



Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

- Załącznik 3 –

Autoreferat

**w ramach przeprowadzania postępowania
w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego**

Dr inż. Artur Kasprzak

Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

WARSZAWA, 2023

Spis treści

1. Dane naukowe wnioskodawcy.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.....	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.....	4
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.) Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.....	5
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	5
4.2. Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	5
4.3. Opis badań, będących podstawą osiągnięcia naukowego.....	10
4.3.1. Wprowadzenie.....	10
4.3.1.1. Synteza związków zaliczonych do osiągnięcia habilitacyjnego	12
4.3.1.2. Zastosowanie ferrocenowych pochodnych pirenu (publikacja H1 i patenty P1-P4) i ferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu (publikacje H2 i H3) w roli receptorów fluorescencyjnych lub składników warstw receptorowych woltamperometrycznych sensorów jonów	21
4.3.1.3. Zastosowanie multiferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu w roli składników warstw receptorowych woltamperometrycznych sensorów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – publikacje H3-H5	28
4.3.1.4. Zastosowanie ferrocenowych pochodnych sumanenu w roli receptorów fluorescencyjnych i składników warstw receptorowych woltamperometrycznych sensorów kationów cezu – publikacje H6-H8	34
4.3.1.5. Zastosowanie pochodnej sumanenu w roli składnika warstwy receptorowej potencjometrycznego sensora kationów cezu – publikacja H9	40
4.3.1.6. Zaobserwowanie zjawiska wzmocnienia emisji indukowanego agregacją (AIEE) dla nowej pochodnej sumanenu i zastosowanie tego zjawiska do opracowania fluorescencyjnego receptora kationów cezu – publikacja H10	42
4.3.2. Podsumowanie	45
4.3.3. Przyszłe cele badawcze	47
4.3.4. Bibliografia do opisu wyników badań.....	48
4.3.5. Spis skrótów do opisu wyników badań	50
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.....	51
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....	53
6.1. Osiągnięcia dydaktyczne	53
6.2. Osiągnięcia organizacyjne.....	55
6.3. Popularyzacja nauki.....	56
7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.....	57

1. Dane naukowe wnioskodawcy

- Imię i nazwisko: **Artur Kasprzak**
- Afiliacja: **Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska**
- Identyfikator ORCID: **0000-0002-4895-1038**
- ResearcherID: **DWL-3425-2022**

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

25.02.2020

(data obrony:
10.02.2020)

Doktor nauk chemicznych w dyscyplinie nauki chemiczne
Rada Naukowa Dyscypliny Nauki Chemiczne (RNDNCh) PW
Tytuł rozprawy: „Materiały funkcjonalne oparte na magnetycznych nanokapsułkach węglowych – synteza i zastosowanie w nanomedycynie, elektrochemii i katalizie heterogenicznej”

Promotor:

dr hab. inż. Mariola Koszytkowska-Stawińska, prof. uczelni

Promotor pomocniczy:

dr inż. Magdalena Popławska

Recenzent 1:

prof. dr hab. czł. rzec. PAN Cyryl Lechosław Latos-Grażyński

Recenzent 2:

prof. dr hab. inż. Robert Nowakowski

- rozprawa doktorska wyróżniona przez RNDNCh PW

- rozprawa doktorska nagrodzona przez Prezesa Rady Ministrów

- rozprawa doktorska nagrodzona przez Polskie Towarzystwo Chemiczne

1.10.2016 – 25.02.2020

Studia doktoranckie

Wydział Chemiczny PW

24.06.2016

Magister inżynier

Wydział Chemiczny PW

Tytuł pracy: „Nowe sulfhydrylowe pochodne hybrydowych materiałów węglowych zbudowanych z magnetycznych nanokapsulek węglowych i polietylenoiminy oraz ich zastosowanie w reakcjach biokoniugacji”

Kierujący Pracą:

dr inż. Magdalena Popławska

studia ukończone z wynikiem celującym

- praca magisterska wyróżniona przez Polskie Towarzystwo Chemiczne

23.02.2015 – 24.06.2016 **Studia II stopnia**
Kierunek: technologia chemiczna, specjalność: chemia
medyczna
Wydział Chemiczny PW

2.02.2015 **Inżynier**
Wydział Chemiczny PW
Tytuł pracy: „Funkcjonalizacja magnetycznych nanokapsulek
węglowych za pomocą polietylenoiminy (PEI) oraz chemiczna
modyfikacja polimeru”
Kierujący Pracą:
dr inż. Magdalena Popławska
studia ukończone z wynikiem bardzo dobrym
-praca inżynierska zajęła II miejsce w ogólnopolskim
konkursie „Złoty Medal Chemii”

1.10.2011 – 2.02.2015 **Studia I stopnia**
Kierunek: technologia chemiczna
Wydział Chemiczny PW

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

07.2020 **adiunkt badawczo-dydaktyczny**
Wydział Chemiczny PW
Katedra Chemii Organicznej

06.2018 – 06.2020 **asystent naukowo-dydaktyczny (1/2 etatu)**
Wydział Chemiczny PW
Katedra Chemii Organicznej

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.)
Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).
Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych pt.:

**„Projektowanie oraz synteza nowych pochodnych poliaromatycznych
i ich zastosowanie w roli receptorów molekularnych”**

4.2. Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Na wskazany cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych wchodzących w skład osiągnięcia składa się **10 prac opublikowanych w latach 2020-2023 po uzyskaniu stopnia doktora w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR) o łącznym współczynniku oddziaływania Impact Factor (IF) równym 47,087 i sumarycznej liczbie punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki (MEiN) wynoszącym 1380**. Mój wkład w powstanie każdej z tych prac był wiodący. **We wszystkich pracach jestem autorem korespondencyjnym, a w 8 pracach jestem dodatkowo pierwszym autorem**. Całkowita liczba cytowań (bez autocytowań) tych prac wg bazy Web of Science (stan na dzień 19.04.2023 r.) wynosi 52 (36).

Opis mojego wkładu w każdą z prac stanowi treść **załącznika 5**. W **załączniku 6** są przedstawione oświadczenia współautorów prac.

Prace **H1-H10** są wymienione poniżej (**Tabela 1**) wraz z ich danymi bibliograficznymi, opisem merytorycznym mojego wkładu i szacowanym procentowym moim udziałem w pracy.

W osiągnięciu są również uwzględnione 4 patenty **P1-P4** przyznane w roku 2021. Te patenty są wymienione poniżej (**Tabela 2**).

Tabela 1. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych do osiągnięcia pt. „Projektowanie oraz synteza nowych pochodnych poliaromatycznych i ich zastosowanie w roli receptorów molekularnych”. Gwiazdka (*) wskazuje autora korespondencyjnego; wartości współczynników oddziaływania IF publikacji podano na podstawie bazy JCR z roku opublikowania; pracom opublikowanym w roku 2022 i 2023 przypisano współczynnik IF z roku 2021

Ozn.	Dane bibliograficzne	IF	Punkty MEiN
H1	<p>A. Kasprzak*, K. Fateyeva, A. Kowalczyk, A. M. Nowicka. <i>Ferrocene-pyrene conjugates for detection of various monovalent anions in solution. Anal. Chim. Acta</i>, 2020, 1108, 10-20. DOI: 10.1016/j.aca.2020.02.045.</p> <p><i>opis mojego wkładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, koordynacja prac badawczych, zaprojektowanie budowy receptorów, przeprowadzenie części syntez, badanie oddziaływania związków z anionami metodą NMR, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy</i> szacowany udział procentowy w pracy: 40%</p>	6,558	100
H2	<p>A. Kasprzak*, N. Kasprzak, A. Kowalczyk, A. M. Nowicka. <i>Ferrocenylated 1,3,5 triphenylbenzenes for the electrochemical detection of various cations or anions. Dalton Trans.</i>, 2021, 50, 8426-8433. DOI: 10.1039/D1DT01287H</p> <p><i>opis mojego wkładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, koordynacja prac badawczych, zaprojektowanie budowy receptorów, synteza wszystkich związków, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy</i> szacowany udział procentowy w pracy: 50%</p>	4,569	140
H3	<p>A. Kasprzak*, P. A. Guńka. <i>A ferrocene-templated Pd-bearing molecular reactor. Dalton Trans.</i>, 2020, 49, 6974-6979. DOI: 10.1039/D0DT01366H.</p> <p><i>opis mojego wkładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, koordynacja prac badawczych, zaprojektowanie budowy związków, synteza wszystkich związków, badanie oddziaływania pochodnej ferrocenu z pochodnymi aromatycznymi metodami</i></p>	4,390	140

spektrometrycznymi, badania zastosowania związku, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy
szacowany udział procentowy w pracy: 90%

- H4** A. I. Kosińska, M. K. Nisiewicz, A. M. Nowicka, **A. Kasprzak***. 3,210 100
Electrochemical recognition of aromatic species with ferrocenylated 1,3,5-triazine- or 1,3,5-triphenylbenzene-containing highly organized molecules. ChemPlusChem, 2021, 86, 820-826.
DOI: 10.1002/cplu.202100137.
-

opis mojego wkładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, koordynacja prac badawczych, zaprojektowanie budowy receptorów, przeprowadzenie części syntez, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy
szacowany udział procentowy w pracy: 40%

- H5** **A. Kasprzak***, M. K. Nisiewicz, A. M. Nowicka. A 4,569 140
chromatography-free total synthesis of a ferrocene-containing dendrimer exhibiting the property of recognizing 9,10-diphenylanthracene. Dalton Trans., 2021, 50, 2483-2492.
DOI: 10.1039/D0DT04261G.
-

opis mojego wkładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, koordynacja prac badawczych, zaprojektowanie budowy receptorów, synteza wszystkich związków, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy
szacowany udział procentowy w pracy: 70%

- H6** **A. Kasprzak***, A. Kowalczyk, A. Jagielska, B. Wagner, A. M. Nowicka, H. Sakurai. 4,390 140
Tris(ferrocenylmethidene)sumanene: synthesis, photophysical properties and applications for efficient caesium cation recognition in water. Dalton Trans., 2020, 49, 9965-9971.
DOI: 10.1039/D0DT01506G.
-

Praca wyróżniona na okładce czasopisma (front cover) i na blogu ChemistryViews

opis mojego wkładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, koordynacja prac badawczych, zaprojektowanie budowy

receptorów, synteza wszystkich związków, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy międzynarodowej
szacowany udział procentowy w pracy: 50%

- H7** J. S. Cyniak, Ł. Kocobolska, N. Bojdecka, A. Gajda-Walczak, A. Kowalczyk, B. Wagner, A. M. Nowicka, H. Sakurai, **A. Kasprzak***. *Synthesis of π -extended and bowl-shaped sumanene-ferrocene conjugates and their application in highly selective and sensitive cesium cations electrochemical sensors.* **Dalton Trans.**, **2023**, 52, 3137-3147. DOI: 10.1039/D3DT00084B. 4,569 140
-

opis mojego wkładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, koordynacja prac badawczych, zaprojektowanie budowy receptorów, przeprowadzenie części syntez, przeprowadzenie i opisanie wyników kompleksowej charakterystyki spektroskopowej otrzymanych związków, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy międzynarodowej
szacowany udział procentowy w pracy: 40%

- H8** **A. Kasprzak***, A. Gajda-Walczak, A. Kowalczyk, B. Wagner, A. M. Nowicka, M. Nishimoto, M. Koszytkowska-Stawińska, H. Sakurai. *Application monoferrocenylsumanenes derived from Sonogashira cross-coupling or click chemistry reactions in highly sensitive and selective cesium cations electrochemical sensors.* **J. Org. Chem.**, **2023**, 88, 4199-4208. DOI: 10.1021/acs.joc.2c02767. 4,198 140
-

opis mojego wykładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, zaprojektowanie budowy receptorów, synteza wszystkich związków, przeprowadzenie badań oddziaływania otrzymanych związków z kationami cezu metodą spektrofotometryczną, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy międzynarodowej
szacowany udział procentowy w pracy: 50%

- H9** **A. Kasprzak***, A. Tobolska, H. Sakurai, W. Wróblewski. *Tuning the sumanene receptor structure towards the development of potentiometric sensors.* **Dalton Trans.**, **2022**, 51, 468-472. DOI: 10.1039/D1DT03467G. 4,569 140
-

opis mojego wykładu w pracę: udział w tworzeniu pomysłu badań, współtwórca metodologii badań, zaprojektowanie budowy receptorów, synteza wszystkich związków, przeprowadzenie badań oddziaływania otrzymanego związku z kationami cezu metodą spektrofluorymetryczną, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy międzynarodowej

szacowany udział procentowy w pracy: 50%

H10 A. Kasprzak*, H. Sakurai. *Disaggregation of a sumanene containing fluorescent probe towards highly sensitive and specific detection of caesium cations. Chem. Commun., 2021, 57, 343-346.* DOI: 10.1039/D0CC07226E.

Publikacja wyróżniona na blogu Chemical Communications Blog Milestones (RSC).

opis mojego wkładu w pracę: inicjator badań, twórca metodologii badań, zaprojektowanie budowy receptorów, synteza wszystkich związków, przeprowadzenie badań wykazywania przez związek efektu AIEE, zastosowanie związku w roli fluorescencyjnego receptora kationów cezu, zaproponowanie mechanizmu działania receptora, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu, kontakt z redakcją i dyskusja z recenzentami, pozyskanie środków na badania, inicjator nawiązania współpracy międzynarodowej

szacowany udział procentowy w pracy: 90%

Tabela 2. Spis udzielonych patentów, zaliczonych do osiągnięcia pt. „Projektowanie oraz synteza nowych pochodnych poliaromatycznych i ich zastosowanie w roli receptorów molekularnych”. Mój szacowany wkład procentowy w powstanie patentu jest podany zgodnie z dokumentami złożonymi do Urzędu Patentowego RP

Ozn.	Autorzy	Tytuł patentu	Numer patentu	Data przyznania patentu	Mój wkład
P1	A. Kasprzak, K. Fateyeva	Sposób otrzymywania pirenowej pochodnej ferrocenokarboksyamidu i sposób otrzymywania pirenowej pochodnej 1,1' ferrocenodikarboksyamidu	238252	2.08.2021 r.	60%

P2	A. Kasprzak, K. Fateyeva	Sposób otrzymywania pirenowych pochodnych karboaldehydu ferrocenu	238686	20.09.2021 r.	55%
P3	A. Kasprzak, K. Fateyeva	Sposób otrzymywania <i>N</i> -(4-aminofenylo)ferrocenokarboksyamidu	238249	2.08.2021 r.	90%
P4	A. Kasprzak, K. Fateyeva	Sposób otrzymywania <i>N</i> -(1-pirenylo)ferrocenokarboksyamidu i sposób otrzymywania <i>N,N'</i> -bis(1-pirenylo)-1,1'-ferrocenodikarboksyamidu	236860	20.02.2021 r.	90%

4.3. Opis badań, będących podstawą osiągnięcia naukowego

4.3.1. Wprowadzenie

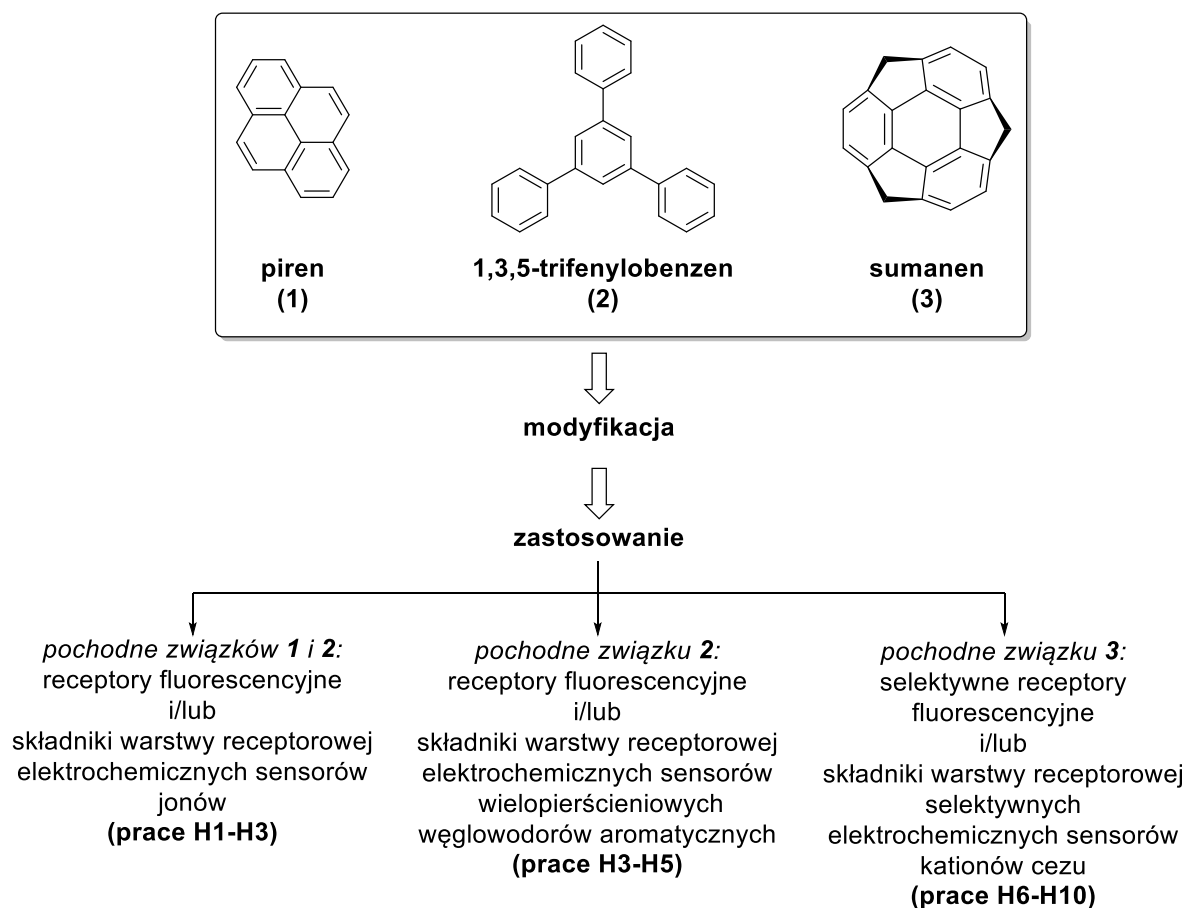
Prowadzę interdyscyplinarne badania naukowe z pogranicza chemii organicznej, chemii supramolekularnej, chemii materiałowej oraz chemii analitycznej. Moja działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia doktora koncentrowała się przede wszystkim na modyfikacji nanomateriałów węglowych, w szczególności magnetycznych nanokapsulek węglowych. Swoją wiedzę i umiejętności z zakresu chemii organicznej wykorzystywałem w syntezie nowych nanomateriałów funkcjonalnych. Zainteresowawszy się chemią związków poliaromatycznych, chemią metallocenów oraz chemią supramolekularną pod koniec realizacji pracy doktorskiej, zdecydowałem się związać swoją dalszą działalność naukową przede wszystkim z tymi obszarami nauki. Po uzyskaniu stopnia doktora moje prace badawcze dotyczą głównie syntezy nowych receptorów molekularnych.

W ramach cyklu publikacji (publikacje **H1-H10** i patenty **P1-P4**) przedstawionych jako osiągnięcie habilitacyjne zaprojektowałem i otrzymałem nowe pochodne związków poliaromatycznych, tj. pirenu (**1**), 1,3,5-trifenylobenzenu (**2**) lub sumanenu (**3**), które zastosowałem w roli receptorów¹ fluorescencyjnych oraz składników warstw receptorowych¹ elektrochemicznych sensorów¹ jonów lub wielopierścieniowych węglowodorów

¹ W niniejszym opisie stosuję pojęcia „receptor”, „sensor” i „składnik warstwy receptorowej sensora” w następującym znaczeniu. Związki oddziałujące z analitem określam mianem „receptorów”. Urządzenia analityczne służące do przekształcenia odpowiedzi chemicznej receptora na sygnał pomiarowy określam mianem „sensorów”. „Składnik warstwy receptorowej sensora” to związek chemiczny (receptor) obecny w warstwie receptorowej sensora, odpowiadający za oddziaływanie sensora z analitem.

aromatycznych (graficzne przedstawienie koncepcji prac jest pokazane na **Rys. 1**). Założyłem, że wyżej wymienione związki poliaromatyczne w cząsteczce receptora mogą pełnić różną rolę:

- rdzeń cząsteczki receptora, umożliwiając dalszą rozbudowę strukturalną i nadawanie receptorowi odpowiednich właściwości z punktu widzenia przyszłego zastosowania,
- centrum rozpoznające cząsteczki, umożliwiając oddziaływanie z analitem na drodze specyficznych oddziaływań niekwalencyjnych,
- w związku z obecnością zdelokalizowanych elektronów π , mogą nadawać receptorowi ciekawe właściwości optyczne, umożliwiając opracowanie efektywnych receptorów fluorescencyjnych.



