Prof. dr hab. inż. M. Łapkowski
Katedra Fizykochemii i Technologii
Polimerów
Wydział Chemiczny
Politechnika Śląska

Gliwice, 25.08.2023

Ocena rozprawy habilitacyjnej

" Projektowanie oraz synteza nowych pochodnych poliaromatycznych i ich zastosowanie w roli receptorów molekularnych"

oraz całokształtu dorobku naukowego dr. Artura Kasprzaka

Pan dr Artur Kasprzak uzyskał stopień naukowy magistra na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w 2016 roku. Na tej Uczelni zrealizował i obronił, w 2020 roku, pracę doktorską pt.: "*Materiały funkcjonalne oparte na magnetycznych nanokapsułkach węglowych – synteza i zastosowanie w nanomedycynie, elektrochemii i katalizie heterogenicznej*", której promotorem była dr hab. inż. Mariola Koszytkowska-Stawińska, prof. PW oraz promotorem pomocniczym dr inż. Magdalena Popławska. W latach 2016 – 2019 dbył dwa trzymiesięczne staże badawcze w Universty Oskaka w Japonii w grupie prof. Hidehiro Sakurai. Od czerwca 2018 roku został zatrudniony w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego a w lipcu 2020 awansował na stanowisko adiunkta.

Już w trakcie realizacji pracy doktorskiej Pan dr Kasprzak zajmował się otrzymywaniem magnetycznych nanokapsułek węglowych i ich zastosowaniem w nanomedycynie, elektrochemii i katalizie heterogenicznej. Tą tematyką kontynuował w późniejszych latach a opublikowane rezultaty stanowiły podstawę przedstawionej do oceny rozprawy habilitacyjnej, której główną częścią jest 58 stronicowy autoreferat i zestaw 10 publikacji w czasopismach naukowych oraz 4 patenty. Trzeba tutaj nadmienić, że praca doktorska była dobrą podstawą do prowadzenia dalszych prac, gdyż była bardzo dobrze oceniona i otrzymała szereg nagród, w tym nagrodę Prezesa Rady Ministrów i Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Początki pracy naukowej dr Kasprzaka związane były z modyfikacją nanomateriałów węglowych, w szczególności magnetycznych nanokapsułek węglowych, gdzie rozwijał swoją wiedzę i umiejętności z zakresu chemii organicznej w syntezie nowych nanomateriałów funkcjonalnych. Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych ukierunkował swoje badania na zagadnienia ziązane z syntezą nowych receptorów molekularnych. W ramach swojego osiągnięcia habilitacyjnego zaprojektował i otrzymał nowe pochodne związków poliaromatycznych, które zastosował do konstrukcji receptorów fluorescencyjnych oraz składników warstw receptorowych elektrochemicznych sensorów jonów lub wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Pan dr Kasprzak otrzymał dziewiętnaście nowych związków zaliczonych do osiągnięcia habilitacyjnego, do których należą ferrocenowe pochodne pirenu, 1,3,5-trifenylobenzenu oraz sumanenu. Tego typu związki zawierające centra redoksowe połączone z aromatycznym rdzeniem aromatycznym, mogą pełnić różne role w receptorze. Centrum rozpoznające cząsteczki, umożliwia oddziaływanie z analitem na drodze specyficznych oddziaływań niekowalencyjnych a obecność zdelokalizowanych elektronów π nadaje receptorowi ciekawe właściwości optyczne, umożliwiając opracowanie efektywnych receptorów fluorescencyjnych. Natomiast obecność w cząsteczkach centrów redoksowych umożliwia zastosowania tych pochodnych w sensorach woltamperometrycznych i potencjometrycznych.

