

Dr Artur R. Stefankiewicz

Autoreferat

„Zastosowanie dynamicznej chemii kowalencyjnej oraz supramolekularnej do tworzenia i badania złożonych układów chemicznych”

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Osiągnięcia naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego przedstawiają

cykl ośmiu publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia

naukowego doktora

Poznań, 2014 r.



UNIWERSYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

SPIS TREŚCI

1. INFORMACJE O AUTORZE	3
2. WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ. OKREŚLENIE OSOBISTEGO WKŁADU AUTORA	5
3. OPIS BADAŃ NAUKOWYCH ORAZ NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZEDSTAWIONYCH DO HABILITACJI	7
3.1. WPROWADZENIE I CEL ROZPRAWY HABILITACYJNEJ	7
3.2. ZASTOSOWANIE WIĄZAŃ WODOROWYCH DO TWORZENIA NOWYCH HELIKALNYCH POLIMERÓW SUPRAMOLEKULARNYCH	11
3.3. CHEMOPRZEŁĄCZALNE RECEPTORY SUPRAMOLEKULARNE: OD MONOMERÓW POPRZECZ NANORURKI DO NANOKAPSUŁ.....	20
3.4. DYNAMICZNA CHEMIA KOMBINATORYCZNA DISULFIDÓW	27
3.5. SYNTEZA NOWYCH TRÓJWYMIAROWYCH POLIKATENANÓW METALO-SUPRAMOLEKULARNYCH	32
3.6. PODSUMOWANIE.....	34
3.7. LITERATURA CYTOWANA.....	35
4. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH	38

1. INFORMACJE O AUTORZE.

Dane osobowe:

Imię i nazwisko: Artur Ryszard Stefankiewicz

Data urodzenia: 22.09.1981

Miejsce urodzenia: Gniezno, Polska

Dane kontaktowe:

Wydział Chemii, UAM

ul. Umultowska 89b

61-614 Poznań

e-mail: ars@amu.edu.pl

tel: +48618291458

Wykształcenie:

2005 – 2009 doktor nauk chemicznych (praca oceniona jako *Exceptional*); tytuł pracy:
„Self-assembly and properties of metallo-supramolecular grid-type architectures”

promotor pracy: prof. Jean-Marie Lehn, Institute of Science and Supramolecular Engineering (ISIS) w Strasburgu, Francja

2000 – 2005 magister chemii; tytuł pracy: *„Nowe supramolekularne związki kompleksowe jonów metali d- i f- elektronowych – synteza i charakterystyka”*

promotor pracy: prof. zw. dr hab. Wanda Radecka-Paryzek, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Przebieg kariery zawodowej:

2013 – obecnie adiunkt oraz laureat programu HOMING PLUS fundowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP), Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

tytuł projektu: *„Multi-stimuli-responsive self-assembled supramolecular nanocapsules”*

dr Artur R. Stefankiewicz – Autoreferat

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

- 2010 – 2013 podoktorski staż naukowy fundowany przez Ministerstwo Obrony Narodowej Wielkiej Brytanii realizowane w grupie badawczej prof. Jeremiego K. M. Sandersa na Uniwersytecie w Cambridge, Wielka Brytania
tytuł projektu: *“Design, synthesis and application of dynamic nanoreceptors for the detection of Chemical Warfare Agents”*
- 2010 – 2012 uczestnik i koordynator programu Nano Science & Technology Doctoral Training Centre (NANO-DTC) realizowane w grupie badawczej prof. Nicka Bamposa na Uniwersytecie w Cambridge, Wielka Brytania
tytuł projektu: *“Self-assembly of the next generation of functional, responsive and adaptive metallo-nanostructures”*
- 2009 – 2010 podoktorski staż naukowy fundowany przez Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) realizowany w grupie badawczej prof. Jeremiego K. M. Sandersa na Uniwersytecie w Cambridge, Wielka Brytania
tytuł projektu: *“The development of smart, proton-driven nanoswitches for the selective recognition of fullerenes”*
- 2008 staż naukowy w firmie Mitsui Chemicals (1 miesiąc), Düsseldorf, Niemcy
- 2007 staż naukowy w firmie BASF (1 miesiąc), Ludwigshafen, Niemcy
- 2005 – 2009 studia doktoranckie (stypendium Marie Curie, projekt <SUPER>) w Institute of Science and Supramolecular Engineering (ISIS) w Strasburgu, Francja
- 2004 staż naukowy (program Socrates-Erasmus) w grupie badawczej prof. Jean-Marie Lehna na Uniwersytecie w Strasburgu, Francja (5 miesięcy)
tytuł projektu: *“Design and synthesis of new hydrazone- and imine-based ligands”*

2. WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ. OKREŚLENIE OSOBISTEGO WKŁADU AUTORA.

Analiza scjentometryczna:

Sumaryczny Impact Factor (IF) dla 8 publikacji = **87.38** (w roku wydania według bazy danych JCR)

Średni Impact Factor (IF) dla 8 publikacji = **10.92** (w roku wydania według bazy danych JCR)

Publikacje jako autor do korespondencji: **4**

P-1. A. R. Stefankiewicz*, A. D. Cian, J. Harrowfield:

“Helix-Helix interactions – homochirality and heterochirality”

CrystEngComm, 2011, 13, 7207-7211, IF = **3.84**, (5-letni IF = 4.02), **autor do korespondencji.**

WKŁAD OSOBISTY: 85 %

P-2. A. Ciesielski, A. R. Stefankiewicz, F. Hanke, M. Persson, J.-M. Lehn, P. Samori:

“Rigid dimers formed through strong interdigitated H-bonds yield compact 1D supramolecular helical polymers”

Small, 2011, 7, 342-350, IF = **8.34**, (5-letni IF = 8.26), **artykuł wybrany na okładkę.**

WKŁAD OSOBISTY: 45%

P-3. N. Ponnuswamy, A. R. Stefankiewicz, G. D. Pantos, J. K. M. Sanders:

“Supramolecular naphthalenediimide nanotubes”

Top. Curr. Chem., 2012, 322, 217-260, IF = **8.45**, (5-letni IF = 6.20)

WKŁAD OSOBISTY: 70 %

P-4. A. R. Stefankiewicz, E. Tamanini, G. D. Pantos, J. K. M. Sanders:

“Proton-driven switching between C₆₀ and C₇₀ receptors”

Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 5725-5728. IF = **13.45**, (5-letni IF = 13.19)

WKŁAD OSOBISTY: 75 %

P-5. S. Black, J. K. M. Sanders, **A. R. Stefankiewicz***:

“Disulfide exchange: exposing supramolecular reactivity through dynamic covalent chemistry”

Chem. Soc. Rev., 2014, DOI: 10.1039/C3CS60326A, IF = **24.89**, (według JCR 2012, 5-letni IF = 30.18), **autor do korespondencji.**

WKŁAD OSOBISTY: 85 %

P-6. **A. R. Stefankiewicz***, M. Sambrook, J. K. M. Sanders:

“Template driven synthesis of multicomponent organic cages in water”

Chem. Sci., 2012, 3, 2326-2329, IF = **8.31**, (5-letni IF = 8.33), **autor do korespondencji.**

WKŁAD OSOBISTY: 85 %

P-7. **A. R. Stefankiewicz***, J. K. M. Sanders:

“Diverse topologies in dynamic combinatorial libraries from tri- and mono-thiols in water: sensitivity to weak supramolecular interactions”

Chem. Comm., 2013, 49, 5820-5822, IF = **6.37**, (5-letni IF = 6.22), **autor do korespondencji, artykuł wybrany na okładkę.**

WKŁAD OSOBISTY: 90 %

P-8. S. Black, **A. R. Stefankiewicz**, M. M. Smulders, D. Sattler, Ch. A. Schalley, J. R. Nitschke, J. K. M. Sanders:

“Generation of a dynamic system of three-dimensional tetrahedral polycatenanes”

Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 5749-5752. IF = **13.73**, (5-letni IF = 13.56).

WKŁAD OSOBISTY: 55 %

3. OPIS BADAŃ NAUKOWYCH ORAZ NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZEDSTAWIONYCH DO HABILITACJI.

3.1. WPROWADZENIE I CEL ROZPRAWY HABILITACYJNEJ

Chemia supramolekularna jest nauką zajmującą się tworzeniem i badaniem właściwości układów chemicznych otrzymanych w wyniku połączenia co najmniej dwóch komponentów molekularnych odwracalnymi wiązaniami niekowalencyjnymi [1-5]. Każde z tego typu wiązań/oddziaływań posiada swoją własną charakterystykę oraz siłę, która waha się od 2 do 350 kJ/mol [4]. Do najczęściej wykorzystywanych oddziaływań międzycząsteczkowych w chemii supramolekularnej należą: oddziaływania π - π , wiązania wodorowe (4-120 kJ/mol), oddziaływania typu jon-jon (100-350 kJ/mol), efekt hydrofobowy, siły van der Waals'a (<5 kJ/mol) lub oddziaływania typu kation- π elektrony (5-80 kJ/mol). Fundamentalnym aspektem chemii supramolekularnej jest generowanie w wyniku często kooperatywnych [6] oddziaływań międzycząsteczkowych architektur mających odmienne właściwości (często dużo bardziej interesujące) od sumy właściwości każdego komponentu molekularnego z osobna.

Chemia supramolekularna określana jest jako nauka precyzyjnego przetwarzania informacji molekularnej, dzięki której można w pewnym stopniu kontrolować właściwości strukturalne oraz fizyko-chemiczne syntezowanych supra-architektur [7]. Synteza funkcjonalnych układów supramolekularnych zachodzi dzięki zastosowaniu właściwie „zaprogramowanych”, relatywnie prostych i komplementarnych do siebie bloków budulcowych, które w procesie rozpoznania cząsteczkowego samoorganizują się w pożądaną strukturę za pomocą odwracalnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Poprzez odpowiednie sterowanie tymi oddziaływaniami, chemia supramolekularna stała się chemią informacji/programowania molekularnego, obejmującego zakodowanie informacji strukturalnej w bloku budulcowym na poziomie molekularnym oraz jej odczytanie (odkodowanie) i przetworzenie na poziomie supramolekularnym [3]. Ze względu na labilność i odwracalność wiązań niekowalencyjnych chemia supramolekularna jest z natury chemią dynamiczną pozwalającą na ciągłe zmiany w kompozycji, a dzięki temu na samonaprawę (*self-repairing*) tworzonego układu [8,9].

Dzięki multi- oraz interdyscyplinarnemu charakterowi chemii supramolekularnej, od kilku dekad obserwujemy nieustanny rozwój funkcjonalnych architektur supramolekularnych o imponujących rozmiarach i właściwościach [10-20]. Supramolekularne struktury nieorganiczne (np. klatki, helikaty, kapsuły, drabiny), układy z wielokrotnym wiązaniem wodorowym (np. dynamiczne polimery) czy takie związki jak katenany, rotaksany i węzły to przykłady cząsteczek, których synteza była możliwa tylko dzięki zastosowaniu koncepcji samoorganizacji (*self-organization*) i samoasocjacji (*self-assembly*). Pełne zrozumienie i kontrola tych dwóch procesów stanowi więc klucz do pomyślnego tworzenia coraz to bardziej złożonych i funkcjonalnych układów supramolekularnych oraz ich potencjalnego zastosowania w nanotechnologii i nanoinżynierii [21-24].

Z połączenia dynamicznych/odwracalnych właściwości chemii supramolekularnej i trwałych układów tradycyjnej chemii molekularnej narodziła się dynamiczna chemia kowalencyjna (*Dynamic Covalent Chemistry, DCC*) [25-28]. Jej spektakularny rozwój w ostatnim dwudziestoleciu jest dziełem przede wszystkim dwóch grup badawczych kierowanych przez Profesorów Jean-Marie Lehna na Uniwersytecie w Strasburgu oraz Jeremiego Sandersa na Uniwersytecie w Cambridge [29-33]. W przeciwieństwie do chemii supramolekularnej, w której bloki budulcowe połączone są ze sobą za pomocą oddziaływań międzycząsteczkowych, dynamiczna chemia kowalencyjna łączy komponenty wykorzystując odwracalne wiązania kowalencyjne. Wspólnym terminem łączącym oba rodzaje wyżej wymienionych dziedzin jest zdefiniowana przez Sandersa dynamiczna chemia kombinatoryczna (*Dynamic Combinatorial Chemistry*), obejmująca kombinatoryczną chemię supramolekularną i molekularną w warunkach równowagi termodynamicznej [34-39]. Dzięki odwracalności wiązań kowalencyjnych, DCC daje możliwość kontroli nad ilością (proporcją) produktów wygenerowanych w dynamicznym układzie chemicznym. Odbywa się to poprzez modyfikacje określonych właściwości materiału początkowego (modyfikacje strukturalne i elektronowe pozwalające na stabilizację pożądanego produktu) lub użycie nadmiaru jednego z materiałów początkowych, względnie wyodrębnienie z mieszaniny reakcyjnej niepożądanego produktu ubocznego [40]. Dzięki takim właściwościom oraz ciągłemu rozwojowi chemii supramolekularnej i procesów samoasocjacji/samoorganizacji, DCC cieszy się zainteresowaniem badaczy z różnych dziedzin nauki od chemii, poprzez biologię po nauki medyczne [41]. Należy wspomnieć, że DCC narodziła się w obliczu wielu problemów z jakimi muszą mierzyć się naukowcy syntezyjący architektury supramolekularne, których często

słaba trwałość powoduje, że ich charakterystyka (zwłaszcza w roztworach) jest bardzo trudna lub niemożliwa do przeprowadzenia. Z tego względu możliwość otrzymania znacznie stabilniejszych układów molekularnych przy zastosowaniu odwracalnie połączonych bloków budulcowych wydaje się bardzo atrakcyjna.

DCC posiada wiele cech wspólnych z chemią supramolekularną; w obu dziedzinach wiązania między komponentami mają charakter odwracalny, a tworzenie produktów odbywa się w warunkach ciągłej równowagi (w większości przypadków, lecz nie zawsze). Takie warunki reakcji sprawiają, że otrzymane produkty przechodzą przez tzw. sprawdzanie błędów (*error-checking*) – czyli procesu zapewniającego wyeliminowanie termodynamicznie niestabilnych produktów. Są również znaczące różnice pomiędzy obiema dyscyplinami. Pierwsza to czas potrzebny do osiągnięcia równowagi termodynamicznej, który w przypadku DCC jest znacznie dłuższy niż w chemii supramolekularnej. Jest to oczywiste zważywszy na fakt iż w DCC wiązania kowalencyjne, w przeciwieństwie do oddziaływań międzycząsteczkowych, muszą zostać utworzone, a następnie rozerwane. Wolniejsza kinetyka reakcji obserwowana w DCC zwykle oznacza, że aby system osiągnął równowagę termodynamiczną w rozsądnie krótkim czasie konieczne jest zastosowanie odpowiedniego katalizatora. W praktyce, większość dynamicznych wiązań kowalencyjnych stosowanych w DCC jest na tyle silna, że aby nastąpiła wymiana między komponentami układu, konieczna jest obecność katalizatora. Stabilność wielu odwracalnych wiązań kowalencyjnych daje również możliwość detekcji i „złapania” kinetycznego produktu reakcji oraz jego wyizolowanie poprzez zatrzymanie/„zamrożenie” reakcji w odpowiedni dla każdego systemu sposób (zwykle przez zmianę pH, temperatury lub usunięcie katalizatora); taki proces jest praktycznie niemożliwy w układach supramolekularnych [42]. Wreszcie, podczas gdy architektury supramolekularne tworzone za pomocą wiązań niekowalencyjnych są delikatne, DCC zajmuje się tworzeniem znacznie trwalszych cząsteczek.

Dostępnych jest wiele odwracalnych wiązań kowalencyjnych, które wykorzystywane są do tworzenia dynamicznych układów w warunkach równowagi. Niektóre z nich są niesymetryczne i wymagają połączenia dwóch różnych komponentów np. wiązanie iminowe, powstaje w reakcji kondensacji aldehydu z aminą. Z drugiej strony, symetryczne wiązania takie jak disulfidy (powstałe z połączeń tioli) reagują między sobą tworząc dimery, oligomery itd. Generalnie dynamiczne wiązania kowalencyjne można podzielić na dwie kategorie:

1) reakcje, w których zarówno komponenty biorące udział w wymianie, jak i utworzone produkty posiadają ten sam typ wiązania np. reakcja transestryfikacji;

2) reakcje w których proces wymiany między komponentami prowadzi do utworzenia produktu z nowym typem wiązania np. reakcja pomiędzy kwasem karboksylowym i alkoholem prowadząca do powstania estru i wody.

Inne rodzaje potencjalnie dynamicznych/odwracalnych reakcji obejmują: acetale, estry kwasu borowego, nitrony, hydrazony, oksymy i olefiny [34].

Koncepcja dynamicznej chemii kowalencyjnej nie jest czymś zupełnie nowym. Większość reakcji wymieniona powyżej była znana od wielu lat, jednak ze względu na ich odwracalny/dynamiczny charakter (często prowadzący do otrzymania skomplikowanych mieszanin reakcyjnych), wielu badaczy nie było nimi zainteresowanych. Zmieniło się to w momencie, w którym naukowcy pracujący nad syntezą i charakterystyką funkcjonalnych architektur supramolekularnych napotkali problemy z trwałością otrzymywanych produktów. W pewnym stopniu rozwiązanie znaleziono w zastosowaniu kontrolowanej dynamicznej chemii kowalencyjnej. Budowa złożonych struktur z zastosowaniem koncepcji DCC wymaga precyzyjnego zaprojektowania bloków budulcowych z odpowiednio zorientowanymi w przestrzeni i komplementarnymi grupami funkcyjnymi, tak aby zaprojektowana architektura molekularna była termodynamicznie najbardziej stabilną jednostką. Otrzymane w ten sposób struktury wykazują zwykle większą trwałość, niż ich supramolekularne odpowiedniki, zwłaszcza w roztworze, jednocześnie zachowując swój dynamiczny/odwracalny charakter. To spowodowało iż DCC znalazło zastosowanie w tworzeniu nowoczesnych receptorów, katalizatorów, materiałów czy też struktur trójwymiarowych o niespotykanych i fascynujących właściwościach fizyko-chemicznych [43-50].

