

dr Błażej Gierczyk

Poznań, 23.03.2014

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

Zakład Chemii Supramolekularnej

ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Autoreferat

ODDZIAŁYWANIA WEWNĄTRZ- I MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W LIGANDACH I KOMPLEKSACH SUPRAMOLEKULARNYCH. BADANIA ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII NMR

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

Spis treści:

1. Wykształcenie	4
2. Zatrudnienie	4
3. Uprawiana dziedzina, dyscyplina i specjalność naukowa	4
4. Działalność naukowa - wykaz opublikowanych prac naukowych oraz pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	5
4.1 Prace opublikowane w czasopismach ujętych na Liście Filadelfijskiej przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	6
4.2 Prace opublikowane w czasopismach ujętych na Liście Filadelfijskiej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	9
4.3 Publikacje w recenzowanych czasopismach spoza Listy Filadelfijskiej oraz w recenzowanych rozszerzonych materiałach konferencyjnych, opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	16
4.4 Publikacje w recenzowanych czasopismach spoza Listy Filadelfijskiej oraz w recenzowanych rozszerzonych materiałach konferencyjnych, opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	16
4.5 Wykaz rozdziałów w książkach oraz monografiach naukowych opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	19
4.6 Wykaz rozdziałów w książkach oraz monografiach naukowych opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	20
4.7. Zgłoszenia patentowe	21
4.8 Ekspertyzy i opracowania	21
4.9 Prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	22
4.10 Prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	27
4.11 Udział w grantach i projektach badawczych	30
4.12 Nagrody i wyróżnienia za działalność naukową, dydaktyczną i organizacyjną	31
4.13 Współpraca naukowa w kraju i za granicą	31
4.14 Recenzje prac w czasopismach o obiegu międzynarodowym	31

5. Działalność dydaktyczna	32
5.1 Prowadzone zajęcia	32
5.2 Opracowanie nowych zajęć	32
5.3 Skrypty i inne materiały dydaktyczne	32
5.4 Pozostała działalność dydaktyczna i popularyzatorska	33
6. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji	34
6.1 Lista publikacji	34
6.2 Wstęp	36
6.3 Cel i zakres badań naukowych	37
6.4 Badania NMR 1,3,4-oksa(tia, seleno)diazoli	37
6.5 Badania kwasów aryloboronowych i ich pochodnych	41
6.6 Kompleksy cyklodekstryn z eterami koronowymi	48
6.7 Kompleksy ksenonu z podandami	56
6.8 Podandy wbudowane w matryce polimerowe – ligandy dla jonów metali	63
6.9 Oddziaływania podandów z jonami litowców	65
6.10 Podsumowanie	68
7. Inne realizowane tematy badawcze	69
8. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju	70
9. Literatura	71

1. Wykształcenie:

- 1991-1995 Liceum Ogólnokształcące nr 1 im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu (profil biologiczno-chemiczny)
- 1995-1998 Studia magisterskie – Wydział Chemii UAM; specjalność: Chemia
Tytuł pracy magisterskiej: „*Zastosowanie technik multijądrowego rezonansu magnetycznego w badaniach mechanizmów i produktów reakcji*”
Promotor pracy: prof. dr hab. Grzegorz Schroeder
- 1998-2002 Studia doktoranckie – Wydział Chemii UAM
Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach estrów glikoli polioksaetylenowych i ich kompleksów w fazie ciekłej*”
Promotor pracy: prof. dr hab. Grzegorz Schroeder

2. Zatrudnienie:

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b; 61-614 Poznań

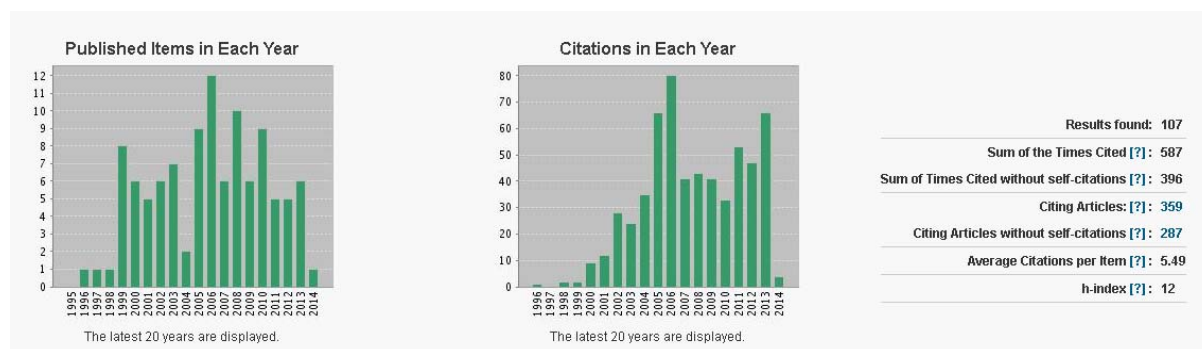
Na Wydziale Chemii UAM jestem zatrudniony od 01.09.2002, na stanowisku adiunkta, w Zakładzie Chemii Supramolekularnej.

3. Uprawiana dziedzina, dyscyplina i specjalność naukowa:

Dziedzina: nauki chemiczne
Dyscyplina: chemia
Specjalność: fizykochemia organiczna, chemia supramolekularna, spektroskopia NMR

4. Działalność naukowa - wykaz opublikowanych prac naukowych oraz pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

- Autorstwo 109 publikacji opublikowanych w czasopismach ujętych na Liście Filadelfijskiej; sumaryczny *impact factor* według Journal Citation Report $IF = 198,65$, średni *impact factor* na pracę 1,82;
- Autorstwo 29 publikacji opublikowanych w recenzowanych czasopismach nie ujętych na Liście Filadelfijskiej oraz w recenzowanych rozszerzonych materiałach konferencyjnych;
- Autorstwo 15 monografii i rozdziałów w książkach;
- 1 zgłoszenie patentowe;
- Całkowita liczba cytowań według Web of Science: 587 (bez autocytowań: 396);
- Indeks Hirscha, $h = 12$ (według Web of Science);
- Sumaryczna punktacja czasopism wg MNSW: 2638 (lista A) i 75 (lista B);
- Sumaryczny *impact factor* publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej: 18,48; średni IF na pracę: 1,85, sumaryczna punktacja wg MNSW: 250.



Dane scientometryczne wg Web of Science (z 25.02.2014).

4.1. *Prace opublikowane w czasopismach ujętych na Liście Filadelfijskiej przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora*

Sumaryczny IF: 43,76

Sumaryczny MNSW: 593 (lista A)

1. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; Reactions of dinitrophenyl crown ethers with hydroxide ions in DMSO-water mixture; *ACH – Models in Chemistry*, 131, 791 (1994)
Deklarowany udział własny: 30% (wykonanie syntez i części pomiarów kinetycznych)
2. G. Schroeder, B. Brzezinski, B. Łęska, B. Gierczyk, A. Jarczewski; Proton transfer reactions from ethyl (4-nitrophenyl)acetate to N-bases with guanidine like character in acetonitrile; *Bull. Polish Acad. Sci. Chem.*, 44, 27 (1996)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie pomiarów kinetycznych)
3. B. Łęska, G. Schroeder, B. Gierczyk; Kinetics and mechanism of reactions between 1-N-crown ether-2,4-dinitrobenzenes and alkali metals hydroxides; *ACH-Models in Chemistry*, 133, 461 (1996)
Deklarowany udział własny: 30% (wykonanie syntez i części pomiarów kinetycznych)
4. G. Schroeder, B. Gierczyk; Synthesis of new phosphate and phosphite esters of C-lariat crown ethers; *Polish J. Chem.*, 71, 754 (1997)
Deklarowany udział własny: 60% (opracowanie koncepcji pracy, wykonanie syntez, charakterystyka spektroskopowa produktów)
5. A. S. Płaziak, W. Urbaniak, R. Frański, B. Gierczyk; Mass spectrometry behaviour of alkali and alkaline earths acetyloacetates; *Pol. J. Chem.*, 72, 504 (1998)
Deklarowany udział własny: 25% (wykonanie syntez badanych związków)
6. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, B. Różalski, B. Brzezinski; Kinetics and mechanism of the dehydrohalogenation of Ar_2CHCX_3 and Ar_2CHCHX_2 by strong nitrogen bases; *J. Mol. Struct.*, 476, 173 (1999)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie pomiarów kinetycznych)
7. G. Schroeder, K. Eitner, B. Gierczyk, B. Różalski, B. Brzezinski; Reaction of fluoronitrobenzenes with tetramethylguanidine in acetonitrile; *J. Mol. Struct.*, 478, 243 (1999)
Deklarowany udział własny: 40% (koncepcja pracy, izolacja i identyfikacja produktów reakcji oraz ich charakterystyka spektroskopowa i fizykochemiczna, przygotowanie tabel i rysunków prezentujących dane NMR)
8. A. S. Płaziak, W. Urbaniak, R. Frański, B. Gierczyk; Mass spectrometry behaviour of acyclic polydentate ligands: 4-(arylimino)-pentan-2-ones; *Pol. J. Chem.*, 73, 1301 (1999)
Deklarowany udział własny: 25% (wykonanie syntez badanych związków)
9. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, K. Eitner, G. Wojciechowski, B. Różalski, F. Bartl, B. Brzezinski; Studies of complexation of metal cations by tris(3,6-dioxaheptyl)amine in solution; *J. Mol. Struct.*, 508, 129 (1999)
Deklarowany udział własny: 25% (badania NMR i MS powstających kompleksów)
10. E. Nowak, M. Gdaniec, B. Gierczyk, W. Urbaniak; Synthesis and crystal structure of bis(2-iminopent-2-en-4-onato)nickel(II); *Pol. J. Chem.*, 73, 1757 (1999)
Deklarowany udział własny: 10% (wykonanie syntezy badanego związku)

11. G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Łęska; Inorganic esters of ethylene glycol as macrocyclic ligands; *J. Inclusion Phenom.*, 35, 327 (1999)
Deklarowany udział własny: 50% (wykonanie syntez badanych związków, badania NMR ligandów i ich kompleksów z jonami metali)
12. B. Gierczyk, G. Schroeder, B. Nowak-Wydra, G. Wojciechowski, B. Brzezinski; Multinuclear NMR studies of tris(oxaalkyl)borates and their complexes with some metal cations; *J. Mol. Struct.*, 149, 513 (1999)
Deklarowany udział własny: 40% (wykonanie syntez badanych związków, badania NMR ligandów i ich kompleksów z jonami metali)
13. B. Gierczyk, G. Schroeder, G. Wojciechowski, B. Różalski, B. Brzeziński, G. Zundel; FTIR and multinuclear magnetic resonance studies of tris(oxaalkyl)borates and their complexes with Li⁺ and Na⁺ cations; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 4897 (1999)
Deklarowany udział własny: 40% (wykonanie syntez badanych związków, badania NMR ligandów i ich kompleksów z jonami metali)
14. G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Brzezinski, B. Różalski, F. Bartl, G. Zundel, J. Sośnicki, E. Grech; ²³Na NMR and FT-IR studies of sodium complexes with the ionophore lasalocid in solutions; *J. Mol. Struct.*, 516, 91 (2000)
Deklarowany udział własny: 10% (przygotowanie próbek do pomiarów NMR)
15. B. Gierczyk, G. Schroeder, G. Wojciechowski, B. Łęska, V. I. Rybachenko, B. Brzezinski; NMR study of the complexes of tris(oxaalkyl)borates with SbCl₅; *J. Mol. Struct.*, 516, 153 (2000)
Deklarowany udział własny: 30% (wykonanie syntez badanych związków, badania NMR kompleksów z SbCl₅)
16. R. Frański, B. Gierczyk; Mass spectrometric behaviour of 4-(arylimino)pentan-2-ones substituted with halogen atom in aromatic ring; *J. Mass Spectrometry*, 35, 476 (2000)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
17. B. Brzezinski, B. Gierczyk, B. Różalski, G. Wojciechowski, G. Schroeder, G. Zundel; FTIR and NMR study of tris(oxaalkyl)borates and their complexes with H₂AuCl₄; *J. Mol. Struct.*, 519, 200 (2000)
Deklarowany udział własny: 30% (wykonanie syntez badanych związków, badania NMR ligandów i ich kompleksów z H₂AuCl₄)
18. B. Gierczyk, B. Łęska, B. Nowak-Wydra, G. Schroeder, G. Wojciechowski, F. Bartl, B. Brzeziński; ¹⁵N NMR and FTIR studies of 2,4-dinitroanilines and their salts; *J. Mol. Struct.*, 519, 200 (2000)
Deklarowany udział własny: 40% (wykonanie syntez badanych związków, wyznaczenie wartości pK_a, badania NMR)
19. G. Schroeder, B. Gierczyk, V. Rybachenko, B. Brzezinski; Studies of reaction heats and structures of complexes formed between macro compounds and SbCl₅ in CCl₄; *J. Mol. Struct.*, 526, 159 (2000)
Deklarowany udział własny: 10% (wykonanie syntez badanych podandów)
20. A. Maia, D. Landini, M. Penso, K. Brandt, M. Siwy, G. Schroeder, B. Gierczyk; Functional crown ethers with chlorocyclophosphazene sub-units as anion activators and promoters of highly regioselective reactions; *New J. Chem.*, 25, 1078 (2001)
Deklarowany udział własny: 10% (badania NMR produktów reakcji z jonami 4-nitrofenolanowymi, badania MS kompleksów z jonami litowców)

21. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, V. Rybachenko; Spectroscopic and kinetic characterisation of aza-15-crown-5 ether O-N styryl pyridine as polyfunctional receptor; *Pol. J. Chem.*, 75, 1947 (2001)
Deklarowany udział własny: 30% (badania NMR badanego ligandu oraz jego kompleksów z jonami litowców, przygotowanie wyników badań NMR do publikacji)
22. B. Gierczyk, G. Wojciechowski, B. Brzezinski, E. Grech, G. Schroeder; Study of the decarboxylation mechanism of fluorobenzoic acids by strong N-bases; *J. Phys. Org. Chem.*, 14, 691, (2001)
Deklarowany udział własny: 40% (badania NMR – ustalenie produktów reakcji, pomiary kinetyczne, przygotowanie rysunków i tabel dotyczących pomiarów NMR)
23. R. Pankiewicz, G. Schroeder, B. Gierczyk, G. Wojciechowski, B. Brzezinski, F. Bartl, G. Zundel; ⁷Li NMR and FT-IR studies of lithium, potassium, rubidium and caesium complexes with ionophore lasalocid in solution; *Biopolymers-Biospectroscopy*, 62, 173 (2001)
Deklarowany udział własny: 10% (badania ⁷Li NMR)
24. W. Urbaniak, B. Gierczyk, R. Frański; Mass spectrometric investigation of tautomers of N-substituted 4-iminopentan-2-ones in the gas phase; *Pol. J. Chem.*, 75, 429 (2001)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
25. G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Łęska, G. Wojciechowski, R. Pankiewicz, B. Brzezinski, F. Bartl; FTIR and NMR studies of bis(oxaalkyl) sulphates(IV) and their complexes with proton and some metal cations; *J. Mol. Struct.*, 607, 9 (2002)
Deklarowany udział własny: 30% (wykonanie syntez badanych związków, badania NMR, wyznaczenie stałych trwałości kompleksów, przygotowanie rysunków i tabel dotyczących pomiarów NMR)
26. M. Bełtowska-Brzezinska, T. Łuczak, B. Gierczyk, K. Eitner, B. Brzezinski, R. Pankiewicz, G. Schroeder; Studies of lithium and sodium complexation by silicon podand solvents; *J. Mol. Struct.*, 607, 77 (2002)
Deklarowany udział własny: 30% (wykonanie syntez badanych związków, badania NMR, przygotowanie rysunków i tabel dotyczących pomiarów NMR)
27. R. Frański, A. Szymański, B. Gierczyk, J. Chlebicki, M. Frańska; Investigation of ion-pair precipitates of selected alkoxylates and complex salts of specific metal cations by liquid secondary ion mass spectrometry; *J. Mass Spectrometry*, 37, 372 (2002)
Deklarowany udział własny: 10% (wykonanie syntez niektórych z badanych związków, udział w analizie wyników)
28. B. Gierczyk, B. Łęska, B. Brzezinski, G. Schroeder; Podand solvents for organic reactions; *Supramolecular Chem.*, 14, 497 (2002)
Deklarowany udział własny: 10% (wykonanie syntez badanych związków i ich charakterystyka NMR, wyznaczenie liczb akceptorowych, udział w analizie wyników)
29. R. Pankiewicz, G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Brzezinski, F. Bartl; Multinuclear NMR and FT-IR studies of new polyoxaalkyl esters of lasalocid and their complexes with lithium and sodium cations; *Biopolymers*, 65, 95 (2002)
Deklarowany udział własny: 40% (wykonanie syntez badanych związków, badania NMR, wyznaczenie stałych trwałości kompleksów, przygotowanie rysunków i tabel dotyczących pomiarów NMR)
30. B. Łęska, I. Kałużna, B. Gierczyk, G. Schroeder, P. Przybylski, B. Brzezinski; Kinetic studies of complexation reaction of polyoxaalkyl phosphates with Fe(III) in ethanol; *J. Mol. Struct.*, 643, 9 (2002)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków i ich charakterystyka NMR)

4.2. Prace opublikowane w czasopismach ujętych na Liście Filadelfijskiej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Sumaryczny IF: 154,89

Sumaryczny MNSW: 2030 (lista A)

31. R. Frański, A. Szymański, M. Frańska, B. Gierczyk; Electrospray mass spectrometry of ion-pair precipitates containing non-ionic surfactants; *Tenside Surf. Det.*, 1, 40 (2003)
Deklarowany udział własny: 10% (wykonanie syntez niektórych z badanych związków, udział w analizie wyników)
32. B. Gierczyk, G. Schroeder, B. Brzezinski; Reaction of some strong N-bases with chloropentafluorobenzene in the presence of water molecules; *J. Org. Chem.*, 68, 3139 (2003)
Deklarowany udział własny: 80% (konceptcja pracy, izolacja i identyfikacja produktów reakcji oraz ich charakterystyka spektroskopowa i fizykochemiczna, przygotowanie tabel i rysunków prezentujących dane NMR)
33. M. Bełtowska-Brzezinska, T. Łuczak, T. Węsierski, G. Schroeder, B. Gierczyk; Conductivity and interfacial behaviour of bis-1,4-dioxapentyl sulphate(IV) and 1,4,7-trioxaoctyl sulphate(IV) based electrolyte for lithium batteries; *J. Solid State Electrochem.*, 7, 539 (2003)
Deklarowany udział własny: 10% (wykonanie syntez badanych ligandów)
34. **(H1)** B. Nowak-Wydra, B. Gierczyk, G. Schroeder; Characterization of 2-aryl-oxa-3,4-diazoles by ^{15}N and ^{13}C NMR; *Magn. Reson. Chem.*, 41, 689 (2003)
Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 45% (synteza badanych związków, współudział w wykonaniu pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji)
35. B. Gierczyk, K. Eitner, G. Schroeder, B. Brzezinski; Reactions of fluoronitrobenzenes with TBD in acetonitrile in the presence of water molecules; *Pol. J. Chem.*, 77, 1437 (2003)
Deklarowany udział własny: 40% (konceptcja pracy, izolacja i identyfikacja produktów reakcji oraz ich charakterystyka spektroskopowa i fizykochemiczna, przygotowanie tabel i rysunków prezentujących dane NMR)
36. R. Frański, B. Gierczyk, P. Fiedorow, D. Chadyniak, W. Urbaniak; Investigation of 4-(nitrophenylamino)pent-3-en-2-ones and 4-(nitrobenzylamino)pent-3-en-2-ones by mass spectrometric techniques. Observation of characteristic ortho effects; *Eur. J. Mass Spectrometry*, 9, 465 (2003)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza badanych związków, udział w analizie wyników)
37. B. Gierczyk, G. Schroeder; ^{45}Sc NMR study of scandium complexes with podand ligands; *Pol. J. Chem.*, 77, 1741 (2003)
Deklarowany udział własny: 90% (konceptcja pracy, synteza badanych związków, badania NMR, przygotowanie publikacji)
38. B. Gierczyk, K. Eitner, G. Schroeder, P. Przybylski, B. Brzezinski; Reactions of fluoronitrobenzenes with MTBD strong base in acetonitrile in the presence of water molecules; *J. Mol. Struct.*, 655, 259 (2003)
Deklarowany udział własny: 40% (konceptcja pracy, izolacja i identyfikacja produktów reakcji oraz ich charakterystyka spektroskopowa i fizykochemiczna, przygotowanie tabel i rysunków prezentujących dane NMR)
39. R. Frański, B. Gierczyk, G. Schroeder; Mass spectrometric fragmentation pathways of isotope labeled 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles and thiadiazoles; *Int. J. Mass Spectrometry*, 231, 47 (2004)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)

40. B. Łęska, B. Gierczyk, K. Eitner, V. Rybachenko, G. Schroeder; Studies of silicon podand solvents; *Supramolecular Chem.*, 16, 303 (2004)
Deklarowany udział własny: 40% (wykonanie syntez części badanych związków, badania NMR i MS, przygotowanie rysunków i tabel dotyczących pomiarów NMR)
41. B. Łęska, G. Schroeder, B. Gierczyk; The kinetic studies of complexation reaction of polyoxaalkylphosphates as P-podands with copper ions in ethanol; *Pol. J. Chem.*, 79, 699 (2005)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
42. B. Gierczyk, G. Schroeder; Kinetics and mechanism of hydrolysis process of podand ligands; *Pol. J. Chem.*, 79, 717 (2005)
Deklarowany udział własny: 90% (konceptcja pracy, synteza ligandów, badania NMR, analiza wyników, przygotowanie publikacji)
43. R. Frański, B. Gierczyk; Self-assembly process of copper cation and 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole under electrospray ionization conditions; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 19, 585 (2005)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
44. B. Gierczyk, G. Schroeder, P. Przybylski, B. Brzezinski, F. Bartl; ESI MS, NMR and PM5 semiempirical studies of oligomycin A and its complexes with Li⁺ and Na⁺ cations; *J. Mol. Struct.*, 738, 261 (2005)
Deklarowany udział własny: 30% (badania NMR, przygotowanie rysunków i tabel dotyczących pomiarów NMR)
45. P. Fiedorow, R. Frański, B. Gierczyk, G. Schroeder; Fragmentation and skeletal rearrangements of products of the reaction between fluorobenzenes and bicyclic N-bases studied by electron ionization mass spectrometry; *Int. J. Mass Spectrometry*, 240, 7 (2005)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
46. B. Gierczyk, M. Zalas; Synthesis of substituted 1,3,4-thiadiazoles using Lawesson's reagent; *Org. Prep. Proced. Int.*, 37, 213 (2005)
Deklarowany udział własny: 70% (konceptcja pracy, opracowanie metod syntezy, przeprowadzenie części syntez, charakterystyka spektroskopowa produktów, przygotowanie publikacji)
47. R. Frański, B. Gierczyk, G. Schroeder, S. Beck, A. Springer, M. Linscheid; Mass spectrometric decomposition of cationized β -cyclodextrin; *Carbohydr. Res.*, 340, 1567 (2005)
Deklarowany udział własny: 10% (przygotowanie próbek do badań, udział w analizie wyników)
48. R. Frański, B. Gierczyk; 1,3,4-Oxadiazole-lanthanide(III) β -diketonate complexes: An electrospray ionization mass spectrometric studies; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 19, 2979 (2005)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
49. R. Frański, B. Gierczyk; Cluster ion formation between 2,5-diphenyl-1,3,4-oxa(thia)diazole and alkali earth metal cations studied by electrospray ionization mass spectrometry; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 317 (2006)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
50. R. Frański, B. Gierczyk; Electrospray ionization mass spectrometric study of platinum(II) complexes with 1,3,4-thiadiazoles and dimethyl sulfoxide; *Int. J. Mass. Spectrom.* 246, 74 (2005)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
51. B. Gierczyk, J. Grajewski, M. Zalas; Differentiation of fluoronitroaniline isomers by negative-ion electrospray mass spectrometry; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 361 (2006)
Deklarowany udział własny: 50% (konceptcja pracy, wykonanie syntez części z badanych związków, wykonanie części pomiarów, analiza wyników, przygotowanie publikacji)