Chemia związków ferrocenu nie jest prosta i dotychczas stosowane metody syntezy podobnych związków, które otrzymał Habilitant, wymagały użycia agresywnych chemikaliów, takich jak chlorek tionylu lub chlorek oksalilu. Dr Kasprzak otrzymał większość związków metodą aminowania redukcyjnego, stosując w roli substratów odpowiednie pochodne ferrocenu zawierające pierwszorzędową grupę aminową oraz odpowiedni aldehyd aromatyczny lub w reakcji tworzenia wiązań amidowych, stosując w roli substratów odpowiednie pochodne kwasowe i aminowe. Takie metody syntezy pozwalały na prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach przy zastosowaniu substratów dostępnych w handlu, przy czym umożliwiło też uzyskać wysoką wydajność. Poza tym synteza wszystkich związków metodą aminowania redukcyjnego nie wymagała oczyszczania produktów metodą chromatografii kolumnowej. Szczególnie interesująca jest synteza związków o budowie klatkowej, gdyż zwykle wydajność syntezy tego typu związków jest bardzo niska. Dr Kasprzak wykazał, że można otrzymać je w sposób

bardzo łatwy, z wydajnością sięgającą 90% i dodatkowo bez konieczności oczyszczania produktu metodą chromatografii kolumnowej. Powodzenie selektywnej syntezy tych związków tłumaczył występowaniem zjawiska odziaływania niekowalencyjnego pomiędzy dwoma szkieletami policyklicznymi, określanej mianem π-π stackingu. Na uwagę zasługuje zaproponowane przez Habilitanta, rozwiązanie syntezy związku dendrymerycznego **34**, gdzie problemem okazało się tworzenie związku klatkowego, który pomimo rozcieńczenia roztworu reakcyjnego, był obecny w produktach reakcji. Autor zaproponował użycie 9,10-difenyloantracenu w znacznym nadmiarze, który blokował oddziaływania π–π pomiędzy substratami, co pozwoliło uzyskać bardzo wysoką wydajność reakcji oraz wyeliminować proces ubocznego powstawania związku klatkowego. Trzeba dodać, że opracowane przez Habilitanta metody syntezy zostały objęte ochroną patentową.

Odrębnym zagadnieniem były opracowane przez dr Kasprzaka metody syntezy pochodnych sumanenu, gdyż związek ten można modyfikować w pozycjach aromatycznych lub benzylowych. Otrzymał pochodne tripodstawienia cząsteczki sumanenu na drodze modyfikacji cząsteczki w pozycjach benzylowych oraz pochodne monopodstawienia uzyskane na drodze modyfikacji w pozycji aromatycznej. Otrzymanie rozbudowanej strukturalnie tripochodnej sumanenu było wykonane metodą dwuetapową, gdzie w pierwszym procesie zsyntezował tripochodną sumanenu zawierającą terminalne ugrupowania alkinowe, po czym w reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji (podejście click chemistry) z użyciem (azydometylo)ferrocenu otrzymał koncową cząsteczkę z bardzo dobrą wydajnością. Zaletą opracowanych przez Habilitanta metod syntezy tripochodnych sumanenu była możliwość otrzymywania rozbudowanych strukturalnie pochodnych sumanenu, oraz prowadzenie procesu w łagodnych warunkach z wysoką wydajnością.

Drugim zagadnienie, którym się zajął dr Kasprzak, było zastosowanie otrzymanych związków do opracowania receptorów fluorescencyjnych oraz czujników woltamperometrycznych. Jednym ze znanych związków fluorescencynych, często stosowanym do otrzymywania czujników, lub sond jest piren i jego pochodne. Ponieważ większość związków zawiera ugrupowania amidowe i aminowe, powinny one oddziaływać z anionami. Habilitant przeprowadził badania NMR pokazujące silny wpływ anionu diwodorofosforanowego na rejestrowane widma, obrazujące się wzrostem wartości przesunięcia chemicznego sygnału odpowiadającego protonowi grupy amidowej oraz różnicą w przesunięciu lub/i multiplikowości sygnałów odpowiadających