Chociaż dotychczas otrzymane rezultaty pokazują iż możliwe jest otrzymanie niezwykle złożonych i funkcjonalnych układów chemicznych przy zastosowaniu dynamicznej chemii kowalencyjnej i supramolekularnej to do pełnego zrozumienia procesu kontrolowanej syntezy wielocząłonowych architektur molekularnych i supramolekularnych, dwu- i trójwymiarowych, ze sprecyzowanymi parametrami fizyko-chemicznymi (kształt, wielkość, funkcja), jest jeszcze daleko.

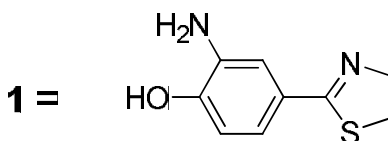
Biorąc pod uwagę wielki potencjał zarówno chemii supramolekularnej, jak i dynamicznej chemii kowalencyjnej w otrzymywaniu funkcjonalnych architektur molekularnych i supramolekularnych postanowiono zbadać efektywność tworzenia

złożonych układów chemicznych przy zastosowaniu dynamicznych/odwracalnych wiązań zarówno kowalencyjnych, jaki i niekowalencyjnych. Celem naukowym przedstawionej pracy habilitacyjnej jest opracowanie nowych metod syntez złożonych, dynamicznych układów supramolekularnych, jaki i molekularnych o zróżnicowanej topologii oraz funkcji. Przedstawiony został wpływ wiązań dynamicznych na właściwości strukturalne, fizykochemiczne oraz funkcje otrzymywanych architektur. Niniejszy cykl ośmiu artykułów naukowych (**P1-P8**) rozpoczyna się od opisu zastosowania wiązań wodorowych w tworzeniu helikalnych polimerów supramolekularnych w ciele stałym (**P-1**), w roztworze i na powierzchniach grafitu (**P-2**) oraz dynamicznych receptorów na fulereny C₆₀ i C₇₀ (**P-3** i **P-4**). W kolejnych pracach przedstawione zostanie wykorzystanie dynamicznych wiązań disulfidowych do tworzenia układów dwu- i trójwymiarowych w roztworach wodnych (**P5-P7**). W ostatniej publikacji opisana jest synteza oraz funkcje nowych polikatenanów metalo-supramolekularnych otrzymanych w wyniku równoczesnego działania dynamicznych połączeń zarówno kowalencyjnych, jak i niekowalencyjnych (**P-8**).

3.2. ZASTOSOWANIE WIĄZAŃ WODOROWYCH DO TWORZENIA NOWYCH HELIKALNYCH POLIMERÓW SUPRAMOLEKULARNYCH

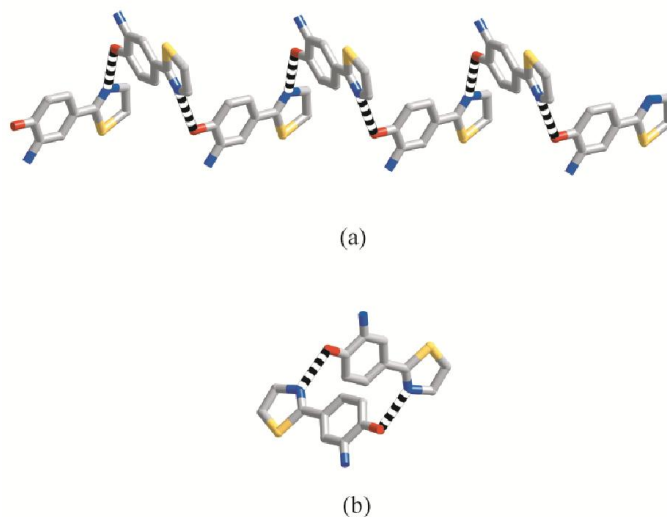
Badania opisane w pierwszej części pracy habilitacyjnej koncentrowały się na projektowaniu, syntezie oraz analizie nowych bloków budulcowych w celu zbadania ich efektywności w tworzeniu helikalnych polimerów supramolekularnych, w których komponenty molekularne połączone są ze sobą za pomocą właściwie zlokalizowanych wiązań wodorowych.

W pracy **P-1** opisano syntezę nowego bloku budulcowego **1** (Rys.1), który został zaprojektowany w celu utworzenia polimeru supramolekularnego, za pomocą niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych.



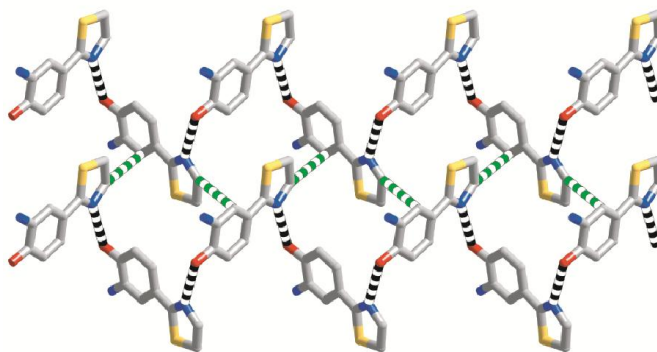
Rys.1 Cząsteczka **1**, wykorzystana do utworzenia helikalnych polimerów supramolekularnych.

W tym celu cząsteczka **1** została „wyposażona” zarówno w donory (grupy NH₂ oraz OH), jak i akceptory (N w pierścieniu tiazolowym) wiązań wodorowych. Analiza rentgenowska wykrywanej cząsteczki w ciele stałym wykazała, utworzenie polimeru supramolekularnego w formie lewo i prawo skrętnych helisy, w której komponenty połączone są ze sobą za pomocą wiązań wodorowych typu O–H···N. Dodatkowo, dzięki występowaniu dodatkowych oddziaływań międzycząsteczkowych (np. oddziaływanie typu CH···π) w obu formach helisy, zaobserwowano ich segregację w ciele stałym w oddzielne domeny. Najbliższym zmierzonym oddziaływaniem międzycząsteczkowym, którego odległość odpowiadała utworzeniu wiązania wodorowego, było oddziaływanie pomiędzy grupą OH z fenolu oraz atomem N w pierścieniu tiazolowym (2.688(3) Å, Rys. 2).



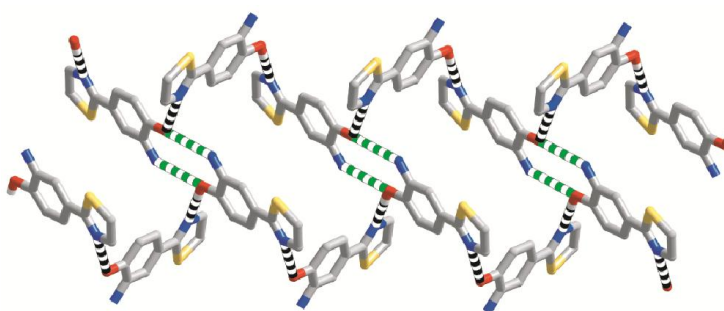
Rys. 2 Prawoskrętna helisa supramolekularna utworzona poprzez wiązania wodorowe pomiędzy atomem N z pierścienia tiazolowego oraz grupą OH z fenolu.

W obrębie zarówno lewo-, jak i prawoskrętnych helis, najkrótszym zaobserwowanym oddziaływaniem międzycząsteczkowym, innym niż wiązanie wodorowe, było oddziaływanie typu CH···π (3.367(3) Å, Rys. 3) pomiędzy grupą metylenową w pierścieniu tiazolowym a aromatycznym pierścieniem fenolowym.



Rys. 3 Projekcja dwóch sąsiadujących, lewoskrętnych helis supramolekularnych ukazująca oddziaływania typu $\text{CH}\cdots\pi$ pomiędzy alifatyczną grupą metylenową w pierścieniu tiazolowym a aromatycznym pierścieniem fenolowym (zielona linia przerywana).

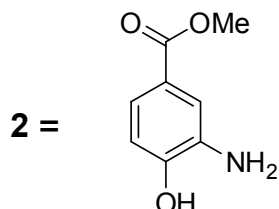
Zaobserwowano również, że każda grupa homochiralnych helis w ciele stałym posiada w swoim sąsiedztwie grupę helis o przeciwnej chiralności. Co istotne, obie grupy helis oddziałują ze sobą poprzez utworzenie wiązań wodorowych typu $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ (najkrótsza zmierzona odległość to $3.139(3)$ Å). Porównując odległości utworzonych wiązań wodorowych wewnątrz homochiralnej helisy ($2.688(3)$ Å) do tej zaobserwowanej pomiędzy helisami o przeciwnej chiralności ($3.139(3)$ Å) można śmiało stwierdzić, że to drugie oddziaływanie jest słabsze od pierwszego. Spoglądając jednak na rysunek 4 można łatwo stwierdzić, że oddziaływania pomiędzy helisami o przeciwnej chiralności są podwójone, dzięki czemu mimo przypuszczalnie słabszej siły, ich wpływ na upakowanie helis w ciele stałym jest ciągle bardzo istotny.



Rys. 4 Projekcja dwóch sąsiadujących helis supramolekularnych o przeciwnej chiralności pokazująca tworzenie wiązań wodorowych typu $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ ($3.139(3)$ Å) pomiędzy obiema architekturaми supramolekularnymi (zielona linia przerywana).

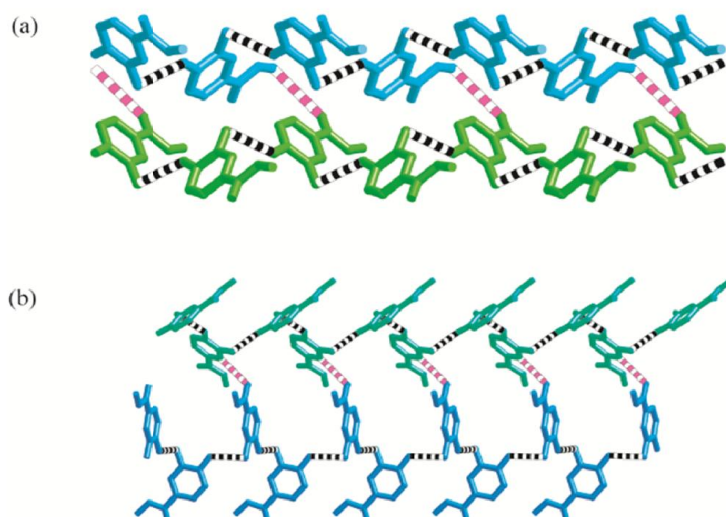
W ostatnim etapie badań postanowiono zbadać wpływ podstawnika na samoasocjację tego typu komponentów w ciele stałym. W tym celu zsyntezowano cząsteczkę **2**, w której zamiast

pierścienia tiazolowego dołączonego do 2-aminofenolu umieszczono grupę estru metylowego wykazującą podobnie jak tiazole właściwości akceptorowe w wiązaniach wodorowych (Rys. 5).



Rys.5 Częsteczka **2**, zsyntezowana w celu zbadania wpływu podstawnika na otrzymaną architekturę supramolekularną w ciele stałym.

Analiza rentgenograficzna w ciele stałym wykazała, iż cząsteczka **2** również samoasocjuje w formie helisy supramolekularnej, jednak w tym wypadku wykorzystywane są nieco inne oddziaływania międzycząsteczkowe niż te zaobserwowane w helisach zbudowanych z komponentu **1**. Tak więc oprócz występowania typowych dla aminofenoli wiązań wodorowych typu O–H \cdots N (2.735(6) Å), zaobserwowano również oddziaływania typu C–H \cdots O w helisach o przeciwnej (pomiędzy grupą karbonylową a grupą metylową estru 3.488(8) Å Rys. 6a) oraz tej samej (pomiędzy grupą karbonylową estru a grupą metylową pierścienia aromatycznego 3.228(8) Å Rys. 6b) chiralności.

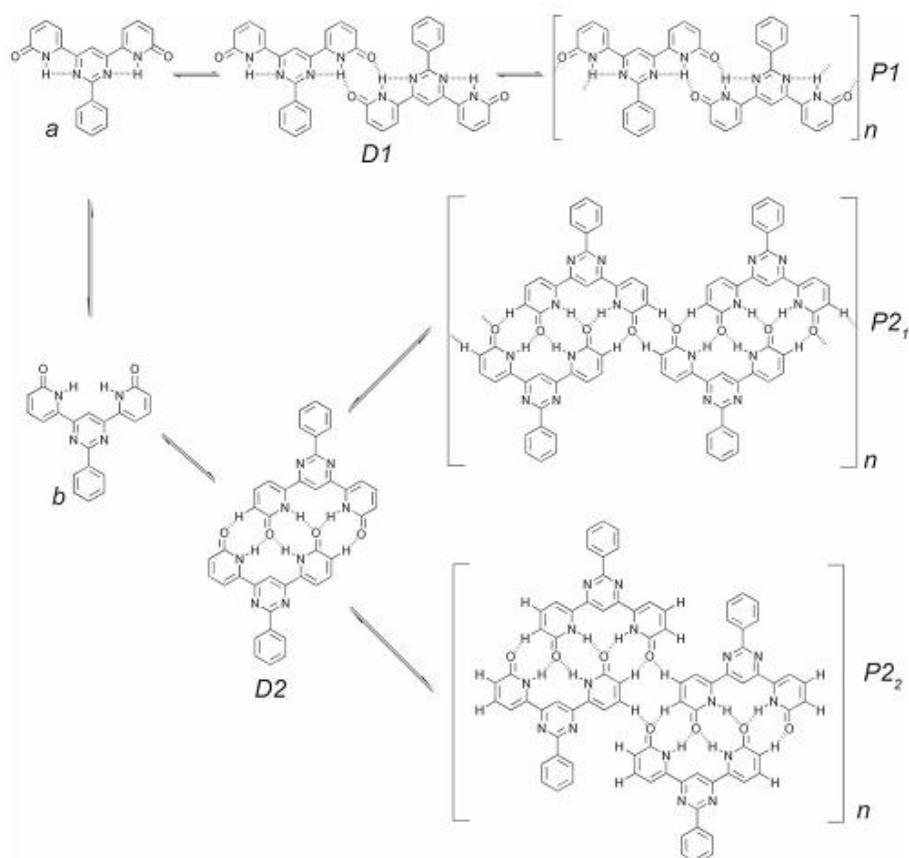


Rys.6 Samoasocjacja cząsteczek **2** w ciele stałym, pokazująca oddziaływania typu O–H \cdots N (biało-czarna linia przerywana) oraz C–H \cdots O (biało-różowa linia przerywana) prowadząca do utworzenia helikalnych polimerów supramolekularnych.

Oba przykłady przedstawione powyżej pokazują istotę poprawnego „zaprogramowana” podstawowych komponentów molekularnych, które wyposażone w odpowiednio zlokalizowane grupy funkcyjne są w stanie utworzyć helikalne polimery supramolekularne. Ważnym aspektem przedstawionych badań było również ustanowienie hierarchii różnego typu oddziaływań międzycząsteczkowych oraz ich sumarycznego wpływu na ostateczną strukturę supramolekularną. Kryterium oceny ważności zaobserwowanych oddziaływań międzycząsteczkowych przyjętym w tej pracy była głównie odległość pomiędzy grupami funkcyjnymi.

Rezultaty uzyskane w tej pracy skłoniły mnie do syntezy cząsteczki, której projekt zakładał umieszczenie wielu komplementarnych grup funkcyjnych zdolnych do samoasocjacji w helikalne polimery supramolekularne poprzez utworzenie silnych i wielokrotnych wiązań wodorowych, dzięki czemu analiza tego typu układów mogła zostać zrealizowana, zarówno w roztworze jak i na powierzchniach grafitowych.

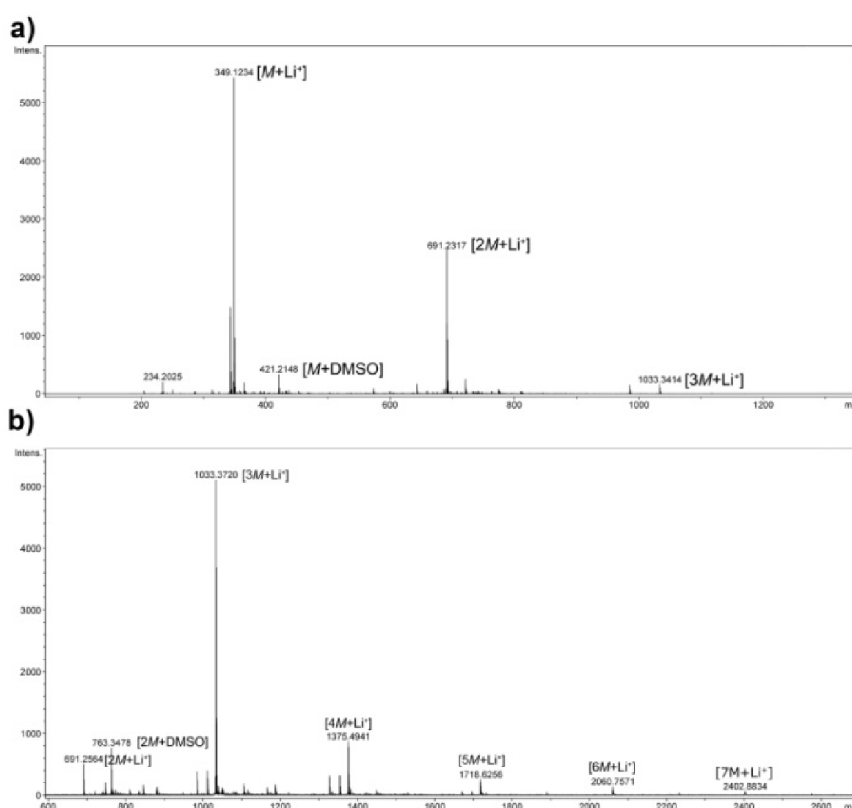
W pracy **P-2** opisano syntezę cząsteczki **3** (Rys. 7 przedstawia oba możliwe izomery **a** i **b**), która w procesie samoasocjacji generuje dwie możliwe struktury dimeryczne (**D1** oraz **D2**), w których monomery połączone są ze sobą za pomocą aż sześciu komplementarnych wiązań wodorowych (czterech silnych typu N–H \cdots O oraz dwóch o mniejszej sile typu C–H \cdots O). W kolejnym etapie te konformacyjnie sztywne struktury dimeryczne tworzą w procesie samoasocjacji polimery supramolekularne z wykorzystaniem ukierunkowanych wiązań wodorowych pomiędzy bocznie zlokalizowanymi grupami pirydynowymi. Ze względu na obecność dwóch możliwych struktur dimerycznych utworzone polimery supramolekularne różnią się między sobą sposobem łączenia się pojedynczych komponentów, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania aż trzech różnych struktur polimerycznych **P₁**, **P₂₋₁**, **P₂₋₂**. Nadrzędnym celem prowadzonych w tej pracy badań była analiza uzyskanych polimerów supramolekularnych w roztworze oraz na powierzchniach stałych za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego (STM).