52. R. Frański, B. Gierczyk, G. Schroeder; Fragmentation and skeletal rearrangements of 2-arylamino-5-aryl-1,3,4-oxadiazoles and their noncovalent complexes with cobalt cations and cyclodextrin studied by mass spectrometry; *J. Mass Spectrom.*, 41, 312 (2006)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
53. T. Ossowski, H. Sulowska, T. Karbowski, D. Zarzeckańska, B. Gierczyk, G. Schroeder; ¹H NMR and spectrometric study of alkaline metal ion complexes with *N*-dansyl aza-18-crown-6; *Central Eur. J. Chem.*, 4, 13 (2006)
Deklarowany udział własny: 25% (badania NMR kompleksów badanego liganda z jonami berylowców, przygotowanie części publikacji)
54. R. Frański, B. Gierczyk, G. Schroeder, S. Pieper, A. Springer, M. Linscheid; Electrospray ionization mass spectrometric study of mercury complexes of *N*-heterocyclic carbenes derived from 1,2,4-triazolium salt precursors; *Central Eur. J. Chem.*, 5, 316 (2006)
Deklarowany udział własny: 20% (badania NMR kompleksów, przygotowanie części publikacji)
55. R. Frański, B. Gierczyk; Mass spectrometric decomposition of platinum(II) complexes with 1,3,4-thiadiazole and dimethyl sulfoxide. Changes in the complexation mode; *Pol. J. Chem.*, 80, 453 (2006)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza badanych związków, udział w analizie wyników)
56. G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Koczyk, M. Walkowiak; Vinyl tris(2-methoxyethoxy)silane – A new class of film-forming electrolyte components for Li-ion cells with graphite anodes; *Electrochem. Commun.*, 8, 523 (2006)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza badanego podandu, badania FT-IR, udział w analizie wyników)
57. A. Sporzyński, A. Miśkiewicz, B. Gierczyk, R. Pankiewicz, G. Schroeder, B. Brzezinski; Polyoxaalkyl esters of phenylboronic acids new podands; *J. Mol. Struct.*, 791, 111 (2006)
Deklarowany udział własny: 20% (badania NMR kompleksów, przygotowanie części publikacji)
58. R. Frański, B. Gierczyk; Formation of organometallic species from complexes of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole with some transition metal cations upon collision-induced dissociation; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 2230 (2006)
Deklarowany udział własny: 20% (wykonanie syntez badanych związków, udział w analizie wyników)
59. B. Gierczyk, G. Schroeder, P. Przybylski, B. Brzezinski; Kinetics and mechanism of the reaction between 2,3,4,5,6-pentafluorophenylacetonitrile and guanidine-like bases and the structure of the products; *J. Mol. Struct.*, 794, 230 (2006)
Deklarowany udział własny: 70% (konceptcja pracy, izolacja i identyfikacja produktów reakcji oraz ich charakterystyka spektroskopowa i fizykochemiczna, pomiary kinetyczne, przygotowanie tabel i rysunków prezentujących dane NMR)
60. G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Walkowiak; Impact of ethyl tris(2-methoxyethoxy)silane on the passivation of graphite electrode in Li-ion cells with PC-based electrolyte; *Electrochem. Commun.*, 8, 1583 (2006)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza badanego podandu, badania FT-IR, udział w analizie wyników)
61. B. Łęska, G. Schroeder, B. Gierczyk, V. I. Rybachenko; Bifunctional sulfur-silicon podands as new nucleophilic ionophores in acyl transfer reactions. Influence of monovalent cations on the reaction kinetics; *Central Eur. J. Chem.*, 4, 351 (2006)
Deklarowany udział własny: 15% (synteza badanych związków, badania NMR i MS)

62. **(H2)** B. Gierczyk, B. Nowak-Wydra, J. Grajewski, M. Zalas; ^{15}N NMR study of substituted 2-(phenylamino)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazoles; *Magn. Reson. Chem.*, 45, 123 (2007)
 Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 70% (konceptcja pracy, synteza badanych związków, wykonane części pomiarów, analiza wyników, przygotowaniu publikacji)
63. B. Gierczyk, J. Wyrwał, G. Schroeder; Synthesis and ESI-MS study of new N-functionalized macrocyclic polyamine and azacrown ether derivatives; *Org. Prep. Proced. Int.*, 39, 76 (2007)
 Deklarowany udział własny: 40% (konceptcja pracy, opracowanie metod syntezy)
64. M. Walkowiak, G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Osińska; New lithium ion conducting polymer electrolytes based on polysiloxane grafted with Si-tripodand centers; *Electrochem. Commun.*, 9, 1558 (2007)
 Deklarowany udział własny: 15% (synteza badanego polimeru, charakterystyka NMR)
65. R. Frański, G. Schroeder, B. Gierczyk, P. Niedziałkowski, T. Ossowski; Formation of stoichiometric complexes between dibenzo-30-crown-10 and guanidinium moiety containing compounds; *Int. J. Mass Spectrom.*, 266, 180 (2007)
 Deklarowany udział własny: 10% (udział w analizie wyników)
66. P. Przybylski, B. Gierczyk, G. Schroeder, G. Zundel, B. Brzezinski, F. Bartl; Spectroscopic and PM5 semiempirical studies of the proton accepting properties of 1,8-bis(tetramethylguanidino)naphthalene; *J. Mol. Struct.*, 844-845, 157 (2007)
 Deklarowany udział własny: 20% (badania NMR)
67. B. Gierczyk, G. Schroeder; New non-hydrolyzing poly(oxaethylene) silicon compounds as ligands for phase-transfer catalysis; *Mendeleev Commun.*, 18, 78 (2008)
 Deklarowany udział własny: 90% (konceptcja pracy, synteza badanych związków, badania spektroskopowe i kinetyczne, przygotowanie publikacji)
68. B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder, B. Gierczyk, H. Maciejewski, B. Marciniak; New type of repeated Si-C-podand catalysts for solid-liquid phase transfer reactions; *Catalysis Commun.*, 9, 821 (2008)
 Deklarowany udział własny: 10% (badania NMR kompleksów z jonami litowców)
69. R. Frański, B. Gierczyk, G. Schroeder, M. Frański, B. Wyrwał; Do hydrophobic interactions exist in the gas phase?; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22, 1339 (2008)
 Deklarowany udział własny: 10% (udział w analizie wyników)
70. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder, B. Brzezinski; Structure and electrochemical reactivity of new sulfur-silicon podands adsorbed on silver or gold surfaces; *J. Mat. Sci.*, 43, 3459 (2008)
 Deklarowany udział własny: 15% (synteza badanych związków, badania NMR)
71. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder; Synthesis, structure and application of a new class of Tr-podands derived in phase-transfer catalysis; *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 287, 165 (2008)
 Deklarowany udział własny: 20% (synteza części badanych związków, analiza spektroskopowa badanych podandów)
72. R. Frański, B. Gierczyk, T. Kozik; Tandem mass spectrometry experiments support the existence of hydrophobic interactions in the gas phase; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22, 2747 (2008)
 Deklarowany udział własny: 15% (synteza badanych związków, udział w analizie wyników)

73. M. Zalas, B. Gierczyk, M. Łaniecki; Photocatalytic oxidation of ethanol during hydrogen generation from water-ethanol mixture over gadolinium-doped titania; *Pol. J. Chem.*, 82, 1767 (2008)
Deklarowany udział własny: 20% (badania NMR – identyfikacja produktów utleniania, przygotowanie rysunków dotyczących pomiarów NMR)
74. M. Walkowiak, D. Waszak, B. Gierczyk, G. Schroeder; Impact of selected supramolecular additives on the initial electrochemical lithium intercalation into graphite in propylene carbonate; *Central Eur. J. Chem.*, 6, 600 (2008)
Deklarowany udział własny: 10% (synteza badanych związków)
75. M. Walkowiak, D. Waszak, G. Schroeder, B. Gierczyk; Polyether-functionalized disiloxanes as new film-forming electrolyte additive for Li-ion cells with graphitic anodes; *Electrochem. Commun.*, 10, 1676 (2008)
Deklarowany udział własny: 10% (synteza badanych związków)
76. R. Frański, B. Gierczyk; Unusual complex between 18-crown-6 and tetramethylammonium cation – Detection by electrospray ionization mass spectrometry; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 62, 339 (2008)
Deklarowany udział własny: 10% (udział w analizie wyników)
77. R. Frański, B. Gierczyk, G. Schroeder; Anion- π interactions – Interactions between benzo-crown ether metal cation complexes and counter ions; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 20, 257 (2009)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza części z badanych ligandów, udział w analizie wyników)
78. A. Adamczyk-Woźniak, M. K. Cyrański, A. Dąbrowska, B. Gierczyk, P. Klimentowska, G. Schroeder, A. Żubrowska, A. Sporzyński; Hydrogen bonds in phenylboronic acids with polyoxaalkyl substituents at ortho-position; *J. Mol. Struct.*, 920, 430 (2009)
Deklarowany udział własny: 20% (badania ^{17}O NMR)
79. B. Gierczyk, G. Schroeder; Synthesis of supramolecular cyclosiloxane ligands; *Mendeleev Commun.*, 18, 75 (2009)
Deklarowany udział własny: 90% (konceptcja pracy, synteza badanych związków, badania spektroskopowe, przygotowanie publikacji)
80. J. Kurczewska, B. Gierczyk, M. Cegłowski, G. Schroeder; Inorganic magnetic support for sodium cation scavenging; *Thin Solid Films*, 517, 6076 (2009)
Deklarowany udział własny: 10% (udział w analizie wyników)
81. B. Gierczyk, B. Nowak-Wydra, A. Mielcarek, M. Zalas, J. Grajewski; Multinuclear magnetic resonance studies of fluoronitroanilines; *Magn. Reson. Chem.*, 47, 764 (2009)
Deklarowany udział własny: 60% (konceptcja publikacji, synteza części badanych związków, wykonanie części pomiarów NMR, analiza wyników, przygotowanie publikacji)
82. R. Frański, B. Gierczyk; Formation of organometallic species, $[\text{M-H}]^+$ ions and radical cations upon mass spectrometric fragmentation of mercury-crown ether complexes; *Eur. J. Mass Spectrom.*, 15, 479 (2009)
Deklarowany udział własny: 25% (synteza części z badanych ligandów, udział w analizie wyników)
83. R. Frański, B. Gierczyk, E. Szymańska, P. Kirszensztejn; Generation of „unstable” complexes of carbon dioxide with Pb^{2+} and Sn^{2+} under electron ionization conditions; *Int. J. Mass Spectrom.*, 291, 96 (2010)
Deklarowany udział własny: 10% (udział w analizie wyników)

84. R. Frański, B. Gierczyk; ESI-MS detection of very weak π -stacking interactions in the mixed-ligand sandwich complexes formed by substituted benzo-crown ethers and metal cations; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 21, 545 (2010)
 Deklarowany udział własny: 25% (synteza części z badanych ligandów, udział w analizie wyników)
85. **(H3)** B. Gierczyk, B. Nowak-Wydra, G. Schroeder, R. Pankiewicz; The diffusion NMR studies of crown ethers-cyclodextrin complexation process; *Magn. Reson. Chem.*, 48, 471 (2010)
 Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 70% (konceptcja pracy, wykonanie części pomiarów, analiza wyników, przygotowanie publikacji)
86. M. Prussakowska, M. Sokalska, B. Gierczyk, T. Kozik, R. Frański; Lead clusters in the gas phase obtained by laser desorption/ionization from lead(II) acetate; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 24, 1925 (2010)
 Deklarowany udział własny: 10% (udział w analizie wyników)
87. B. Gierczyk, G. Schroeder, R. Frański; Unexpected formation of complexes between a protonated organic ligand and a neutral salt molecule studied by electrospray ionization mass spectrometry; *Eur. J. Mass Spectrom.*, 16, 577 (2010)
 Deklarowany udział własny: 50% (konceptcja publikacji, synteza badanych ligandów, udział w analizie wyników)
88. R. Piwowarczyk; P. Chmielewski, B. Gierczyk, B. Piwowarski, P. Stachyra; *Orobancha pallidiflora* Wimm. & Grab. in Poland: Distribution, habitat and host preferences; *Acta Soc. Bot. Pol.*, 79, 197 (2010)
 Deklarowany udział własny: 10% (wskazanie 2 stanowisk *O. pallidiflora*, oznaczenie okazów, wykonanie 2 zdjęć fitosocjologicznych)
89. K. Kacprzak, B. Gierczyk; Clickable 9-azido-(9-deoxy)-*Cinchona* alkaloids: Synthesis and conformation; *Tetrahedron Asymmetry*, 21, 2740 (2010)
 Deklarowany udział własny: 40% (badania NMR – analiza konformacyjna, przygotowanie fragmentu publikacji dotyczącego spektroskopii NMR badanych związków)
90. M. Walkowiak, D. Waszak, G. Schroeder, B. Gierczyk; Enhanced graphite passivation in Li-ion battery electrolytes containing disiloxane-type additive/co-solvent; *J. Solid State Electrochem.*, 14, 2213 (2010)
 Deklarowany udział własny: 10% (synteza badanych związków)
91. M. Sokalska, M. Prussakowska, M. Hoffmann, B. Gierczyk, R. Frański; Unusual ion UO_4^- formed upon collision induced dissociation of $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ ions; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 21, 1789 (2010)
 Deklarowany udział własny: 15% (synteza soli uranylowych, udział w analizie wyników)
92. **(H4)** B. Gierczyk, G. Schroeder, M. Cegłowski; New polymeric metal ion scavengers with polyamine podand moieties; *React. Funct. Polym.*, 71, 463 (2011)
 Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 80% (konceptcja pracy, synteza badanych związków, wykonane większości badań (wszystkich NMR-owskich), analiza wyników, przygotowanie publikacji)
93. R. Frański, B. Gierczyk; Formation of dimethylnickelate(I) and dimethylsilverate(I) anions in the gas phase from nickel(II) acetate and silver(I) acetate by laser desorption/ionization; *J. Mass Spectrom.*, 46, 131 (2011)
 Deklarowany udział własny: 10% (udział w analizie wyników)

94. R. Frański, B. Gierczyk, T. Kozik; Loss of Ag₃ moiety from clusters Ag_n⁺ (n = 4, 6, 8, 10, 12) upon collision induced dissociation; *Int. J. Mass Spectrom.*, 306, 91 (2011)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza badanych soli srebra, udział w analizie wyników)
95. **(H5)** B. Gierczyk, M. Zalas, M. Kaźmierczak, J. Grajewski, R. Pankiewicz, B. Wyrzykiewicz; ¹⁷O NMR studies of substituted 1,3,4-oxadiazoles; *Magn. Reson. Chem.*, 49, 648 (2011)
Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 70% (konceptcja pracy, synteza badanych związków, wykonanie większości pomiarów, analiza wyników, przygotowanie publikacji)
96. M. Zalas, B. Gierczyk, M. Cegłowski, G. Schroeder; Synthesis of new dendritic antenna-like polypyridine ligands; *Chemical Papers*, 66, 733 (2012)
Deklarowany udział własny: 10% (konceptcja publikacji, opracowanie strategii syntezy)
97. **(H6)** B. Gierczyk, W. Ostrowski, M. Kaźmierczak; Multinuclear magnetic resonance studies of 2-aryl-1,3,4-selenadiazoles; *Magn. Reson. Chem.*, 50, 271 (2012)
Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 75% (konceptcja pracy, wykonanie pomiarów, analiza wyników, przygotowanie publikacji)
98. W. Ostrowski, B. Gierczyk, M. Hoffmann, R. Frański; Influence of O/S/Se exchange on the stability of 1,3,4-selena(thia/oxa)diazole-palladium complexes as studied by electrospray ionization mass spectrometry; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 187, 1141 (2012)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza części badanych związków, udział w analizie wyników)
99. **(H7)** B. Gierczyk, M. Cegłowski, M. Kaźmierczak, M. Zalas; Multinuclear magnetic resonance studies of 2-aryl-1,3,4-thiadiazoles; *Magn. Reson. Chem.*, 50, 637 (2012)
Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 70% (konceptcja pracy, wykonanie pomiarów, analiza wyników, przygotowanie publikacji)
100. W. Ostrowski, B. Gierczyk, R. Frański; Synthesis of monosubstituted 1,3,4-selenadiazoles using woollins' reagent; *J. Het. Chem.*, 49, 1266 (2012)
Deklarowany udział własny: 10% (konceptcja publikacji, opracowanie strategii syntezy)
101. **(H8)** B. Gierczyk, M. Kaźmierczak, G. Schroeder, A. Sporzyński; ¹⁷O NMR studies of boronic acids and their derivatives; *New J. Chem.*, 3, 1056 (2013)
Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 70% (konceptcja pracy, synteza części z badanych związków, wykonanie pomiarów, analiza wyników, przygotowanie publikacji)
102. **(H9)** B. Gierczyk, G. Schroeder, M. Cegłowski; Polyoxaethylene polypodands – powerful reduction catalysts in solid–liquid and liquid–liquid phase transfer systems; *J. Phys. Org. Chem.*, 26, 306 (2013)
Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 70% (konceptcja pracy, synteza większości z badanych związków, wykonanie pomiarów, analiza wyników, przygotowanie publikacji)
103. **(H11)** B. Gierczyk; NMR Studies of Crown Ether – Cyclodextrin Complexes; *Ann. Rep. NMR Spectroscopy*, 80, 1 (2013)
Udział własny: 100%
104. G. Lota, M. Walkowiak, G. Schroeder, B. Gierczyk; Electrochemical behavior of tripodand-type silanes as electrolyte solvents for electrochemical capacitors; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 9222 (2013)
Deklarowany udział własny: 10% (synteza części badanych związków)
105. R. Frański, M. Kowalska, J. Czerniel, M. Zalas, B. Gierczyk, M. Cegłowski, G. Schroeder; Copper complexes formed by 3,5-bis(2,2'-bipyridin-4-yl)ethynylbenzoic acid and its methyl and ethyl esters as studied by electrospray ionization mass spectrometry; *Central Eur. J. Chem.*, 11, 2066 (2013)
Deklarowany udział własny: 10% (synteza badanych ligandów)

106. M. Zalas, M. Walkowiak, B. Gierczyk, M. Osińska-Broniarz, P. Pórolniczak, G. Schroeder; Novel Si-tripodand functionalized ionic liquids as iodide sources for dye-sensitized solar cells; *Electrochim. Acta*, 108, 736 (2013)
Deklarowany udział własny: 10% (synteza badanych związków i ich charakterystyka spektroskopowa)
107. A. Adamczyk-Woźniak, K.M. Borys, K. Czerwińska, B. Gierczyk, M. Jakubczyk, I.D. Madura, A. Sporzyński, E. Tomecka; Intramolecular interactions in ortho-methoxyalkylphenylboronic acids and their catechol esters; *Spectrochim. Acta A*, 116, 616 (2013)
Deklarowany udział własny: 30% (badania ^{17}O NMR, przygotowanie części publikacji)
108. M. Zalas, B. Gierczyk, M. Klein, K. Siuzdak, T. Pędziński, T. Łuczak; Synthesis of a novel dinuclear ruthenium polypyridine dye for dye-sensitized solar cells application; *Polyhedron*, 67, 381 (2014)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza kompleksu i jego charakterystyka NMR-owska, przygotowanie części publikacji)
109. **(H10)** B. Gierczyk, R. Pankiewicz; Supramolecular complexes of podand ligands with xenon; *Central Eur. J. Chem.*, 12, 624 (2014)
Udział własny (na podstawie oświadczeń współautorów): 90% (konceptcja pracy, synteza badanych związków, wykonanie pomiarów, analiza wyników, przygotowanie publikacji)

4.3. *Publikacje w recenzowanych czasopismach spoza Listy Filadelfijskiej oraz w recenzowanych rozszerzonych materiałach konferencyjnych, opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora*

1. G. Schroeder, K. Eitner, B. Gierczyk, B. Różalski, G. Wojciechowski, B. Brzezinski; Reakcje fluoronitrobenzenów z tetrametyloguanidyną w acetonitrylu; *Materiały XXXI Ogólnopolskiego Seminarium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego*, 247 (1999)
Deklarowany udział własny: 60% (konceptcja pracy, izolacja i identyfikacja produktów reakcji oraz ich charakterystyka spektroskopowa i fizykochemiczna, przygotowanie tabel i rysunków prezentujących dane NMR)
2. B. Brzeziński, B. Gierczyk, B. Różalski, G. Schroeder, G. Wojciechowski; Badania ^{23}Na NMR i FT-IR kompleksów sodu i kwasu lasalowego w roztworze; *Materiały XXXI Ogólnopolskiego Seminarium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego*, 252 (1999)
Deklarowany udział własny: 40% (konceptcja pracy, badania NMR, przygotowanie tabel i rysunków prezentujących dane NMR)

4.4. *Publikacje w recenzowanych czasopismach spoza Listy Filadelfijskiej oraz w recenzowanych rozszerzonych materiałach konferencyjnych, opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora*

Sumaryczny MNSW: 15 z listy A i 75 z listy B

3. M. Zalas, M. Łaniecki, B. Gierczyk; Photocatalytic hydrogen generation over modified titania in flat photoreactors; *Proceedings of Hypothesis VI – Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium*, 343 (2005)
Deklarowany udział własny: 10% (analiza NMR produktów fotoutleniania)

4. A. Kujawa, B. Gierczyk; Rejestr gatunków grzybów chronionych i zagrożonych. Część II. Wykaz gatunków przyjętych do rejestru w roku 2006; *Przegląd Przynr.*, 18, 3 (2007)
Deklarowany udział własny: 15% (przygotowanie publikacji, opieka nad internetową bazą danych)
5. B. Gierczyk, A. Kujawa, M. Wójtowski; Nowe stanowisko *Botrychium matricariifolium* (Ophioglossaceae) w środkowej Wielkopolsce; *Fragm. Flor. Geobot. Pol.*, 14, 156 (2007)
Deklarowany udział własny: 30% (odkrycie stanowiska, udział w kartowaniu osobników i wykonaniu zdjęć fitosocjologicznych, przygotowanie map i rysunków do publikacji, współudział w przygotowaniu manuskryptu)
6. V. I. Rybachenko, G. Schroeder, K. Y. Czotij, V. V. Kowalenko, A. N. Redko, B. Gierczyk; Identicznije reakcii acilnogo perenosa meždy N-oksidami piridinow i ich N-aciloniewymi soljami; *Żurnal Fizicheckoj Chemii*, 81, 1 (2007)
Deklarowany udział własny: 20% (badania NMR)
7. A. Kujawa, A. Szczepkowski, B. Sumorok, J. Bober, D. Karasiński, B. Gierczyk, M. Wójtowski; XIII Wystawa Grzybów w Białowieży; *Parki Narodowe*, 13 (2007)
Deklarowany udział własny: 10% (współudział w zbieraniu materiału, korekta merytoryczna manuskryptu)
8. A. Szczepkowi, A. Kujawa, D. Karasiński, B. Gierczyk; Grzyby zgromadzone na XIV Wystawie Grzybów Puszczy Białowieskiej; *Parki Nar. Rez. Przynr.*, 27, 115 (2008)
Deklarowany udział własny: 10% (współudział w zbieraniu materiału, korekta merytoryczna manuskryptu)
9. B. Gierczyk, J. Soboń; Nowe stanowiska chronionych, zagrożonych i rzadko spotykanych gatunków roślin naczyniowych w Polsce; *Przegląd Przynr.*, 19, 19 (2008)
Deklarowany udział własny: 70% (konceptcja publikacji, współudział w zbieraniu i oznaczaniu materiału, przygotowanie publikacji)
10. M. Wójtowski, B. Gierczyk, A. Kujawa; Nowe stanowisko pieczarki krótkotrzonowej *Agaricus lanipes* (F.H. Møller & Jul. Schöff.) Singer w Polsce – gatunku nowego dla Wielkopolski; *Chrońmy Przynr. Ojcz.*, 64, 100 (2008)
Deklarowany udział własny: 25% (współudział w zbieraniu materiału oraz przygotowaniu manuskryptu)
11. M. Wójtowski, B. Gierczyk, A. Kujawa; Trzy nowe stanowiska czarki austriackiej *Sarcoscypha austriaca* (O. Beck. ex Sacc.) Boud. w Polsce – gatunku nowego dla Wielkopolski; *Chrońmy Przynr. Ojcz.*, 64, 105 (2008)
Deklarowany udział własny: 25% (współudział w zbieraniu i oznaczaniu materiału oraz przygotowaniu manuskryptu)
12. R. Frański, B. Gierczyk; The effect of benzene moiety fused with macrocyclic ring on the proton affinity of crown ethers studied in MS/MS experiments; *Ars Separatoria Acta*, 6, 61 (2008)
Deklarowany udział własny: 20% (synteza części badanych ligandów, udział w analizie wyników)
13. B. Gierczyk, P. Chachuła, D. Karasiński, A. Kujawa, K. Kujawa, T. Pachlewski, M. Snowarski, A. Szczepkowski, T. Ślusarczyk, M. Wójtowski; Grzyby wielkoowocnikowe polskich Bieszczadów. Część I; *Parki Nar. Rez. Przynr.*, 28, 3 (2009)
Deklarowany udział własny: 40% (konceptcja pracy, współudział w zbieraniu i oznaczaniu materiału, przygotowanie manuskryptu)
14. A. Szczepkowi, D. Karasiński, B. Gierczyk, A. Kujawa, A. Obidziński; Czarka austriacka *Sarcoscypha austriaca* (O. Beck ex Sacc.) Boud. w Polsce – nowe stanowiska i nowy substrat; *Parki Nar. Rez. Przynr.*, 29, 27 (2010)
Deklarowany udział własny: 20% (współudział w zbieraniu i oznaczaniu materiału oraz przygotowaniu manuskryptu)