ugrupowaniu aminowemu. Z kolei wszystkie związki pirenu zawierające w swojej strukturze ferrocen powinny być aktywne zarówno w receptorach fluorescencyjnych jak i elektrochemicznych. Badania elektrochemiczne zostały przeprowadzone w grupie prof. Anny M. Nowickiej z Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Na podstawie tych pomiarów jak i widm emisji dr Kasprzak określił granice wykrywalności dla szeregu anionów stwierdzając, że w większości przypadków obecność łącznika p-fenylenowego powoduje jej wzrost. Ciekawy wynik uzyskał dla N-(4-((1-pirenylometylo)amino) fenylo)ferrocenokarboksamidu, którego użył do skonstruowania sensora anionów chlorkowych w wodzie mineralnej. Badania takiego sensora wykazały, że obecność interferentów w próbce nie wpływa na jego działanie, a uzyskane wyniki były zgodne z danymi przedstawionymi przez producenta. Podobne badania przeprowadził używając związków, w których jednostki ferrocenu były połączone ze szkieletem 1,3,5-tifenylobenzenu ugrupowaniami amidowymi. Uzyskane wyniki również pokazały zależnośc potencjału redoks ferrocenu od rodzaju anionu co pozwoliło uzyskać czujniki o zdolności analitycznej lepszej niż w przypadku pochodnych pirenu. Wynik ten Dr Kasprzak tłumaczył trzykrotnie większą ilością podstawników ferrocenowych. Poza tym część związków zawierających szkielet 1,3,5-tifenylobenzenu zawierała jednostki ferrocenowe połączone mostkami iminowymi. Pozwoliło to na wykorzystanie tych jednostek, które są zdolne do kompleksowania kationów, do sprawdzenia zdolności do budowy czujników kationowych. Na podstawie badań elektrochemicznych Habilitant stwierdził, że odpowiednio zaprojektowane receptory molekularne składające się z multiferrocenowych pochodnych 1,3,5-trifenylobenzenu, w tym te o budowie klatkowej, mogą stanowić istotne składniki sensorów jonów charakteryzujących się korzystnymi parametrami analitycznymi.

Związki zawierające rozbudowany układ aromatyczny mogą oddziaływać ze sobą na drodze dynamicznych niekowalencyjnych oddziaływań typu π-π. Fakt ten stał się inspiracją dla dr Kasprzaka do zaprojektowania receptorów molekularnych, zdolnych do wykrywania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które są niebezpiecznymi produktami odpadowymi działalności człowieka, w tym przemysłu chemicznego. W pierwszej kolejności podjął badania związków klatkowych zawierających szkielet 1,3,5-trifenylobenzenu (związek **13**) i 2,4,6-trifenylo-1,3,5-triazyny (związek **14**) przeprowadzając pomiary widm emisji oraz widm ^{1}H NMR przy wzrastających zmianach stężenia dodawanych związków aromatycznych takich jak