Rys.7 Częśćeczka **3** w dwóch możliwych izomerach **a** i **b** oraz ich odpowiednie dimery (**D1** i **D2**) i polimery supramolekularne (**P1**, **P2₁** oraz **P2₂**) utworzone za pomocą komplementarnych wiązań wodorowych.

Badany związek **3** posiada symetrię C_2 i zbudowany jest z dwóch cząsteczek 2-pirydonu połączonych przez centralny pierścień fenylo-pirymidynowy (pełen opis syntezy i charakterystyki związku przedstawiono w materiałach uzupełniających załączonej publikacji). Obecność dwóch cząsteczek 2-pirydonu w strukturze związku **3** oznacza konieczność uwzględnienia w badaniach dwóch możliwych form tautomerycznych: 2-hydroksypirydyny oraz 2-pirydonu. Bariera energetyczna dzieląca obie formy tautomeryczne jest bardzo mała i w dużym stopniu zależna od polarności stosowanego rozpuszczalnika. Jak wykazały wcześniejsze badania, w rozpuszczalnikach o dużej polarności, takich jak alkohole, woda czy dimetylosulfotlenek (DMSO) preferowaną formą tautomeryczną jest 2-pirydon, podczas gdy w rozpuszczalnikach niepolarnych (chloroform, benzen, THF) jest to 2-hydroksypirydyna. Ze względu na bardzo niską rozpuszczalność cząsteczki **3** w większości powszechnie stosowanych rozpuszczalników, analiza NMR została przeprowadzona w wysoce polarnym dimetylosulfotlenku (DMSO), co jednoznacznie łączyło się z obecnością tautomeru 2-

pirydonu. Analizy 1D i 2D NMR (materiały uzupełniające załączonej publikacji) wykazały, iż termodynamicznie stabilniejszą formą był izomer **b**. Jako, że wszystkie analizy przeprowadzone były w DMSO zakładano, że niekwalencyjne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe typu N–H \cdots N w izomerze **a** będą zerwane umożliwiając tym samym rotacje wokół pojedynczego wiązania C–C (pirydon–pirydyna), co w konsekwencji doprowadzi do otrzymania izomeru **b**. Analiza wysokorozdzielczej spektroskopii masowej potwierdziła obecność w roztworze DMSO oczekiwanych architektur supramolekularnych: dimerów (Rys. 8a) oraz dłuższych jednostek oligomerycznych (Rys. 8b). Dimery **D2** (otrzymane przez oddziaływanie izomerów **b**) samoasocjują poprzez dodatkowe, znacznie słabsze wiązanie wodorowe typu C–H \cdots O prowadząc do otrzymania dwóch typów liniowych polimerów supramolekularnych.

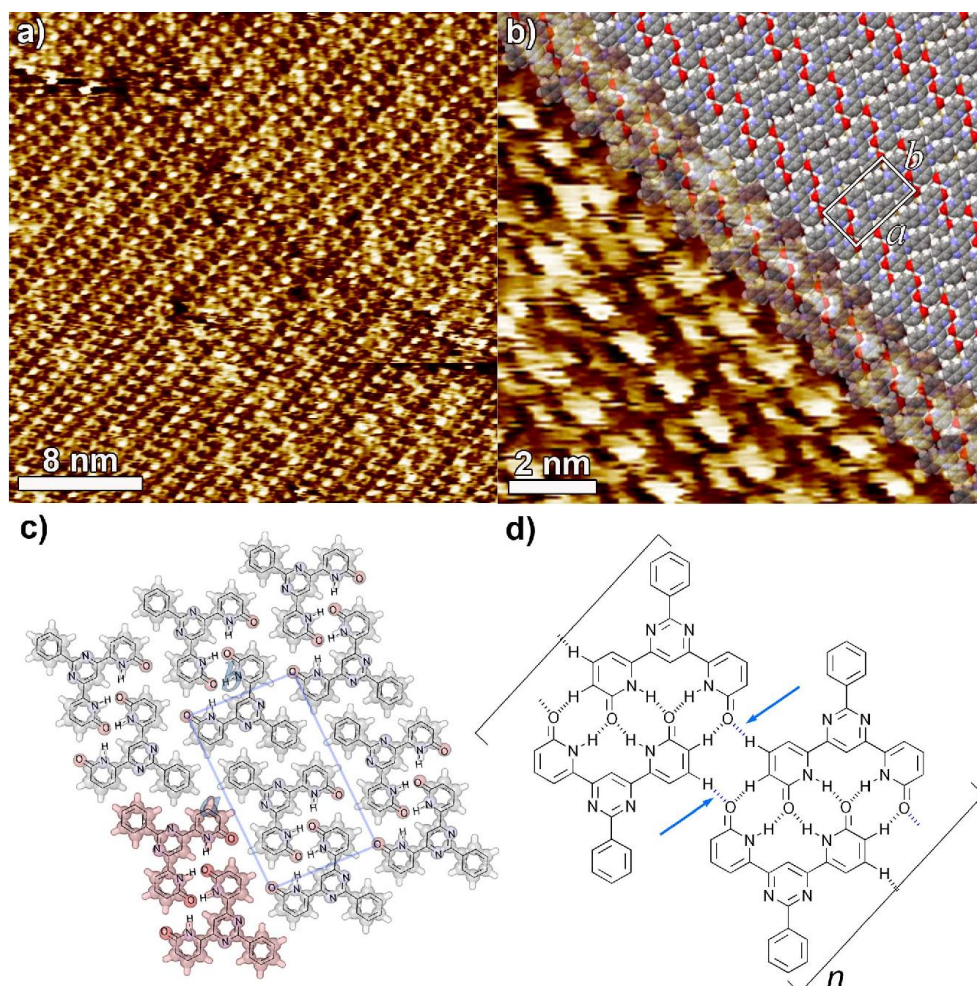


Rys.8 Analiza wysokorozdzielczej spektroskopii masowej potwierdzająca obecność w roztworze DMSO układów supramolekularnych: dimerów (Rys. 8a) oraz dłuższych jednostek oligomerycznych (Rys. 8b).

Obie formy polimeryczne charakteryzują się większą ilością utworzonych wiązań wodorowych niż te jakie mogłyby zostać utworzone w przypadku polimeru **P1**. To pokazuje jak istotny wpływ na ostateczną strukturę otrzymanych architektur supramolekularnych ma

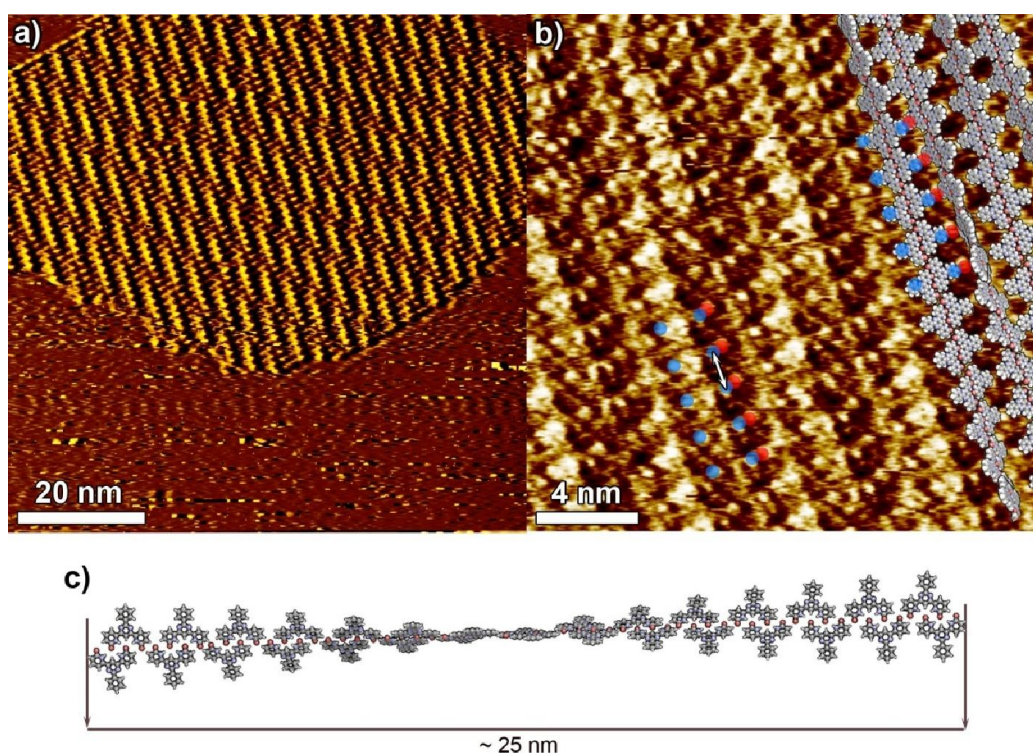
obecność dodatkowych i relatywnie słabych wiązań wodorowych typu C–H···O (energia wiązania od 1 do 4 kcal/mol).

Ważnym aspektem prowadzonych badań była analiza i charakterystyka uzyskanych polimerów supramolekularnych na powierzchniach grafitowych, do czego wykorzystany został skaningowy mikroskop tunelowy (STM). Rysunek 9a i b przedstawia obrazy STM uzyskane przez fizysorpcję monowarstwy cząsteczki **3** (roztwór nasycony) na powierzchni grafitu. Otrzymany obraz charakteryzuje się polikrystaliczną strukturą składającą się z domen rozprzestrzenionych na powierzchni kilkuset nanometrów, w których każda komórka elementarna zawiera dwie cząsteczki **3** (Rys. 9c). Uzyskany obraz odpowiada utworzeniu supramolekularnego polimeru typu P_{2-2} z wykorzystaniem łącznie dziesięciu wiązań wodorowych łączących pojedyncze bloki budulcowe (Rys. 9d).



Rys.9 a),b) obrazy STM helikalnych polimerów supramolekularnych typu P_{2-2} , c) symulacja ułożenia komponentów **3** w układzie P_{2-2} , d) schemat przedstawiający wiązania wodorowe wykorzystane do tworzenia polimeru typu P_{2-2} .

W kolejnym etapie badań eksperyment fizysozpcji powtórzono stosując zmniejszone stężenie roztworu cząsteczki **3** ($5 \pm 1 \mu\text{M}$) zakładając, iż uzyskana zostanie inna struktura polimorficzna na powierzchni grafitu. Otrzymane wyniki potwierdziły obecność pierwszego helikalnego polimeru supramolekularnego jaki zobrazowano i zanalizowano za pomocą STM (Rys. 10). Struktura helikalna (stwierdzono obecność tylko helisy prawoskrętnej) otrzymanego polimeru ma związek z niekoplanarnymi oddziaływaniami pomiędzy monomerami w **D2** oraz koplanarną charakterystyką słabych wiązań wodorowych typu C–H \cdots O pomiędzy dimerami **D2–D2**. Przeprowadzone analizy oraz obliczenia komputerowe nie określiły definitywnie czy otrzymany polimer ma strukturę **P₂₋₁** czy **P₂₋₂**. Bazując jednak na informacjach zebranych podczas badań można przypuszczać, że cząsteczki **3** w rozcieńczonym roztworze samoasocjują się w helikalne polimery o strukturze **P₂₋₁** i zachowują taki sam układ podczas procesu fizysozpcji na powierzchni grafitu. Zwiększenie stężenia roztworu cząsteczki **3** powoduje przesunięcie równowagi w stronę układu **P₂₋₂**, w którym ze względu na nieco bardziej płaską strukturę połączeń pomiędzy monomerami **3** obserwujemy lepszy (bardziej korzystny energetycznie) kontakt pomiędzy samoasocjującym się polimerem a powierzchnią grafitu.



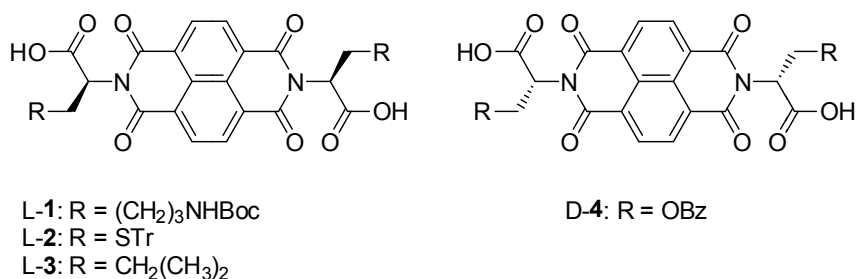
Rys.10 a),b) obrazy STM helikalnych polimerów supramolekularnych typu **P₂₋₁**, c) symulacja połączenia komponentów **3** w sugerowanym układzie **P₂₋₁**.

W obu pracach opisanych powyżej głównym oddziaływaniem wykorzystanym do tworzenia helikalnych polimerów supramolekularnych były wiązania wodorowe. Ze względu na ich wysoką selektywność, siłę, kierunkowość oraz odwracalność, możliwe było otrzymanie nowoczesnych układów supramolekularnych o kontrolowalnych właściwościach fizyko-chemicznych. Prosta synteza tych związków i wymienione wyżej cechy rokują na ich potencjalne wykorzystanie w nanotechnologii (np. „samoleczenie”; *self-healing*). Istotnym *novum* tych prac było zbadanie i charakterystyka niekowalencyjnych polimerów helikalnych z precyzją atomową w ciele stałym (**P-1**) oraz na powierzchniach grafitowych za pomocą mikroskopu STM (**P-2**), umożliwiając tym samym określenie ważności różnych oddziaływań międzycząsteczkowych wykorzystanych do tworzenia złożonych układów supramolekularnych.

3.3. CHEMOPRZEŁĄCZALNE RECEPTORY SUPRAMOLEKULARNE: OD MONOMERÓW PRZEZ NANORURKI DO NANOKAPSUŁ

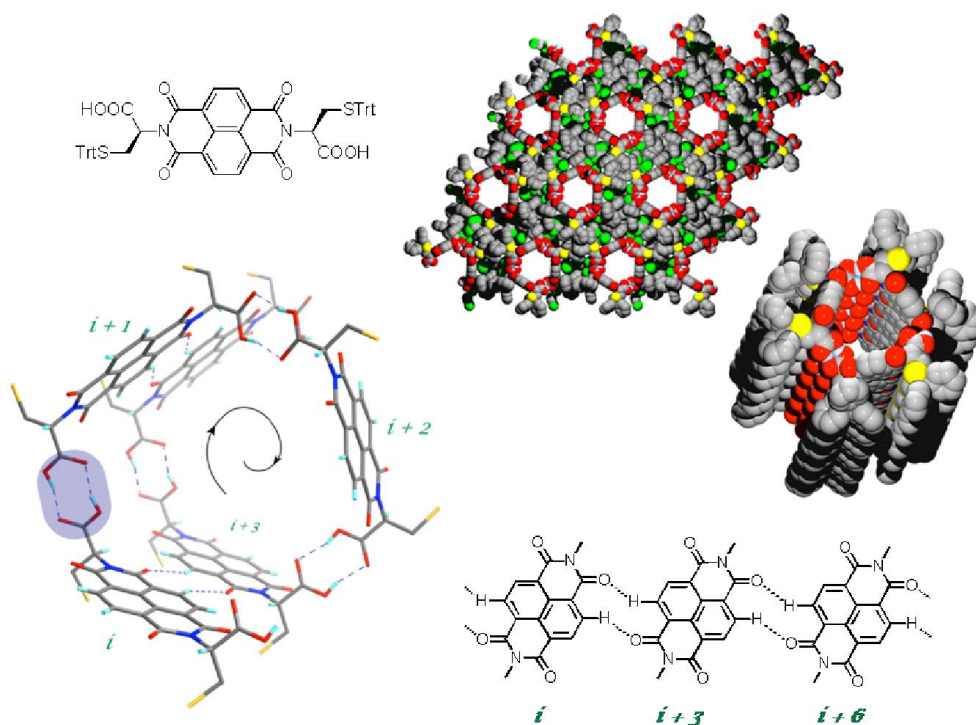
Celem prowadzonych badań była synteza i badanie właściwości fizyko-chemicznych nowego typu nanorurek supramolekularnych oraz receptora heksametrycznego, jak również opracowanie nowej metody chemicznego przełączania pomiędzy tymi strukturalnie odmiennymi układami supramolekularnymi. Niekwestionowaną zaletą kontrolowanego przełączania pomiędzy badanymi strukturami supramolekularnymi były zmiany we właściwościach kompleksujących tych jednostek, które w konsekwencji doprowadziły do otrzymania selektywnych receptorów na fulereny C₆₀ i C₇₀.

Do tego celu wykorzystano sfunkcjonalizowane cząsteczki diimidowych pochodnych naftalenu (NDI, Rys. 11), które z bocznie dołączonymi grupami aminokwasowymi w rozpuszczalnikach niepolarnych (dichlorometan lub chloroform) tworzą w zależności od obecności cząsteczek "gościa" różne formy układów supramolekularnych (**P-3**).



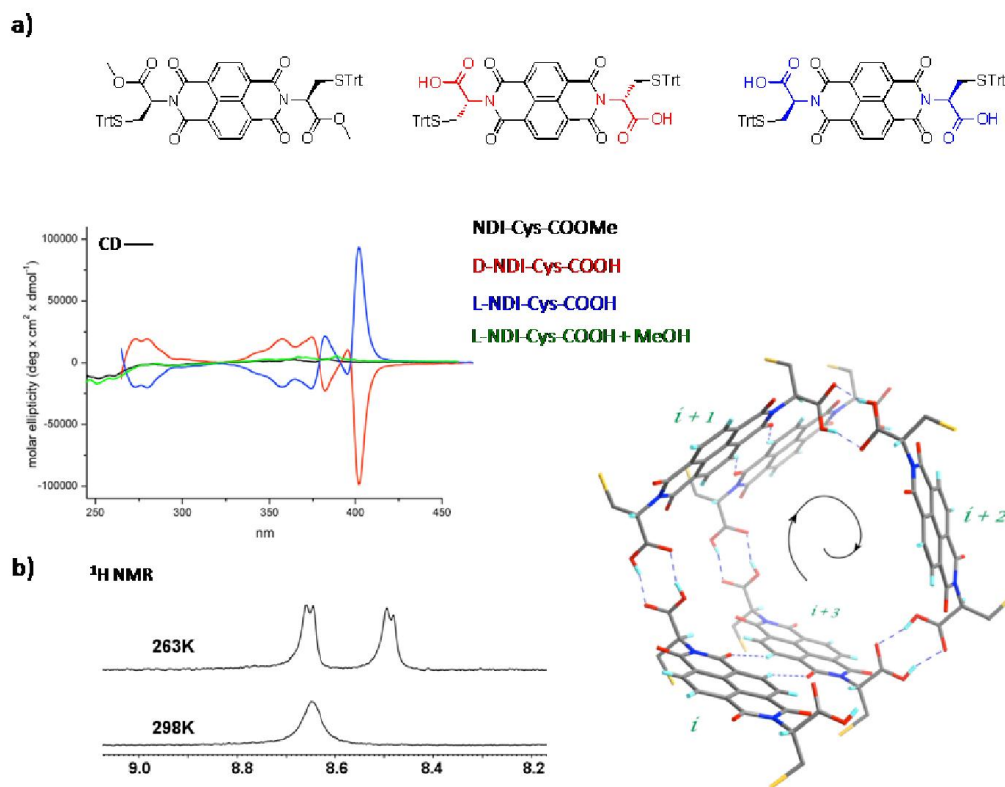
Rys.11 Pochodne NDI wykorzystane do tworzenia chemoprzełączalnych receptorów supramolekularnych.