15. B. Kudławiec, A. Kujawa, T. Ślusarczyk, B. Gierczyk; Nowe stanowisko gnojanki różowawej *Bolbitius coprophilus* (Peck) Hongo w Polsce; *Przegląd Przyr.*, 21, 60 (2010)
Deklarowany udział własny: 20% (współdział w zbieraniu i oznaczaniu materiału oraz przygotowaniu manuskryptu)
16. A. Kujawa, B. Gierczyk; Rejestr gatunków grzybów chronionych i zagrożonych. Część III. Wykaz gatunków przyjętych do rejestru w roku 2007; *Przegląd Przyr.*, 21, 8 (2010)
Deklarowany udział własny: 20% (współdział w weryfikacji materiału, przygotowanie publikacji, opieka nad internetową bazą danych)
17. A. Kujawa, B. Gierczyk; Rejestr gatunków grzybów chronionych i zagrożonych. Część IV. Wykaz gatunków przyjętych do rejestru w roku 2008; *Przegląd Przyr.*, 22, 17 (2011)
Deklarowany udział własny: 20% (współdział w weryfikacji materiału, przygotowanie publikacji, opieka nad internetową bazą danych)
18. M. Walkowiak, D. Waszak, M. Osińska-Broniarz, B. Gierczyk, G. Schroeder; Structure and lithium transport phenomena in a new tripodand-grafted polysiloxane; *Polimery*, 56, 294 (2011)
Deklarowany udział własny: 15% (synteza badanego polimeru, charakterystyka NMR)
19. B. Gierczyk, M. Zalas, W. Hoffmann; New polypyridyl ruthenium sensitizers for dye-sensitized solar cells; *Proceedings of VIII International Krutyń Summer School – Frontiers in Organic, Dye-sensitised and Hybrid Solar Cells*, (2011)
Deklarowany udział własny: 40% (synteza ligandów i kompleksów, charakterystyka spektroskopowa)
20. B. Gierczyk, A. Kujawa, T. Pachlewski, M. Wójtowski, A. Szczepkowski; Rare species of the genus *Coprinus* Pers s. lato.; *Acta Mycologica*, 46, 27 (2011)
Deklarowany udział własny: 80% (konceptcja publikacji, współdział w zbieraniu materiału, oznaczanie materiału, wykonanie ikonografii, przygotowanie publikacji)
21. B. Gierczyk, M. Halama, A. Kujawa, M. Zalas; *Pholiota limonella* – gatunek pomijany?; *Fragm. Flor. Geobot. Pol.* 18(1): 147 (2011)
Deklarowany udział własny: 60% (konceptcja publikacji, współdział w zbieraniu i oznaczaniu materiału, przygotowanie publikacji)
22. B. Gierczyk, A. Kujawa, A. Szczepkowski, P. Chachuła; Rare species of *Lepiota* and other genera; *Acta Mycologica*, 46, 137 (2011)
Deklarowany udział własny: 80% (konceptcja publikacji, współdział w zbieraniu materiału, oznaczanie materiału, wykonanie ikonografii, przygotowanie publikacji)
23. A. Szczepkowski, A. Kujawa, D. Karasiński, B. Gierczyk; XVII Wystawa Grzybów Puszczy Białowieskiej w Hajnówce; *Parki Nar. Rez. Przyr.*, 30(3-4), 129 (2011)
Deklarowany udział własny: 10% (współdział w zbieraniu materiału, korekta merytoryczna manuskryptu)
24. A. Kujawa, B. Gierczyk, A. Szczepkowski, D. Karasiński, M. Wołkowycki, M. Wójtowski; Ocena obecnego stanu zagrożenia gatunków z rodzaju *Geastrum* w Polsce; *Acta Bot. Sil.*, 8, 5 (2012)
Deklarowany udział własny: 20% (współdział w zbieraniu i oznaczaniu materiału oraz przygotowaniu publikacji)
25. B. Gierczyk, K. Kołodziejczyk, J. Nowicki; *Floccularia rickenii* (Bohus) Wasser ex Bon w Polsce; *Przegląd Przyr.* 23, 32 (2012)
Deklarowany udział własny: 60% (konceptcja publikacji, współdział w zbieraniu materiału i oznaczaniu materiału, wykonanie ikonografii, przygotowanie publikacji)

26. A. Kujawa, B. Gierczyk, B. Kudławiec, J. Karg; Współczesne występowanie piestrzenicy olbrzymiej *Gyromitra gigas* (Krombh.) Cooke w Polsce i ocena jej zagrożenia; *Parki Nar. Rez. Przynr.*, 31(2), 3 (2012)
Deklarowany udział własny: 20% (współdział w zbieraniu i oznaczaniu materiału oraz przygotowaniu publikacji, wykonanie map)
27. A. Kujawa, B. Gierczyk, P. Chachuła, J. Karg, M. Halama, M. Gryc; Współczesne występowanie gwiazdosza potrójnego (*Geastrum triplex*) w Polsce i ocena jego zagrożenia; *Parki Nar. Rez. Przynr.*, 31(1), 3 (2012)
Deklarowany udział własny: 20% (współdział w zbieraniu i oznaczaniu materiału oraz przygotowaniu publikacji, wykonanie map)
28. A. Kujawa, B. Kudławiec, B. Gierczyk, M. Stefaniak, M. Kołtowska, S. Mielczarek; Czarka austriacka *Sarcoscypha austriaca* (O. Beck ex Sacc.) Boud. w Wielkopolsce; *Parki Nar. Rez. Przynr.*, 31(1), 17 (2012)
Deklarowany udział własny: 20% (współdział w zbieraniu i oznaczaniu materiału oraz przygotowaniu publikacji, wykonanie map)
29. B. Gierczyk, J. Soboń; *Entoloma chytrophilum* Wölfel, Noordel. & Dähncke w Sudetach; *Przynr. Sudetów*, 15, 53 (2012)
Deklarowany udział własny: 70% (konceptcja publikacji, oznaczenie materiału, wykonanie ikonografii, przygotowanie publikacji)
30. A. Kujawa, M. Wrzosek, G. Domian, K. Kędra, J. Szkodzik, M. Rudawska⁶, T. Leski, L. Karliński, M. Pietras, B. Gierczyk, M. Dynowska, D. Ślusarczyk, I. Kałucka, M. Ławrynowicz; Preliminary studies of fungi in the Biebrza National Park (NE Poland). II. Macromycetes; *Acta Mycol.* 47, 213 (2012)
Deklarowany udział własny: 5% (współdział w oznaczaniu materiału, korekta merytoryczna manuskryptu)

4.5. Wykaz rozdziałów w książkach oraz monografiach naukowych opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

1. G. Schroeder, B. Gierczyk; *Multijądrowy NMR*; PPHU Kowalczyk, Kostrzyn, 1998
Deklarowany udział własny: 75% (przygotowanie monografii)
2. B. Gierczyk, G. Schroeder; *Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) w badaniach strukturalnych związków pochodzenia naturalnego*, [W:] H. Koroniak, J. Barciszewski, W. T. Markiewicz, K. Ziemiński (red.), *Na pograniczu chemii i biologii*, T. II; Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1998
Deklarowany udział własny: 75% (przygotowanie rozdziału)
3. B. Gierczyk, H. Koroniak, G. Schroeder; *Fluor, strategiczny pierwiastek w badaniach biochemicznych*, [W:] H. Koroniak, J. Barciszewski, W. T. Markiewicz, K. Ziemiński (red.), *Na pograniczu chemii i biologii*, T. II; Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1998
Deklarowany udział własny: 25% (przygotowanie rysunków do rozdziału, przygotowanie części poświęconej spektroskopii ¹⁹F NMR)

4. G. Schroeder, B. Gierczyk, J. Opejda, A. Nikołajewski, V. Rybachenko; *Bagatojdernij JMR*; Donieck, 2000
Deklarowany udział własny: 50% (przygotowanie części monografii)
5. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, K. Eitner; *Kinetyka i mechanizm reakcji związków makrocyclicznych w roztworach*, [W:] H. Koroniak, A. Molski (red.), Facultatis Chemiae Universitatis Studiorum Mickiewiczianae Posnaniensis. Annales I; Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2002
Deklarowany udział własny: 20% (przygotowanie części rozdziału, korekta merytoryczna)
6. G. Schroeder, B. Gierczyk; *Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego w chemii supramolekularnej*, [W:] G. Schroeder (red.), Chemia supramolekularna; pp. 1-60; Betagraf P.H.U., Poznań, 2002
Deklarowany udział własny: 75% (przygotowanie monografii)

4.6. Wykaz rozdziałów w książkach oraz monografiach naukowych opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

7. G. Schroeder, B. Gierczyk; *Syntetyczne receptory jonowe - jonofory*, [W:] G. Schroeder (red.), Chemia supramolekularna – Syntetyczne receptory jonowe; pp. 4-33; Betagraf P.H.U., Poznań, 2005
Deklarowany udział własny: 20% (przygotowanie rysunków do rozdziału)
8. B. Gierczyk, G. Schroeder; *Zastosowanie dyfuzyjnych pomiarów NMR w chemii supramolekularnej*, [W:] G. Schroeder (red.), Chemia supramolekularna – Receptory supramolekularne; pp. 289-305; Betagraf P.H.U., Poznań, 2007
Deklarowany udział własny: 90% (przygotowanie rozdziału)
9. M. Walkowiak, D. Waszak, M. Osiańska, G. Lota, B. Gierczyk, G. Schroeder; *Zastosowania podandów krzemowych w akumulatorach litowo-jonowych i kondensatorach elektrochemicznych*, [W:] G. Schroeder (red.), Chemia supramolekularna – Receptory supramolekularne; pp. 241-270; Betagraf P.H.U., Poznań, 2007
Deklarowany udział własny: 10% (korekta merytoryczna rozdziału)
10. G. Schroeder, B. Gierczyk; *Receptory molekularne oparte na efekcie allosterycznym*, [W:] G. Schroeder (red.), Syntetyczne receptory molekularne. Strategie syntezy. Metody badawcze; pp. 17-48; Betagraf P.H.U., Poznań, 2007
Deklarowany udział własny: 10% (przygotowanie części rysunków do rozdziału)
11. B. Gierczyk, M. Schulz, G. Schroeder, T. Ossowski; *Wybrane metody badań oddziaływań w układach supramolekularnych*, [W:] G. Schroeder (red.), Chemia supramolekularna – Materiały supramolekularne; pp. 299-361; Betagraf P.H.U., Poznań, 2008
Deklarowany udział własny: 30% (przygotowanie części rozdziału)
12. **(H12)** B. Gierczyk; *Application of noble gas NMR in supramolecular and material chemistry. Complexes with supramolecular ligands*, [W:] V. I. Rybachenko (red.), Functionalized molecules – synthesis, properties and applications; pp. 119-158; Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2010
Udział własny: 100%

13. **(H13)** B. Gierczyk; *Application of noble gas NMR in fullerene chemistry*, [W:] V. I. Rybachenko (red.), *Molecular receptors*; pp. 105-139; East Publisher House, Donetsk, 2011
Udział własny: 100%
14. **(H14)** B. Gierczyk; *Application of transition metal NMR in supramolecular chemistry*, [W:] V. I. Rybachenko (red.), *From molecules to functional architecture. Supramolecular interactions*; pp. 269-362; East Publisher House, Donetsk, 2012
Udział własny: 100%

4.7. *Zgłoszenia patentowe*

1. W. Urbaniak, B. Gierczyk; Sposób otrzymywania matrycy do immobilizacji aminokwasów; nr PL324147
Udział własny: 40% (opracowanie matrycy, charakterystyka spektroskopowa)

4.8. *Ekspertyzy i opracowania*

1. A. Kujawa, P. Chachuła, B. Gierczyk, D. Karasiński, A. Szczepkowski, T. Ślusarczyk, G. Domian, K. Kędra, K. Kujawa, T. Pachlewski, M. Snowarski; Plan Ochrony Bieszczadzkiego Parku Narodowego – Operat Ochrony Grzybów Wielkoowocnikowych; Krameko sp. z o.o., Kraków, 2011
2. A. Kujawa, B. Gierczyk, D. Karasiński, A. Szczepkowski, T. Ślusarczyk; Inwentaryzacja mykobioty Kampinoskiego Parku Narodowego; Kampinoski Park Narodowy, Izabelin, 2012-2014
3. B. Gierczyk, M. Zalas; Ekspertyzy dla firmy Malta Decor dotyczące zanieczyszczeń w surowcach papierniczych oraz identyfikacja ciał obcych w papierze (7 ekspertyz w latach 2008-2013)
4. B. Gierczyk, M. Zalas; Ekspertyzy dla firmy GlaxoSmithCline dotyczące identyfikacji zanieczyszczeń w nowych preparatach leczniczych oraz synteza wzorców zanieczyszczeń preparatów farmaceutycznych (2 ekspertyzy w latach 2007-2008)
5. B. Gierczyk, M. Zalas; Ekspertyzy dla firmy ADOB dotyczące metod syntezy chelatów oraz wsparcie analityczne w procesie optymalizacji metody syntezy na skalę póltechniczną (2009-2010)
6. B. Gierczyk; Identyfikacja substancji psychoaktywnych („dopalaczy”) na podstawie dostarczonych widm NMR i MS dla Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich (2011-2013)

4.9. Prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

1. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, M. Tabaka; Kinetics and the cation assisted mechanism of Meisenheimer complex formation; *Fast Reactions in Solutions '93*; Poznań, 19 września 1993 (poster)
2. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; Kinetyka reakcji przeniesienia protonu od bis(4-nitrofenylo)octanu etylu do pochodnych guanidyny w acetonitrylu; *V Środowiskowa Konferencja Naukowa Chemików "Chemia i Ochrona Środowiska"*; Poznań, 9-10 czerwca 1994 (poster)
3. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, M. Tabaka; Kinetyka i mechanizm reakcji eliminacji di(4-nitrofenylo)haloetenów z udziałem pochodnych guanidyny w acetonitrylu; *XXXVII Zjazd PTCh i SITPChem*; Warszawa, 12-16 września 1994 (poster)
4. W. Urbaniak, H. Maciejewski, B. Gierczyk, B. Marciniak; Kompleksy niklu z 3-alkilowymi pochodnymi pentanodionu-2,4 w reakcji hydrosililowania winylosilanów; *XXXVII Zjazd PTCh i SITPChem*; Warszawa, 12-16 września 1994 (poster)
5. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; Związki makrocykliczne - nowoczesne narzędzie w syntezie organicznej; *Seminarium Sekcji Chemii Organicznej PTCh "Nowe kierunki w syntezie organicznej"*; Szczecin, 7 października 1994 (poster)
6. B. Łęska, G. Schroeder, B. Gierczyk; Wpływ kationu na kinetykę reakcji tworzenia σ - kompleksów; *XXXVIII Zjazd PTCh i SITPChem*; Lublin 25-28 września 1995 (poster)
7. B. Łęska, G. Schroeder, B. Gierczyk; Synthesis of 2,4-dinitrobenzo-N-crown ethers. Kinetic and mechanism of reactions between 2,4-dinitrobenzo-N-crown ethers and hydroxyl ion; *9th Conference on Organic Chemistry and Biochemistry*; Libice, Czechy, 9-13 października 1995 (poster)
8. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; Proton transfer and Meisenheimer complex formation in the reaction of derivatives of nitroaniline; *International Conference on Hydrogen Bond*; Szczecin, Międzyzdroje, 3-7 czerwca 1996 (poster)
9. B. Łęska, B. Gierczyk, G. Schroeder; Synthesis, kinetic studies of reactions between 1-aminomethyl crown ether- or 1-aza-crown ether-2,4-dinitrobenzenes and hydroxyl ion; *5th International Summer School on Supramolecular Chemistry*; Ustroń, 17-27 czerwca 1996 (poster)
10. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; Pochodne 2,4-dinitroaniliny z podstawionymi eterami koronowymi w reakcji z wodorotlenkami litowców; *XXXIX Zjazd PTCh i SITPChem*; Poznań, 23-26 września 1996 (poster)
11. B. Gierczyk, W. Urbaniak; Synteza i badanie właściwości spektralnych kompleksów trialkilo- i triaryloazotowców z trichlorkiem boru; *XXXIX Zjazd PTCh i SITPChem*; Poznań, 23-26 września 1996 (poster)
12. B. Gierczyk, G. Schroeder; Antybiotyki makrolidowe. Badania NMR triacylo- i diacylo pochodnej oleandomecyny; *IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej*; Łódź, 22-24 stycznia 1997 (poster)

13. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, Z. Rozwadowski; Synteza i badania właściwości nowych eterów fosforowych polietylenowych i C-lariatowych eterów koronowych; *IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej*; Łódź, 22-24 stycznia 1997 (poster)
14. G. Schroeder, B. Gierczyk; Kinetyczny podstawnikowy efekt makrocykliczny; *Mikrosymposium - Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach*; Poznań, 23 maja 1997 (poster)
15. G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Łęska, Z. Rozwadowski; Multinuclear NMR studies of cations and neutral molecules complexes with phosphate esters; *Ogólnopolskie Sympozjum „Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii i Naukach Pokrewnych”*; Warszawa, 25-27 czerwca 1997 (poster)
16. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, Z. Rozwadowski; Synteza i właściwości nowych ligandów, fosforanów (III) i (V) C-lariatowych eterów koronowych oraz glikoli polietylenowych; *XL Zjazd PTCh i SITPChem*; Gdańsk, 22-26 września 1997 (poster)
17. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; Synteza i właściwości kompleksotwórcze nowych siarczanów (IV) i (VI) oraz boranów (III) glikoli polietylenowych; *XL Zjazd PTCh i SITPChem*; Gdańsk, 22-26 września 1997 (poster)
18. W. Urbaniak, B. Gierczyk, E. Cendrowska, M. Gdaniec; Synteza i struktura kompleksów metali przejściowych z nowymi ligandami ketoiminowymi; *XL Zjazd PTCh i SITPChem*; Gdańsk, 22-26 września 1997 (poster)
19. W. Urbaniak, R. Frański, B. Gierczyk, A. Płaziak; Spektrometria masowa acetyloacetonianów litowców i berylowców; *XL Zjazd PTCh i SITPChem*; Gdańsk, 22-26 września 1997 (poster)
20. G. S. Denisov, G. G. Furin, B. Gierczyk, M. Gdaniec; Fluorinated N,N-diarylamines as N-H acid. Crystal structure of N,N-di(4-CN-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)amine, its water-pyridine solvate and the 1:1 proton transfer complex with tetramethylguanidine; *Hydrogen Bond and Proton Transfer Processes*; Berlin, Niemcy, 1 września 1997 (poster)
21. K. Eitner, B. Gierczyk, G. Schroeder; Kinetyka reakcji otwierania pierścienia TBD z udziałem fluoronitrobenzenów w acetonitrylu; *Mikrosymposium - Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach*; Poznań, 15 maja 1998 (poster)
22. B. Gierczyk, B. Łęska, B. Nowak-Wydra, G. Schroeder; 2,4-Dinitroanilines. pK_a values, ^{15}N NMR and kinetic studies; *Szkoła Fizykochemii Organicznej*; Przesieka, 1-8 czerwca 1998 (poster)
23. A. S. Płaziak, W. Urbaniak, R. Frański, B. Gierczyk; Spektrometria masowa 4-(arylimino)pentan-2-onów; *XLI Zjazd PTCh i SITPChem*; Wrocław, 14-18 września 1998 (poster)
24. W. Urbaniak, B. Gierczyk; Synteza nowych ketoimin, pochodnych acetyloacetonu, oraz ich kompleksów; *XLI Zjazd PTCh i SITPChem*; Wrocław, 14-18 września 1998 (poster)
25. G. Schroeder, B. Gierczyk; Estry nieorganiczne glikoli polietylenowych jako ligandy makrocykliczne; *XLI Zjazd PTCh i SITPChem*; Wrocław, 14-18 września 1998 (poster)
26. K. Eitner, G. Schroeder, B. Gierczyk; Kinetyka kompleksowania kationów metali za pomocą estrów nieorganicznych glikoli polietylenowych; *XLI Zjazd PTCh i SITPChem*; Wrocław, 14-18 września 1998 (poster)
27. G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Łęska; Inorganic esters of polyethylene glycols as macrocyclic ligands; *1st International Conference on Supramolecular Science & Technology*; Zakopane, 27 września - 3 października 1998 (poster)

28. K. Eitner, B. Gierczyk, B. Brzezinski, G. Schroeder; Spectroscopic and kinetic studies of reactions of fluoronitrobenzenes with strong guanidine like-character bases; *12th European Symposium of Fluorine Chemistry*; Berlin, Niemcy, 29 sierpnia - 2 września 1998 (poster)
29. K. Eitner, B. Gierczyk, G. Schroeder; Reaction of fluoronitrobenzenes with strong N-bases in acetonitrile; *10th Conference on Organic Chemistry and Biochemistry of Young Scientist's*; Libice, Czechy, 15-20 czerwca 1998 (poster)
30. B. Gierczyk, B. Łęska, G. Schroeder; Studies of tetramethylguanidine derivatives by ¹H, ¹⁹F and ¹³C methods; *Application of Magnetic Resonance in Chemistry and Related Areas*; Warszawa, 15-17 czerwca 1998 (poster)
31. B. Nowak-Wydra, B. Gierczyk, J. Drygas, J. Pernak; Widma NMR pochodnych piracetamu; *VI Środowiskowa Konferencja Naukowa Chemików „Chemia dla Człowieka i Środowiska”*; Poznań, 5-6 listopada 1998 (poster)
32. A. Płaziak, W. Urbaniak, R. Frański, B. Gierczyk; Spektrometria masowa 4-(aryloimino)pentan-2-onów zawierających atom fluorowca w pierścieniu aromatycznym; *VI Środowiskowa Konferencja Naukowa Chemików „Chemia dla Człowieka i Środowiska”*; Poznań, 5-6 listopada 1998 (poster)
33. B. Gierczyk, K. Eitner, G. Schroeder; Reakcje fluoroarenów z silnymi zasadami azotowymi; *IX Ogólnopolska Szkoła Chemii "Bieszczadzka Jesień'98"*; Smerek, 9-14 listopada 1998 (referat)
34. K. Eitner, B. Gierczyk, B. Brzezinski, G. Schroeder, B. Różalski; Spectroscopic and kinetic studies of reactions of fluoronitrobenzenes with strong guanidine like-character bases; *IX Ogólnopolska Szkoła Chemii "Bieszczadzka Jesień'98"*; Smerek, 9-14 listopada 1998 (poster)
35. G. Schroeder, K. Eitner, B. Gierczyk, B. Różalski, G. Wojciechowski, B. Brzezinski; Reakcje fluoronitrobenzenów z tetrametyloguanidyną w acetonitrylu; *XXXI Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań*; Kraków 1-2 grudnia 1998 (poster)
36. B. Brzezinski, B. Gierczyk, B. Różalski, G. Schroeder, G. Wojciechowski; Badania ²³Na NMR i FT-IR kompleksów sodu i kwasu lasalowego w roztworach; *XXXI Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań*; Kraków 1-2 grudnia 1998 (poster)
37. K. Eitner, B. Gierczyk, G. Schroeder; Kinetyczne metody badania reakcji szybkich w roztworach; *X Ogólnopolska Szkoła Chemii „Karpacz'99”*; Karpacz, 26 kwietnia-01 maja 1999 (poster)
38. B. Gierczyk, W. Urbaniak; Chemia acetyloacetanu i jego pochodnych; *X Ogólnopolska Szkoła Chemii „Karpacz'99”*; Karpacz, 26 kwietnia-01 maja 1999 (referat)
39. I. Kałużna, G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; Badania kinetyczne reakcji podandów fosforanowych z jonami Fe(III) w etanolu; *Mikrosymposium - Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach*; Poznań, 21 maja 1999 (poster)
40. B. Gierczyk, G. Schroeder; Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach kompleksów gość-gospodarz; *Mikrosymposium Chemii Supramolekularnej*; Poznań, 29 maja 1999 (poster)
41. B. Łęska, G. Schroeder, I. Kałużna, B. Gierczyk; Kinetics and spectroscopic studies of reactions between iron(III) and phosphates in ethanol; *14th International School – Seminar of Spectroscopy of Molecules and Crystals*; Odessa, Ukraina; 7-12 czerwca 1999 (poster)

42. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, G. Wojciechowski, V. I. Rybachenko, B. Brzezinski; NMR study of the complexes of tris(oxaalkyl) borates with SbCl_5 ; *14th International School – Seminar of Spectroscopy of Molecules and Crystals*; Odessa, Ukraina; 7-12 czerwca 1999 (poster)
43. B. Gierczyk, B. Nowak-Wydra, G. Schroeder; ^9Be and ^{45}Sc NMR studies of beryllium and scandium complexes with polyethylene glycols inorganic esters; *Application of Magnetic Resonance in Chemistry and Related Areas*; Warszawa, 9-11 czerwca 1999 (poster)
44. B. Nowak-Wydra, B. Gierczyk, B. Koziół, W. Boczoń; ^{15}N NMR studies of some tetracyclic quinolizidine alkaloids and their salts; *Application of Magnetic Resonance in Chemistry and Related Areas*; Warszawa, 9-11 czerwca 1999 (poster)
45. B. Gierczyk, B. Łęska, G. Schroeder; Kinetics studies of reactions of metal cation with phosphate podands in ethanol; *24th International Symposium on Macrocyclic Chemistry*; Barcelona, Hiszpania, 18-23 lipca 1999 (poster)
46. B. Gierczyk, B. Łęska, G. Schroeder; Spectroscopic and equilibrium studies of reactions of cooper(II) cation with phosphate podands; *24th International Symposium on Macrocyclic Chemistry*; Barcelona, Hiszpania, 18-23 lipca 1999 (poster)
47. G. Wojciechowski, B. Gierczyk, B. Różalski, G. Schroeder, B. Brzeziński; FTIR and multinuclear NMR studies of tri(oxaalkyl)-borates and -phosphates and their complexes with proton and some metal cations; *24th International Symposium on Macrocyclic Chemistry*; Barcelona, Hiszpania, 18-23 lipca 1999 (poster)
48. B. Gierczyk, G. Wojciechowski, B. Różalski, B. Brzezinski, B. Łęska, G. Schroeder; Badania spektroskopowe N,N,N"-tritosyloetylenodiaminy i jej soli; *XLII Zjazd PTCh i SITPChem*; Rzeszów, 6-10 września 1999 (poster)
49. B. Gierczyk, G. Schroeder; Kompleksy obojętnych molekuł z podandami; *XI Ogólnopolska Szkoła Chemii „Jesień '99”*; Szklarska Poręba, 8-13 listopada 1999 (poster)
50. B. Gierczyk, B. Nowak-Wydra, G. Schroeder; Badania procesów kompleksowania jonów i obojętnych cząsteczek przez ligandy z grupy podandów; *XXXII Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań*; Kraków, 1-2 grudnia 1999 (poster)
51. B. Gierczyk; Ciemna strona światła; *II Ogólnopolskie Sympozjum „Chemia a Ochrona Środowiska”*; Kraków, 2-4 marca 2000 (referat)
52. B. Gierczyk, G. Schroeder; Reakcje fluoroarenów z cyklicznymi amidynami i guanidynami; *XII Ogólnopolska Szkoła Chemii „Wiosna 2000”*; Puławy, 1-6 maja 2000 (poster)
53. M. Zalas, P. Dudziec, L. Bolewski, A. Kościółowicz, K. Eitner, M. Schulz, J. Grajewski, B. Gierczyk; Promocja edukacyjna Poznań 2000 i "Drzwi Otwarte" na Wydziale Chemii - działalność Naukowego Koła Chemików UAM Poznań; *XII Ogólnopolska Szkoła Chemii „Wiosna 2000”*; Puławy, 1-6 maja 2000 (poster)
54. B. Gierczyk; Feromony i allomony; *XII Ogólnopolska Szkoła Chemii „Wiosna 2000”*; Puławy, 1-6 maja 2000 (referat)
55. G. Schroeder, V. Rybachenko, B. Łęska, B. Gierczyk; Kinetyka reakcji przeniesienia grupy acylowej od polifunkcyjnego receptora, pochodnej eteru koronowego aza-15-korona-5; *Mikrosymposium - Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach*; Poznań, 12 maja 2000 (poster)