chryzen, fluoren, fenantren i inne. Pomiary zmian widm emisji pozwoliły wyznaczyć właściwości termodynamiczne tych układów a w szczególności wartości energii swobodnej Gibbsa (ΔG). Wartości ΔG każdego z układów były zadowalające i mieściły się w zakresie od −16,1 $kJ \cdot mol^{-1}$ do −14,2 $kJ \cdot mol^{-1}$. Również badania elektrochemiczne potwierdziły wpływ stężenia węglowodorów aromatycznych na intensywność sygnału anodowego związków **13** i **14**. Na podstawie krzywych kalibracyjnych Habilitant wyznaczył parametry analityczne sensorów, w szczególności wartości granicy wykrywalności, która okazała się zadowalająca i wynosiła 0,5-2,9 μM, przy czym sensor zawierający receptor **14** charakteryzował się niższymi wartościami (0,5-1,4 μM) w porównaniu z sensorem zawierającym receptor **13**. Na różnicę w uzyskanych wynikach może wpływać geometria szkieletu aromatycznego w strukturze cząsteczki receptora, gdyż rdzeń cząsteczki **14**, czyli 2,4,6-trifenylo-1,3,5-triazyna jest płaski, co może powodować lepsze dopasowanie steryczne i elektronowe z płaskimi cząsteczkami węglowodorów aromatycznych. Ciekawe wyniki otrzymał Habilitant dla związku o strukturze dendrymeru oznaczonego jako **12**, gdyż okazało się, że sensor wykazuje zmianę odpowiedzi elektrochemicznej jedynie w obecności 9,10-difenyloantracenu. Fakt ten dr Kasprzak starał sie wyjaśnić dobrym dopasowaniem elektronowym i sterycznym analitu i receptora **12**, umożliwiającym występowanie dynamicznych oddziaływań niekowalencyjnych typu π-π, jednak nie poparł to innymi pomiarami bądź obliczeniami kwantowo-mechanicznymi. Ważną cechą tego związku okazała sie bardzo niska wartość granicy wykrywalności (0,06 μM), która była zdecydowanie niższa w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla sensorów zwierających związek **13** lub **14** (1,4 μM). Dodatkowo korzystnym faktem była łatwa regeneracja sensora zawierającego receptor **12**, co jest bardzo istotne z aplikacyjnego punktu widzenia.

Ostatnią grupą związków, które Habilitant użył do budowy sensorów, były ferrocenowe pochodne sumanenu. Sumanen jest związkiem aromatycznym jednak nie jest cząsteczką płaską, tylko przyjmuje kształt misy, co powoduje, że wykazuje on bardzo interesujące właściwości fizykochemiczne, takie jak na przykład specyficzne upakowanie kryształów i interesujące właściwości optyczne. Korzystając z doniesień literaturowych założył, że dynamiczne oddziaływanie kation-π występuje pomiędzy kationami cezu a sumanenem w formie elektroobojętnej, co można wykorzystać do budowy sensora czułego na ten kation. W tym celu zaprojektował grupę cząsteczek **15-20** w których łącznik pomiędzy sumanenem, będącym centrum receptorowym

cząsteczki, a próbnikiem redoks, czyli ferrocenem, zapewniał komunikację elektronową. Badania flurescencyne pokazały, że wartości emisji światła przez te związki spadają na skutek zwiększającego się stężenia kationów cezu w roztworze, oraz umożliwiły określienie stechiometrii tworzących się kompleksów sumanen/Cs^+ na 2 :1 . Trzeba dodać, że analogiczne badania przeprowadzone dla innych kationów wykazały brak możliwości tworzenia kompleksów, co umożliwia zbudowanie selektywnego receptora kationów cezu. Takie czujniki okazły się niezwykle czułe gdyż dla triferrocenowych pochodnych sumanenu uzyskano wartość granicy wykrywalności 20-380 nM. Bazując na innych pochodnych sumanenu, nie zawierających jednostek ferrocenowych, Habilitant zbudował sensory potencjometryczne i fluorescencyjne, które wykorzystywały zjawisko wzmocnienia emisji indukowanego agregacją.

Na dorobek naukowy dr Kasprzaka składa się 50 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Report (JCR), z których 10 stanowią podstawę rozprawy habilitacyjnej, 10 patentów krajowych i 7 zgłoszeń patentowych, z których 4 zakwalifikowano do podstawy rozprawy habilitacyjnej, oraz 19 wystąpień ustnych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Dorobek jest znaczący a wszystkie artykuły zostały ogłoszone w specjalistycznych czasopismach naukowych. Również wybrane do habilitacji artykuły zostały opublikowane w dobrych czasopismach, dla których sumaryczny współczynnik wpływu (Impact Factor) wynosi 51,3, czyli na jeden artykuł IF = 5,1. Jest to wynik dobry, co świadczy, że Habilitant opublikował swoje wyniki w czasopismach o wysokim rankingu. Wszystkie artykuły są wieloautorskie, w których w ośmiu Pan dr Kasprzak figuruje na pierwszym miejscu listy autorów, a we wszystkich jest wymieniany, jako corresponding author. Świadczy to o dużym wkładzie Habilitanta w opracowanie koncepcji pracy, wykonanie pomiarów, opracowanie wyników oraz redagowanie artykułów, a oświadczenia współautorów jednoznacznie potwierdzają jego często decydujący wkład w pracach wieloautorskich.