Pierwszy z badanych układów, nanorurki supramolekularne, zostały odkryte w ciele stałym, w którym obie grupy aminokwasowe (zabezpieczone grupami tritylowymi L-cysteiny) cząsteczki **L-2** przyjęły geometrię *syn* w stosunku do płaszczyzny NDI. Taka geometria cząsteczki **L-2** umożliwiła międzycząsteczkowe oddziaływania pojedynczych komponentów poprzez utworzenie silnych wiązań wodorowych typu O–H···O pomiędzy kwasami karboksylowymi oraz oddziaływania grup tritylowych od cysteiny. Kolejne analizy w ciele stałym wykazały, iż cząsteczki NDI tworzące ściany nanorurki połączone są ze sobą za pomocą wspomagających lecz relatywnie słabych wiązań wodorowych typu C–H···O (Rys. 12).



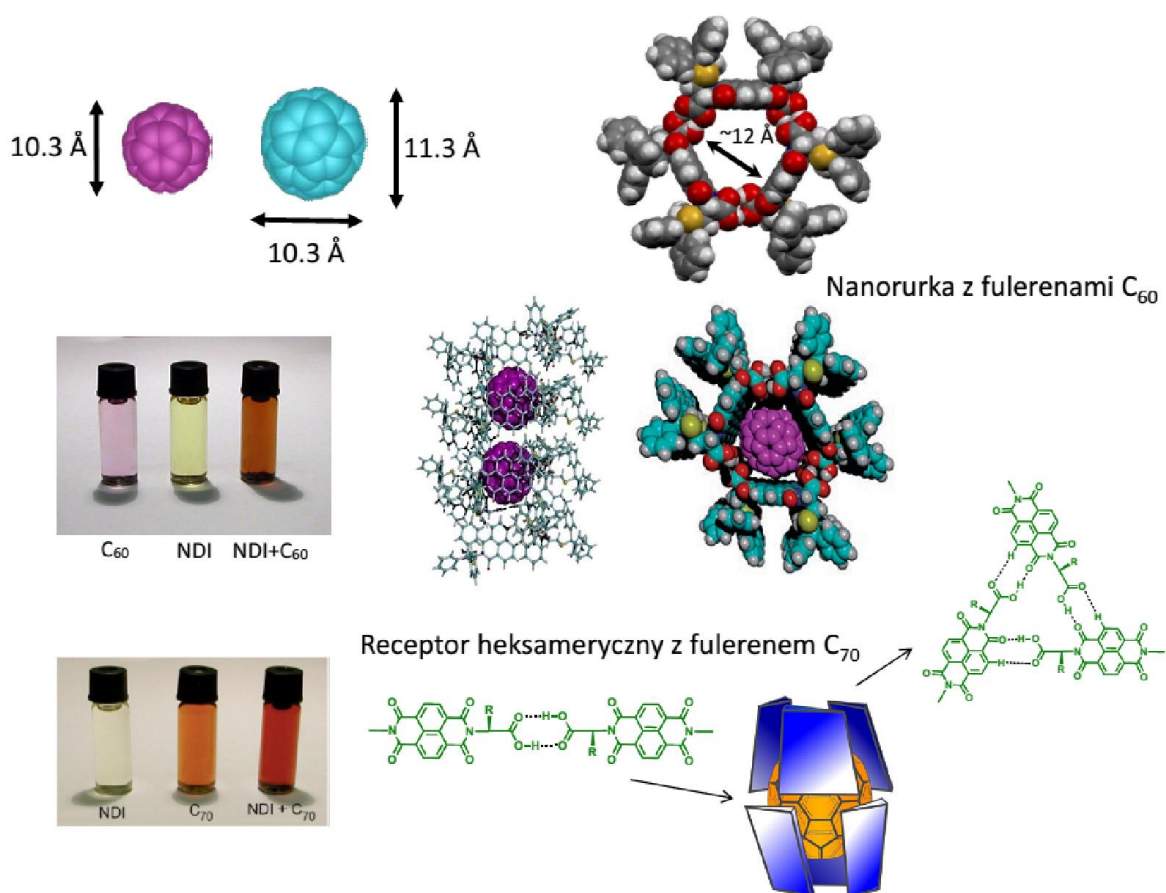
Rys.12 Supramolekularne nanorurki otrzymane w wyniku samoasocjacji cząsteczek **L-2** za pomocą wiązań wodorowych typu O–H···O oraz C–H···O.

Trwałość nanorurek w rozpuszczalnikach niepolarnych oraz ich supramolekularny charakter zostały potwierdzone poprzez szereg analiz, w tym spektroskopii elektronowego dichroizmu kołowego (ECD) oraz magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). W roztworze chloroformu cząsteczka **L-2** wykazała bardzo intensywny sygnał ECD przy 383 nm, odpowiadający absorpcji od naftalenu i zarazem potwierdzający utworzenie helikalnego układu supramolekularnego. Eksperyment kontrolny, w którym wykorzystano ester metylowy cząsteczki **L-2** (zablokowany kwas karboksylowy uniemożliwił utworzenie wiązań wodorowych typu O–H···O) wykazał brak sygnału w tym rejonie widma. W eksperymencie ^1H NMR aromatyczne protony od naftalenu ujawniły się jako szeroki singlet przy 8.65 ppm. Obecność takiego sygnału, a nie dwóch dubletów oczekiwanych od struktury przedstawionej na rysunku 12, została wytłumaczona szybką wymianą cząsteczek NDI w roztworze, co spowodowało obecność na widmie uśrednionego sygnału od dwóch nierównoważnych protonów aromatycznych. Obniżenie temperatury eksperymentu ^1H NMR do 263 K spowodowało wyodrębnienie się dwóch osobnych sygnałów oczekiwanych w przypadku braku symetrii cząsteczki NDI w nanorurce (Rys. 13b).



Rys.13 Analiza ECD oraz ^1H NMR potwierdzająca obecność nanorurek supramolekularnych w rozpuszczalnikach niepolarnych.

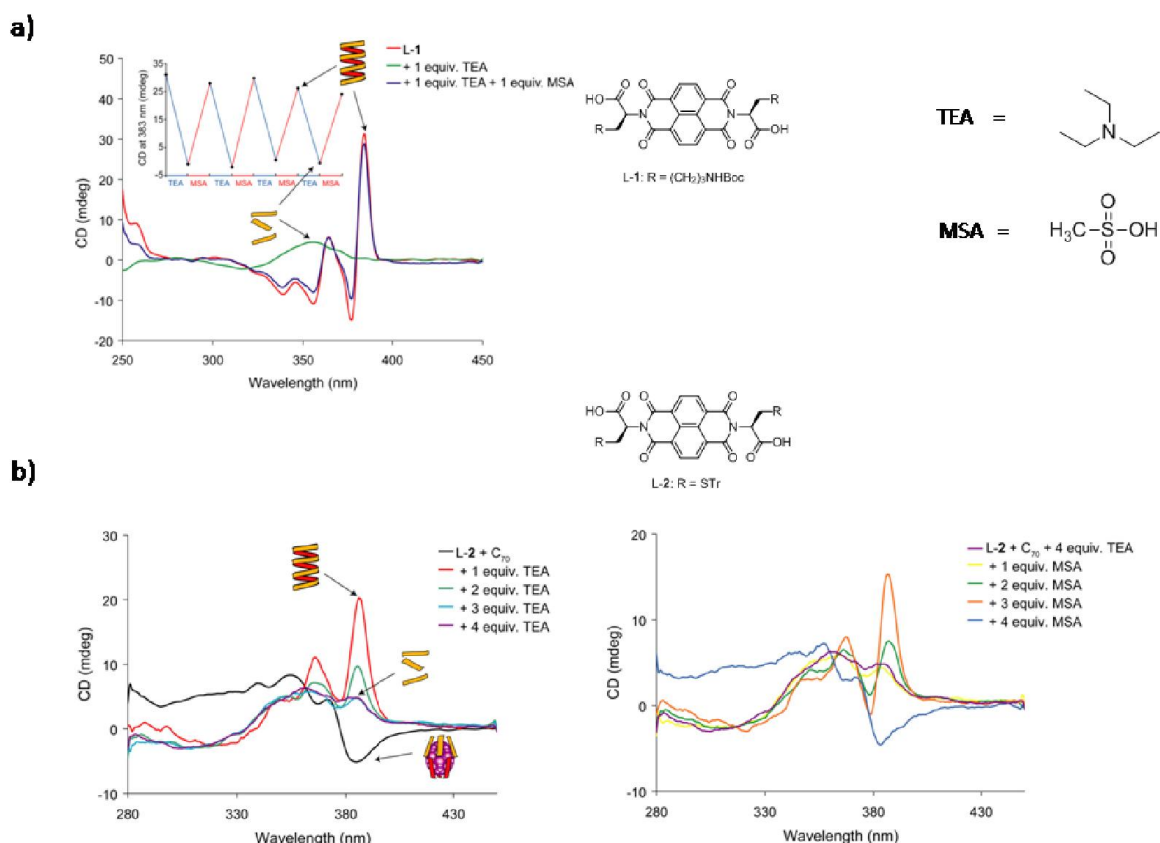
Nanorurki z wewnętrzną średnicą ponad 12 Å znalazły zastosowanie jako receptory dla fulerenów C_{60} i C_{70} . Oddziaływanie obu fulerenów z wewnętrznymi ścianami nanorurki spowodowało znaczny wzrost ich rozpuszczalności (ok. 16-krotne dla C_{60}) w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak np. dichlorometan i chloroform. Szereg analiz spektrofotometrycznych min. UV-vis, ECD i NMR potwierdziły obecność mocno upakowanych cząsteczek C_{60} we wnętrzu supramolekularnej nanorurki [P-3, 51]. Zgoła odmienny przebieg miała reakcja kompleksowania fulerenu C_{70} [P-3, 52]. W tym wypadku dość nieoczekiwanie nanorurka przekształciła się w zupełnie nowy receptor heksametryczny, w którym pojedyncze cząsteczki NDI połączone są ze sobą za pomocą dwóch odmiennych układów wiązań wodorowych: O–H \cdots O, oraz bardzo rzadko spotykany trimeryczny układ mieszany typu C–H \cdots O i O–H \cdots O (Rys. 14). Powstanie tej jednostki supramolekularnej tłumaczy się znacznie lepszym oddziaływaniem typu van der Waalsa pomiędzy ścianami cząsteczek NDI a fulerenem C_{70} [P-3, 52].



Rys.14 Schemat przedstawiający nanorurkę supramolekularną wypełnioną skompleksowanymi fulerenami C_{60} oraz heksameryczny receptor powstały w reakcji z fulerenem C_{70} .

W kolejnym etapie badań postanowiono znaleźć sposób na kontrolowane i odwracalne przełączanie pomiędzy obiema formami supramolekularnymi (**P-4**). W eksperymencie pokazanym na rys. 13a można zauważyć, że dodanie metanolu do roztworu zawierającego nanorurki powoduje ich rozkład w wyniku zerwania wiązań wodorowych. Ten proces jest niestety nieodwracalny i uniemożliwia odtworzenie nanorurki. Analizy wykonane w toku tych prac wykazały, iż strukturalne przełączanie pomiędzy nanorurką, monomerycznymi cząsteczkami NDI i heksamernym receptorem jest możliwe dzięki zastosowaniu prostej reakcji protonowania-deprotonowania. Proces ten umożliwił otrzymanie dynamicznych, selektywnych receptorów na fulereny C_{60} i C_{70} , których właściwości kompleksujące i strukturalne uzależnione są od stałej równowagi kwasowo-zasadowej.

Rysunek 15a pokazuje zmiany zaobserwowane w widmie ECD cząsteczki **L-1** w wyniku naprzemiennego dodawania zasady i kwasu.



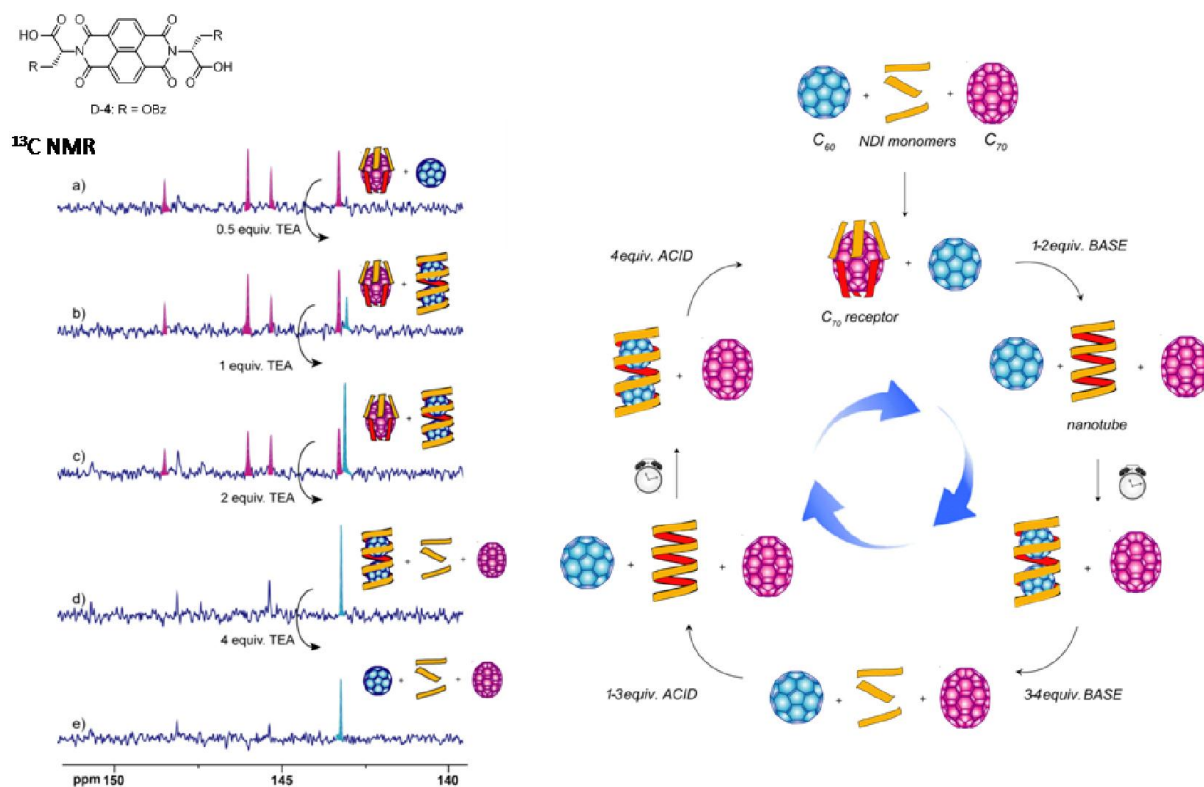
Rys.15 Widma ECD otrzymane w roztworze chloroformu w wyniku eksperymentu miareczkowania kwas-zasada dla cząsteczek a) **L-1** oraz b) **L-2** z cząsteczką C_{70} , pokazujące odwracalny proces chemoprzełączania pomiędzy strukturalnie odmiennymi układami supramolekularnymi.

Dodanie jednego równoważnika zasady do roztworu nanorurki (czerwona linia) spowodowało zniknięcie intensywnego sygnału w widmie ECD (383 nm) związanego z rozkładem tej struktury do pojedynczych cząsteczek NDI (zielona linia). W kolejnym etapie dodano jeden równoważnik kwasu, który odtworzył strukturę nanorurki supramolekularnej i ponownie ukazał charakterystyczny dla tej struktury sygnał w widmie ECD (niebieska linia). Odwracalność tego procesu została potwierdzona wielokrotnym miareczkowaniem kwaszasada, w wyniku którego nawet po kilku cyklach zaobserwowano niemal kompletnie odtworzony sygnał ECD od nanorurki. Przeprowadzenie tego eksperymentu dla pozostałych pochodnych NDI pozwoliło stwierdzić, że ilość zasady potrzebna do rozkładu nanorurki zależy od właściwości strukturalnych dołączonych aminokwasów. Cząsteczki ze strukturalnie bardziej rozbudowanymi aminokwasami (np. **L-2**) wymagały użycia większej ilości zasady (do czterech równoważników) niż te nieposiadające zawady sterycznej blisko grup karboksylowych (np. **L-1**).

W kolejnym etapie projektu postanowiono powtórzyć powyższy eksperyment ECD w obecności cząsteczki fulerenu C_{70} . Oddziaływanie pomiędzy **L-2** i C_{70} w chloroformie doprowadziło do otrzymania oczekiwanego receptora heksametrycznego (Rys. 15b, lewa strona, czarna linia). Dodanie jednego równoważnika zasady spowodowało rozkład receptora heksametrycznego i utworzenie nanorurki supramolekularnej (czerwona linia). Ta niezwykła przemiana ujawniła nieoczekiwanie dużą stabilność nanorurki zbudowanej z **L-2**, która prawdopodobnie koegzystuje w roztworze chloroformu w częściowo zdeprotonowanej formie razem z fulerenem C_{70} oraz całkowicie zdeprotonowanymi cząsteczkami NDI. Dodanie kolejnych porcji zasady doprowadziło do rozkładu nanorurki i otrzymania monomerycznych cząsteczek NDI (fioletowa linia). Odwracalność tego procesu potwierdzono dodaniem równoważnych ilości kwasu (Rys. 15b prawa strona). Co bardziej istotne proces przemiany z jednej w drugą strukturę supramolekularną zależy od właściwości strukturalnych użytego bloku budulcowego. W przypadku dodania jednego równoważnika zasady do receptora C_{70} zbudowanego z **L-1** obserwujemy rozkład układu supramolekularnego z pominięciem nanorurki i otrzymanie monomerycznych komponentów molekularnych. Ten sam proces chemoprzełączania supramolekularnego monitorowano również za pomocą 1H NMR (materiały uzupełniające załączonej publikacji).