56. B. Łęska, G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Brzezinski; Badania procesów kompleksowania diamin o charakterze gąbek protonowych z CuCl_2 w etanolu; *Szkola Fizykochemii Organicznej*; Przesieka, 12-17 czerwca 2000 (poster)
57. G. Schroeder, B. Gierczyk; Reactions of fluorobenzenes with strong guanidine and amidine bases; *16th International Symposium on Fluorine Chemistry*; Durham, Wielka Brytania, 16-21 lipca 2000 (poster)
58. G. Wojciechowski, B. Gierczyk, B. Łęska, G. Schroeder, B. Brzezinski; FT-IR and multinuclear NMR studies of tris(oxaalkyl)borates and phosphates and their complexes with proton and some metal cations; *25th European Congress on Molecular Spectroscopy EUCMOS 2000*; Coimbra, Portugalia, 27 sierpnia - 1 września 2000 (poster)
59. B. Gierczyk, B. Łęska, G. Schroeder; Phenyltrioxoalkylsilanes as macrocyclic ligands and solvents for organic reactions; *2nd International Conference on Supramolecular Science & Technology*; Leuven, Belgia, 10-14 września 2000 (poster)
60. M. Frańska, B. Gierczyk, A. Szymański, R. Frański; Liquid secondary ion mass spectrometric investigation of ethoxylate complex of some metal cation; *19th Informal Meeting on Mass Spectrometry*; Noszvaj, Węgry, 29 kwietnia - 3 maja 2001 (poster)
61. B. Łęska, G. Schroeder, V.I. Rybachenko, B. Gierczyk; Polyfunctional receptor - the derivative of crown ether aza-15-crown-5; *Symposium of Polish Supramolecular Chemistry Network*; 27-29 września 2000, Olsztyn (komunikat)
62. R. Frański, B. Gierczyk, W. Urbaniak; The „ortho effect” in the mass spectrometric behaviour of 4-(arylimino)pentan-2-ones and 4-(alkylarylamino)-pent-3-en-2-ones substituted with a nitro group in the aromatic ring; *19th Informal Meeting on Mass Spectrometry*; Noszvaj, Węgry, 29 kwietnia - 3 maja 2001 (poster)
63. K. Eitner, B. Gierczyk, G. Schroeder; Podand solvents as ligands for lithium and sodium ions; *53. Zjazd Chemików Społeczności*; Bańska Bystrzyca, Słowacja, 3-6 września 2001 (poster)
64. B. Gierczyk, B. Nowak-Wydra, G. Schroeder; Multinuclear NMR studies of lasalocid acid poly(oxaethylene) esters and their complexes with some alkali metal cations; *XXXIV Ogólnopolskie Seminarium Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań*; Kraków, 3-4 grudnia 2001 (poster)
65. W. Urbaniak, B. Gierczyk, R. Frański; Wykorzystanie spektrometrii mas w badaniach struktur tautomerycznych występujących w fazie gazowej; *XLIII Zjazd PTCh i SITPChem*; Łódź, 12-18 września 2000 (poster)
66. M. Frańska, B. Gierczyk, A. Szymański, R. Frański; Liquid secondary ion mass spectrometric investigation of ethoxylate complex of some metal cations; *19th Informal Meeting on Mass Spectrometry*; Noszvaj, Węgry, 29 kwietnia – 3 maja 2001 (poster)
67. B. Nowak-Wydra, B. Gierczyk, G. Schroeder; Wpływ podstawników na przesunięcia chemiczne atomów węgla i azotu w oksadiazolach; *VII Środowiskowa Konferencja Naukowa Chemików*; Poznań, 10-12 czerwca 2002 (poster)

68. M. Frańska, A. Szymański, R. Frański, B. Gierczyk; Badanie osadów par jonowych metodą elektrosprej (elektrospray mass spectrometry); *VII Środowiskowa Konferencja Naukowa Chemików*; Poznań, 10-12 czerwca 2002 (poster)
69. P. Przybylski, B. Brzezinski, B. Łęska, B. Gierczyk, G. Schroeder; Badania kinetyczne reakcji kompleksacji jonów Fe^{3+} przez estry polioksaalkilowe fosforanów w etanolu; *Mikrosymposium - Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach*; Poznań, 5 czerwca 2002 (poster)
70. G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Łęska, R. Borisenko; Multinuclear NMR studies of tris(oxaalkyl) podands and their complexes with proton and some metal cations; *6th International Workshop on Magnetic Resonance*; Rostow nad Donem, Ukraina, 8-11 października 2002 (poster)
71. G. Schroeder, B. Gierczyk; Kompleksy jonów metali alkalicznych z podandami estrami kwasów nieorganicznych; *XLV Zjazd PTCh i STiTPCh*; Kraków, 9-13 września 2002 (poster)
72. B. Nowak-Wydra, B. Gierczyk, G. Schroeder; Badania ^{15}N i ^{13}C NMR pochodnych 2-fenyl-1-oksa-3,4-diazolu; *XXXV Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań*; Kraków, 2-3 grudnia 2002 (poster)

4.10. Prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

73. V. Rybachenko, G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk, A. Red'ko; Spectroscopic and kinetic characterization of aza-15-crown-5 ether O-N styryl pyridine as polyfunctional receptor; *15th International School-Seminar - Spectroscopy Of Molecules And Crystals*; Sewastopol, Ukraina, 25 maja - 1 czerwca 2003 (poster)
74. B. Gierczyk, G. Schroeder; Reakcje hydrolizy podandów krzemooorganicznych w obecności jonów metali; *Szkoła Fizykochemii Organicznej „Nowoczesne Materiały Molekularne”*; Polanica Zdrój, 7-11 czerwca 2004 (poster)
75. P. Przybylski, B. Brzezinski, B. Gierczyk, G. Schroeder, R. Pankiewicz, F. Bartl; ESI MS, NMR and PM5 semiempirical studies of Oligomycin A and its complexes with monovalent cations; *Szkoła Fizykochemii Organicznej „Nowoczesne Materiały Molekularne”*; Polanica Zdrój, 7-11 czerwca 2004 (poster)
76. B. Gierczyk, G. Schroeder; Kinetyka i mechanizm reakcji alkoksylanów – pochodnych glikoli polioksaetylenowych z wodą; *Mikrosymposium - Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach*; Poznań, 14 maja 2004 (komunikat)
77. B. Łęska, P. Przybylski, B. Gierczyk, B. Brzezinski, G. Schroeder; New bifunctional sulfurous-silicon podands; *21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur*; Madryt, Hiszpania, 4-9 lipca 2004 (poster)
78. B. Łęska, B. Gierczyk, G. Schroeder, V.I. Rybachenko, N. Borisenko; The NMR and kinetic studies of complexation reaction of P-podands with Cu(I) in ethanol solvent; *8th International Workshop on Magnetic Resonance (Spectroscopy, Tomography and Ecology)*; Rostow nad Donem, Rosja, 8-11 października 2004 (poster)

79. B. Łęska, B. Gierczyk, G. Schroeder, V.I. Rybachenko, N. Borisenko; NMR studies of new bifunctional sulfuric-silicon podands; *8th International Workshop on Magnetic Resonance (Spectroscopy, Tomography and Ecology)*; Rostow nad Donem, Rosja, 8-11 października 2004 (poster)
80. M. Zalas, M. Łaniecki, B. Gierczyk; Photocatalytic hydrogen generation over modified titania in flat photoreactors; *Proceedings of Hypothesis VI – Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium*, Hawana, Kuba, 8-12 maja 2005 (poster)
81. B. Łęska, P. Przybylski, B. Gierczyk, B. Brzezinski, G. Schroeder; Sulphurous-silicon podands – new class bifunctional compounds; *Lvivske Chemiczne Czitanija*, 25-27 maja 2005, Lwów, Ukraina (poster)
82. B. Łęska, B. Gierczyk, R. Pankiewicz, G. Schroeder; The new class of ionophoric octopus-like Si-polypodands; *International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (ICSC-NanoSMat)*, 7-9 września 2005, Aveiro, Portugalia (poster)
83. B. Łęska, G. Schroeder, R. Pankiewicz, B. Gierczyk; Sulphur containing silicon podands as reagents for monolayers formation; *8th International Conference on Molecular Spectroscopy – From Molecules to Molecular Biological Systems and Molecular Materials: Role of Noncovalent Interactions and Molecular Recognition*; 13-18 września 2005, Łądek Zdrój (poster)
84. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk And G. Schroeder; Spectroscopic studies of ionophoric octopus-like Si-polypodands; *28th European Congress on Molecular Spectroscopy EUCMOS 2006*; Istanbuł, Turcja, 3-8 września 2006 (poster)
85. B. Gierczyk, R. Pankiewicz, B. Łęska, G. Schroeder; Grupa nowych podandów krzemooorganicznych z rdzeniem aromatycznym; *XLVIII Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem*; Poznań, 18-23 września 2005 (poster)
86. R. Frański, B. Gierczyk, G. Schroeder, S. Pieper, A. Springer, M. Linscheid; Electrospray ionization mass spectrometric study of mercury complexes of *N*-heterocyclic carbenes derived from 1,2,4-triazolium salt precursors; *24th Informal Meeting on Mass Spectrometry*; 14-18 maja, Ustroń 2007 (poster)
87. B. Gierczyk; Hinc lucem et pocula sacra; *XXVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii „Jesień’07 - Ezoteryczna chemia”*; Ciążeń, 15-19 listopada 2007 (referat na zaproszenie)
88. J. Kurczewska, B. Gierczyk, G. Schroeder; „Synthesis and complexing study of N-substituted derivatives of cyclic polyamine and polyazacrown ethers”; *From molecular recognition to molecular devices*; Gdańsk, 20-22 września 2007 (komunikat)
89. M. Walkowiak, D. Waszak, M. Osińska, B. Gierczyk, G. Schroeder; Podand-type silanes as components of Li-ion battery electrolytes-overview of possible strategies; *3rd Annual International Conference „Lithium Mobile Power 2007”*, San Diego, USA, 29-30 października 2007 (poster)
90. M. Walkowiak, D. Waszak, M. Osińska, B. Gierczyk, G. Schroeder; Ion transport properties and stability of new siloxane/polyether-type polymer electrolytes; *16th International conference on Solid State Ionics*; Szanghaj, Chiny, 1-6 lipca 2007 (poster)

91. M. Walkowiak, G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Osińska; Związki podaniowe jako elektrolity w akumulatorach litowo-jonowych; *I Krajowa Konferencja Nanotechnologii*; Wrocław, 25-28 kwietnia 2007 (poster)
92. B. Gierczyk, B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder, M. Cegłowski, D. Lewandowski; Zastosowanie nowych, nieorganicznych estrów surfaktantu niejonowego – Triton X-100 w katalizie przeniesienia międzyfazowego; *I Krajowa Konferencja Nanotechnologii*; Wrocław, 25-28 kwietnia 2007 (poster)
93. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder; Podandy krzemowo-siarkowe jako nowe reagenty w nanotechnologii; *I Krajowa Konferencja Nanotechnologii*; Wrocław, 25-28 kwietnia 2007 (poster)
94. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder; Podandy krzemowo-siarkowe jako nowe reagenty w nanotechnologii; *Postępy w laboratoryjnej i przemysłowej syntezie organicznej*; Ustroń, 31 maja – 2 czerwca 2007 (poster)
95. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder; Application of a new class of podands in solid-liquid phase transfer catalysis; *2nd International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry*; Salice Terme, Włochy, 24-28 czerwca 2007 (poster)
96. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder, P. Przybylski, B. Brzezinski; Bifunctional sulfur-silicon polypodands as self-assembled monolayers in nanotechnology; *International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials NANOSMAT*, Alvor, Portugalia, 9-12 lipca 2007 (poster)
97. G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Łęska, R. Pankiewicz, M. Cegłowski, D. Lewandowski; Synteza i właściwości podandów polioksaetylenowych; *L Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem*; Toruń, 9-12 września 2007 (poster)
98. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder; Application of new inorganic esters of TRITON X-100 in Phase Transfer Catalysis; *Symposium „From Molecular Recognition to Molecular Devices”*, Gdańsk, 20-22 września 2007 (komunikat)
99. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder; Badania strukturalne podandów krzemowo-siarkowych; *LI Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem*; Opole, 9-12 września 2008 (poster)
100. B. Gierczyk, B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder; Kompleksy estrów nieorganicznych surfaktantu niejonowego Triton X-100; *LI Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem*; Opole, 9-12 września 2008 (poster)
101. B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder; Application of new inorganic esters of Triton X-100 in phase transfer catalysis; *42nd IUPAC Congress, Chemistry Solutions*; Glasgow, Scotland, 2-7 sierpnia 2009 (poster)
102. B. Gierczyk, M. Zalas; Hinc lucem et pocula sacra; *XIV Szkoła Problemów Dydaktyki Chemii „Chemia bliżej życia”*; Boszkowo, 4-7 czerwca 2009 (wykład plenarny na zaproszenie)
103. B. Gierczyk, M. Zalas, W. Hoffmann; New polypyridyl ruthenium sensitizers for dye-sensitized solar cells; *VIII International Krutyń Summer School, “Frontiers in Organic, Dye-sensitised and Hybrid Solar Cells”*, Krutyń, 14-20 czerwca 2011 (poster)

104. B. Gierczyk, M. Zalas; Nowe, polipirydynowe kompleksy rutenu jako sensybilizatory do barwnikowych ogniw słonecznych; *Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii. Materiały i Biomateriały*, Poznań, 28-29 listopada 2011 (poster)
105. B. Gierczyk; Spektroskopia ^{17}O NMR w fizykochemii organicznej; *Syntetyczne Receptory Molekularne – synteza, właściwości, metody badawcze*, Gułtowy, 4-6 listopada 2011 (wykład plenarny na zaproszenie)
106. W. Ostrowski, R. Frański, B. Gierczyk; Electrospray ionization mass spectrometric study of 2-phenyl-1,3,4-selenadiazole-palladium complexes; *Joint Conference of Polish Mass Spectrometry Society and German Mass Spectrometric Society*, Poznań, 4-7 marca 2012 (poster)
107. B. Gierczyk; Zastosowanie spektroskopii ^{17}O NMR w badaniach struktury i oddziaływań kwasów boronowych i ich pochodnych; *III Ogólnopolskie Seminarium „Postępy w chemii boroorganicznej”*, Radziejowice, 1-3 czerwca 2012 (wykład plenarny na zaproszenie)

4.11. *Udział w grantach i projektach badawczych*

1. grant KBN 3T09A 03413: „Estry nieorganiczne glikoli polietylenowych i C-lariatowych eterów koronowych” - wykonawca (1997-1999); Wydział Chemii UAM
2. grant KBN 7T09A 04721 (promotorski): „Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach estrów glikoli polioksaetylenowych i ich kompleksów w fazie ciekłej” – główny wykonawca (2001-2002); Wydział Chemii UAM
3. grant KBN 7T09A 09620: „Rozpuszczalniki podandowe” – wykonawca (2001-2003); Wydział Chemii UAM
4. grant zamawiany PBZ KBN 060 T09 2001: „Nowe agrochemikalia bezpieczne dla środowiska” – wykonawca (2002-2005); Wydział Chemii UAM
5. grant rozwojowy MNSW R05 016 01: „Syntetyczne receptory molekularne dla potrzeb diagnostyki i nanotechnologii” – wykonawca (2006-2009); Wydział Chemii UAM
6. grant własny MNSW N205 014134: „Synteza i właściwości nowych elektrolitów polimerowych dla wysokoenergetycznych i bezpiecznych akumulatorów litowych nowej generacji” – wykonawca (2008-2010); Instytut Metali Nieżelaznych - Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw
7. grant własny MNSW N205 020 32: „Podandowe związki makromolekularne jako nanofunkcyjne składniki elektrolitów dla akumulatorów litowo-jonowych nowej generacji” – wykonawca (2007-2010); Instytut Metali Nieżelaznych - Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw
8. grant własny MNSW N204 135639: „Synteza nowych receptorów molekularnych - kwasów boronowych i benzoksaboroli oraz badanie ich oddziaływań z cukrami i aminokwasami” – wykonawca (2010-2013); Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
9. grant własny MNSW N204 279 03: „Niehydrolizujące, stabilne termicznie i chemicznie podandy krzemoorganiczne” – kierownik (2011-2014); Wydział Chemii UAM

4.12. Nagrody i wyróżnienia za działalność naukową, dydaktyczną i organizacyjną

1. 1996/1997 – stypendium Ministra Edukacji Narodowej
2. 1997/1998 – stypendium Ministra Edukacji Narodowej
3. 1998 – dyplom „Maksima cum laude”, medal UAM
4. 1998/1999 – stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej
5. 1999/2000 – stypendium Funduszu im. Rodziny Kulczyków
6. 2000 – wyróżnienie w konkursie PTCh na najlepszą pracę magisterską
7. 2001 – stypendium naukowe Prezydenta Miasta Poznania
8. 2002 – nagroda II stopnia Rektora UAM za osiągnięcia naukowe
9. 2003 – nagroda Dziekana Wydziału Chemii UAM za najlepszą pracę doktorską
10. 2003 – nagroda Prezesa Rady Ministrów
11. 2004 – nagroda II stopnia Rektora UAM za osiągnięcia naukowe
12. 2009 – nagroda zespołowa Rektora UAM za osiągnięcia naukowe
13. 2011 – nagroda zespołowa II stopnia Rektora UAM za osiągnięcia organizacyjne
14. 2011 – stypendium podoktorskie w ramach projektu „UAM: Unikalny Absolwent = Możliwości. Wzrost Potencjału Dydaktycznego UAM Poprzez Proinnowacyjne Kształcenie w Języku Angielskim, Interdyscyplinarność, e-Learning, Inwestycje w Kadry”
15. 2011 – stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych, młodych naukowców

4.13. Współpraca naukowa w kraju i za granicą

- prof. dr hab. Andrzej Sporzyński (Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej)
- prof. dr hab. Tadeusz Ossowski (Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański)
- prof. dr hab. Eugeniusz Grech (Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej. Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego)
- dr Mariusz Walkowiak (Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw)
- dr Anna Kujawa (Instytut Środowiska Rolniczego i Leśnego PAN, Terenowa Stacja Badawcza w Turwii)
- dr Dariusz Karasiński (Instytut Botaniki PAN, Kraków)
- prof. dr hab. Volodymyr Rybachenko (The Litvinenko L.M. Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of NAS of Ukraine, Donieck)

4.14. Recenzje prac w czasopiśmie o obiegu międzynarodowym

Recenzje publikacji w czasopiśmie *Magnetic Resonance in Chemistry* (IF = 1.53), *Letters in Drug Design & Discovery* (IF = 0.85), *Industrial & Engineering Chemical Research* (IF = 2.21) i *Acta Mycologica*.

5. Działalność dydaktyczna

5.1. Prowadzone zajęcia

- Podstawy chemii analitycznej – ćwiczenia laboratoryjne; I i II rok Chemii Środowiska, Chemii Materiałowej, Chemii i Przyrody, Chemii Biologicznej, Chemii Kosmetycznej, Analityki Chemicznej
- Podstawy chemii analitycznej – ćwiczenia rachunkowe; I rok Chemii Środowiska
- Fizykochemiczne podstawy życia – ćwiczenia laboratoryjne; I rok Ekologii i Zarządzania Zasobami Przyrody
- Fizykochemiczne podstawy funkcjonowania środowiska naturalnego – ćwiczenia laboratoryjne; I rok Ochrony Środowiska
- Fizykochemia receptorów – ćwiczenia laboratoryjne; II rok Chemii Biologicznej
- Zaawansowane metody syntezy chemikaliów – ćwiczenia laboratoryjne; III rok Syntezy i Analizy

5.2. Opracowanie nowych zajęć

- Fizykochemiczne podstawy życia (opracowanie ćwiczeń - 2001; modyfikacja programu zajęć – 2010 & 2011)
- Podstawy chemii analitycznej (modyfikacja programu zajęć - 2002 i 2007)
- Fizykochemia receptorów (opracowanie ćwiczeń - 2008)
- Zaawansowane metody syntezy chemikaliów (opracowanie ćwiczeń - 2009)

5.3. Skrypty i inne materiały dydaktyczne

1. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej i analitycznej*, UAM Poznań, 2000 (skrypt dla studentów I roku Chemii Środowiska)
2. G. Schroeder, B. Gierczyk; *Fizykochemiczne podstawy życia*, UAM Poznań, 2001 (skrypt dla studentów I roku Ekologii i Zarządzania Zasobami Przyrody)
3. G. Schroeder, B. Łęska, B. Gierczyk; *Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii ogólnej i analitycznej*; Betagraf P.H.U., Poznań, 2002 (skrypt dla studentów I i II roku Chemii Środowiska, Chemii Materiałowej, Chemii i Przyrody, Chemii Kosmetycznej)
4. B. Gierczyk, J. Kurczewska, G. Schroeder; *Pracownia z chemii supramolekularnej. Fizykochemia receptorów molekularnych*; Druk-Tor, Toruń, 2008 (skrypt dla studentów III roku Chemii Biologicznej i Chemii Kosmetycznej)
5. G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Łęska; *Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii ogólnej i analitycznej*; wersja elektroniczna dostępna na stronie www.wbc.poznan.pl, 2007 (skrypt dla studentów I i II roku Chemii Środowiska, Chemii Materiałowej, Chemii i Przyrody, Chemii Kosmetycznej)

6. B. Gierczyk, G. Schroeder, M. Zalas; *Fizykochemiczne podstawy życia*, wersja elektroniczna dostępna na stronie www.wbc.poznan.pl, 2011 (skrypt dla studentów I roku Ekologii i Zarządzania Zasobami Przyrody)

5.4. *Pozostała działalność dydaktyczna i popularyzatorska*

- organizowanie Konkursu Chemicznego dla Uczniów Szkół Ponadgimnazjalnych (od 1998; prace administracyjne, przygotowywanie pytań konkursowych oraz recenzja prac konkursowych)
- wykłady popularnonaukowe w ramach Poznańskiej Nocy Naukowców (2010, 2011, 2013), Poznańskiego Festiwalu Nauki i Sztuki (2009, 2013, 2014), Wykładów Otwartych Wydziału Chemii UAM (2008, 2011), Wykładów Otwartych Wydziału Fizyki UAM (2013), Kolorowego Uniwersytetu UAM (2013) oraz cyklu e-Szkoła Wielkopolska (2013)
- przygotowanie programu zajęć wspomagających z chemii oraz prowadzenie zajęć wspomagających dla studentów I i II roku na kierunku Chemia, w ramach projektu „Poczuj Chemię do Chemii” realizowanego na Wydziale Chemii UAM (2009-2011)
- przygotowanie zajęć promocyjnych (ćwiczenia z chemii analitycznej oraz z chemii fizycznej) oraz prowadzenie zajęć promocyjnych dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych w ramach projektu „Poczuj Chemię do Chemii” realizowanego na Wydziale Chemii UAM (2009-2011)
- zajęcia ze spektroskopii molekularnej (IR, NMR, spektroskopia mikrofalowa) dla uczestników Olimpiady Chemicznej w Okręgu Poznańskim – wykład i ćwiczenia proseminaryjne, 8-10 godzin (2008-2011)
- indywidualna opieka nad uzdolnioną młodzieżą licealną (m. in. pomoc w przygotowaniu Witolda Hoffmanna, ucznia VIII LO w Poznaniu do Olimpiady Chemicznej – Pan Hoffmann zajął IV miejsce na 56 Olimpiadzie Chemicznej i zdobył srebrny medal na 42 Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej)
- konsultacja merytoryczna artykułów napisanych przez członków Naukowego Koła Chemików, publikowanych w czasopiśmie „D₂O” oraz opracowania „*Efektowne doświadczenia chemiczne*”
- współorganizowanie Wystawy Grzybów Białowieskiego Parku Narodowego (Białowieża, od 2007)
- wykład „Czym zajmuje się chemia” dla uczniów szkół podstawowych (Poznań - UAM, 2011)

6. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach przedstawionych do habilitacji

Przedstawiony cykl prac pt. „Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach ligandów i kompleksów supramolekularnych” obejmuje 10 publikacji (w tym jedną pracę przeglądową przygotowaną na zaproszenie prof. Webba, redaktora *Annual Reports in NMR Spectroscopy*) oznaczonych symbolami H1-H10 oraz 3 rozdziały w zagranicznych książkach dotyczących chemii supramolekularnej.

