



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Kraków, 9 sierpnia 2023

Prof. dr hab. Maciej Szaleniec
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
Im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk

**Recenzja pracy habilitacyjnej dr Artura Kasprzaka pt.
„Projektowanie oraz synteza nowych pochodnych poliaromatycznych i ich zastosowanie w roli
receptorów molekularnych”**

Wstęp

Recenzja pracy habilitacyjnej dr Artura Kasprzaka pt. „Projektowanie oraz synteza nowych pochodnych poliaromatycznych i ich zastosowanie w roli receptorów molekularnych” jest wykonywana w oparciu o przepisy zawarte w rozdziale 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz 742). Według przedstawionego przez habilitanta autoreferatu, kandydat nie ubiegał się wcześniej o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Przebieg pracy naukowo-zawodowej

Pan dr Artur Kasprzak od początku kariery jest związany z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej, gdzie ukończył zarówno studia magisterskie (06.2016) jak i doktoranckie (02.2020). W latach 2018-2020 był zatrudniony w Katedrze Chemii Organicznej, Wydziału Chemii PW jako asystent naukowo-dydaktyczny a od 07.2020 pracuje na tym Wydziale na stanowisku adiunkta badawczo-dydaktycznego. W czasie studiów doktoranckich odbył dwa staże zagraniczne na Uniwersytecie w Osace w Japonii w grupie prof. Hidehiro Sakurai (całkowita długość staży około 6 miesięcy).

Informacje o osiągnięciu i dorobku habilitanta

Przedstawiona mi do recenzji praca habilitacyjna jest monotematycznym cyklem 10 publikacji opublikowanych w czasopismach z listy JCR oraz 4 polskich patentów. Cykl opublikowany został w dobrych czasopismach chemicznych reprezentujących pierwszy kwartył wg Scimago Journal Rank w dyscyplinach chemicznych. Sumaryczny IF cyklu wyniósł 47 pkt. zaś całkowita liczba niezależnych cytowań cyklu wynosi 36. Jednocześnie na cały dorobek habilitanta (wg. WoK) składa się 51 publikacji cytowanych 293 razy (bez autocytowań, data odczytu 06.08.2023) przy współczynniku H na poziomie 13. Habilitant wykazuje się też bardzo wysoką liczbą prac publikowanych każdego roku (średnio ponad 7 publikacji na rok w okresie ostatnich 5 lat).

W zaprezentowanym do oceny cyklu habilitant ma zdecydowanie wiodącą rolę, będąc we wszystkich autorem korespondencyjnym, a w 8 pracach również pierwszym autorem. Wkład w publikacje wieloautorskie wg. oceny habilitanta waha się pomiędzy 40 a 90%, przy czym 90% wkłady habilitant zadeklarował dla dwóch prac dwuautorskich (H3 i H10). Równie wysoki wkład zadeklarowano dla patentów P3 i P4, chociaż we wszystkich przypadkach są to patenty dwuautorskie, gdzie drugim wynalazcą była pani Kristina Fateyeva. Analizując dorobek habilitanta na podstawie bazy Web of



Knowledge można zaobserwować znaczący przyrost liczby publikacji po doktoracie, gdyż do doktoratu (prace 2015-2019), pan Artur Kasprzak opublikował 16 prac. Dorobek opublikowany przed doktoratem był jak dotąd cytowane 219 razy (bez autocytowań) zapewniając mu współczynnik H 11. Niestety w autoreferacie zabrakło informacji bibliometrycznych z momentu osiągnięcia doktoratu, tak więc powyższe dane bazują na podstawie aktualnych odczytów z bazy WoK.

W całkowitym dorobku habilitanta na uwagę zasługują prace wysoko cytowane (np. RCS Advances 2017) czy publikacje w Biosensors & Bioelectronics (IF 2022 12.6), Green Chemistry (IF 2022 9.8) oraz Chemical Science (IF 2022 8.4).