Aby w pełni wykorzystać potencjał tego układu w ostatnim etapie projektu przeprowadzono eksperyment z wykorzystaniem dwóch cząsteczek fulerenów (C_{60} i C_{70}) oraz

cząsteczką NDI. W celu jak najbardziej przejrzystego zobrazowania uzyskanych rezultatów do tego eksperymentu wykorzystano spektroskopię ^{13}C NMR. Podobnie jak w poprzednio przeprowadzonych analizach zaobserwowano preferencyjne utworzenie receptora heksametrycznego z **D-4** i C_{70} (Rys. 16a). Stopniowe dodawanie zasady spowodowało w pierwszym etapie rozkład receptora heksametrycznego i utworzenie nanorurki supramolekularnej, a następnie kompleksowanie wcześniej niewidocznego fulerenu C_{60} (brak sygnału w widmie ^{13}C NMR) przez nanorurkę (Rys. 16b-c). Dodanie kolejnych porcji zasady spowodowało całkowity rozkład struktur supramolekularnych i otrzymanie monomerycznych bloków budulcowych **D-4** i niezwiązanych fulerenów C_{60} i C_{70} (Rys. 16 d-e).



Rys.16 Schemat i widma ^{13}C NMR mieszaniny $\text{C}_{60} + \text{C}_{70} + \text{D-4}$ przedstawiające kwasowo-zasadową przemianę pomiędzy receptorem heksamerycznym, nanorurką i monomerycznymi cząsteczkami **D-4** w chloroformie.

Przedstawione rezultaty stanowią doskonały przykład wykorzystania międzycząsteczkowych oddziaływań supramolekularnych do tworzenia dynamicznych nanoreceptorów zdolnych do odwracalnej zmiany swoich właściwości fizyko-chemicznych i strukturalnych pod wpływem bodźców chemicznych, w tym wypadku nieskomplikowanego

procesu równowagi kwasowo-zasadowej. Dodatkowym atutem opisanego układu jest możliwość kontrolowanego wiązania różnych cząsteczek fulerenu i wyodrębnienia tylko jednego rodzaju z mieszaniny reakcyjnej.

3.4. DYNAMICZNA CHEMIA KOMBINATORYCZNA DISULFIDÓW

Główną ideą badań prowadzonych w tej części pracy habilitacyjnej była chęć zastosowania dynamicznych wiązań kowalencyjnych do budowy i badania właściwości kompleksujących nowych układów dwu- i trójwymiarowych w roztworach wodnych. Kowalencyjnym wiązaniem odwracalnym wykorzystanym w tych badaniach było wiązanie disulfidowe, jedno z najbardziej popularnych połączeń stosowanych w dynamicznej chemii kombinatorycznej [P-5]. Badania nad otrzymaniem funkcjonalnych receptorów zdolnych do wiązania związków biologicznie czynnych w roztworach o fizjologicznym pH wpisują się w aktualne trendy dynamicznej chemii kombinatorycznej wykorzystującej sfunkcjonalizowane komponenty molekularne do tworzenia odwracalnych architektur dwu- i trójwymiarowych.

W artykule P-5 opisano wpływ sumy wielu subtelnych oddziaływań supramolekularnych (min. wiązania wodorowe, wiązania koordynacyjne, oddziaływania elektrostatyczne, efekt hydrofobowy) na rezultaty otrzymane w równoważących się układach disulfidowych. Tego typu reaktywność supramolekularną można zaobserwować, zracjonalizować i zmierzyć w układach chemicznych otrzymywanych w dynamicznej chemii kowalencyjnej. Przeprowadzone badania wykazały, iż pojedyncze, jak również kooperatywne oddziaływania między- oraz wewnątrzcząsteczkowe mają niezwykle istotny wpływ na skład, właściwości strukturalne oraz funkcje dynamicznych systemów disulfidowych. Pierwsze badania nad wpływem struktury molekularnej na reaktywność w układach disulfidowych zostały przeprowadzone w grupie kierowanej przez Whitesidesa [53]. Wiadomym jest, że układy disulfidowe mogą tworzyć w zależności od warunków reakcji makrocykle (w małych stężeniach) albo struktury polimeryczne (w wysokich stężeniach). Jednak nawet w warunkach preferujących powstanie polimerów możliwe jest otrzymanie struktur makrocyklicznych pod warunkiem, że powstały makrocykl będzie wspomagany dodatkowymi oddziaływaniami supramolekularnymi. Najbardziej spektakularne przykłady można znaleźć w układach biologicznych, w których wiele niekowalencyjnych oddziaływań przyczynia się do stabilizacji architektur zawierających disulfidy. Artykuł P-5 pokazuje jak bardzo istotne jest

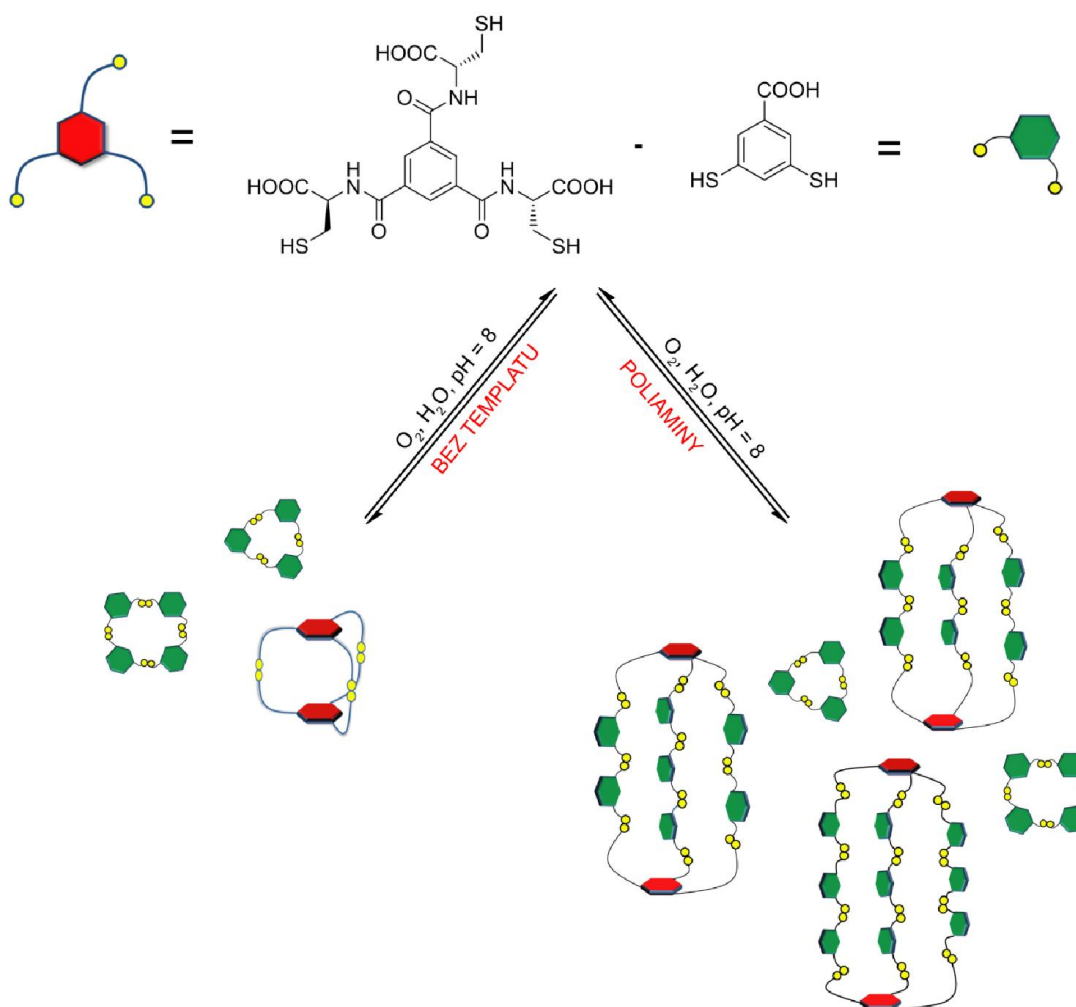
wykorzystanie w konstruowaniu złożonych układów disulfidowych (makrocykle, klatki, katenany, kapsuły, helikaty) supramolekularnych oddziaływań międzycząsteczkowych, bez których synteza powyższych struktur byłaby niezwykle trudna lub niemożliwa do realizacji. W dynamicznych układach disulfidowych, powstała biblioteka odwracalnie połączonych komponentów jest niezwykle wrażliwa na tzw. efekt templatowy, w wyniku którego dodanie nowej cząsteczki zmienia pozycje stałej równowagi termodynamicznej poprzez oddziaływania supramolekularne z wybranymi komponentami mieszaniny. Pozornie mały zysk energetyczny spowodowany dodaniem templaty do układu prowadzi do niewspółmiernie dużej zmiany w pozycji równowagi termodynamicznej wynikającej z równania $\Delta G = -RT \ln K$. W ten sposób stosunkowo niewielki zysk energetyczny na poziomie ok. 10 kJ mol^{-1} prowadzi do ok. 100-krotnej zmiany w równowadze termodynamicznej. Dzięki wielkiej czułości na oddziaływania międzycząsteczkowe jak również wpływowi bodźców zewnętrznych (chemicznych i fizycznych) reaktywność supramolekularna w układach disulfidowych daje wiele możliwości w projektowaniu i otrzymywaniu złożonych struktur funkcjonalnych.

Zarówno w naturalnych układach biologicznych, jak i w chemii supramolekularnej jednoczesne zastosowanie wielu wiązań wodorowych znacząco wpływa na trwałość danego związku z wykorzystaniem efektu kooperatywnego [6]. Takie multiwaleńne oddziaływania często prowadzą do otrzymania termodynamicznie stabilnego produktu o ciekawych właściwościach strukturalnych i fizyko-chemicznych. W dwóch kolejnych pracach przedstawionych w rozprawie habilitacyjnej (**P-6** i **P-7**) opisano rezultaty badań nad nowymi, dwu- i trójwymiarowymi układami disulfidowymi, do syntezy których wykorzystano supramolekularne oddziaływania między- i wewnątrzcząsteczkowe.

Praca **P-6** przedstawia syntezę templatową nowych trójwymiarowych kapsuł disulfidowych otrzymanych poprzez kooperatywne oddziaływania międzycząsteczkowe (elektrostatyczne i wiązania wodorowe) pomiędzy biologicznie czynnymi poliaminami (templat) a kwasami karboksylowymi umieszczonymi na komponentach molekularnych. Praca ta pokazuje wpływ kooperatywnych oddziaływań supramolekularnych na ilość, strukturę i kompozycje architektur disulfidowych otrzymanych w dynamicznej bibliotece kombinatorycznej. Przeprowadzone badania pokazały, że synteza multikomponentnych kapsuł organicznych jest możliwa tylko w obecności templaty o odpowiednich

właściwościach fizyko-chemicznych i strukturalnych, zdolnego do jednoczesnego utworzenia wielu wiązań wodorowych z tworzoną strukturą (Rys. 17).

Reakcja pomiędzy tri- i ditiolem w warunkach równowagi termodynamicznej bez dodatku templaty doprowadziła do otrzymania jedynie trzech struktur disulfidowych: kapsuły homodimericznej oraz dwóch tri- i tetramerycznych makrocykli. Ponieważ oba zastosowane bloki budulcowe posiadały w swej strukturze kwasy karboksylowe (niezbędne również do rozpuszczenia tych struktur w roztworach wodnych) przypuszczano, że dodanie cząsteczki posiadającej donory wiązań wodorowych może istotnie wpłynąć na skład i kompozycje dynamicznej biblioteki kombinatorycznej. Jako potencjalne cząsteczki templatowe wykorzystano kilka biologicznie czynnych poliamin.

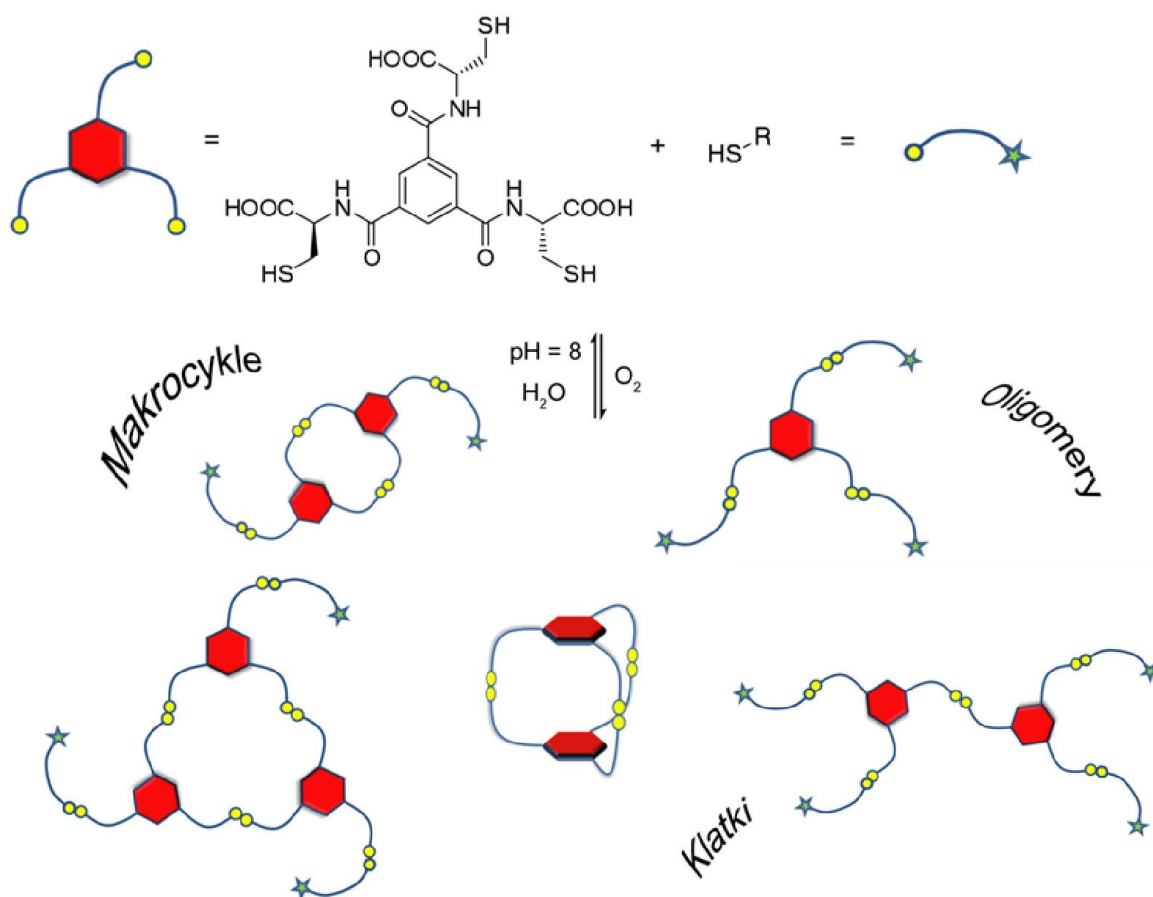


Rys.17 Templatowa synteza kapsuł disulfidowych przy użyciu tri- i ditiolowych komponentów molekularnych oraz poliamin w roztworach wodnych.

Analiza HPLC wykazała, że w obecności cząsteczek templatów posiadających w swej strukturze co najmniej dwie grupy aminowe (w sprotonowanej formie) zaobserwowano uformowanie kilku nowych sygnałów w dynamicznej bibliotece kombinatorycznej (nowe sygnały stanowiły maksymalnie 46% materiału biblioteki w przypadku zastosowania sperminy jako templatów). Bezpośrednia analiza LC-MS nowopowstałych struktur potwierdziła obecność serii organicznych kapsuł, z których każda zbudowana jest z dwóch cząsteczek tritoliu (góra i dół kapsuły) oraz różnych ilości (od czterech do dziewięciu) cząsteczek ditioliu (tworzących trzy ramiona kapsuły). Stwierdzono również, że istnieje zależność pomiędzy właściwościami strukturalnymi templatów a składem utworzonej biblioteki. Kiedy jako templat zastosowano cząsteczkę trietylenotetraaminy, czyli krótszego odpowiednika sperminy posiadającego również cztery grupy aminowe, zaobserwowano utworzenie się kapsuł z mniejszą ilością bloków budulcowych. Wynika to z faktu, że strukturalnie dłuższa spermina jest prawdopodobnie lepiej dopasowana do strukturalnie większych kapsuł, przez co bardziej efektywnie tworzy wiązania wodorowe z kwasami karboksylowymi w tych architekturach. Przedstawiona praca stanowi pierwszy przykład zastosowania syntezy templatowej w dynamicznej chemii kombinatorycznej, co doprowadziło do otrzymania multikomponentnych receptorów na związki biologicznie czynne, składających się z aż jedenastu bloków budulcowych. Powyższy układ pokazuje również efektywność kooperatywnych oddziaływań supramolekularnych w otrzymywaniu niekorzystnych z punktu widzenia entropii, dynamicznych kapsuł disulfidowych w roztworach wodnych.

W kolejnym etapie projektu postanowiono zbadać wpływ oddziaływań supramolekularnych na właściwości strukturalne oraz topologie disulfidowych komponentów otrzymywanych w dynamicznej bibliotece kombinatorycznej (**P-7**). Trzy rodzaje topologicznie różnych struktur dynamicznych (klatki, makrocykle, architektury linowe) zostało otrzymanych w wyniku reakcji wymiany pomiędzy tritiolem a serią monotiołów zawierających różne rodzaje grup funkcyjnych (aminy, kwasy karboksylowe, alkohole, heterocykle, aminokwasy, tripeptydy, Rys. 18). Po przeprowadzeniu szeregu analiz HPLC i LC-MS stwierdzono zależność pomiędzy stopniem skomplikowania strukturalnego i topologicznego architektur disulfidowych otrzymanych w bibliotekach dynamicznych a rodzajem grup funkcyjnych występujących w cząsteczkach monotiołów. W przypadku gdy do przygotowania biblioteki zastosowano monotiole, których grupy funkcyjne nie wykazywały aktywności w tworzeniu oddziaływań wewnątrz lub międzycząsteczkowych, zaobserwowano

relatywnie niski stopień złożoności (strukturalnej i topologicznej) powstałych struktur disulfidowych. Natomiast użycie cząsteczek monotiolu, których grupy funkcyjne zdolne były oddziaływać ze sobą poprzez tworzenie np. wiązań wodorowych powodowało nadzwyczaj łatwe formowanie topologicznie skomplikowanych i często entropowo niekorzystnych struktur disulfidowych. Otrzymanie niektórych związków makrocyklicznych oraz liniowych nie byłoby możliwe gdyby nie wspomagający efekt oddziaływań supramolekularnych stabilizujących powstałe struktury.