6.1. Lista publikacji

- H1** B. Nowak-Wydra, B. Gierczyk, G. Schroeder; Characterization of 2-aryl-oxa-3,4-diazoles by ^{15}N and ^{13}C NMR; *Magn. Reson. Chem.*, 41, 689 (2003)
IF (2003) = 1,27; udział własny: 45%
Mój udział polegał na syntezie badanych związków oraz współdziałanie w wykonaniu pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji.
- H2** B. Gierczyk, B. Nowak-Wydra, J. Grajewski, M. Zalas; ^{15}N NMR study of substituted 2-(phenylamino)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazoles; *Magn. Reson. Chem.*, 45, 123 (2007)
IF (2007) = 1,43; udział własny: 70%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie badanych związków, wykonaniu części pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji.
- H3** B. Gierczyk, B. Nowak-Wydra, G. Schroeder, R. Pankiewicz; The diffusion NMR studies of crown ethers-cyclodextrin complexation process; *Magn. Reson. Chem.*, 48, 471 (2010)
IF (2010) = 1,25; udział własny: 70%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu części pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji
- H4** B. Gierczyk, G. Schroeder, M. Cegłowski; New polymeric metal ion scavengers with polyamine podand moieties; *React. Funct. Polym.*, 71, 463 (2011)
IF (2011) = 2,48; udział własny: 80%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie badanych związków, wykonaniu większości badań (wszystkich NMR-owskich), analizie wyników i przygotowaniu publikacji.
- H5** B. Gierczyk, M. Zalas, M. Kaźmierczak, J. Grajewski, R. Pankiewicz, B. Wyrzykiewicz; ^{17}O NMR studies of substituted 1,3,4-oxadiazoles; *Magn. Reson. Chem.*, 49, 648 (2011)
IF (2011) = 1,44; udział własny: 70%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie badanych związków, wykonaniu większości pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji.
- H6** B. Gierczyk, W. Ostrowski, M. Kaźmierczak; Multinuclear magnetic resonance studies of 2-aryl-1,3,4-selenadiazoles; *Magn. Reson. Chem.*, 50, 271 (2012)
IF (2012) = 1,53; udział własny: 75%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji.

- H7** B. Gierczyk, M. Cegłowski, M. Kaźmierczak, M. Zalas; Multinuclear magnetic resonance studies of 2-aryl-1,3,4-thiadiazoles; *Magn. Reson. Chem.*, 50, 637 (2012)
IF (2012) = 1,53; udział własny: 70%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji.
- H8** B. Gierczyk, M. Kaźmierczak, G. Schroeder, A. Sporzyński; ¹⁷O NMR studies of boronic acids and their derivatives; *New J. Chem.*, 3, 1056 (2013)
IF (5-letni) = 2,92; udział własny: 70%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie części z badanych związków, wykonaniu pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji.
- H9** B. Gierczyk, G. Schroeder, M. Cegłowski; Polyoxaethylene polypodands – powerful reduction catalysts in solid–liquid and liquid–liquid phase transfer systems; *J. Phys. Org. Chem.*, 26, 306 (2013)
IF (5-letni) = 1,60; udział własny 70%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie większości z badanych związków, wykonaniu pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji.
- H10** B. Gierczyk, R. Pankiewicz; Supramolecular complexes of podand ligands with xenon; *Central Eur. J. Chem.*, 12, 624 (2014)
IF (5-letni) = 1,21; udział własny: 90%
Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie badanych związków, wykonaniu pomiarów, analizie wyników i przygotowaniu publikacji.
- H11** B. Gierczyk; NMR Studies of Crown Ether – Cyclodextrin Complexes; *Ann. Rep. NMR Spectroscopy*, 80, 1 (2013)
IF (5-letni) = 1,82; udział własny: 100%
- H12** B. Gierczyk; *Application of noble gas NMR in supramolecular and material chemistry. Complexes with supramolecular ligands*, [W:] V. I. Rybachenko (red.), Functionalized molecules – synthesis, properties and applications; pp. 119-158; Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2010
udział własny: 100%
- H13** B. Gierczyk; *Application of noble gas NMR in fullerene chemistry*, [W:] V. I. Rybachenko (red.), Molecular receptors; pp. 105-139; East Publisher House, Donetsk, 2011
udział własny: 100%
- H14** B. Gierczyk; *Application of transition metal NMR in supramolecular chemistry*, [W:] V. I. Rybachenko (red.), From molecules to functional architecture. Supramolecular interactions; pp. 269-362; East Publisher House, Donetsk, 2012
udział własny: 100%

6.2. *Wstęp*

Odkrycie przez Blocha i Purcella (1945) zjawiska rezonansowego pochłaniania energii przez jądro atomu umieszczone w zewnętrznym polu magnetycznym, znacząco wpłynęło na rozwój kilku dziedzin nauki oraz znalazło olbrzymie zastosowanie praktyczne. Początkowo pozostawało ono wyłącznie w obszarze zainteresowań fizyków, jednakże odkrycie przesunięcia chemicznego (Arnold, Yu; 1951), jądrowego sprzężenia spinowo-spinowego (Proctor; 1951), jądrowego efektu Overhausera (1953) oraz rozwój technik instrumentalnych, a w szczególności wprowadzenie metod impulsowych wykorzystujących transformację Fouriera (Ernst 1966) oraz wieloimpulsowych technik dwuwymiarowych (Jeener 1971) spowodowało, iż techniką magnetycznego rezonansu jądrowego zainteresowali się chemicy. Obecnie spektroskopia NMR stała się niezbędnym i uniwersalnym narzędziem analitycznym, stosowanym w chemii. Obok zastosowania w badaniach strukturalnych (ustalenie struktury związków syntetycznych i naturalnych), NMR stosowany jest szeroko w chemii fizycznej (badanie oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych, badanie dynamiki molekularnej i przemian fazowych etc.) i analitycznej (wyznaczanie stężeń analitów, profili zanieczyszczeń etc.). Opracowanie idei obrazowania z wykorzystaniem techniki rezonansu magnetycznego (Lauterbur, Mansfield 1972) było z kolei bodźcem dla rozwoju medycyny i biologii, w szczególności neurofizjologii. NMR znalazł także zastosowanie w geologii (badanie struktur porowatych w mineralogii i petrografii, magnetometria protonowa), a ostatnimi czasy – w elektronice kwantowej, jako jeden z możliwych sposobów realizacji komputera kwantowego.

Chemia supramolekularna, jako interdyscyplinarna dziedzina wiedzy, leżąca na pograniczu chemii, biologii i fizyki oraz zajmująca się różnymi zagadnieniami z zakresu chemii organicznej, nieorganicznej, fizycznej, analitycznej i biochemii bardzo często korzysta z możliwości oferowanych przez spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego. Obok najbardziej oczywistych zastosowań, takich jak ustalenie struktury ligandów i kompleksów supramolekularnych, spektroskopia NMR stosowana jest do wyznaczania kinetyki procesu kompleksowania, stałych trwałości połączeń gość-gospodarz oraz dynamiki tych układów. Tylko od wyobraźni badacza oraz dostępnego zaplecza aparaturowego zależy, jakie techniki z szerokiego arsenału metod, oferowanych przez NMR, zastosowane zostaną do badań.

6.3. *Cel i zakres badań naukowych*

W ramach prowadzonych badań, włączonych w zakres niniejszej rozprawy habilitacyjnej skupiono się na różnych aspektach chemii supramolekularnej. Badaniami objęto zarówno wolne ligandy jak i kompleksy supramolekularne. W pierwszym przypadku zajęto się dwiema klasami związków, 1,3,4-oksa(tia, seleno)diazolami oraz kwasami boronowymi i ich pochodnymi. Celem prac było określenie wpływu struktury elektronowej i parametrów sterycznych na parametry spektralne, zbadanie równowag protolitycznych, tworzenia wiązań wodorowych oraz oddziaływania z rozpuszczalnikiem. Wykorzystano głównie technikę ^{15}N i ^{17}O NMR, posiłkując się informacjami płynącymi z widm ^{11}B , ^{13}C , ^{77}Se i ^{33}S NMR.

Badania kompleksów dotyczyły oddziaływań ligandów supramolekularnych (podandy, cyklodekstryny) z atomami (Xe), jonami metali (kationy litowców, jony metali ciężkich) oraz obojętnymi cząsteczkami (etry koronowe). Strukturę tworzących się połączeń określono na podstawie multijądrowego rezonansu magnetycznego. W badaniach wykorzystano zarówno informacje płynące z pomiarów przesunięć chemicznych jak również z pomiarów współczynników dyfuzji i efektów Overhausera.

6.4. *Badania NMR 1,3,4-oksa(tia, seleno)diazoli (H1, H2, H5-H7)*

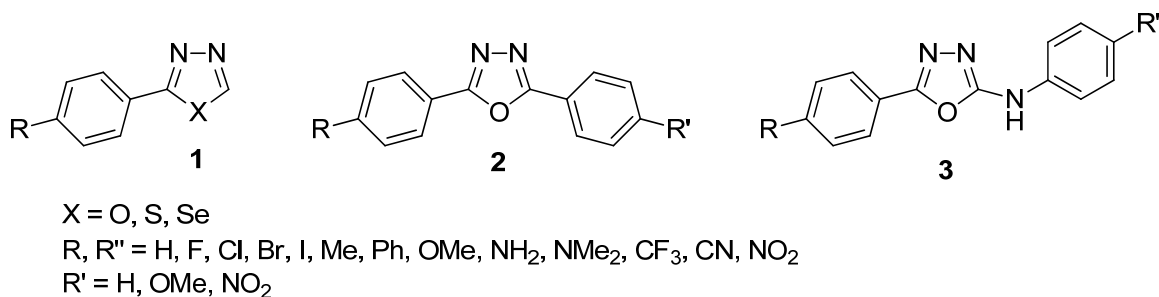
1,3,4-Oksadiazole oraz ich siarkowe i selenowe analogi stanowią ważną grupę związków heterocyklicznych.¹⁻³ Badania wykazały szereg interesujących właściwości biologicznych tych substancji. Posiadają one działanie chemoterapeutyczne – jako środki o aktywności antybakteryjnej, antypierwotniakowej, antywirusowej, grzybobójczej oraz antynowotworowej.⁴⁻¹⁴ Ponadto zaproponowano dla nich szereg zastosowań w naukach materiałowych. Otrzymano szereg polimerów zawierających ugrupowanie 1,3,4-oksa(tia)diazolowe. Związki te, oraz szereg małowcząsteczkowych pochodnych 1,3,4-oksa(tia)diazoli, znalazły zastosowanie jako barwniki, materiały luminescencyjne i fotoczułe oraz fotoelektroaktywne.¹⁵⁻²⁴ Wykazano także ich właściwości antykorozyjne.²⁵ Bardzo bogata chemia koordynacyjna 1,3,4-oksadiazoli (oraz 1,3,4-tiadiazoli) obejmuje zarówno jednocentrowe kompleksy, zawierające wspomniane związki jako ligandy jak również supramolekularne polimery koordynacyjne o topologii zdeterminowanej przez geometrię ligandów oraz charakter użytych jonów metali.²⁶⁻³⁸

1,3,4-Selenadiazole są związkami bardzo słabo zbadanymi. Do 2009 roku znano pojedyncze przykłady cząsteczek zawierających pierścień 1,3,4-selenadiazolowy. Zastosowanie odczynnika Woollinsa (2,4-difenylo-2,4-diseleno-1,3,2,4-diselenadifosfetan) umożliwiło opracowanie wydajnych metod syntezy i otrzymanie szeregu nowych związków z tej grupy, co pozwala przewidywać wzrost zainteresowania tą klasą połączeń.^{39,40}

Pomimo dużego zainteresowania chemików, fizyków i farmakologów 1,3,4-oksadiazolami i ich analogami siarkowymi do 2003 roku nie odnotowano w literaturze systematycznych badań tych związków z wykorzystaniem spektroskopii NMR. Pojedyncze dane publikowane przy okazji prac syntetycznych były fragmentaryczne i nie pozwalały na NMR-owską charakterystykę tej klasy związków. W związku z tym podjęto badania mające między innymi na celu:

- scharakteryzowanie podstawionych 1,3,4-oksadiazoli, 1,3,4-tiadiazoli i 1,3,4-selenadiazoli przy pomocy spektroskopii NMR;
- określenie wpływu podstawników na parametry spektralne tych związków;
- ocenę aromatyczności 1,3,4-oksadiazoli i ich analogów w oparciu o pomiary NMR.

Badane związki przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Struktury badanych arylo 1,3,4-chalkodiazoli.

W widmach 1H NMR 2-arylopodstawionych 1,3,4-chalkodiazoli (**1**) zaobserwowałem liniowe zależności, pomiędzy stałą Hammeta, charakteryzującą podstawnik R, a przesunięciem chemicznym protonu C^5-H pierścienia heterocyklicznego. Analiza w oparciu o równanie Swaina-Luptona wykazała wzrastający udział efektów rezonansowych w szeregu O, S i Se. Jest to dowód na wzrost aromatyczności pierścienia 1,3,4-chalkogenadiazolowego wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka X, postulowany na podstawie obliczeń

teoretycznych. Podobne obserwacje poczynić można na podstawie analizy widm ^{13}C NMR. Obserwuje się wyraźny wzrost wrażliwości przesunięcia chemicznego atomu C-5 na charakter podstawnika R w szeregu oksa-, tia-, selenadiazol. Wzrost aromatyczności przyczynia się do efektywniejszego sprzężenia pomiędzy elektronami π wiązań C=N oraz podstawnikiem arylowym. Analiza widm ^{15}N potwierdza tę obserwację. Analiza widm ^{77}S NMR wskazuje na silne oddziaływanie orbitali d atomu selenu z elektronami π . Skutkuje to dużą wrażliwością położenia sygnału ^{77}Se od charakteru podstawnika R. Obserwację tę potwierdzają obliczenia metodą NBO. Dla wybranych 2-arylo-1,3,4-tiadiazoli zarejestrowano widma ^{33}S NMR. Ze względu na charakter tego jądra (duży moment kwadrupolowy) jest ono rzadko badane za pomocą spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego. W literaturze dostępnych jest zaledwie kilka danych ^{33}S NMR dla związków zawierających atom siarki o hybrydyzacji sp^3 . W badanych związkach sygnał tego izotopu obserwowałem około -55 ppm jako szeroką linię ($\Delta\nu_{1/2} \sim 3500$ Hz).

Szczególną uwagę poświęciłem spektroskopii ^{17}O NMR oksadiazoli. Położenie sygnału atomu tlenu w związkach **1** i **2** wykazuje zaskakująco małą wrażliwość na zmianę podstawnika R (około 1/5 efektów obserwowanych dla atomów azotu tych samych związków). Jest to dowód na niską aromatyczność (lub brak aromatyczności) 1,3,4-oksadiazoli. Jej konsekwencją jest brak sprzężenia pomiędzy wolnymi parami elektronowymi atomów tlenu a elektronami π fragmentu C=N-N=C. Jest to jeden z niewielu eksperymentalnych dowodów, potwierdzających wyniki przewidywań teoretycznych dla tej klasy związków. Wysoka elektroujemność tlenu nie sprzyja oddziaływaniu elektronów $2p$ tego atomu z elektronami π wiązań podwójnych. W efekcie na przesunięcie chemiczne ^{17}O NMR wpływają głównie efekty indukcyjne (dla atomów azotu większe znaczenie mają efekty rezonansowe). Tezę tę potwierdza analiza w oparciu o równanie Swaina-Luptona. Współczynnik kierunkowy dla parametru σ_I , opisującego efekty indukcyjne jest blisko 2-krotnie większy niż współczynnik stojący przed parametrem σ_R . Dla związków, w których mamy do czynienia z zaangażowaniem atomu tlenu w układ sprzężonych elektronów π , na przykład acetofenonów, obserwowane efekty podstawnikowe są 15-20 krotnie większe, niż dla badanych oksadiazoli.

W 2,5-dipodstawionych 1,3,4-oksadiazolach obecność podstawnika elektronodonorowego (R') przy jednym z pierścieni arylowych (Ar^2) obniża sprzężenie pomiędzy elektronami drugiego pierścienia fenyłowego (Ar^1) a elektronami wiązań iminowych. Zwiększa to jednocześnie oddziaływanie elektronów Ar^1 na wolne pary atomu

tlenu. W konsekwencji, dla związków serii **2**, w których $R' = \text{OMe}$ obserwuje się większy wpływ efektów rezonansowych na przesunięcie ^{17}O NMR niż dla pochodnych, w których $R' = \text{H}$ lub NO_2 . Jednocześnie dla pochodnych, w których $R' = \text{NO}_2$ wysoce efektywne sprzężenie w układzie $\text{Ar}^1\text{-C=N-N-C-Ar}^2$ powoduje duże zmiany ładunków cząstkowych na atomach C-2 i C-5 pierścienia heterocyklicznego co, poprzez oddziaływania o charakterze indukcyjnym, zwiększa podatność przesunięcia ^{17}O NMR na zmiany podstawnika R, w porównaniu do związków o $R' = \text{H}$ lub OMe .

Badania 2-arylamino-5-arylo-1,3,4-oksadiazoli wskazują na dalsze zmniejszenie aromatyczności tych związków, w porównaniu do arylo i diarylooksadiazoli. Obliczenia DFT wskazują na znaczne wydłużenie wiązania $\text{C}^2\text{-O}$ w pochodnych 2-arylaminowych w stosunku do wartości uzyskanych dla analogów 2-arylowych. Wartości HOMA dla pochodnych 2-arylaminowych są wynoszą 1/3 do 1/5 uzyskanych dla pochodnych 2-arylowych. Obliczenia wskazują na silne oddziaływanie wolnej pary aminowego atomu azotu z elektronami π wiązań C=N . Skutkuje to skróceniem wiązania $\text{C}^2\text{-NH}$ w porównaniu do wartości charakterystycznych dla $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-NH}$ (1,35 vs. 1,40 Å). Jednocześnie zaburzeniu ulega geometria pierścienia heterocyklicznego. Silnie elektronodonorowy podstawnik aryloaminowy (Ar^2NH) odpowiada za słabe sprzężenie elektronów podstawnika Ar^1 z elektronami wiązań C=N . Skutkuje to bardzo małą wrażliwością przesunięcia chemicznego ^{17}O NMR w serii **3** na zmiany podstawnika R (około 1,1 ppm dla badanej grupy związków). Co zaskakujące, zmiany podstawnika R'' wywołują większy efekt ($\Delta\delta \sim 4$ ppm). Można to wyjaśnić, analizując ładunek cząstkowy na aminowym atomie azotu (NH) oraz długość wiązania $\text{C}^2\text{-NH}$. Zmiany podstawnika R'' silnie wpływają na te dwa parametry, modulując sprzężenie orbitali $2p(\text{NH})$ z elektronami π . Wpływa to jednocześnie na wartość przesunięcia chemicznego ^{17}O NMR. Odmiennie zachowują się sygnały w widmach ^{15}N związków, należących do serii **3**. Na ich położenie zaobserwowano większy wpływ podstawnika R niż R'' ($\Delta\delta = 9,0$ vs. 19,0 ppm dla N3 i 0,5 vs. 4,0 ppm dla N5). Jest to efekt partycypacji atomów azotu w układzie sprzężonych wiązań wielokrotnych, przenoszących efekty elektronowe podstawnika R na te atomy.

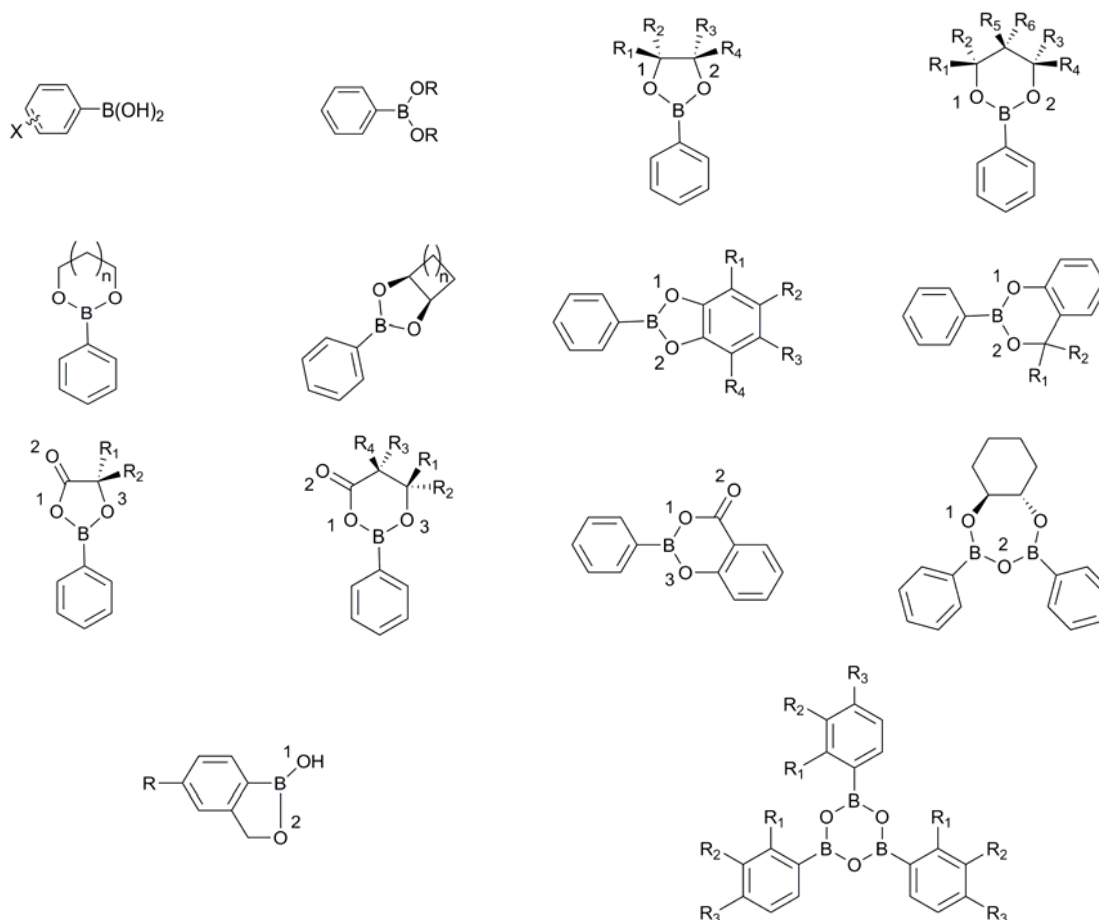
Wszystkie badania wsparte zostały obliczeniami DFT i NBO. Obliczono parametry strukturalne, elektronowe oraz spektroskopowe badanych związków. Przedyskutowałem wpływ różnych czynników (charakteru cząsteczki, użytej metody obliczeniowej, lokalizacji analizowanego atomu) na precyzję oraz dokładność przewidywanych (obliczonych) wartości przesunięć chemicznych.

6.5. *Badania kwasów aryloboronowych i ich pochodnych (H8)*

Chemia kwasów aryloboronowych oraz ich pochodnych, w szczególności cyklicznych estrów z 1,2- oraz 1,3-diolami, z roku na rok nabiera coraz większego znaczenia.⁴¹ Związane jest to z kilkoma aspektami praktycznych zastosowań tej grupy związków. Po pierwsze stanowią one substraty w szeregu reakcji chemicznych o fundamentalnym znaczeniu dla syntezy organicznej. Do najważniejszych należą: tworzenie wiązań C-C (sprzęganie Chana-Lama oraz sprzęganie Suzuki),⁴²⁻⁴⁴ borylowanie (reakcja Miyaura),⁴⁵⁻⁴⁷ asymetryczna redukcja,⁴⁸ hydroborowanie⁴⁹ oraz reakcja Petasisa.^{50,51} Kolejny ważny aspekt chemii związków aryloboronowych związane jest z ich zastosowaniem w chemii analitycznej. Zdolność odwracalnego wiązania dioli stanowi punkt wyjścia w badaniach nad nowoczesnymi metodami wykrywania substancji biologicznie aktywnych, przede wszystkim zaś cukrów i katecholoamin. Zaproponowano już szereg sensorów i receptorów opartych na pochodnych kwasów boronowych, wykorzystujących zjawiska foto-, elektro- lub piezochemiczne do ilościowego i jakościowego oznaczania analitów o charakterze dioli i polioli.⁵²⁻⁶² Zdolność do wiązania przez kwasy boronowe i ich estry twardych zasad Lewisa, wiążąca się ze zmianą geometrii atomu boru (z trygonalnej na tetraedryczną) decyduje z kolei o próbach wykorzystania tych związków jako receptorów jonów fluorkowych oraz jako dodatków do elektrolitów projektowanych z myślą o ogniwach litowo-jonowych.⁶³⁻⁶⁶ W chemii materiałowej i supramolekularnej zastosowano zdolność do tworzenia porowatych polimerów organicznych lub hybrydowych.^{67,68} Szereg kwasów aryloboronowych oraz ich pochodnych wykazuje interesujące właściwości terapeutyczne, z których najważniejszą jest, związana ze zdolnością wychwytu neutronów przez atom boru, aktywność jako środka kontrastowego w teleterapii neutronowej.⁶⁹⁻⁸⁰

Podstawowym narzędziem analitycznym w chemii związków boru jest, obok spektroskopii ¹H NMR, spektroskopia ¹¹B NMR. Niestety, położenie linii rezonansowej tego izotopu jest stosunkowo mało czułe na subtelne efekty steryczne i elektronowe. Z tego powodu nadal nie ustalono dokładnie szeregu struktur połączeń kwasów boronowych z oligosacharydami i innymi polioli. Zaskakująca jest także niewielka ilość doniesień literaturowych, dotyczących zdolności do tworzenia przez te związki wiązań wodorowych w roztworach oraz na temat równowag kwasowo-zasadowych w roztworach niewodnych. Za celowe uznałem podjęcie próby analizy niektórych aspektów fizykochemii kwasów boronowych i ich pochodnych z wykorzystaniem spektroskopii ¹⁷O NMR. Do badań użyłem

ponad 150 związków: kwasów aryloboronowych, estrów kwasów aryloboronowych z mono- i diolami (zarówno aromatycznymi jak i alifatycznymi) i boroksymów (Rys. 2).