Rys. 1. Wzory związków poliaromatycznych, których pochodne wykorzystywałem w badaniach zaliczonych do osiągnięcia habilitacyjnego wraz z graficznym przedstawieniem koncepcji prac

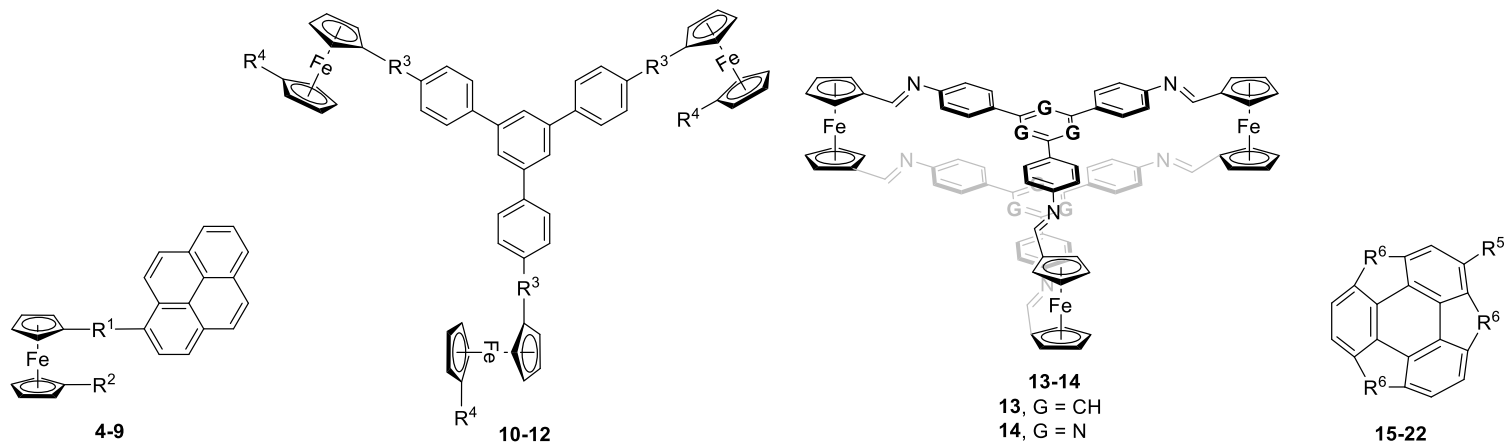
4.3.1.1. Synteza związków zaliczonych do osiągnięcia habilitacyjnego

Wzory otrzymanych przeze mnie dziewiętnastu nowych związków zaliczonych do osiągnięcia habilitacyjnego są przedstawione na **Rys. 2**. Na tę grupę związków składa się:

- sześć ferrocenowych pochodnych pirenu (związki **4-9**, publikacja **H1**),
- pięć ferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu (związki **10-14**), w tym dwie pochodne triferrocenowe (**10-11**, publikacja **H2**), jedna pochodna o budowie dendrymerycznej (związek **12**, publikacja **H5**) i dwie pochodne o budowie klatkowej (związki **13-14**, publikacje **H3-H4**),
- osiem pochodnych sumanenu (związki **15-22**), w tym trzy pochodne triferrocenowe (związki **15-18**, publikacje **H6-H7**), dwie pochodne monoferrocenowe (związki **19-20**, publikacja **H8**), jedna pochodna zawierająca grupę oktyloksylową (związek **21**, publikacja **H9**) i jedna pochodna zawierająca trzy ugrupowania 1,3,5-trifenylobenzenu (związek **22**, publikacja **H10**),

Opracowane przeze mnie metody modyfikacji były ukierunkowane na następujące zastosowania związków.

- Nadanie pochodnym poliaromatycznym **1-3** elektroaktywności, poprzez modyfikację ferrocenem (związki **4-20**). Ten zabieg miał na celu umożliwienie zastosowania tych pochodnych w sensorach woltamperometrycznych (podrozdziały 4.3.1.2-4.3.1.4).
- Polepszenie rozpuszczalności, poprzez wprowadzenie podstawników oktyloksylowych (związek **21**). Ten zabieg miał na celu umożliwienie zastosowania sumanenu **3** w sensorach potencjometrycznych (podrozdział 4.3.1.5).
- Nadanie nowych właściwości fotofizycznych i ulepszonych właściwości receptorowych cząsteczce sumanenu **3** (związek **22**, podrozdział 4.3.1.6).



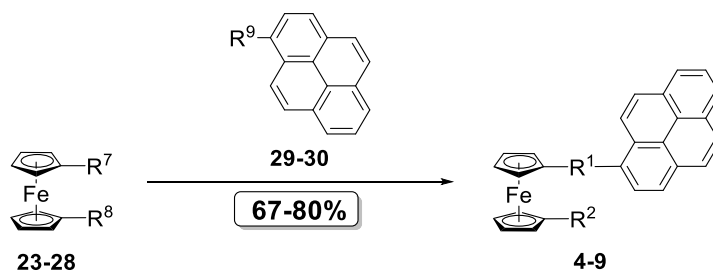
związek	podstawnik
4	$R^1 = \text{---NH---}$ $R^2 = \text{---H}$
5	$R^1 = \text{---CONH---}$ $R^2 = \text{---H}$
6	$R^1 = R^2 = \text{---NH---}$
7	$R^1 = R^2 = \text{---CONH---}$
8	$R^1 = \text{---NH---}$ $R^2 = \text{---H}$
9	$R^1 = \text{---NH---}$ $R^2 = \text{---H}$

związek	podstawnik
10	$R^3 = \text{---NHCO---}$ $R^4 = \text{---H}$
11	$R^3 = \text{---N=CH---}$ $R^4 = \text{---H}$
12	$R^3 = \text{---N=CH-}$ $R^4 = \text{---}$

związek	podstawnik
15	$R^5 = \text{---H}$ $R^6 = \text{C=CH-ferrocen}$
16	$R^5 = \text{---H}$ $R^6 = \text{C=(H)C-ferrocen}$
17	$R^5 = \text{---H}$ $R^6 = \text{C=(H)C-ferrocen}$
18	$R^5 = \text{---H}$ $R^6 = \text{C=(H)C-ferrocen}$
19	$R^5 = \text{---ferrocen}$ $R^6 = \text{---H}$
20	$R^5 = \text{---ferrocen}$ $R^6 = \text{---H}$
21	$R^5 = \text{---H}$ $R^6 = \text{C=(H)C-OC}_8\text{H}_{17}$
22	$R^5 = \text{---H}$ $R^6 = \text{C=(H)C-C}_6\text{H}_5$

Rys. 2. Wzory ogólne otrzymanych przeze mnie nowych związków zaliczonych do osiągnięcia habilitacyjnego

Zaprojektowane przeze mnie ścieżki syntezy ferrocenowych pochodnych pirenu **4-9** (publikacja **H1**) są przedstawione na **Rys. 3**. Te pochodne różniły się pomiędzy sobą typem połączenia pirenu i ferrocenu (wiązanie amidowe – związki **4-7**, wiązanie CH₂NH – związki **8-9**), obecnością łącznika *p*-fenylenowego (obecność łącznika – związki **4, 6 i 8**, brak łącznika – związki **5, 7 i 9**) i liczbą jednostek pirenu na jedną jednostkę ferrocenu (jedna jednostka pirenu – związki **4, 5, 8 i 9**, dwie jednostki pirenu – związki **6 i 7**).



produkt	pochodna ferrocenu	pochodna pirenu	metoda syntezy	wydajność
4	23 , R ⁷ = CONH-C ₆ H ₄ -4-NH ₂ , R ⁸ = H	29 , R ⁹ = CHO	aminowanie redukcyjne	70%
5	24 , R ⁷ = COOH, R ⁸ = H	30 , R ⁹ = NH ₂	amidowanie	75%
6	25 , R ⁷ = R ⁸ = CONH-C ₆ H ₄ -4-NH ₂	29 , R ⁹ = CHO	aminowanie redukcyjne	67%
7	26 , R ⁷ = R ⁸ = COOH	30 , R ⁹ = NH ₂	amidowanie	70%
8	27 , R ⁷ = CH ₂ NH-C ₆ H ₄ -4-NH ₂ , R ⁸ = H	29 , R ⁹ = CHO	aminowanie redukcyjne	70%
9	28 , R ⁷ = CHO, R ⁸ = H	30 , R ⁹ = NH ₂	aminowanie redukcyjne	80%

Rys. 3. Synteza ferrocenowych pochodnych pirenu **4-9** (publikacja **H1**)

Związki **4, 6, 8** otrzymałem metodą aminowania redukcyjnego, stosując w roli substratów odpowiednie pochodne ferrocenu zawierające pierwszorzędową grupę aminową (związki **23, 25, 27**) oraz 1-karboaldehyd pirenu (**29**). Związek **9** otrzymałem metodą aminowania redukcyjnego stosując w roli substratu formyloferrocen (**28**) i 1-aminopiren (**30**). Związki **5 i 7** otrzymałem w reakcji tworzenia wiązań amidowych, stosując w roli substratów kwas ferrocenokarboksylowy (**24**) lub kwas 1,1'-ferrocenodikarboksylowy (**26**) i 1-aminopiren (**30**). Zaletą opracowanych przeze mnie metod syntezy była nie tylko wysoka wydajność (67-80%), prostota wykonania, łagodne warunki reakcji oraz użycie substratów dostępnych w handlu. Synteza wszystkich związków metodą aminowania redukcyjnego nie wymagała oczyszczania produktów metodą chromatografii kolumnowej, tj. synteza nie wymagała oczyszczania związków metodą chromatografii kolumnowej. Warto również zaznaczyć, że w

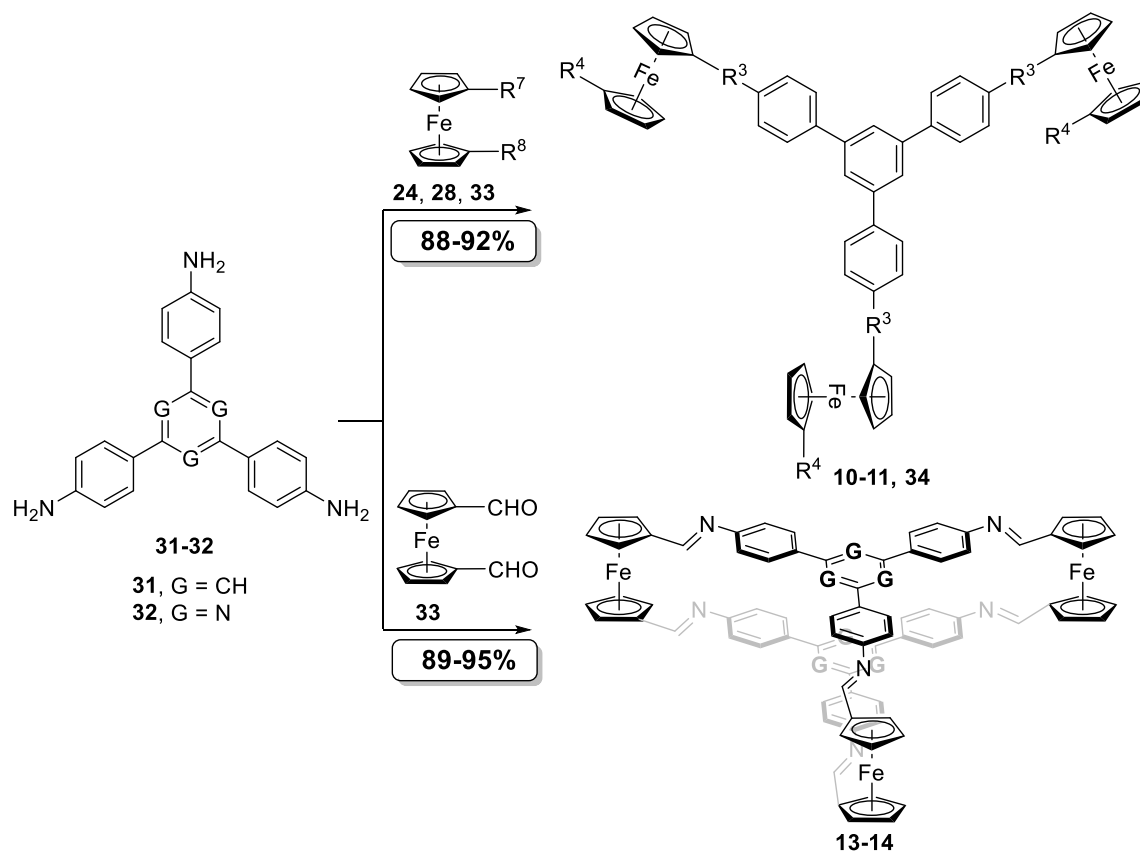
syntezie ferrocenowych pochodnych pirenu **5**, **7**, **23** i **25** według opracowanej przeze mnie metody nie była konieczna wcześniejsza modyfikacja karboksylowych pochodnych ferrocenu do odpowiadających im chlorków kwasowych. Synteza ferrocenowych pochodnych pirenu opisanych w literaturze wymagała wcześniejszej czaso-, praco- i kosztochłonnej chemicznej modyfikacji ferrocenu lub pirenu, na przykład syntezy sulfonamidowych pochodnych pirenu¹⁻³ lub azydkowych⁴ i chlorokarbonylowych^{1,3} pochodnych ferrocenu. W wielu syntezach było konieczne stosowanie drastycznych warunków reakcji lub niebezpiecznych chemikaliów, takich jak na przykład *tert*-butylolit^{4,5} (konieczny do syntezy 1-azydoferrocenu lub 1,1'-bisazydoferrocenu) lub chlorek oksalilu^{1,3} (konieczny do syntezy chlorokarbonylowych pochodnych ferrocenu). Tym samym zastosowanie opracowanych przeze mnie metod umożliwia uniknięcie stosowania takich agresywnych chemikaliów jak chlorek tionylu lub chlorek oksalilu^{1,3,6}. Uważam za szczególnie ważny fakt, że opracowane przeze mnie metody syntezy zostały objęte ochroną patentową (patenty **P1-P4**).

Zaprojektowane przeze mnie ścieżki syntezy ferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu **10-11** (publikacja **H2**), **12** (publikacja **H5**), **13** (publikacja **H3**) i **14** (publikacja **H4**) są przedstawione na **Rys. 4**. Pochodne **10-14** różniły się między sobą:

- typem łącznika pomiędzy ugrupowaniami ferrocenu i związku poliaromatycznego (łącznik amidowy – związek **10**; łącznik iminowy – związki **11-14**),
- liczbą jednostek ferrocenu na jedną jednostkę 1,3,5-trifenylobenzenu,
- geometrią cząsteczki (związki będące produktami podstawienia jednego pierścienia cyklopentadienylowego ferrocenu – związek **10-11**, pochodne o budowie klatkowej – związki **13-14**, pochodna o budowie dendrymerycznej – związek **12**),
- typem policyklicznego związku aromatycznego stanowiącego rdzeń cząsteczki (1,3,5-trifenylobenzen – związki **10-13**, 2,4,6-trifenylo-1,2,3-triazyna – związek **14**).

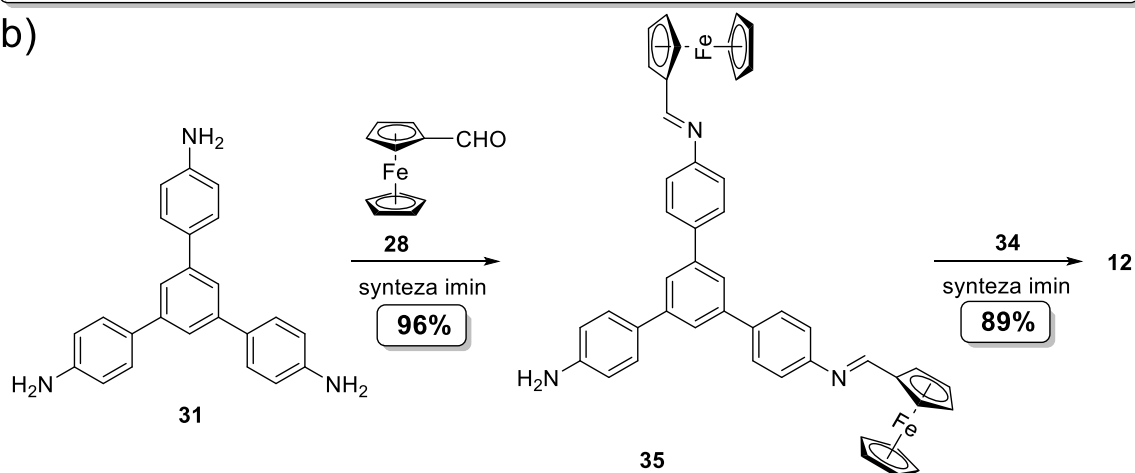
Związek **10** otrzymałem (88%) metodą tworzenia wiązań amidowych, stosując w roli substratów kwas ferrocenokarboksylowy (**24**) oraz 1,3,5-(4-aminofenylo)benzen (**31**) (**Rys. 4a**). Związki **11** oraz **13-14** otrzymałem (89-92%) metodą tworzenia wiązań iminowych stosując w roli substratu formyloferrocen (**28**, synteza związku **11**) lub 1,1'-difomyloferrocen (**33**, synteza związków **13-14**) (**Rys. 4a**). Zaletą opracowanych przeze mnie metod syntezy jest nie tylko wysoka wydajność (88%-95%). Synteza pochodnych zawierających ugrupowania iminowe (związki **11-14**) charakteryzowała się dodatkowo brakiem konieczności oczyszczania związków metodą chromatografii kolumnowej.

a)



produkt	pochodna ferrocenu	amina	metoda syntezy	wydajność
10	24 , $R^7 = \text{COOH}$, $R^8 = \text{H}$	31	amidowanie	88%
11	28 , $R^7 = \text{CHO}$, $R^8 = \text{H}$	31	synteza imin	92%
13	33	31	synteza imin	95%
14	33	32	synteza imin	89%
34	33 , $R^7 = R^8 = \text{CHO}$	31	synteza imin	92%

b)



Rys. 4. Synteza ferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu **10-11** (publikacja **H2**), **12** (publikacja **H5**) i **13-14** (publikacje **H3-H4**)

Uważam, że szczególnie nowatorska jest synteza związków o budowie klatkowej (**Rys. 4a**), tj. związków **13** (publikacja **H3**) i **14** (publikacja **H4**). Synteza tych związków wpisuje się w obecne trendy chemii organicznej i supramolekularnej. W ostatnich latach synteza i zastosowania molekularnych klatek jest intensywnie rozwijaną koncepcją badawczą.⁷⁻¹⁰ oraz stanowi jeden z obszarów badawczych wielu grup, w tym prof. Sir J. Frasera Stodarta¹¹⁻¹³, laureata Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w roku 2016. Planując syntezę związków **13** i **14** stwierdziłem, że główną przeszkodą może być uboczne tworzenie się produktów oligomerycznych. Z tego powodu wydajność syntezy wielu związków o budowie klatkowej jest z reguły niska. Moje badania pokazały, że związek **13** i **14** można otrzymać w sposób bardzo łatwy, wydajny (89-92%) i dodatkowo bez konieczności oczyszczania produktu metodą chromatografii kolumnowej. Opracowana przeze mnie metoda syntezy charakteryzuje się szeregiem zalet, spośród których można wymienić wysoką wydajność reakcji, prostotę syntezy, dostępność substratów w handlu, brak konieczności oczyszczania produktu metodą chromatografii kolumnowej oraz możliwość łatwego zwiększania skali procesu. Mogę stwierdzić, że synteza związków **13** i **14** wpisuje się w koncepcję tzw. dynamicznej chemii kowalencyjnej (ang. *dynamic covalent chemistry*^{14,15}). Powodzenie selektywnej syntezy związku **13** i **14** tłumaczę następująco. Stwierdziłem, że występowanie zjawiska oddziaływania niekowalencyjnego pomiędzy dwoma szkieletami policyklicznymi w obrębie związku **13** i **14**, określanej mianem π - π *stackingu*¹⁶⁻¹⁹, umożliwia odpowiednie ułożenie szkieletów 1,3,5-trifenylobenzenu lub 2,4,6-trifenylo-1,3,5-triazyny i ich „spięcie” w strukturę klatkową. Po drugie, w procesie selektywnego otrzymywania związku **13** i **14** istotną rolę odgrywa specyficzna geometria cząsteczki ferrocenu, w tym bliskość (ok. 3,5 Å) atomów węgla dwóch grup karbonylowych podstawionych pierścieni cyklopentadienyłowych w przypadku konformacji *syn* 1,1'-dipodstawionego ferrocenu.