Habilitant wykazał się istotną działalnością naukową, wychodzącą poza macierzystą jednostkę (tj. Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej). Jak wskazuje zarówno autoreferat oraz przedstawiony do oceny cykl, podstawową i bardzo intensywną współpracę habilitant prowadzi z zespołem prof. Anny Nowickiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Oprócz tego kontynuuje współpracę naukową z grupą prof. Hidehiro Sakurai z Uniwersytetu w Osace, którą zapoczątkował w czasie wyjazdów stażowych. Na podstawie autoreferatu można się dowiedzieć, że habilitant realizuje nie tylko własne badania z Uniwersytetem w Osace, ale też wspiera współpracę pomiędzy PK a Uniwersytetem w Osace jako uniwersytecki koordynator. W roku 2020 nawiązał również współpracę z zespołem dr Berndta M. Schmidta z Heinrich-Heine-Universität w Düsseldorfie. **Podsumowując, stwierdzam, że habilitant spełnia ustawowe kryterium istotnej aktywności naukowej.**

Informacje o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych i popularyzatorskich kandydata.

Habilitant prowadzi zajęcia dydaktyczne odpowiadające zatrudnieniu na stanowisku naukowo-dydaktycznym, głównie laboratoriów i ćwiczeń z chemii organicznej na kierunku Technologia chemiczna i Biotechnologia (I stopień). Jest również koordynatorem i wykładowcą kursu Metody syntezy organicznej (II stopień technologii chemicznej). Był opiekunem (kierującym pracą) 8 prac inżynierskich oraz 3 prac magisterskich, a obecnie pełni rolę promotora pomocniczego dwóch doktorantów.

W ramach działalności organizacyjnej należy wymienić członkostwo w Radzie Dyscypliny Nauk Chemicznych oraz dziekańskich zespołach ds. Strategii Rozwoju WCh oraz Współpracy z Przemysłem, pracę redakcyjną dla Bazy Wiedzy PW oraz mediów społecznościowych Wydziału, jak również organizację międzynarodowej konferencji naukowej. Dr Kasprzyk ma również osiągnięcia w działalności popularyzatorskiej, odbywa wykłady w czasie wydarzeń popularyzatorskich i w szkołach średnich, opiekuje się studentami oraz popularyzuje badania w audycjach radiowych.

Ocena jednotematycznego cyklu publikacyjnego zgłoszonego przez habilitanta do postępowania habilitacyjnego

Jak wskazuje tytuł pracy habilitacyjnej dr Kasprzaka (*Projektowanie oraz synteza nowych pochodnych poliaromatycznych i ich zastosowanie w roli receptorów molekularnych*) głównym aspektem osiągnięcia habilitacyjnego jest projektowanie i synteza nowych pochodnych poliaromatycznych. Czytając publikacje składające się na cykl można odnieść początkowo wrażenie, że w dużej mierze są one poświęcone elektrochemicznej charakterystyce uzyskanych związków (z naciskiem na ich aplikacyjne zastosowanie w ramach sensorów elektrochemicznych). Analiza oświadczeń współautorów pozwala dość jasno jednak wyodrębnić część, za którą odpowiedzialny był habilitant. A było nią właśnie **zaprojektowanie** związków oraz **opracowanie** wydajnych metod ich **syntezy**, jak również ich spektroskopowa, a w niektórych przypadkach, strukturalna charakterystyka. Ponadto habilitant jest



odpowiedzialny za **opracowanie koncepcji ich zastosowań w analityce**. Należy podkreślić, że habilitant opracował zastosowania otrzymanych związków do wykrywania analitów jonowych oraz WWA z zastosowaniem metod spektroskopowych, ale też świadomie funkcjonalizował związki poliaromatyczne grupami ferrocenowymi z myślą o zastosowaniach elektroanalitycznych. Chociaż więc za przeprowadzenie badań elektrochemicznych oraz opracowanie sensorów wykorzystujących metody voltamperometryczne i potencjometryczne odpowiadał odpowiednio zespół prof. Anny Nowickiej i prof. Wojciecha Wróblewskiego, nie ma w mojej ocenie wątpliwości, że od początku w zamyśle habilitanta było właśnie takie a nie inne wykorzystanie tych związków.

