodniki zawierające jednostki karbazolowe często charakteryzują się ciekawymi właściwościami spektroskopowymi i elektrochemicznymi o dużym potencjale aplikacyjnym.<sup>[77,78]</sup> Właściwości te można stosunkowo łatwo modyfikować poprzez odpowiednią funkcjonalizację cząsteczki karbazolu. Jest to możliwe zarówno w pozycjach bocznych, czyli w pozycjach (3,6), (2,7) i (1,8) pierścieni benzenowych, jak i przy pirolowym atomie azotu (strukturę chemiczną karbazolu, wraz z numeracją atomów przedstawiam na **Rysunku 15**). Warto zaznaczyć, że odpowiednia funkcjonalizacja karbazolu w pozycji atomu azotu pozwala na kontrolowaną modyfikację jego właściwości fluorescencyjnych.<sup>[79,80]</sup> Wszystkie wyżej wymienione różnorodne funkcjonalizacje karbazolu można przeprowadzić, wykorzystując dostępne handlowo i stosunkowo niedrogie substraty. Kolejną zaletą karbazolu jest jego zdolność do polimeryzacji, zarówno poprzez utlenianie chemiczne, jak i elektrochemiczne.

W zależności od wymagań, karbazol można elektropolimeryzować potencjodynamicznie, potencjostaticznie lub galwanostaticznie. Te techniki, zwłaszcza elektropolimeryzacja potencjodynamiczna, pozwalają na kontrolowanie grubości i morfologii powstającej warstwy polimeru. Należy zaznaczyć, że otrzymywane w ten sposób polimery karbazolu są termicznie, chemicznie i elektrochemicznie trwałe. Dodatkowo, istotną cechą wielu pochodnych karbazolu jest ich elektrochromizm.<sup>[81,82]</sup> Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione



**Rysunek 15.** Numeracja atomów w cząsteczce karbazolu.

atuty karbazol wydał mi się bardzo obiecującym donorem i dlatego kontynuując moje prace zaprojektowałam i zsyntezowałam półprzewodniki donorowo-akceptorowe zawierające segmenty karbazolowe. Nowe związki o sekwencji D- $\pi$ -A- $\pi$ -D, składały się z centralnie położonego rdzenia o zmiennych właściwościach elektronoakceptorowych (tiadiazol, benzotiadiazol i diimid naftalenowy), który był połączony z azotem karbazolu mostkiem 1,4-fenylenowym (**Rysunek 16**). Podstawową metodą syntezy było w tym przypadku sprzężanie Suzukiego.



**Rysunek 16.** Zestawienie struktur pochodnych karbazolu połączonych z rdzeniami o różnych właściwościach elektronoakceptorowych (CNDI, CTD, CBTD1, CBTD2), z wizualizacją konturów ich orbitali HOMO i LUMO oraz zarejestrowanymi voltamperogramami cyklicznymi.

Dyskusję dotyczącą właściwości tej grupy związków rozpocznę od omówienia ich właściwości optycznych. Ich widma UV-vis-NIR zawierają szereg pasm, które można przypisać przejściom elektronowym zarówno w akceptorowej grupie centralnej jak i w podstawnikach elektrondonorowych, a także pasm, których obecność wynika z oddziaływań donorowo-

akceptorowych. Do tych ostatnich należy szerokie pasmo przy najdłuższych falach, którego maksimum przesuwają się batochromowo wraz ze wzrostem właściwości elektronoakceptorowych grupy centralnej. Zmienia się również względna intensywność rejestrowanych pasm, zresztą zgodnie z teoretycznie obliczonymi wartościami siły oscylatora przedstawionymi na Rysunku S1a w publikacji **P6**. Warto także zauważyć mierzalny i znaczący wpływ podstawników *tert*-butylowych w CBTD2 na położenie tego pasma. Słabo elektronodonorowy charakter tego podstawnika powoduje batochromowe przesunięcie tego pasma w stosunku do analogicznego pasma CBTD1. Badane związki nie wykazują solwatochromizmu, gdyż ich widma rejestrowane dla roztworów w rozpuszczalnikach o różnej polarności wykazują niewielkie tylko różnice. Wyniki badań spektroskopowych przedstawiłam zbiorczo w **Tabeli 5**.

**Tabela 5.** Właściwości spektroskopowe CTD, CBTD1, CBTD2: PLQY – wydajność kwantowa fluorescencji;  $\tau$  - czas zaniku fluorescencji;  $k_r = \text{PLQY}/\tau$ ;  $k_{nr} = 1/\tau - k_r$ . Wzorzec: <sup>a</sup>siarczan chininy w 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub <sup>b</sup>kumaryna 153 w EtOH.

Związek	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\text{abs max}}/\lambda_{\text{em.max}}$ (nm)	PLQY (%)	$\tau$ (ns)	$k_r$ (10 <sup>7</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>CTD</b>	toluen	410/500	28 <sup>a</sup>	0,59	47
	DCM	408/501	27 <sup>b</sup>	0,64	42
<b>CBTD1</b>	toluen	410/528	71 <sup>a,b</sup>	5,10	14
	DCM	403/557	57 <sup>b</sup>	7,40	7,7
<b>CBTD2</b>	toluen	423/540	62 <sup>b</sup>	5,08	12
	DCM	417/594	47 <sup>b</sup>	8,47	5,5

CNDI nie wykazuje fluorescencji. CTD, z kolei, emituje światło zielone z umiarkowaną wydajnością kwantową fluorescencji (PLQY), przy czym zarówno położenie pasma emisji jak i PLQY nie zależą od polarności rozpuszczalnika. Pozostałe dwa związki (CBTD1, CBTD2) są znacznie bardziej wydajnymi luminoforami. Podobnie jak związki z donorami DTP, opisane w publikacji **P4**, CBTD1 i CBTD2 charakteryzują się silnym spadkiem wartości PLQY i wzrastającą wartością przesunięcia Stokesa wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika (**Tabela 5**).

Wartości potencjału jonizacji oraz powinowactwa do elektronu badanej serii związków wyznaczyłam w badaniach woltamperometrycznych. Jak wynika z woltamogramów przedstawionych na **Rysunku 16** CNDI, CTD, CBTD1 elektropolimeryzują. CBTD2 ma zablokowane miejsca elektropolimeryzacji, podlega więc jednostopniowemu dwuelektronowemu odwracalnemu utlenieniu do bezspinowego dikationu i jednoelektronowej odwracalnej redukcji do anionorodnika. Wartości EA i IP powinno się wyznaczać z potencjałów formalnych par redoksowych opisujących, odpowiednio, redukcję neutralnej cząsteczki do anionorodnika i

utlenianie neutralnej cząsteczki do kationorodnika. W badanych przypadkach nie jest to możliwe, gdyż generowane kationorodniki podlegają następczym reakcjom polimeryzacji, a proces staje się nieodwracalny. W takich przypadkach, w obliczeniach EA i IP korzysta się z potencjałów początku pierwszego piku redukcji i początku pierwszego piku utleniania. Wyznaczone potencjały utleniania i redukcji oraz obliczone na ich podstawie wartości EA i IP przedstawiam zbiorczo w **Tabeli 6**.

**Tabela 6.** Porównanie obliczonych teoretycznie i wyznaczonych eksperymentalnie wartości IP, EA i przerwy energetycznej związków CNDI, CTD, CBTD1, CBTD2. Wartości wyrażone w [eV].

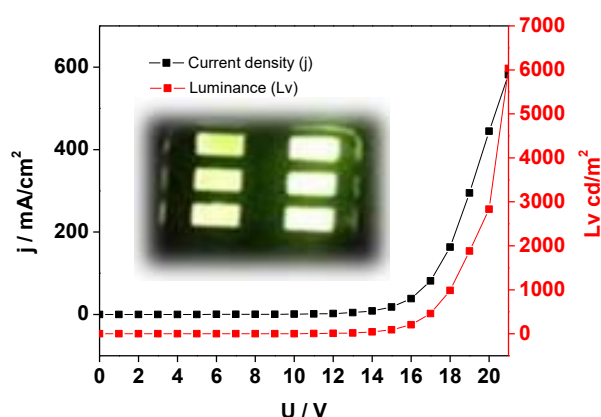
Związek	Wartości teoretyczne			Wartości eksperymentalne		
	$E_g$	IP	EA	$E_{g,el}$	$IP_{el}$	$EA_{el}$
<b>CTD</b>	2,95	5,28	-2,57	3,15	5,71	-2,56
<b>CBTD1</b>	2,85	5,32	-2,64	2,92	5,70	-2,78
<b>CBTD2</b>	2,72	5,19	-2,60	2,82	5,55	-2,73
<b>CNDI</b>	2,14	5,47	-3,46	2,07	5,71	-3,64

Jak wynika z danych przedstawionych w **Tabeli 6**, właściwości elektronoakceptorowe jednostki centralnej w niewielkim tylko stopniu wpływają na wartość potencjału jonizacji badanych związków. Różnica w wartości IP pomiędzy CTD i CNDI, czyli związkami zawierającymi odpowiednio najsłabszy i najsilniejszy akceptor, wynosi zaledwie 0,15 eV. Znacznie silniejsze zmiany obserwuje się w przypadku powinowactwa do elektronów. Zmiany  $|EA|$ , zarówno zmierzone eksperymentalnie jak i obliczone, bardzo wyraźnie odzwierciedlają malejący charakter elektronoakceptorowy jednostki centralnej w sekwencji CNDI >> CBTD1 > CBTD2 > CTD w bardzo szerokim zakresie (od 3,64 eV do 2,56 eV w eksperymencie oraz od 3,46 eV do 2,57 eV wg. obliczeń DFT). Obecność grup *tert*-butylowych w CBTD2 nie tylko zmienia postać widma absorpcji tego związku w stosunku do widma jego niepodstawionego analogu (CBTD1) (*vide supra*), ale także nieznacznie wzmacnia właściwości elektronodonorowe karbazolu. W rezultacie IP CBTD2 jest mierzalnie niższe niż IP CBTD1, co w połączeniu z podobnymi wartościami  $|EA|$  obu związków prowadzi do zmniejszenia wartości przerwy energetycznej.

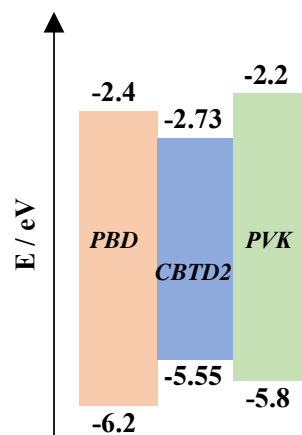
CTD2 okazał się bardzo obiecującym elektroluminoforem. Wybierając ten związek do dalszych badań kierowałam się następującymi przesłankami. Po pierwsze, CTD2 był łatwo przetwarzalny z roztworu ze względu na obecność grup *tert*-butylowych. Po drugie, tworzył dyspersje molekularne w matrycach stosowanych w diodach elektroluminescencyjnych typu „gość-gospodarz” np. w matrycy składającej się z poli(winylokarbazolu) (PVK) i 2-([1,1'-bifenylo]-4-ylo)-5-(4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-fenylo]-4-ylo)-1,3,4-oksadiazolu (PBD).

Zmierzona wartość wydajności kwantowej fotoluminescencji CDTD2 w tej matrycy wynosiła 45%, co sugerowało, iż w konfiguracji diody mógł on okazać się efektywnym elektroluminoforem. Po trzecie, biorąc pod uwagę sekwencję poziomów energetycznych przedstawioną na **Rysunku 17**, CDTD2 rozproszony w matrycy PVK/PBD powinien pułapkować zarówno dziury transportowane w fazie PVK jak i elektrony transportowane w fazie PBD, efektywnie generując ekscytyny. Rzeczywiście tak się dzieje, gdyż transfer energii z matrycy do luminoforu wg. mechanizmu Förstera, dominujący w procesie fotoluminescencji, staje się zanedbywalnie mały w przypadku elektroluminescencji, gdzie dominuje mechanizm generacji ekscytonów poprzez pułapkowanie dziur i elektronów. Zmiana mechanizmu wyraża się również niewielkim przesunięciem batochromowym piku elektroluminescencji w stosunku do fotoluminescencji. Wytworzone diody o strukturze ITO/PEDOT:PSS/PVK-PBD+CBTD2/Ca/Ag wykazywały bardzo dużą luminancję, jak na diody niewspomagane efektem TADF, sięgającą nawet  $6000 \text{ cd/m}^2$  z największą wydajnością prądową wynoszącą  $1 \text{ cd/A}$  (**Rysunek 18**).

Jak można wywnioskować z voltamperogramów przedstawionych na **Rysunku 16** CNDI, CBTD1 oraz CTD podlegają elektropolimeryzacji typu utleniającego. W dalszych badaniach tego procesu ograniczyłam się do CNDI, gdyż produkt jego polimeryzacji wykazywał najciekawsze właściwości redoksove oraz spektroelektrochemiczne (**Rysunek 19**). Wyniki tych badań



**Rysunek 18.** Zależności luminancji oraz gęstości prądu od przyłożonego napięcia zarejestrowane dla diody elektroluminescencyjnej zawierającej 1% CBTD2 w matrycy PVK-PBD (PVK:PBD 70%:30%).



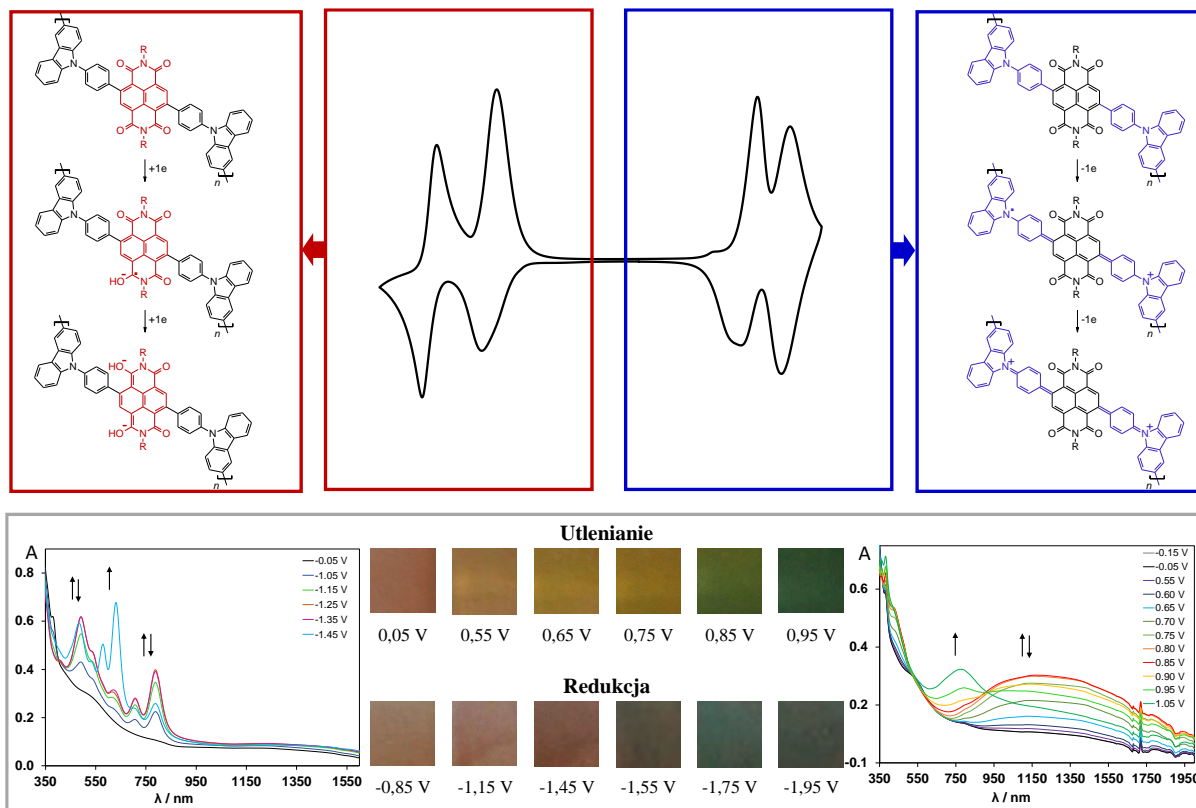
**Rysunek 17.** Sekwencja poziomów energetycznych w matrycy PBD/PVK zawierającej molekularnie rozproszony związek CBTD2.

przedstawiłam w publikacji **P7**. Elektropolimeryzacja powoduje spadek wartości IP z 5,71 eV dla CNDI do 5,48 eV dla poliCNDI. Równocześnie wzrasta  $|EA|$  od wartości 3,64 eV do 3,85 eV.

Zmiany te powodują znaczące zmniejszenie przerwy energii wzbronionych, która dla poliCNDI wynosi  $E_g = 1,63 \text{ eV}$ . Związek ten jest więc ambipolarny, chociaż jego przerwa energii wzbronionych jest szersza o ok. 0,6 eV od przerwy wyznaczonej dla polimeru o tej samej



jednostce akceptorowej połączonej z donorami ditenopirołowymi tzn. poli(DTP-NDI) opisanego w pracy **P4**.



**Rysunek 19.** Zestawienie wyników pomiarów spektro- i elektrochemicznych dla cienkiej warstwy poliCNDI osadzonej na elektrodzie ITO wraz z rejestrem zmian koloru wywołanych zmianą potencjału elektrody.

Biorąc pod uwagę wielofunkcyjność karbazolu, można się spodziewać, że elektropolimeryzacja CNDI może być procesem skomplikowanym dając produkt polimeryzacji (poliCNDI) o różnej postaci makrocząsteczki: liniowej, drabinkowej lub sieci polimerowej.<sup>[83–86]</sup> Uważa się, że polimeryzacja pochodnych karbazolu, w zależności od zastosowanego zakresu potencjałów, może prowadzić do produktów o postaci liniowej lub drabinkowej.<sup>[84]</sup> Jednoznaczne określenie postaci makrocząsteczki w warunkach nierozpuszczalności warstwy polimeru osadzonej na elektrodzie jest bardzo trudne. Należy jednak podkreślić, że polimery osadzone na elektrodzie w tych samych warunkach (polimeryzacja potencjodynamiczna prowadzona w zakresie potencjałów od -1,9 V do +1,1 V wzgl. Fc/Fc<sup>+</sup> w 0,1 M roztworze Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zawierającym 10<sup>-3</sup> M CNDI, szybkość skanowania 50 mV/s) charakteryzują się znakomitą powtarzalnością właściwości elektrochemicznych, spektroskopowych i spektroelektrochemicznych. Powtarzalna jest też morfologia cienkich warstw poliCNDI. Badania przeprowadzone metodami mikroskopii



elektronowej skaningowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM) wykazały ziarnistą morfologię warstw osadzonych na ITO, z tendencją do lokalnej agregacji ziaren.

Podobnie jak poli(DTP-NDI) opisany w **P4**, poliCNDI charakteryzował się pięcioma stanami redoksowymi. Jak wykazały szczegółowe badania parametrów elektrochromowych, tylko trzy z nich (neutralny, pierwszy zredukowany i pierwszy utleniony) wykazują stabilny i odwracalny elektrochromizm. Jest to związane z relatywnie niskim potencjałem pierwszego utleniania tego polimeru i relatywnie wysokim potencjałem jego redukcji. Przełączanie ze stanów drugiej redukcji i drugiego utleniania do stanu neutralnego cechowało się ograniczoną stabilnością, a wraz z przebiegiem kolejnych cykli woltamperometrycznych całkowitym zanikiem odwracalności procesu.

Następny obszar badawczy, związany z moim osiągnięciem habilitacyjnym dotyczył zastosowania elektroaktywnych związków organicznych z grupy diimidów arylenowych i chinakrydonów jako nowego typu fotokatalizatorów homogenicznych w reakcji fotokatalitycznej redukcji tlenu do nadtlenu wodoru. Wytwarzanie nadtlenu wodoru jest kluczowym procesem zarówno w tradycyjnych jak i współczesnych technologiach. Odczynnik ten wykorzystuje się w przemyśle papierniczym, rolniczym, farmaceutycznym i w procesach uzdatniania wody.<sup>[87]</sup> Nadtlenek wodoru jest też coraz częściej rozważany jako alternatywny dla wodoru nośnik energii w ogniwach paliwowych,<sup>[88,89]</sup> wykorzystywanych do bezemisyjnej konwersji energii na prąd elektryczny. Nadtlenek wodoru charakteryzuje się, co prawda, niższą gęstością energetyczną (60% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2,1 MJ/kg) od wodoru (35 MPa; 3,5 MJ/kg)<sup>[90]</sup>, ale ma nad nim zdecydowaną przewagę technologiczną, bo jest łatwiejszy do magazynowania, gdyż nie wymaga stosowania kosztownych i energochłonnych działań typu sprężanie czy skraplanie. Niestety aktualnie dużym wyzwaniem jest opracowanie nowych, bardziej przyjaznych środowisku i tańszych metod otrzymywania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Powszechnie stosowana w przemyśle tzw. metoda antrachinonowa,<sup>[87]</sup> do wielkotonażowego wytwarzania nadtlenu wodoru, nie jest procesem, który można zaliczyć ani do „czystych” ani do ekologicznych. Synteza ta wymaga użycia wysokich ciśnień, dużych strumieni rozpuszczalników i katalizatorów w postaci metali szlachetnych. Można by wymieniać jeszcze inne metody otrzymywania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, jak choćby m.in. elektrosyntezę prowadzoną w zasadowych roztworach wodnych<sup>[91]</sup>, jednak każda z nich ma wady. Stąd znaczącym wyzwaniem dla współczesnej nauki jest opracowanie alternatywnych metod wytwarzania nadtlenu wodoru. Dobrym kierunkiem wydaje się być wytwarzanie go w procesach fotokatalitycznej redukcji tlenu. Heterogenicznymi fotokatalizatorami tej reakcji mogą być związki organiczne o właściwościach półprzewodnikowych, które mają zdolność do generowania ekscytonów pod wpływem naświetlania. W takim procesie oświetlenie półprzewodnika promieniowaniem o energii co najmniej równej lub większej od różnicy energii pomiędzy pasmem przewodnictwa i pasmem

walencyjnym powoduje utworzenie pary elektron ( $e^-$ ) - dziura elektronowa ( $h^+$ ) (ekscytonu). Ekscyton może ulec samoistnej rekombinacji z wydzieleniem energii lub dysocjować. Ten drugi proces ma decydujące znaczenie dla różnego typu procesów fotokatalitycznych, ponieważ powstały elektron lub dziura mogą zainicjować pożądany proces chemiczny. Stąd też tak bardzo pożądana stabilność powstających ekscytonów, przeciwdziałająca ich rekombinacji. Do cech sprzyjających zastosowaniu półprzewodników organicznych jako heterofazowych fotokatalizatorów syntezy nadtlenu wodoru należą rozwinięta powierzchnia granicy faz ułatwiająca przeniesienie ładunków elektrycznych, oraz szeroki zakres absorpcji promieniowania, skutkujący efektywniejszą konwersją energii świetlnej.