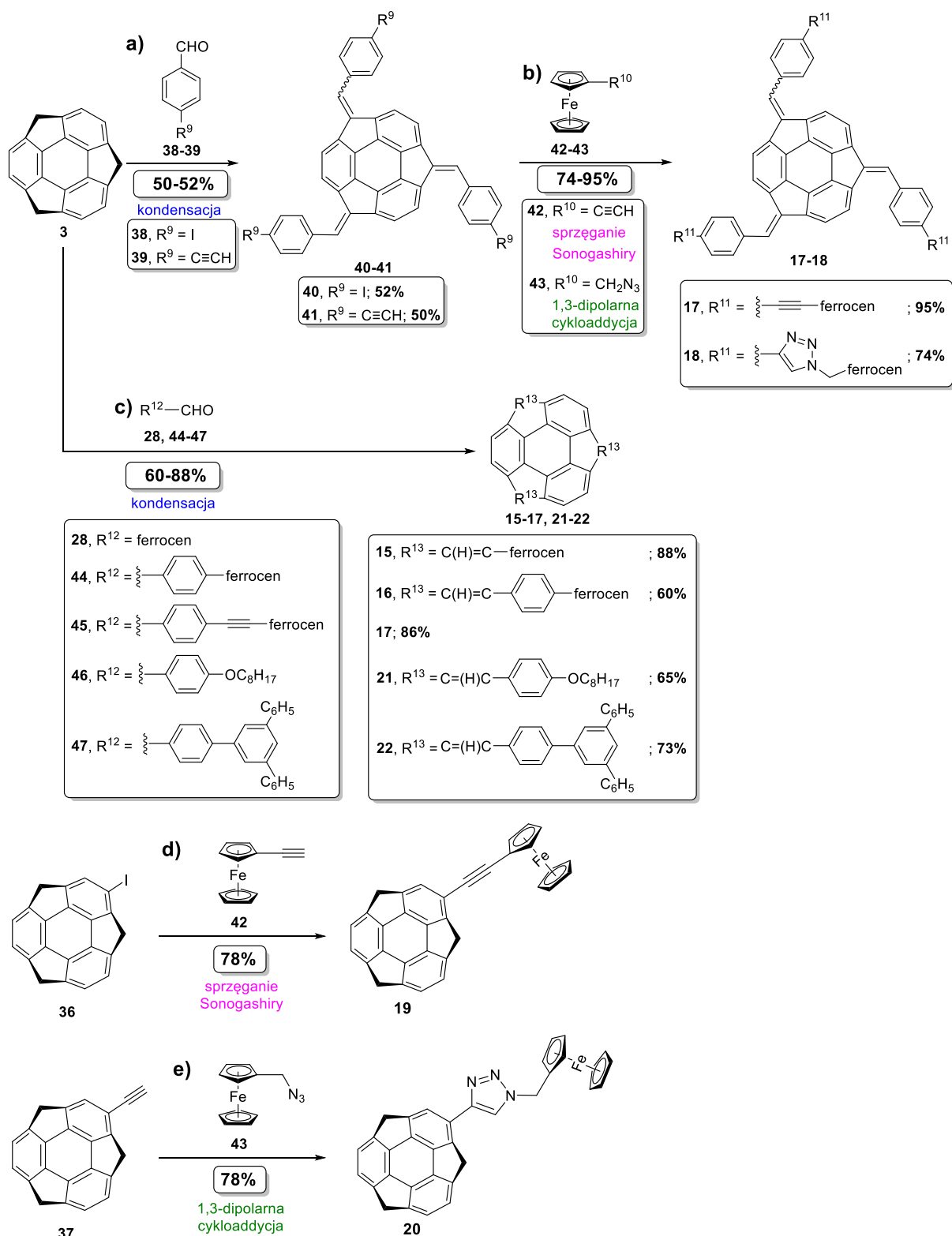
Zaprojektowana przeze mnie ścieżka syntezy związku **12** (publikacja **H5**) o budowie dendrymerycznej jest dwuetapowa (**Rys. 4b**). Wszystkie etapy syntezy polegały na reakcjach tworzenia wiązań iminowych pomiędzy formylowymi pochodnymi ferrocenu i aminowymi pochodnymi 1,3,5-trifenylobenzenu. Kluczowe substraty zaprojektowanej przeze mnie syntezy zbieżnej stanowiły związki **34** i **35**. W przypadku obydwu syntez, kluczowymi parametrami reakcji były rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej oraz stosunek molowy reagentów. Co ciekawe, w przypadku syntezy związku **34**, liczne eksperymenty optymalizacyjne wykazały, że produkt jest zanieczyszczony pochodną o budowie klatkowej, tj. związkiem **13**. W syntezie związku **13** korzystna geometria 1,1'-dipochodnej ferrocenu i efekt występowania oddziaływania niekowalencyjnego π - π *stacking* pomiędzy dwoma szkieletami 1,3,5-trifenylobenzenu,

umożliwiające odpowiednie ułożenie szkieletów 1,3,5-trifenylobenzenu i ich „spięcie” w strukturę klatkową **13**, były efektami korzystnymi. Selektywna synteza związku **34** wymagała natomiast wyeliminowania wpływu tych efektów na ścieżkę reakcji. Opracowałem interesującą metodę syntezy związku **34**. Analizując odległość pomiędzy dwoma szkieletami 1,3,5-trifenylobenzenu w strukturze związku **13** (ok. 3,7 Å na podstawie analizy krystalograficznej) stwierdziłem, że ta odległość jest zbyt mała do efektywnej inkluzji związku poliaromatycznego wewnątrz klatki. Podejrzywałem, że obecność w mieszaninie reakcyjnej związku poliaromatycznego dynamicznie oddziałującego (π - π *stacking*) ze związkami zawierającymi szkielet 1,3,5-trifenylobenzenu, np. z 1,3,5-(4-aminofenyl)benzenem (**31**)^{II} i/lub produktami pośrednimi reakcji, ograniczy „spinięcie” się związku **34** w pochodną o budowie klatkowej. W roli tego typu „templatu” zastosowałem 9,10-difenyloantracen. Okazało się, że prowadzenie syntezy związku **34** w obecności nadmiaru molowego 9,10-difenyloantracenu gwarantuje bardzo wysoką wydajność reakcji (96%) i eliminuje proces ubocznego powstawania związku **13**.

Opracowana przeze mnie metoda syntezy związku **12** o budowie dendrymerycznej charakteryzuje się wieloma zaletami. Wydajności każdego z etapów syntezy były bardzo wysokie (89-96%). Sumaryczna wydajność syntezy związku **12** wyniosła aż 65%. Pokazałem również, że w opracowanej przeze mnie metodzie syntezy nie jest konieczne oczyszczanie produktów metodą chromatografii kolumnowej.

Zaprojektowane przeze mnie ścieżki syntezy pochodnych sumanenu **15-22** (publikacje **H6-H10**) są przedstawione na **Rys. 5**. Ze strukturalnego punktu widzenia, cząsteczkę sumanenu (**3**) można modyfikować w pozycjach aromatycznych lub benzylowych. Wśród otrzymanych przeze mnie pochodnych można wyróżnić produkty tripodstawienia cząsteczki sumanenu (związki **15-18**, publikacje **H6-H7**, oraz **21-22**, publikacje **H9-H10**) i produkty monopodstawienia cząsteczki sumanenu (związki **19-20**, publikacja **H8**). Produkty tripodstawienia otrzymałem na drodze modyfikacji sumanenu w pozycjach benzylowych. Produkty monopodstawienia otrzymałem na drodze modyfikacji sumanenu w pozycji aromatycznej.

^{II} Występowanie tych dynamicznych oddziaływań potwierdziłem metodami spektroskopowymi, patrz dane w publikacji **H5**.



Rys. 5. Synteza pochodnych sumanenu **15-22** (publikacje **H6-H10**)

Synteza związków **15** (publikacja **H6**), **17** (publikacja **H7**) i **21-22** (publikacja **H9-H10**) była jednoetapowa (**Rys. 5c**). Te pochodne otrzymywałem metodą kondensacji, stosując w roli substratów sumanen (**3**) oraz odpowiednie aldehydy. Wydajności syntez były od

zadowalających po bardzo wysokie (60-88%). Związek **18** otrzymałem inną, dwuetapową, autorską metodą. W pierwszym etapie (**Rys. 5a**), wyżej wymienioną metodą kondensacji otrzymałem (50%) tripochodną sumanenu (**41**) zawierającą terminalne ugrupowania alkinowe. W drugim etapie (**Rys. 5b**), związek **41** poddałem reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji (podejście *click chemistry*, 74%) z użyciem (azydometylo)ferrocenu (**43**). Tym samym, po raz pierwszy przeprowadziłem modyfikację rozbudowanej strukturalnie tripochodnej sumanenu. O zakresie stosowalności opracowanej przeze mnie metody świadczy powodzenie syntezy związku **17** tą metodą. Zaletą opracowanych przeze mnie metod syntezy tripochodnych sumanenu **15-18** i **21-22** jest nie tylko możliwość otrzymywania ciekawych, rozbudowanych strukturalnie pochodnych sumanenu, ale również prowadzenie procesu w łagodnych warunkach i wysoka wydajność reakcji.^{III}

Synteza monoferrocenowych pochodnych sumanenu **19-20** (**Rys. 5d-e**, publikacja **H8**) obejmowała reakcję sprzęgania Sonogashiry (synteza związku **19**) lub 1,3-dipolarną cykloaddycję (podejście *click chemistry*, synteza związku **20**). W celu syntezy pochodnej sumanenu **19**, 2-jodosumanen **36** poddałem reakcji sprzęgania Sonogashiry (78%) z użyciem etynyloferrocenu (**42**). Substrat do syntezy pochodnej sumanenu **20** stanowił 2-etynylosumanen (**37**). Jako że synteza 2-etynylosumanenu (**37**) nie jest znana, opracowałem metodę syntezy tego związku (szczegóły opracowanej przeze mnie metody są przedstawione w publikacji **H8**). Opracowana przeze mnie metoda syntezy 2-etynylosumanenu (**37**) była dwuetapowa. W pierwszym etapie przeprowadziłem reakcję sprzęgania Sonogashiry, stosując w roli substratów 2-jodosumanen (**36**) i (trimetylosillilo)acetylen. W drugim etapie przeprowadziłem reakcję desillilacji, otrzymując 2-etynylosumanen (**37**). Tak otrzymany 2-etynylosumanen (**37**) poddałem reakcji *click chemistry* z użyciem (azydometylo)ferrocenu (**43**), uzyskując pochodną sumanenu **20** z bardzo dobrą wydajnością (78%).^{IV}

Z syntetycznego punktu widzenia, powodzenie syntezy pochodnych sumanenu **15-22** stanowi znaczący wkład w dyscyplinę nauki chemiczne. W szczególności, nie tylko przeprowadziłem po raz pierwszy modyfikację sumanenu na drodze reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji (podejście *click chemistry*, związki **17** i **20**) lub sprzęgania Sonogashiry (związki **18-19**). Po raz pierwszy przeprowadziłem również modyfikację rozbudowanych strukturalnie tripochodnych sumanenu (modyfikacja związków **40-41**).

^{III} Dodatkowo, w publikacji **H7** po raz pierwszy przeprowadziłem kompleksową analizę widm NMR tripochodnych sumanenu.

^{IV} Dodatkowo, w publikacji **H8** przedstawiono po raz pierwszy wyniki kompleksowych analiz dotyczących wyjaśnienia specyficznych profili widm ¹H NMR monopochodnych sumanenu.

4.3.1.2. Zastosowanie ferrocenowych pochodnych pirenu (publikacja H1 i patenty P1-P4) i ferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu (publikacje H2 i H3) w roli receptorów fluorescencyjnych lub składników warstw receptorowych woltamperometrycznych sensorów jonów

Wyniki tych prac są szczegółowo omówione w publikacjach **H1-H3**. Synteza i zastosowanie pochodnych pirenu (**4-7**) i 1,3,5-trifenylobenzenu (**10-11, 12**), stanowi podstawę, odpowiednio, publikacji **H1** i **H2-H3**.

Oznaczanie stężenia jonów w roztworach jest istotnym zagadnieniem z zakresu ochrony środowiska i medycyny. Jony pełnią wiele istotnych funkcji w procesach biologicznych i chemicznych. Na przykład, anion chlorkowy reguluje w organizmie gospodarkę wodno-elektrolitową oraz jest odpowiedzialny za równowagę kwasowo-zasadową. Jony są również obecne w wodzie wodociągowej i pitnej. Monitoring stężenia jonów w próbkach wodnych lub w płynach ustrojowych jest zatem bardzo ważny. Opracowywanie nowych organicznych receptorów molekularnych umożliwiających detekcję jonów w roztworze jest intensywnie rozwijaną koncepcją badawczą z zakresu chemii organicznej, chemii supramolekularnej i chemii analitycznej. Szczególnie interesująca z aplikacyjnego punktu widzenia jest możliwość zastosowania opracowanych receptorów molekularnych w roli składników warstw receptorowych sensorów woltamperometrycznych. Techniki woltamperometryczne charakteryzują się licznymi zaletami, spośród których można wymienić wysoką czułość, szeroki zakres liniowości, wygodę użycia (sensory mają niewielkie rozmiary i są przenośne) oraz możliwość wykrywania analitu w próbkach o niewielkich objętościach.²⁰ Zastosowanie metod woltamperometrycznych daje możliwość oznaczania bardzo niskich stężeń analitu w próbce. Receptor, oddziałując z analitem, odkrywa kluczową rolę w sensorze. Drugim, nie mniej istotnym elementem sensora woltamperometrycznego jest próbnik redoks. Próbnik redoks zapewnia możliwość rejestrowania procesu oddziaływania receptora z analitem na zasadzie obserwowania zmian sygnału prądowego. Ferrocen jest jednym z najczęściej stosowanych próbników redoks sensorów woltamperometrycznych.²¹ Proces redoks ferrocenu jest jednoelektronowy i odwracalny. Do głównych zalet ferrocenu zalicza się również jego stabilność termiczną i elektrochemiczną, dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz możliwość modyfikacji chemicznej. Z tego powodu liczne pochodne ferrocenu znalazły zastosowanie w sensorach woltamperometrycznych.²¹⁻²⁴

Ferrocenowe pochodne pirenu stanowią ciekawy przykład związków mogących pełnić rolę dualnych, tj. fluorescencyjnych i woltamperometrycznych, receptorów anionów.

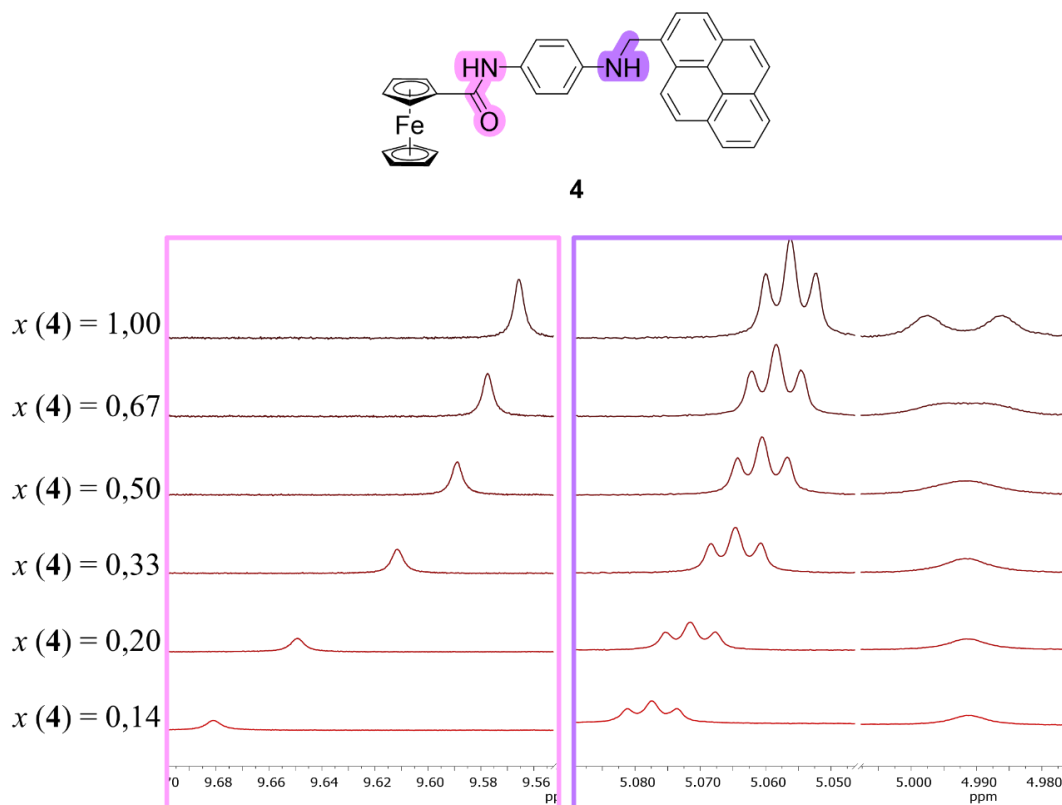
W literaturze można znaleźć przykłady tego typu pochodnych, dla których wykazano możliwość zastosowania w roli receptorów anionów.¹⁻⁵ Jednakże, w przypadku większości opisanych w literaturze ferrocenowych pochodnych pirenu wskazano możliwość wykrywania tylko niektórych anionów, takich jak na przykład anion wodoropirofosforanowy ($\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$) w przypadku ferrocenowej pochodnej pirenu zawierającej łącznik 1,2,3-triazolowy⁴ lub aniony o silnych właściwościach zasadowych (F^- , H_2PO_4^- , CH_3COO^-) w przypadku pochodnych zawierających łącznik sulfonamidowy¹. Z tego powodu, w zakresie praktycznego zastosowania związków **4-9** (publikacja **H1**) postawiłem sobie za cel:

- zastosowanie otrzymanych pochodnych w roli receptorów różnych anionów,
- zastosowanie wybranych pochodnych do wykrywania anionów w próbkach rzeczywistych,
- zastosowanie wybranych pochodnych do jednoczesnego wykrywania kilku anionów w wodzie.

Synteza związków **4-9** jest przedstawiona w podrozdziale 4.3.1.1, **Rys. 3**, strona 14.

W związku z obecnością ugrupowań amidowych lub 2° aminowych w pochodnych **4-9** przewidywałem, że te pochodne będą oddziaływały z anionami. W celu sprawdzenia tej hipotezy badawczej przeprowadziłem badania z zastosowaniem spektroskopii ^1H NMR. Na **Rys. 6** są przedstawione widma związku **4** w obecności anionu diwodorofosforanowego (H_2PO_4^-). Badanie ^1H NMR na przykładzie związku **4** wykazało, że w oddziaływanie pomiędzy anionami a otrzymanymi przeze mnie ferrocenowymi pochodnymi pirenu **4-7** mogą być zaangażowane obydwa łączniki, tj. wiązanie amidowe i wiązanie CH_2NH . Wraz ze wzrostem stężenia anionu w mieszaninie zaobserwowałem wyraźne zmiany na widmie związku **4**. Po pierwsze, zaobserwowałem znaczący wzrost wartości przesunięcia chemicznego sygnału odpowiadającego protonowi grupy amidowej (CONH). Po drugie, zauważalna była różnica w przesunięciu lub/i multiplikowości sygnałów odpowiadających ugrupowaniu CH_2NH . Sygnał protonu związanego z atomem azotu (NH) uległ przesunięciu ku większym wartościom ppm. Te zmiany świadczą o oddziaływaniu grupy amidowej z anionami. Na podstawie analiz wyżej omówionych widm ^1H NMR wnioskuję, że natura chemiczna oddziaływań anionów z receptorami (monoferrocenowych pochodnych pirenu **4-9**) jest związana z koordynacją anionu z udziałem protonu grupy NH w wiązaniach amidowych/aminowych w cząsteczce receptorów. Tę hipotezę potwierdza również zmiana multiplikowości sygnału od protonów grupy metylenowej (CH_2NH). Na skutek zwiększającego się stężenia anionu w próbce ten sygnał uległ stopniowej zmianie z wyraźnego dubletu na poszerzony singlet. Tę obserwację

przyporządkowałem zmianie geometrii cząsteczki, wpływającej na wartość sprzężenia spinowo-spinowego pomiędzy protonem grupy NH a protonami ugrupowania metylenowego CH₂.