Rys. 2. Struktury badanych związków – pochodne kwasów aryloboronowych.

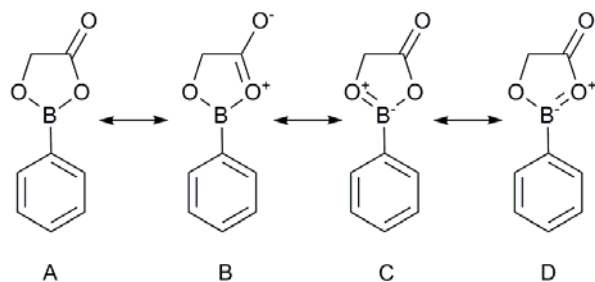
Pierwszym zbadanym zagadnieniem był wpływ struktury kwasu boronowego na przesunięcie chemiczne. Dla związków *para* podstawionych wykazałem doskonałą korelację pomiędzy stałymi Hametta a wartościami $\delta^{17}\text{O}$ NMR ($r^2 > 0,97$). Dokładniejsza analiza, w oparciu o równanie Swaina-Lupona wykazała większy wpływ na tą wartość efektów rezonansowych nad indukcyjnymi. Podstawniki elektronoakceptorowe powodują odsłanianie atomu tlenu grupy $\text{B}(\text{OH})_2$. Efekty obserwowane dla kwasów boronowych są mniejsze niż dla analogicznych alkoholi benzytowych i ich estrów, co wytłumaczyć można „rozdzieleniem” się efektów elektronowych na dwa atomy tlenu grupy borylowej. Dla *orto* podstawionych kwasów aryloboronowych analizę uzyskanych danych eksperymentalnych przeprowadziłem w oparciu o równanie Chartona. Wartości przesunięć chemicznych ^{17}O NMR grupy $\text{B}(\text{OH})_2$ w tej klasie związków zależą wyłącznie od parametru sterycznego ν . Ten zaskakujący efekt,

odmienny od tendencji obserwowanych dla 2-podstawionych estrów kwasu benzoowego lub chlorków benzoilowych, w przypadku których parametr ν wnosi mniejszy wkład w zmiany przesunięć chemicznych, zależne głównie od właściwości elektronowych podstawnika R, wytłumaczyć można swobodą rotacji wokół wiązania C-B. W pochodnych kwasu benzoowego obecność sprzężenia pomiędzy elektronami pierścienia aromatycznego i grupy C=O stabilizuje planarną strukturę benzoilowego fragmentu cząsteczki. W przypadku kwasów boronowych oddziaływania steryczne wpływają silnie na kąt pomiędzy pierścieniem arylowym a grupą B(OH)₂. Ponieważ przesunięcie chemiczne atomu tlenu silnie zależy od kątów torsyjnych w cząsteczce, dla kwasów aryloboronowych obserwuje się dominację efektów sterycznych.

W przypadku estrów kwasów boronowych z alkoholami mono- i dihydroksylowymi o różnej strukturze ustaliłem wpływ tworzenia wiązania BO-C na przesunięcie chemiczne, wpływ wielkości tworzącego się pierścienia na ten parametr oraz wpływ podstawników alkilowych i arylowych w cząsteczce alkoholu na właściwości spektralne uzyskanych połączeń. Wykazałem znaczne zmiany przesunięcia chemicznego ¹⁷O NMR w estrach w porównaniu do wolnych kwasów boronowych. Estryfikacja kwasu fenyloboronowego metanolem powoduje przesunięcie sygnału o -30 ppm. Podstawniki alkilowe w pozycji β względem atomu tlenu wywołują odsłanianie sygnału o 25-38 ppm na każdą przyłączoną grupę metylową (np.: 81,3 ppm dla PhB(OEt)₂ vs. 42.7 ppm dla PhB(OMe)₂). Rozbudowa łańcucha alkoksylowego w pozycjach γ i δ względem atomu tlenu powoduje niewielkie i niespecyficzne (1-2 ppm) zmiany położenia sygnału. Podobne tendencje zaobserwowałem dla pochodnych alkilowych. Estry diarylowe, ze względu na oddziaływanie elektronów π pierścienia aromatycznego z wolną parą elektronową atomu tlenu, cechują się silnym odsłanianiem jądra ¹⁷O w porównaniu do macierzystego kwasu boronowego. W przypadku estrów cyklicznych, otrzymanych w reakcji z diolami, zaobserwowałem silną zależność pomiędzy przesunięciem chemicznym atomu tlenu a długością łańcucha alkilowego, rozdzielającego grupy hydroksylowe. Dla 1,2-dioli obserwuje się efekt wynoszący około +8 ppm w porównaniu do wyjściowego kwasu boronowego. Dla 1,3-dioli zmiany mają przeciwny znak i wynoszą około -5,2 ppm. Dla dioli o dłuższych łańcuchach obserwowany efekt jest znikomy, od +1,3 do +0,8 ppm dla, odpowiednio, 1,4- i 1,10-dioli. Zmiany obserwowane dla 1,2- i 1,3-dioli wynikają z różnic w oddziaływaniach sterycznych (tzw. *dihedral energy term*) oraz w efekcie indukcyjnym atomów znajdujących się w pozycjach β i γ względem atomu tlenu. Pochodne o większych pierścieniach (pochodne 1,4-dioli

i dłuższych) cechują się dużą labilnością konformacyjną i mniejszymi naprężeniami sterycznymi. Podczas prac zbadalem także wpływ podstawników (alkilowych i arylowych) w wyjściowych 1,2- i 1,3-diolach na położenie sygnałów rezonansowych atomów tlenu. Uzyskane wyniki są podobne do tych, obserwowanych dla estrów alkoholi monohydroksylowych. Do ciekawych wniosków można dojść, porównując efekty obserwowane dla estrów, produktów reakcji 1,2-dioli z kwasem fenyloboronowym oraz z etyloboronowym. Zmiany wywołane przyłączeniem podstawników alkilowych do mostka 1,2-etylenodioksykowego w estrach kwasu fenyloboronowego są o około 20% mniejsze, niż dla pochodnych kwasu etyloboronowego.⁸¹ Przyczyny takiego stanu rzeczy należy upatrywać w nakładaniu się niezajętego orbitalu p_z atomu boru z elektronami π pierścienia. Istnienie takiego sprzężenia pokazują zarówno metody kwantowomechaniczne, jak i eksperymentalne (spektroskopia fotoelektronów, dane krystalograficzne). Sprzężenie to jest konkurencyjne do oddziaływań orbitalu p_z boru z wolnymi parami elektronowymi atomów tlenu. W efekcie, w pochodnych kwasu fenyloboronowego obsadzenie orbitali $2p$ atomu tlenu jest większe niż w estrach kwasu etyloboronowego. Powoduje to wzrost objętości orbitali $2p$ i, w konsekwencji, zgodnie z postulatem Karplusa-Pople'a spadek wrażliwości jądra ^{17}O na zmiany gęstości elektronowej wywołane przez podstawniki. W ramach badań estrów kwasów zbadalem także 4 serie estrów, pochodnych 1,2-etanodiolu, 1,3-propanodiolu, pinakolu i 1,2-dihydroksybenzenu z różnymi, *para* podstawionymi kwasami aryloboronowymi. Okazało się, że największą wrażliwość na charakter podstawnika w pierścieniu aromatycznym, wykazują pochodne pinakolu, najmniejszą zaś – katecholu. Obliczenia metodą NBO (*Natural Bond Orbitals*) wykazały najsilniejsze sprzężenie pomiędzy wolnym orbitalem p_z atomu boru a elektronami π pierścienia w estrach pinakolu, najsłabsze zaś w estrach katecholu.

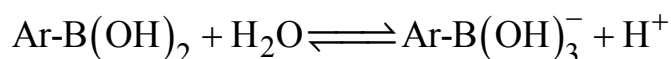
Badania ^{17}O NMR serii cyklicznych pochodnych, produktów kondensacji kwasu fenyloboronowego z 2-hydrokso- i 3-hydroksokwasami karboksylowymi wykazały znaczny udział rezonansowej formy zwitterjonowej z wiązaniem podwójnym zlokalizowanym między atomami CO-OB (Rys. 3).



Rys. 3. Możliwe formy rezonansowe produktów kondensacji kwasów aryloboronowych z 2-hydroksykwasami.

Wskazuje na to nietypowe przesunięcie chemiczne atomu O^1 o formalnej hybrydyzacji sp^2 (200-230 ppm). Ładunek dodatni zlokalizowany na tym atomie zaburza oddziaływanie orbitalu p_z atomu boru z elektronami $2p$ atomu O^1 . Powoduje to jednocześnie silniejsze sprzężenie orbitali p_z atomu boru z wolnymi parami elektronowymi atomu O^3 . W widmie przejawia się to odsłanianiem jądra O^3 o około 10 ppm w stosunku do cyklicznych eterów 1,2-dioli. Porównanie wartości przesunięcia chemicznego atomu O^1 z laktonami, acetalami i estrami 1,2-dioli z kwasami boronowymi pozwoliło na oszacowanie wpływu różnych czynników na tę wartość. Efekt mezomeryczny wspomniany powyżej przyczynia się do odsłaniania jądra o 25-30 ppm. Zaprezentowane wyniki mogą stać się punktem wyjścia do analizy oddziaływań kwasów boronowych z naturalnie występującymi poliolami, w szczególności sacharydami.

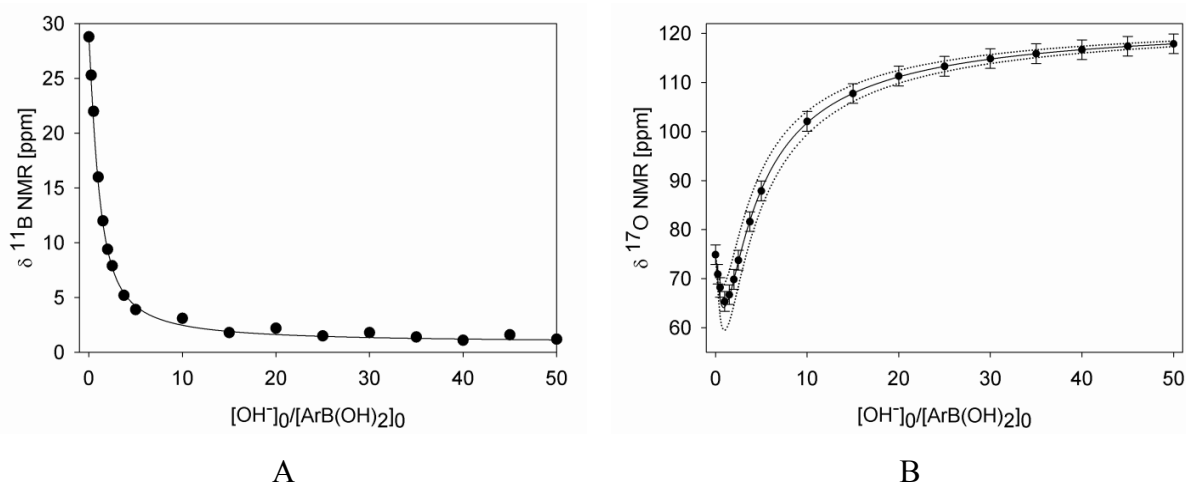
Spektroskopię ^{17}O i ^{11}B NMR wykorzystałem do zbadania równowagi reakcji „dysocjacji” kwasu fenylboronowego w roztworach niewodnych. Kwasy boronowe, będąc kwasami Lewisa, w reakcji z zasadami nie odszczepiają jonu H^+ , lecz przyłączają jon OH^- (Rys. 4).



Rys. 4. Równowaga protolityczna kwasu aryloboronowego.

Stałe równowagi tej reakcji wyznaczono dla szeregu kwasów aryloboronowych w wodzie, zaskakuje jednak brak danych o przebiegu tego procesu w rozpuszczalnikach niewodnych. Poznanie właściwości kwasowych kwasów boronowych w ośrodkach innych niż woda jest istotne, ze względu na ich zastosowanie w chemii analitycznej (sensory, chromatografia). Seria miareczkowań NMR przeprowadzonych w acetonitrylu dla związku modelowego

(PhB(OH)₂ oraz jego 4-nitro- i 4-metoksy pochodne) pozwoliła mi wyznaczyć stałą równowagi reakcji oraz wartości przesunięć ¹⁷O NMR formy PhB(OH)₃⁻. Krzywe miareczkowań ¹¹B i ¹⁷O NMR przedstawiono na Rys. 5.



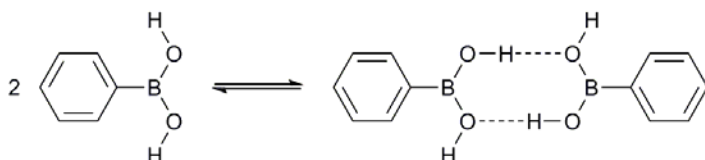
Rys. 5. Krzywe miareczkowania ¹¹B (A) i ¹⁷O NMR (B) kwasu fenyloboronowego za pomocą wodorotlenku tetrametyloamoniowego w [2H]₃-acetonitrylu.

Kolejnym aspektem badań było zbadanie wpływu rozpuszczalnika na widma ¹⁷O NMR kwasu fenyloboronowego i jego estru z 1,2-etanodiolem. Uzyskane wyniki pozwoliły określić charakter oddziaływań tych związków z różnymi rozpuszczalnikami. Przeprowadziłem pomiary dla 35 rozpuszczalników, a wyniki wykorzystałem w wieloliniowej analizie z wykorzystaniem zmodyfikowanego równania Kamleta-Abbouda-Tafta (KAT; Eq. 1).

$$\delta_{obs} = \delta_0 + s(\pi_Y + d\delta_Y) + a\alpha_Y + b\beta_Y + e\xi_Y \quad (1)$$

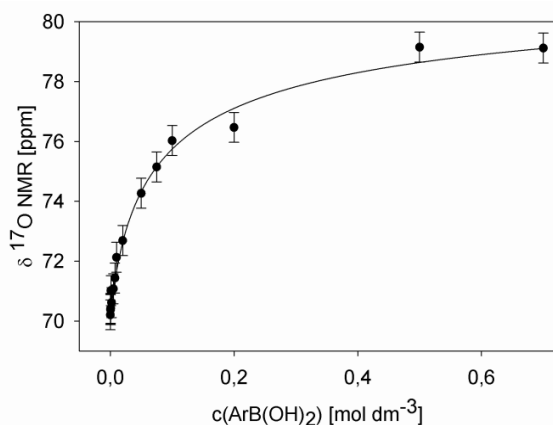
W przypadku estrów kwasów boronowych na położenie sygnałów ¹⁷O NMR wpływa głównie czynnik ξ (*coordinate covalency*), opisujący zasadowość Lewisa cząsteczki rozpuszczalnika. Pozostałe parametry (zdolność do bycia donorem wiązania wodorowego, polaryzowalność) mają zdecydowanie mniejsze znaczenie. Jak można się było spodziewać, parametr β określający zdolność rozpuszczalnika do bycia akceptorem wiązania wodorowego w przypadku badanego estru nie ma wpływu na przesunięcie chemiczne. Dla kwasu fenyloboronowego najistotniejszym parametrem wpływającym na przesunięcie chemiczne ¹⁷O NMR staje się zdolność rozpuszczalnika do bycia akceptorem wiązania wodorowego.

W fazie stałej szereg kwasów boronowych występuje w postaci homodimerów (Rys. 6). Proces tworzenia tych dimerów nie był nigdy badany w roztworach a, jak można przypuszczać, ma on istotny wpływ na reaktywność tej klasy związków (na przykład w procesie tworzenia adduktów z cukrami).



Rys. 6. Proces dimeryzacji kwasów boronowych.

Podjąłem próbę wyznaczenia stałej równowagi dimeryzacji, wykorzystując pomiary przesunięć chemicznych izotopu ^{17}O w funkcji stężenia, wykonane w rozpuszczalnikach niepolarnych. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność kwasu fenyloboronowego w chloroformie, jako związek modelowy użyto kwas 4-(*n*-oktylo)-fenyloboronowy. Pozwoliło to na rejestrację widm w zakresie 0,0001 – 0,7 M. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 7. Dopasowanie parametrów modelu matematycznego do uzyskanych danych eksperymentalnych umożliwiło mi wyznaczenie wartości stałej równowagi procesu dimeryzacji ($K = 8 \pm 1$) i wartości przesunięcia chemicznego atomów tlenu w dimerze (82 ppm).



Rys. 7. Zależność przesunięcia ^{17}O NMR dla kwasu 4-(*n*-oktylo)fenyloboronowego od stężenia.

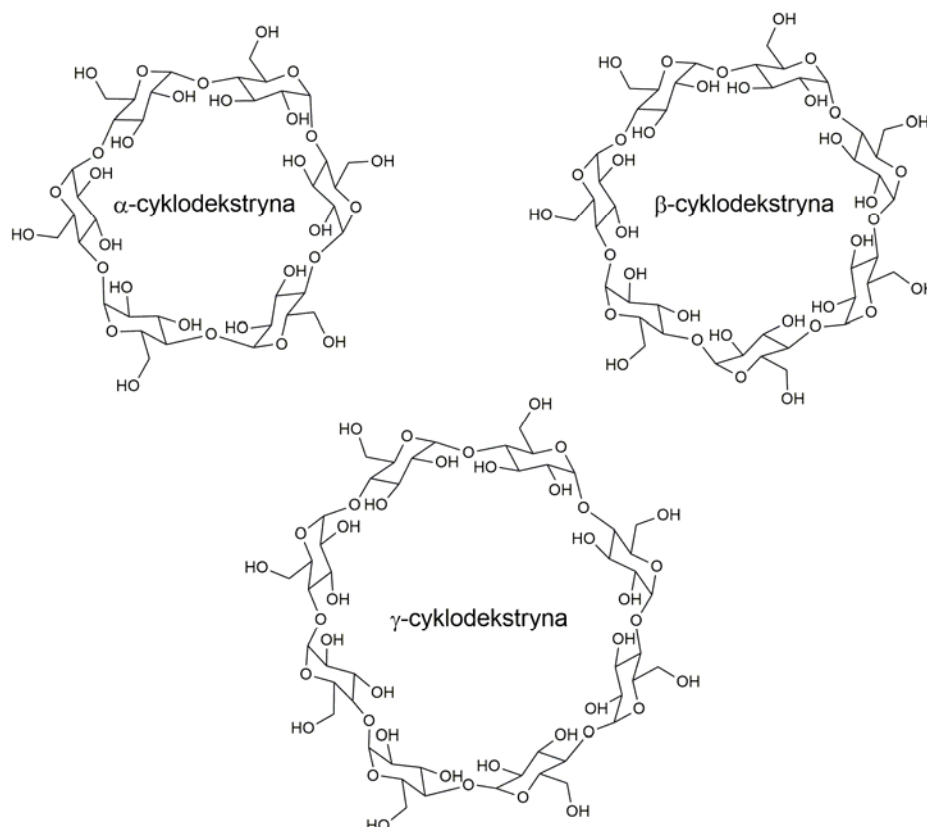
Ostatnim badaniem przeze mnie zagadnieniem było tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych przez kwasy aryloboronowe, zawierające

grupę, będącą akceptorem wiązania wodorowego, w pozycji *orto*. Wybrałam kwasy 2-formylo-, 2-metoksy- i 2-nitrofenyloboronowe. Aby uniknąć efektów związanych z tworzeniem homodimerów, pomiary prowadziłem dla roztworów rozcieńczonych (0,005 M). Dla oszacowania efektów sterycznych, obok powyższych związków zmierzono widma kwasu 2-metylo-, 2-bromo- i 2-fenyloboronowego oraz estrów wszystkich wymienionych związków z 1,2-etanodiolem. Dla pochodnych nie tworzących wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych atomy tlenu w grupie B(OH)₂ są o około 5-6 ppm bardziej przesłaniane niż w analogicznych estrach z 1,2-etanodiolem. Dla pochodnych tworzących wiązanie wodorowe różnice te są mniejsze, i wynoszą około 2 ppm (dla atomu tlenu donora wiązania wodorowego). Wynika z tego, że tworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego skutkuje odsłanianiem jądra atomu donora o 3-5 ppm. W przypadku atomów tlenu grup, stanowiących akceptor wiązania wodorowego, wytworzenie wiązania powoduje przesłanianie. Efekt ten jest stosunkowo mały (6 ppm) dla grupy metoksylowej, natomiast zdecydowanie większy (ok. 30 ppm) dla podstawników -NO₂ i -CHO.

Dla wszystkich badanych związków przeprowadzono obliczenia DFT parametrów strukturalnych oraz spektralnych. Przeprowadziłem analizy korelacyjne uzyskanych wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi.

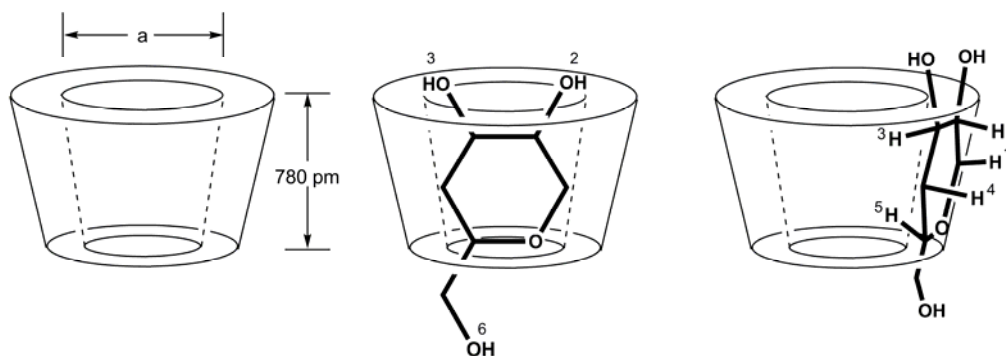
6.6. Kompleksy cyklodekstryń z eterami koronowymi (H3, H11)

Zarówno cyklodekstryny (CD) jak i etery koronowe stanowią ważne klasy ligandów supramolekularnych. Do pierwszej z nich zalicza się cykliczne oligosacharydy, zbudowane z reszt glukopiranozowych, połączonych wiązaniami α -1,4-glikozydowymi. Trzy najważniejsze związki z tej grupy to α -, β - i γ -cyklodekstryna, będące odpowiednio heksa-, hepta- i oktamerem (Rys. 8).⁸²



Rys. 8. Struktury trzech głównych przedstawicieli klasy cyklodekstryn.

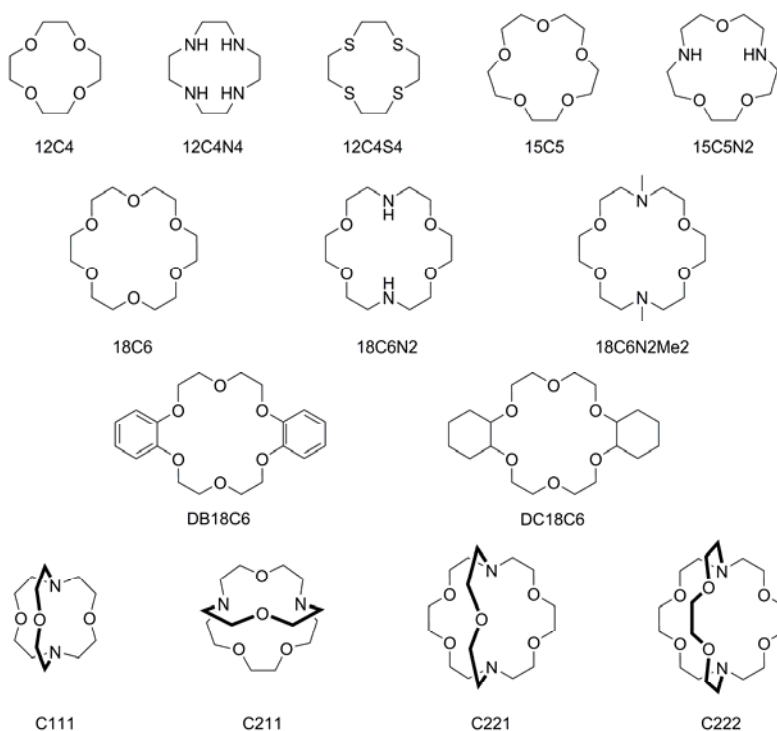
Cyklodekstryny powstają w wyniku hydrolizy enzymatycznej skrobi, zachodzącej przy udziale bakteryjnej α -amylazy i glikozylotransferazy cyklodekstrynowej. Pierwsze doniesienia o cyklodekstrynach pochodzą z końca XIX wieku, natomiast ich strukturę ustalono w połowie XX wieku. Od lat 70-tych ubiegłego wieku obserwuje się lawinowy wzrost zainteresowania tą klasą związków. Wynika to z ich unikalnej zdolności do tworzenia trwałych kompleksów supramolekularnych z szeregiem cząsteczek i jonów. Zdolność ta związana jest ze strukturą cząsteczki cyklodekstryny. Mają one, w przybliżeniu, kształt ściętego, pustego stożka, otwartego z obu końców. Ściany stożka utworzone są przez reszty glukopiranozowe (Rys. 9).