Analizując wszystkie artykuły, które Kandydat przedstawił, jako dorobek habilitacyjny można stwierdzić, że jest bardzo homogeniczny i zdecydowanie ukierunkowany otrzymanie sensorów molekularnych.

Publikacje, stanowiące podstawę habilitacji, zostały ogłoszone w specjalistycznych czasopismach z listy Journal Citation Report (JCR):

1. Chem. Commun., IF = 6,065,

2. Anal. Chim. Acta, IF = 6,558,
3. Dalton Trans., IF = 4,569,
4. J. Org. Chem., IF = 4,198.

Dorobek habilitacyjny został uzyskany w latach 2020-23, a jego wartość merytoryczną należy uznać za typową, jak dla Kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego, ze względu na jakość czasopism, w których został opublikowany. Tematyka cyklu publikacji jest bardzo nowoczesna i mająca potencjalnie poważne znaczenie aplikacyjne, co świadczy o dobrym rozeznaniu dr. Kasprzaka w najnowszych ważnych trendach badawczych, uważanych na świecie za wiodące. Tematyka publikacji jest monotematyczna i nie ma żadnych wątpliwości, że spełnia warunek „Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (opublikowanej 30 sierpnia 2018), o którym mowa w Rozdziale 3 Art. 219.1, punkt b o „powiązanych tematycznie cyklu publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych", wraz ze zmianami wprowadzonymi w dniu 13 stycznia 2023 roku. W autoreferacie oraz kolejnych artykułach Pan dr Kasprzak opisuje, w jaki sposób realizuje postawione sobie cele badawcze i aplikacyjne. Ponieważ wszystkie artykuły są wieloautorskie Habilitant omawia szczegółowo wkład własny wniesiony do realizacji postawionych celów.

Analizując publikacje wchodzące w skład habilitacji można znaleźć kilka istotnych innowacji wprowadzonych przez dr. Kasprzaka, z których najważniejsze moim zdaniem to:

- opracowanie nowych metod syntezy ferrocenowych pochodnych węglowodorów aromatycznych, zachodzących z dużą wydajnością w łagodnych warunkach,

- opracowanie nowatorskiej, wydajnej metody zyntezy cząsteczek aromatycznych o strukturze klatkowej, zawierających ugrupowania ferrocenowe,

- otrzymanie działających sensorów anionów i kationów,

- opracowanie selektywnych, elektrochemicznych i fluorescencyjnych sensorów jonów cezu o dużej czułości, w którym zastosowano pochodne sumanenu.

Wymienione powyżej udoskonalenia i innowacje stanowią istotny wpływ Habilitanta w rozwój wiedzy oraz budowy urządzeń analityki molekularnej. Można więc stwierdzić, że warunek zawarty w Ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce", mówiący o wkładzie Kandydata w rozwój dyscypliny naukowej, jest spełniony.

Pozostały dorobek naukowy dr. Kasprzaka składa się z 23 publikacji ogłoszonych po uzyskaniu stopnia doktora. Jest to dorobek dobry, powyżej średniej dla podobnych wniosków, które miałem okazję recenzować. Ponadto należy dodać, że sporo artykułów zostało opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach o obiegu międzynarodowym, takich jak: Biosens. Bioelectron., (IF = 12,545) ; Sens. Actuator. B, (IF = 9,221) ; J. Environ. Chem. Eng., (IF = 7,968) ; J. Mat. Chem. B., (IF = 7,571); Talanta, (IF = 6,556) i Chem. Biol. Interact., (IF = 5,168). Można więc stwierdzić, że ten dorobek w znacznym stopniu uzupełnia osiągnięcia naukowe Habilitanta.