Rys. 6. Fragmenty widm ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) mieszanin **4** i anionu diwodorofosforanowego, charakteryzujące się różnymi uławkami molowymi związku **4** ($x(\mathbf{4})$) w mieszaninie

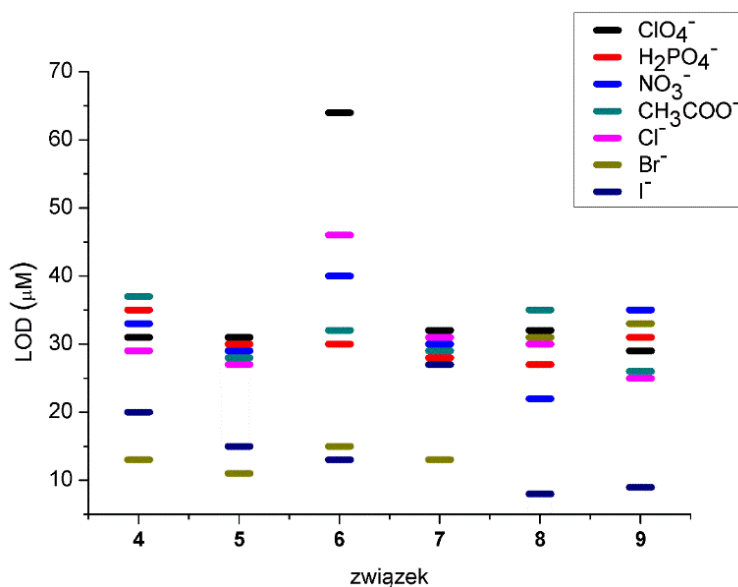
W związku z obecnością pirenu oraz ferrocenu w związkach **4-9**, założyłem, że te pochodne będą mogły pełnić rolę zarówno receptorów fluorescencyjnych oraz składników warstw receptorowych sensorów woltamperometrycznych. W celu sprawdzenia tej hipotezy badawczej zaproponowałem współpracę naukową prof. Annie M. Nowickiej (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego), specjalistce w zakresie technik elektrochemicznych i badań sensorów elektrochemicznych. W grupie prof. Nowickiej były prowadzone analizy woltamperometryczne. Badania były prowadzone z użyciem anionu chloranowego(VII) (ClO₄⁻), diwodorofosforanowego (H₂PO₄⁻), azotowego(V) (NO₃⁻), octanowego (CH₃COO⁻), chlorkowego (Cl⁻), bromkowego (Br⁻) i jodkowego (I⁻). W obecności wyżej wymienionych anionów zaobserwowałem zmiany na widmach emisji i krzywych woltamperometrycznych

związków **4-9**. Na podstawie zmian na widmach emisji^V i krzywych woltamperometrycznych określono parametry analityczne, takie jak granica wykrywalności (LOD) i stałą wiązania (K_{app}). Wybrane wartości LOD, określone na podstawie analiz woltamperometrycznych, są graficznie przedstawione na **Rys. 7**.^{VI} Na podstawie tych danych można stwierdzić, że najkorzystniejszą wartość LOD wykrywania:

- anionów ClO_4^- , Cl^- i CH_3COO^- wykazał związek **9**,
- anionów H_2PO_4^- , NO_3^- i I^- wykazał związek **8**,
- anionów Br^- wykazał związek **5**.

Porównałem wartości LOD odpowiednich par związków zawierających i niezawierających łącznik *p*-fenylenowy (związek **4** i **5**, związek **6** i **7**, związek **8** i **9**). W większości przypadków obecność tego łącznika powoduje wzrost wartości LOD. Porównałem też wartości LOD odpowiednich par związków zawierających jedną lub dwie cząsteczki pirenu (związek **4** i **6**, związek **5** i **7**). W większości przypadków stwierdziłem, że:

- w przypadku pochodnych zawierających łącznik *p*-fenylenowy (związek **4** i **6**) obecność drugiej cząsteczki pirenu skutkuje wzrostem wartości LOD,
- w przypadku związków niezawierających tego łącznika (związek **5** i **7**) wpływ ten jest znikomy.



Rys. 7. Graficzne zestawienie wartości LOD oddziaływań anionów ze związkami **4-9**^{VII}

^V Zmiany na widmach emisji związków **4-9** na skutek oddziaływania z analitem (koordynacja anionu z udziałem protonu grupy NH w wiązaniach amidowych/aminowych w cząsteczce receptorów) może sugerować zmianę gęstości elektronowej w obrębie szkieletu aromatycznego, patrz dane i dyskusja w publikacji **H1**.

^{VI} W celu ułatwienia porównania danych przedstawionych w publikacji **H1** i w niniejszym opisie podaję porównanie oznaczeń związków: związek **4** = publikacja **Fc-8**, związek **5** = publikacja **Fc-9**, związek **6** = publikacja **Fc-13**, związek **7** = publikacja **Fc-14**, związek **8** = publikacja **Fc-3**, związek **9** = publikacja **Fc-5**.

^{VII} Podaję dane LOD określone na podstawie wyznaczonego równania regresji liniowej, patrz: dane w publikacji **H1**, strona 16 tamże.

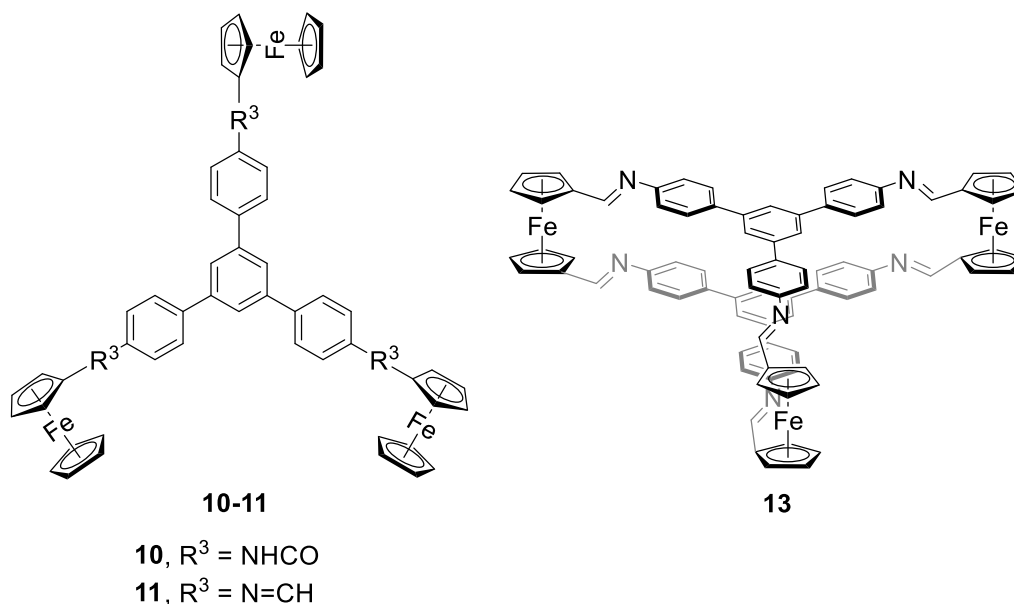
W trakcie badań elektrochemicznych naszą uwagę przykuły położenia sygnałów anodowych ferrocenu związku **4** w obecności anionów CH_3COO^- , H_2PO_4^- i Br^- . Otóż, w obecności tych anionów sygnały były odseparowane. Stwierdziłem, że potencjalnie umożliwia to jednoczesną detekcję tych anionów. Eksperyment kontrolny potwierdził naszą hipotezę. Sensor zawierający związek **4** w roli receptora to pierwszy przykład sensora zawierającego pirenową pochodną ferrocenu w warstwie receptorowej umożliwiającego jednoczesną detekcję kilku anionów.

Mając na uwadze, że detekcja anionu chlorkowego w wodzie jest szczególnie ważna, związek **4** wykorzystano również do skonstruowania sensora anionów chlorkowych w wodzie. Wstępne testy wykazały, że obecność interferentów^{VIII} w próbce nie wpływa na działanie sensora. W celu zbadania możliwości praktycznego zastosowania tego sensora w analizie próbek rzeczywistych przeprowadzono badania wykrywania anionów chlorkowych w wodzie mineralnej. Stężenie anionów chlorkowych wyznaczone z zastosowaniem opracowanego sensora ($40 \pm 3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) było wysoce zgodne z wartością podaną przez producenta ($42 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Tym eksperymentem wykazałem skuteczność działania sensora w analizie próbek rzeczywistych. Praca **H1** wniosła nową jakość w dziedzinie projektowania i syntezy nowych receptorów anionów.

Obiecujące wyniki badań opisane w publikacji **H1** zainspirowały mnie do kontynuowania prac dotyczących zastosowania ferrocenowych pochodnych związków poliaromatycznych w roli receptorów jonów. W dalszych pracach badawczych skoncentrowałem się na syntezie pochodnych multiferrocenowych, tj. zawierających kilka jednostek ferrocenu na jedną jednostkę związku poliaromatycznego. Założyłem, że tego typu pochodne mogą charakteryzować się korzystnymi właściwościami z punktu widzenia opracowania efektywnych woltamperometrycznych sensorów jonów. Planując badania naukowe w tym zakresie, doszedłem do wniosku, że realizacja tej tematyki badawczej wymaga zmiany szkieletu związku poliaromatycznego z pirenu na inny związek aromatyczny, najlepiej o znacznej symetrii cząsteczki. Stwierdziłem, że C_3 -symetryczny 1,3,5-trifenylobenzen (**2**; **Rys. 1**, strona 11) stanowi idealny związek poliaromatyczny do moich dalszych badań. Założyłem, że szkielet 1,3,5-trifenylobenzenu (**2**) będzie stanowił rdzeń cząsteczki, umożliwiający jej rozbudowę strukturalną. Obecność ferrocenu (próbnika redoks) będzie natomiast umożliwiała zastosowanie otrzymywanych pochodnych w sensorach woltamperometrycznych.

^{VIII} W roli interferentów zastosowano aniony ClO_4^- , Br^- , NO_3^- i H_2PO_4^- ; patrz: dane w publikacji **H1**, strony 17 i 18 tamże.

Zaprojektowałem nowe pochodne 1,3,5-trifenylobenzenu zawierające trzy jednostki ferrocenu (**Rys. 8**), tj. związki **10-11** oraz **13**, które następnie zastosowałem w roli receptorów anionów (związek **10**) lub kationów (związki **11** i **13**). Wyniki tych prac są szczegółowo omówione w publikacji **H2**. Synteza pochodnych **10-11** i **13**, stanowi podstawę, odpowiednio, publikacji **H2** i **H3**. Synteza związków **10-11** i **13** jest przedstawiona w podrozdziale 4.3.1.1, **Rys. 4**, strona 16.



Rys. 8. Wzory zaprojektowanych przeze mnie związków **10-11** i **13**

Zaproponowałem współpracę zespołowi prof. Anny M. Nowickiej, gdzie wykonano badania woltamperometryczne sensora anionów zawierającego w roli receptora związek **10**, w którym jednostki ferrocenu są połączone ze szkieletem 1,3,5-trifenylobenzenu ugrupowaniami amidowymi. Na podstawie zmian na krzywych woltamperometrycznych określono parametry analityczne, w tym wartości LOD. W przypadku każdego anionu wartości LOD (**Tabela 3**) sensora zawierającego triferrocenową pochodną 1,3,5-trifenylobenzenu **10** były ponad rząd wielkości niższe w porównaniu z odpowiadającymi wartościami sensorów zawierających monoferrocenowe pochodne pirenu **4-9**. Tę znaczącą poprawę w wartościach LOD tłumaczę większą liczbą ugrupowań amidowych w strukturze związku **10** w porównaniu ze związkami **4-9**. Dodatkowo, bliskość jednostek ferrocenu z centrami receptorowymi (wiązania amidowe) korzystnie wpływa na działanie sensora (odpowiedź elektrochemiczna). Wyniki tych badań potwierdziły moją hipotezę badawczą, w której postulowałem, że korzystniejsze jest zastosowanie multiferrocenowych pochodnych związków

poliaromatycznych w roli składników warstwy receptorowej sensora anionów w porównaniu z pochodnymi monoferrocenowymi.

Tabela 3. Porównanie wartości LOD sensorów anionów zawierających triferrocenową pochodną 1,3,5-tifenylobenzenu **10** lub monoferrocenowe pochodne pirenu **4-9** w roli receptora. Wzory związków są pokazane na **Rys. 3**, strona 14 (związki **4-9**) lub na **Rys. 4**, strona 16 (związek **10**)

związek	LOD (μM)						Praca
	ClO_4^-	H_2PO_4^-	NO_3^-	CH_3COO^-	Br^-	I^-	
10	0,7	1,1	1,5	1,3	1,2	0,9	H2
4-9	29-64	27-35	22-40	26-37	1-33	8-27	H1

W dalszym etapie badań zdecydowałem o sprawdzeniu możliwości opracowania woltamperometrycznego sensora kationów zawierającego w roli receptora związek **11** lub **13**, w którym jednostki ferrocenu są połączone ze szkieletem 1,3,5-tifenylobenzenu ugrupowaniami iminowymi. Moja koncepcja badawcza była podyktowana następującymi przesłankami:

- kationy metali wykazują powinowactwo do związków zawierających azot lub tlen,
- atom azotu zawarty w ugrupowaniu iminowym może pełnić rolę liganda w kompleksach metaloorganicznych.^{25–28}

Założyłem, że dynamiczne oddziaływania kation-ugrupowanie iminowe w związku **11** i **13** mogą stanowić podstawę działania warstwy receptorowej sensora. Zaproponowałem współpracę naukową zespołowi prof. Anny M. Nowickiej, gdzie przeprowadzono badania woltamperometryczne nowego sensora kationów zawierającego związek **11** lub **13** w roli receptora. Ze strukturalnego punktu widzenia, pochodna **13** charakteryzuje się budową klatkową (wzór związku **13** jest przedstawiony na **Rys. 1**, strona 11). Z tego powodu, za szczególnie istotny uważam fakt nowatorskiego zastosowania przeze mnie związku **13** o budowie klatkowej w roli receptora jonów.

W obecności analitu-kationu (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} lub Fe^{3+}) zaobserwowałem spadek intensywności sygnału anodowego ferrocenu na krzywej woltamperometrycznej sensora. Tę obserwację przypisuję bliskości analitu (kationu) i ferrocenu na skutek koordynacji kationów przez ugrupowania iminowe w cząsteczce receptorów, któremu to dynamicznemu oddziaływaniu niekowalencyjnemu kation-ugrupowanie iminowe przypisuję naturę chemiczną oddziaływań receptorów z kationami. Wartości LOD (**Tabela 4**) były bardzo zadowalające i mieściły się w zakresie 0,5-1,8 μM . Wartości LOD sensora zawierającego związek **13** w roli

receptora (0,7–1,3 μM) były zbliżone do wartości LOD sensora zawierającego związek **11** w roli receptora (0,5–1,7 μM). Porównanie wartości LOD tych sensorów sugeruje, że w przypadku detekcji kationów:

- Cu^{2+} wartość LOD sensora zawierającego związek **13** w roli receptora jest 0,6 μM niższa w porównaniu z sensorem zawierającym związek **11**,
- Pb^{2+} i Cr^{3+} wartości LOD sensorów są na podobnym poziomie (różnica nie większa niż 0,1 μM),
- Fe^{3+} wartość LOD sensora zawierającego związek **13** w roli receptora jest 0,4 μM wyższa w porównaniu z sensorem zawierającym związek **11**.

Analizując wyznaczone krzywe kalibracji^{IX} stwierdziłem, że sensor zawierający receptor **11** charakteryzuje się większą czułością w porównaniu z sensorem zawierającym receptor **13**.

W wyniku tych badań pokazałem, że odpowiednio zaprojektowane receptory molekularne składające się z multiferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu, w tym wyrafinowane pochodne 1,3,5-trifenylobenzenu o budowie klatkowej, mogą stanowić kluczowe składniki warstw receptorowych sensorów jonów charakteryzujących się korzystnymi parametrami analitycznymi.

Tabela 4. Porównanie wartości LOD sensorów kationów zawierających w roli receptora triferrocenową pochodną 1,3,5-trifenylobenzenu **11** lub **13**. Wzory związków są pokazane na **Rys. 4**, strona 16

związek	LOD (μM)				Praca
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	
11	1,7	0,6	1,4	0,5	H2
13	1,1	0,7	1,3	0,9	

4.3.1.3. Zastosowanie multiferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu w roli składników warstw receptorowych woltamperometrycznych sensorów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – publikacje H3-H5

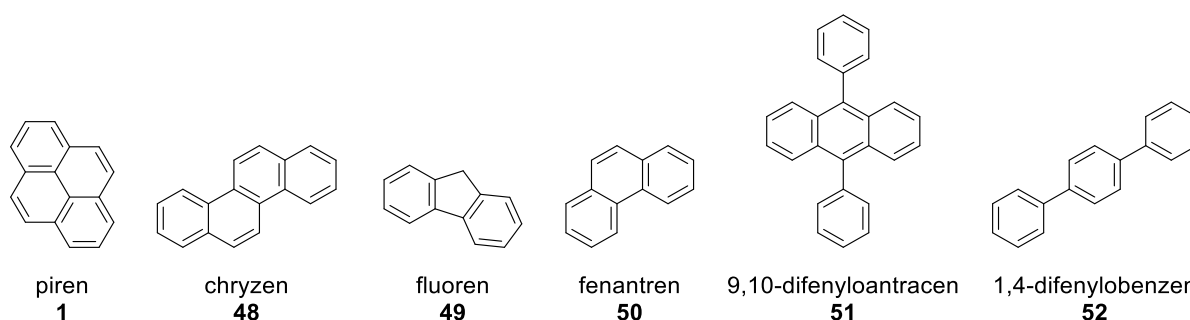
Pochodne poliaromatyczne mogą oddziaływać ze sobą na drodze dynamicznych niekowalencyjnych oddziaływań π - π , określanych mianem π - π *stacking* (ang.). Te oddziaływania π - π nie tylko odgrywają bardzo ważną rolę w istotnych procesach biologicznych, takich jak na przykład fałdowanie białek i układanie się zasad nukleinowych

^{IX} Krzywe kalibracji są przedstawione w publikacji **H2**, rysunek 4, strona 4 tamże.

w łańcuchach kwasów nukleinowych^{29,30}, ale również są istotne w syntezie materiałów funkcjonalnych, na przykład materiałów porowatych^{18,31}. Te dynamiczne oddziaływania niekowalencyjne są również wykorzystywane w rozpoznawaniu molekularnym.^{32,33} Występowanie oddziaływań niekowalencyjnych π - π pomiędzy pochodnymi 1,3,5-trifenylobenzenu a innymi związkami poliaromatycznymi jest udokumentowane w literaturze.^{19,34,35} Z tego powodu, pochodne 1,3,5-trifenylobenzenu są często stosowanym blokiem budulcowym materiałów zorganizowanych, w tym materiałów porowatych typu COF.

Występowanie wyżej opisanego dynamicznego oddziaływania niekowalencyjnego pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu stało się dla mnie inspiracją do zaprojektowania nowych receptorów molekularnych dedykowanych sensorom do wykrywania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). WWA są produktami odpadowymi działalności człowieka, w tym przemysłu chemicznego. Działanie toksyczne WWA, w tym karcynogenność i mutageniczność, jest powszechnie znane.³⁶⁻³⁸ WWA mogą być obecne zarówno w wodzie jak i w powietrzu (smog). Z tego powodu, WWA stanowią istotne zagrożenie dla życia lub zdrowia ludzi i zwierząt a także dla ekosystemu. Wykrywanie WWA jest zatem bardzo istotnym zagadnieniem środowiskowym.

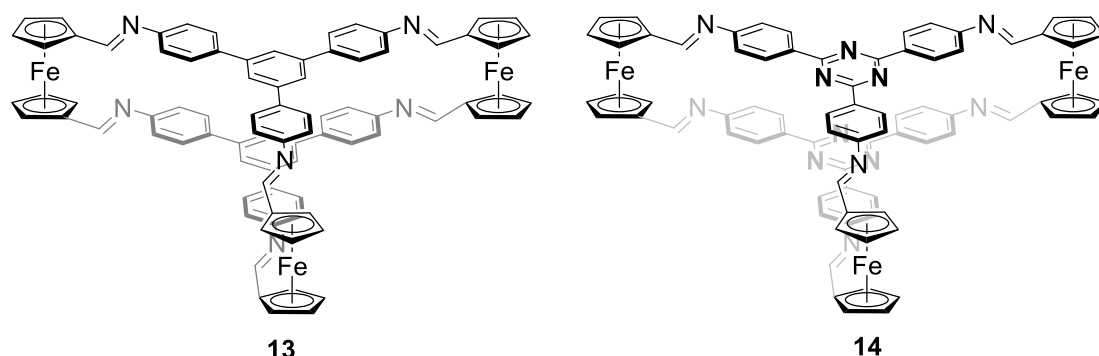
Jako modelowe WWA do badań aplikacyjnych wyselekcjonowałem związki różniące się pomiędzy sobą liczbą i sposobem połączenia pierścieni aromatycznych (**Rys. 9**), tj. piren (**1**), chryzen (**48**), fluoren (**49**), fenantren (**50**), 9,10-difenyloantracen (**51**) i 1,4-difenylobenzen (*p*-terfenyl; **52**).



Rys. 9. WWA wyselekcjonowane przeze mnie do badań aplikacyjnych (opracowanie sensorów elektrochemicznych dedykowanych wykrywaniu WWA) opisanych w publikacjach **H4** i **H5**

W pierwszej kolejności zdecydowałem o zastosowaniu pochodnych ferrocenowych o budowie klatkowej, tj. związków **13-14** (**Rys. 10**) w roli składników warstw receptorowych. Założyłem, że w tych receptorach szkielety poliaromatyczne, tj. 1,3,5-trifenylobenzen (związek **13**) lub 2,4,6-tifenylo-1,3,5-triazyna (związek **14**), będą odpowiadały za oddziaływanie

z analitem (WWA). Jednostki ferrocenu będą natomiast umożliwiały zastosowanie związków **13-14** w sensorach elektrochemicznych. Wyniki tych badań są opisane w publikacji **H4**.