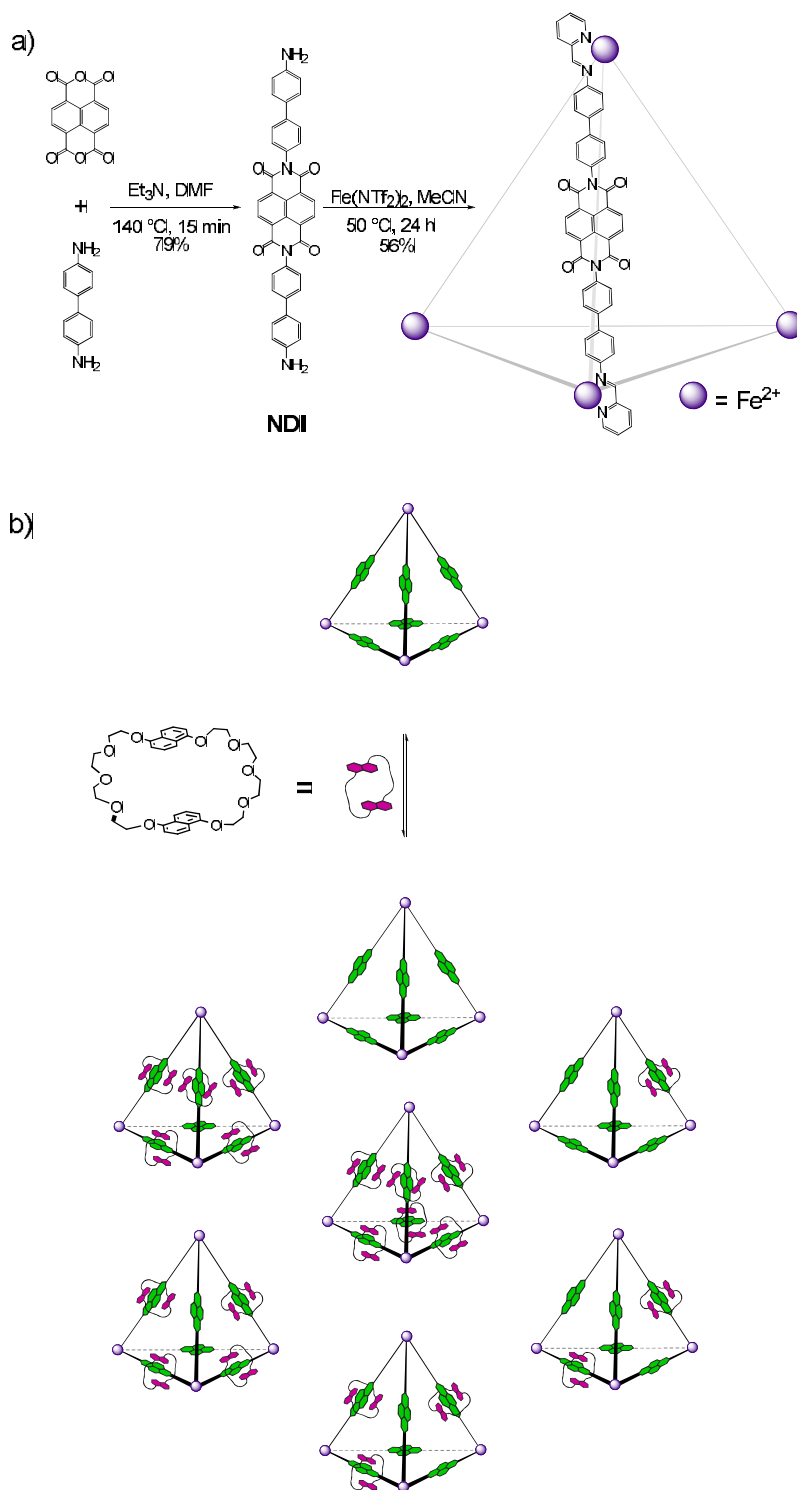
Rys.18 Schemat przedstawiający dynamiczną bibliotekę kombinatoryczną topologicznie różnych struktur disulfidowych utworzonych w wyniku reakcji pomiędzy tritiolem a sfunkcjonalizowanymi monotiolami.

Rezultaty opisane powyżej wskazują, iż chemia supramolekularna, a precyzyjniej słabe oddziaływania niekowalencyjne mogą służyć jako efektywne narzędzie wspomagające syntezy i badania właściwości złożonych układów chemicznych otrzymywanych w dynamicznej chemii kowalencyjnej i kombinatorycznej.

3.5. SYNTEZA NOWYCH TRÓJWYMIAROWYCH POLIKATENANÓW METALO-SUPRAMOLEKULARNYCH

Istotnym aspektem pracy habilitacyjnej było zbadanie możliwości połączenia największych atrybutów chemii supramolekularnej i dynamicznej chemii kowalencyjnej w celu syntezy nowego rodzaju topologicznie złożonych trójwymiarowych polikatenanów metalo-supramolekularnych (**P-8**).

Do osiągnięcia zamierzonego celu postanowiono zastosować trzy różne procesy odwracalne jednocześnie w jednym układzie tj. wiązania iminowe, wiązania koordynacyjne oraz oddziaływania typu elektron-akceptor, elektron-donor. Pierwsze dwa wiązania są szeroko wykorzystywane w dynamicznej chemii kowalencyjnej natomiast ostatnie to popularne oddziaływanie supramolekularne. Szkieletem zaprojektowanego polikatenanu była klatka metalo-supramolekularna (Rys. 19a) otrzymana w reakcji samoorganizacji pomiędzy trzema komponentami molekularnymi: diaminą, aldehydem pirydynowym oraz solą żelaza (II). Założeniem projektu było wykorzystanie trójwymiarowej architektury metalo-supramolekularnej do odwracalnego procesu polikatenacji przez makrocykle organiczne. Ramiona otrzymanej klatki zawierały sześć cząsteczek NDI, które ze względu na płaską strukturę ubogą w elektrony znalazły szerokie zastosowanie w syntezie katenanów z wykorzystaniem oddziaływań typu elektron-akceptor, elektron-donor. Jako makrocykl organiczny bogaty w elektrony π zastosowano 1,5-dinafto-38-koronę-10. W wyniku reakcji pomiędzy klatką metalo-supramolekularną (M_4L_6) a roztworem nasyconym makrocyklu organicznego w warunkach równowagi termodynamicznej otrzymano dynamiczną bibliotekę kombinatoryczną polikatenanów (Rys. 19b). Szereg analiz przeprowadzonych w celu scharakteryzowania otrzymanej mieszaniny kombinatorycznej potwierdził utworzenie kompleksów pomiędzy klatką a makrocyklami ze stałą wiązania bliską 800 L mol^{-1} . Stwierdzono również, iż zarówno skład ilościowy, jak i jakościowy mieszaniny polikatenanów może być kontrolowany poprzez zmianę stężenia klatki metalo-supramolekularnej lub makrocykla. Przy zastosowaniu nasyconego roztworu makrocykla (ok. 40 równoważników) i dwunastogodzinnej inkubacji roztworu potwierdzono obecność [7]-katenanu składającego się z sześciu makrocykli organicznych, z których każdy dołączony był do jednego ramiona klatki metalo-supramolekularnej.



Rys.19 a) synteza klatki metalo-supramolekularnej M_4L_6 ; b) schemat przedstawiający dynamiczną bibliotekę kombinatoryczną polikatenanów metalo-supramolekularnych.

Wyniki opisane powyżej potwierdzają wielki potencjał, jaki niesie ze sobą jednocześnie zastosowanie chemii supramolekularnej i dynamicznej chemii kowalencyjnej w budowaniu złożonych i funkcjonalnych układów chemicznych. Wykorzystując najważniejsze

atrybuty obu dziedzin czyli, kontrolowaną odwracalność wiązań, stabilność w roztworze, samokorektę i samonaprawę otrzymanych architektur, jesteśmy w stanie budować funkcjonalne układy chemiczne o fascynujących właściwościach fizyko-chemicznych oraz strukturalnych.

3.6. PODSUMOWANIE

Program badawczy niniejszej rozprawy habilitacyjnej obejmuje syntezę i badania właściwości strukturalnych, fizyko-chemicznych oraz kompleksujących złożonych układów chemicznych otrzymanych poprzez zastosowanie odwracalnych wiązań kowalencyjnych i niekowalencyjnych pomiędzy komponentami molekularnymi. Istotą prowadzonych badań było poszerzenie wiedzy na temat wpływu odwracalnych oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych na stabilność, topologię, kompozycję i funkcjonalność zaprojektowanych architektur.

Do najważniejszych rezultatów przedstawionej pracy habilitacyjnej można zaliczyć:

- 1) otrzymanie nowych dynamicznych polimerów supramolekularnych o helikalnej strukturze oraz określenie zależności pomiędzy pozycją i rodzajem grup funkcyjnych, a właściwościami strukturalnymi i topologią badanych układów.
- 2) określenie hierarchii różnych oddziaływań międzycząsteczkowych w projektowaniu i budowie złożonych architektur supramolekularnych.
- 3) otrzymanie niezwykle stabilnych polimerów supramolekularnych poprzez zastosowanie wielokrotnych wiązań wodorowych.
- 4) analiza pierwszego helikalnego polimeru supramolekularnego z atomową rozdzielczością za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego oraz odkrycie zależności pomiędzy stężeniem komponentów molekularnych a strukturą supramolekularną otrzymaną na powierzchni grafitu.

- 5) synteza dynamicznych receptorów na cząsteczki fulerenów, których właściwości strukturalne oraz kompleksujące mogą być kontrolowane poprzez równowagę kwasowo-zasadową.
- 6) rozwój dynamicznej chemii kombinatorycznej poprzez zastosowanie po raz pierwszy protonu jako komponentu bezpośrednio wpływającego na rodzaj otrzymanej architektury supramolekularnej.
- 7) zastosowanie syntezy templatowej do otrzymania pierwszej dynamicznej kapsuły disulfidowej składającej się z aż jedenastu komponentów.
- 8) określenie wpływu topologii i właściwości strukturalnych biologicznie czynnych cząsteczek templatowych na rodzaj i ilość otrzymywanych kapsuł disulfidowych.
- 9) zastosowanie oddziaływań supramolekularnych do stabilizacji i preferowanej syntezy kombinatorycznej skomplikowanych struktur disulfidowych.
- 10) otrzymanie trzech topologicznie różnych architektur disulfidowych w jednym naczyniu reakcyjnym oraz wykorzystanie cząsteczek templatów do kontroli ich składu jakościowego i ilościowego.
- 11) zastosowanie trzech różnych oddziaływań odwracalnych do syntezy pierwszego polikatenanu metalo-supramolekularnego.

3.7. LITERATURA CYTOWANA

1. J. M. Lehn, *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*, Weinheim; New York: VCH, **1995**.
2. J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400-2403.
3. J. M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, 99, 4763-4768.
4. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley & Sons, **2009**.
5. J. W. Steed, D. R. Turner, K. Wallace, *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*, John Wiley & Sons, **2007**.
6. C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7488-7499.

7. K. Ariga, T. Kunitake, *Supramolecular chemistry: fundamentals and applications: advanced textbook*, Springer, **2006**.
8. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977-980.
9. S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. Harris, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan, *Chem. Commun.* **2009**, 6717-6719.
10. D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229-2260.
11. R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918.
12. L. Adriaenssens, P. Ballester, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3261-3277.
13. M. Elhabiri, A. M. Albrecht-Gary, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1079-1092.
14. P. Jin, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1760-1768.
15. M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 161-171.
16. M. M. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728-1754.
17. M. D. Ward, P. R. Raithby, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1619-1636.
18. S. Zarra, M. M. J. Smulders, Q. Lefebvre, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6882-6885.
19. Y. Z. Liu, C. H. Hu, A. Comotti, M. D. Ward, *Science* **2011**, *333*, 436-440.
20. J. Li, J. M. A. Carnall, M. C. A. Stuart, S. Otto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8384-8386.
21. M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
22. V. Balzani, *Small* **2005**, *1*, 278-283.
23. E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
24. T. J. Bandy, A. Brewer, J. R. Burns, G. Marth, T. Nguyen, E. Stulz, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 138-148.
25. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952.
26. B. L. Miller, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 433-434.
27. N. Giuseppone, J. L. Schmitt, J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4902-4906.
28. Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6634-6654.
29. J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455-2463.
30. J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160.
31. S. Otto, R. L. E. Furlan, J. K. M. Sanders, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 321-327.
32. S. Otto, R. L. E. Furlan, J. K. M. Sanders, *Science* **2002**, *297*, 590-593.

33. B. Brisig, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1270-1273.
34. P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652-3711.
35. J. M. Lehn, A. V. Eliseev, *Science* **2001**, *291*, 2331-2332.
36. F. B. Cougnon, J. K. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 2211-2221.
37. J. N. H. Reek, S. Otto, *Dynamic Combinatorial Chemistry*, Wiley-VCH, **2010**.
38. I. Huc, R. Nguyen, *Combinatorial chemistry & high throughput screening* **2001**, *4*, 53-74.
39. S. Ladame, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 219-226.
40. F. B. L. Cougnon, H. Y. Au-Yeung, G. D. Pantos, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3198-3207.
41. O. Ramström, J.-M. Lehn, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2002**, *1*, 26-36.
42. F. B. Cougnon, N. Ponnuswamy, N. A. Jenkins, G. D. Pantos, J. K. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19129-19135.
43. J. M. Lehn, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814-831.
44. S. Fujii, J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7635-7638.
45. J. F. Folmer-Andersen, J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7664-7667.
46. J. M. Lehn, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 611-623.
47. C. F. Chow, S. Fujii, J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5007-5010.
48. Y. Ruff, J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3556-3559.
49. T. Aida, E. Meijer, S. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813-817.
50. Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144-1147.
51. G. D. Pantos, J. L. Wietor, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2238-2240.
52. J. L. Wietor, G. D. Pantos, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2689-2692.
53. J. Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6825-6836.

4. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

a) ZESTAWIENIE DOTYCHCZASOWYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

W lutym 2002 roku nawiązałem współpracę naukową z dr Violettą Patroniak, tym samym zacząłem pracę naukowo-badawczą w Zakładzie Chemii Bionieorganicznej kierowanym przez prof. dr hab. Wandę Radecką-Paryzek. Działalność tę kontynuowałem dzięki studiowaniu od III roku studiów w trybie indywidualnym, a tematem przewodnim moich badań była efektywna i selektywna synteza związków metalo-supramolekularnych. W tamtym czasie moje badania obejmowały syntezę i badanie właściwości fizyko-chemicznych nowych wielordzeniowych związków koordynacyjnych jonów metali *d*- i *f*-elektronowych. Praca w grupie badawczej prof. dr hab. Wandy Radeckiej-Paryzek stworzyła mi nie tylko perspektywy rozwoju naukowego, ale także pozwoliła na nawiązanie szerokich kontaktów ze środowiskiem naukowym na Wydziale Chemii UAM. Współpraca międzynarodowa dr Violetty Patroniak oraz silna chęć dalszego rozwoju naukowego i pogłębiania wiedzy chemicznej na najwyższym światowym poziomie pozwoliły mi na staż naukowy (w ramach programu Sokrates, 5 miesięcy) w grupie badawczej laureata nagrody Nobla Profesora Jean-Marie Lehna na Uniwersytecie w Strasburgu. W grupie prof. Lehna pracowałem nad wieloetapową syntezą sprzężonych-wielodonorowych ligandów organicznych oraz ich nanomagnetycznych kompleksów supramolekularnych charakteryzujących się właściwościami fizyko-chemicznymi pozwalającymi na ich potencjalne wykorzystanie do przechowywania i przetwarzania informacji. W czasie mojego pobytu w laboratorium prof. J.-M. Lehna przez okres pięciu miesięcy zaprojektowałem, zsyntezowałem oraz w pełni scharakteryzowałem serię organicznych ligandów zawierających pirydynę, pirymidynę, aminofenole oraz aldehyd salicylowy. Rezultaty uzyskane w grupie prof. Lehna oraz wyniki badań prowadzonych na Wydziale Chemii UAM pozwoliły mi ukończyć pracę magisterską zatytułowaną: „Nowe supramolekularne związki kompleksowe jonów metali *d*- i *f*-elektronowych - synteza i charakterystyka” z czterema publikacjami. Dzięki uzyskanym результатам w roku akademickim 2004/2005 zostałem laureatem stypendium Fundacji im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Moje zaangażowanie w prace naukową i laboratoryjną

zostało również dostrzeżone przez Profesora Jean-Marie Lehna, który zaoferował mi studia doktoranckie w jego grupie badawczej.