Pan dr Kasprzak rozwinął metody funkcjonalizacji związków poliaromatycznych za pomocą ferrocenu, konsekwentnie eksplorując przestrzeń syntetyczną w kierunku coraz bardziej rozbudowanych i złożonych układów. Habilitant rozpoczął od prostych pochodnych pirenu zawierających jedną grupę ferrocenu połączoną z pirenem za pomocą aminowego lub amidowego łącznika. Rozwinięciem tej koncepcji syntetycznej było zastąpienie monopodstawionego pirenu przez funkcjonalizowany szkielet 1,3,5-trifenylobenzenu umożliwiający za pomocą grup iminowych lub amidowych przyłączenie aż trzech grup ferrocenowych oraz utworzenie bardzo ciekawego układu klatkowego składającego się z dwóch cząsteczek 1,3,5-trifenylobenzenu połączonych mostkami funkcjonalizowanego ferrocenu. Innym bardzo interesującym kierunkiem eksploracji było utworzenie dendrymeru drugiej generacji z 1,3,5-trifenylobenzenu funkcjonalizowanego ferrocenem, co prowadziło do uzyskania związku zawierającego 4 rdzenie poliaromatyczne i 9 ugrupowań ferrocenowych. Na koniec habilitant wykorzystał szkielet sumanenu modyfikując go w pozycjach benzytowych (co umożliwia uzyskanie ponownie trzech symetrycznych funkcjonalizacji, czy to zorientowanych na uzyskanie elektroaktywności czy zwiększenie rozpuszczalności sensora w matrycy PCV) lub w pozycji aromatycznej co pozwoliło na uzyskanie elektroaktywnych pochodnych sumanenu o analogicznej topologii do pochodnych pirenowych.

Należy podkreślić, że opracowane przez habilitanta metody syntetyczne charakteryzują się **elegancją, względną prostotą oraz bardzo wysoką wydajnością**. W wielu przypadkach udało mu się przeprowadzić syntezy typu one-pot z jednoczesnym wydzieleniem produktu przez wytrącanie, co wyeliminowało potrzebę przeprowadzania chromatograficznego oczyszczania produktu i niewątpliwie przyczyniało się do zwiększenia wydajności procesu. Dodatkowo, produkty reakcji uzyskiwał habilitant w dużych ilościach (nawet gramowych) co pozwoliło nie tylko na przeprowadzenie badań nad ich zastosowaniem analitycznym, ale również uzasadnia **realne szanse ich zastosowania komercyjnego**, do czego jednym z kroków jest zabezpieczanie praw własności intelektualnej metod syntezy samych związków lub reagentów używanych do ich funkcjonalizacji. Wielokrotnie w autoreferacie jak i w publikacjach cyklu habilitant podkreśla aplikacyjny kierunek swoich badań. Fakt ten jest szczególnie widoczny w konstrukcji publikacji, w których większą uwagę autorzy poświęcają uzyskaniu niskich limitów detekcji analitów czy wysokiej selektywności względem detekcji wybranych związków niż wytlumaczeniem charakteru oddziaływania analitów z cząsteczkami sensorów. Być może z tego powodu w autoreferacie można odnaleźć drobne błędy merytoryczne dotyczące rodzaju oddziaływań powstających między anionami a protonami z grupy NH (koordynacja ujemnych jonów przez proton, str. 22 i str. 24 przypis V). Należy przy tej okazji napomknąć, że w publikacjach ten typ oddziaływania jest prawidłowo nazywany wiązaniem wodorowym (a nie koordynacyjnym). Nie oznacza to jednak, że habilitant nie stosuje innych metod do badań zsyntezowanych przez siebie związków ani koniugatów analit-receptor. W tym celu dr Kasprzak wykorzystywane głównie techniki spektroskopowe (przede wszystkim metody H NMR, które pozwalają sformułować hipotezę dotyczącą lokalizacji interakcji między jonowymi analitami a molekularnymi receptorami, ale również i FT-IR, UV-vis i spektrometria fluorescencyjna, pozwalające wnioskować co do generalnego charakteru oddziaływań oraz wyznaczać stałe równowagi asocjacji analitów z receptorami). W cyklu można również odnaleźć strukturę