Rys. 10. Wzory zaprojektowanych przeze mnie związków **13-14**

Badania opracowania sensorów WWA zawierających związek **13-14** w roli receptora poprzedziłem badaniami spektroskopowymi oddziaływania WWA ze związkami **13** lub **14**. Testy obejmowały przede wszystkim pomiar widm emisji lub widm ^1H NMR związku **13** lub **14** w obecności danego WWA.^X Zaobserwowałem charakterystyczny spadek wartości emisji światła przez związek **13-14** na skutek zwiększającego się stężenia WWA.^{XI,XII} Obserwację tę przypisałem występowaniu dynamicznych oddziaływań niekowalencyjnych π - π (π - π *stacking*) pomiędzy analitem (WWA) a szkieletem 1,3,5-trifenylobenzenu (związek **13**) lub 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazyny (związek **14**). Na podstawie zmian na widmach emisji wyznaczyłem parametry termodynamiczne tych układów, w szczególności wartości energii swobodnej Gibbsa (ΔG). Wartości ΔG każdego z układów były zadowalające i mieściły się w zakresie od $-16,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do $-14,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Po otrzymaniu związków **13** i **14** oraz po przeprowadzeniu badań spektroskopowych niekowalencyjnego oddziaływania tych związków z WWA, zaproponowałem współpracę naukową zespołowi prof. Anny M. Nowickiej na gruncie opracowania elektrochemicznych sensorów WWA zawierających związki **13** i **14** w roli składników warstw receptorowych. Analizy woltamperometryczne były prowadzone w grupie prof. Nowickiej z zastosowaniem techniki DPV. Zmiana odpowiedzi sensora, tj. zmiana w intensywności sygnału anodowego

^X Dane dotyczące tych badań są przedstawione i omówione w publikacjach **H3** i **H4**.

^{XI} W przypadku pomiaru widm ^1H NMR związku **13** lub **14** w obecności nadmiaru molowego danego WWA obserwowałem przesunięcie się sygnałów pochodzących od pierścieni aromatycznych pochodzących od szkieletu 1,3,5-trifenylobenzenu lub 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazyny, patrz: dane w publikacjach **H3** i **H4**.

^{XII} Występowanie oddziaływań niekowalencyjnych pomiędzy WWA a związkiem **13** potwierdziłem również metodą ^1H DOSY NMR, patrz: dane w publikacji **H3**.

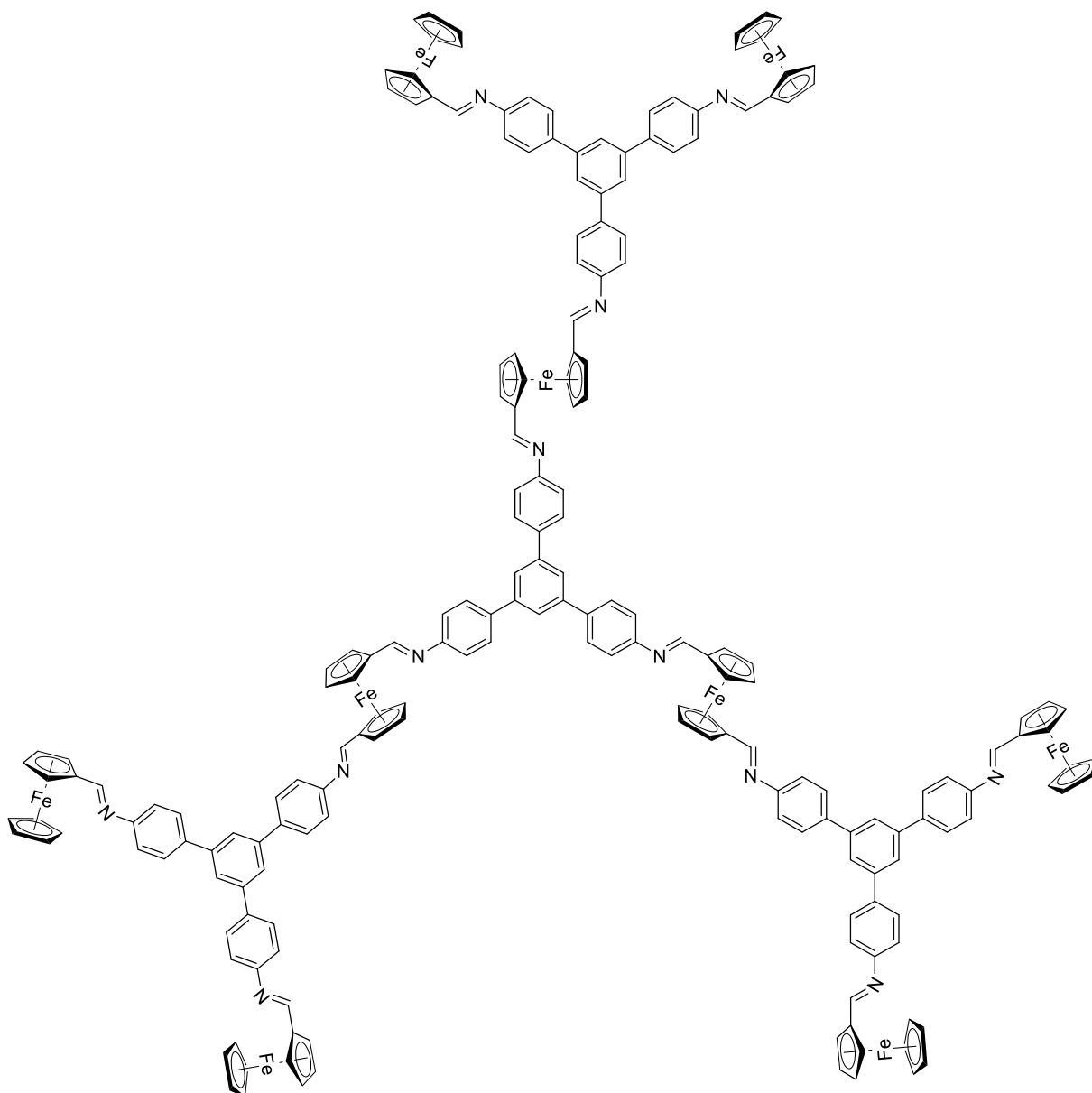
ferrocenu w strukturze związków **13** i **14**, była różna w zależności od danego WWA. W większości przypadków, wzrost stężenia WWA w próbce powodował spadek intensywności tego sygnału^{XIII}. Na podstawie krzywych kalibracyjnych wyznaczono parametry analityczne sensorów, w szczególności wartości LOD. Wyznaczone wartości LOD sensorów (**Tabela 5**) były bardzo zadowalające i wynosiły 0,5-2,9 μM . W ogólnym ujęciu, sensor zawierający receptor **14** charakteryzował się niższymi wartościami LOD (0,5-1,4 μM) i większą czułością w porównaniu z sensorem zawierającym receptor **13** (LOD w zakresie 1,5-2,9 μM). Te zależności tłumaczą następująco. Na siłę dynamicznego oddziaływania niekowalencyjnego typu π - π *stacking* wpływa dopasowanie steryczne i elektronowe dwóch oddziałujących ze sobą związków (szkieletów aromatycznych). Po pierwsze, obserwowane różnice w wartościach LOD sensorów wynikają z różnego kształtu i rozmiaru badanych WWA, a co za tym idzie, ich dopasowania do warstwy receptorowej (szkieletu aromatycznego w związkach **13** i **14**). Po drugie, na czułość sensora i wartości LOD może wpływać geometria szkieletu aromatycznego w strukturze cząsteczki receptora. I tak, szkielet 2,4,6-trifenylo-1,3,5-triazyny w strukturze receptora **14** jest płaski, co może powodować lepsze dopasowanie steryczne i elektronowe z płaskimi cząsteczkami WWA. Dla porównania, szkielet 1,3,5-trifenylobenzenu w strukturze receptora **13** jest niepłaski, co może utrudniać dopasowanie z analitem (WWA).

Tabela 5. Porównanie wartości LOD sensorów WWA zawierających w roli receptora triferrocenowe pochodne 1,3,5-tifenylobezenu o budowie klatkowej **13-14** lub o budowie dendrymerycznej **12**. Wzory związków są pokazane na **Rys. 4**, strona 16

związek	LOD (μM)						Praca
	piren (1)	chryzen (48)	fluoren (49)	fenantren (50)	9,10- difenyloantracen (51)	1,4- difenylobenzen (52)	
<i>pochodne o budowie klatkowej</i>							
13	-	2,6	-	2,9	2,4	1,4	H4
14	1,2	1,0	0,5	1,1	1,4	0,9	
<i>pochodna o budowie dendrymerycznej</i>							
12	-	-	-	-	0,06	-	H5

^{XIII} Odmienny trend, tj. wzrost intensywności sygnału anodowego ferrocenu w związkach **13** i **14**, był obserwowany przypadku pirenu i fluorenu, patrz: dyskusja w publikacji **H4**, strona 6 tamże.

Powodzenie badań nowatorskiego zastosowania związków **13** i **14** o budowie klatkowej w roli składników warstw receptorowych sensorów dedykowanych wykrywaniu WWA zmotywował mnie do kontynuowania tej tematyki badawczej. Pod koniec 2020 roku zainteresowałem się syntezą rozbudowanych pochodnych ferrocenu o budowie dendrymerycznej.^{21,39,39-41} Tego typu pochodne są nie tylko interesujące ze strukturalnego punktu widzenia, ale również mogą wykazywać ciekawe właściwości fotofizyczne, elektrochemiczne, biologiczne lub katalityczne. Zdecydowałem się postawić hipotezę badawczą dotyczącą potencjalnego zastosowania odpowiednio zaprojektowanej dendrymerycznej pochodnej 1,3,5-trifenylobenzenu w roli składnika warstwy receptorowej sensora dedykowanego wykrywaniu WWA. W tym celu, postawiłem sobie ambitny cel syntezy i zastosowania multiferrocenowej pochodnej 1,3,5-trifenylobenzenu o budowie dendrymerycznej (**12**, **Rys. 11**). Wyniki tych badań są omówione w publikacji **H5**.



12

Rys. 11. Wzór zaprojektowanego przeze mnie związku **12**

Synteza związku **12** jest przedstawiona na **Rys. 4**, strona 16 i szczegółowo omówiona w podrozdziale 4.3.1.1. W ogólnym ujęciu, synteza związku **12** polegała na przeprowadzeniu sekwencji reakcji tworzenia wiązań iminowych. Uważam za szczególnie istotny fakt, że związek **12** o budowie dendrymerycznej otrzymałem nie tylko z dobrą wydajnością, ale również po raz pierwszy bez konieczności stosowania chromatografii kolumnowej w każdym z etapów syntezy.

Z aplikacyjnego punktu widzenia, podejrzewałem, że związek **12** będzie mógł stanowić warstwę receptorową sensora woltamperometrycznego dedykowanego wykrywaniu WWA. Podobnie jak w przypadku związków **13** i **14**, założyłem, że jednostki 1,3,5-trifenylobenzenu i ferrocenu w strukturze związku **12**, będą, odpowiednio, odpowiadały za oddziaływanie

z analitem (dynamiczne oddziaływania niekowalencyjne typu π - π *stacking*) i umożliwiały zastosowania elektrochemiczne. Czerpiąc doświadczenie z moich poprzednich badań (opisanych wyżej i przedstawionych w publikacjach **H1-H4**) przewidywałem, że sensor zawierający związek **12** w roli receptora może charakteryzować się większą czułością i niższymi wartościami LOD wykrawania WWA. Założyłem również, że tego typu sensor zawierający wyrafinowany strukturalnie receptor może wykazywać się selektywnością w stosunku do wybranego WWA.

Analizy metodą DPV pokazały, że sensor wykazuje zmianę odpowiedzi elektrochemicznej jedynie w obecności 9,10-difenyloantracenu (**51**). W przypadku innych analitów nie obserwowano znacznego spadku w intensywności sygnału. Oznacza to, że opracowany sensor jest selektywny w stosunku do analitu 9,10-difenyloantracenu. Tę obserwację tłumaczę dobrym dopasowaniem elektronowym i sterycznym analitu i receptora **12**, umożliwiającym występowanie dynamicznych oddziaływań niekowalencyjnych typu π - π *stacking*. Wyznaczona wartość LOD sensora (0,06 μ M) była zdecydowanie niższa w porównaniu z wartościami LOD sensorów zawierających związki **13** (2,4 μ M) lub **14** (1,4 μ M) w roli receptora. Dodatkowo, regeneracja sensora zawierającego receptor **12** była bardzo szybka i łatwa w wykonaniu^{XIV}, co jest bardzo istotne z aplikacyjnego punktu widzenia. O aplikacyjnym walorze tych prac świadczy również możliwość prowadzenia analiz z zastosowaniem roztworów wodnych.^{XV}

Moje prace badawcze przedstawione w publikacji **H5** wykazały zatem, że odpowiednie zaprojektowanie struktury receptora nie tylko może umożliwić poprawę parametrów analitycznych sensora WWA, ale również wpływa na zmianę selektywności urządzenia analitycznego.

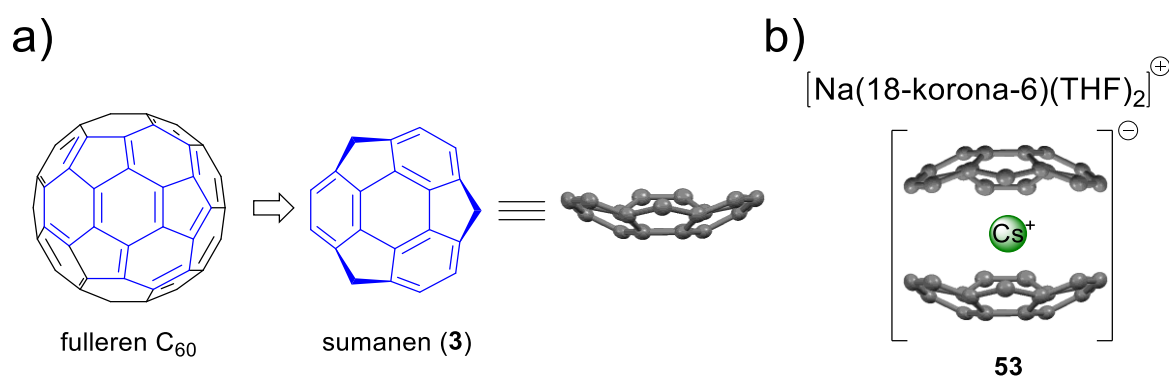
4.3.1.4. Zastosowanie ferrocenowych pochodnych sumanenu w roli receptorów fluorescencyjnych i składników warstw receptorowych woltamperometrycznych sensorów kationów cezu – publikacje H6-H8

Wyniki tych prac są szczegółowo opisane w publikacjach **H6-H8**. Synteza i zastosowanie pochodnych **15**, **16-18** i **19-20**, stanowi podstawę, odpowiednio, publikacji **H6**, **H7** i **H8**. Synteza związków **15-20** jest przedstawiona w podrozdziale 4.3.1.1, **Rys. 5**, strona 19.

^{XIV} Wystarczające okazało się zanurzenie sensora po analizie w roztworze wodnym nadchloranu tetrabutylamoniowego, patrz: dyskusja w publikacji **H5**, strona 8 tamże.

^{XV} W tych badaniach analizy elektrochemiczne przeprowadzono z zastosowaniem roztworów wodnych zawierających co najwyżej 3 vol% chlorku metylenu.

Trzecim związkiem poliaromatycznym, który stanowił podstawę moich badań był C_3 symetryczny sumanen (**3**). Sumanen jest fragmentem fullerenu C_{60} (**Rys. 12a**). Pierwszy raz został otrzymany przez Sakurai'a w roku 2003.^{42,43} Jego charakterystyczną cechą jest obecność krzywizn w budowie. Ta unikalna cecha sumanenu powoduje, że wykazuje on bardzo interesujące właściwości fizykochemiczne, takie jak na przykład specyficzne upakowanie kryształów i interesujące właściwości optyczne.⁴⁴⁻⁴⁷ W ostatnich 20 latach chemia zakrzywionych związków aromatycznych, w tym sumanenu, przeżywa swój rozkwit. Jak dotąd, badania sumanenu dotyczą przede wszystkim opracowywania nowych metod jego modyfikacji oraz analizy strukturalnej otrzymywanych pochodnych.⁴⁴⁻⁴⁹

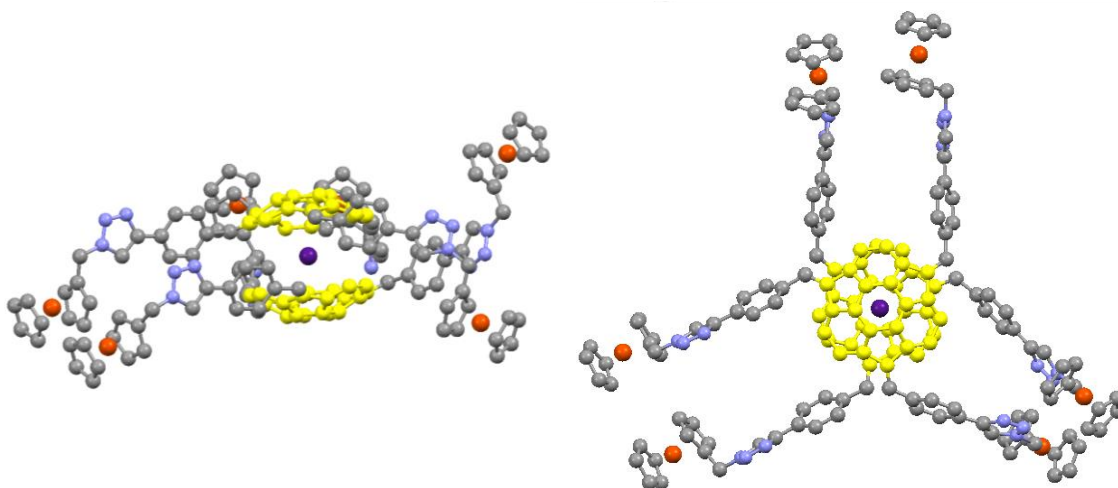


Rys. 12. (a) Struktura sumanenu (**3**) wraz z obrazowaniem jego pochodzenia od fullerenu C_{60} ; (b) Struktura kompleksu sumanenu z kationem cezu (**53**) przedstawiona w publikacji⁵⁰

W roku 2016 i 2019 obyłem dwa staże zagraniczne na Uniwersytecie w Osace w Japonii w zespole prof. Hidehiro Sakurai, światowej sławy eksperta w dziedzinie syntezy zakrzywionych związków organicznych oraz autora pierwszej syntezy sumanenu. Stwierdziwszy, że jedynie nieliczne publikacje opisują praktyczne zastosowanie sumanenu, po uzyskaniu stopnia naukowego doktora zaproponowałem współpracę naukową prof. Hidehiro Sakurai na polu nowatorskiego zastosowania sumanenu w receptorach molekularnych. W grupie prof. Hidehiro Sakurai był otrzymywany sumanen. W ramach tych badań postanowiłem zainspirować się moimi pracami badawczymi dotyczącymi zastosowania ferrocenowych pochodnych innego C_3 symetrycznego związku poliaromatycznego, tj. 1,3,5-trifenylobenzenu (publikacje **H2-H5**). Jak dotąd, metaloorganiczne pochodne sumanenu^{48,51-53}, w tym nieliczne pochodne ferrocenowe^{54,55}, stanowiły obiekt jedynie badań strukturalnych. Założyłem, że zastosowanie ferrocenowych pochodnych sumanenu w roli składników warstw receptorowych sensorów woltamperometrycznych stanowi interesującą koncepcję badawczą. Jedyną niewiadomą pozostawał wybór analitu do badań. Za ambitny cel prac postawiłem sobie

wykorzystanie szkieletu sumanenu w roli fragmentu receptorowego cząsteczki. Projektując badania w tym zakresie natknąłem się na publikację Hirao i Petrukhiny⁵⁰ dotyczącą syntezy metaloorganicznego kompleksu sumanenu z kationem cezu (**53**; **Rys. 12b**). Siłą napędową tworzenia się kompleksu było oddziaływanie kation- π oraz idealne dopasowanie wnętrza misy sumanenu z promieniem walencyjnym kationu cezu⁵⁶⁻⁵⁸. W publikacji Hirao i Petrukhiny⁵⁰ w oddziaływanie był zaangażowany sumanen w formie monoanionu. Stwierdziłem, że ciekawym pomysłem jest próba zastosowania pochodnych sumanenu w roli receptorów kationów cezu. Założyłem, że w przypadku mojej idei dynamiczne oddziaływanie kation- π występuje pomiędzy kationami cezu a sumanenem w formie elektroobojętnej. W ramach badań prowadzonych w trakcie drugiego stażu w Japonii⁵⁹ wstępnie potwierdziłem wykonalność tej koncepcji badawczej. Po uzyskaniu stopnia doktora, w ramach prac badawczych prowadzonych we współpracy międzynarodowej z zespołem prof. Hidehiro Sakurai zdecydowałem znacznie rozszerzyć ten temat badawczy. W tym celu, zaprojektowałem nowe ferrocenowe pochodne sumanenu **15-20** (**Rys. 1**, strona 19) różniące się pomiędzy sobą typem łącznika pomiędzy sumanenem a ferrocenem i liczbą jednostek ferrocenu na jedną jednostkę sumanenu (pochodne triferrocenowe **15-18** i pochodne monoferrocenowe **19-20**). Pochodne sumanenu **15-20** zostały zaprojektowane przeze mnie w taki sposób, aby zapewnić komunikację elektronową pomiędzy centrum receptorowym cząsteczki (szkielet sumanenu) a próbnikiem redoks (ferrocenem). Komunikacja elektronowa pomiędzy tymi centrami jest bardzo istotna z punktu widzenia opracowania efektywnych sensorów woltamperometrycznych.