W październiku 2005 roku rozpocząłem studia doktoranckie w Instytucie Nauki i Inżynierii Supramolekularnej (ISIS) w Strasburgu. Mój pobyt w grupie Profesora Lehna został sfinansowany z europejskiego programu *Marie Curie Actions*, który powiązał zainteresowania naukowe kilku czołowych grup badawczych na świecie pod wspólnym projektem < **SUPER** > „*Supramolecular Devices at Surface*”. Praca w tak prestiżowym programie badawczym wiązała się z nawiązaniem współpracy naukowej i transferu wiedzy pomiędzy członkami wielu grup badawczych z różnych dziedzin nauki na całym świecie. Badania prowadzone w ramach mojej pracy doktorskiej koncentrowały się na projektowaniu, syntezie i badaniu właściwości fizyko-chemicznych sfunkcjonalizowanych metalo-supramolekularnych kompleksów kratkowych. W swojej pracy koncentrowałem się na wykorzystaniu procesu samoorganizacji wielodonorowych ligandów organicznych oraz jonów metali d-elektronowych w kompleksy metalo-supramolekularne jako wysokowydajny i efektywny sposób otrzymania funkcjonalnych materiałów w skali nano. Do osiągnięcia zamierzonych rezultatów wybrane zostały supramolekularne kompleksy kratkowe, które dzięki połączeniu właściwości ligandów organicznych z jonami metali oraz charakterystycznej strukturze kratki wykazują szczególnie interesujące właściwości optyczne, magnetyczne, jak i redoks. Te właściwości czynią kompleksy kratkowe niezwykle atrakcyjnymi w takich dziedzinach jak nanotechnologia i nanoinżynieria ze względu na ich potencjalne zastosowania jako nowoczesne nośniki przechowywania informacji, chemo-/biosensory oraz elektroniczne przełączniki. W swojej pracy doktorskiej zaprojektowałem i otrzymałem dwa rodzaje czterordzeniowych kompleksów kratkowych z grupami funkcyjnymi zlokalizowanymi w pozycjach pionowych oraz poziomych. Wprowadzenie różnego rodzaju grup funkcyjnych (grupy aromatyczne, aminy, kwasy karboksylowe, długie łańcuchy alifatyczne, tiole, biotyna) miało na celu zbadanie ich wpływu na podstawowe właściwości strukturalne, elektronowe oraz magnetyczne. Podstawa kompleksu kratkowego, do której dołączane były różnego rodzaju grupy funkcyjne składała się z równo rozmieszczonych paramagnetycznych lub diamagnetycznych jonów metali [Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)], połączonych wysoce-sprzężonymi ligandami organicznymi. Organiczną część sfunkcjonalizowanego kompleksu otrzymano w wieloetapowej syntezie, a podstawowymi wiązaniami wykorzystanymi do połączenia bloków budulcowych były wiązania: iminowe, acetylo-hydrazonowe oraz

hydrazonowe charakteryzujące się wysokim stopniem skoniugowania elektronowego. Odrębną tematyką moich badań była kontrolowana adsorbcja kompleksów kratkowych na powierzchni grafitu oraz ich analiza za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego (w ramach projektu < **SUPER** >). Do tego celu wykorzystałem kompleksy kartkowe wyposażone w różnego rodzaju grupy funkcyjne, których zadaniem było ułatwienie kontrolowanego osadzenia kompleksów metalo-supramolekularnych na powierzchniach grafitowych lub złotych. Ważnym aspektem tych badań była możliwość zobrazowania struktury atomowej i profilu powierzchni skanowanych kompleksów, ale również ich kontrolowana obróbka na poziomie atomowym.

Równocześnie podczas studiów doktoranckich prowadziłem badania nad nowymi rodzajami bodźców:

a) chemicznych: oddziaływania (wiązania wodorowe) pomiędzy rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną,

b) strukturalnych: nowe rodzaje samoporzadkowujących się kompleksów supramolekularnych w roztworach oraz ciele stałym,

c) fizycznych: wpływ temperatury i pola magnetycznego na właściwości optyczne kompleksów kratkowych.

Badania te miały na celu odkrycie nowego rodzaju bodźców umożliwiających kontrolowaną zmianę właściwości fizyko-chemicznych kompleksów metalo-supramolekularnych.

W trakcie studiów doktoranckich odbyłem również staże naukowe w ramach programu wymiany doświadczenia naukowego między członkami laboratorium Profesora Lehna a dwoma firmami chemicznymi: BASF oraz Mitsui Chemicals.

Wyniki badań uzyskane w ramach pracy doktorskiej w grupie Profesora Lehna przedłożone zostały pięciu członkom międzynarodowej komisji egzaminacyjnej w formie rozprawy doktorskiej pt: „Self-assembly and properties of metallosupramolecular grid-type architectures”, która została oceniona jako „*Exceptional*”, a obrona pracy odbyła się w czerwcu 2009 roku w Strasburgu. Wyniki zamieszczonych w niej badań stanowiły przedmiot sześciu publikacji naukowych.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, od 1 września 2009 roku dołączyłem do grupy badawczej Profesora Jeremiego Sandersa na Uniwersytecie w Cambridge, gdzie jako

stypendysta Ministerstwa Obrony Narodowej Wielkiej Brytanii zajmowałem się badaniami nad nowymi rodzajami receptorów, sensorów oraz materiałów. Tematem mojego pierwszego projektu było zaprojektowanie, synteza i analiza nowego rodzaju wodoroprzełączalnego receptora dynamicznego do selektywnego kompleksowania mieszaniny fulerenów C₆₀ oraz C₇₀. Dzięki zastosowaniu dynamicznych wiązań wodorowych otrzymałem receptor na fulereny, którego właściwości kompleksujące oraz struktura mogły być przełączane za pomocą zewnętrznych bodźców chemicznych. Efekty tej pracy zostały opublikowane w *Top. Curr. Chem.* oraz *Angew. Chem. Int. Ed.* i stanowią część mojej rozprawy habilitacyjnej (**P-3 i P-4**).

W roku 2010 rozpocząłem współpracę z Profesorem Nickiem Bamposem w ramach projektu NANO-DTC fundowanego przez EPSRC w Wielkiej Brytanii. Tematem naszego wspólnego projektu była synteza funkcyjnych klatek metalo-supramolekularnych składających się z komponentów porfirynowych. Wybór metalo-porfiryn jako głównego bloku budulcowego do tego projektu miał związek z właściwościami tych cząsteczek zdolnych do selektywnego i równoległego tworzenia kilku wiązań koordynacyjnych. Tego typu oddziaływania koordynacyjne pomiędzy jonem metalu w porfirynie a potencjalnymi ligandami donorowymi odbywał się na „zewnątrz” jak również „wewnątrz” klatki metalo-supramolekularnej dając tym samym możliwość kontroli nad właściwościami kompleksującymi architektury supramolekularnej. Naczelnym celem wyżej wymienionego projektu była jednak możliwość adsorpcji kompleksów na powierzchni substratu oraz ich analiza i badanie właściwości kompleksujących za pomocą nowoczesnych technik mikroskopowych. Prace nad końcowym etapem tego projektu są nadal kontynuowane na Uniwersytecie w Cambridge.

Kolejny projekt w jakim uczestniczyłem będąc w Cambridge obejmował syntezę polikatenanów na klatkach metalo-supramolekularnych (we współpracy z grupą Profesora Jonathana Nitschke). W celu uzyskania zakładanych rezultatów wykorzystałem oddziaływanie międzycząsteczkowe pomiędzy donorem elektronów (makrocykl eteru koronowego) a klatką metalo-supramolekularną zawierającą w swojej strukturze akceptory elektronów (naphthalenediimide, NDI). Struktura klatki metalo-supramolekularnej, która zawierała w swojej budowie sześć cząsteczek NDI (każda z nich tworzyła ramię czworościanu) umożliwiła otrzymanie [7]-katenanu – największej tego typu architektury

supramolekularnej jaką dotychczas odkryto. Wyniki tego projektu zostały opublikowane w *Angew. Chem. Int. Ed.* i stanowią część mojej rozprawy habilitacyjnej (**P-8**).

Od stycznia 2011 prowadziłem badania nad zastosowaniem syntezy templatowej do otrzymywania nowych typów multi-komponentowych klatek disulfidowych w roztworach wodnych. Uzyskane rezultaty stanowiły pierwszy przykład w dziedzinie dynamicznej chemii kombinatorycznej, w którym synteza templatowa doprowadziła do otrzymania architektury klatki disulfidowej zbudowanej z aż jedenastu komponentów. Dynamiczna chemia kombinatoryczna disulfidów została również wykorzystana do pracy nad równoczesnym otrzymaniem strukturalnie różnych architektur supramolekularnych, takich jak makrocykle, receptory liniowe oraz klatki powstałych w wyniku odwracalnych połączeń kowalencyjnych pomiędzy sfunkcjonalizowanymi trójtiołami oraz monotiołami w roztworach wodnych w warunkach równowagi termodynamicznej. Wymiernym efektem tych projektów są 3 publikacje (*Chem. Sci.*, *Chem. Comm.* i *Chem. Soc. Rev.*; **P-5-P-7**) a łącznie w mojej czteroletniej pracy naukowej w latach 2009 – 2013 po ukończeniu studiów doktoranckich opublikowałem 17 artykułów w czołowych czasopismach naukowych.

W lipcu 2013 roku zostałem zatrudniony jako adiunkt na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu gdzie jako laureat programu HOMING PLUS (HOMING PLUS/2012-6/14) fundowanym przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej realizuję projekt pt. „Multi-Stimuli-Responsive Self-Assembled Supramolecular Nanocapsules”.

Mój obecny dorobek naukowy obejmuje: 27 publikacji o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. impact factor, IF) równym 172.18. Prezentowałem ośmiokrotnie wyniki moich badań w formie wystąpień ustnych oraz 15 komunikatów posterowych. Łączna liczba cytowań wg. bazy Web of Knowledge wynosi 181 (154 bez autocytowań): indeks Hirscha $h = 9$ (7 bez autocytowań).

Szczegółowe rezultaty moich badań poświęconych zastosowaniu dynamicznej chemii kowalencyjnej oraz supramolekularnej do tworzenia i badania złożonych układów chemicznych przedstawiam w rozprawie habilitacyjnej.

b) ZESTAWIENIE DOTYCHCZASOWEGO DOŚWIADCZENIA W DYDAKTYCE

W czasie mojej ośmioletniej pracy naukowej prowadziłem szereg zajęć dydaktycznych ze studentami chemii na Uniwersytecie w Strasburgu oraz na Uniwersytecie w Cambridge. Podczas moich studiów doktoranckich w latach 2006-2008 prowadziłem zajęcia praktyczno-seminaryjne dla studentów ostatniego roku studiów magisterskich z zakresu chemii koordynacyjnej i nieorganicznej.

Również na stażu podoktorskim mimo iż organ finansujący mój pobyt w Cambridge nie wymagał prowadzenia zajęć dydaktycznych chętnie i aktywnie uczestniczyłem w wydziałowym programie nauczania. Prowadziłem ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej dla studentów drugiego roku (grupy 10-15 osobowe) oraz wykłady z chemii nieorganicznej oraz supramolekularnej odpowiednio dla studentów drugiego i czwartego roku studiów (grupy 10-15 osobowe). Dodatkowo współorganizowałem zajęcia promocyjne dla uczniów szkół podstawowych oraz średnich, realizowanych w ramach projektów „Science Day” w Cambridge.

Poza wydziałowymi zajęciami dydaktycznymi w Cambridge aktywnie uczestniczyłem jako koordynator i wykonawca projektu w programie NANO-DTC (Nano Science & Technology Doctoral Training Centre Cambridge) fundowanym przez brytyjski organ finansujący nauki ścisłe EPSRC. Program ten miał na celu zachęcić najlepszych studentów na świecie zainteresowanych dziedzinami nanotechnologii i nanoinżynierii do rozpoczęcia studiów doktoranckich na Uniwersytecie w Cambridge. Jako uczestnik tego programu (we współpracy z Prof. Bamposem) stałem się bezpośrednim opiekunem 4 doktorantów uczestniczących w tym projekcie, a moja rola obejmowała pomoc w pracy laboratoryjnej oraz pisaniu sprawozdań naukowych oraz raportów do organu finansującego.

Jako najbardziej doświadczony postdoc w grupie Profesora Sandersa byłem odpowiedzialny za kierowanie pracami kilku doktorantów i magistrantów, a moja rola polegała na współtworzeniu projektów badawczych, pomocy we wszystkich aspektach pracy laboratoryjnej, jak również na pisaniu i przygotowywaniu publikacji z uzyskanych wyników.

Od lipca 2013 aktywnie uczestniczę również w zajęciach dydaktycznych na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu gdzie prowadzę wykład oraz proseminarium z podstaw chemii w języku angielskim dla studentów anglojęzycznych, natomiast w semestrze letnim będę prowadził ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej dla studiów pierwszego roku.

c) ZESTAWIENIE DOTYCHCZASOWEJ DZIAŁALNOŚCI ORGANIZACYJNEJ ORAZ DOŚWIADCZENIA W PLANOWANIU I KIEROWANIU PROJEKTAMI BADAWCZYMI

Kreatywność i zaangażowanie to moim zdaniem kluczowe elementy niezbędne do osiągnięcia sukcesu przez nowoczesnego lidera grupy badawczej. Jednym z największych wyzwań naukowców jest stworzenie zgranego zespołu badawczego oraz jego efektywne zarządzanie. Od wczesnego etapu mojej kariery naukowej, zdobywałem niezbędne umiejętności i doświadczenie konieczne w zarządzaniu zespołem badawczym. Podczas trzeciego roku studiów magisterskich na Wydziale UAM w Poznaniu z powodzeniem ubiegałem się o stypendium Sokrates fundowane przez Unię Europejską, które pozwoliło mi dołączyć do grupy Profesora Jean-Marie Lehna w Strasburgu (od 10/2003 do 02/2004). W tym samym czasie byłem zaangażowany w tworzenie i pisanie projektu badawczego *Marie Curie Actions*, który został zaakceptowany i sfinansowany przez Unię Europejską, co pozwoliło mi podjąć studia doktoranckie w grupie Profesora Lehna. Podczas studiów doktoranckich znacznie poszerzyłem swoje doświadczenia w kierowaniu i prowadzeniu projektów badawczych. Było to możliwe dzięki nieocenionej niezależności naukowej jaką dał mi Profesor Lehn. Realizowałem jednocześnie osiem projektów badawczych zwieńczonych sześcioma publikacjami w wiodących czasopismach naukowych. Mój dorobek naukowy był również przedstawiany na regularnych spotkaniach grupowych i konferencjach międzynarodowych. Również podczas studiów doktoranckich zainicjowałem spotkania grupowe pod hasłem „Literature Club” oraz „Problem Solving Club” podczas, których każdy członek grupy był zobowiązany do zaprezentowania najnowszej literatury oraz miał możliwość przedstawienia aktualnych problemów napotykanym w pracy badawczej. Byłem również członkiem komitetów organizacyjnych seminariów i konferencji naukowych organizowanych w Instytucie Nauki i Inżynierii Supramolekularnej w Strasburgu.

Po ukończeniu studiów doktoranckich kontynuowałem swoją działalność naukowo-badawczą w grupie Profesora Jeremiego Sandersa na Uniwersytecie w Cambridge. Profesor Sanders znany jest z promowania młodych naukowców w osiąganiu niezależności naukowej. Od początku mojego pobytu w Cambridge zaoferowano mi wolność w wyborze projektów badawczych zgodnych z moim zainteresowaniem oraz nawiązanie szerokich kontaktów ze środowiskiem naukowym w Cambridge. Niezależność naukowa z Cambridge poskutkowała opublikowaniem dwóch artykułów w *Angew. Chem. Int. Ed.* oraz *Top. Curr. Chem.* w ciągu

pierwszych sześciu miesięcy mojej pracy badawczej. Dodatkowo Profesor Sanders zaoferował mi napisanie artykułu dotyczącego samoorganizacji w architekturach metalo-supramolekularnych, który został opublikowany w *Science*. W kolejnym okresie mojego pobytu w Cambridge z powodzeniem współtworzyłem grant do Ministerstwa Obrony Narodowej Wielkiej Brytanii (DSTL), który umożliwił mi pobyt w Cambridge przez kolejne trzy lata. Od tego momentu uzyskałem pełną niezależność w badaniach naukowo-badawczych oraz możliwość doboru współpracowników do konkretnego projektu. Otrzymanie tak dużego grantu z Ministerstwa Obrony Narodowej Wielkiej Brytanii wiązało się z regularnym pisanie sprawozdań (badawczo-finansowych) i raportów z toku przeprowadzonych badań, jak również wystąpień przed komisją ewaluacyjną oceniającą postęp prac w projekcie. Mimo bardzo wymagającego projektu i dużej presji ze strony organu finansującego opublikowałem uzyskane wyniki w *Chem. Sci.*, *Chem. Comm.* i *Chem. Soc. Rev.*, w których byłem autorem korespondencyjnym.

Podczas mojego pobytu w Cambridge stałem się również kluczowym recenzentem czołowych publikacji naukowych, które otrzymywał Profesor Sanders. Pobyt ten umożliwił mi również poszerzenie wiedzy, jak skutecznie i efektywnie nadzorować pracę zespołu doktorantów i magistrantów. Poprzez poznawanie ich mocnych i słabych stron byłem w stanie pokierować nimi tak, aby osiągnęli maksimum swoich możliwości w rozwoju naukowym.

d) ZESTAWIENIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH W DOTYCHCZASOWEJ DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-BADAWCZEJ

Opublikowane artykuły naukowe wymieniono w kolejności chronologicznej. Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczono dodatkowo pogrubionymi dużymi symbolami np. **P-1**. *Impact factor* (IF) czasopism podano według danych JCR z roku wydania.

- Wykaz artykułów naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora

1. V. Patroniak, M. Kubicki, **A. R. Stefankiewicz**, A. Grochowska,

“Preparation of new heterotopic ligands”

Tetrahedron, **2005**, 61, 5475-5480.

IF = 2.61 (5-letni IF = 2.98)

2. V. Patroniak, **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn, M. Kubicki,

“Self-assembly and characterization of grid-type copper(I), silver(I) and zinc(II) complexes”

Eur. J. Inorg. Chem., **2005**, 4168-4173.

IF = 2.51 (5-letni IF = 2.95)

3. V. Patroniak, **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn, M. Kubicki, M. Hoffman,

“Self-assembly and characterization of homo- and heterodinuclear complexes of zinc(II) and lanthanide(III) ions with a tridentate schiff-base ligand”

Eur. J. Inorg. Chem., **2006**, 144-149.

IF = 2.70 (5-letni IF = 2.95)

4. V. Patroniak, Z. Hnatejko, A. M. Grochowska, **A. R. Stefankiewicz**,

“Luminescence properties of new complexes”

Spectrochimica Acta Part A, **2006**, 64, 830-834.

IF = 1.27 (5-letni IF = 2.00)

5. **A. R. Stefankiewicz**, M. Wałęsa, P. Jankowski, A. Ciesielski, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. Harrowfield, J.-M. Lehn,

“Quaterpyridine ligands forming helical complexes of mono- and bi-nuclear (helicate) forms”

Eur. J. Inorg. Chem., **2008**, 2910-2920.

IF = 2.69 (5-letni IF = 2.78)

- Wykaz artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora

1. A. Ciesielski, **A. R. Stefankiewicz**, M. Wałęsa, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. Harrowfield,

“Association of quaterpyridine complex cations with polyanionometallates”

Supramolecular Chemistry, **2009**, 61, 48-54.