Prawie bezpośrednio po doktoracie nawiązałam kontakt z grupą kierowaną przez dr. hab. Erica Głowackiego, który prowadził badania w dziedzinie fotokatalizy odkrywając, iż niektóre półprzewodniki organiczne jak np. epindolidion i chinakrydon<sup>[92]</sup> wykazują nawet 1000-krotnie większą wydajność generowania  $H_2O_2$  w przeliczeniu na masę użytego fotokatalizatora ( $4060 \mu g H_2O_2/mg \text{ kat./h}$ ) w porównaniu z nieorganicznymi fotokatalizatorami zawierającymi grafitowy azotek węgla ( $g-C_3N_4$ ). Kolejne prace prowadzone w zespole dr. hab. E. Głowackiego potwierdziły, że również pochodne znanych barwników i pigmentów, takich jak perylenodiimid mogą być stosowane jako wysokowydajne katalizatory do elektro-, fotoelektro- i fotoindukowanego wytwarzania  $H_2O_2$ .<sup>[95,96]</sup> Badania te, w dużej mierze zbieżne z moimi zainteresowaniami naukowymi, stanowiły silną motywację do podjęcia ścisłej współpracy naukowej z dr. hab. E. Głowackim, która trwa do dzisiaj.

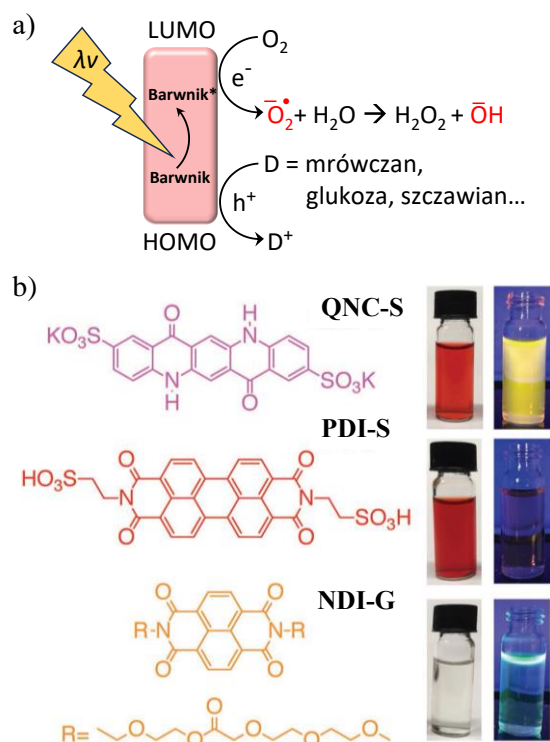
Sama koncepcja wykorzystania znanych związków takich jak syntetyczne lub naturalne barwniki w projektowaniu nowych półprzewodników organicznych jest znana. Odpowiednia ich funkcjonalizacja nadaje im nowe właściwości.<sup>[95-97]</sup> Nasza nowatorska idea polegała na zastosowaniu takich związków jako fotokatalizatorów homogenicznych w reakcji redukcji tlenu do nadtlenu wodoru. Publikacja **P8** (*Adv. Sustainable Syst.*, **2019**, 1900027) opisuje więc syntezę trzech stosunkowo prostych pochodnych chinakrydonu (QNC-S), perylenodiimidu (PDI-S) i naftalenodiimidu (NDI-G) oraz ich zastosowanie w fotokatalizie. Odkrycie to było o tyle znaczące, że w dotychczasowych pracach badane były jedynie pochodne PDI<sup>[98]</sup> i tylko jako fotokatalizatory heterogeniczne osadzone na przewodzących nośnikach. Pierwszym etapem badań opisanych w **P8** była hydrofilizacja tych związków poprzez przyłączenie odpowiednich grup funkcyjnych. Rozpuszczalność w wodzie uzyskano poprzez przekształcenie w chinakrydonu w sól kwasu disulfonowego (QNC-S), perylenodiimidu w kwas disulfonowy (PDI-S), a w przypadku naftalenodiimidu poprzez przyłączenie grup oligoeterowych (**Rysunek 20**).

Szczegółowe badania spektroskopowe oraz dynamicznego rozpraszania światła (DLS) wykazały, że katalizator nie tworzy agregatów, a mieszanina reakcyjna jest w pełni homogeniczna. Zamknięcie cyklu katalitycznego wymaga obecności odpowiednich donorów elektronu, którymi w przypadku badanych przez nas fotokatalizatorów były tanie i łatwo dostępne odczynniki takie jak szczawiany, glukoza, a w przypadku QNC-S i NDI-G, dodatkowo mrówczany i etanol. Źródłem światła była dioda elektroluminescencyjna emitująca światło białe. Warunkiem aktywności fotokatalitycznej związków organicznych jest odpowiednie położenie ich poziomów HOMO i LUMO. Dlatego z pomiarów elektrochemicznych wyznaczyłam ich IP i EA, które w ujęciu twierdzenia Koopmansa odpowiadają w przybliżeniu poziomom HOMO i LUMO. Dane zebrane w **Tabeli 7** przedstawiają wpływ energii orbitali granicznych na stabilność katalizatora wyrażoną liczbą cykli katalitycznych, czyli innymi słowy liczbę moli substratu ulegającego reakcji w przeliczeniu na mol katalizatora (TON, ang. *turnover number*).

**Tabela 7.** Poziomy orbitali granicznych badanych katalizatorów w powiązaniu ze stabilnością katalizatora wyrażoną liczbą cykli katalitycznych (TON).

Barwnik	$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	TON
<b>QNC-S</b>	-5,6	-4,0	4,7
<b>PDI-S</b>	-6,1	-4,5	58
<b>NDI-G</b>	-6,2	-4,5	167

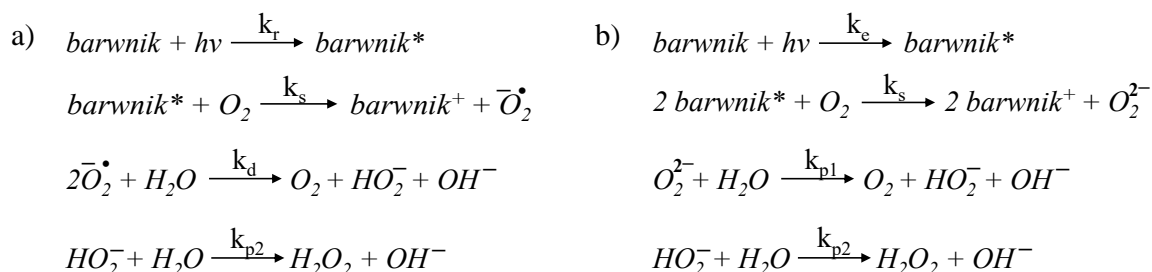
Dane te wskazują, podobnie jak w przypadku organicznych fotokatalizatorów stosowanych w układzie heterogenicznym,<sup>[98]</sup> iż obniżenie poziomu HOMO zwiększa wartość TON. Energia



**Rysunek 20.** (a) Schemat reakcji fotochemicznej redukcji tlenu do nadtlenu wodoru katalizowanej barwnikami: QNC-S, PDI-S i NDI-G. (b) Struktury chemiczne barwników rozpuszczalnych w wodzie opisanych w **P8**. Po prawej zdjęcia roztworów bez oświetlenia i oświetlonych promieniowaniem wzbudzającym luminescencję.

orbitalu HOMO może więc być dobrym wskaźnikiem potencjalnej stosowalności danego związku organicznego jako fotokatalizatora w reakcji redukcji tlenu do nadtlenu wodoru.

Redukcja tlenu do nadtlenu wodoru może być procesem jedno- lub dwuelektronowym, co przedstawiłam na **Rysunku 21**.



**Rysunek 21.** (a) Jednoelektronowa redukcja tlenu do nadtlenu wodoru; (b) dwuelektronowa redukcja tlenu do nadtlenu wodoru.

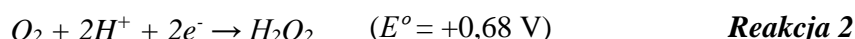
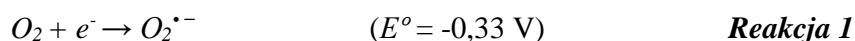
Powstaje zatem problem identyfikacji mechanizmu tej reakcji w badanych przez nas układach katalitycznych. W przypadku trzech testowanych związków energia orbitalu LUMO względem poziomu próżni wynosi od -4,0 eV do -4,5 eV. Potencjał standardowy reakcji redukcji tlenu do anionorodnika ( $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$ ) jest równy -0,18 V.<sup>[99]</sup> Obliczony na tej podstawie potencjał termodynamiczny w/w reakcji wynosi -4,57 eV, co wskazuje, że powstawanie nadtlenu wodoru w wyniku jednoelektronowej redukcji jest termodynamicznie możliwe. Badania kinetyki pokazały z kolei, że we wszystkich badanych przez nas układach katalitycznych redukcja tlenu do nadtlenu wodoru jest reakcją pierwszorzędową względem stężenia katalizatora, wykluczając tym samym mechanizm dwuelektronowej redukcji. Prowadziłam też szczegółowe badania optymalizacji układu katalitycznego wykazując, że badane katalizatory najlepiej działają w roztworach o pH = 7 i wyższym, w obecności szczawianów jako donorów elektronu.

Podsumowując, wykazanie, iż możliwa jest redukcja tlenu do nadtlenu wodoru na drodze katalizy homogenicznej w środowisku wodnym i przy użyciu czysto organicznych reagentów i katalizatorów uważam za duży sukces badawczy. W badaniach tych nie stosowałam co prawda związków donorowo-akceptorowych, w których grupy donorowe i akceptorowe połączone są wiązaniem kowalencyjnym, lecz pary akceptor elektronu (katalizator) i donor elektronu, których współdziałanie w procesie katalizy jest niezbędne.

Opisane w **P8** badania fotochemiczne zsyntezowanych przeze mnie w Polsce związków zrealizowałam we współpracy z dr. hab. E. Głowackim podczas mojego pobytu badawczego w Uniwersytecie Linköping.

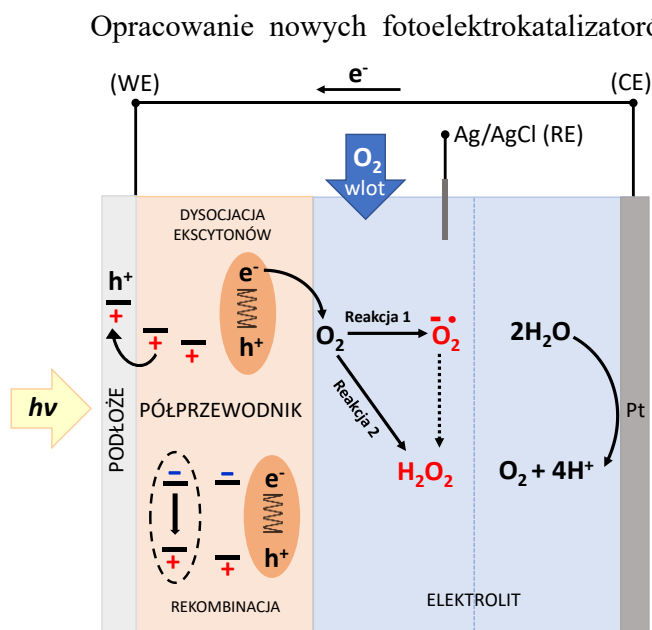
**P8** opisuje fotokatalityczny proces redukcji tlenu do nadtlenu wodoru, w którym do zamknięcia cyklu katalitycznego konieczna jest obecność odpowiednich donorów elektronu.

Nadtlenek wodoru można też otrzymywać w procesie fotoelektrokatalitycznym, gdzie nie ma potrzeby stosowania donorów elektronu. Proces ten przedstawiam schematycznie na **Rysunku 22** i w największym skrócie opisuję poniżej. Światło absorbowane przez fotokatalizator naniesiony na elektrodę generuje ekscytony. Przeniesienie elektronów od fotokatalizatora w stanie wzbudzonym do cząsteczki tlenu powoduje jej jedno- lub dwuelektronową redukcję poprzez Reakcję 1 lub Reakcję 2 ( $E^\circ$  wzgl. NHE, pH = 0):



Ładunek dodatni, powstały w wyniku przeniesienia elektronu z cząsteczki fotokatalizatora do cząsteczki tlenu jest kompensowany przez elektrony transportowane w obwodzie zewnętrznym, a używając języka fizyki ciała stałego - w wyniku dyfuzji dziur elektronowych do granicy faz fotokatalizator/elektroda i ich ekstrakcji przez elektrodę. Z opisu tego jasno wynika, że efektywnie działający w procesie fotoelektrokatalizy katalizator powinien być przewodnikiem typu p i charakteryzować się takim położeniem poziomów HOMO i LUMO, aby możliwe było przeniesienie elektronu z fotokatalizatora do cząsteczki tlenu.

Ten krótki opis mechanizmu fotoelektroredukcji tlenu do nadtlenu wodoru jednoznacznie pokazuje, że odpowiednio funkcjonalizowane wielkocząsteczkowe związki o charakterze donorowo-akceptorowym powinny posiadać wszystkie cechy wymagane od fotokatalizatorów stosowanych w procesach fotoelektrokatalitycznych, pod warunkiem, że nie tracą swojej elektroaktywności w elektrolitach wodnych.

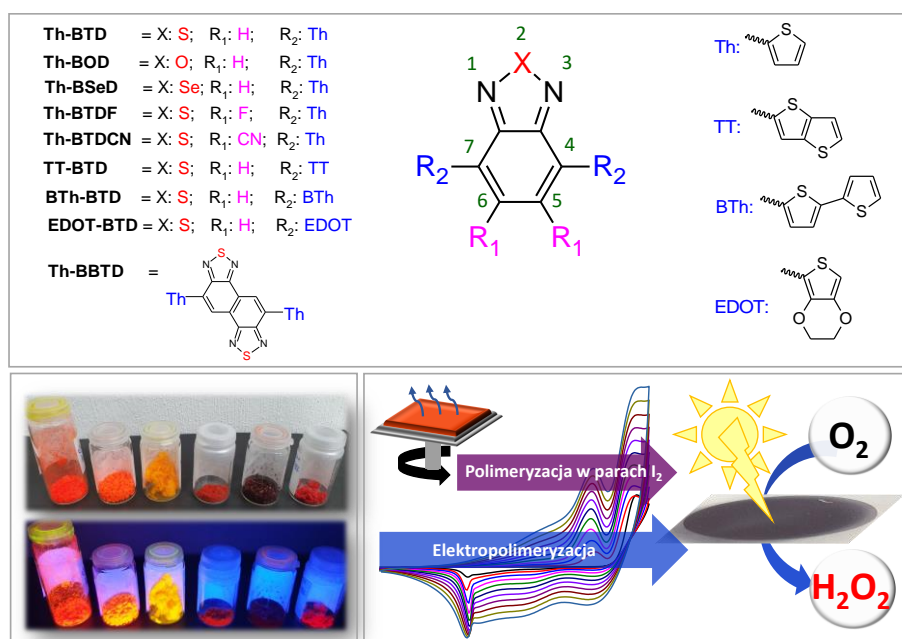


**Rysunek 22.** Schemat fotoelektrokatalitycznego procesu redukcji tlenu do nadtlenu wodoru.

Opracowanie nowych fotoelektrokatalizatorów wpisywało się więc całkowicie w nurt moich badań w okresie po doktoracie, które przecież w głównej mierze poświęciłam mało- i wielkocząsteczkowym związkom donorowo-akceptorowym. Rozszerzenie badań fotokatalizatorów na fotoelektrokatalizatory opisane w publikacji **P9** (*Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, 2300270), było naturalną konsekwencją mojego rozwoju naukowego. Z punktu widzenia fotoelektrokatalizy wielką zaletą badanych przeze mnie związków jest ich

zdolność do elektropolimeryzacji, co pozwala na nanoszenie warstw o kontrolowanej grubości i morfologii bezpośrednio na powierzchnię elektrody. W badaniach opisanych w **P9** stosowałam także inną metodę wytwarzania warstw fotokatalitycznych, a mianowicie utleniającą polimeryzację chemiczną monomerów parami jodu (**Rysunek 23**). Opierając się na doświadczeniu i wnioskach wyniesionych z poprzednich prac badawczych opisanych w publikacjach **P3**, **P4**, **P6** i **P7** zaprojektowałam i zsyntezowałam pięć nowych monomerów o charakterze donorowo-akceptorowym (**Rysunek 23**). We wszystkich tych związkach jednostką centralną był benzotiadiazol lub jego pochodne. Benzotiadiazol jest popularnym akceptorem o dużej wartości powinowactwa elektronowego  $|EA|$ .<sup>[100]</sup> Jego strukturę można łatwo modyfikować, stosując zarówno funkcjonalizację w pozycjach 4 i 7, jak i zamieniając atom siarki w pierścieniu tiadiazolowym na inny heteroatom, np. tlen lub selen. Pierwsza z nich prowadzi na ogół do kontrolowanej zmiany potencjału jonizacji oraz ruchliwości dziur elektronowych,<sup>[101]</sup> druga wpływa na powinowactwo elektronowe i ruchliwość elektronów.<sup>[102]</sup> Możliwa jest też modyfikacja wszystkich tych parametrów poprzez wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych w pozycjach 5 i 6.<sup>[103,104]</sup>

W otrzymanych przeze mnie związkach jako jednostki elektronoakceptorowe wykorzystałam benzotiadiazol (BTD), benzoooksadiazol (BOD), benzoselenadiazol (BSeD), i naftylobistiadiazol (BBTD), symetrycznie podstawione ugrupowaniami elektrondonorowymi: tiofenem (Th), tienotiofenem (TT), bitiofenem (BTh) i najsilniejszym z nich donorem etylenodioksytiofenem (EDOT) (**Rysunek 23**).

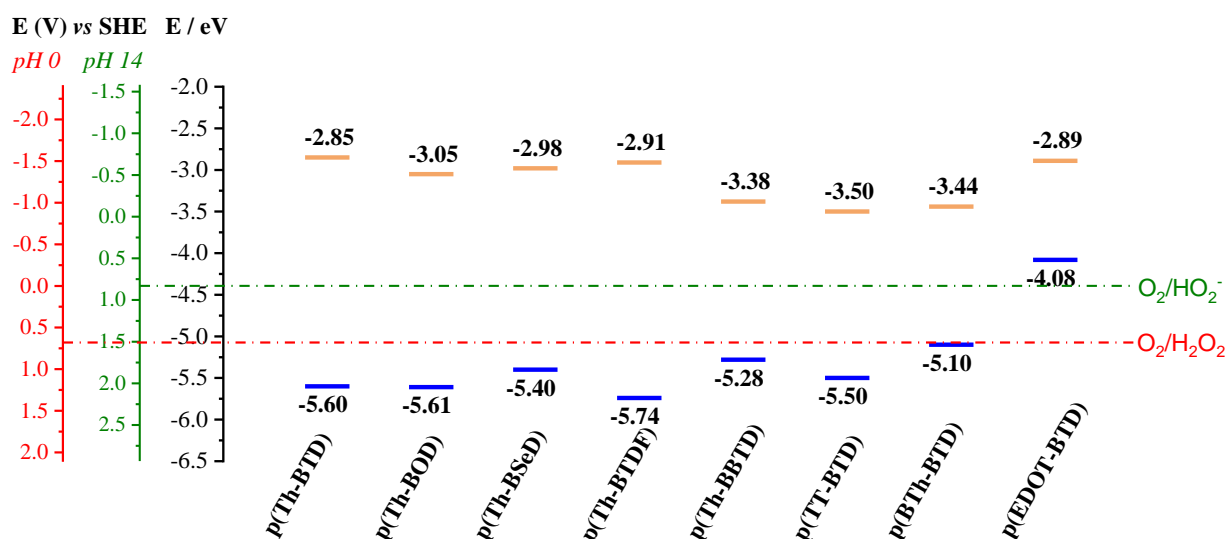


**Rysunek 23.** Wzory strukturalne pochodnych benzotiadiazolu opisanych w **P9** oraz poglądowe przedstawienie metod nanoszenia warstw fotoelektrokatalizatora.



Stwierdziłam, że prawie wszystkie te monomery ulegają polimeryzacji elektrochemicznej, a w przypadku Th-BTD również polimeryzacji chemicznej z użyciem par jodu. Cienkie warstwy otrzymanych polimerów osadzone bezpośrednio na powierzchni elektrod wykazywały elektroaktywność zarówno w zakresie potencjałów ujemnych jak i dodatnich. Zarówno redukcja jak i utlenianie niektórych z nich miały charakter *quasi*-odwracalny, a biorąc pod uwagę różnice pomiędzy potencjałami redukcji i utleniania można stwierdzić, że wszystkie polimery miały właściwości ambipolarne. Ponadto ich widma absorpcyjne charakteryzowały się szczególnie szerokimi pasmami w zakresie widzialnym i ultrafioletowym. Tu warto zwrócić uwagę, że polimery elektroaktywne wykazujące szeroki zakres absorpcji w obszarze widzialnym są bardzo dobrymi kandydatami do fotokatalitycznej redukcji tlenu do nadtlenu wodoru. Modyfikacja oddziaływań donorowo-akceptorowych poprzez zmianę struktury chemicznej jednostki powtarzalnej polimeru pozwoliły mi na otrzymanie polimerów znacząco różniących się położeniem poziomów HOMO i LUMO, a także wielkością przerwy energii wzbronionych. Przedstawia to schematycznie

**Rysunek 24.**



**Rysunek 24.** Położenie poziomów HOMO (kolor niebieski) oraz LUMO (kolor pomarańczowy) badanych polimerów. Porównawczo przedstawiono potencjał standardowy jedno- i dwuelektronowej redukcji tlenu wyrażony względem standardowej elektrody wodorowej (w voltach, V) oraz względem poziomu próżni (w eV), dla dwóch wartości pH.

Badania procesów fotoelektrokatalitycznego wytwarzania nadtlenu wodoru przy wykorzystaniu otrzymanych przeze mnie organicznych katalizatorów wielkocząsteczkowych pozwoliły na wytypowanie związku o najwyższej aktywności katalitycznej – p(Th-BTD), który poddałam szczegółowym badaniom i optymalizacji. Optymalizacja ta obejmowała określenie wpływu pH roztworu elektrolitu, rodzaju stosowanego surfaktantu oraz podłoża polimeryzacji na procesy redukcji tlenu. Efektywność powstawania nadtlenu wodoru była najlepsza dla pH = 1, co

wskazuje, że proces ten wiąże się z protonowaniem  $H_2O_2$ . Może to być więc albo termodynamicznie preferowana redukcja  $2H^+/2e^-$  tlenu, albo mniej preferowana, ale pod względem kinetycznym łatwiejsza w przebiegu jednoelektronowa redukcja do nadtlenku, po której następuje dalsza redukcja i protonowanie  $H_2O_2$ . Jednocześnie zaobserwowałam wzrost wielkości generowanego fotoprądu nawet o 50% po przeprowadzeniu modyfikacji warstwy polimeru środkiem powierzchniowo czynnym (SDS, dodecylosulfonianem sodu). Takie zachowanie wskazuje, że zwilżalność warstwy polimeru jest ważnym czynnikiem wpływającym na wydajność procesu fotoredukcji tlenu. Efektem przeprowadzonych optymalizacji był nowy, obiecujący fotoelektrokatalizator syntezy nadtlenku wodoru – FTO|p(Th-BTD)| modyfikowany dodecylosulfonianem sodu, dla którego gęstość prądu fotokatalitycznego sięgała nawet  $300 \mu A/cm^2$ . Według mojej wiedzy to wartość najwyższa spośród dotychczas przebadanych fotokatalizatorów polimerowych. Dla porównania w przypadku powszechnie znanego polimeru półprzewodnikowego o przewodnictwie typu p, poli(3-heksylotiofenu) (P3HT), rejestrowano gęstość prądu fotokatody pomiędzy  $5-10 \mu A/cm^2$  w tych samych warunkach pomiarowych,<sup>[105]</sup> optymalizacja procesu pozwoliła na zwiększenie gęstości prądu do około  $20 \mu A/cm^2$ .<sup>[106]</sup> To porównanie FTO|p(Th-BTD)| z P3HT stanowi zatem dowód, że seria polimerów donorowo-akceptorowych na bazie pochodnych benzotiadiazolu jest bardzo obiecująca. Ponadto testy stabilności w czasie tego układu trwające 8 godzin dowiodły, że możliwe jest otrzymanie nawet  $\sim 3$  mM nadtlenku wodoru. W tym czasie wydajność faradajowska procesu wytwarzania nadtlenku wodoru utrzymywała się na poziomie  $>90\%$ . Niemniej jednak, badania warstw p(Th-BTD) metodą skaningowej mikroskopii elektronowej przed i po 8 godzinach fotoelektrolizy wykazały, że warstwa ta ulega nieodwracalnym procesom degradacji i/lub niepożądanego domieszkowania. Warstwa stała się mniej szorstka i porowata, a kąt zwilżania zmienił się z  $134^\circ$  na  $17^\circ$ . Głębsze zrozumienie przyczyn procesu degradacji wydaje się konieczne w kontekście zwiększenia wydajności fotogeneracji nadtlenku wodoru z udziałem organicznych katalizatorów takich jak p(Th-BTD). Mimo to, wytwarzanie nadtlenku wodoru o stężeniach w skali mikro- i milimolowej ma wysoki potencjał aplikacyjny w biologii.<sup>[107]</sup>

Bezpośrednia elektropolimeryzacja warstw fotokatodowych generujących nadtlenek wodoru, którą zaprojektowałam, zbadalam i opisałam w **P9** otwiera możliwości ich unikalnych i niskokosztowych zastosowań w dziedzinie fotoelektrokatalizy. Sam zaś benzotiadiazol, jego pochodne i analogi zawierające tlen i selen, wydają się być obiecującymi jednostkami elektronoakceptorowymi w syntezie materiałów katalitycznych.