krystalograficzną klatkowej pochodnej zawierającej kompleksy palladu (rozwiązana przez prof. Guńkę) oraz modele teoretyczne (obliczenia DFT - Mikey Nishimoto).

Osobiście doceniam aplikacyjny charakter badań chemicznych i nie uważam, że badania podstawowe same z siebie mają większą wartość niż aplikacyjne. Dlatego **bardzo wysoko oceniam fakt zabezpieczenia praw własności intelektualnej** do metod pozwalających na syntezę związków wykorzystywanych jako sensory, biorąc pod uwagę bardzo szerokie *priori arte* w tej dziedzinie (choć zastanawia mnie fakt podzielenia metod syntezy na 4 odrębne patenty). Sam fakt przyznania praw wyłączności udowadnia oryginalność opracowanych metod syntetycznych przez habilitanta (nie tylko względem literatury naukowej, ale i patentowej). Uznanie dla metod opracowanych przez dr Kasprzaka można odnaleźć też w literaturze, np. w pracy przeglądowej Beilstein J. Org. Chem. 2020, 16, 2212–2259 poświęconej modyfikacjom sumanenu napisano:

„In a really brilliant manner, Kasprzak and Sakurai in 2019 have created a sumanene–ferrocene dual system for selective recognition of cesium cations by means of site-selective cation– π interaction”

Chociaż powyższy cytat dotyczy pracy jeszcze z 2019 roku, która poprzedza cykl habilitacyjny, daje jasny obraz pozytywnego odbioru opracowanej metodologii przez środowisko. Potwierdzenie dobrego odbioru jego osiągnięć można znaleźć też w cytowaniach prac – jeśli nie bardzo licznych to jednak zauważalnych, szczególnie biorąc krótki okres od opublikowania prac wchodzących w skład cyklu.

Poza samym aspektem syntetycznym, **bardzo ważnym elementem przedstawionej do oceny habilitacji** było wykorzystanie opracowanych związków do wykrywania jonów (głównie anionów i kationów metali) oraz policyklicznych związków aromatycznych. Jak już wspomniałem o tym wcześniej, na podstawie przedstawionej dokumentacji trudno jest recenzentowi jednoznacznie ocenić, gdzie w istocie przebiegała granica pomiędzy koncepcjami pochodzącymi od habilitanta a tymi od jego współpracowników. Myślę, że w tym przypadku należałoby przyjąć, że pewne koncepcje, szczególnie w przypadku badań eksperymentalnych, na styku chemii organicznej, analitycznej i elektrochemii, powstają w wyniku interakcji naukowców reprezentujących komplementarne dziedziny. Inaczej bowiem trudno by było wyjaśnić decyzję habilitanta, by sfunkcjonalizować układami ferrocenowymi badane związki. Tak więc chociaż, wg oświadczeń, za opracowanie koncepcji sensorów elektrochemicznych odpowiada prof. Nowicka oraz prof. Wróblewski, **zakładam twórczy wkład koncepcji habilitanta** również w tym zakresie osiągnięcia, jeśli nie na poziomie detali technicznych to przynajmniej **ogólnej koncepcji zastosowania opracowywanych związków**.