Badania oddziaływania związków **15-20** z kationami cezu przeprowadziłem metodą spektrofluorymetryczną. Zaobserwowałem spadek wartości emisji światła przez związek **15-20** na skutek zwiększającego się stężenia kationów cezu w roztworze. Tę obserwację przypisałem występowaniu dynamicznych oddziaływań niekowalencyjnych kation- π . Na podstawie zmian na widmach emisji określiłem stechiometrię tworzących się kompleksów za pomocą metody zmian ciągłych (metoda Job'a, ang. *Job's plot*). W przypadku każdego z układów stechiometria kompleksu (związek:kation cezu) wynosiła 2:1. Ta stechiometria odpowiada dynamicznemu tworzeniu się kompleksów kanapkowych. Na **Rys. 13** przedstawiłem wymodelowaną strukturę takiego kompleksu z udziałem związku **18**.



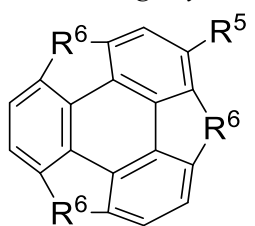
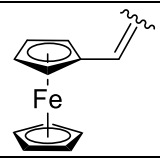
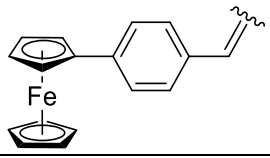
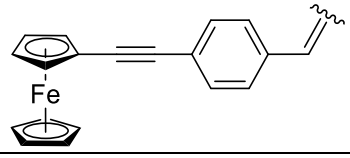
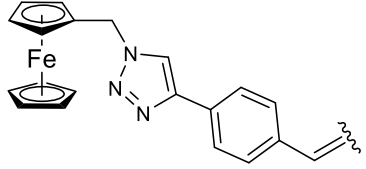
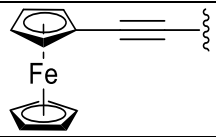
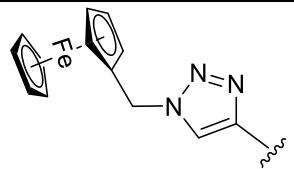
Rys. 13. Struktura kompleksu związku **17** z kationem cezu wymodelowana za pomocą programu Gaussian16 (patrz: dyskusja w publikacji **H7**). Kolorem żółtym zazaczyłem misę sumanenu. Dla przejrzystości rysunku są pomięte atomy wodoru. Przedstawiłem rzut z dwóch perspektyw

Na podstawie zmian na widmach emisji wyznaczyłem również wartości stałych tworzenia (K_{app}) badanych układów (**Tabela 6**). W przypadku związków **16-18** wartości K_{app} mieściły się w zakresie $3,3-8,4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$, a w przypadku związków **19-20** w zakresie $5,9-8,7 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$. Wartości K_{app} monoferrocenowych pochodnych sumanenu **19-20** są ponad rząd wielkości większe w porównaniu z triferrocenowymi pochodnymi **16-18**. Fakt ten powiązałem z mniejszym zabudowaniem sterycznym pochodnych **19-20**.

Za pomocą pomiaru widm emisji potwierdziłem również, że zaprojektowane przeze mnie receptory **16-20** są wysoce selektywne w stosunku do kationów cezu, ponieważ, nie zaobserwowałem zmian na widmach emisji receptorów w obecności innych kationów. Za szczególnie istotny uważam fakt braku interferencji kationów rubidu. Promienie walencyjne kationów rubidu i cezu są zbliżone i z tego powodu w wielu publikacjach dotyczących opracowania receptorów molekularnych kationów cezu, kationy rubidu stwarzają problem i są istotnym interferentem. W związku z idealnym dopasowaniem wielkości misy sumanenu z promieniem walencyjnym kationu cezu zastosowanie przeze mnie sumanenu w roli centrum receptorowego cząsteczki umożliwia znaczne ograniczenie wpływu interferentów. W ramach badań z zastosowaniem spektrofluorymetrii wykazałem również, że obecność szkieletu sumanenu w otrzymanych przeze mnie pochodnych jest kluczowa dla zastosowania tych związków w roli selektywnych receptorów kationów cezu.^{XVI}

^{XVI} Patrz: dyskusja w publikacji **H7**, rysunek 4 i dyskusja tamże.

Tabela 6. Wartości K_{app} oddziaływań związków **16-20** z kationami cezu oraz wartości LOD woltamperometrycznych sensorów kationów cezu zawierających związek **15-20** w roli receptora

<i>Wzór ogólny</i>						
						
Związek	Podstawnik R ⁵	Podstawnik R ⁶	K_{app} (mol ⁻² ·L ²)	LOD (nM)	Praca	
15	H		nie określono	20	H6	
16	H		$0,3 \cdot 10^5$	50	H7	
17	H		$0,8 \cdot 10^5$	90	H7	
18	H		$0,7 \cdot 10^5$	380	H7	
19		CH ₂	$5,9 \cdot 10^5$	6	H8	
20		CH ₂	$8,7 \cdot 10^5$	9	H8	

W dalszych etapach prac korzystałem z moich wcześniejszych owocnych doświadczeń w zakresie zastosowania pochodnych ferrocenu w sensorach woltamperometrycznych. Zaproponowałem współpracę naukową zespołowi prof. Anny M. Nowickiej, gdzie przeprowadzono badania woltamperometryczne sensorów kationów cezu zawierających związek **15-20** w roli receptora. W obecności zwiększającego się stężenia kationów cezu w wodzie zaobserwowałem wzrost intensywności sygnału anodowego ferrocenu na krzywej woltamperometrycznej (DPV) sensora. Ten wynik eksperymentu przypisuję występowaniu dynamicznych oddziaływań niekwalencyjnych kation- π pomiędzy pochodną sumanenu

obecną w warstwie receptorowej a kationami cezu. Co istotne, zmiany na krzywych woltamperometrycznych sensora obserwowałem jedynie w obecności kationów cezu. Fakt ten dowodzi selektywności działania sensora. Wysoką selektywność działania sensora potwierdzono również za pomocą spektrofluorymetrii i techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (ang. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LA-ICP-MS*).^{XVII}

Wartości LOD sensorów (**Tabela 6**) były bardzo zadowalające (6-380 nM). Zaobserwowałem następujące zależności pomiędzy wartościami LOD sensorów.

- Wartości LOD sensorów zawierających w warstwie receptorowej triferrocenowe pochodne sumanenu **15-18** (20-380 nM) były około rząd wielkości wyższe w porównaniu z wartościami sensorów zawierających w warstwie receptorowej monoferrocenowe pochodne sumanenu **19-20** (6-9 nM). Sugeruje to, że większe zabudowanie steryczne pochodnej sumanenu skutkuje zmniejszeniem wartości K_{app} układu i zwiększeniem LOD sensora.
- Sensory zawierające receptory, w których szkielet sumanenu był połączony z jednostką ferrocenu z zachowaniem układu sprzężonych wiązań π (por. struktury związków **17** i **18** oraz **19** i **20**), charakteryzowały się niższymi wartościami LOD. Tę zależność tłumaczę usprawnioną komunikacją elektronową pomiędzy centrum receptorowym cząsteczki (szkielet sumanenu) a próbnikiem redoks (ferrocen). Komunikacja elektronowa jest korzystna z punktu widzenia działania sensora.

Warto zaznaczyć, że LOD dla opracowanych przeze mnie sensorów, w szczególności dla tych zawierających w roli receptora związek **15** lub **19-20**, były znacznie niższe w porównaniu ze znanymi sensorami, zawierającymi w roli receptora pochodne kaliksarenów⁶⁰⁻⁶² (96-770 nM), pochodne barwnika skwarainowego⁶¹ (96 nM), pochodne BODIPY⁶³ (273 nM) lub zeolity⁶⁴ (7300 nm).

Opracowane przeze mnie sensory woltamperometryczne są pierwszym przykładem urządzeń analitycznych zawierających w roli receptora pochodne sumanenu dedykowanych wysoce selektywnej i czulej detekcji kationów cezu w wodzie. Zaletą opracowanych sensorów jest również łatwość regeneracji, możliwość ponownego użycia oraz stabilność w czasie. Dodatkowo, wartości LOD sensorów, w szczególności tych zawierających związki **15** i **19-20** w warstwie receptorowej (LOD w zakresie 6-20 nM), sugerują możliwość użycia opracowanych przeze mnie sensorów w analizie próbek rzeczywistych. Na przykład,

^{XVII} Patrz: dane w publikacjach **H6-H8**.

szacowane stężenie toksycznego cezu próbkach wodnych pobranych z rzeki Mano na północny-zachód od elektrowni Fukushima-Daiichi wynosi około 60 nM.^{65,66} Wartość ta jest wyższa w porównaniu z wartościami LOD opracowanych przeze mnie sensorów zawierających w roli receptora związku **15** i **19-20**.

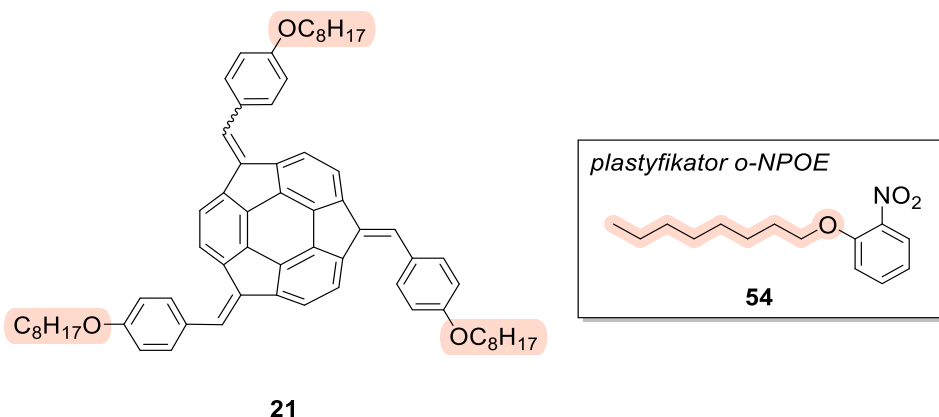
4.3.1.5. Zastosowanie pochodnej sumanenu w roli składnika warstwy receptorowej potencjometrycznego sensora kationów cezu – publikacja H9

Wyniki tych prac są szczegółowo omówione w publikacji **H9**.

Zbadawszy zastosowywanie ferrocenowych pochodnych sumanenu w roli składników warstw receptorowych woltamperometrycznych sensorów kationów cezu, stwierdziłem, że kolejnym, ciekawym etapem prac byłoby zastosowanie pochodnych sumanenu w roli składników warstw receptorowych sensorów innego typu. Z tego powodu, w roku 2021 nawiązałem współpracę naukową z prof. Wojciechem Wróblewskim, ekspertem w dziedzinie czujników chemicznych. Zdecydowaliśmy się zainicjować badania zastosowania pochodnych sumanenu w sensorach potencjometrycznych. Sensory potencjometryczne to narzędzia analityczne powszechnie stosowane w analizie chemicznej, między innymi w medycynie (np. do oznaczania stężenia jonów we krwi) lub w przemyśle (np. w urządzeniach kontrolnych).⁶⁷⁻⁶⁹ Jedną z głównych ich zalet jest prostota użycia oraz uniwersalność. Od wielu lat trwają intensywne badania opracowania sensorów jonoselektywnych. Kluczową rolę w tych sensorach pełni receptor, odpowiadający za zapewnianie selektywnych oddziaływań z analitem. Uznałem, że opracowanie potencjometrycznego sensora kationów cezu zawierającego receptor oparty na sumanenie doskonalone wpisuje się w obecne trendy rozwoju sensorów potencjometrycznych.

Sumanen dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach stosowanych do przygotowania membran sensorów potencjometrycznych, np. w tetrahydrofuranie. W pierwszym etapie prac zdecydowałem się zatem podjąć próbę przygotowania membran z użyciem niemodyfikowanego sumanenu. Niestety, w trakcie procesu przygotowywania membrany sumanen ulegał strąceniu w fazie organicznej w obecności plastyfikatora. Jest to istotna przeszkoda, ponieważ obecność plastyfikatora jest konieczna do odpowiedniego przygotowania i funkcjonowania membrany sensora potencjometrycznego. Chcąc rozwiązać ten problem, przeanalizowałem budowy związków stosowanych w roli plastyfikatorów. Moją szczególną uwagę zwrócił 1-nitro-2-(*n*-oktyloksy)benzen (o-NPOE, **54**; **Rys. 14**). Zainspirowany tym plastyfikatorem i korzystając z mojego doświadczenia w syntezie triferrocenowych pochodnych sumanenu **15-18**, zaprojektowałem syntezę związku **21** (**Rys.**

14). Moją ideą było wprowadzenie do szkieletu sumanenu ugrupowań oktyloksylowych, charakterystycznych dla plastyfikatora o-NPOE, w celu poprawy rozpuszczalności sumanenu w medium służącym do przygotowania membrany. Zaletą opracowanej przeze mnie metody syntezy związku **21** metodą kondensacji (patrz **Rys. 5**, strona 19) była nie tylko prostota i zadowalająca wydajność syntezy (65%), ale również dostępność 4-oktyloksybenzaldehydu w handlu.

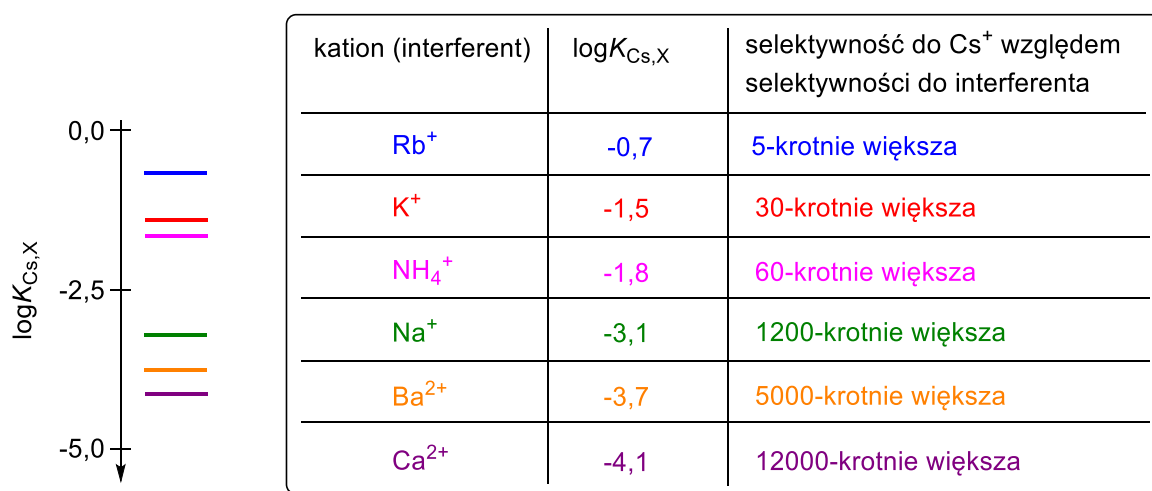


Rys. 14. Budowa pochodnej sumanenu **21** wraz ze strukturą plastyfikatora o-NPOE (**54**), będącego inspiracją do zaprojektowania związku **21**

Testy przygotowania membran wykazały, że otrzymana przeze mnie pochodna sumanenu **21** nie ulega strąceniu w matrycy membrany wykonanej z plastyfikowanego poli(chlorku winylu), co w rezultacie otworzyło możliwość opracowania potencjometrycznego sensora kationów cezu. Oddziaływanie związku **21** z kationami cezu potwierdziłem metodami spektrometrycznymi, a we współpracy z prof. Wróblewskim określiliśmy parametry działania sensora. Badania selektywności sensora były prowadzone w roztworach zawierających kationy cezu w obecności interferentów, tj. kationów sodu, potasu, amonowych, rubidu, baru i wapnia. Na podstawie porównania wyznaczonych współczynników selektywności ($\log K_{Cs,X}$) określiłem, że obecność związku **21** w membranie skutkowałą zwiększeniem selektywności sensora w stosunku do kationów cezu (**Rys. 15**).^{XVIII} Na przykład, sensor wykazywał 30-krotnie większą selektywność w stosunku do kationów cezu w porównaniu do kationów potasu i aż 12000-krotnie w stosunku do kationów wapnia. W obecności najbardziej konkurencyjnych kationów, tj. kationów rubidu, sensor wykazywał 5-krotnie większą selektywność w stosunku

^{XVIII} Wartość $\log K_{Cs,X}$ równa 0 oznacza, że sensor wykazuje taką samą selektywność w stosunku do kationów cezu i kationów interferenta. Wartości $\log K_{Cs,X} < 0$ oznaczają większą selektywność sensora w stosunku do kationów cezu w porównaniu do kationów interferenta. Wartość $\log K_{Cs,X} = 1$ oznacza 10-krotnie większą selektywność sensora w stosunku do kationów cezu w porównaniu do kationów interferenta.

do kationów cezu. Wartość LOD opracowanego sensora była zadowalająca (4 μM). Dodatkowo, opracowany sensor działał w sposób powtarzalny przez minimum 2 miesiące. W efekcie tych prac, nie tylko zaproponowałem ciekawą metodę modyfikacji sumanenu w celu opracowania nowych potencjometrycznych sensorów kationów cezu. Wykazałem, że odkryte przeze mnie oddziaływanie niekowalencyjne kation- π pomiędzy kationem cezu a sumanenem ma charakter uniwersalny i może stanowić podstawę mechanizmu działania różnych sensorów elektrochemicznych.



Rys. 15. Porównanie współczynników selektywności ($\log K_{\text{Cs},X}$) sensora kationów cezu zawierającego w membranie związek **21** w roli receptora

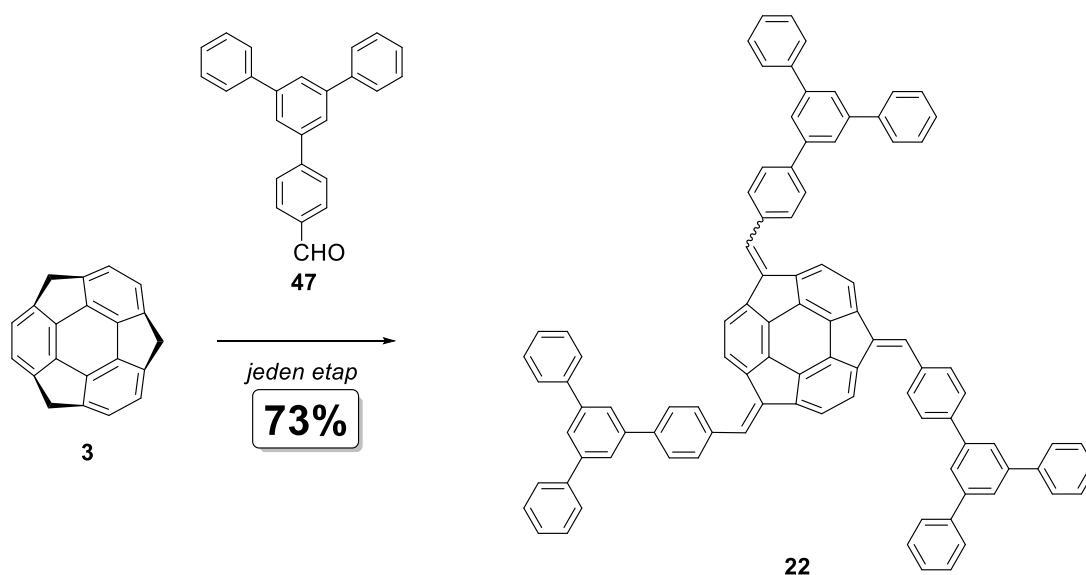
4.3.1.6. Zaobserwowanie zjawiska wzmocnienia emisji indukowanego agregacją (AIEE) dla nowej pochodnej sumanenu i zastosowanie tego zjawiska do opracowania fluorescencyjnego receptora kationów cezu – publikacja H10

Wyniki tych prac są szczegółowo omówione w publikacji **H10**.