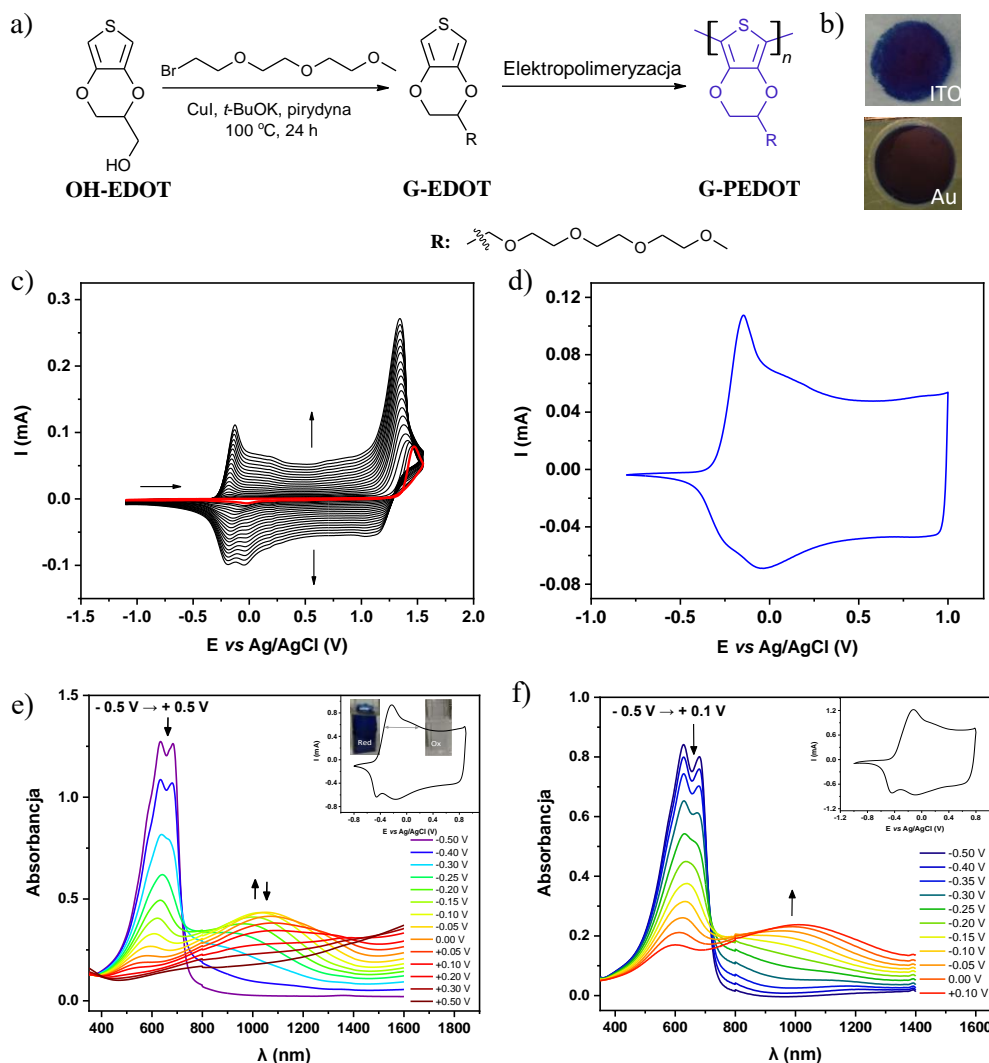
Badanie elektroaktywności polimerów donorowo-akceptorowych w środowiskach wodnych stanowiły przedmiot mojego zainteresowania w znacznie szerszym kontekście niż ich wykorzystanie w fotoelektrokatalizie. Organiczne warstwy elektroaktywne, przenikalne dla



elektrolitów wodnych, stanowią bowiem idealne przetworniki sygnału jonowo-elektronowego. Zastosowanie tego typu materiałów w tranzystorach elektrochemicznych umożliwia przenoszenie sygnałów elektrycznych pomiędzy urządzeniami elektronicznymi i żywymi komórkami, przekształcając prądy jonowe obecne w warunkach fizjologicznych na sygnał elektryczny. Ma to szczególnie duże znaczenie dla rozwoju bioelektroniki i zastosowań organicznych tranzystorów elektrochemicznych (OECT) w różnego typu bioczuJNIkach,<sup>[108]</sup> w urządzeniach neuromorficznych<sup>[109]</sup> czy do zewnątrzkomórkowej rejestracji aktywności neuronów.<sup>[110]</sup> Jednak przebieg dalszych prac w wymienionych obszarach uzależniony jest od postępów w projektowaniu i syntezie odpowiednich materiałów polimerowych. Organiczne materiały półprzewodnikowe będące składnikami OECT powinny charakteryzować się dużą ruchliwością nośników ładunku, dużą przewodnością jonową, przetwarzalnością z roztworu, dobrą stabilnością pracy w OECT oraz biokompatybilnością. Co więcej warstwy takich materiałów powinny być rozwinięte przestrzennie, czyli charakteryzować się dużą powierzchnią właściwą i porowatością otwartą. Takie cechy morfologiczne pozwalają na swobodne wnikanie jonów z elektrolitu do warstwy półprzewodnika. Aktualnie istnieje ogromny niedobór materiałów spełniających kryteria wymagane do zastosowania w OECT. Publikacja [P10 \(J. Mater. Chem. C, 2022, 10, 17208-17215\)](#) poświęcona jest właśnie opracowaniu i optymalizacji takich materiałów.

Niepodstawiony poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) (PEDOT) jest od lat znanym i powszechnie stosowanym w elektronice organicznej i dziedzinach pokrewnych polimerem elektroaktywnym<sup>[111]</sup>. Jest to *de facto* związek wielkocząsteczkowy o charakterze donorowo-akceptorowym, w którym donorem jest cykliczny podstawnik dialkoksylowy przyłączony do łańcucha głównego polimeru w pozycjach 3 i 4 pierścienia tiofenowego. Potencjalne zastosowanie PEDOT w układach bioelektronicznych wymagałoby zwiększenia jego amfifilowości. Opierając się na moim doświadczeniu w dziedzinie syntezy monomerów i ich elektropolimeryzacji w celu otrzymania polimerów elektroaktywnych zaproponowałam i opracowałam prostą procedurę otrzymywania amfifilowych pochodnych PEDOT o lepszych niż PEDOT właściwościach z punktu widzenia zastosowań bioelektronicznych. Ta prosta preparatyka polegała na przyłączeniu do hydroksymetylo 3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu (OH-EDOT) ugrupowań oligo(oksyetylenowych) (OEG, ang. *oligo(ethylene glycol)*) w wyniku reakcji kondensacji z 1-(2-bromoetoksy)-2-(2-metoksyetoksy)etanem i późniejszej elektropolimeryzacji otrzymanego monomeru (**Rysunek 25**). Monomer ten oznaczyłam skrótowo G-EDOT (G od „glikolowy”, czyli potocznej nazwy podstawnika), a produkt polimeryzacji G-PEDOT, aby odróżnić go od niefunkcjonalizowanego PEDOT. Wprowadzanie do makrocząsteczki bocznej grupy hydrofilizującej typu OEG to znana strategia zwiększenia powinowactwa związku organicznego do wody. Zabieg taki sprzyja wnikaniu jonów z elektrolitu w warstwę aktywną. Obecność grup OEG zwiększa hydrofilowość oraz

polarność polimeru OEG. Atomy tlenu w ugrupowaniach eterowych mogą koordynować jony pochodzące z elektrolitu ułatwiając ich penetrację w głąb warstwy.<sup>[112]</sup> Obecność oligoeterowych ugrupowań bocznych w makrocząsteczce zwiększa pojemność objętościową polimeru i sprzyja większemu przewodnictwu jonowemu.<sup>[113]</sup>



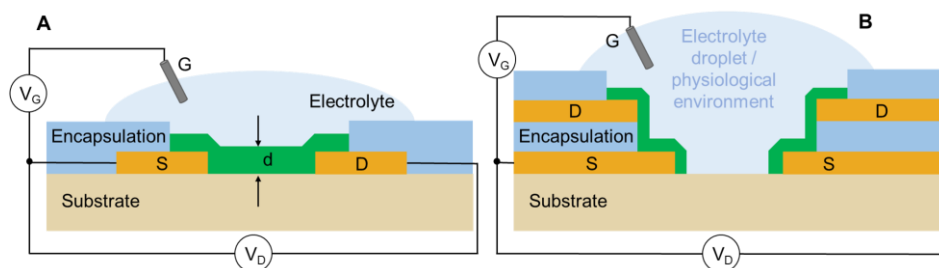
**Rysunek 25.** (a) Schemat syntezy G-EDOT i jego polimeryzacji elektrochemicznej na elektrodach: (b) ITO i Au/PET. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane: (c) w trakcie nanoszenia polimeru na elektrodę dyskową Pt oraz (d) dla warstwy polimeru G-PEDOT. Widma UV-vis związku G-PEDOT zarejestrowane dla rosnących potencjałów elektrody pracującej względem Ag/AgCl w: (e) 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN i (f) 0,1 M KCl/H<sub>2</sub>O.

Amfifilowy G-PEDOT w niektórych aspektach wykazywał właściwości podobne do PEDOT, np. charakteryzował się podobną pojemnością elektrochemiczną oraz równie dobrym przewodnictwem elektrycznym w stanie domieszkowanym, czyli w formie utlenionej (polikationu). Zakres potencjałowy trwałości formy domieszkowanej G-PEDOT w stosunku do PEDOTu jest jednak mniejszy. Forma polikationowa G-PEDOT ulega bowiem redukcji do formy neutralnej

makrocząsteczki przy znacząco wyższych potencjałach, zarówno w elektrolitach wodnych jak i niewodnych. Różnice te znajdują swoje odzwierciedlenie również w odpowiedzi spektroelektrochemicznej tych polimerów na zmianę potencjału elektrody. G-PEDOT i PEDOT charakteryzują się więc odmiennym elektrochromizmem. Przykładowo, zarówno w elektrolitach niewodnych jak i wodnych forma polikationowa (domieszkowana) G-PEDOT ulega całkowitej redukcji do formy neutralnej przy potencjale  $-0,5$  V względem elektrody Ag/AgCl, o czym świadczy całkowity zanik pasm charakterystycznych dla formy domieszkowanej w obszarze bliskiej podczerwieni i dominacja pasm przypisywanych neutralnej formie polimeru przy długościach fali 627 nm i 680 nm (**Rysunek 25e i f**). Całkowita redukcja PEDOT w tych samych elektrolitach zachodzi przy potencjale o 400 mV niższym ( $-0,9$  V wzgl. Ag/AgCl). Trwałość formy domieszkowanej PEDOT aż do bardzo niskich potencjałów w zasadzie wyklucza zastosowanie tego polimeru jako składnika OETC, ze względu na trudne to spełnienia wymagania wysokiej wartości współczynnika ON/OFF (ang. *ON/OFF ratio*) – jednego z trzech kluczowych parametrów warunkujących prawidłowe działanie tranzystora. Łatwiejsza redukowalność formy polikationowej (domieszkowanej) G-PEDOT polepsza charakterystyki prądowo-napięciowe tranzystora opartego na tym polimerze, co wykazałam w badaniach prowadzonych we współpracy z Mary Donahue z Uniwersytetu w Linköping w Szwecji. Przedstawione wyniki pokazują również, że G-PEDOT nie tylko stanowi dobry wybór jako składnik warstwy aktywnej w OECT, ale również może być rozważany jako cenna jednostka budulcowa kopolimerów do zastosowań w bioelektronice.

Opisane w **P10** zastosowanie G-PEDOT w OECT postawiło przede mną nowe wyzwania o charakterze technicznym, polegające na opracowaniu prostej i efektywnej metody nanoszenia warstw tego polimeru, pozwalającej na otrzymanie tranzystora o dobrych parametrach pracy. Systematyczne badania pokazały, że najlepszą metodą jest elektropolimeryzacja monomeru (G-EDOT) *in situ* w kanale tranzystora elektrochemicznego i mikroelektrody. Elektroosadzanie pozwoliło na ominięcie szeregu czasochłonnych zabiegów związanych z procesem nanoszenia materiału aktywnego klasycznymi technikami, np. powlekaniami obrotowym wykorzystywanym w przypadku PEDOT:PSS lub metodą wylewania strefowego. Elektropolimeryzacja prowadzona *in situ* pozwala również na ominięcie prac nieuchronnie związanych z polimeryzacją chemiczną, takich jak oczyszczanie i frakcjonowanie polimeru i przekształcenie go postać pozwalającą na przetwarzania z roztworu. Zaletą tego nowatorskiego technicznie podejścia jest również możliwość minimalizacji odległości pomiędzy elementami elektrycznymi urządzenia odpowiedzialnymi za transdukcję, minimalizacja tzw. pojemności pasożytniczej i wreszcie możliwość optymalizacji morfologii warstwy półprzewodnika w nanoskali w celu uzyskania porowatości ułatwiającej penetrację tej warstwy przez elektrolit.

Badania dotyczące organicznych tranzystorów elektrochemicznych były zaprojektowane całościowo, tzn. obejmowały nie tylko syntezę polimeru elektroaktywnego oraz optymalizację jego nanoszenia na odpowiednie elektrody, ale również zaprojektowanie i wytworzenie prototypowych tranzystorów. Ta ostatnia część prac została wykonana w ścisłej współpracy z grupą badawczą współpracownika zagranicznego, który ma duże doświadczenie w wytwarzaniu i optymalizacji urządzeń bioelektronicznych, przy zastosowaniu specjalistycznych urządzeń będących w posiadaniu tej grupy. Techniczna innowacja polegała w tym przypadku na udoskonaleniu konstrukcji samego tranzystora elektrochemicznego, usprawniającej jego działanie. Zmiana klasycznej konfiguracji planarnej tranzystora (**Rysunek 26A**) na wertykalną pozwala na zmniejszenie długości kanału o co najmniej rząd wielkości i tym samym na znaczące polepszenie charakterystyki tego urządzenia. Konfigurację typowego tranzystora elektrochemicznego przedstawia **Rysunek 26A**, a zastosowaną modyfikację jego geometrii **Rysunek 26B**.



**Rysunek 26.** Schemat budowy OEET: (A) o typowej konfiguracji planarnej, (B) po modyfikacji geometrii – o konfiguracji wertykalnej (długość kanału pionowego OEET jest co najmniej o rząd wielkości mniejsza niż w przypadku konfiguracji planarnej – rysunek bez przeskalowania).<sup>[21,114]</sup> S – źródło; D – dren, G – bramka. Electrolyte – elektrolit; encapsulation – warstwa ochronna; substrate – podłoże.

Badania opisane w **P10** stanowią modelowy wręcz przykład interdyscyplinarności współczesnej nauki wymagającej w tym przypadku współpracy chemików zajmujących się chemią i elektrochemią polimerów elektroaktywnych ze specjalistami z dziedziny fizyki ciała stałego, technologii elektronicznej, oraz fizjologami.

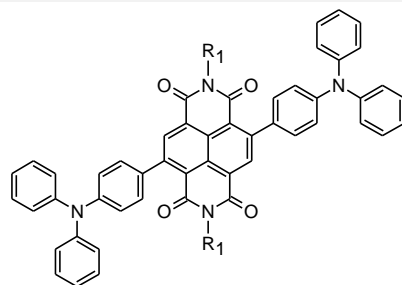
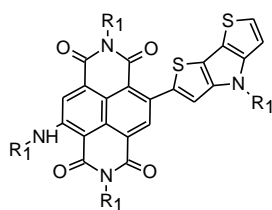
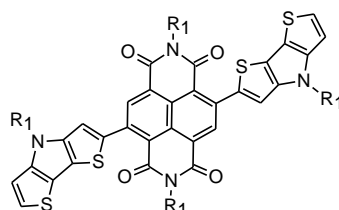
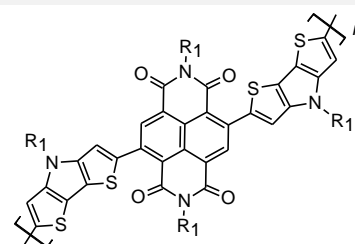
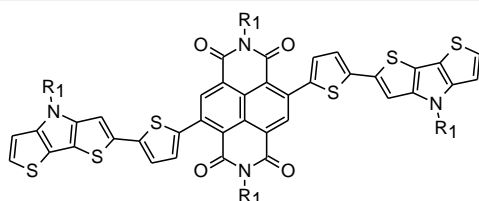
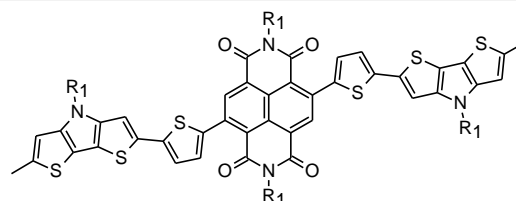
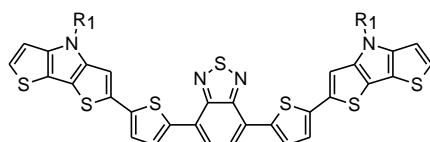
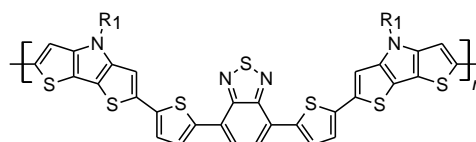
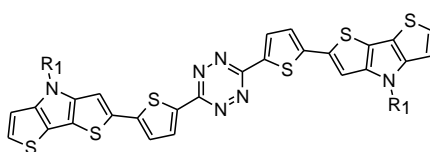
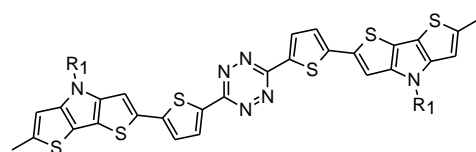
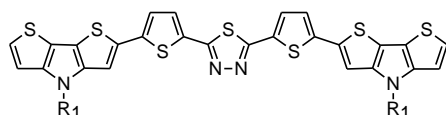
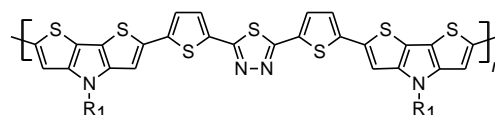
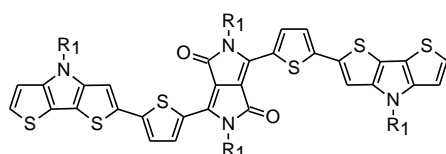
### 4.3. Podsumowanie

Osiągnięciem naukowym przedstawionym do oceny było zaprojektowanie i otrzymanie serii donorowo – akceptorowych organicznych związków elektroaktywnych o kontrolowanych właściwościach optycznych, elektronowych i foto(elektro)katalitycznych (**Tabela 8**). Przedłożone prace opisują szereg nowych związków zarówno mało- jak i wielkocząsteczkowych, w których ściśle kontrolowane oddziaływania donorowo-akceptorowe pozwalają na modyfikację ich właściwości optycznych, elektrochemicznych oraz spektroelektrochemicznych i przez to na ich

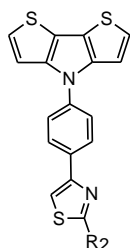
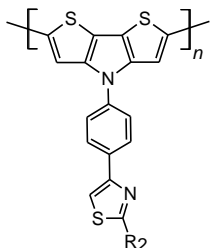
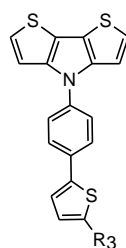
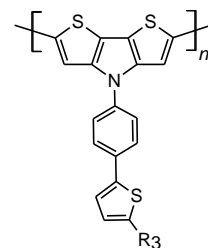
zastosowanie w takich urządzeniach elektronicznych i elektrochemicznych, które takie właściwości wykorzystują. Uzyskane wyniki podkreślają również znaczenie zastosowania wspomaganie projektowania takich związków obliczeniami kwantowo-chemicznymi.

Biorąc pod uwagę potencjał aplikacyjny dużej części projektowanych przeze mnie związków starałam się opracować takie procedury ich syntezy, aby były możliwie jak najmniej czaso- i kosztochłonne. Tu chciałabym zaznaczyć, że w trakcie planowania każdego kolejnego eksperymentu oraz podejmując współpracę badawczą zawsze miałam na celu zastosowanie opracowanych przeze mnie nowych związków w prototypowych urządzeniach elektronicznych, optoelektronicznych, elektrochemicznych i elektrochromowych. W tym kontekście najważniejsze dla mnie było ustalenie zależności pomiędzy strukturą cząsteczki a właściwościami fizykochemicznymi. Przeprowadzone badania dowodzą, że przewidywanie wielu ważnych właściwości związków organicznych, biorąc pod uwagę ich oczekiwane zastosowanie, jest możliwe już na etapie projektowania struktury cząsteczki. Tak jak wykazałam to w swoich pracach jedną z głównych strategii w tym względzie jest łączenie w cząsteczce modułów o charakterze elektronoakceptorowym i elektronodonorowym. Dla przykładu funkcjonalizacja rdzenia naftalenodiimidu (NDI) triaryloaminą, pozwoliła na wykorzystanie tego nowego związku jako emitera promieniowania podczerwonego w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) nowej generacji, wykazujących efekt termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF) (**P2**). Z kolei zastąpienie donorowej grupy triaryloaminowej ditienopirolem połączone z elektropolimeryzacją tego nowego związku pozwoliło na zastosowanie otrzymanego polimeru jako składnika fotodiod, superkondensatorów oraz urządzeń elektrochromowych (**T1**, **P3**, **P5**). Hydrofilizacja pochodnych arylenodiimidów, uzyskana poprzez wprowadzenie odpowiednich podstawników o charakterze hydrofilowym, pozwoliła na wykorzystanie tych nowych pochodnych w fotokatalitycznych ogniwach nowej generacji służących do wytwarzania nadtlenu wodoru – bezemisyjnego nośnika energii (**P8**).