IF = 1.88 (5-letni IF = 1.73)

2. G. Pace, **A. R. Stefankiewicz**, J. Harrowfield, J.-M. Lehn, P.Samori,

“Self-assembly of alkoxy-substituted bis-hydrazone-based organic ligands and of a metallosupramolecular grid on graphite”

ChemPhysChem., **2009**, 10, 699-75.

IF = 3.45 (5-letni IF = 3.70)

3. **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn,

“A high spin metallosupramolecular Fe_4^{II} [2x2] grid-type complex as a highly sensitive magnetic nanoprobe for hydrogen bonding interactions”

Chem. Eur. J., **2009**, 15, 2500-2503.

IF = 5.38 (5-letni IF = 5.56)

4. **A. R. Stefankiewicz**, G. Rogez, J. Harrowfield, M. Drillon, J.-M. Lehn,

“Structural features directing the specificity and functionality of metallosupramolecular grid-type architectures”

Dalton Transactions, **2009**, 29, 5787-5802, artykuł wyróżniony przez RSC jako **Hot Article**.

IF = 4.08 (5-letni IF = 3.93)

5. A. Ciesielski, **A. R. Stefankiewicz**, V. Patroniak, M. Kubicki,

“Preparation, characterization and crystal structures of three salts of the quaterpyridine ligand”;

J. Mol. Struct., **2009**, 930, 110-115.

IF = 1.55 (5-letni IF = 1.69)

6. **A. R. Stefankiewicz**, M. Wałęsa-Chorab, H. B. Szcześniak, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. Harrowfield,

“Grid-corner analogues: synthesis, characterization and spectroscopic properties of meridional complexes of tridentate NNO Schiff-base ligands”

Polyhedron, **2010**, 29, 178-187, **autor do korespondencji**.

IF = 2.03 (5-letni IF = 2.00)

7. **A. R. Stefankiewicz**, J. K. M. Sanders,

“Harmony of the self-assembled spheres”

Science, **2010**, 328, 1115-1116.

IF = 31.37 (5-letni IF = 31.77)

8. M. Wałęsa-Chorab, **A. R. Stefankiewicz**, A. Górczyński, M. Kubicki, J. Kłak, M. J. Korabik, V. Patroniak,

“Structural, spectroscopic and magnetic properties of new copper(II) complexes with a terpyridine ligand”

Polyhedron, **2011**, 2, 233-240.

IF = 2.05 (5-letni IF = 2.11)

9. M. Wałęsa-Chorab, **A. R. Stefankiewicz**, D. Ciesielski, Z. Hnatejko, M. Kubicki, J. Kłak, M. J. Korabik, V. Patroniak,

“New mononuclear manganese (II) and zinc (II) complexes with terpyridine ligand: spectroscopic and magnetic properties”

Polyhedron, **2011**, 5, 730-737.

IF = 2.05 (5-letni IF = 2.11)

10. **(P-1) A. R. Stefankiewicz**, E. Tamanini, G. D. Pantos, J. K. M. Sanders,

“Proton-driven switching between C₆₀ and C₇₀ receptors”

Angew. Chem. Int. Ed., **2011**, 50, 5725-5728.

IF = 13.45 (5-letni IF = 13.19)

11. (P-2) A. Ciesielski, **A. R. Stefankiewicz**, F. Hanke, M. Persson, J.-M. Lehn, P. Samori,
"Rigid dimers formed through strong interdigitated H-bonds yield compact 1D
supramolecular helical polymers"

Small, **2011**, 7, 342-350, *okładka*.

IF = 8.34 (5-letni IF = 8.26)

12. **A. R. Stefankiewicz**, J. Harrowfield, A. Madalan, J.-M. Lehn,
"Structural and metallo selectivity in the assembly of [2x2] grid-type metallosupramolecular
species: mechanisms and kinetic control"

Dalton Transactions, **2011**, 40, 12320-12332.

IF = 3.83 (5-letni IF = 3.88)

13. (P-3) **A. R. Stefankiewicz**, A. D. Cian, J. Harrowfield,

"Helix-Helix interactions – homochirality and heterochirality"

CrystEngComm, **2011**, 13, 7207-7211, *autor do korespondencji*.

IF = 3.84 (5-letni IF = 4.02)

14. A. Mème, **A. R. Stefankiewicz**, J. Harrowfield, X.-Y. Cao, K. Rissanen, J.-M. Lehn, N. Potier,
E. Leize,

"A novel MALDI-MS approach for the analysis of neutral metallosupramolecular
architectures"

Eur. J. Inorg. Chem., **2012**, 647–654.

IF = 3.04 (5-letni IF = 2.90)

15. (P-4) N. Ponnuswamy, **A. R. Stefankiewicz**, G. D. Pantos, J. K. M. Sanders,

"Supramolecular naphthalenediimide nanotubes"

Top. Curr. Chem., **2012**, 322, 217-260.

IF = 8.45 (5-letni IF = 6.20)

16. (P-6) **A. R. Stefankiewicz**, J. K. M. Sanders,
“Template driven synthesis of multicomponent organic cages in water”
Chem. Sci., **2012**, 3, 2326-2329, **autor do korespondencji**.
IF = 8.31 (5-letni IF = 8.33)
17. **A. R. Stefankiewicz**, G. Rogez, J. Harrowfield, A. Sobolev, A. Madalan, J. Huuskonen, K. Rissanen, J.-M. Lehn,
“Self-ordering of metallogrid complexes via directed hydrogen-bonding”
Dalton Transactions, **2012**, 41, 13848-13855.
IF = 3.80 (5-letni IF = 3.88)
18. **A. R. Stefankiewicz**, M. Wałęsa-Chorab, J. Harrowfield, M. Kubicki, Z. Hnatejko, M. Korabik, V. Patroniak,
“Self-assembly of transition metal ion complexes of a hybrid pyrazine-terpyridine ligand”
Dalton Transactions, **2013**, 42, 1743-1751.
IF = 3.80 (5-letni IF = 3.88)
19. (P-5) S. Black, **A. R. Stefankiewicz**, M. M. Smulders, D. Sattler, C. A. Schalley, J. R. Nitschke, J. K. M. Sanders,
“Generation of a Dynamic System of 3D Tetrahedral Polycatenanes”
Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52, 5749–5752. **Wyróżnione w Nature Chemistry (Nature Chem.**, **2013**, 5, 442)
IF = 13.73 (5-letni IF = 13.56)
20. (P-7) **A. R. Stefankiewicz**, J. K. M. Sanders,
“Diverse topologies in dynamic combinatorial libraries from tri- and mono-thiols in water: sensitivity to weak supramolecular interactions”
Chem. Comm., **2013**, 49 (52), 5820 – 5822, **autor do korespondencji, okładka**.
IF = 6.37 (5-letni IF = 6.22)

21. **A. R. Stefankiewicz**, J. Harrowfield, A. Madalan, J.-M. Lehn,

“Tuning the planarity of [2x2] metallogrids”

CrystEngComm, 2013, DOI: 10.1039/C3CE41510D, **autor do korespondencji**.

IF = 3.87 (5-letni IF = 4.06)

22. (P-8) S. Black, J. K. M. Sanders, **A. R. Stefankiewicz**,

“Disulfide exchange: exposing supramolecular reactivity through dynamic covalent chemistry”

Chem.Soc.Rev., 2014, DOI: 10.1039/C3CS60326A, **autor do korespondencji**.

IF = 24.89 (5-letni IF = 30.18)

- Analiza scjentometryczna

Łączna liczba publikacji: **27**

Liczba publikacji z Listy Filadelfijskiej: **27**

Sumaryczny *Impact Factor* (w roku wydania według bazy danych JCR): **IF = 171,30** (po doktoracie - **IF = 159,52**)

Średni *Impact Factor*: **6,34**

Liczba cytowań: **181** (**154** bez autocytowań)

Indeks Hirscha: **9** (**7** bez autocytowań)

Publikacje, jako autor do korespondencji: **6**

e) UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH

- Wygłoszone wykłady i komunikaty

1. **A. R. Stefankiewicz**

Synteza i właściwości funkcjonalnych architektur supramolekularnych

Wykład na zaproszenia Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Listopad 2013, Poznań, Polska.

2. **A. R. Stefankiewicz**, J. K. M. Sanders

Template-directed synthesis of multi-component organic cages

The 21st IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry, Wrzesień 2012,
Durham, Wielka Brytania.

3. **A. R. Stefankiewicz**

Template-directed dynamic combinatorial chemistry

244th ACS National Meeting – Materials for Health and Medicine, Sierpień 2012, Filadelfia,
USA.

4. **A. R. Stefankiewicz**, J. K. M. Sanders

Proton-Driven Switching between Receptors for C₆₀ and C₇₀

Targeting and Triggering Basic Research Workshop, Maj 2012, Cambridge, Wielka Brytania.

5. **A. R. Stefankiewicz**

Functional Hydrogen-bonded Supramolecular Nanotubes

Supramolecular Chemistry – Quo Vadis?, Październik 2010, Taormina, Włochy.

6. **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn

Synthesis and Characterisation of Supramolecular Complexes on Surface

113th International Summer Course at BASF, Lipiec-Sierpień 2007, Ludwigshafen, Niemcy.

7. **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn

A Novel [2 x 2] Grid-type Metallosupramolecular Complexes

Mitsui Chemicals Symposium at ISIS-ULP, Lipiec 2007, Strasburg, Francja.

8. **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn

Synthesis of Functionalized [2x2] Grid-type Metallosupramolecular Architectures

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques Journée 2007 de communication des doctorants,
Maj 2007, Strasburg, Francja.

- Postery prezentowane na konferencjach międzynarodowych

1. S. P. Black, **A. R. Stefankiewicz**, M. M. J. Smulders, J. R. Nitschke, J. K. M. Sanders
Polycatenated Tetrahedra
Cambridge BP Symposium, Kwiecień, 2012, Cambridge, Wielka Brytania.
2. M. Wałęsa-Chorab, **A. R. Stefankiewicz**, M. Kubicki, Z. Hnatejko, V. Patroniak, J.-M. Lehn
Self-assembly of transition metal ion complexes of a hybrid pyrazine-terpyridine ligand
40th International Conference on Coordination Chemistry, Wrzesień, 2012, Valencia, Hiszpania.
3. **A. R. Stefankiewicz**, E. Tamanini, G. D. Pantoş, J. K. M. Sanders
Proton-Driven Switching Between C₆₀ and C₇₀ Receptors
ISACS6 Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry, Wrzesień, 2011, Pekin, Chiny.
4. S. P. Black, **A. R. Stefankiewicz**, J. R. Nitschke, J. K. M. Sanders
Self-Assembly of a Novel Naphthalenediimide Based Metallosupramolecular Cage
Catalysis and Sensing for Health, Styczeń, 2011, Bath, Wielka Brytania.
5. M. A. Fik, **A. R. Stefankiewicz**, M. Wałęsa-Chorab, V. Patroniak
Nowe samoorganizujące się kompleksy jonów metali d- i f-elektronowych z zasadami Schiffa
54. Zjazd PTChem i SITPChem, 2011, Lublin, Polska.
6. M. Wałęsa-Chorab, **A. R. Stefankiewicz**, H. B. Szcześniak, M. Kubicki, G. Hreczycho, V. Patroniak
Synthesis of new supramolecular complexes with potential applications as catalysts
17th International Symposium Homogeneous Catalysis, 2010, Poznań, Polska.

7. V. Patroniak, A. Ciesielski, **A. R. Stefankiewicz**, M. Wałęsa, M. Kubicki
Self-assembly and characterization of transition metal ions with quaterpyridine ligand
III International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Lipiec, 2008, Las Vegas, USA.
8. **A. R. Stefankiewicz**, A. Madalan, J.-M. Lehn
Novel [2 x 2] Grid-type Complexes with Bis(tridentate) Type Ligands Containing Two Ionisable Imidazole Units: Synthesis and Characterization
2nd European Chemistry Congress, Wrzesień, 2008, Turyn, Włochy.
9. **A. R. Stefankiewicz**, G. Pace, P. Samori, J.-M. Lehn
Synthesis and characterization of supramolecular complexes on surfaces
Chemistry of the Future, the Future of Chemistry, SFC07 Congress, Lipiec, 2007, Paryż, Francja.
10. **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn
Generation of Novel Spintronic Devices on Solid Surface
113th International Summer Course at BASF, Lipiec-Sierpień, 2007, Ludwigshafen, Niemcy.
11. **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn
Metallo-supramolecular Architectures as New Memory Devices for Nanotechnology
Fundamental and Applied Macromolecular Science: Toward Next Generation Materials, Styczeń, 2007, Strasburg, Francja.
12. **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn
Synthesis and Characterization of Metallo-supramolecular Bio-nanochips
BASF Symposium on Bio-inspired Materials for the Chemical Industry, Sierpień, 2006, Strasburg, Francja.
13. **A. R. Stefankiewicz**, J.-M. Lehn
Synthesis and Characterisation of [2x2] Grid-type Supramolecular Complexes on Surfaces
1st European Chemistry Congress, Sierpień, 2006, Budapeszt, Węgry.

14. V. Patroniak, M. Kubicki, **A. R. Stefankiewicz**, A. Ciesielski, M. Wałęsa, J.-M. Lehn
Self-assembly in new supramolecular complexes of d- and f-metal ions
1st European Chemistry Congress, Sierpień 2006, Budapeszt, Węgry.

15. **A. R. Stefankiewicz**, V. Patroniak, M. Kubicki
New Dinuclear Complexes of d- and f-Metal Ions with Schiff Bases
International Symposium Advanced in Supramolecular Chemistry on the occasion of the 40th
anniversary of Jean-Marie Lehn's Laboratory, Lipiec, 2005, Strasburg, Francja.

f) UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH

- 2013 – 2015 Projekt badawczy w ramach programu Homing Plus/2012-6/14
finansowany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej.
Tytuł projektu: “Multi-Stimuli-Responsive Self-Assembled Supramolecular
Nanocapsules”
Budżet: 324000 zł
Charakter udziału: kierownik projektu
- 2010 – 2013 Projekt badawczy w ramach programu DSTL X-1000032238 (Defence
Science and Technology Laboratory) finansowany przez Ministerstwo
Obrony Narodowej Wielkiej Brytanii.
Tytuł projektu: “Detection of chemical warfare agents using dynamic
combinatorial approach”
Budżet: 1725000 zł
Charakter udziału: wykonawca projektu
- 2010 – 2012 Projekt badawczy w ramach programu NANO-DTC (Nano Science &
Technology Doctoral Training Centre Cambridge) finansowany przez EPSRC
w Wielkiej Brytanii.
Tytuł projektu: “A non-covalent approach to assembling porphyrin boxes”
Budżet: 70000 zł
Charakter udziału: wykonawca projektu

dr Artur R. Stefankiewicz – Autoreferat

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

- 2005 – 2008 Projekt badawczy w ramach programu *Marie Curie* MEST-CT-2004-008128-SUPER finansowany przez Unię Europejską.
Tytuł projektu: “Supramolecular Devices at Surface”
Budżet: 400000 zł
Charakter udziału: wykonawca projektu
- 2003 – 2006 Projekt badawczy 4 T09A 049 24 finansowany przez Komitet Badań Naukowych
Tytuł projektu: “New supramolecular of grid-type complexes of d- and f-metal ions”
Budżet: 160000 zł
Charakter udziału: wykonawca projektu
- 2003 – 2004 Projekt badawczy Erasmus finansowany przez Unię Europejską.
Tytuł projektu: “Design and synthesis of new hydrazone- and imine-based ligands”
Budżet: 3000 zł
Charakter udziału: wykonawca projektu

g) RECENZJE

- 5 recenzji dla czasopism:

- Journal of Hazardous Materials (x1)
- Journal of Molecular Structure (x2)
- ZAAC - Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (x1)
- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (x1)

- 24 recenzje dla czołowych czasopism wykonanych w imieniu Profesora Sandersa

h) NAGRODY I WYRÓŻNIENIA ZA DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWO-BADAWCZĄ

- Laureat konkursu Fundacji na rzecz Nauki Polskiej Homing Plus w latach 2013-2015
- Laureat stypendium Ministerstwa Obrony Narodowej Wielkiej Brytanii w latach 2010/2013
- Laureat stypendium Naturalia & Biologia za wybitne osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2008/2009
- Laureat stypendium 6 programu ramowego UE Marie Curie w latach 2005/2008
- Laureat stypendium Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w roku akademickim 2004/2005

i) DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA

- Prowadzone zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Chemii UAM
 - Wykład z podstaw chemii dla studentów anglojęzycznych (Premed)
 - Proseminaria z podstaw chemii dla studentów anglojęzycznych (Premed)
 - Ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej (I rok studiów stacjonarnych I stopnia, semestr letni 2014)
- Prowadzone zajęcia dydaktyczne dla studentów na Uniwersytecie w Cambridge
 - Wykład z chemii supramolekularnej (IV rok studiów, grupy 10-15 osobowe)
 - Wykład z chemii nieorganicznej (II rok studiów, grupy 10-15 osobowe)
 - Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej (II rok studiów)
- Prowadzone zajęcia dydaktyczne dla stażystów naukowych na Uniwersytecie w Strasburgu
 - Ćwiczenia praktyczno-seminaryjne z chemii koordynacyjnej i nieorganicznej (IV i V rok studiów)

j) OPIEKA NAD DYPLOMANTAMI

- Opieka merytoryczna i techniczna nad studentem przygotowującym prace magisterską w grupie Profesora Jean-Marie Lehna na Uniwersytecie w Strasburgu – 1 praca
- Opieka merytoryczna i techniczna nad studentami przygotowującymi prace magisterskie w grupie Profesora Jeremiego Sandersa i Profesora Nicka Bamposa na Uniwersytecie w Cambridge – 2 prace
- Opieka merytoryczna i techniczna nad studentami przygotowującymi prace doktoranckie w grupie Profesora Jeremiego Sandersa i Profesora Nicka Bamposa na Uniwersytecie w Cambridge – 10 prac
- Opieka merytoryczna i techniczna nad studentami przygotowującymi prace magisterskie w ramach realizacji projektu Homing Plus (Aleksandra Wrotecka i Michał Kołodziejcki) – 2 prace
- Promotor pomocniczy doktoranta – mgr Adama Górczyńskiego (Tytuł pracy: „Nowe samoorganizujące się sieci supramolekularne”; data otwarcia przewodu doktorskiego: 22/11/2013)

Poznań, 13.01.2014 r.