Wykazywanie przez niektóre związki aromatyczne efektu wzmocnienia emisji indukowanego agregacją (ang. *aggregation-induced enhanced emission*, AIEE) jest znane dopiero od nieco ponad 20 lat. Pierwsze doniesienia pochodzą z roku 2001, kiedy to prof. Ben Zhong Tang opublikował wyniki badań wykazywania efektu AIEE przez 1-metylo-1,2,3,4,5-pentafenylosilol.⁷⁰ Od tego czasu praktyczne wykorzystanie efektu AIEE stanowi obiekt zainteresowania wielu grup badawczych.^{71–73} Zjawisko AIEE polega na tym, że związek aromatyczny w roztworze nie emituje światła lub jest bardzo słabym emitorem, natomiast w formie zagregowanej wykazuje nieporównywalnie większą emisję światła. Efekt AIEE jest obserwowany w przypadku specyficznych klas związków organicznych, w których występuje

możliwość rotacji pierścieni aromatycznych wokół wiązań pojedynczych, np. 1,3,5-trifenylobenzen lub 1,1,2,2-tetrafenyloeten. Na przestrzeni lat pojawiło się wiele teorii dotyczących mechanizmu efektu AIEE. W jednej z nich efekt AIEE tłumaczy się ograniczeniem możliwości rotacji pierścieni aromatycznych związku aromatycznego w formie zagregowanej (ang. *restriction of intramolecular rotation*, RIR). Energia dostarczana do cząsteczki w roztworze, np. na drodze wzbudzenia światłem, jest przeznaczana na tę rotację. To zjawisko powoduje, że związek jest słabym emiterem w roztworze. W przypadku agregatów, ze względów sterycznych rotacja ta jest zahamowana lub wyeliminowana. Skutkuje to zwiększeniem emisji światła wykazywanej przez związek w formie zagregowanej.

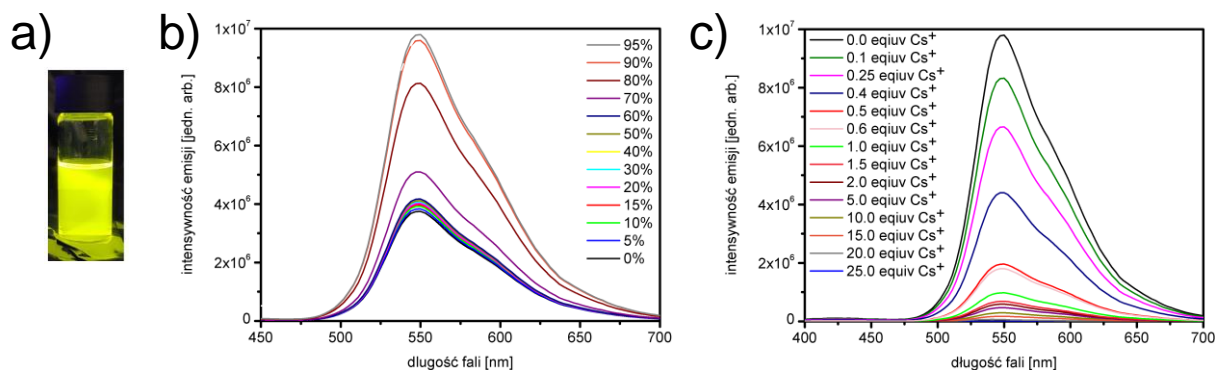
Zainteresowawszy się efektem AIEE, natknąłem się na publikację zespołu prof. Hidehiro Sakurai z roku 2018.⁷⁴ W tej pracy Autorzy opisali syntezę związku będącego hydroksylową pochodną tri(metylotio)triazasumanenu. Autorzy pokazali też, że ta pochodna wykazuje efekt AIEE. Niestety, jej synteza była wieloetapowa i mało wydajna (sumaryczna wydajność reakcji wyniosła 18%). Kontynuując temat badań modyfikacji i zastosowania sumanenu zaprojektowałem tripochodną sumanenu **22** (Rys. 16). Założyłem, że ugrupowania 1,3,5-trifenylobenzenu wprowadzone do szkieletu sumanenu będą odpowiadały za wykazywanie przez związek **22** efektu AIEE. Opracowana przeze mnie synteza związku **22** była jednoetapowa, łatwa w wykonaniu i bardzo wydajna (73%).



Rys. 16. Zaprojektowana przeze mnie metoda syntezy tripochodnej sumanenu **22**, stanowiąca podstawę publikacji **H10**

Analizy spektrofluorymetryczne wykazały, że związek **22** jest efektywnym emiterym światła żółtego (**Rys. 17a**). Dla porównania, roztwór sumanenu (**3**) jest bezbarwny. Tę obserwację przypisałem dwóm czynnikom:

- wprowadzeniu trzech ugrupowań aromatycznych ferrocenu do szkieletu sumanenu,
- rozszerzeniu układu sprzężonych wiązań wielokrotnych, a co za tym idzie, zwiększeniu liczby zdelokalizowanych elektronów π w cząsteczce.



Rys. 17. (a) Roztwór związku **22** w chloroformie ($2 \cdot 10^{-5}$ M) po naświetleniu (długość fali wzbudzającej 365 nm); (b) Widma emisji związku **22** w mieszaninach chloroform-metanol (legenda odpowiada vol% metanolu w mieszaninie); (c) Zmiany na widmie emisji związku **22** w formie agregatów w obecności kationów cezu

Badania wykazywania przez związek **22** efektu AIEE polegały na pomiarze widm emisji związku **22** w mieszaninach chloroformu i metanolu, przy zwiększającym się stężeniu procentowym objętościowym (vol%) metanolu (od 0% do 95%). Zaobserwowałem, że intensywność emisji światła przez związek **22** w mieszaninie zawierającej do 70 vol% metanolu była w praktyce identyczna z intensywnością emisji w chloroformie. W przypadku roztworów zawierających więcej niż 70 vol% metanolu zmiany na widmach emisji związku **22** były znaczące (**Rys. 17b**). Na skutek zwiększającego się stężenia metanolu zaobserwowałem znaczny wzrost intensywności emisji. Tę obserwację przypisałem wykazywaniu przez związek efektu AIEE. Analiza metodą dynamicznego rozpraszania światła (ang. *dynamic light scattering*, DLS) wykazała, że wielkość agregatów wynosi ok. 120 nm. Dla porównania, analizy metodą DLS nie wykazały obecności agregatów w roztworze związku **22** w chloroformie.

W związku z obecnością szkieletu sumanenu w związku **22** spodziewałem się, że związek ten będzie mógł pełnić rolę receptora kationów cezu. Moja hipoteza badawcza dotycząca możliwości zastosowania związku **22** w roli nowatorskiego fluorescencyjnego receptora

kationów cezu była podyktowana następującymi przesłankami. Spodziewałem się, że dodatek kationów cezu do mieszaniny zawierającej agregaty związku **22** będzie powodował znaczącą zmianę w intensywności emisji światła. Założyłem, że spontaniczne tworzenie się kompleksów kanapkowych na drodze oddziaływań kation- π będzie powodowało rozpad agregatów, tj. dezagregację związku **22**. W efekcie, intensywność emisji związku **22** powinna maleć. Analizy spektrofotometryczne wykazały słuszność mojej hipotezy. Intensywność emisji światła przez związek **22** w formie agregatów drastycznie malała w obecności zwiększającego się stężenia kationów cezu w roztworze (**Rys. 17c**). Podobnego zjawiska nie obserwowałem w przypadku innych kationów metali. Fakt ten dowodzi selektywności oddziaływania kationów cezu ze związkiem **67**. Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych pochodnych sumanenu **15-18** i **21**, stechiometria tworzących się kompleksów odpowiadała tworzeniu się kompleksów kanapkowych.^{XIX,XX} Wartość K_{app} tego układu wyniosła $9,0 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$ i była zbliżona do wartości K_{app} monoferrocenowych pochodnych sumanenu **19-20** ($5,9-8,7 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$; **Tabela 6**, strona 38) oraz ponad dziesięciokrotnie wyższa niż triferrocenowych pochodnych sumanenu **15-18** ($0,3-0,7 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$; **Tabela 6**, strona 38). Wartość LOD była zadowalająca i wynosiła 150 nM. Dodatkową zaletą opracowanego przeze mnie receptora jest również jego łatwa regeneracja i możliwość ponownego użycia.^{XIX}

4.3.2. Podsumowanie

Powyżej opisałem swoje najważniejsze osiągnięcia naukowe udokumentowane jednotematycznym cyklem publikacji stanowiącym podstawę osiągnięcia. Najistotniejsze osiągnięcia w ramach tego cyklu są następujące.

- a) Zaprojektowałem i otrzymałem nowe ferrocenowe pochodne pirenu oraz zastosowałem je w roli fluorescencyjnych receptorów anionów i składników warstw receptorowych voltamperometrycznych sensorów anionów. Wybrane sensory wykazały możliwość jednoczesnego wykrywania paru anionów, również w próbkach wody mineralnej.
- b) Zaprojektowałem i otrzymałem nowe triferrocenowe pochodne 1,3,5-trifenylobenzenu oraz zastosowałem je w roli składników warstw receptorowych voltamperometrycznych sensorów jonów. Wykazałem korzyści

^{XIX} Patrz dane i dyskusja w publikacji **H10**.

^{XX} Tworzenie się kompleksów potwierdziłem również za pomocą metody *cold-spray* ESI-MS. Patrz: dane w publikacji **H10**, Rys. 4c i dyskusja tamże.

płynące z zastosowania pochodnych triferrocenowych w roli warstwy receptorowej sensora w porównaniu z pochodnymi monoferrocenowymi.

- c) Zastosowałem odpowiednio zaprojektowane ferrocenowe pochodne 1,3,5-trifenylobenzenu o budowie klatkowej lub dendrymerycznej w roli składników warstw receptorowych woltamperometrycznych sensorów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.
- d) Zastosowałem nowe pochodne sumanenu w roli selektywnych fluorescencyjnych receptorów kationów cezu i składników warstw receptorowych woltamperometrycznych lub potencjometrycznych sensorów kationów cezu. Wyniki tych badań zostały zauważone przez komitet redakcyjny oraz środowisko akademickie, jako że publikacja **H6** została wyróżniona na okładce czasopisma oraz na portalu *Chemistry Views*^{XXI}.
- e) Zaobserwowałem zjawisko AIEE dla nowej pochodnej sumanenu, którą można wydajnie otrzymać stosując łatwą metodę syntezy. Zastosowałem to zjawisko w celu opracowania nowatorskiego fluorescencyjnego receptora kationów cezu. Wyniki tych badań (publikacja **H10**) zostały zauważone przez Królewskie Towarzystwo Chemiczne (RSC) poprzez wyróżnienie na *Blogu Chemical Communcations Milestones*^{XXII}.
- f) Wykazałem, że odkryte przeze mnie oddziaływanie niekowalencyjne kation- π pomiędzy kationem cezu a sumanenem w formie elektroobojętny ma charakter uniwersalny i może stanowić podstawę mechanizmu działania sensorów różnego typu.

Dodatkowym wkładem mojego osiągnięcia w rozwój dyscypliny jest odkrycie nowych metod syntezy wyrafinowanych ferrocenowych pochodnych poliaromatycznych. W mojej ocenie najważniejsze metody są następujące.

- a) Opracowałem wydajną metodę syntezy pochodnych o budowie klatkowej (prace **H3** i **H4**). Oczyszczanie tych związków nie wymagało stosowania chromatografii kolumnowej.

XXI Adres do strony www:
https://www.chemistryviews.org/details/news/11256646/Fullerene_Fragment_with_Three_Ferrocenyl_Substitue
nts/
XXII Adres strony www: https://blogs.rsc.org/cc/2021/01/11/chemcomm-milestones-artur-kasprzak/?doing_wp_cron=1674059696.6223878860473632812500

- b) Opracowałem wydajną metodę syntezy pochodnej o budowie dendrymerycznej (prace **H5**). Oczyszczanie tego związku nie wymagało stosowania chromatografii kolumnowej.
- c) Opracowałem metody syntezy nowych pochodnych sumanenu na drodze reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji (podejście *click chemistry*) lub reakcji sprzęgania (prace **H7** i **H8**).

4.3.3. Przyszłe cele badawcze

Moje przyszłe badania naukowe będą skoncentrowane na chemii sumanenu oraz chemii dendrymerów. Przyszłe cele badawcze będą dotyczyły następujących obszarów.

1. Synteza i zastosowanie pochodnych sumanenu rozpuszczalnych w wodzie. Jak dotąd nie otrzymano pochodnych sumanenu, które wykazywałyby rozpuszczalność w roztworach wodnych. Osiągnięcie tego celu nie tylko wniesie nową jakość w dziedzinie syntezy nowych zakrzywionych związków aromatycznych rozpuszczalnych w wodzie, ale również umożliwi zastosowanie sumanenu w roli fluorescencyjnego receptora kationów cezu w wodzie. Te badania będą związane z realizacją grantu NCN OPUS, którego jestem kierownikiem (07.2022 – obecnie).
2. Synteza i zastosowanie pochodnych sumanenu charakteryzujących się szkieletem chromoforu typu *push-pull*. Jest to nowatorska koncepcja badawcza w chemii sumanenu. Osiągnięcie tego celu otworzy nowe ścieżki modyfikacji sumanenu w celu nadawania mu interesujących właściwości fotofizycznych. Dodatkowo, nowe pochodne sumanenu o takiej architekturze cząsteczki będą mogły pełnić rolę efektywnych receptorów fluorescencyjnych kationów cezu. Te badania będą związane z realizacją grantu NCN OPUS, którego jestem kierownikiem (07.2022 – obecnie).
3. Synteza i zastosowanie magnetycznych nanoadsorbentów zawierających sumanen dedykowanych usuwaniu soli cezu z roztworów wodnych. W tym celu wykorzystam swoje doświadczenie w modyfikacji nanomateriałów węglowych oraz w modyfikacji sumanenu. W ramach tego ambitnego celu badawczego otrzymam nanocząstki magnetyczne zawierające na powierzchni sumanen, dzięki którym będzie możliwe łatwe, szybkie i efektywne usuwanie soli cezu z roztworów wodnych. Te badania będą związane z realizacją grantu Technologie Materiałowe-III w ramach projektów

POB - Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza na Politechnice Warszawskiej, którego jestem kierownikiem (01.2022 – obecnie).

4. Zastosowanie odpowiednio zaprojektowanych pochodnych sumanenu w roli składników warstw receptorowych sensorów potencjometrycznych. Te badania będą związane z realizacją grantu NCN OPUS, którego jestem kierownikiem (07.2022 – obecnie).
5. Synteza i zastosowanie nowych pochodnych dendrymerycznych zawierających bloki budulcowe wykazujące efekt AIEE.

4.3.4. Bibliografia do opisu wyników badań

- 1 L. Zhou, X.-T. Fan, Y.-D. Xu and Q.-Y. Cao, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 8087–8092.
- 2 H. Huang, Z. Xin, L. Yuan, B.-Y. Wang and Q.-Y. Cao, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **483**, 425–430.
- 3 S. Sun, W. Hu, H. Gao, H. Qi and L. Ding, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, **184**, 30–37.
- 4 T. Romero, A. Caballero, A. Tárraga and P. Molina, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3466–3469.
- 5 M. del C. González, F. Otón, R. A. Orenes, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *Organometallics*, 2014, **33**, 2837–2852.
- 6 Q.-Y. Cao, M. H. Lee, J. F. Zhang, W. X. Ren and J. S. Kim, *Tetrahedron Lett.* 2011, **52**, 2786–2789.
- 7 J. Zhang, S. Xie, M. Zi and L. Yuan, *J. Sep. Sci.*, 2020, **43**, 134–149.
- 8 S. Míguez-Lago, B. D. Gliemann, M. Kivala and M. M. Cid, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 13352–13357.
- 9 L. Tapia, I. Alfonso and J. Solà, *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 9527–9540.
- 10 T. Tateishi, M. Yoshimura, S. Tokuda, F. Matsuda, D. Fujita and S. Furukawa, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **467**, 214612.
- 11 T. Jiao, K. Cai, Z. Liu, G. Wu, L. Shen, C. Cheng, Y. Feng, C. L. Stern, J. F. Stoddart and H. Li, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 5114–5123.
- 12 E. J. Dale, N. A. Vermeulen, A. A. Thomas, J. C. Barnes, M. Juriček, A. K. Blackburn, N. L. Strutt, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, S. E. Denmark and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 10669–10682.
- 13 Y. Shi, K. Cai, H. Xiao, Z. Liu, J. Zhou, D. Shen, Y. Qiu, Q.-H. Guo, C. Stern, M. R. Wasielewski, F. Diederich, W. A. Goddard and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 13835–13842.
- 14 S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 898–952.
- 15 Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman and W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 6634.
- 16 C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5525–5534.
- 17 J.-H. Deng, J. Luo, Y.-L. Mao, S. Lai, Y.-N. Gong, D.-C. Zhong and T.-B. Lu, *Sci. Adv.*, 2020, **6**, eaax9976.
- 18 T. Chen, M. Li and J. Liu, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 2765–2783.
- 19 Y. Zhang and S. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 50–60.
- 20 A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2nd ed., 2001.
- 21 D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 6–29.
- 22 F. A. Larik, A. Saeed, T. A. Fattah, U. Muqadar and P. A. Channar, *Appl. Organomet. Chem.*, 2017, **31**, e3664.
- 23 R. Sun, L. Wang, H. Yu, Z.- Abdin, Y. Chen, J. Huang and R. Tong, *Organometallics*, 2014, **33**, 4560–4573.

- 24 A. Pal, S. Ranjan Bhatta and A. Thakur, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **431**, 213685.
- 25 L. Hu, Y. A. Liu and X. Liao, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, e1700826.
- 26 J. Pignanelli, B. Billet, M. Straeten, M. Prado, K. Schlingman, M. J. Ahamed and S. Rondeau-Gagné, *Soft Matter*, 2019, **15**, 7654–7662.
- 27 C. J. Wallis, I. L. Kraft, B. O. Patrick and P. Mehrkhodavandi, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 541–547.
- 28 M. A. Malik, S. A. Lone, M. Y. Wani, Md. I. A. Talukdar, O. A. Dar, A. Ahmad and A. A. Hashmi, *Bioorg. Chem.*, 2020, **98**, 103771.
- 29 P. Mignon, *Nuc. Acids Res.*, 2005, **33**, 1779–1789.
- 30 S. Bommarito, N. Peyret and J. S. Jr, *Nuc. Acids Res.*, 2000, **28**, 1929–1934.
- 31 A. F. M. EL-Mahdy, M.-Y. Lai and S.-W. Kuo, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 9520–9528.
- 32 B. J. J. Timmer and T. J. Mooibroek, *J. Chem. Educ.*, 2021, **98**, 540–545.
- 33 M. Y. Jin, Q. Zhen, D. Xiao, G. Tao, X. Xing, P. Yu and C. Xu, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 3276.
- 34 P. Vishnoi, D. Kaleeswaran and R. Murugavel, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 17535–17550.
- 35 X. Liang, Z. Ni, L. Zhao, B. Ge, H. Zhao and W. Li, *Microchem. J.*, 2021, **170**, 106663.
- 36 A. M. Mastral and M. S. Callén, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 3051–3057.
- 37 H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, *Egypt. J. Pet.*, 2016, **25**, 107–123.
- 38 S. K. Samanta, O. V. Singh and R. K. Jain, *Trends Biotechnol.*, 2002, **20**, 243–248.
- 39 J. Palomero, J. A. Mata, F. González and E. Peris, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 291–297.
- 40 A. Peruga, J. A. Mata, D. Sainz and E. Peris, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **637–639**, 191–197.
- 41 C.-O. Turrin, E. Manoury and A.-M. Caminade, *Molecules*, 2020, **25**, 447.
- 42 H. Sakurai, T. Daiko and T. Hirao, *Science*, 2003, **301**, 1878–1878.
- 43 H. Sakurai, *BCSJ*, 2021, **94**, 1579–1587.
- 44 T. Amaya, S. Seki, T. Moriuchi, K. Nakamoto, T. Nakata, H. Sakane, A. Saeki, S. Tagawa and T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 408–409.
- 45 H. Nakazawa, A. Ohya, Y. Morimoto, Y. Uetake, N. Ikuma, K. Okada, M. Nakano, Y. Yakiyama and H. Sakurai, *Asian J. Org. Chem.*, 2022, ajoc.202200471.
- 46 T. Amaya, K. Kobayashi and T. Hirao, *Asian J. Org. Chem.*, 2013, **2**, 642–645.
- 47 S. Higashibayashi and H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 2011, **40**, 122–128.
- 48 S. Alvi and R. Ali, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2020, **16**, 2212–2259.
- 49 T. Amaya and T. Hirao, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10524.
- 50 S. N. Spisak, Z. Wei, A. Yu. Rogachev, T. Amaya, T. Hirao and M. A. Petrukhina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 2582–2587.
- 51 T. Amaya and T. Hirao, in *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis*, ed. A. J. L. Pombeiro, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2013, pp. 473–483.
- 52 Y. Yakiyama, T. Hasegawa and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 18099–18103.
- 53 T. Amaya and T. Hirao, *Chem. Rec.*, 2015, **15**, 310–321.
- 54 B. Topolinski, B. M. Schmidt, S. Higashibayashi, H. Sakurai and D. Lentz, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 13809.
- 55 T. Amaya, H. Sakane and T. Hirao, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 8528–8531.
- 56 D. Vijay, H. Sakurai, V. Subramanian and G. N. Sastry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 3057.
- 57 U. D. Priyakumar and G. N. Sastry, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 6043–6046.
- 58 I. K. Petrushenko, N. V. Shipitsin and K. B. Petrushenko, *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2022, **135**, 114949.
- 59 A. Kasprzak and H. Sakurai, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 17147–17152.
- 60 X. Q. Pham, L. Jonusauskaite, A. Depauw, N. Kumar, J. P. Lefevre, A. Perrier, M.-H. Ha-Thi and I. Leray, *J. Photochem. Photobiol.*, 2018, **364**, 355–362.
- 61 B. Radaram, T. Mako and M. Levine, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 16276.
- 62 N. Kumar, Q. Pham-Xuan, A. Depauw, M. Hemadi, N.-T. Ha-Duong, J.-P. Lefevre, M.-H. Ha-Thi and I. Leray, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 7162–7170.
- 63 E. Özcan and B. Çoşut, *Chem. Select*, 2018, **3**, 7940–7944.
- 64 M. Arvand, M. Moghimi and M. A. Bagherinia, *Anal. Lett.*, 2009, **42**, 393–408.
- 65 T. Mizuno and H. Kubo, *Sci Rep*, 2013, **3**, 1742.
- 66 A. Kasprzak, A. Kowalczyk, A. Jagielska, B. Wagner, A. M. Nowicka and H. Sakurai, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 9965–9971.
- 67 E. Bakker, P. Bühlmann and E. Pretsch, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 3083–3132.