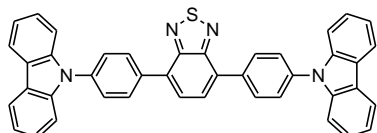
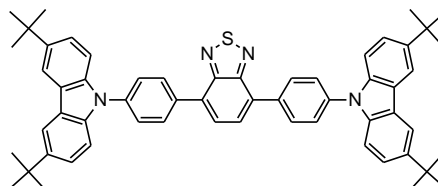
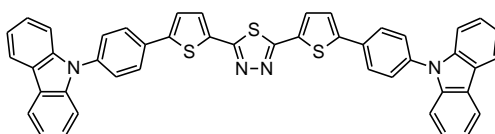
Moje badania przedstawione jako osiągnięcie habilitacyjne ściśle wpisują się więc w nurt współczesnej chemii łącząc aspekt podstawowy (projektowanie wspomagane obliczeniami DFT, synteza, spektroelektrochemia *etc.* z badaniami stosowanymi z dziedziny elektroniki organicznej, elektrochromizmu i foto(elektro)chemicznej konwersji energii. Elementy badań podstawowych zdecydowanie przeważają, stąd moje wystąpienie o stopień naukowy w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne.

**Tabela 8.** Wykaz związków zsyntezowanych i przebadanych w ramach osiągnięcia habilitacyjnego.**P2****TFA-NDI****P3, T1****NBI-DTP-NHEtHex****NDI-(DTP)<sub>2</sub>****poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>]****P4****DTP-NDI****poli(DTP-NDI)****DTP-BTD****poli(DTP-BTD)****DTP-TZ****poli(DTP-TZ)****DTP-TD****poli(DTP-TD)****DTP-DPP**

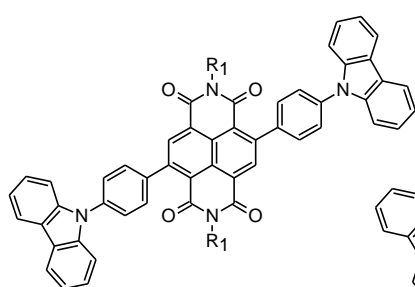
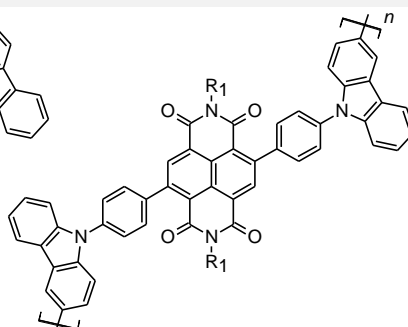
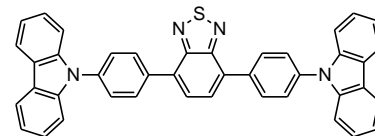
## P5

**DTP1****polyDTP1****DTP2****polyDTP2**

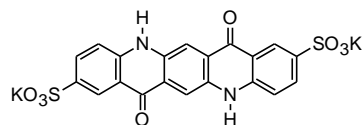
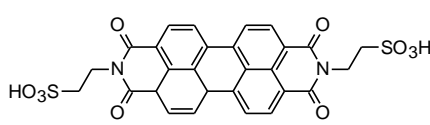
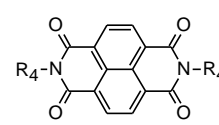
## P6

**CBTD1****CBTD2****CTD**

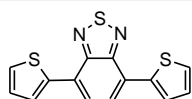
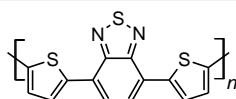
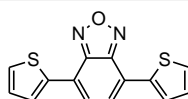
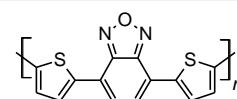
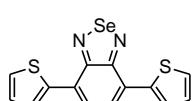
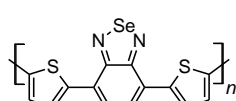
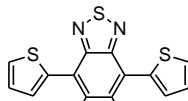
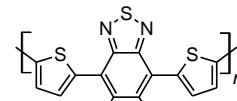
## P7

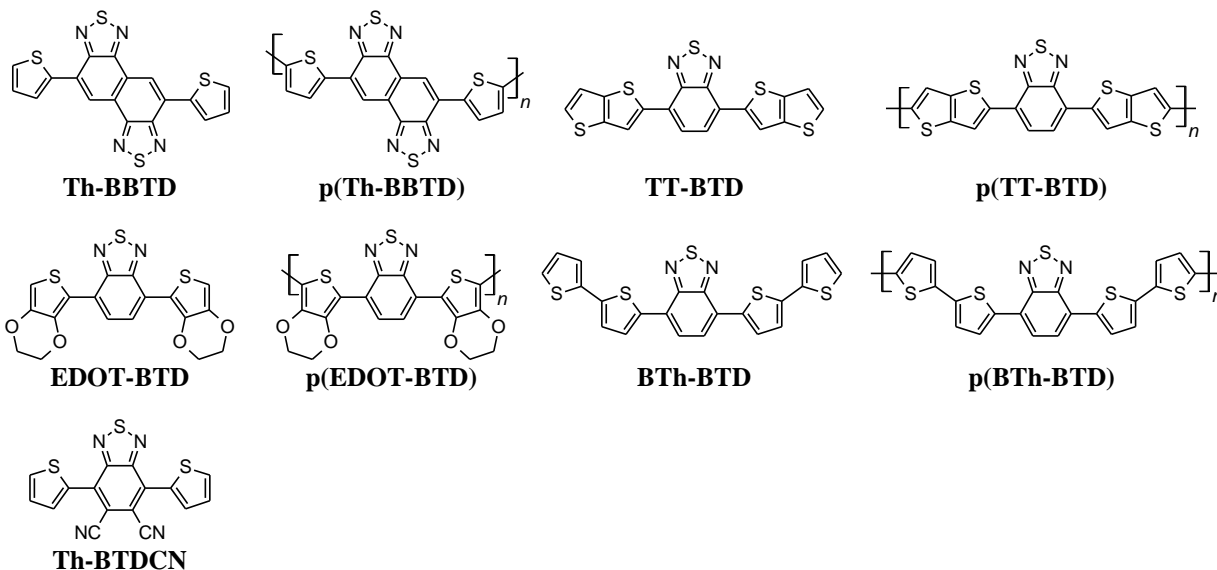
**CNDI****polyCNDI****CBTD**

## P8

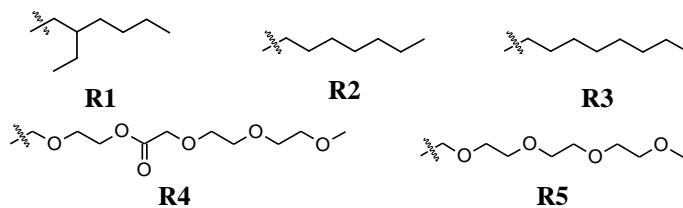
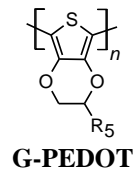
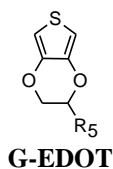
**QNC-S****PDI-S****NDI-G**

## P9

**Th-BTD****p(Th-BTD)****Th-BOD****p(Th-BOD)****Th-BSeD****p(Th-BSeD)****Th-BTDF****p(Th-BTDF)**



### P10



**Poniżej przedstawiam podsumowanie najważniejszych osiągnięć zawartych w prezentowanym cyklu doniesień naukowych:**

1. Stosując wspomaganie obliczeniami kwantowo-chemicznymi (DFT) zaprojektowałam szereg związków donorowo-akceptorowych charakteryzujących się m.in. małą przerwą energii wzbronionych ( $E_g$ ). Otrzymane związki przebadalam metodami spektroskopowymi, elektrochemicznymi i spektroelektrochemicznymi (UV-vis-NIR, EPR, Raman). Wykazałam również, że związki te mają duży potencjał aplikacyjny i mogą z powodzeniem być wykorzystane jako składniki warstw emisyjnych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych nowej generacji wykorzystujących efekt termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (**P2**), jako składniki warstw aktywnych tranzystorów elektrochemicznych (**P10**), fotodiod (**P3**), jako materiały elektrodowe w kondensatorach elektrochemicznych (**T1**), materiały elektrochromowe działające w świetle widzialnym i bliskiej podczerwieni (**P4**, **P7**), jako foto- i foto(elektro)katalizatory (**P8**, **P9**) jako składniki chemosensorów (**P11**, **P12**, **P15**, **T2**, **T3**) *etc.*



2. Wykazałam, że wiele otrzymanych przeze mnie związków ma zdolność do elektropolimeryzacji. Zoptymalizowałam proces ich elektroosadzania na elektrodach typu ITO, FTO, Au/PET. Sama zaś metoda elektroosadzania stała się dla mnie cennym i innowacyjnym narzędziem do nanoszenia *in situ* warstwy aktywnej w kanale tranzystora elektrochemicznego. Zaproponowane przeze mnie rozwiązanie stanowi znaczący wkład w technologię nanoszenia warstw organicznych materiałów elektroaktywnych, wychodząc poza stosowane standardowe metody takie jak powlekanie obrotowe lub wylewanie strefowe. W przypadku OECT jest to podejście całkowicie oryginalne, niestosowane uprzednio. Pozwala ono na wyeliminowanie szeregu prac związanych z polimeryzacją chemiczną, takich jak oczyszczanie i frakcjonowanie polimeru czy przekształcenie go w postać pozwalającą na przetwarzanie z roztworu. Dodatkowo wykazałam, że stosując elektroosadzanie na mikroelektrodach łatwiej można kontrolować ważne z aplikacyjnego punktu widzenia parametry warstwy, takie jak jej grubość oraz morfologię.
3. Wykazałam, że odpowiednie zaprojektowanie związku chemicznego złożonego z segmentów o charakterze elektronodonorowym i elektronoakceptorowym daje możliwość modyfikacji jego struktury elektronowej. Połączenie ze sobą segmentów donorowych i akceptorowych pozwoliło mi na kontrolowaną modyfikację nie tylko wartości przerwy energetycznej, ale również jej położenia w skali bezwzględnej, tzn. w stosunku do poziomu próżni. Modyfikacja tych parametrów determinowała przydatność syntezowanych przeze mnie nowych związków do ich zastosowania w urządzeniach opto- i elektronicznych, elektrochromowych, elektrochemicznych i innych.
4. Zastosowanie sprzężonych technik elektrochemicznych i spektroskopowych (UV-vis-NIR, Raman, EPR) umożliwiło mi szczegółowe poznanie i zrozumienie mechanizmów decydujących o przebiegu procesów redoksowych, procesu elektropolimeryzacji, a także wyjaśnienie mechanizmu procesów elektrochromowych i fotokatalitycznych.
5. Zastosowanie polimeru poli[NBI-(DTP)<sub>2</sub>] jako materiału elektrodowego w stabilnie działających superkondensatorach. Badania wykazały, że polimer ten może służyć do budowy zarówno anody jak i katody w SC, przy czym charakteryzował się zdolnością do bardzo szybkiego ładowania i rozładowania elektrody bez strat związanych z wielkością zmagazynowanego ładunku.

#### 4.4. Obecne kierunki badań

Moje plany na najbliższe lata obejmują szeroko zakrojone badania nad mało- i wielkocząsteczkowymi związkami elektroaktywnymi w trzech głównych obszarach tematycznych. Pierwszy z nich to ambipolarne półprzewodniki do zastosowań w tranzystorach elektrochemicznych. Zamierzam kontynuować pracę w tym zakresie, wykorzystując funkcjonalizację ugrupowań elektronoakceptorowych, takich jak np. naftalenodiimid podstawnikami typu G-EDOT oraz DTP z łańcuchem glikolowym. Dodatkowo prace w tym zakresie chcę rozwinąć w oparciu o trzy nowe jednostki akceptorowe, które zamierzam zsyntezować i które stały się podstawą wniosku grantowego, jaki złożyłam w konkursie NCN OPUS 25 (nabór wniosków zamknięty 15.06.2023).

Drugi obszar to fotokatalityczne wytwarzanie nadtlenu wodoru. Prace już podjęte w tym zakresie, z wykorzystaniem p(Th-BTD), wymagają dodatkowych optymalizacji i przeprowadzenia prób fotoelektrokatalitycznych. Jednocześnie istnieje nagła potrzeba zaprojektowania struktur nowych organicznych fotokatalizatorów wykazujących zdolność do wydajnej fotogeneracji  $H_2O_2$  z wyeliminowaniem lub zminimalizowaniem degradacji katalizatora w trakcie procesu katalitycznego.

Równocześnie zamierzam kontynuować prace badawcze w trzecim obszarze, obejmującym wytwarzanie chemocujników na bazie pochodnych karbazolu do oznaczania wybranych leków anty-SARS. Prace te będą realizować w ramach sprawdzonej już współpracy między Uniwersytetem Kardynała Stefana Wyszyńskiego a Instytutem Chemii Fizycznej PAN i Warszawskim Uniwersytetem Medycznym. Aktualnie nawiązane konsorcjum, w którym reprezentuję Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego, złożyło wniosek grantowy do Narodowego Centrum Nauki w ramach programu OPUS 25 (nabór wniosków zamknięty 15.06.2023).

Kompleksowe i szczegółowe badania z wykorzystaniem metod spektroskopowych, foto- i elektrochemicznych, spektroelektrochemicznych i strukturalnych, wspartych modelowaniem teoretycznym, pozwalają na dogłębne poznanie i zrozumienie procesów zachodzących w trakcie pracy urządzeń elektroniki organicznej. W moim przekonaniu odkrycie elementów fundamentalnej relacji pomiędzy strukturą związku, a jego właściwościami stwarza unikalną przestrzeń do projektowania nowych, elektroaktywnych materiałów funkcjonalnych, które mogą być docelowo stosowane w fotokatalizie, optoelektronice, bioelektronice czy nawet medycynie. Wymaga to jednak dalszych zaawansowanych badań podstawowych i aplikacyjnych, rozbudowy warsztatu o nowe metody badawcze, a także dostępnej infrastruktury o nowe narzędzia pomiarowe. Stąd też uważam, że tak ważne są podejmowane przeze mnie starania o pozyskanie środków na prowadzenie badań zarówno na poziomie ogólnopolskim jak i międzynarodowym. W trakcie rozwoju każdego

kolejnego obszaru badawczego bardzo istotne jest dla mnie nawiązywanie i podtrzymanie współpracy z partnerami krajowymi i zagranicznymi o komplementarnych kompetencjach naukowo-badawczych.

#### **Moje najważniejsze plany badawcze na najbliższe lata obejmują:**

1. Rozszerzenie tematyki związków elektroaktywnych o charakterze ambipolarnym o pochodne naftalenodiimidu z donorowymi podstawnikami typu EDOT i DTP. Związki te będą funkcjonalizowane odpowiednimi grupami solubilizującymi.
2. Syntezę trzech nowych jednostek elektronoakceptorowych, które będą testowane między innymi jako składniki układów elektrono-donorowych w wydajnie pracujących ECT (we współpracy z ośrodkiem zagranicznym).
3. Wyjaśnienie wpływu struktury tych nowych układów na ich właściwości optyczne, elektrochemiczne i elektronowe.
4. Opracowanie preparatyki i badania właściwości fotokatalitycznych nowych fotokatalizatorów o wysokowydajnej generacji nadtlenu wodoru. Optymalizacja prac w tym zakresie.
5. Synteza i szczegółowa charakterystyka serii monomerów funkcyjnych i sieciujących, zawierających ugrupowania karbazolowe, jako składników polimerów wdrukowanych molekularnie do selektywnego rozpoznawania wybranych leków i ich metabolitów w płynach ustrojowych. Ta część mojej działalności badawczej nie została włączona do przedstawionego osiągnięcia habilitacyjnego, ale w najbliższych latach planuję zintensyfikowanie badań w tej dziedzinie.
6. Testowanie tych materiałów w chemosensorach, uwzględniając dobór odpowiedniej metody rozpoznawania molekularnego (w ramach konsorcjum międzyuczelnianego).
7. Synteza i badanie właściwości polimerów przewodzących zarówno w zakresie potencjałów ujemnych jak i dodatnich do zastosowań jako materiały elektrodowe w superkondensatorach (w ramach współpracy grantowej).

#### **4.5. Literatura**

- [1] John. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- [2] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Physique Lett.* **1980**, *41*, 95.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [4] S. Hwang, T. Yasuda, *Polym J.* **2023**, *55*, 297.
- [5] A. Nawaz, L. Merces, L. M. M. Ferro, P. Sonar, C. C. B. Bufon, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2370077.
- [6] H. Liu, D. Liu, J. Yang, H. Gao, Y. Wu, *Small* **2023**, *19*, 2206938.
- [7] X. Zhang, Z. Pu, X. Su, C. Li, H. Zheng, D. Li, *Anal. Bioanal. Chem.* **2023**, *415*, 1607.
- [8] X.-Y. Zeng, Y.-Q. Tang, X.-Y. Cai, J.-X. Tang, Y.-Q. Li, *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7*, 1166.

- [9] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [10] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210.
- [11] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474.
- [12] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, Y. Yang, *Nat. Photon.* **2018**, *12*, 131.
- [13] S. Hillebrandt, C. Keum, Y. Deng, J. Chavas, C. Galle, T. Hardin, F. Galluppi, M. C. Gather, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2200877.
- [14] F. P. García de Arquer, A. Armin, P. Meredith, E. H. Sargent, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 1.
- [15] C. Wang, X. Zhang, W. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 653.
- [16] J. Chen, W. Zhang, L. Wang, G. Yu, *Advanced Materials* **2023**, *35*, 2210772.
- [17] C. Di, G. Yu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14083.
- [18] A. Giovannitti, C. B. Nielsen, D.-T. Sbircea, S. Inal, M. Donahue, M. R. Niazi, D. A. Hanifi, A. Amassian, G. G. Malliaras, J. Rivnay, I. McCulloch, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13066.
- [19] P. Li, T. Lei, *J. Polym. Sci.* **2022**, *60*, 377.
- [20] L. Bai, C. G. Elósegui, W. Li, P. Yu, J. Fei, L. Mao, *Front. Chem.* **2019**, *7*.
- [21] R. B. Rashid, W. Du, S. Griggs, I. P. Maria, I. McCulloch, J. Rivnay, *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabh1055.
- [22] M. Vasilopoulou, A. R. bin Mohd Yusoff, M. Daboczi, J. Conforto, A. E. X. Gavim, W. J. da Silva, A. G. Macedo, A. Soutati, G. Pistolis, F. K. Schneider, Y. Dong, P. Jacoutot, G. Rotas, J. Jang, G. C. Vougioukalakis, C. L. Chochos, J.-S. Kim, N. Gasparini, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4868.
- [23] Y. Zhu, S. Zeng, W. Gong, X. Chen, C. Xiao, H. Ma, W. Zhu, J. Yeob Lee, Y. Wang, *Chem. Eng. J.* **2022**, *450*, 138459.
- [24] C. Zhan, J. Yao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1948.
- [25] Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 723.
- [26] C. Gu, A.-B. Jia, Y.-M. Zhang, S. X.-A. Zhang, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14679.
- [27] D. K. Pathak, H. Chul Moon, *Mater. Horiz.* **2022**, *9*, 2949.
- [28] A. Teichler, J. Perelaer, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1910.
- [29] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.
- [30] L. Xing, C. K. Luscombe, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 16391.
- [31] M. C. R. Delgado, E.-G. Kim, D. A. da S. Filho, J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3375.
- [32] S. S. Naghavi, T. Gruhn, V. Alijani, G. H. Fecher, C. Felser, K. Medjanik, D. Kutnyakhov, S. A. Nepijko, G. Schönhense, R. Rieger, M. Baumgarten, K. Müllen, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *265*, 95.
- [33] R. Cernini, X.-C. Li, G. W. C. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 359.
- [34] R. Rybakiewicz, P. Gawrys, D. Tsikritzis, K. Emmanouil, S. Kennou, M. Zagorska, A. Pron, *Electrochim. Acta* **2013**, *96*, 13.
- [35] J. Sworakowski, *Synth. Met.* **2018**, *235*, 125.
- [36] S. Pluczyk, P. Zassowski, R. Rybakiewicz, R. Wielgosz, M. Zagorska, M. Lapkowski, A. Pron, *RSC Adv.* **2014**, *5*, 7401.
- [37] M. Gora, S. Pluczyk, P. Zassowski, W. Krzywiec, M. Zagorska, J. Mieczkowski, M. Lapkowski, A. Pron, *Synth. Met.* **2016**, *216*, 75.
- [38] R. Rybakiewicz, D. Djurado, H. Cybulski, E. Dobrzynska, I. Kulszewicz-Bajer, D. Boudinet, J.-M. Verilhac, M. Zagorska, A. Pron, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1600.

- [39] A. Pron, R. R. Reghu, R. Rybakiewicz, H. Cybulski, D. Djurado, J. V. Grazulevicius, M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bajer, J.-M. Verilhac, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15008.
- [40] R. Rybakiewicz, J. Zapala, D. Djurado, R. Nowakowski, P. Toman, J. Pflieger, J.-M. Verilhac, M. Zagorska, A. Pron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1578.
- [41] I. Tszedel, M. Kucinska, T. Marszalek, R. Rybakiewicz, A. Nosal, J. Jung, M. Gazicki-Lipman, C. Pitsalidis, C. Gravalidis, S. Logothetidis, M. Zagorska, J. Ulanski, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3840.
- [42] R. Rybakiewicz, I. Tszedel, J. Zapala, L. Skorka, D. Wamil, D. Djurado, J. Pécaut, J. Ulanski, M. Zagorska, A. Pron, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 14089.
- [43] Z.-H. Guo, Z.-X. Jin, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6088.
- [44] M. Hayashi, F. Toshimitsu, R. Sakamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14518.
- [45] C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, F. Miomandre, G. Clavier, P. Audebert, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34332.
- [46] Y. Song, C. Di, X. Yang, S. Li, W. Xu, Y. Liu, L. Yang, Z. Shuai, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15940.
- [47] Y. Song, C. Di, W. Xu, Y. Liu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4483.
- [48] T. Yasuda, Y. Shinohara, T. Matsuda, L. Han, T. Ishi-i, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2539.
- [49] Q. Liu, K. Jiang, B. Guan, Z. Tang, J. Pei, Y. Song, *Chem. Commun.* **2010**, *47*, 740.
- [50] A. Mishra, C. Wetzel, R. Singhal, P. Bäuerle, G. D. Sharma, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11262.
- [51] K. H. Lee, S. O. Kim, J. N. You, S. Kang, J. Y. Lee, K. S. Yook, S. O. Jeon, J. Y. Lee, S. S. Yoon, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5145.
- [52] J. M. Hancock, A. P. Gifford, Y. Zhu, Y. Lou, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4924.
- [53] M. K. Etherington, J. Gibson, H. F. Higginbotham, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13680.
- [54] J. Gibson, A. P. Monkman, T. J. Penfold, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2956.
- [55] P. Data, P. Pander, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, A. P. Monkman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5739.
- [56] F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3707.
- [57] F. B. Dias, J. Santos, D. R. Graves, P. Data, R. S. Nobuyasu, M. A. Fox, A. S. Batsanov, T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv. Sci* **2016**, *3*, 1600080.
- [58] B. Geffroy, P. Le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572.
- [59] H. Yersin, *Transition Metal and Rare Earth Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2004**, 1–26.
- [60] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [61] D. Graves, V. Jankus, F. B. Dias, A. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2343.
- [62] P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8895.
- [63] S. C. Rasmussen, S. J. Evenson, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1773.
- [64] K. H. Hendriks, W. Li, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12130.
- [65] D. Popović, I. Ata, J. Krantz, S. Lucas, M. Lindén, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 9920.
- [66] J. Sun, X. Ma, Z. Zhang, J. Yu, J. Zhou, X. Yin, L. Yang, R. Geng, R. Zhu, F. Zhang, W. Tang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707150.