Według bazy danych ISI Web of Science artykuły Pana dr. Kasprzaka uzyskały, na dzień 16.08.2023 r., ponad 295 niezależnych cytowań (z czego znacząca część dotyczy cytowań artykułów przedstawionych, jako rozprawa habilitacyjna), co daje nieco ponad 7,5 cytowań na artykuł, oraz H-indeks = 13. Pomimo krótkiej kariery naukowej jest to wynik typowy dla kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego, przy czym należy zwrócić uwagę na dynamicznie rosnącą ilość cytowani po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Podsumowując całość przesłanego do oceny materiału, oceniam go pozytywnie z następujących powodów:

- Kandydat uzyskał znaczące osiągnięcia naukowe,
- Tematyka badawcza jest bardzo nowoczesna i przyszłościowa,
- Tematyka rozprawy ma poważne znaczenie aplikacyjne,
- Znaczna część artykułów została opublikowana w dobrych dobrych czasopismach,
- Artykuły uzyskały już oddźwięk wśród społeczności naukowej.

Dorobek dydaktyczny dr. Kasprzaka jest typowy dla pracownika wyższej uczelni. Na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej prowadził zajęia dydaktycznych ze studentami w obszarze chemii organicznej oraz prowadził prace dyplomowe na stopień inżyniera lub magistra. Był również aktywny w pełnieniu funkcji promotora pomocniczego w przewodach doktorskich oraz opiece nad aktywnymi studentami. Nie stronił również od pracy organizacyjnej gdyż był członkiem Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, członkiem Zespołu Dziekańskiego ds. Strategii Rozwoju Wydziału Chemicznego, oraz członkiem Komisji Dziekańskiej ds. Współpracy z Przemysłem. Oprócz tego brał udział w organizacji międzynarodowej konferencji naukowej, oraz pełnił funkcję eksperta w komisjach egzaminów inżynierskich. Amgażował się również w działalność popularyzatorską na Uczelni jak i poza nią.

Podsumowując wszystkie elementy konieczne do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego można stwierdzić, że dorobek naukowy dr. Kasprzaka jest bardzo dobry i dobrze uzupełniony osiągnięciami dydaktycznymi i organizacyjnymi. Brał też udział w realizacji siedmiu projektów badawczych, krajowych i europejskich, z których czterema kierował. Świadczy to jednoznacznie, że jest on zdony do planowania i redagowania zadań naukowych na wysokim poziomie i potrafi zebrać odpowiednie zespoły do ich realizacji. Był też wielokrotnie proszony o wykonanie recenzji w znaczących czasopismach naukowych. Należy wspomnieć o wielu nagrodach i wyróżnieniach, które dr Kasprzak uzyskał zarówno w trakcie studiów jak i w trakcie pracy naukowej. Lista jest bardzo długa i rozpoczyna się nagrodą Ministra za pracę doktorską, kończąc na licznych stypendiach projakościowych za nowoczesne badania naukowe.

Uważam, że przedstawiona do oceny rozprawa habilitacyjna Kandydata świadczy, że jest on zdolny do podejmowania poważnych zadań naukowych, umie je realizować w większych zespołach oraz wykazuje się znaczną pomysłowością i wyobraźnią konieczną w realizacji nowatorskich projektów badawczych. Jego dorobek naukowy, opublikowany w specjalistycznych czasopismach, wnosi nowatorski wkład do poznania zjawisk związanych z syntezą organiczną i budową sensorów elektrochemicznych i fotoluminescencyjnych. Stawiam więc wniosek o dalsze procedowanie rozprawy zgodnie z ustawowymi wymogami.

Mieczysław Łapkowski