Rys. 9. Schematyczna struktura cząsteczki cyklodekstryny.

Wnętrze stożka ma charakter hydrofobowy, zaś jego powierzchnia zewnętrzna jest hydrofilowa. Cząsteczki gościa mogą wnikać do wnętrza takiego „molekularnego pudełka” (*molecular container*). Rozmiar wnęki cząsteczki gospodarza zależy od ilości tworzących ją merów sacharydowych. Wybrane właściwości trzech najważniejszych cyklodekstryn zestawiono w Tabeli 1.1 w pracy **H11**. Trwałość tworzących się kompleksów zależy od szeregu czynników, między innymi od stopnia dopasowania topologicznego cząsteczki gościa do gospodarza. Natura sił, decydujących o tworzeniu kompleksów przez cyklodekstryny nie jest w pełni wyjaśniona. Powstający kompleks jest stabilizowany przez szereg słabych, międzycząsteczkowych oddziaływań Van der Waalsa. Na jego trwałość wpływ mają również efekty entropowe, związane z rozpadem otoczki solwatacyjnej cząsteczki kompleksowanej oraz wypychaniem przez nią cząsteczek rozpuszczalnika z wnęki cyklodekstryny. Cyklodekstryny tworzą najczęściej kompleksy o stechiometrii 1:1. Powstające połączenie supramolekularne ma szereg unikalnych właściwości, z których najważniejszą jest dobra (w większości przypadków) rozpuszczalność kompleksu w wodzie. Pozwala to na przekształcenie niepolarnych, nierozpuszczalnych w wodzie substancji w połączenia dobrze rozpuszczalne. Ponadto kompleksowanie zwiększa odporność cząsteczki gościa na procesy utleniania, hydrolizy oraz innych, niekorzystnych przemian. Właściwości te decydują o głównym, komercyjnym zastosowaniu cyklodekstryn. Stosuje się je w farmacji, w celu zwiększenia rozpuszczalności i biodostępności szeregu substancji czynnych (na przykład prostaglandyn), kosmeceutyce i kosmetologii (poprawa stabilności filtrów UV, wodorozpuszczalne formy witaminy A) oraz przemyśle spożywczym (odporne na utlenianie i hydrolizę, stałe formy aromatów i substancji zapachowych, poprawa stabilności emulsji w wyrobach niskocholesterolowych).⁸³⁻⁸⁷ Ponadto cyklodekstryny znajdują zastosowanie w chromatografii (chiralne fazy chromatograficzne) i syntezie organicznej.⁸⁸

Etery koronowe (koronandy) odkryte zostały w pierwszej połowie XX wieku. Szybko stały się obiektem zainteresowań chemików ze względu na unikalną właściwość – zdolność do tworzenia trwałych kompleksów (koronatów) z jonami metali, w szczególności litowców i berylowców. Podstawowe ligandy z tej klasy to cykliczne polietery, zawierające powtarzający się motyw oksyetylenowy lub oksypropylenowy. Analogi eterów koronowych, zawierających w pierścieniu atom/atomy azotu, siarki lub fosforu wykazują z kolei powinowactwo do jonów metali przejściowych. Najważniejsze i najczęściej stosowane związki z grupy koronandów to etery 12-korona-4, 15-korona-5 i 18-korona-6 (Rys. 10). Duże znaczenie mają także etery koronowe, w których jeden (lub więcej) motywów C-C stanowi fragment pierścienia alicyklicznego lub aromatycznego (Rys. 10). Za zdolności kompleksotwórcze odpowiada wnęka, otoczona przez heteroatomy donorowe (O, N, S etc.; Rys. 10).



Rys. 10. Struktury przykładowych przedstawicieli koronandów i ich pochodnych.

Rozmiar wnęki decyduje o zdolnościach kompleksotwórczych i strukturze powstających połączeń z kationami metali. Na przykład, najmniejszy z eterów koronowych (12-korona-4) cechuje się wnęką o średnicy 0,12-0,15 nm. Wiąże on zdecydowanie chętniej jony Li^+ (0,136 nm) niż potasu (0,256 nm) – stałe trwałości tych kompleksów różnią się ponad 100-krotnie. Eter 18-korona-6 (rozmiar wnęki 0,26-0,32 nm) tworzy stabilniejsze

połączenia z jonem K^+ niż z jonem Li^+ ($\log K = 6,1$ vs. $2,7$). Wiązanie małych jonów przez etery koronowe o dużej średnicy wymaga deformacji pierścienia, podczas gdy wiązanie dużych jonów przez niewielkie makrocykle skutkuje kompleksem, w którym cząsteczka eteru „siedzi” (*perching*) na jonie metalu, bądź też jest on związany w kompleks kanapkowy (*sandwich complex*) między dwoma molekułami polieteru. Etery koronowe tworzą też addukty z jonami amoniowymi i fosfoniowymi oraz z aminakompleksami. Kompleksy eterów koronowych z jonami metali są hydrofobowe – umożliwia to rozpuszczanie jonowych substancji nieorganicznych w rozpuszczalnikach niepolarnych. Etery koronowe i ich analogi znajdują duże zastosowanie w syntezie organicznej, jako katalizatory przeniesienia międzyfazowego oraz w chemii analitycznej, do ekstrakcji i zateżenia jonów oraz jako elementy sensorów chemicznych i elektrochemicznych.⁸⁹⁻⁹²

Tworzenie się trwałych połączeń pomiędzy eterami koronowymi a cyklodekstrynami zostało zasygnalizowane w pracy Vögtle and Müllera.⁹³ Zauważyli oni, że z roztworów zawierających γ -cyklodekstrynę, etery koronowe (12-korona-4) lub kryptandy oraz sole litu bądź sodu wypadają drobnokrystaliczne osady. Na podstawie analizy elementarnej zaproponowali oni stechiometrię powstających połączeń. Kompleksy γ -cyklodekstryny, eteru 12-korona-4 i soli Li^+ , Na^+ i K^+ były przedmiotem badań krystalograficznych.⁹⁴⁻⁹⁶ Wyniki prac obu grup autorów są sprzeczne. W 1997 Gafni i Cohen zastosowali technikę NMR do badań oddziaływań w układzie γ -CD/12-korona-4/ Li^+ .⁹⁷ Zbadali również tia- i azaanalog eteru 12-korona-4. W badaniach wykorzystali metodę pomiaru współczynników dyfuzji za pomocą spektroskopii rezonansu magnetycznego (*NMR diffusimetry*). Autorzy nie wykonywali miareczkowań NMR, obliczenia wykonali w oparciu o prosty model matematyczny, wykorzystując wartości współczynników dyfuzji uzyskane dla roztworu o jednej, określonej stechiometrii. W pracy wykazali tworzenie się kompleksów o stechiometrii 1:1:1 i oszacowali stałe trwałości. Układ złożony z cząsteczki cyklodekstryny i eteru koronowego stanowi interesujący model, pozwalający badać transport jonów, jednakże proces tworzenia tych połączeń nie był, po pracy Gafniego i Cohena, badany. Postanowiłem rozszerzyć i udokładnić badania prowadzone przez wcześniejszych autorów. Za cel postawiłem sobie:

- zbadanie, czy kompleksy gość-gospodarz tworzone są przez inne niż badane wcześniej pary cyklodekstryna/eter koronowy;
- ustalić stechiometrię powstających połączeń supramolekularnych;
- dokładnie wyznaczyć wartości stałych trwałości;
- ustalić topologię kompleksów.

Badane układy cechuje, szybka w skali czasu NMR, wymiana chemiczna – dlatego na widmach obserwujemy uśrednione sygnały dla wolnych i związanych cząsteczek, wchodzących w skład kompleksu. Zmiany przesunięć chemicznych, wywołane oddziaływaniem eter koronowy/cyklodekstryna są na tyle małe, że ich analiza obarczona jest dużym błędem. Dlatego w badaniach zdecydowałem się użyć techniki dyfuzjometrii NMR. Duża różnica mas molowych cząsteczki gościa i gospodarza powinna w istotny sposób wpływać na wartość obserwowanych współczynników dyfuzji cząsteczki gościa w przypadku utworzenia kompleksu. Ponadto, w przypadku tworzenia się kompleksów o wyższej stechiometrii (2 cząsteczki gospodarza na 1 cząsteczkę gościa) oczekiwałem mierzalnych zmian współczynnika dyfuzji cząsteczek gospodarza. Pomiary wykonałem w 295 K w D₂O, stosując sekwencję gradientową BPP-LED (*bipolar pulse - longitudinal eddy current delay*). Dla każdej badanej pary cyklodekstryna-eter koronowy wyznaczyłem współczynniki dyfuzji zarówno cząsteczek gościa jak i gospodarza dla serii roztworów o różnej stechiometrii (stężenie cyklodekstryny wynosiło 10 mM, stężenie koronandu zmieniano w zakresie 0,5-500 mM w dwudziestu krokach). Do analizy wyników wykorzystałem model matematyczny, zakładający powstawanie kompleksów o stechiometrii 1:1 i 2:1 (Eq. 2-5).



$$\begin{aligned} K_1 &= [CD \cdots CE] / [CD][CE] \\ K_2 &= [(CD)_2 \cdots CE] / [CD \cdots CE][CD] \end{aligned} \quad (3)$$

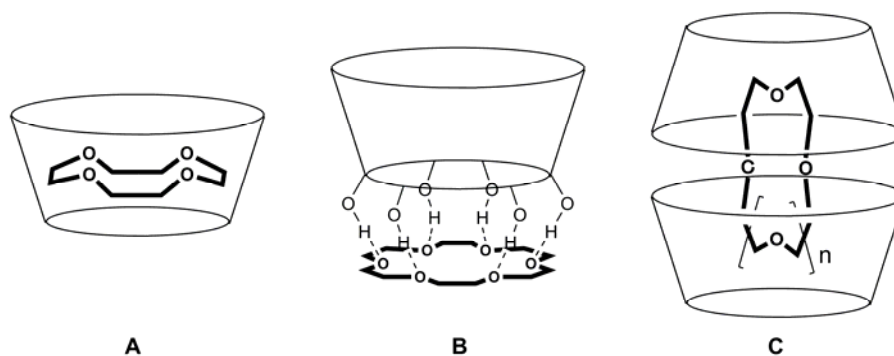
$$D_{CE,obs} = D_{CE,f} x_{CE,f} + D_{CD \cdots CE} x_{CD \cdots CE} + D_{CD_2 \cdots CE} x_{CD_2 \cdots CE} \quad (4)$$

$$D_{CD,obs} = D_{CD,f} x_{CD,f} + D_{CD \cdots CE} x_{CD \cdots CE} + 2D_{CD_2 \cdots CE} x_{CD_2 \cdots CE} \quad (5)$$

gdzie K_i – stała trwałości, D_{obs} – obserwowany współczynnik dyfuzji, D_f – współczynniki dyfuzji wolnych cząsteczek gościa/gospodarza; D_i – współczynniki dyfuzji kompleksów.

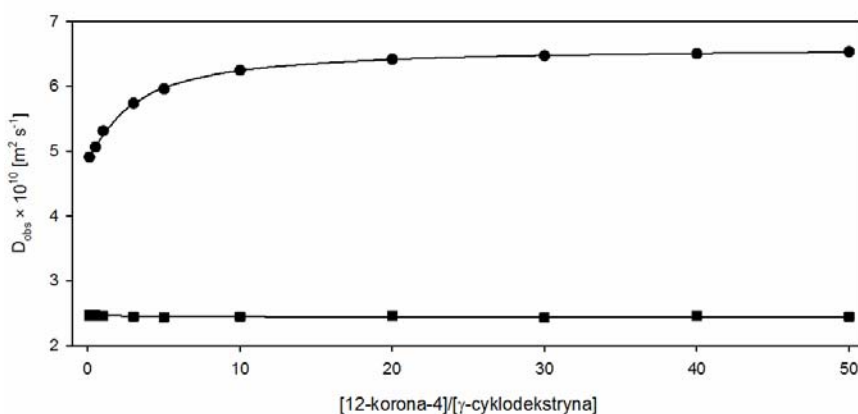
Stwierdziłem, że najmniejsza z badanych cyklodekstryn (α -CD) nie tworzy kompleksów z eterami 12-korona-4 i 15-korona-5. Jest to związane z tym, że średnica zewnętrzna cząsteczek tych eterów (odpowiednio 0,73 i 0,84 nm) jest większa, niż średnica wnęki

α -cyklodekstryny (0,57 nm). Co zaskakujące, największy z badanych eterów koronowych (18-korona-6) tworzy słaby kompleks ($K = 16 \pm 3$) z badanym gospodarzem. Eksperyment NOE wykazał, że w badanym układzie występuje oddziaływanie przez przestrzeń pomiędzy protonami eteru koronowego a H-6 cukru. Tworzenie się tego adduktu jest możliwe dzięki jednakowej, 6-krotnej symetrii obu cząsteczek. Zaproponowałem, że powstający addukt jest stabilizowany przez sześć kooperatywnych wiązań wodorowych pomiędzy atomami tlenu cząsteczki koronandu a grupami CH_2OH cząsteczki gościa (Rys. 11B). Możliwość powstania takiej struktury potwierdzono za pomocą obliczeń semiempirycznych metodą PM5 (HOF - $111.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Odmierna symetria cząsteczek 12-korona-4 i 15-korona-5 uniemożliwia takie oddziaływanie.



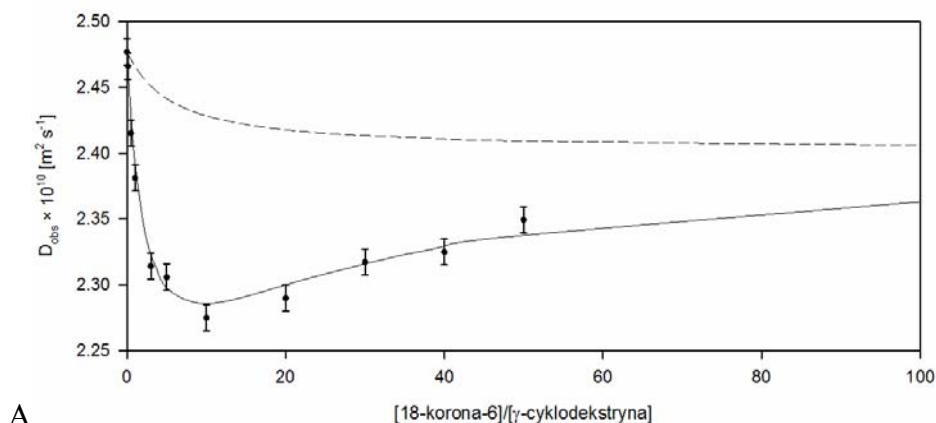
Rys. 11. Proponowane struktury adduktów cyklodekstryn z koronandami

Dla eteru 12-korona-4 wykazałem powstawanie kompleksu o stechiometrii 1:1 z γ -cyklodekstryną ($K = 71$). Krzyw miareczkowania NMR uzyskana dla tego układu jest zaprezentowana na Rys. 12. Pomiar NOE wykazały oddziaływania protonów koronandu z atomami H-3 i H-5 cząsteczki γ -CD. Wzmocnienia obserwowane dla obu sygnałów miały podobną wartość. Świadczy to o enkapsulacji cząsteczki gościa głęboko wewnątrz cząsteczki gospodarza (Rys. 11A).

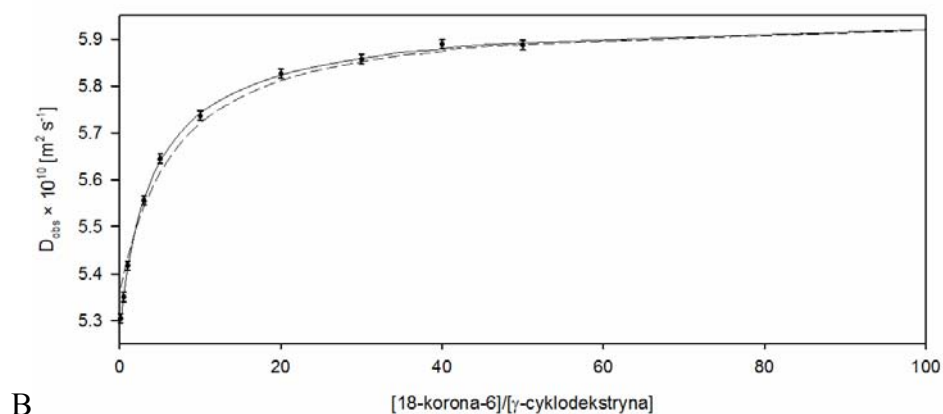


Rys. 12. Krzywe miareczkowania dyfuzjometrycznego dla układu 12-korona-4/ γ -cyklodekstryna; punkty eksperymentalne: • - koronand, ■ – cyklodekstryna; (—) – krzywe symulowane, model 1:1.

Pozostałe badane układy tworzą kompleksy o stechiometrii 1:1 i 2:1. Proces ten manifestuje się w wyraźnych zmianach współczynników dyfuzji cząsteczek cyklodekstryny. W przypadku kompleksów o stechiometrii 1:1 zmiany wartości D_{obs} dla cząsteczek gospodarza są nieznaczne (*ca.* $0.05 \times 10^{10} m^2 s^{-1}$) i monotoniczne, ponieważ wartość współczynnika dyfuzji dla kompleksu 1:1 jest zbliżona do wartości dla wolnej cząsteczki odpowiedniej cyklodekstryny. W przypadku kompleksów o stechiometrii 2:1 na krzywej miareczkowania obserwuje się wyraźne minimum (Rys. 13A). Jednoczesne zmiany dla cząsteczek koronanda są nieznaczne (Rys. 13B).



A



Rys. 13. Krzywe miareczkowania dyfuzjometrycznego w układzie 18-korona-6/ γ -cyklodekstryna: A – zmiany dla cyklodekstryny, B – zmiany dla eteru koronowego (• - punkty eksperymentalne; (—) – krzywe symulowane, model 1:1 + 2:1; (- - -) – krzywe symulowane, model 1:1).

Pomiary efektów NOE dla par, tworzących kompleksy 2:1 wykazały silne oddziaływanie protonów eteru koronowego z atomami H-3 i tylko nieznaczne z atomami H-5. Dowodzi to na płytkie wnikanie zdeformowanej cząsteczki eteru do wnęki. Uzyskane wyniki (stałe trwałości, współczynniki dyfuzji) zestawiono w Tabeli 1.5 w pracy **H11**, natomiast schematy zaproponowanych struktur na Rys. 11C.

Kompleksy eterów koronowych i ich analogów z cyklodekstrynami stały się tematem pracy przeglądowej, przygotowanej przeze mnie na zaproszenie prof. Grahama Webba, redaktora *Annual Reports in NMR Spectroscopy*.

6.7. Kompleksy ksenonu z podandami (H10)

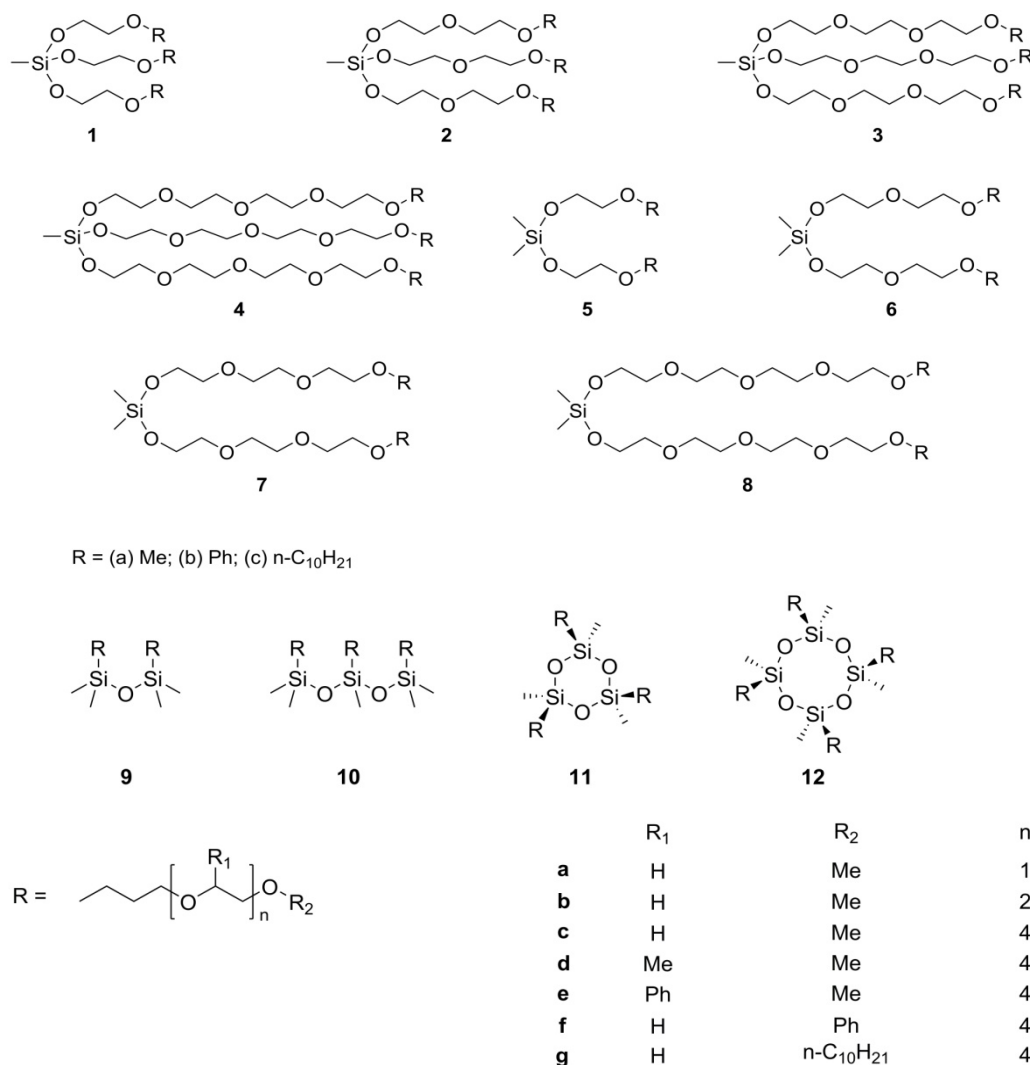
Podandy, zwane ligandami ośmiornicopodobnymi (*octopus-like ligands*) traktowane są często jako liniowe analogi koronandów lub kryptandów. Zbudowane są z jednego-kilku łańcuchów, zawierających atomy donorowe (O, N, S etc.). Łańcuchy te przyłączone są do atomu lub grupy atomów, stanowiącej „centrum spinające” (*anchoring group*). Kompleksy tworzone przez podandy cechują się niższymi stałymi trwałości niż te, utworzone przez analogiczne związki makrocykliczne. Jest to tak zwany efekt makrocykliczny. Zjawisko to spowodowane jest efektami entropowymi – kompleksowanie jonu przez uporządkowaną cząsteczkę związku makrocyklicznego powoduje mniejszy wzrost entropii niż

kompleksowanie przez podand, wymagające wcześniejszego uporządkowania cząsteczki liganda. Duża labilność konformacyjna wpływa na, znacznie mniejszą niż w przypadku związków makrocyclicznych, selektywność podandów. Liniowa cząsteczka podandu może stosunkowo łatwo adaptować się do rozmiarów i topologii gościa. Przewaga podandów nad ich cyklicznymi analogami polega na łatwości syntezy (przebiegającej zazwyczaj z wydajnościami wyższymi niż w przypadku syntez makrocykli) i jej niskich kosztach.^{89,92,98,99}

Ksenon jest ciekawym obiektem i narzędziem badań chemii supramolekularnej i materiałowej. Dzięki dużej polaryzowalności atom ksenonu chętnie oddziałuje z niektórymi ligandami supramolekularnymi. Najbardziej znane i najszerzej badane są połączenia tego gazu z kryptofanami.¹⁰⁰⁻¹⁰³ W literaturze znaleźć można także pojedyncze doniesienia o wiązaniu się ksenonu z cyklodekstrynami,¹⁰⁴ kaliks[n]arenami,^{105,106} eterami koronowymi¹⁰⁷ i kukurbit[n]urilami.¹⁰⁸ Atomy Xe wiązane są dzięki słabym oddziaływaniom van der Waalsa oraz oddziaływaniom topologicznym. Proces wiązania ksenonu przez ligandy supramolekularne można śledzić za pomocą techniki NMR.¹⁰⁹ Spośród dwóch magnetycznie aktywnych izotopów ksenonu, ¹²⁹Xe charakteryzuje się spinem 1/2, dużą zawartością (26,4 %) i wysoką wartością współczynnika żyromagnetycznego 11,777 MHz T⁻¹. Powoduje to, iż jest on dogodnym przedmiotem badań za pomocą technik NMR – linie rezonansowe są ostre, a czułość eksperymentu wynosi 33,6 czułości eksperymentów ¹³C NMR. Spektroskopia ¹²⁹Xe NMR służy nie tylko do charakteryzowania połączeń supramolekularnych, jonowych i kowalencyjnych ksenonu. Zmiany widma ¹²⁹Xe NMR atomów ksenonu zamkniętych we wnętrzu klatek fulerenowych (fulereny endohedralne) stanowi obiecujące narzędzie w chemii tej klasy związków.¹¹⁰ Spektroskopię ¹²⁹Xe NMR stosuje się także do charakterystyki materiałów porowatych (sita molekularne, węgle aktywne, ceramiki), kompozytowych, polimerów oraz ciekłych kryształów.¹¹¹⁻¹¹⁵ Modyfikowane kryptofany, zawierające atomy Xe badane są jako potencjalne sondy w bioanalityce i czynniki kontrastowe w technice ¹²⁹Xe MRI.