- [67] C.-L. Chung, H.-C. Chen, Y.-S. Yang, W.-Y. Tung, J.-W. Chen, W.-C. Chen, C.-G. Wu, K.-T. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 6471.
- [68] F.-J. Lin, S.-D. Lin, C.-H. Chin, W.-T. Chuang, C.-S. Hsu, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 28.
- [69] T. T. Steckler, X. Zhang, J. Hwang, R. Honeyager, S. Ohira, X.-H. Zhang, A. Grant, S. Ellinger, S. A. Odom, D. Sweat, D. B. Tanner, A. G. Rinzler, S. Barlow, J.-L. Brédas, B. Kippelen, S. R. Marder, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2824.
- [70] S. Zhang, Y. Wen, W. Zhou, Y. Guo, L. Ma, X. Zhao, Z. Zhao, S. Barlow, S. R. Marder, Y. Liu, X. Zhan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1550.
- [71] S. P. Tiwari, J. Kim, K. A. Knauer, D. K. Hwang, L. E. Polander, S. Barlow, S. R. Marder, B. Kippelen, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1166.
- [72] A. Fallahi, F. A. Taromi, A. Mohebbi, J. D. Yuen, M. Shahinpoor, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6491.
- [73] S. Förtsch, P. Bäuerle, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 3586.
- [74] S. J. Evenson, S. C. Rasmussen, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4054.
- [75] G. Louarn, M. Trznadel, J. P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12532.
- [76] T.-C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 702.
- [77] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao, C.-W. Ko, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9404.
- [78] K. Karon, M. Lapkowski, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 2601.
- [79] L. Yao, X. Huang, H. Xia, H. He, L. Shen, *Dyes and Pigments* **2021**, *184*, 108747.
- [80] P. Ledwon, *Org. Electron.* **2019**, *75*, 105422.
- [81] Y. Sun, M. Shi, Y. Zhu, I. F. Perepichka, X. Xing, Y. Liu, C. Yan, H. Meng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 24156.
- [82] B. Hu, C. Li, Z. Liu, X. Zhang, W. Luo, L. Jin, *Electrochimica Acta* **2019**, *305*, 1.
- [83] M. Lapkowski, J. Zak, K. Karon, B. Marciniak, W. Prukala, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4105.
- [84] P. Pander, A. Swist, P. Zassowski, J. Soloducho, M. Lapkowski, P. Data, *Electrochim. Acta* **2017**, *257*, 192.
- [85] S. Koyuncu, B. Gultekin, C. Zafer, H. Bilgili, M. Can, S. Demic, İ. Kaya, S. Icli, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5694.
- [86] Z. Wei, Q. Wang, J. Xu, Y. Nie, Y. Du, H. Xia, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 5232.
- [87] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962.
- [88] E. Miglbauer, P. J. Wójcik, E. D. Głowacki, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11873.
- [89] S. A. Mousavi Shaegh, S. M. Mousavi Ehteshami, S. H. Chan, N.-T. Nguyen, S. N. Tan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37284.
- [90] K. Mase, M. Yoneda, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11470.
- [91] C. Oloman, A. P. Watkinson, *J Appl Electrochem* **1979**, *9*, 117.
- [92] M. Jakešová, D. H. Apaydin, M. Sytnyk, K. Oppelt, W. Heiss, N. S. Sariciftci, E. D. Głowacki, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 5248.
- [93] M. Gryszel, A. Markov, M. Vagin, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 24709.
- [94] M. Warczak, M. Gryszel, M. Jakešová, V. Ďerek, E. D. Głowacki, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1960.

- [95] K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna-Salyga, P. A. Gunka, T. Jaroch, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, I. Glowacki, J. Ulanski, M. Zagorska, A. Pron, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10700.
- [96] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810.
- [97] E. D. Głowacki, G. Voss, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6783.
- [98] M. Gryszel, M. Sytnyk, M. Jakešová, G. Romanazzi, R. Gabrielsson, W. Heiss, E. D. Głowacki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 13253.
- [99] D. A. Armstrong, R. E. Huie, W. H. Koppenol, S. V. Lyman, G. Merényi, P. Neta, B. Ruscic, D. M. Stanbury, S. Steenken, P. Wardman, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1139.
- [100] B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, G. Ebeling, R. S. Gonçalves, V. E. U. Costa, F. H. Quina, J. Dupont, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10975.
- [101] P. Ledwon, N. Thomson, E. Angioni, N. J. Findlay, P. J. Skabara, W. Domagala, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 77303.
- [102] Z. Zhou, X. Zhang, R. Ghadari, X. Liu, W. Wang, Y. Ding, M. Cai, J. H. Pan, S. Dai, *Solar Energy* **2021**, *221*, 323.
- [103] A. Casey, Y. Han, Z. Fei, A. J. P. White, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 265.
- [104] C. B. Nielsen, R. S. Ashraf, N. D. Treat, B. C. Schroeder, J. E. Donaghey, A. J. P. White, N. Stingelin, I. McCulloch, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 948.
- [105] R. Wei, M. Gryszel, L. Migliaccio, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 10897.
- [106] K. Oka, K. Kamimori, B. Winther-Jensen, H. Nishide, *Adv. Energy Sustainability Res.* **2021**, *2*, 2100103.
- [107] O. S. Abdullaeva, I. Sahalianov, M. Silverå Ejneby, M. Jakešová, I. Zozoulenko, S. I. Liin, E. D. Głowacki, *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2103132.
- [108] A. M. Pappa, D. Ohayon, A. Giovannitti, I. P. Maria, A. Savva, I. Uguz, J. Rivnay, I. McCulloch, R. M. Owens, S. Inal, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaat0911.
- [109] E. J. Fuller, S. T. Keene, A. Melianas, Z. Wang, S. Agarwal, Y. Li, Y. Tuchman, C. D. James, M. J. Marinella, J. J. Yang, A. Salleo, A. A. Talin, *Science* **2019**, *364*, 570.
- [110] D. Khodagholy, T. Doublet, P. Quilichini, M. Gurfinkel, P. Leleux, A. Ghestem, E. Ismailova, T. Hervé, S. Sanaur, C. Bernard, G. G. Malliaras, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1575.
- [111] X. Fan, W. Nie, H. Tsai, N. Wang, H. Huang, Y. Cheng, R. Wen, L. Ma, F. Yan, Y. Xia, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1900813.
- [112] X. Chen, A. Marks, B. D. Paulsen, R. Wu, R. B. Rashid, H. Chen, M. Alsufyani, J. Rivnay, I. McCulloch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9368.
- [113] B. Meng, J. Liu, L. Wang, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1261.
- [114] R. B. Rashid, X. Ji, J. Rivnay, *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *190*, 113461.



**5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej**

**Współpraca z zagranicznymi ośrodkami naukowymi:**

- W1.** Dr hab. Eric D. Głowacki - CEITEC (Central European Institute of Technology), Bioelectronics Materials and Devices, Czechy. Zastosowanie półprzewodników organicznych w fotodiodach i urządzeniach bioelektronicznych (**P3, P8, P9, P10**).
- W2.** Dr Mary Donahue - Linköping University, Norrköping, Laboratory of Organic Electronics, ITN, Szwecja. Wytwarzanie, charakteryzacja i optymalizacja parametrów pracy organicznych tranzystorów elektrochemicznych (**P10**).
- W3.** Prof. Andy Monkman - Durham University, Department of Physics Organic Electroactive Materials Research Group Anglia. Wytwarzanie OLED z efektem termicznie opóźnionej fluorescencji (TADF) (**P2**).
- W4.** Prof. Guy Louarn - Université de Nantes we Francji. Modelowe obliczenia drgań w cząsteczce z wykorzystaniem metod: DFT i pola sił walencyjnych GVFF (**P5**).
- W5.** Prof. Petr Toman - Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Czechy. Obliczenia kwantowo-chemiczne właściwości konformacyjnych, elektrochemicznych i spektroskopowych wybranych związków (**P6**).

**Współpraca z ośrodkami krajowymi:**

- W5.** Dr inż. Krzysztof Noworyta – Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, Warszawa. Opracowanie warstw rozpoznających i dobór metody transdukcji, testowanie i walidowanie chemocujników (**P11, P12, P15, T2, T3**).
- W6.** Prof. dr hab. Andrzej Kutner – Warszawski Uniwersytet Medyczny, Zakład Bioanalizy i Analizy Leków, Warszawa. Kontrola analityczna substancji czynnych oznaczanych za pomocą warstw rozpoznających molekularnie (**P11, P12, P15, T2, T3**).
- W7.** Dr hab. Joanna Giebułtowicz - Warszawski Uniwersytet Medyczny, Zakład Bioanalizy i Analizy Leków, Warszawa. Opracowanie metod analitycznych do oznaczania substancji czynnych metodami LC-MS/M.
- W8.** Dr hab. n. farm. Teresa Żołek - Warszawski Uniwersytet Medyczny, Zakład Chemii Organicznej. Obliczenia kwantowo-mechaniczne oddziaływań analit-monomer oraz luka molekularna-analit (**P11, P12, P15**).
- W9.** Prof. dr hab. Robert Nowakowski - Instytut Chemii Fizycznej PAN. Obrazowanie warstw półprzewodników organicznych metodami STM i AFM (**P7**).
- W10.** Dr inż. Gabriela Wiosna-Sałyga - Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej. Wytwarzanie, charakteryzacja i optymalizacja parametrów pracy OLED-ów (**P6**).
- W11.** Prof. dr hab. Jacek Waluk – Instytut Chemii Fizycznej PAN. Współpraca dotycząca badań pochonych serii porfiryn, porfircenów (**P14, P17**) i korfircenów.

**W12.** Dr inż. Sandra Pluczyk - Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny / Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Gliwice. Badania spektroelektrochemiczne metodą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) (**P3**).

**W13.** Dr inż. Kamila Łępicka - Instytut Chemii Fizycznej PAN. Wytwarzanie i optymalizacja parametrów pracy superkondensatorów (**T1**).

## **6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę**

### **D1. Działalność dydaktyczna**

Pracuję na UKSW od 2015 r. Początek mojego zatrudnienia (lata 2015-2017) pokrywał się z czasem intensywnych zmian organizacyjnych, dydaktycznych i kadrowych, co miało związek z otwarciem nowej siedziby Instytutu Nauk Chemicznych i przeniesieniem ćwiczeń laboratoryjnych z Instytutu Chemii Fizycznej PAN, w którym się uprzednio odbywały. Aktualnie pracownie laboratoryjne znajdują się w tzw. Centrum Laboratoryjnym Nauk Przyrodniczych UKSW, tam też odbywają się zajęcia dydaktyczne, które prowadzę. Zanim to jednak nastąpiło byłam zaangażowana w organizację nowej pracowni chemii organicznej i ustawienie specjalistycznych stanowisk aparaturowych do celów naukowych i dydaktycznych. W ramach działalności dydaktycznej byłam również odpowiedzialna za utworzenie stanowiska do zajęć dydaktycznych z woltamperometrii cyklicznej. Dotychczas prowadziłam zajęcia dla kierunków chemia, biologia i fizyka. Regularnie jestem też opiekunem praktyk studenckich oraz recenzuję prace dyplomowe magisterskie i licencjackie. Sprawowałam również opiekę merytoryczną nad pracami syntetycznymi oraz pomiarami spektroskopowymi i elektrochemicznymi doktorantki Jyoti, realizowanymi w ramach projektu NCN OPUS 10 (projekt **G4** z listy osiągnięć zamieszczonej w załączniku 4), których wyniki zostały włączone do doktoratu p. Jyoti pt. „*Carbazole and acrylate molecularly imprinted polymers and their application as recognition units in electrochemical chemosensors for selective determination of chosen drug substances*” (praca obroniona w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w 2022). Ponadto kilkakrotnie uczestniczyłam w programie ERASMUS+ dla nauczycieli akademickich, w ramach którego między innymi miałam okazję prowadzić zajęcia dydaktyczne w placówkach zagranicznych. Brałam również udział w cyklu certyfikowanych szkoleń rozwijających moje kompetencje dydaktyczne w ramach projektów: „*Lepsza Kadra = Lepszy Student*” (2017) oraz „*Młody Dydaktyk w Uniwersytecie*” (2018) realizowanych przez UKSW i współfinansowanych przez UE w ramach środków Europejskiego Funduszu Społecznego.

### **Doświadczenie w prowadzeniu zajęć dydaktycznych:**

1. Koordynator pracowni i prowadząca zajęcia laboratoryjne z Chemii Organicznej I, Wydział Biologii i Nauk o Środowisku, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, 2015-obecnie.

2. Zajęcia z chemii fizycznej: Ćwiczenia z woltamperometrii cyklicznej, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, 2016-obecnie.
3. Konwersatoria i laboratoria z Chemii Organicznej I i II, Instytut Chemii Organicznej PAN (rok akademicki 2015/2016) oraz Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, 2016-obecnie.
4. Zajęcia laboratoryjne z Chemii Nieorganicznej i Ogólnej, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, rok akademicki: 2015/2016 (zajęcia dla studentów kierunku biologia) i 2020/2021 (zajęcia dla studentów kierunków chemia i fizyka).
5. Zajęcia laboratoryjne z Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2011.
6. Zajęcia laboratoryjne z Podstaw Chemii i Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2010.
7. Zajęcia laboratoryjne z Metod Badań Materiałów, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2010.

## D2. Promotor/Opiekun prac dyplomowych

Rok obrony	Imię i nazwisko studenta/doktoranta	Tytuł pracy	Pełniona funkcja
2023	Joanna Jaroszyńska	„Amfifilowe materiały elektroaktywne zawierające ugrupowania antrachinonowe do zastosowania w organicznych tranzystorach elektrochemicznych” – praca licencjacka.	Promotor
2023	Filip Nowakowski	„Synteza i badanie półprzewodników organicznych zawierających jednostki naftalenodiimidu i tiofenu oraz oligo(oksyetylenowe) podstawniki boczne” – praca licencjacka.	Promotor
2020	Anna Strachota	„Synteza i właściwości wybranych mało- i wielkocząsteczkowych materiałów elektroaktywnych” – praca licencjacka.	Promotor
2020	Agata Sobczak	„Organiczne półprzewodniki donorowo – akceptorowe zawierające oligo(oksyetylenowe) podstawniki boczne” - praca magisterska we współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej.	Opiekun naukowy
2019	Weronika Grzybowska	„Synteza i właściwości wybranych pochodnych antracenobisimidów” - praca licencjacka.	Promotor

2018	Agata Sobczak	„Otrzymywanie solketalu metodą przepływową na katalizatorach jonowymiennych typu Amberlyst” - UKSW - praca licencjacka realizowana we współpracy z Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie.	Promotor
2016	Alicja Fabisiak	„Synteza i badania wybranych pochodnych diketopirolopirolu i ditienopirołu” – praca magisterska realizowana we współpracy z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej.	Opiekun naukowy
2014	Anita Pijanowska	„Synteza i badanie wybranych pochodnych 4H-ditieno[3,2-b:2',3'-d]pirolu do zastosowania w elektronice organicznej” – praca inżynierska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.	Opiekun naukowy
2012	Renata Wielgosz	„Synteza i badanie wybranych pochodnych karbazolu i triaryloaminy do zastosowania w organicznych tranzystorach polowych” – praca magisterska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.	Opiekun naukowy
2010	Renata Wielgosz	„Badanie wybranych pochodnych naftalenobisimidu do zastosowania w organicznych tranzystorach polowych” – praca inżynierska, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.	Opiekun naukowy

---

### D3. Osiągnięcia organizacyjne i popularyzujące naukę

#### Udział w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji międzynarodowych:

- 01.** 9<sup>th</sup> International Workshop on Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing – SMCBS'2019, Żelechów Palace, Polska, 08-12.11.2019 – członek komitetu organizacyjnego.
- 02.** Konferencja polsko-szwedzka: *LOE on tour*, Warszawa, 25-27.09.2017 – główny organizator.
- 03.** 8<sup>th</sup> International Workshop on Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing – SMCBS'2017, Żelechów Palace, Polska, 03-07.11.2017 – członek komitetu organizacyjnego.
- 04.** Konferencja Chemistry in Sustainable Development - Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk/Warszawa, 23-24.11.2011 - współorganizator konferencji (konferencja z udziałem Profesora Yuan Tseh Lee - laureata Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za wkład w badanie dynamiki elementarnych procesów chemicznych (1986)).
- 05.** 6<sup>th</sup> Delegates Assembly of EYCN, Murzasichle, Polska, 10-12.04.2011 – współorganizator Zjazdu (zjazd z udziałem prof. Ulricha Schuberta – prezesa European Association for Chemical and Molecular Sciences).

- O6.** PTChem Students Section Spring Meeting 2011, Murzasichle, Poland, 13-17.04.2011 – organizator konferencji (status międzynarodowy) oraz prowadzenie Sesji naukowych, a także główny redaktor Materiałów Zjazdowych w języku angielskim.
- O7.** 3<sup>rd</sup> EuCheMS Chemistry Congress Chemistry - the Creative Force, Nürnberg, Niemcy, 29.08-02.09.2010 – członek komitetu organizacyjnego.

**Udział w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych:**

- O8.** XIX Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików, Warszawa, 23.06.2023 – główny organizator konferencji, zastępca przewodniczącego komitetu organizacyjnego, członek komitetu naukowego.
- O9.** 62. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 02-06.09.2019 – współorganizator do zadań związanych z Sekcją Studencką, współprzewodnicząca sesji Sekcji Studenckiej.
- O10.** XVIII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'22, 23.09.2022 (konferencja zdalna) – członek komitetu naukowego.
- O11.** XVII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'21, 24.09.2021 (konferencja zdalna) – członek komitetu naukowego.
- O12.** XVI Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików – ChemSession'19, Warszawa, 07.06.2019 r – współorganizator konferencji.
- O13.** XV Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików – ChemSession'18, Warszawa, 08.06.2018 – współorganizator konferencji.
- O14.** Ogólnopolska konferencja: Kryształki Molekularne 2017, Warszawa, 06-08.09.2017 – główny organizator konferencji i redaktor materiałów konferencyjnych.
- O15.** Ogólnopolska konferencja: Kryształy Molekularne 2016, Kazimierz Dolny, 12-16.09.2016 - współorganizator konferencji i redaktor materiałów konferencyjnych.
- O16.** XIII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'16, Warszawa, 10.06.2016 - współorganizator konferencji.
- O17.** 31-ty Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Zawoja, 09-13.04.2014 – organizator konferencji, a także: prowadzenie sesji naukowych: Sekcja Interdyscyplinarna; członek Komisji Naukowej, główny redaktor Materiałów Konferencyjnych.
- O18.** XI Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'14, Warszawa, 16.05.2014 – współorganizator.
- O19.** Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2013, Politechnika Łódzka, 07.12.2013 – współorganizator konferencji.
- O20.** 30-ty Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Przewież (k. Augustowa), 11-14.04.2013 – organizator konferencji, a także: prowadzenie sesji naukowych: Sekcja Chemii Organicznej; członek Komisji Naukowej, główny redaktor Materiałów Konferencyjnych.

- O21.** Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2012, Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny, Warszawa, 01.12.2012 – współorganizator konferencji.
- O22.** Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łazy, 18-22.04.2012 – organizator konferencji, a także: prowadzenie sesji naukowych: Sekcja Chemii Organicznej; członek Komisji Naukowej, główny redaktor Materiałów Konferencyjnych, Komisarz Wyborczy: Wybory na Przewodniczącego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego;
- O23.** Konferencja: "Chemia od nauki do biznesu", Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2011, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, 10.12.2011 – organizator konferencji oraz autorka wystąpienia ustnego: "Sprawozdanie z działalności Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego",
- O24.** Zimowy Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem 2010, Warszawa, 11.12.2010 - organizator konferencji oraz autorka wystąpienia ustnego: „Tak było, jak będzie? - o działalności Sekcji Studenckiej PTChem”.
- O25.** Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem 2010, Sokolec, 07-11.04.2010 – współorganizator.

#### **D4. Działalność popularyzatorska:**

- D1.** Piknik Naukowy Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik, Warszawa, 15.06.2013 - współorganizator i wystawca stosika z ramienia Polskiego Towarzystwa Chemicznego.
- D2.** Autorka artykułu: „Ciekawe oblicze chemii”, Wiadomości Ciech, nr 5, 2012.

#### **D5. Funkcje organizacyjne na uczelni i członkostwo w towarzystwach naukowych:**

- C1.** Członek Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Oddział Warszawski, **2016-obecnie**.
- C2.** Członek Rady Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego. Szkoła Nauk Ścisłych Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, **2016-obecnie**.
- C3.** Członek Komisji Rady Studium Języków Obcych Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, **2016-obecnie**.
- C4.** Członek Wydziałowej Komisji Kwalifikacyjnej do przyznania finansowanie w studenckim programie „Erasmus+”, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, lata **2018-2019**.
- C5.** Członek Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej UKSW, **2016**.
- C6.** Doradca Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, lata **2013-2014**.
- C7.** Członek Komisji Wyborczej: Wybory na Prezesa Polskiego Towarzystwa Chemicznego na kadencję 2013-2015, Warszawa **2012**.
- C8.** Wiceprzewodnicząca Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, **2010-2013**.
- C9.** Przewodnicząca Wydziałowej Rady Doktorantów Politechniki Warszawskiej, **2011-2012**.
- C10.** Członek Wydziałowej Rady Doktorantów Politechniki Warszawskiej, **2010-2013**.

**C11.** Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, **2008-obecnie**.

**C12.** Wiceprzewodnicząca Studenckiego Koła Naukowego Kalcyt, UJK, Kielce, **2007-2008**.

**C13.** Członek Studenckiego Koła Naukowego Kalcyt, UJK, Kielce, **2006-2009**.

**7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej**

**Przyznane nagrody i wyróżnienia o zasięgu krajowym i międzynarodowym**

Data	Nazwa nagrody/wyróżnienia
<b>Nagrody krajowe</b>	
2021	Laureatka konkursu o <b>Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców</b> wykazujących się znaczącymi osiągnięciami w działalności naukowej.
2014	<b>Stypendystka programu Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej "START"</b> .
2013	<b>Stypendystka programu Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej "START"</b> .
2012	Laureatka <b>Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego</b> dla wyróżniających się doktorantów.
2013	Laureatka <b>programu Mazowia 2013 "Rozwój nauki - rozwojem regionu"</b> - stypendia i wsparcie towarzyszące dla mazowieckich doktorantów.
2010-2015	<b>Stypendium Rektora Politechniki Warszawskiej</b> dla doktorantów za wybitne osiągnięcia w nauce.
2011	<b>Stypendium</b> Centrum Studiów Zaawansowanych Politechniki Warszawskiej dla wybitnych doktorantów.
2016	<b>Nagroda Rektora UKSW</b> za aktywność i zaangażowanie w działalność dydaktyczną, organizacyjną i badawczą na rzecz Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie.
2012	<b>Nagroda za prezentację posterową</b> na dorocznej konferencji doktorantów organizowanej przez Oddział Warszawski PTChem „ChemSession’12”.
2013	<b>Nagroda za najlepszy komunikat ustny</b> , konferencja "Od MPD do KNOW" organizowana dla doktorantów Politechniki Warszawskiej, Rawa Mazowiecka.
2017	<b>StartTech Competition</b> – finalistka konkursu na innowacyjny projekt technologiczny, Innovation Hub, Warszawa.
2016	<b>Wyróżnienie za wynalazek (P-418333)</b> podczas konferencji „Warsaw Venture Day”, przyznana przez: Innowacyjną Polskę, BTM, Innovation Hub, Centrum Zarządzania Innowacjami i Transferem Technologii Politechniki Warszawskiej.