- 68 P. Bühlmann, E. Pretsch and E. Bakker, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1593–1688.
- 69 E. Zdrachek and E. Bakker, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 2–26.
- 70 J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, B. Z. Tang, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu and D. Zhu, *Chem. Commun.*, 2001, 1740–1741.
- 71 Y. Hong, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2009, 4332.
- 72 Q. Xia, Y. Zhang, Y. Li, Y. Li, Y. Li, Z. Feng, X. Fan, J. Qian and H. Lin, *Aggregate*, 2022, **3**, e152.
- 73 S. G. R., M. Pandey and A. S. J. Chakravarthy, *Mater. Chem. Front.*, 2021, **5**, 1541–1584.
- 74 P. Kaewmati, Y. Yakiyama, H. Ohtsu, M. Kawano, S. Haesuwannakij, S. Higashibayashi and H. Sakurai, *Mater. Chem. Front.*, 2018, **2**, 514–519.

4.3.5. Spis skrótów do opisu wyników badań

AIEE	efekt wzmocnienia emisji indukowany agregacją (ang. <i>aggregation-induced emission enhancement</i>)
CV	woltamperometria cykliczna (ang. <i>cyclic voltammetry</i>)
DPV	woltamperometria pulsowo-różnicowa (ang. <i>differential pulse voltammetry</i>)
LOD	granica wykrywalności (ang. <i>limit of detection</i>)
o-NPOE	1-nitro-2-(n-oktyloksy)benzen
PTC	kataliza przeniesienia międzyfazowego (ang. <i>phase-transfer catalysis</i>)
WWA	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

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

Od początku działalności naukowej (10.2016) realizuję interdyscyplinarne badania we współpracy międzynarodowej i międzyuczelnianej. Te współprace nie tylko zaowocowały wspólnymi publikacjami naukowymi, ale również stały się podstawą do efektywnej realizacji grantów badawczych. Oświadczenia dotyczące prowadzonych badań we współpracy międzynarodowej lub międzyuczelnianej stanowią treść **załącznika 8**.

W latach 2016 (lipiec-wrzesień) i 2019 (marzec-czerwiec) odbyłem **dwa trzymiesięczne staże badawcze na Uniwersytecie Oskakijskim w Japonii w grupie prof. Hidehiro Sakurai**. W ramach tych staży zajmowałem się syntezą i zastosowaniem nowych pochodnych sumanenu. Efektem drugiego stażu była wspólna publikacja z prof. Hidehiro Sakurai w czasopiśmie *Dalton Transactions*, która dodatkowo została wyróżniona na okładce czasopisma (*front cover*; w tej pracy pełnię rolę autora korespondencyjnego). Te dwa staże zagraniczne dały impuls do rozpoczęcia długofalowej współpracy z prof. Hidehiro Sakurai. Zaowocowały one bowiem nie tylko wspólnymi publikacjami w czasopismach z listy JCR (*Chem. Comm.*, *Dalton Trans.*, *J. Org. Chem.*). Stały się również podstawą do przygotowania wniosków grantowych. **Obecnie we współpracy z prof. Hidehiro Sakurai realizuję dwa granty naukowe, w których pełnię rolę kierownika**, tj. **NCN OPUS-22** (od 07.2022) i **Technologie Materiałowe-III w ramach projektów POB - Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza** na Politechnice Warszawskiej (od 01.2022). Dodatkowo, z inicjatywy mojej i prof. Hidehiro Sakurai **w październiku 2020 roku zostało podpisane międzywydziałowe porozumienie o współpracy naukowej i o wymianie studentów** (porozumienie zostało podpisane pomiędzy Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej a Graduate School of Engineering Uniwersytetu w Osace). **Jestem koordynatorem tej współpracy z ramienia mojego wydziału**. W ramach realizacji postulatów tego porozumienia, w lipcu 2022 wspólnie z prof. Hidehiro Sakurai **zorganizowałem** na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w formie stacjonarnej **międzynarodowe sympozjum naukowe** zatytułowane „The Inaugural OU-WUT Joint Symposium on Physical Organic Chemistry 2022”. Sympozjum obejmowało wykłady naukowców japońskich reprezentujących Uniwersytet w Osace oraz naukowców polskich reprezentujących Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej i Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

W roku 2020 nawiązałem współpracę naukową z zespołem dr. Berndta M. Schmidta (Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Niemcy). Mając na uwadze fakt, iż dr Schmidt jest ekspertem w dziedzinie chemii supramolekularnej i syntezy porowatych molekularnych klatek, nawiązałem współpracę naukową z dr Schmidtem na polu syntezy nowych pochodnych ferrocenu o budowie klatkowej. Prace były finansowane **w ramach grantu NChem1** przyznanego przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej. W efekcie tej współpracy opracowałem nowatorską, mechanochemiczną metodę syntezy pochodnej ferrocenu o budowie klatkowej oraz po raz pierwszy przeprowadziłem badania mechanistyczne dotyczące mechanochemicznej syntezy tego typu zorganizowanych struktur. **Wyniki badań** zostały zwieńczone wspólną publikacją w czasopiśmie *Chemical Science* **w 2022 roku**, w której pełnię rolę jednego z dwóch **autorów korespondencyjnych**. Publikacja została wyróżniona na okładce czasopisma (*front cover*). Obecnie kontynuujemy współpracę naukową na polu syntezy nowych związków o budowie klatkowej i planujemy przygotowanie wspólnego wniosku grantowego.

W trakcie studiów doktoranckich, realizując prace badawcze pod opieką dr hab. inż. Marioli Koszytkowskiej-Stawińskiej, prof. uczelni i dr inż. Magdaleny Popławskiej (Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska), aktywnie współpracowałem z następującymi naukowcami w wymienionych niżej obszarach:

- prof. dr hab. n. med. Ireneusz P. Grudziński (Wydział Farmaceutyczny, Warszawski Uniwersytet Medyczny), wraz z międzynarodowym zespołem w ramach grantów europejskich: prof. Maria Dusinska (NILU – Norwegian Institute for Air Research, Norwegia), prof. Michaela R. Cimpan (University of Bergen, Norwegia), prof. Mircea Diudea (Cluj University, Rumunia) – modyfikacja magnetycznych nanomateriałów węglowych na cele nanomedycyny,
- dr hab. Michał Bystrzejewski, prof. UW (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski) – synteza i analiza fizykochemiczna modyfikowanych nanomateriałów węglowych,
- prof. dr hab. Anna M. Nowicka (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski) – modyfikacja nanomateriałów węglowych ferrocenem do zastosowań elektrochemicznych.

Po uzyskaniu stopnia doktora aktywnie kontynuuję międzywydziałową współpracę naukową z zespołem prof. Anny M. Nowickiej (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski) na polu analizy elektrochemicznej receptorów molekularnych i opracowania (bio)sensorów elektrochemicznych (dwa trwające granty NCN-OPUS). Od 02.2020

opublikowaliśmy wspólnie ponad 20 prac w czasopismach z listy JCR (*Biosens. Bioelectron., Anal. Chim. Acta, Sens. Actuators B, Dalton Trans., J. Mat. Chem. B., Talanta, Anal. Chim. Acta, Int. J. Mol. Sci., ChemPlusChem, J. Org. Chem.*).

Po uzyskaniu stopnia doktora aktywnie kontynuuję międzywydziałową współpracę naukową z prof. dr hab. n. med. Ireneuszem P. Grudzińskim (Wydział Farmaceutyczny, Warszawski Uniwersytet Medyczny). W ramach międzynarodowych grantów (GEMNS, 2015-2019 oraz TEPCAN, 2020-obecnie) kierowanych przez prof. dr hab. n. med. Ireneusza P. Grudzińskiego we współpracy międzynarodowej z grupami norweskimi i rumuńskimi, po uzyskaniu stopnia doktora kontynuuję prace badawcze z zakresu nanotechnologii i nanomedycyny. Do moich zadań należy synteza i modyfikacja nanomateriałów magnetycznych do celów medycznych, uczestnictwo w pracach koncepcyjnych w ramach projektów oraz uczestnictwo w przygotowywaniu publikacji naukowych i patentów.

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

6.1. Osiągnięcia dydaktyczne

Moja działalność dydaktyczna jest od początku związana z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej i skupia się na trzech głównych obszarach: prowadzeniu zajęć dydaktycznych ze studentami w obszarze chemii organicznej (**Tabela 7**), prowadzeniu prac dyplomowych na stopień inżyniera lub magistra (jedenaście prac; **Tabela 8**), pełnieniu funkcji promotora pomocniczego w przewodach doktorskich (dwóch doktorantów; **Tabela 9**).

Od roku 2021 pełnię rolę opiekuna naukowego w przewodzie doktorskim mgr Moniki K. Nisiewicz, doktorantki w ramach programu TRI-BIO-CHEM (promotor 1: prof. dr hab. Anna M. Nowicka, promotor 2: dr hab. inż. Mariola Koszytkowska-Stawińska, prof. Uczelni, opiekun naukowy 1: dr Agata Kowalczyk, opiekun naukowy 2: dr inż. Artur Kasprzak).

W latach 2020-2023 pełniłem również funkcję tutora w ramach programu „Szkoła Orłów PW” (student: Maurycy Krzyżanowski). Program był finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego a jego celem było wsparcie wybitnie uzdolnionych studentów. W latach 2020-2023 pełniłem również funkcję opiekuna w ramach indywidualnego programu studiów studenta Maurycego Krzyżanowskiego. Pan Maurycy Krzyżanowski obecnie przygotowuje się do rozpoczęcia studiów magisterskich w USA (University of Michigan).

Dwoje studentów, którzy realizowali prace dyplomowe pod moją opieką (Aleksandra I. Kosińska i Jakub S. Cyniak) zostało wyróżnionych prestiżowym Stypendium Ministra dla studentów za znaczące osiągnięcia na rok akademicki 2021/2022.

Tabela 7 Wykaz zajęć dydaktycznych prowadzonych przeze mnie dla studentów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej

Nazwa przedmiotu	Typ przedmiotu	Kierunek i stopień studiów	Moja rola	Okres
Metody syntezy organicznej	wykład	Technologia Chemiczna, II stopień	Od 02.2023: prowadzący i koordynator przedmiotu Do 02.2023: Prowadzący	2021-obecnie
Chemia organiczna	ćwiczenia	Technologia Chemiczna, I stopień	prowadzący	2019-obecnie
Chemia organiczna – laboratorium	laboratorium	Technologia Chemiczna, I stopień	prowadzący	2018-obecnie
Chemia organiczna	ćwiczenia	Biotechnologia, I stopień	prowadzący	2018-obecnie
Chemia organiczna – laboratorium	laboratorium	Biotechnologia Chemiczna, I stopień	prowadzący	2018-obecnie

Tabela 8 Wykaz prac dyplomowych inżynierskich i magisterskich studentów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, w których pełniłem lub pełnię rolę kierującego pracą

Imię i nazwisko studenta	Typ dyplomu	Kierunek studiów	Tytuł pracy	Rok akademicki
Aleksandra I. Kosińska	inżynierski	Technologia Chemiczna	Synteza molekularnej klatki zawierającej ugrupowania ferrocenylowe	2020/2021
Jakub S. Cyniak	inżynierski	Technologia Chemiczna	Synteza aromatycznego dendrymeru	2020/2021
Natalia Kaszuba	inżynierski	Biotechnologia	Synteza symetrycznych i niesymetrycznych tetraoksanów o potencjalnej aktywności biologicznej	2021/2022
Natalia Sicińska	inżynierski	Biotechnologia	Synteza hybrydy ferrocen-sumanen zawierającej ugrupowanie triazolowe dedykowanej wykrywaniu cezu	2021/2022

Jan Zając	inżynierski	Biotechnologia	Synteza hybryd ferrocen- sumanenu dedykowanych wykrywaniu cezu	2021/2022
Łucja Kocobolska	inżynierski	Technologia Chemiczna	Opracowanie metody syntezy ferrocenylowych pochodnych sumanenu z zastosowaniem reakcji sprzęgania Sonogashiry	2021/2022
Jakub S. Cyniak	magisterski	Technologia Chemiczna	Synteza ferrocenylowych pochodnych 1,3,5- trifenylbenzenu lub sumanenu z zastosowaniem reakcji sprzęgania	2021/2022
Aleksandra Cupriak	magisterski	Biotechnologia	Synteza i charakterystyka dipeptydów zawierających próbki redoks do wykrywania metaloproteinazy w ludzkim raku płuca	2021/2022
Dominika Ufnal	inżynierski	Technologia Chemiczna	Opracowanie metody syntezy pochodnej sumanenu zawierającej ugrupowanie chromoforowe	2022/2023
Maurycy Krzyżanowski	inżynierski	Technologia Chemiczna	Opracowanie metody syntezy molekularnej klatki zawierającej sumanen	2022/2023
Michał Żuk	magisterski	Biotechnologia	Synteza pochodnych sumanenu i ich zastosowanie w konstrukcji sensorów potencjometrycznych dedykowanych detekcji kationów cezu w próbkach wodnych	2022/2023

Tabela 9 Wykaz prac doktorskich, w których pełnię rolę promotora pomocniczego

Imię i nazwisko doktoranta	Status studiów/przewodu doktorskiego	Okres
Jakub S. Cyniak	Uczestnik Szkoły Doktorskiej PW promotor: dr hab. inż. Mariola Koszytkowska- Stawińska, prof. uczelni promotor pomocniczy: dr inż. Artur Kasprzak	10.2022-obecnie
Jachim Ażgin	Uczestnik Szkoły Doktorskiej PW promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech Wróblewski promotor pomocniczy: dr inż. Artur Kasprzak	10.2022-obecnie

6.2. Osiągnięcia organizacyjne

Moje osiągnięcia organizacyjne są zestawione poniżej (**Tabela 10**).

Tabela 10 Wykaz mojej działalności organizacyjnej na Wydziale Chemicznym PW

Rodzaj aktywności organizacyjnej	Okres
Członek Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemicznego PW	2020-2024
Członek Zespołu Dziekańskiego ds. Strategii Rozwoju Wydziału Chemicznego	2023-obecnie
Członek Komisji Dziekańskiej ds. Współpracy z Przemysłem	2022-obecnie
Organizacja międzynarodowej konferencji naukowej „The inaugural OU-WUT joint symposium on physical organic chemistry 2022”, organizowanej na Wydziale Chemicznym PW	1.07.2022
Ekspert w komisjach egzaminów inżynierskich	2021-obecnie
Współprowadzący stronę Facebook Wydziału Chemicznego PW	2021-obecnie
Koordinator na Wydziale współpracy międzynarodowej z Osaka University	2020-obecnie
Redaktor danych katedralnych w repozytorium naukowym Baza Wiedzy PW	2018-obecnie

6.3. Popularyzacja nauki

Moje osiągnięcia związane z popularyzacją nauki są zestawione poniżej (**Tabela 11**).

Tabela 11 Wykaz mojej działalności związanej z popularyzacją nauki

Rodzaj aktywności organizacyjnej związanej z popularyzacją nauki	Okres
Udział w audycji radiowej w Radiowej Trójce „Trójka przed południem”. Link do audycji i do strony Polskiego Radia: https://trojka.polskieradio.pl/artypul/3141421,Promieniotw%C3%B3rcze-izotopy-niestraszne-polskim-naukowcom-%E2%80%93-opracowano-innowacyjn%C4%85-%22ga%C5%9Bnic%C4%99%22	27.03.2023
Audycja dotyczyła moich badań zastosowania pochodnych sumanenu. Pierwszy artykuł popularnonaukowy ukazał się na stronach Politechniki Warszawskiej (pw.edu.pl i badawcza.pw.edu.pl). Informacje związane z badaniami i audycją zostały również przedstawione na innych portalach internetowych, w tym na stronach: onet.pl , naukawpolsce.pl , zielonagospodarka.pl , forumakademickie.pl , kopalniawiedzy.pl i polityka.co.pl .	
Finalista konkursu popularnonaukowego Falling Walls Lab Warsaw 2022	15.09.2022
Wykład popularnonaukowy na zaproszenie XXIV Liceum Ogólnokształcącego im. Cypriana Norwida w Warszawie, wygłoszony w ramach spotkań z wybitnymi absolwentami z okazji obchodów 75-lecia szkoły	29.10.2021
Udział w popularnonaukowym wydarzeniu „Noc Innowacji” na PW i w powiązanej z wydarzeniem audycji radiowej w „Halo Radio”	10-11.2020
Wykład popularnonaukowy na zaproszenie XXIV Liceum Ogólnokształcącego im. Cypriana Norwida w Warszawie, wygłoszony w ramach spotkań z wybitnymi absolwentami z okazji obchodów 70-lecia szkoły	29.01.2016
Opiekun studentów w ramach wolontariatu naukowego	2018-obecnie

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

Dotychczas byłem laureatem następujących prestiżowych stypendiów i nagród:

1. Nagroda Prezesa Rady Ministrów za wyróżniającą się rozprawę doktorską, **2021**
2. Nagroda Polskiego Towarzystwa Chemicznego za wyróżnioną rozprawę doktorską, **2021**
3. Stypendium dla nauczyciela akademickiego w ramach środków z Własnego Funduszu Stypendialnego PW, **2021**
4. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców, **2020**
5. Wyróżnienie rozprawy doktorskiej przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne, Wydział Chemiczny PW, **2020**
6. Nagroda Zespołowa Rektora PW I Stopnia za osiągnięcia naukowe, **2020**
7. Nagroda im. W. Świątosławskiego III-stopnia, przyznawana przez Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Chemicznego, **2019**
8. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia naukowe na rok akademicki 2018/2019, **2018**
9. Stypendium START dla młodych uczonych przyznane przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej, **2018**
10. Wyróżnienie siedmiu artykułów informacją na okładce czasopism (we wszystkich artykułach jestem autorem korespondencyjnym), **2017-2022**
11. Nagroda Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszą pracę magisterską z dziedziny chemii wykonaną i obronioną w roku akademickim 2015/2016, **2017**
12. Laureat programu stażowego “ π -Figuration School” internship programme, wspieranego przez rząd japoński (Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas “ π -System Figuration”, MEXT, Japan), **2016**
13. Dyplom *Summa cum laude* za obronę pracy magisterskiej i ukończenie studiów II stopnia z wynikiem celującym, **2016**
14. Srebrny Medal Chemii: laureat II miejsca w ogólnopolskim konkursie „Złoty Medal Chemii” na najlepszą pracę inżynierską/licencjacką wykonaną i obronioną w roku akademickim 2014/2015; Organizator: IChF PAN i forma DuPont, **2015**
15. Stypendysta KNOW Warszawskiego Akademickiego Konsorcjum Chemicznego, **2014-2016**

16. Stypendium pro jakościowe i stypendium naukowe dla najlepszych doktorantów na Wydziale Chemicznym PW, **2016-2018**
17. Stypendium Rektora PW dla najlepszych studentów na Wydziale Chemicznym PW, **2014-2016**

.....
(podpis wnioskodawcy)