Bardzo wysoko więc oceniam **merytoryczny poziom badań** poświęconych opracowaniu sensorów oraz nowych kierunków badawczych eksplorowanych przez habilitanta, powstałych na skutek **interakcji badań syntetycznych z badaniami analitycznymi**. Przykład takiego inteligentnego wykorzystania wyników można znaleźć na przy zastosowaniu 9,10-difenyloantracenu jako związku zapobiegającego powstawaniu klatek (związek 13 przy okazji syntezy 34), co z kolei później naprowadziło habilitanta na pomysł wykorzystania trifenylobenzenowych pochodnych ferrocenu do detekcji związków niekowalencyjnie oddziaływujących z sensorami – a więc detekcji wielopierścieniowych związków aromatycznych podobnych do 9,10-difenyloantracenu (prace H4 i H5). Innym przykładem jest wykorzystanie wcześniej opracowanej metodologii syntetycznej do zwiększenia stabilności sunamenu w matrycy PCV w celu opracowania bardzo czułych potencjometrycznych sensorów jonów cezu. Z kolei najprawdopodobniej przypadkowo odkryty, a na pewno nie zaprojektowany, efekt intensyfikacji fluorescencji przy agregacji został kreatywnie wykorzystany dla ferrocenowej pochodnej sunamenu (a



więc pochodnej przygotowanej do pracy w charakterze sensora elektrochemicznego a nie fluorescencyjnego) do opracowania fluorescencyjnego sensora jonów cezu o poziomie detekcji 0.15 μM . Te wszystkie przykłady pokazują, że habilitant prowadzi badania nieszablonowo, **kreatywnie wykorzystuje nieoczekiwane odkrycia** a nawet zaistniałe przeszkody i sposoby ich pokonywania, do wyznaczania nowych kierunków badawczych i eksploracji nowych zastosowań syntetyzowanych przez niego związków. Porównując możliwości podobnych molekularnych sensorów przedstawionych w literaturze, nie mam żadnych wątpliwości co do oryginalności i znaczenia dorobku habilitanta dla rozwoju chemii sensorów molekularnych oraz chemii syntetycznej takich układów.

Na koniec chciałbym wspomnieć, że habilitant zdołał zastosować opracowane przez siebie układy o strukturze klatki do skompleksowania jonów palladu. Pod wpływem strukturalnego podobieństwa do komercyjnego katalizatora habilitant zaproponował zastosowanie takiego układu do katalitycznej syntezy 1,1'-bifenylu z chlorobenzenu i kwasu fenyloborowego. Jak się okazało, uzyskany układ umożliwiał otrzymanie 10 mmol produktu w ciągu 20 min przy dość wysokiej ilości katalizatora (0.4 mM, 0.5 %mol). Co ciekawe do opisu kinetyki katalitycznej reakcji homogenicznej oraz inhibicji dr Kasprzyk wykorzystał klasyczny enzymologiczny model Michaelisa-Menten (niestety parametry dopasowania nie zostały zamieszczone w SI pracy H3, poza stałą inhibicji katalizatora przez związek G-6). Ten ciekawy (szczególnie dla mnie jako katalityka) wątek o niewątpliwie aplikacyjnym charakterze nie był jednak dalej rozwijany w ramach przedstawionego cyklu habilitacyjnego. Mam jednak nadzieję, że znalazł on kontynuację w pozostałych badaniach dr Kasprzyka.

Podsumowanie

Reasumując, uważam, że całokształt przedstawionego mi do oceny cyklu habilitacyjnego **ma istotny wpływ na rozwój dyscypliny nauk chemicznych w dziedzinie sensorów molekularnych**, dostarczając nowych metod syntezy bardzo ciekawych receptorów oraz interesujących metod ich zastosowania. Doceniam również całokształt dorobku naukowego habilitanta, szeroką współpracę krajową i zagraniczną oraz działalność dydaktyczną, organizacyjną i popularyzatorską, jakkolwiek nie stanowi on elementu oceny niniejszego cyklu habilitacyjnego.

W związku z moją **pozytywną oceną osiągnięcia** przedstawionego w cyklu habilitacyjnym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauk Chemicznych Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie dr inż. Artura Kasprzyka do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego.

Prof. dr hab. Maciej Szaleniec