- 2016 **Wyróżnienie projektu** pt. „Nowy materiał elektrodowy do budowy superkondensatora, zmieniający kolor podczas ładowania i rozładowania” i zakwalifikowanie go do udziału w 3-miesięcznym programie akceleracyjnym *Wielki Zderzacz Pomysłów* - program zaadresowany do naukowców posiadających pomysł na innowacyjny projekt technologiczny o potencjale komercjalizacyjnym.

---

**Nagrody międzynarodowe**

---

- 2018 **Nagroda specjalna ERiNET za wynalazek:** Innovatorenpreis 2018 Forschungsinstitut für Erfinderförderung, Innovationen und Netzwerkmanagement, Targi iENA'2018, Norymberga, Niemcy.
- 2013 **Wyróżnienie** prezentacji ustnej "Chemistry in Motion Presentation", 246<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting, Indianapolis, USA.
- 2013 **Laureatka programu Young Chemists Crossing Borders (YCCB)** - konkurs międzynarodowy organizowany przez European Young Chemist's Network oraz Young Chemists Committee (USA).
- 2013 **Nagroda w ramach konkursu europejskiego** "Honorary Award for Young Scientist" - NANOFORCE Nanotechnology for Chemical Enterprises, Praga, Czechy.
- 2011 **Nagroda za najlepszą prezentację posterową** w kategorii „Young Researcher Award”, International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE11), Thessaloniki, Grecja.
- 2011 **Nagroda za najlepszy poster** “1<sup>st</sup> Prize for the Best Poster Presentation”, konferencja 13 JCF Frühjahrssymposium, Erlangen, Niemcy.
- 



(podpis wnioskodawcy)

**Renata Rybakiewicz-Sekita**

**Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych**

**Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie**

**ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa**

**Inżynieria molekularna elektroaktywnych związków donorowo-akceptorowych o kontrolowanych właściwościach elektrochromowych, elektroluminescencyjnych i foto(elektro)katalitycznych**

**Wykaz osiągnięć naukowych**

**(załącznik nr 4)**

## I. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH NAUKOWYCH ALBO ARTYSTYCZNYCH, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1. PKT 2 USTAWY

Na osiągnięcie naukowe składa się cykl dziesięciu powiązanych tematycznie artykułów naukowych (**P1-P10**) z lat 2017-2023, w tym dziewięć publikacji oryginalnych i jeden artykuł przeglądowy, oraz patent **T1**. **Wszystkie publikacje i patent, przedłożone w ramach osiągnięcia naukowego, zostały opublikowane w okresie po uzyskaniu stopnia doktora.** Do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego załączam oświadczenia wszystkich współautorów publikacji, określające indywidualny wkład merytoryczny każdego z nich w ich powstanie.

### 1. Monografia naukowa, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2a ustawy

Brak.

### 2. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b ustawy<sup>1</sup>

**P1.** R. Rybakiewicz\*, M. Zagorska, A. Pron, „Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics”, *Chemical Papers*, **2017**, *71*, 243–268.

**IF<sub>2017</sub> = 0,963; MEiN<sub>2023</sub> = 40 pkt; cyt. Scopus = 26(26)<sup>2</sup>.**

**Mój wkład w powstanie pracy:**

Mój wkład w przygotowanie tej pracy przeglądowej polegał na opracowaniu jej koncepcji, zebraniu i opisanie materiału literaturowego dotyczącego mało- i wielkocząsteczkowych materiałów elektroaktywnych posiadających w swej strukturze elektronodonorowe ugrupowania triaryloaminowe. Jestem autorem wszystkich zestawień tabelarycznych i rysunków. Jestem autorem korespondencyjnym publikacji. Byłam odpowiedzialna za przygotowanie manuskryptu, korespondencję z edytorem i dyskusję z recenzentami (we współpracy ze współautorami publikacji).

**P2.** H. F. Higginbotham\*, P. Pander, R. Rybakiewicz, M. K. Etherington, S. Maniam, M. Zagorska, A. Pron, A. P. Monkman, P. Data\*, “Triphenylamine disubstituted naphthalene diimide: elucidation of excited states involved in TADF and application in near-infrared organic light emitting diodes”, *Journal of Materials Chemistry C*, **2018**, *6*, 8219-8225.

**IF<sub>2018</sub> = 6,641; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 36(35).**

**Mój wkład w powstanie pracy:**

Byłam pomysłodawczynią i inicjatorką badań zawartych w pracy. Zaprojektowałam i zsyntezowałam luminofor TADF. Nawiązałam współpracę z prof. Andym Monkmanem z Durham University w Wielkiej Brytanii i pozyskałam finansowanie na odbycie stażu w jego grupie badawczej. Podczas stażu na Uniwersytecie w Durham brałam udział w wytworzeniu

<sup>1</sup> Symbolem (\*) oznaczono autora/autorów korespondencyjnych pracy.

<sup>2</sup> Liczbę cytowań podano w oparciu o dane przedstawione w bazie *Scopus* (stan: sierpień 2023). W nawiasie podano liczbę cytowań bez autocytowań.

opisanych w pracy diod. Uczestniczyłam w przygotowaniu manuskryptu, opracowaniu części materiałów dodatkowych (*supporting information*) i korespondencji z recenzentami.

- P3.** R. Rybakiewicz\*, E. D. Głowacki\*, Ł. Skórka, S. Pluczyk, P. Zassowski, D. H. Apaydin, M. Łapkowski, M. Zagórska, A. Proń\*, “Low and high molecular mass dithienopyrrole-naphthalene bisimide donor-acceptor compounds: synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical behaviour”, *Chemistry - A European Journal*, **2017**, *23*, 2839–2851.

**IF<sub>2017</sub> = 5,160; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 14(10).**

#### Mój wkład w powstanie pracy:

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaprojektowaniu i syntezie ditenopirolowych pochodnych naftalenodiimidu. Opracowałam koncepcję przeprowadzonych badań i zaplanowałam przebieg wszystkich doświadczeń spektroskopowych, elektrochemicznych i spektroeletrochemicznych. Nawiązałam współpracę z dr inż. Sandrą Pluczyk w celu zarejestrowania widm EPR dla warstw polimerowych moich związków. Odbyłam staż badawczy w Uniwersytecie Johannes Keplera w Linz w Austrii, w trakcie którego wraz ze współpracownikami, dr. hab. Erickiem D. Głowackim i dr. Dogukanem Apaydinem, wytworzyłam stabilnie działającą fotodiodę. Byłam inicjatorką obliczeń kwantowo-chemicznych (DFT) wykonanych przez dr. Łukasza Skórkę oraz autorką zestawień wyników prac eksperymentalnych i obliczeniowych. Jestem autorką końcowej wersji wszystkich rysunków, tabel i sekcji *experimental* w publikacji. Opracowałam materiały dodatkowe (*supporting information*). Uczestniczyłam w interpretacji otrzymanych wyników badań, przygotowaniu końcowej wersji manuskryptu. Współprowadziłam korespondencję z edytorem, recenzentami i korektę treści manuskryptu na wszystkich etapach *submission* (autor korespondencyjny).

Pozyskałam środki finansowe na realizację badań i wyjazdu stażowe, w ramach międzynarodowego projektu badawczego POL-NOR, NCBiR (projekt badawczy **G5**), którym kierowałam.

- P4.** R. Rybakiewicz-Sekita\*, P. Toman, R. Ganczarczyk, J. Drapała, P. Ledwon, M. Banasiewicz, L. Skórka, A. Matyjasiak, M. Zagórska\*, A. Pron\*, “D-A-D compounds combining dithienopyrrole donors and acceptors of increasing electron withdrawing capability: synthesis, spectroscopy, electropolymerization and electrochromism”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2022**, *126*, *22*, 4089–4105.

**IF<sub>2021</sub> = 3,466; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 6(5).**

#### Mój wkład w powstanie pracy:

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaprojektowaniu serii pięciu cząsteczek o strukturze D- $\pi$ -A- $\pi$ -D, opracowaniu ich syntezy, procedur oczyszczania, określeniu ich właściwości spektroskopowych i elektrochemicznych. Opracowałam i zoptymalizowałam warunki procesu elektropolimeryzacji tych związków, co pozwoliło mi na przebadanie właściwości spektroeletrochemicznych cienkich warstw tych materiałów. Nawiązałam współpracę z dr. hab. inż. Przemysławem Ledwonem w celu przeprowadzenia szczegółowych badań właściwości elektrochromowych wybranych warstw polimerowych. Jestem jednym z trzech autorów korespondencyjnych pracy. Wraz ze współautorami zinterpretowałam i

opracowałam uzyskane wyniki. Byłam odpowiedzialna za przygotowanie części manuskryptu i udzielenie odpowiedzi na uwagi recenzentów (we współpracy z współautorami pracy). Nieformalnie koordynowałam prace laboratoryjne ówczesnej studentki Anny Matyjasiak oraz doktorantów Romana Gańczarczyka i Jakuba Drapały.

- P5.** R. Rybakiewicz\*, L. Skorka, G. Louarn, R. Ganczarzyk, M. Zagorska\*, A. Pron, “N-substituted dithienopyrroles as electrochemically active monomers: Synthesis, electropolymerization and spectroelectrochemistry of the polymerization products”, *Electrochimica Acta*, **295**, **2019**, 472-483.

**IF<sub>2019</sub> = 6,215; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 12(10).**

**Mój wkład w powstanie pracy:**

Byłam pomysłodawczynią koncepcji badawczej pracy. Zaprojektowałam struktury pochodnych dithienopirolu, opracowałam procedury ich syntezy i oczyszczania. Przeprowadziłam badania spektroskopowe i elektrochemiczne otrzymanych związków. Opracowałam warunki procesu polimeryzacji elektrochemicznej. Produkt polimeryzacji poddałam badaniom spektroelektrochemicznym. Przeprowadziłam ramanowskie badania spektroelektrochemiczne. Nawiązałam współpracę z prof. Guy Louarnem z Uniwersytetu Nantejskiego we Francji, a otrzymane przez niego wyniki obliczeń teoretycznych porównałam z wynikami badań eksperymentalnych. Byłam odpowiedzialna za opracowanie danych, schematów, rysunków i tabel w pracy. Jako jeden z dwóch autorów korespondencyjnych uczestniczyłam w pisaniu manuskryptu oraz opracowałam materiały dodatkowe (*supporting information*). Brałam udział w korespondencji z edytorem i w sformułowaniu odpowiedzi dla recenzentów. Nieformalnie koordynowałam prace laboratoryjne ówczesnego studenta Romana Gańczarczyka.

Pozyskałam środki finansowe na realizację badań, w ramach międzynarodowego projektu badawczego POL-NOR, NCBiR (projekt badawczy **G5**), którym kierowałam.

- P6.** R. Rybakiewicz\*, R. Ganczarzyk, G. Wiosna-Salyga, I. Bobowska, M. Banasiewicz, M. Charyton, L. Skorka, M. Zagorska\*, Adam Pron\*, “Luminescent organic materials based on donor-acceptor-donor compounds containing carbazole donors and acceptors of varying strength: Spectroscopy, redox properties and application in organic light emitting diodes”, *Optical Materials*, **2020**, **108**, 110428.

**IF<sub>2020</sub> = 3,080; MEiN<sub>2023</sub> = 70 pkt; cyt. Scopus = 3(3).**

**Mój wkład w powstanie pracy:**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy i metodologii przeprowadzonych badań. Zsyntezowałam trzy związki o charakterze donorowo-akceptorowym zawierające karbazol w swojej strukturze. Wykonałam ich badania spektroskopowe i elektrochemiczne. Nawiązałam współpracę z dr inż. Gabrielą Wiosną-Sałygą i dr inż. Izabelą Bobowską z Politechniki Łódzkiej w celu wytworzenia diody elektroluminescencyjnej z wykorzystaniem moich materiałów. Jestem jednym z trzech autorów korespondencyjnych pracy. Wraz z autorami korespondencyjnymi opracowałam i zanalizowałam uzyskane wyniki. Opracowałam część materiałów dodatkowych (*supporting information*). Opracowałam schematy, tabele oraz rysunki w pracy, opracowałam część

eksperymentalną pracy. Aktywnie uczestniczyłam w formułowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów.

- P7.** R. Rybakiewicz\*, R. Ganczarczyk, M. Charyton, L. Skorka, P. Ledwon, R. Nowakowski, M. Zagorska\*, A. Pron\*, “Low band gap donor-acceptor-donor compounds containing carbazole and naphthalene diimide units: Synthesis, electropolymerization and spectroelectrochemical behaviour”, *Electrochimica Acta*, **2020**, *358*, 136922.

**IF<sub>2020</sub> = 6,901 MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 13(12).**

**Mój wkład w powstanie pracy:**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaprojektowaniu, zsyntezowaniu i polimeryzacji elektrochemicznej szeregu związków D- $\pi$ -A- $\pi$ -D, w których donorem był karbazol. Cienkie warstwy otrzymanych polimerów poddałam badaniom elektrochemicznym i spektroeletrochemicznym. W ramach współpracy z dr. hab. inż. Przemysławem Ledwonem i w trakcie mojego krótkoterminowego pobytu badawczego w Politechnice Śląskiej brałam udział w badaniach elektrochromowych jednego z polimerów. Byłam odpowiedzialna za wyselekcjonowanie najlepszych otrzymanych wyników, a następnie współuczestniczyłam w ich interpretacji i dyskusji. Jestem autorem korespondencyjnym pracy. Brałam udział w pisaniu manuskryptu oraz opracowałam materiały dodatkowe (*supporting information*). Opracowałam schematy, rysunki oraz tabele w pracy. Uczestniczyłam w składaniu publikacji do czasopisma i korespondencji z edytorem na etapie recenzji.

Prace eksperymentalne zrealizowane w ramach publikacji oraz mój wyjazd badawczy do Gliwic były częściowo sfinansowane w ramach projektu naukowego NCN (projekt badawczy **G4**), którym kierowałam ze strony UKSW.

- P8.** M. Gryszel, R. Rybakiewicz, E. D. Głowacki\*, “Water-Soluble Organic Dyes as Molecular Photocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution”, *Advanced Sustainable Systems*, **2019**, 1900027.

**IF<sub>2023</sub> = 6,737<sup>3</sup>; MEiN<sub>2023</sub> = 40 pkt; cyt. Scopus = 21(21).**

**Mój wkład w powstanie pracy:**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie związków zaprezentowanych w artykule. Związki przebadalam pod względem elektrochemicznym i fotokatalitycznym w trakcie swojego pobytu badawczego w Uniwersytecie Linköping i w ramach współpracy z dr. hab. E. D. Głowackim. Odgrywałam wiodącą rolę w zaplanowaniu doświadczeń badawczych. Brałam udział w opracowaniu danych do manuskryptu oraz napisaniu pierwszej wersji części publikacji. Aktywnie uczestniczyłam w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów oraz w korekcie treści manuskryptu na etapie *revision*.

- P9.** R. Gańczarczyk, R. Rybakiewicz-Sekita\*, M. Gryszel, J. Drapała, M. Zagórska, E. D. Głowacki\*, “Polymeric benzothiadiazole, benzoaxadiazole and benzoselenadiazole photocathodes for photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide”, *Advanced Materials Interfaces*, **2023**, 2300270.

---

<sup>3</sup>Wartość wskaźnika *Impact Factor* z roku 2023 – czasopismo nie posiadało wskaźników w roku przyjęcia publikacji do druku.



**IF<sub>2021</sub> = 6,389; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 0(0).**

Mój wkład w wykonanie tej pracy polegał na zaproponowaniu tematyki, zaplanowaniu, koordynowaniu i opisanu badań naukowych. Byłem pomysłodawcą idei wykorzystywania pochodnych benzotiadiazolu, benzooksadiazolu, benzoselenadiazolu i naftylobistiadiazolu jako organicznych katalizatorów wielkocząsteczkowych do fotoelektrokatalitycznego wytwarzania nadtlenu wodoru. Przeprowadziłam serię warstw polimerów i wytypowałam układ o najwyższej aktywności katalitycznej, który poddałam szczegółowym badaniom i optymalizacji. Pełniłam nieformalną opiekę merytoryczną nad pracami doświadczalnymi ówczesnego studenta Romana Gańczarczyka i doktoranta Jakuba Drapały. Jestem jednym z dwóch autorów korespondencyjnych i autorem pierwszej wersji tekstu manuskryptu. Byłam odpowiedzialna za opracowanie danych, ich interpretację i prezentację w postaci tabel, wykresów i rysunków. Opracowałam materiały dodatkowe (*supporting information*).

Uczestniczyłam w prowadzeniu korespondencji z edytorem na etapie recenzji. Wykonywałam niezbędne korekty na wszystkich etapach *submission*. Dokonałam także weryfikacji ostatecznego kształtu tekstu do druku (tzw. *corrected proofing*).

Prace eksperymentalne zrealizowane w ramach publikacji były sfinansowane w ramach projektu naukowego NCN (projekt badawczy **G1**), w którym pełniłam rolę głównego wykonawcy.

- P10.** R. Rybakiewicz-Sekita\*, M. Gryszel, G. Pathak, R. Ganczarczyk, M. Donahue, E. D. Glowacki\*, "Well-defined electrochemical switching of amphiphilic glycolated poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Journal of Materials Chemistry C*, **2022**, *10*, 17208-17215.

**IF<sub>2021</sub> = 8,067; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 1(1).**

**Mój wkład w powstanie pracy:**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu koncepcji badawczej pracy. Zsyntezowałam pochodną etylenodiotyofenu, którą poddałam polimeryzacji elektrochemicznej i chemicznej. Warstwy otrzymanego polimeru szczegółowo przebadalam elektrochemicznie i spektroeletrochemicznie. Uczestniczyłam w wytworzeniu i testach mikroelektrod i tranzystorów elektrochemicznych w trakcie jednego ze swoich pobytów badawczych w Uniwersytecie Linköping i w ramach współpracy z dr. hab. E. D. Glowackim i dr. Mary Donahue. Pełniłam nieformalną opiekę merytoryczną nad pracami doświadczalnymi ówczesnego studenta Romana Gańczarczyka. Jestem jednym z dwóch autorów korespondencyjnych publikacji. Jestem autorem pierwszej wersji manuskryptu. Byłam odpowiedzialna za opracowanie i interpretację danych, tabel i rysunków. Uczestniczyłam w korekcie treści manuskryptu przed jego wysłaniem i na etapie *revision*. Przygotowałam odpowiedzi dla recenzentów. Dokonałam także weryfikacji ostatecznego kształtu tekstu do druku (tzw. *corrected proofing*).

Prace eksperymentalne zrealizowane w ramach publikacji były sfinansowane w ramach projektu naukowego NCN (projekt badawczy **G1**), w którym pełniłam rolę głównego wykonawcy.

<b>Dane naukometryczne dla publikacji P1-P10</b>	
Liczba publikacji	10
Łączna wartość wskaźnika Impact Factor	53,619
Średnia wartość wskaźnika Impact Factor	5,362
Łączna wartość punktacji MEiN	1010
Średnia wartość punktacji MEiN	101
Łączna liczba cytowań wg. Scopus – bez autocytowań	123
Łączna liczba cytowań wg. Scopus – z autocytowaniami	132

### 3. Wykaz zrealizowanych oryginalnych osiągnięć projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych lub artystycznych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2c ustawy

- T1.** K. Łępicka, P. Pięta, R. Rybakiewicz, M. Zagórska, M. Majewska, W. Kutner. Wynalazek pt.: „Nowy bisimid naftalenowy, sfunkcjonalizowany w rdzeniu dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolem o sekwencji D-A-D, oraz polimer przewodzący wytworzony przez polimeryzację tego monomeru, sposób jego wytwarzania i zastosowanie jako materiału elektrodowego do superkondensatorów”, (“New monomer of naphthalene bisimide, functionalized in the core by dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]-pyrrole with D-A-D sequence and method for obtaining it and the conductive polymer produced through polymerization of this monomer, method for producing it and its application as the electrode material for supercapacitors”). [Patent na wynalazek numer: PL-234733](#), data przyznania patentu na wynalazek: 20.12.2019. [Numer zgłoszenia patentowego wynalazku: P.418333](#), data zgłoszenia wynalazku do Urzędu Patentowego: 16.08.2016.

Mój udział procentowy: 17% (zgodnie z wnioskiem złożonym do Urzędu Patentowego RP).

#### [Mój wkład w powstanie wynalazku:](#)

Mój wkład w powstanie wynalazku polegał na opracowaniu ścieżki syntezy i procedury oczyszczania monomerów diimidowych z podstawnikami dithienopirołowymi o strukturze D-A-D. Otrzymane monomery przebadalam spektroskopowo. Opracowałam najkorzystniejsze warunki osadzania polimerów otrzymanych w wyniku polimeryzacji elektrochemicznej w/w monomerów na powierzchni elektrody pracującej. Byłam jedną z głównych odpowiedzialnych osób za przygotowanie treści opisu patentowego wynalazku, opracowanie zastrzeżeń patentowych, dyskusję z rzecznikiem patentowym. Współodpowiadałam też za wprowadzenie korekt i uwag rzecznika patentowego oraz organizację wszystkich formalności związanych z patentem ze strony UKSW.

Rezultaty omówionych prac badawczych zostały wyróżnione w dwóch programach akceleracyjnych, w których brałam udział i prezentowałam koncepcję wynalazku przed potencjalnymi sponsorami: „*Wielki Zderzac Pomysłów*” (2016) i „*StartTech Competition*” (2017). Badania, których wyniki są przedstawione w patencie są aktualnie kontynuowane w ramach projektu SONATA 17 NCN (projekt badawczy **G3**), w którym jestem wykonawcą.



**II. INFORMACJA O AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ ALBO ARTYSTYCZNEJ****1. Wykaz opublikowanych monografii naukowych**

Brak.

**2. Wykaz opublikowanych rozdziałów w monografiach naukowych**

Brak.

**3. Wykaz członkostwa w redakcjach naukowych monografii**

Brak.

**4. Wykaz opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.2)**

Artykuły ujęte w cyklu publikacji przedstawionych w rozprawie habilitacyjnej (lata 2017-2023), opublikowane w okresie po uzyskaniu stopnia doktora:

**P1.** R. Rybakiewicz\*, M. Zagorska, A. Pron, „Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics”, *Chemical Papers*, **2017**, *71*, 243-268.

**IF<sub>2017</sub> = 0,963; MEiN<sub>2023</sub> = 40 pkt; cyt. Scopus = 26(26).**

**P2.** H. F. Higginbotham\*, P. Pander, R. Rybakiewicz, M. K. Etherington, S. Maniam, M. Zagorska, A. Pron, A. P. Monkman, P. Data\*, “Triphenylamine disubstituted naphthalene diimide: elucidation of excited states involved in TADF and application in near-infrared organic light emitting diodes”, *Journal of Materials Chemistry C*, **2018**, *6*, 8219-8225.

**IF<sub>2018</sub> = 6,641; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 36(35).**

**P3.** R. Rybakiewicz\*, E. D. Głowacki\*, Ł. Skórka, S. Pluczyk, P. Zassowski, D. H. Apaydin, M. Łapkowski, M. Zagórska, A. Proń\*, “Low and high molecular mass dithienopyrrole-naphthalene bismide donor-acceptor compounds: synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical behaviour”, *Chemistry - A European Journal*, **2017**, *23*, 2839–2851.

**IF<sub>2017</sub> = 5,160; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 14(10).**

**P4.** R. Rybakiewicz-Sekita\*, P. Toman, R. Ganczarczyk, J. Drapala, P. Ledwon, M. Banasiewicz, L. Skorka, A. Matyjasiak, M. Zagorska\*, A. Pron\*, “D-A-D compounds combining dithienopyrrole donors and acceptors of increasing electron withdrawing capability: synthesis, spectroscopy, electropolymerization and electrochromism”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2022**, *126*, *22*, 4089–4105.

**IF<sub>2021</sub> = 3,466; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 6(5).**

**P5.** R. Rybakiewicz\*, L. Skorka, G. Louarn, R. Ganczarczyk, M. Zagorska\*, A. Pron, “N-substituted dithienopyrroles as electrochemically active monomers: Synthesis, electropolymerization and spectroelectrochemistry of the polymerization products”, *Electrochimica Acta*, **295**, **2019**, 472-483.

**IF<sub>2019</sub> = 6,215; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 12(10).**

- P6.** R. Rybakiewicz\*, R. Ganczarczyk, G. Wiosna-Salyga, I. Bobowska, M. Banasiewicz, M. Charyton, L. Skorka, M. Zagorska\*, Adam Pron\*, “Luminescent organic materials based on donor-acceptor-donor compounds containing carbazole donors and acceptors of varying strength: Spectroscopy, redox properties and application in organic light emitting diodes”, *Optical Materials*, **2020**, *108*, 110428.  
**IF<sub>2020</sub> = 3,080; MEiN<sub>2023</sub> = 70 pkt; cyt. Scopus = 3(3).**
- P7.** R. Rybakiewicz\*, R. Ganczarczyk, M. Charyton, L. Skorka, P. Ledwon, R. Nowakowski, M. Zagorska\*, A. Pron\*, “Low band gap donor-acceptor-donor compounds containing carbazole and naphthalene diimide units: Synthesis, electropolymerization and spectroelectrochemical behaviour”, *Electrochimica Acta*, **2020**, *358*, 136922.  
**IF<sub>2020</sub> = 6,901 MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 13(12).**
- P8.** M. Gryszel, R. Rybakiewicz, E. D. Głowacki\*, “Water-Soluble Organic Dyes as Molecular Photocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution”, *Advanced Sustainable Systems*, **2019**, 1900027.  
**IF<sub>2023</sub> = 6,737; MEiN<sub>2023</sub> = 40 pkt; cyt. Scopus = 21(21).**
- P9.** R. Gańczarczyk, R. Rybakiewicz-Sekita\*, M. Gryszel, J. Drapała, M. Zagórska, E. D. Głowacki\*, “Polymeric benzothiadiazole, benzooxadiazole and benzoselenadiazole photocathodes for photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide”, *Advanced Materials Interfaces*, **2023**, 2300270.  
**IF<sub>2021</sub> = 6,389; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 0(0).**
- P10.** R. Rybakiewicz-Sekita\*, M. Gryszel, G. Pathak, R. Ganczarczyk, M. Donahue, E. D. Głowacki\*, “Well-defined electrochemical switching of amphiphilic glycolated poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *Journal of Materials Chemistry C*, **2022**, *10*, 17208-17215.  
**IF<sub>2021</sub> = 8,067; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 1(1).**

Artykuły nieujęte w cyklu publikacji (lata 2020-2022), opublikowane w okresie po uzyskaniu stopnia doktora:

- P11.** Jyoti, R. Rybakiewicz-Sekita, T. Żółek, D. Maciejewska, E. Gilant, K. Buś-Kwaśnik, A. Kutner, K. R. Noworyta\*, W. Kutner\*, “Cilostazol-imprinted polymer film-coated electrode as an electrochemical chemosensor for selective determination of cilostazol and its active primary metabolite”, *Journal of Materials Chemistry B*, **2022**, *10*, 6707-6715.  
**IF<sub>2021</sub> = 7,571; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 0(0).**
- P12.** Jyoti, E. Dmitrieva, T. Żółek, D. Maciejewska, R. Rybakiewicz-Sekita, W. Kutner, K. R. Noworyta\*, “An insight into the polymerization process of the selected carbazole derivatives - why does it not always lead to a polymer formation?”, *Electrochimica Acta*, **2022**, *429*, 14094.  
**IF<sub>2021</sub> = 7,336; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 2(2).**
- P13.** J. Jung\*, A. Selerowicz, P. Maczugowska, K. Halagan, R. Rybakiewicz-Sekita, M. Zagorska, A. Stefaniuk-Grams, „Electron Transport in Naphthalene Diimide Derivatives”, *Materials*, **2021**, *14*(14), 4026.  
**IF<sub>2021</sub> = 3,748; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 3(3).**

- P14.** J. Buczyńska, A. Gajewska, A. Gorski, B. Golec, K. Nawara, R. Rybakiewicz, J. Waluk\*, “Synthesis and Photostability of Cyclooctatetraene-Substituted Free Base Porphyrins”, *Chemistry*, **2021**, 3(1), 104-115.  
**IF<sub>2021</sub> = 2,100; MEiN<sub>2023</sub> = 20 pkt; cyt. Scopus = 1(1).**
- P15.** M. Gajda, R. Rybakiewicz, M. Cieplak, T. Żółek, D. Maciejewska, E. Gilant, P. J. Rudzki, K. Grab, A. Kutner, P. Borowicz, W. Kutner, K. R. Noworyta\*, “Low-oxidation-potential thiophene-carbazole monomers for electro-oxidative molecular imprinting: Selective chemosensing of aripiprazole”, *Biosensors and Bioelectronics*, **2020**, 169, 112589.  
**IF<sub>2020</sub> = 10,618; MEiN<sub>2023</sub> = 200 pkt; cyt. Scopus = 11(11).**
- P16.** R. Rybakiewicz\*, L. Skorka, R. Ganczarczyk, „Dithienopyrrole-based Organic Electroactive Materials and Their Photovoltaic Aspects”, *Current Organic Chemistry*, **2020**, 24, 2695.  
**IF<sub>2020</sub> = 2,180; MEiN<sub>2023</sub> = 70 pkt; cyt. Scopus = 0(0).**
- P17.** A. Listkowski\*, A. Kharchenko, P. Ciącka, M. Kijak, N. Masiera, R. Rybakiewicz, R. Luboradzki, P. Fita, J. Waluk\*, „Fluorinated Porphycenes: Synthesis, Spectroscopy, Photophysics, and Tautomerism”, *ChemPlusChem*, **2020**, 85, 2197.  
**IF<sub>2020</sub> = 2,863; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 5(5).**

Dane naukometryczne dla publikacji P1-P17	
Liczba publikacji	17
Łączna wartość wskaźnika Impact Factor	90,035
Średnia wartość wskaźnika Impact Factor	5,296
Łączna wartość punktacji MEiN	1780
Średnia wartość punktacji MEiN	104,706
Łączna liczba cytowań wg. Scopus – bez autocytowań	145
Łączna liczba cytowań wg. Scopus – z autocytowaniami	154

**Wykaz artykułów opublikowanych w latach 2011-2015 (przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk chemicznych):**

- P18.** S. Pluczyk, P. Zassowski, R. Rybakiewicz, R. Wielgosz, M. Zagorska, M. Lapkowski\*, Adam Pron\*, „UV-vis and EPR spectroelectrochemical investigations of triaryl amine functionalized arylene bisimides”, *RSC Advances*, **2015**, 5, 7401-7412.  
**IF<sub>2015</sub> = 3,289; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 27(23).**
- P19.** R. Rybakiewicz, I. Tszedel, J. Zapala, L. Skorka, D. Wamil, D. Djurado, J. Pécaut, J. Ulanski, M. Zagorska\*, A. Pron\*, „New semiconducting naphthalene bisimides *N*-substituted with alkoxyphenyl groups: spectroscopic, electrochemical, structural and electrical properties”, *RSC Advances*, **2014**, 4, 14089-14100.  
**IF<sub>2014</sub> = 3,840; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 12(10).**

- P20.** R. Grykien, B. Luszczynska\*, I. Glowacki, E. Kurach, R. Rybakiewicz, K. Kotwica, M. Zagorska, A. Pron, P. Tassini, M.- G. Maglione, A. De Girolamo Del Mauro, T. Fasolino, R. Rega, G. Pandolfi, C. Minarini, S. Aprano, „Photo- and electroluminescent properties of bithiophene disubstituted 1,3,4-thiadiazoles and their application as active components in organic light emitting diodes”, *Optical Materials*, **2014**, 37, 193-199.  
**IF<sub>2014</sub> = 1,981; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 18(18).**
- P21.** R. Rybakiewicz, P. Gawrys, D. Tsikritzis, K. Emmanouil, S. Kennou, M. Zagorska\*, Adam Pron\*, „Electronic properties of semiconducting naphthalene bisimide derivatives – ultraviolet photoelectron spectroscopy versus electrochemistry“, *Electrochimica Acta*, **2013**, 96, 13-17.  
**IF<sub>2013</sub> = 4,086; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 60(53).**
- P22.** R. Rybakiewicz, J. Zapala, D. Djurado, R. Nowakowski, J.-M. Verilhac, M. Zagorska\*, A. Pron\*, “Naphthalene bisimides asymmetrically and symmetrically *N*-substituted with triarylamine – comparison of spectroscopic, electrochemical, electronic and self-assembly properties”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, 1578-1587.  
**IF<sub>2013</sub> = 4,198; MEiN<sub>2023</sub> = 100 pkt; cyt. Scopus = 13(7).**
- P23.** I. Tszedel\*, M. Kucinska, T. Marszalek, R. Rybakiewicz, A. Nosal, J. Jung, M. Gazicki-Lipman, C. Pitsalidis, C. Gravalidis, S. Logothetidis, M. Zagorska, J. Ulański, “High-Mobility and Low Turn-On Voltage n-Channel OTFTs Based on a Solution-Processable Derivative of Naphthalene Bisimide”, *Advanced Functional Materials*, **2012**, 22, 3840.  
**IF<sub>2012</sub> = 9,765; MEiN<sub>2023</sub> = 200 pkt; cyt. Scopus = 38(35).**
- P.24.** R. Rybakiewicz, D. Djurado, H. Cybulski, E. Dobrzynska, I. Kulszewicz-Bajer, D. Boudinet, J.-M. Verilhac, M. Zagorska\*, A. Pron\*, „Arylene bisimides with triarylamine *N*-substituents as new solution processable organic semiconductors: Synthesis, spectroscopic, electrochemical and electronic properties”, *Synthetic Metals*, **2011**, 161, 1600-1610.  
**IF<sub>2012</sub> = 2,109; MEiN<sub>2023</sub> = 70 pkt; cyt. Scopus = 20(15).**
- P25.** A. Pron\*, R. R. Reghu, R. Rybakiewicz, H. Cybulski, D. Djurado, J. V. Grazulevicius\*, M. Zagorska\*, I. Kulszewicz-Bajer, and J.-M. Verilhac, “Triarylamine substituted arylene bisimides as solution processable organic semiconductors for field effect transistors. effect of substituent position on their spectroscopic, electrochemical, structural, and electrical transport properties”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 15008-15017.  
**IF<sub>2012</sub> = 4,772; MEiN<sub>2023</sub> = 140 pkt; cyt. Scopus = 53(42).**

#### Publikacje pokonferencyjne:

- P26.** R. Rybakiewicz, K. Kotwica, Ł. Skórka, M. Zagórska, „New semiconductors containing dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole (DTP) units for organic electronic devices“, *Chemické Listy*, **2014**, 108, 778-782, 780, ISSN: 0009-2770.  
**MEiN<sub>2023</sub> = 20 pkt.**
- P27.** K. Kotwica, M. Materna, D. Wamil, R. Rybakiewicz, Ł. Skórka, P. Guńka, P. Bujak, R. Nowakowski, B. Golec, B. Luszczynska, M. Zagorska, A. Pron, „An easily easily accesable

indanthrone - based organic semiconductor for organic electronics“, *Chemické Listy*, **2014**, 108, 778-782, 781, ISSN: 0009-2770.

**MEiN<sub>2023</sub> = 20 pkt.**

**P28.** R. Rybakiewicz, K. Kotwica, M. Zagórska, A. Proń, „Tuning of electronic and optoelectronic properties of Naphtalene by core functionalization with substituents of different electron-donating strength“, *Chemické Listy*, **2012**, 108, 564, ISSN: 0009-2770.

**MEiN<sub>2023</sub> = 20 pkt.**

## 5. Wykaz osiągnięć projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.3)

### PATENTY KRAJOWE:

**T1.** K. Łępicka, P. Pięta, R. Rybakiewicz, M. Zagórska, M. Majewska, W. Kutner. Wynalazek pt.: „Nowy bisimid naftalenowy, sfunkcjonalizowany w rdzeniu ditiemo[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolem o sekwencji D-A-D, oraz polimer przewodzący wytworzony przez polimeryzację tego monomeru, sposób jego wytwarzania i zastosowanie jako materiału elektrodowego do superkondensatorów”, (“New monomer of naphthalene bisimide, functionalized in the core by dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]-pyrrole with D-A-D sequence and method for obtaining it and the conductive polymer produced through polymerization of this monomer, method for producing it and its application as the electrode material for supercapacitors”). **Patent na wynalazek numer: PL-234733**, data przyznania patentu na wynalazek: 20.12.2019. **Numer zgłoszenia patentowego wynalazku: P.418333**, data zgłoszenia wynalazku do Urzędu Patentowego: 16.08.2016.

**T2.** M. Gajda, M. Cieplak, R. Rybakiewicz, K. R. Noworyta, W. Kutner, A. Kutner, P. Rudzki, E. Gilant, T. Żółek, D. Maciejewska, P. Materska-Wilczyńska, Jyoti, „Polimer molekularnie wdrukowany tworzący warstwę rozpoznającą arypiprazol, sposób wytworzenia warstwy tego polimeru, jej zastosowanie do budowy czujników chemicznych do oznaczania arypiprazolu oraz kwas 4-[3,6-di(tiofen-2-ylo)-9*H*-karbazol-9-ilo]benzoesowy, sposób jego otrzymania i zastosowanie w syntezie polimeru molekularnie wdrukowanego arypiprazolem” (“A molecularly imprinted polymer forming an aripiprazole recognition layer, a method for producing this polymer layer, its use in the construction of chemical sensors for the determination of aripiprazole and 4-[3,6-di (thiophen-2-yl)-9*H*-carbazol-9-yl] benzoic acid, the method of its preparation and the use in the synthesis of a polymer molecularly imprinted with aripiprazole”). **Patent na wynalazek numer: PL-239912**, data przyznania patentu na wynalazek: 24.01.2022. **Numer zgłoszenia patentowego wynalazku: P.432365**, data zgłoszenia wynalazku do Urzędu Patentowego: 22.12.2019.

### ZGŁOSZENIA PATENTOWE KRAJOWE:

**T3.** Jyoti, R. Rybakiewicz-Sekita, T. Żółek, D. Maciejewska, A. Kutner, K. R. Noworyta, W. Kutner, „Warstwa rozpoznająca przewodzącego polimeru, sposób otrzymania warstwy, zastosowanie czujnika elektrochemicznego zawierającego warstwę do rozpoznawania inhibitora agregacji płytek krwi i jego metabolitu” (“Conductive polymer recognition layer,

method of preparing the layer, and its application as an electrochemical sensor in recognizing a platelet aggregation inhibitor and its metabolite”).

**Numer zgłoszenia patentowego wynalazku: P.438383**, data zgłoszenia wynalazku do Urzędu Patentowego: 08.07.2021.

**Pozycje T2 i T3 nie były wymienione w pkt. I.3.**

**6. Wykaz publicznych realizacji dzieł artystycznych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.3)**

Brak.

**7. Wykaz wystąpień na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych lub artystycznych, z wyszczególnieniem przedstawionych wykładów na zaproszenie i wykładów plenarnych**

W trakcie dotychczasowej działalności naukowej byłam współautorem 64 wystąpień na konferencjach o zasięgu międzynarodowym i krajowym, w 37 z nich byłam autorem prezentującym. Poniżej przedstawiam wykaz najważniejszych prezentacji konferencyjnych, w których pełniłam rolę autora prezentującego.

Nr	Autorzy	Tytuł prezentacji	Informacje o wydarzeniu
<b>Wykłady na zaproszenie – autor prezentujący</b>			
<b>W1</b>	<u>R. Rybakiewicz*</u> , J. Zapala, D. Djurado, R. Nowakowski, P. Toman, J. Pflieger, J.-M. Verilhac, M. Zagorska, A. Pron	“Spectroscopic, electrochemical, electronic and self-assembly properties of naphthalene bisimides asymmetrically and symmetrically N-substituted with triarylamine”	246 <sup>th</sup> ACS National Meeting and Exposition, Indianapolis, Indiana, USA, 08-12.09.2013
<b>W2</b>	<u>R. Rybakiewicz*</u> , J. Zapala, D. Djurado, R. Nowakowski, M. Zagórska, A. Proń	“Synthesis of arylenebisimide derivatives with triarylamine substituents and their application to organic thin-film transistors”	ChemSession’13 (doroczna konferencja doktorantów), Warszawa, 17.05.2013
<b>Prezentacje ustne – autor prezentujący</b>			
<b>W3</b>	<u>R. Rybakiewicz*</u> , Ł. Skórka, K. Łępicka, M. Zagórska	„Elektroaktywne pochodne ditienopirołu – synteza, badanie właściwości i zastosowanie”	61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków, 17-21.09.2018
<b>W4</b>	<u>R. Rybakiewicz*</u> , K. Łępicka	„Nowy materiał elektrodowy do budowy superkondensatora”	Warsaw Venture Day, CZLiTT Politechnika Warszawska, 30.11.2016

- W5** R. Rybakiewicz\* „Nowe ditenopirołowe pochodne naftalenobisimidu i ich zastosowanie w elektronice organicznej” 59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 19-23.09.2016
- W6** R. Rybakiewicz\*, K. Kotwica, Ł. Skórka, M. Zagórska “New semiconductors containing dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole (DTP) units for organic electronic devices” 66<sup>th</sup> International Conference of Czech and Slovak Society, Ostrava, Czechy, 07-10.09.2014
- W7** R. Rybakiewicz\* „Nowe triaryloaminowe pochodne naftalenobisimidów - synteza, właściwości i zastosowanie w cienkowarstwowych organicznych tranzystorach polowych” Konferencja Od MPD do Know, Rawa Mazowiecka, 27-29.04.2013
- W8** R. Rybakiewicz\*, R. R. Reghu, D. Djurado, H. Cybulski, J. V. Grazulevicius, I. Kulszewicz-Bajer, D. Boudinet, J.-M. Verilhac, M. Zagórska, A. Proń “Organic field effect transistors from triarylamine substituted arylene bisimide” 63<sup>th</sup> Chemists Meeting, Vysoke Tatry, Słowacja 05-09.09.2011
- W9** R. Rybakiewicz\*, D. Djurado, H. Cybulski, E. Dobrzyńska, I. Kulszewicz-Bajer, D. Boudinet, J-M. Verilhac, M. Zagórska, A. Proń „Synteza i charakterystyka nowych bisimidów arylenowych z podstawnikami triaryloaminowymi dla zastosowań w organicznych tranzystorach z efektem polowym” 54 Ogólnopolski Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, 18-22.09.2011

#### Prezentacje posterowe – autor prezentujący

- W10** R. Rybakiewicz-Sekita\*, M. Gryszel, G. Pathak, R. Gańczarczyk, M. Donahue, E. D. Głowacki “An amphiphilic glycolated poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) for applications in microelectrodes and electrochemical transistors” 16<sup>th</sup> International Symposium on Flexible Organic Electronics Thessaloniki, Grecja, 03-06.07.2023
- W11** R. Rybakiewicz-Sekita\*, R. Ganczarczyk, J. Drapała, Ł. Skórka, P. Ledwon, P. Toman, M. Zagórska, A. Proń “Donor-acceptor-donor compounds containing naphthalene diimide units: Synthesis, electropolymerization and spectroelectrochemical behaviour” International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2022), Glasgow, UK, 17-22.07.2022

- W12** R. Rybakiewicz-Sekita\*, M. Gryszel, G. Pathak, R. Gańczarczyk, M. Donahue, E. D. Głowacki „Amfifilowa pochodna PEDOT-u do zastosowań w mikroelektrodach i tranzystorach elektrochemicznych” Krysztály Molekularne 2022, Kroczyce, 05-09.09.2022
- W13** R. Rybakiewicz\*, M. Ciepłak, M. Gajda, P. Materska-Wilczyńska, Jyoti, K. Noworyta, W. Kutner „Polimer wdrukowany molekularnie na bazie karbazolu jako selektywna warstwa rozpoznająca chemoczuJNIka” XXI Krysztály Molekularne 2018, Łódź-Kolumna, 03-07.09.2018
- W14** R. Rybakiewicz\* “Synthesis and electro-optical properties of new electrochromic polymers based on dithienopyrrole units” 8<sup>th</sup> International Workshop on Surface Modification for Chemical & Biochemical Sensing, SMCBS'2017, Żelechów, 03-07.11.2017
- W15** R. Rybakiewicz\* „Synteza i właściwości nowych foto- i elektro-luminescencyjnych związków półprzewodnikowych typu donor-akceptor-donor” Krysztály Molekularne, Warszawa, 06-08.09.2017
- W16** R. Rybakiewicz\*, A. Pijanowska, L. Skorka, M. Zagorska, A. Pron “Dithienopyrrole-based donor–acceptor semiconductors for organic electronics” International Conference on Synthetic Metals 2014, (ICSM 2014), Turku, Finlandia, 30.06-05.07.2014
- W17** R. Rybakiewicz\*, A. Pijanowska, L. Skorka, M. Zagorska “Synthesis and spectroscopic characterization of dithieno[3,2-*b*:2',3' - *d*]pyrrole derivatives of naphthalene bisimides” 16<sup>th</sup> JCF Frühjahrssymposium, Jena, Niemcy, 26-29.03.2014
- W18** R. Rybakiewicz\*, I. Tszedel, M. Zagorska, J. Ulanski, A. Pron “Synthesis and study of p-alkoxyphenylene derivatives of naphthalene bisimides for n-channel field effect transistors” 246<sup>th</sup> ACS National Meeting and Exposition, Indianapolis, Indiana, USA, 08-12.09.2013
- W19** R. Rybakiewicz\*, R. R. Reghu, D. Djurado, H. Cybulski, J. V. Grazulevicius, I. Kulszewicz-Bajer, D. Boudinet, J.-M. Verilhac, M. Zagorska, A. Pron “Arylene bisimides substituted with triarylamine as new low molecular weight semiconductors for organic field effect transistors” 14<sup>th</sup> JCF Frühjahrssymposium, Rostock, Niemcy, 18-21.03.2012



<b>W20</b>	<b>R. Rybakiewicz*</b> , J. Zapala, R. Nowakowski, M. Zagorska, A. Pron	“New donor - acceptor semiconductors consisting of naphthalene bisimide derivatives and triarylamine moiety”	The 8 <sup>th</sup> International Conference on Organic Electronics, Tarragona, Hiszpania, 25-27.06.2012
------------	--	---	---

## 8. Wykaz udziału w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych, z podaniem pełnionej funkcji

### Udział w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji międzynarodowych:

- O1.** 9<sup>th</sup> International Workshop on Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing – SMCBS’2019, Żelechów Palace, Polska, 08-12.11.2019 – członek komitetu organizacyjnego.
- O2.** Konferencja polsko-szwedzka: *LOE on tour*, Warszawa, 25-27.09.2017 – główny organizator.
- O3.** 8<sup>th</sup> International Workshop on Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing – SMCBS’2017, Żelechów Palace, Polska, 03-07.11.2017 – członek komitetu organizacyjnego.
- O4.** Konferencja Chemistry in Sustainable Development - Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk/Warszawa, 23-24.11.2011 - współorganizator konferencji (konferencja z udziałem prof. Yuan Tseh Lee - laureata Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za wkład w badanie dynamiki elementarnych procesów chemicznych (1986)).
- O5.** 6<sup>th</sup> Delegates Assembly of EYCN, Murzasichle, Polska, 10-12.04.2011 – współorganizator Zjazdu (zjazd z udziałem prof. Ulricha Schuberta – prezesa European Association for Chemical and Molecular Sciences).
- O6.** PTChem Students Section Spring Meeting 2011, Murzasichle, Poland, 13-17.04.2011 – organizator konferencji (status międzynarodowy) oraz prowadzenie Sesji naukowych, a także główny redaktor Materiałów Zjazdowych w języku angielskim.
- O7.** 3<sup>rd</sup> EuCheMS Chemistry Congress Chemistry - the Creative Force, Nürnberg, Niemcy, 29.08–02.09.2010 – członek komitetu organizacyjnego.

### Udział w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych:

- O8.** XIX Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików, Warszawa, 23.06.2023 – główny organizator konferencji, zastępca przewodniczącego komitetu organizacyjnego, członek komitetu naukowego.
- O9.** 62. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 02-06.09.2019 – współorganizator do zadań związanych z Sekcją Studencką, współprzewodnicząca sesji Sekcji Studenckiej.

- O10.** XVIII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'22, 23.09.2022 (konferencja zdalna) – członek komitetu naukowego.
- O11.** XVII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'21, 24.09.2021 (konferencja zdalna) – członek komitetu naukowego.
- O12.** XVI Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików – ChemSession'19, Warszawa, 07.06.2019 r – współorganizator konferencji.
- O13.** XV Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików – ChemSession'18, Warszawa, 08.06.2018 – współorganizator konferencji.
- O14.** Ogólnopolska konferencja: Kryształki Molekularne 2017, Warszawa, 06-08.09.2017 – główny organizator konferencji i redaktor materiałów konferencyjnych.
- O15.** Ogólnopolska konferencja: Kryształy Molekularne 2016, Kazimierz Dolny, 12-16.09.2016 - współorganizator konferencji i redaktor materiałów konferencyjnych.
- O16.** XIII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'16, Warszawa, 10.06.2016 - współorganizator konferencji.
- O17.** 31-ty Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Zawoja, 09-13.04.2014 – organizator konferencji, a także: prowadzenie sesji naukowych: Sekcja Interdyscyplinarna; członek Komisji Naukowej, główny redaktor Materiałów Konferencyjnych.
- O18.** XI Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'14, Warszawa, 16.05.2014 – współorganizator.
- O19.** Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2013, Politechnika Łódzka, 07.12.2013 – współorganizator konferencji.
- O20.** 30-ty Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Przewież (k. Augustowa), 11-14.04.2013 – organizator konferencji, a także: prowadzenie sesji naukowych: Sekcja Chemii Organicznej; członek Komisji Naukowej, główny redaktor Materiałów Konferencyjnych.
- O21.** Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2012, Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny, Warszawa, 01.12.2012 – współorganizator konferencji.
- O22.** Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łazy, 18-22.04.2012 – organizator konferencji, a także: prowadzenie sesji naukowych: Sekcja Chemii Organicznej; członek Komisji Naukowej, główny redaktor Materiałów Konferencyjnych, Komisarz Wyborczy: Wybory na Przewodniczącego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego.
- O23.** Konferencja: "*Chemia od nauki do biznesu*", Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2011, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, 10.12.2011 – organizator konferencji oraz autorka wystąpienia ustnego: "*Sprawozdanie z działalności Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego*".

- O24.** Zimowy Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem 2010, Warszawa, 11.12.2010 - organizator konferencji oraz autorka wystąpienia ustnego: „*Tak było, jak będzie? - o działalności Sekcji Studenckiej PTChem*”.
- O25.** Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem 2010, Sokolec, 07-11.04.2010 – współorganizator.

**9. Wykaz uczestnictwa w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych, z podziałem na projekty zrealizowane i będące w toku realizacji, oraz z uwzględnieniem informacji o pełnionej funkcji w ramach prac zespołów**

**Projekty w trakcie realizacji:**

- G1.** Grant Narodowego Centrum Nauki **OPUS 17** (UMO-2019/33/B/ST5/01212).  
Tytuł projektu: „Amfifilowe organiczne materiały elektroniczne do katalizacyjnego wytwarzania nadtlenu wodoru”.  
Rodzaj projektu: Projekt krajowy. Narodowe Centrum Nauki. Projekt OPUS.  
Funkcja: **Główny wykonawca**.  
Kierownik projektu: dr hab. Eric D. Głowacki (Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej).  
Okres realizacji: 27.02.2020 – 26.10.2023.
- G2.** Grant Narodowego Centrum Nauki **SONATA 15** (UMO-2019/35/D/ST5/01136).  
Tytuł projektu: „Wielofunkcjonalne organiczne materiały elektroaktywne: synteza i kompleksowa charakterystyka”.  
Rodzaj projektu: Projekt krajowy. Narodowe Centrum Nauki. Projekt SONATA.  
Funkcja: **Wykonawca**.  
Kierownik projektu: dr inż. Sandra Pluczyk-Małek (Wydział Chemiczny Politechniki Śląska)  
Okres realizacji: 26.06.2020 – 25.06.2024.
- G3.** Grant Narodowego Centrum Nauki **SONATA 17** (UMO- 2021/43/D/ST5/01929).  
Tytuł projektu: „Strukturalnie dostosowane i nanostrukturyzowane polimery przewodzące zarówno w dodatnim jak i ujemnym zakresie potencjałów jako materiały elektrodowe do superkondensatorów i połączeń molekularnych”.  
Rodzaj projektu: Projekt krajowy. Narodowe Centrum Nauki. Projekt SONATA.  
Funkcja: **Wykonawca**.  
Kierownik projektu: dr inż. Kamila Łępicka (Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk).  
Okres realizacji: 02.11.2022 – 01.11.2025.

**Projekty zrealizowane:**

- G4.** Grant Narodowego Centrum Nauki **OPUS 10** (UMO-2015/19/B/ST4/03743). Projekt realizowany w konsorcjum Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (lider konsorcjum), Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego (partner konsorcjum), Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego (partner konsorcjum) i Sieci Badawczej

Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego (partner konsorcjum).

Tytuł projektu: „Badania nad zastosowaniem polimerów wdrukowanych molekularnie do analizy substancji farmaceutycznych w układach biologicznych”.

Rodzaj projektu: Projekt krajowy. Narodowe Centrum Nauki. Projekt OPUS.

Funkcja: **Kierownik projektu ze strony partnera konsorcjum – Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie.**

Kierownik projektu: dr Krzysztof Noworyta (Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk – lider konsorcjum).

Okres realizacji: 05.10.2016 – 04.10.2021.

**G5. Projekt Polsko-Norweski** Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (UMO-Pol-Nor/210704/43/2013).

Tytuł projektu: „Synthesis and characterization of 4*H*-dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]pyrrole substituted arylene bisimides - new donor-acceptor molecular semiconductors for organic electronics”.

Rodzaj projektu: Projekt międzynarodowy. Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Program Polsko-Norweska Współpraca Badawcza, w ramach Mechanizmu Finansowego Europejskiego Obszaru Gospodarczego (EOG) i Norweskiego Mechanizmu Finansowego realizowanego w latach 2014-2021.

Funkcja: **Kierownik projektu (PI).**

Okres realizacji: 01.10.2013-31.03.2015.

**G6. Projekt ETIUDA** Narodowego Centrum Nauki (UMO-2014/12/T/ST5/00631).

Tytuł projektu: „Nowe półprzewodnikowe arylenobisimidy zawierające podstawniki elektronodonorowe. Synteza, badania właściwości spektroskopowych, strukturalnych, transportowych i elektrochemicznych”.

Rodzaj projektu: Projekt krajowy. Narodowe Centrum Nauki. Projekt ETIUDA.

Funkcja: **Kierownik projektu (PI).**

Okres realizacji: 01.10.2014-30.09.2015.

**G7. Międzynarodowy projekt badawczy FlexNet** w ramach funduszy UE 7. Programu

Ramowego w zakresie badań i rozwoju technologicznego (identyfikator umowy o grant: 247745).

Tytuł projektu: "Network of Excellence for building up Knowledge for improved Systems Integration for Flexible Organic and Large Area Electronics (FOLAE) and its exploitation".

Rodzaj projektu: Projekt międzynarodowy finansowany ze środków Uni Europejskiej 7. Programu Ramowego, w ramach Specific Programme "Cooperation": Information and communication technologies. Edycja konkursu: FP7-ICT-2009-4. Konsorcjum między 15 instytucjami europejskimi.

Funkcja: **Wykonawca.**

Kierownik projektu: prof. dr hab. Małgorzata Zagórska (kierownik projektu ze strony Politechniki Warszawskiej).

Okres realizacji: 01.01.2010-31.12.2012.

**G8. Projekt badawczy MNiSzW (NN205105735).**

Tytuł projektu: „Synteza nowych pochodnych oligo- i politiofenów oraz policyklicznych węglowodorów aromatycznych w celu otrzymania materiałów dla elektroniki organicznej i molekularnej”.

Rodzaj projektu: Projekt krajowy finansowany przez MNiSzW.

Funkcja: **Wykonawca**.

Kierownik projektu: prof. dr hab. Małgorzata Zagórska.

Okres realizacji: 28.08.2008-27.08.2011.

**G9. Dwustronny grant polsko-francuski POLONIUM (7822/R09/R10).**

Tytuł projektu: "Semiconducting oligomers and polymers for use in the organic field effect transistors".

Rodzaj projektu: Program wymiany bilateralnej pomiędzy Rzeczpospolitą Polską a Republiką Francuską.

Funkcja: **Wykonawca**.

Kierownik projektu: prof. dr hab. Małgorzata Zagórska.

Okres realizacji: 2009-2010.

**10. Wykaz członkostwa w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych wraz z informacją o pełnionych funkcjach**

**C1.** Członek Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Oddział Warszawski, **2016-obecnie**.

**C2.** Członek Rady Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego. Szkoła Nauk Ścisłych Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, **2016-obecnie**.

**C3.** Członek Komisji Rady Studium Języków Obcych Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, **2016-obecnie**.

**C4.** Członek Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej UKSW, **2016**.

**C5.** Doradca Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, lata **2013-2014**.

**C6.** Członek Komisji Wyborczej: Wybory na Prezesa Polskiego Towarzystwa Chemicznego na kadencję 2013-2015, Warszawa, **2012**.

**C7.** Wiceprzewodnicząca Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, **2010-2013**.

**C8.** Przewodnicząca Wydziałowej Rady Doktorantów Politechniki Warszawskiej, **2011-2012**.

**C9.** Członek Wydziałowej Rady Doktorantów Politechniki Warszawskiej, **2010-2013**.

**C10.** Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, **2008-obecnie**.

**C11.** Wiceprzewodnicząca Studenckiego Koła Naukowego Kalcyt, UJK, Kielce, **2007-2008**.

**C12.** Członek Studenckiego Koła Naukowego Kalcyt, UJK, Kielce, **2006-2009**.

**11. Wykaz staży w instytucjach naukowych lub artystycznych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, terminu, czasu trwania stażu i jego charakteru**

- S1. Linköping University**, Department of Science and Technology (ITN), Laboratory of Organic Electronics (LOE), Szwecja, grupa dr. hab. Erica D. Głowackiego - cztery krótkoterminowe (tygodniowe) pobyty badawcze finansowane przez Uniwersytet w Linköping w ramach współpracy naukowej pomiędzy UKSW i Linköping University w Norrköping, lata 2018-2020.
- S2. Durham University**, Department of Physics Organic Electroactive Materials Research Group Wielka Brytania, grupa prof. Anyego Monckmana, dziesięciodniowy staż naukowo-badawczy finansowany przez Durham University, 11.2016.
- S3. Aston University**, Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, Birmingham, Wielka Brytania, grupa prof. Paula Tophama - staż naukowy w ramach trzymiesięcznego stypendium doktorskiego Narodowego Centrum Nauki (DEC 2014/12/T/ST5/00631), 07.2015-09.2015.
- S4. Johannes Kepler Universität Linz**, Linz Institute for Organic Solar Cells, Austria, grupa prof. Niyazi Serdar Sariciftei – dziesięciodniowy staż badawczy w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (Pol-Nor/210704/43/2013), 03.2015.
- S5. Max Planck Institute for Polymer Research**, Mainz, Niemcy, grupa prof. Klausa Müllen'a - miesięczny staż badawczy w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (Pol-Nor/210704/43/2013), 11.2014.
- S6. Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development (ENEA)**, Laboratory of Nanomaterials and Devices, Portici, Włochy, grupa prof. Paolo Tassini – trzymiesięczny staż badawczy w ramach programu wyjazdowego Politechniki Warszawskiej CAS/24/POKL, 09.2012-12.2012.
- S7. Komisariat ds. Energii Atomowej (CEA) Grenoble**, Laboratoire d'Electronique Moleculaire Organique et Hybride, Francja, grupa prof. Davida Djurado – tygodniowy wyjazd stażowy w ramach francusko-polskiego programu "Polonium", 08.2010.
- S8. Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej**, grupa prof. Jacka Ulańskiego – wyjazdy badawcze realizowane w ramach międzynarodowego projektu FlexNet, 09-13.04.2013, 13-16.06.2012.
- S9. Politechnika Śląska, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów**, Gliwice, grupa prof. Mieczysława Łapkowskiego – wyjazdy badawcze, 04-06.03.2013, 07-12.07.2020.

**12. Wykaz członkostwa w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism wraz z informacją o pełnionych funkcjach (np. redaktora naczelnego, przewodniczącego rady naukowej, itp.)**

Brak.

### 13. Wykaz recenzowanych prac naukowych lub artystycznych, w szczególności publikowanych w czasopismach międzynarodowych

Pełniłam funkcję recenzenta artykułów naukowych z następujących czasopism z listy JCR:

**R1.** Synthetic Metals (*Elsevier*) - 4 recenzje.

**R2.** Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal (*Croatian Society of Chemical Engineers*) – 1 recenzja.

**R3.** Frontiers in Chemistry (*Frontiers*) – 1 recenzja.

Ponadto byłam recenzentem następujących prac dyplomowych:

**R4.** „Preparation and characterization of electrocatalytically active Ni(OH)<sub>2</sub> nanostructures embedded in poly(salen) matrixes”, Katarzyna Wielondek, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, 20.07.2023 – praca magisterska.

**R5.** „Badanie właściwości interkalacyjnych mono- i dinuklearnych miedziowych kompleksów tetraaza[14]makrocyclicznych”, Julia Zacharczuk, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, 11.07.2023 – praca licencjacka.

**R6.** „Otrzymywanie warstw rozpoznających nadtlenkowe materiały wysokoenergetyczne z wykorzystaniem z wdrukowania molekularnego”, Bartosz Wierzyński, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, 12.07.2019 – praca licencjacka.

**R7.** „Wpływ nośnika na właściwości katalityczne układów metal/nośnik w reakcji konwersji węglowodorów nasyconych”, Emilia Świątek, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, 12.07.2019 – praca licencjacka.

### 14. Wykaz uczestnictwa w programach europejskich lub innych programach międzynarodowych

**(G5). Międzynarodowy projekt Polsko-Norweski** Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (UMO-Pol-Nor/210704/43/2013).

Tytuł projektu: „Synthesis and characterization of 4*H*-dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]pyrrole substituted arylene bisimides - new donor-acceptor molecular semiconductors for organic electronics”.

Rodzaj projektu: Projekt międzynarodowy. Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Program Polsko-Norweska Współpraca Badawcza, w ramach Mechanizmu Finansowego Europejskiego Obszaru Gospodarczego (EOG) i Norweskiego Mechanizmu Finansowego realizowanego w latach 2014-2021.

Funkcja: **Kierownik projektu (PI)**.

Okres realizacji: 01.10.2013-31.03.2015.

**(G7). Międzynarodowy projekt badawczy FlexNet** w ramach funduszy UE 7. Programu Ramowego w zakresie badań i rozwoju technologicznego (identyfikator umowy o grant: 247745).

Tytuł projektu: "Network of Excellence for building up Knowledge for improved Systems Integration for Flexible Organic and Large Area Electronics (FOLAE) and its exploitation".

Rodzaj projektu: Projekt międzynarodowy finansowany ze środków Unii Europejskiej 7. Programu Ramowego, w ramach Specific Programme "Cooperation": Information and communication technologies. Edycja konkursu: FP7-ICT-2009-4. Konsorcjum między 15 instytucjami europejskimi.

Funkcja: **Wykonawca**.

Kierownik projektu: prof. dr hab. Małgorzata Zagórska (kierownik projektu ze strony Politechniki Warszawskiej).

Okres realizacji: 01.01.2010-31.12.2012.

### **15. Wykaz udziału w zespołach badawczych, realizujących projekty inne niż określone w pkt. II.9**

Brak.

### **16. Wykaz uczestnictwa w zespołach oceniających wnioski o finansowanie badań, wnioski o przyznanie nagród naukowych, wnioski w innych konkursach mających charakter naukowy lub dydaktyczny**

Członek Wydziałowej Komisji Kwalifikacyjnej do przyznania finansowania w studenckim programie „Erasmus+”, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, lata 2018-2019.

## **III. WSPÓŁPRACA Z OTOCZENIEM SPOŁECZNYM I GOSPODARCZYM**

### **1. Wykaz dorobku technologicznego**

Brak.

### **2. Współpraca z sektorem społecznym i gospodarczym**

**K1.** Piknik Naukowy Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik, Warszawa, 15.06.2013 - współorganizator i wystawca stoiska z ramienia Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

**K2.** Autorka artykułu: „Ciekawe oblicze chemii”, Wiadomości Ciech, nr 5, 2012.

Współautorka serii artykułów o charakterze sprawozdawczym do czasopisma „ORBITAL”, skierowanego do społeczności chemicznej w całej Polsce:

**K3.** Anna Kundys, Renata Rybakiewicz, „Sprawozdanie ze Zjazdu Zimowego SSPTChem – 01.12.2012, Orbital, lipiec - sierpień 2013, ISSN: 1231-202.

**K4.** Renata Rybakiewicz, Anna Kundys, 30-ty Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej PTChem, Orbital, lipiec - sierpień 2013, ISSN: 1231-202.

**K5.** A. Kundys, R. Rybakiewicz, Sprawozdanie ze Zjazdu Zimowego SSPTChem 2011 „Chemia od nauki do biznesu”, Orbital, 1/2012, styczeń – luty 2012, ISSN: 1231-202.



- K6.** R. Rybakiewicz, A. Kundys, Sekcja Studencka PTChem na Słowacji, *Orbital*, 1/2012, styczeń – luty 2012, ISSN: 1231-202.
- K7.** R. Rybakiewicz, A. Kundys, Sprawozdanie z działalności Sekcji Studenckiej PTChem w roku 2011, *Orbital*, 1/2012, styczeń – luty 2012, ISSN: 1231-202.
- K8.** R. Rybakiewicz, Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2010, *Orbital*, 5, 2010, ISSN: 1231-202.

### 3. Wykaz uzyskanych praw własności przemysłowej, w tym uzyskanych patentów krajowych lub międzynarodowych

#### PATENTY KRAJOWE:

- T1.** K. Łępicka, P. Pięta, R. Rybakiewicz, M. Zagórska, M. Majewska, W. Kutner. Wynalazek pt.: „Nowy bisimid naftalenowy, sfunkcjonalizowany w rdzeniu dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirolem o sekwencji D-A-D, oraz polimer przewodzący wytworzony przez polimeryzację tego monomeru, sposób jego wytwarzania i zastosowanie jako materiału elektrodowego do superkondensatorów”, (“New monomer of naphthalene bisimide, functionalized in the core by dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]-pyrrole with D-A-D sequence and method for obtaining it and the conductive polymer produced through polymerization of this monomer, method for producing it and its application as the electrode material for supercapacitors”). **Patent na wynalazek numer: PL-234733**, data przyznania patentu na wynalazek: 20.12.2019. **Numer zgłoszenia patentowego wynalazku: P.418333**, data zgłoszenia wynalazku do Urzędu Patentowego: 16.08.2016.
- T2.** M. Gajda, M. Cieplak, R. Rybakiewicz, K. R. Noworyta, W. Kutner, A. Kutner, P. Rudzki, E. Gilant, T. Żołek, D. Maciejewska, P. Materska-Wilczyńska, Jyoti, „Polimer molekularnie wdrukowany tworzący warstwę rozpoznającą aripiprazol, sposób wytworzenia warstwy tego polimeru, jej zastosowanie do budowy czujników chemicznych do oznaczania aripiprazolu oraz kwas 4-[3,6-di(tiofen-2-ylo)-9*H*-karbazol-9-ilo]benzoesowy, sposób jego otrzymania i zastosowanie w syntezie polimeru molekularnie wdrukowanego aripiprazolem” (“A molecularly imprinted polymer forming an aripiprazole recognition layer, a method for producing this polymer layer, its use in the construction of chemical sensors for the determination of aripiprazole and 4-[3,6-di (thiophen-2-yl)-9*H*-carbazol-9-yl] benzoic acid, the method of its preparation and the use in the synthesis of a polymer molecularly imprinted with aripiprazole”). **Patent na wynalazek numer: PL-239912**, data przyznania patentu na wynalazek: 24.01.2022. **Numer zgłoszenia patentowego wynalazku: P.432365**, data zgłoszenia wynalazku do Urzędu Patentowego: 22.12.2019.

### 4. Wykaz wdrożonych technologii

Brak.

### 5. Wykaz wykonanych ekspertyz lub innych opracowań wykonanych na zamówienie instytucji publicznych lub przedsiębiorców

Brak.

**6. Wykaz udziału w zespołach eksperckich lub konkursowych**

Brak.

**7. Wykaz projektów artystycznych realizowanych ze środowiskami pozaartystycznymi****IV. DANE NAUKOMETRYCZNE****1. Impact Factor (w dziedzinach i dyscyplinach, w których parametr ten jest powszechnie używany jako wskaźnik naukometryczny)**

$\Sigma$ IF: **124,075**.

W tym prace **P1-P10** ujęte w prezentowanym do oceny cyklu:  $\Sigma$ IF: **53,619**.

**2. Liczba cytowań publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem autocytaowań**

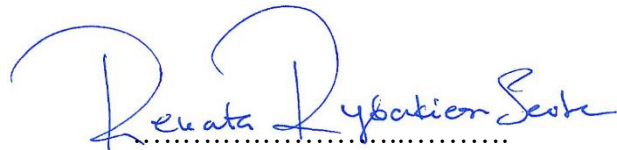
Łączna liczba cytowań: **395**.

Łączna liczba cytowań bez autocytaowań: **348**.

Na podstawie wyników wyszukiwania w bazie *Scopus* (stan: sierpień 2023).

**3. Indeks Hirscha**

*h*-indeks: **12**



(podpis wnioskodawcy)