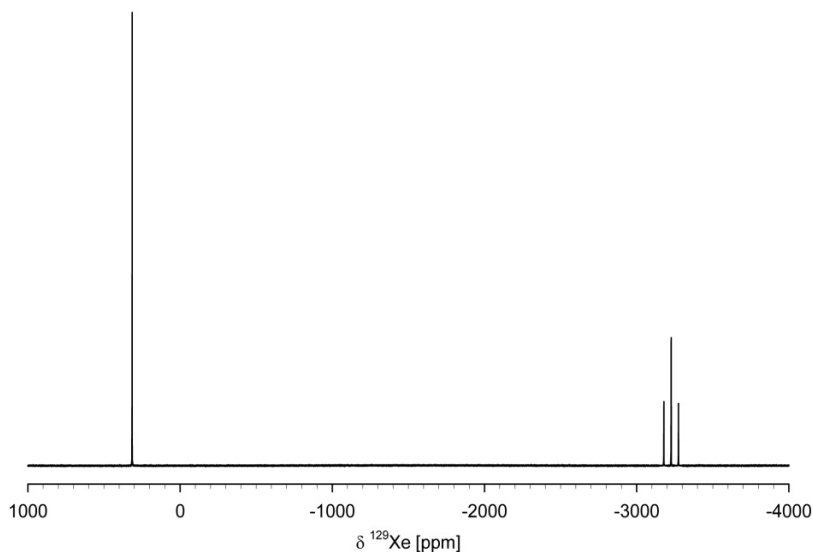
Pomimo szerokiej literatury, dotyczącej oddziaływań supramolekularnych ksenonu, brak jest jakichkolwiek doniesień o wiązaniu się tego gazu z ligandami acyklicznymi – podandami. Kontynuując prowadzone w Zakładzie Chemii Supramolekularnej Wydziału Chemii UAM badania tej klasy ligandów, postanowiłem sprawdzić ich przydatność, jako czynników kompleksujących ksenon. Celem było ustalenie, czy podandy mogą tworzyć trwałe kompleksy z Xe oraz jak struktura podandu wpływa na stabilność tworzących się

kompleksów. W badaniach wykorzystalem 26 ligandów – di-, tri- i tetrapodandów, różniących się ilością donorowych atomów tlenu w łańcuchach kompleksujących, geometrią grupy spinającej łańcuchy i charakterem grup terminalnych (Rys. 14).



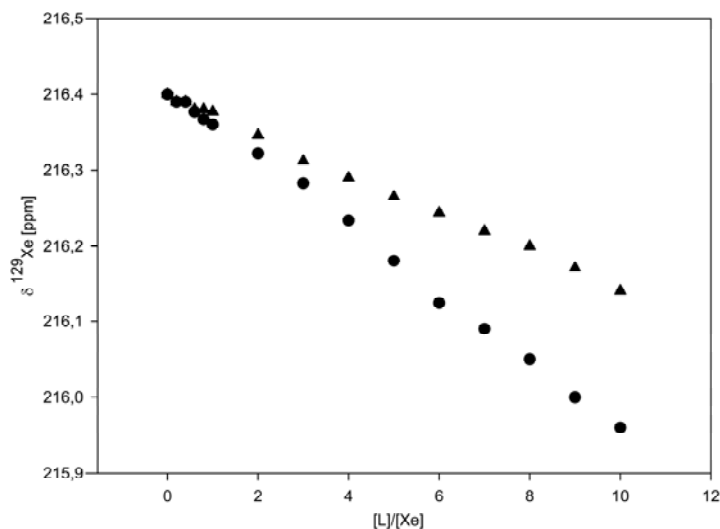
Rys. 14. Struktury podandów użytych do badania kompleksowania ksenonu.

Głównym użytym narzędziem były miareczkowania ¹²⁹Xe NMR. Pomiary wykonałem w [2H]-chloroformie. Stężenie ksenonu w próbce ustalałem na podstawie pomiaru masy próbki po przepuszczeniu przez nią ksenonu oraz stosunku sygnału Xe(0) do sygnału wzorca zewnętrznego (XeF₂). Wymiana chemiczna pomiędzy związanym w kompleks supramolekularny a wolnym ksenonem jest szybka – na widmie obserwuje się jeden sygnał od Xe(0). Obniżenie temperatury (do 223 K) nie pozwoliło na rozseparowanie sygnałów. Przykładowe widmo ¹²⁹Xe NMR zaprezentowano na Rys. 15.



Rys. 15. Przykładowe widmo ^{129}Xe NMR – kompleks Xe(0) z ligandem **3a**; $[\text{L}]/[\text{Xe}] = 9,95$, w CDCl_3 ; -3227 ppm XeF₂ w CD_3CN (wzorzec zewnętrzny).

Położenie sygnału rezonansowego ksenonu jest silnie zależne od rozpuszczalnika. Badania rozpocząłem od wykonania serii pomiarów dla eterów niekompleksujących Xe(0) – tetrahydrofuranu oraz 1,2-dimetoksyetanu. Stwierdziłem liniową zależność pomiędzy obserwowanym przesunięciem chemicznym a stosunkiem molowym $[\text{Xe}]/[\text{eter}]$ (Rys. 16).



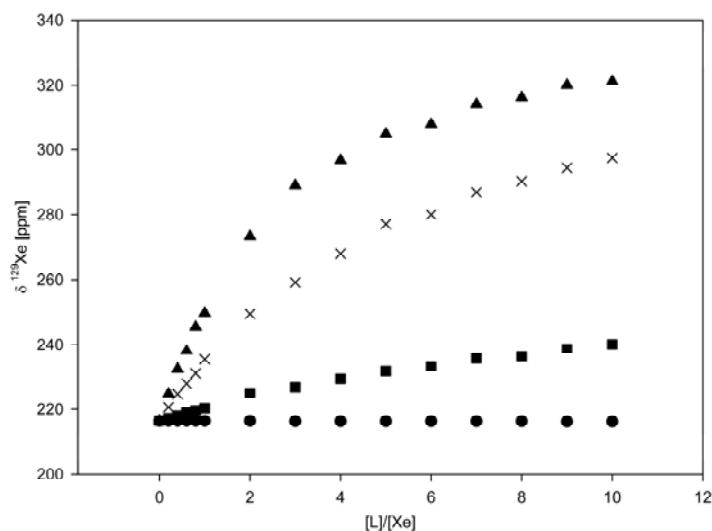
Rys. 16. Krzywe miareczkowania ^{129}Xe NMR roztworu ksenonu za pomocą: ● – THF; ▲ – 1,2-dimetoksyetanu.

Zarejestrowałem widma w zakresie stosunków molowych od 0,1 do 10 (co najmniej 15 kroków, w zależności od charakterystyki mierzonego układu). W analizie zastosowałem trójmiejskowy model matematyczny, zakładający istnienie w próbce trzech form ksenonu, solwatowanego przez chloroform, związanego z zewnętrzną powierzchnią cząsteczki liganda oraz uwięzionego wewnątrz kanału, utworzonego przez łańcuchy kompleksujące (Eq. 6).

$$\delta_{obs} = \delta_{out} x_{out} + \delta_B x_B + \delta_{in} x_{in} \quad (6)$$

gdzie x_i i δ_i oznaczają ułamek molowy i przesunięcie chemiczne ksenonu solwatowanego przez chloroform (B), ksenonu w bliskim sąsiedztwie cząsteczki liganda (out) i ksenonu skompleksowanego (in).

Fitowanie zestawu punktów eksperymentalnych pozwoliło uzyskać oczekiwane parametry, tj. stałe trwałości i wartości przesunięć chemicznych dla formy związanej. Przykładowe krzywe miareczkowania zestawiono na Rys. 17.



Rys. 17. Krzywe miareczkowania ^{129}Xe NMR roztworu ksenonu za pomocą badanych podandów: ● – **1a**; ■ – **6a**; × – **2a**; ▲ – **3a**

Stwierdziłem, że ksenon nie jest wiązany przez cząsteczki ligandów o najkrótszych łańcuchach, na przykład **1** lub **5** ($K < 2$). Stwierdziłem znaczący wzrost stabilności kompleksów w miarę zwiększania liczby łańcuchów kompleksujących. Wyraźnie zauważalny jest także wzrost powinowactwa do ksenonu wraz ze wzrostem długości łańcuchów

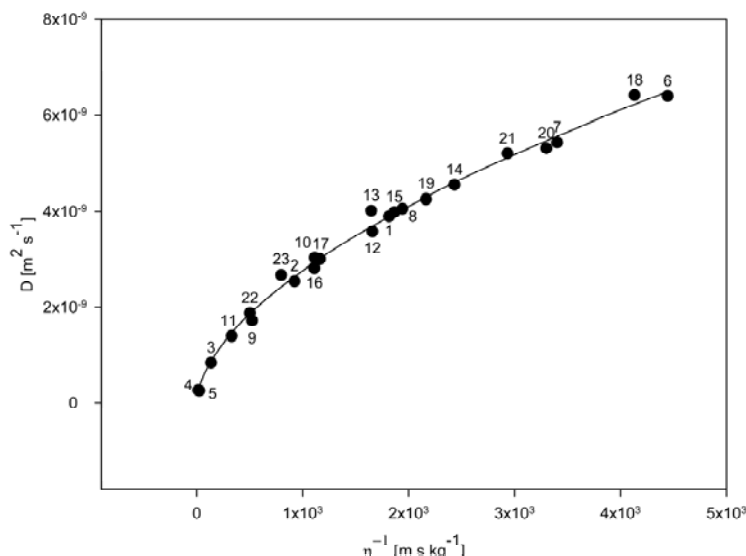
(wzrostem liczby atomów donorowych) (Tabela 1 & 2; **H10**). Wynika z tego, że dipodandy nie są w stanie wytworzyć kanału zdolnego związać atom Xe. Atom ksenonu w kompleksach z dipodandami nie jest otoczony przez atomy donorowe, w efekcie łatwo dysocjuje. Analiza przypadku tripodandów, pochodnych alkoksylilowych (**1-4**) wykazuje, że do efektywnego wiązania dużego atomu ksenonu potrzebne są łańcuchy polieterowe złożone z co najmniej trzech jednostek etylenoksylowych. Podandy zawierające cykliczne tri- i tetrasiloksany jako centra spinające łańcuchy tworzą trwalsze kompleksy z Xe(0) niż podandy alkoksylilowe o tej samej ilości atomów donorowych. Dla ligandów z tej grupy wyznaczono stałe trwałości *ca.* 100. Wynika to z geometrii cząsteczki gospodarza – kanał utworzony przez trzy lub cztery łańcuchy polieterowe zaszczerpione na sześć- lub ośmioszłonowym pierścieniu siloksanowym ma średnicę dobrze dopasowaną do rozmiaru atomu gościa. Charakter grupy kończącej łańcuch polieterowy ma niewielki wpływ na trwałość kompleksów z ksenonem. Nieco większe wartości (Tabela 1 & 2, **H10**) obserwuje się dla pochodnych zawierających długie łańcuchy alkoksylowe. Wy tłumaczyć to można stabilizacją kanału przez słabe oddziaływania van der Waalsa pomiędzy tymi łańcuchami.

W celu potwierdzenia kompleksowania atomów Xe przez badane ligandy opracowałem metodykę pomiarów współczynników dyfuzji Xe(0) w roztworach zawierających cząsteczki gościa. Dyfuzja ksenonu w rozpuszczalniku nie spełnia prawa Stokesa-Einsteina-Debya. Dla opisu procesu dyfuzji atomów Xe w rozpuszczalnikach organicznych użyłem empirycznego równania Evansa (Eq. 7):

$$D = A \frac{T}{\eta^\gamma} \quad (7)$$

gdzie A i γ są parametrami wyznaczonymi empirycznie dla określonej substancji rozpuszczonej, T – temperatura, η – lepkość roztworu.

W celu wyznaczenia wartości A i γ zmierzyłem współczynniki dyfuzji Xe(0) w 23 rozpuszczalnikach o szerokim zakresie wartości lepkości (0,225 – 68,5 kg m⁻¹ s⁻¹; Rys. 18).



Rys. 18. Zależność współczynnika dyfuzji Xe(0) od lepkości rozpuszczalnika; ● – punkty eksperymentalne (1 – metanol, 2 – etanol, 3 – *n*-oktanol, 4 – cykloheksanol, 5 – 2,4-dimetylofenol, 6 – *n*-pentan, 7 – *n*-heksan, 8 – *n*-oktan, 9 – *n*-tetradekan, 10 – cykloheksan, 11 – *cis*-dekalina, 12 – benzen, 13 – *p*-ksylen, 14 – dichlorometan, 15 – chloroform, 16 – tetrachlorometan, 17 – heksafluorobenzen, 18 – eter dietylowy, 19 – tetrahydrofuran, 20 – aceton, 21 – acetonitryl, 22 – DMSO, 23 – DMF), (—) – krzywa regresji ($D = AT\eta^{-\gamma}$; $T = 298$ K, $A = 1,78 \times 10^{-13} \text{ N K}^{-1}$, $\gamma = 0,57$).

Otrzymane wartości użyłem do obliczenia współczynnika dyfuzji wolnego ksenonu w roztworach podandów. Założyłem, że proces dyfuzji w tych roztworach zależy liniowo od udziału formy wolnej i związanej Xe(0):

$$D_{obs} = x_{free} D_{free} + (1 - x_{free}) D_{bound} \quad (8)$$

Wartość współczynnika D dla formy związanej przyjąłem za równą współczynnikowi dyfuzji wolnej cząsteczki liganda, wyznaczonego z pomiarów dyfuzjometrycznych ^1H NMR. Dla ligandów, które nie tworzą kompleksów z Xe(0) obserwowałem niewielkie zmiany (w porównaniu do roztworu w chloroformie), zgodne z wartościami obliczonymi z równania Evansa. Dla ligandów kompleksujących obserwowane zmiany były zdecydowanie większe, niż mogły by wynikać ze zmiany gęstości. Wyznaczone wartości obserwowanych współczynników dyfuzji ksenonu potwierdziły wiązanie go przez badane podandy. Obliczone

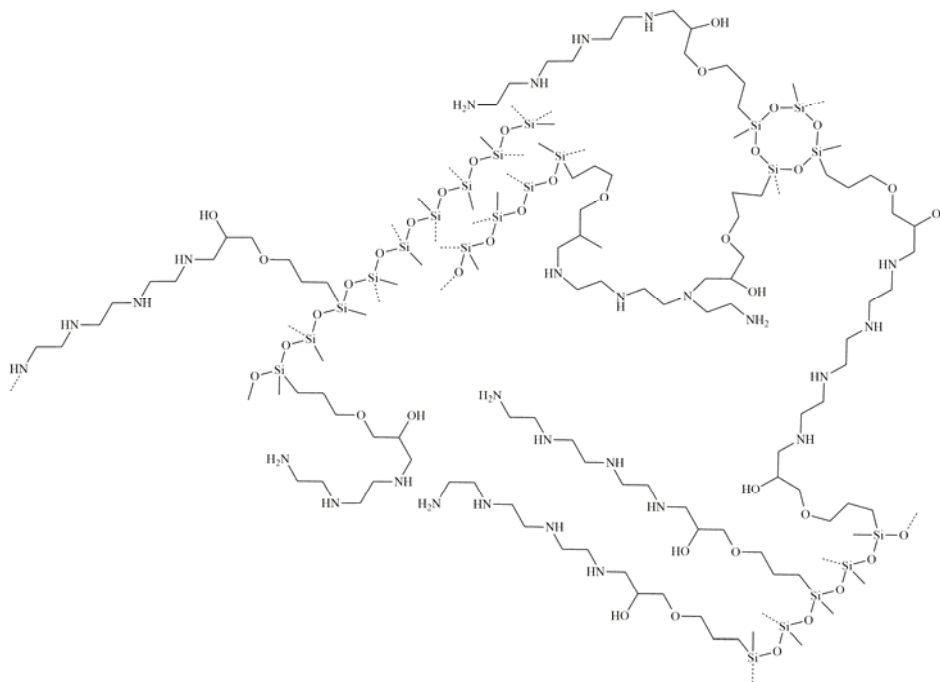
z pomiarów dyfuzjometrycznych wartości stałych trwałości kompleksów są zgodne z uzyskanymi z miareczkowań NMR.

Ostatnim etapem prac było wyznaczenie heterojądrowych efektów Overhausera ^1H - ^{129}Xe . Zarejestrowałem widma 1D ^{129}Xe NMR stosując naświetlanie częstościami odpowiadającymi konkretnym grupom protonów oraz, jako eksperyment kontrolny, poza zakresem widma ^1H . Dla eterów niekompleksujących (THF, 1,2-dimetoksyetan) oraz dla niekompleksujących podandów zmiany intensywności sygnału ^{129}Xe były mniejsze $< 1,5\%$, i mieściły się w granicy błędu pomiaru. W przypadku ligandów kompleksujących zaobserwowałem silny, heterojądrowy efekt Overhausera. Największe zmiany intensywności zaobserwowałem przy naświetlaniu sygnałów odpowiadających protonom środkowego odcinka łańcucha polieterowego ($> 10\%$). Badania potwierdziły, iż atom Xe nie jest zlokalizowany w sąsiedztwie pierwszej grupy etylenoksylovej (koło atomu spinającego) ani w sąsiedztwie grupy terminującej łańcuch poli(oksaetylenowy).

Dla wybranych kompleksów przeprowadzono obliczenia semiempiryczne metodą PM5, które w pełni potwierdziły wyniki uzyskane z pomiarów eksperymentalnych.

6.8. Podandy wbudowane w matryce polimerowe – ligandy dla jonów metali (H4)

Podczas prac nad podandami zawierającymi atomy krzemu otrzymałem grupę polimerów o charakterze żeli, zawierających fragmenty poliaminowe (Rys. 19). Otrzymane ligandy użyłem jako zmiatacze jonowe (*ion scavengers*) do wiązania jonów metali bloków *p i d*.



Rys. 19. Schemat struktury jednego z badanych polimerów poliaminowych.

Polimerowe zmiatacze jonów stanowią ważną, intensywnie badaną grupę polimerów funkcjonalnych. Bada się je pod kątem zastosowań w ochronie środowiska (usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków),¹¹⁶⁻¹²² metalurgii metali rzadkich,¹²³⁻¹²⁵ chemii analitycznej (zateżnianie analitów, usuwanie jonów przeszkadzających)¹²⁶⁻¹²⁹ czy syntezie organicznej (wiązaną jonów metali, używanych jako katalizatorów z mieszanin poreakcyjnych).^{130,131} Otrzymane przeze mnie żywice zostały w pełni scharakteryzowane pod względem strukturalnym i fizykochemicznym. Następnie zbadałem ich właściwości sorpcyjne w stosunku do 7 jonów metali ciężkich (wyznaczenie pojemności sorpcyjnych, kinetyki sorpcji, wpływu pH na proces wiązania jonów). Scharakteryzowałem także powstające w wyniku tych reakcji kompleksy z jonami metali. W badaniach wykorzystałem szeroki wachlarz technik analitycznych: spektroskopię UV-Vis, IR, EPR, NMR, ICP-OES, metody termogravimetryczne, analizę elementarną). Spektroskopia NMR użyta została w badaniach struktury polimerów oraz wybranych kompleksów z jonami metali. Ze względu na charakter otrzymanych połączeń, widma rejestrowane były w ciele stałym, z rotacją pod kątem magicznym (CP-MAS i MAS NMR). Na uwagę zasługuje użycie tej metody w badaniach kompleksów. Spośród badanych jonów metali, tylko trzy (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) były diamagnetyczne i możliwe było zarejestrowanie widm ich kompleksów. Wykazałem, że szczególnie duże zmiany, związane z wiązaniem jonów obserwuje się w widmach ^{13}C i ^{15}N NMR. Na widmach izotopu ^{13}C najsilniejszym przesunięciom ulegają sygnały,

pochodzące od atomów węgla łańcucha poliaminowego. Obserwowałem zmiany o 1-5 ppm. Ponadto, ze względu na częściowe porządkowanie łańcuchów poliaminowych wokół jonu i związane z tym spowolnienie procesów relaksacji, w widmach widoczny jest wyraźny wzrost intensywności sygnałów atomów węgla, związanych z atomami azotu. Analiza widm pozwoliła także stwierdzić, iż w wiązaniu jonów uczestniczą grupy hydroksylowe – w kompleksach z jonami metali sygnał węgla metinowego CHOH przesunięty jest o 1-2 ppm w górę pola w stosunku do sygnału wolnych polimerów. Podjąłem także próbę zarejestrowania widm ^{113}Cd i ^{207}Pb (ze względu na ograniczenia aparaturowe, rejestracja widm ^{63}Zn nie była możliwa). Uzyskane widma są bardzo złożone. Wyraźnie widoczne są zestawy sygnałów, pochodzące od jonów, różniących się sferą koordynacyjną. W widmach ^{207}Pb NMR główne sygnały obserwuje się przy wartościach δ_{iso} -1691 i -1720 ppm, co odpowiada koordynacji PbN_4O_4 . Widma ^{113}Cd wskazują na różne sposoby wiązania jonu Cd^{2+} przez matrycę polimerową: CdN_6 (δ_{iso} 345-352 ppm), CdN_4O_2 lub CdN_3O (δ_{iso} 271-275 ppm) i CdN_2O_4 lub CdN_2O_2 (δ_{iso} 115-122 ppm). Kompleksy z jonami Cu^{2+} scharakteryzowałem przy pomocy elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Zarejestrowane widma wskazują na koordynację CuN_4 z jonem Cu^{2+} zlokalizowanym w centrum nieznacznie zdeformowanego płaskiego kwadratu, utworzonego przez atomy azotu, z cząsteczkami wody (lub cząsteczką wody i przeciwjonem ClO_4^-) słabo związanymi w pozycjach aksjalnych. Struktury pozostałych kompleksów zaproponowałem na podstawie pomiarów odbiciowych UV-Vis.

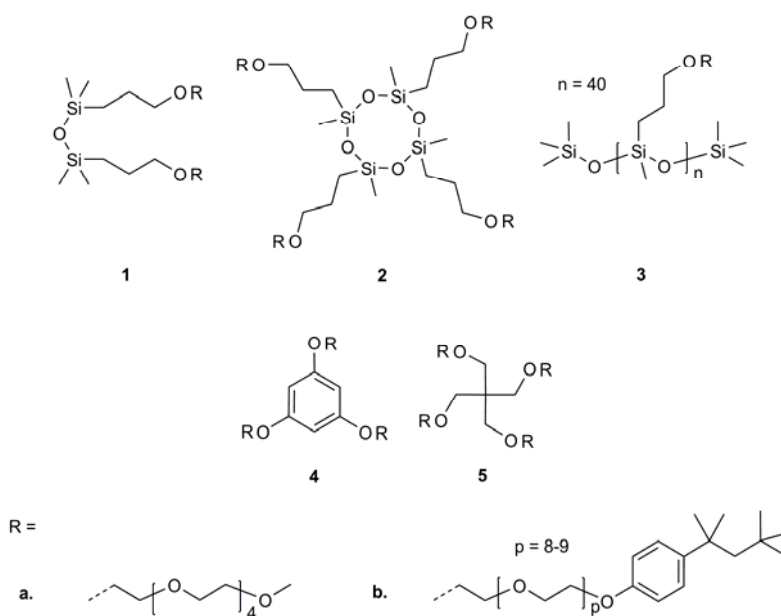
6.9. Oddziaływania podandów z jonami litowców (H10)

Polioksaetylenowe ligandy supramolekularne stanowią ważną grupę kompleksonów dla jonów metali I i II grupy układu okresowego.⁹¹ Jednym z obszarów zastosowań tej grupy związków jest kataliza przeniesienia międzyfazowego, w której ligand supramolekularny wiąże jon metalu z fazy wodnej, a następnie transportuje parę kation-anion do fazy organicznej.^{132,133} Najczęściej stosowanymi w tym celu ligandami są koronandy i kryptandy. Badania prowadzone w Zakładzie Chemii Supramolekularnej wykazały, że doskonałymi, tańszymi i bardziej aktywnymi zamiennikami dla tych związków są podandy – pochodne glikoli polioksaetylenowych.¹³⁴⁻¹⁴¹ W ramach prac nad syntezą i charakterystyką nowych, stabilnych hydrolitycznie polioksaetylenowych ligandów krzemoorganicznych podjąłem próbę wykorzystania otrzymanych związków jako katalizatorów reakcji przeniesienia

międzyfazowego (PTC). Jako reakcję testową wybrałem redukcję benzaldehydy za pomocą borowodorków metali I grupy. W celu wytłumaczenia obserwowanych różnic w aktywności katalitycznej wykonałem pomiary NMR (^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb i ^{133}Cs). Miały one na celu:

- wyznaczenie stałych trwałości kompleksów badanych ligandów z jonami litowców;
- oszacowanie stopnia odizolowania kationu metalu od środowiska przez cząsteczkę ligandu.

W badaniach NMR wykorzystałem 8 podandów (Rys. 20) – 6 pochodnych siloksanów (**1-3**) oraz dwa ligandy, zawierające rdzeń benzenowy (**4b**) lub neopentylowy (**5b**).



Rys. 20. Podandy wykorzystane w badaniach kompleksowania kationów litowców

Dla wszystkich ligandów wykonałem miareczkowania NMR w trzech rozpuszczalnikach: CDCl_3 , CD_3CN i CD_3OD , używając chloranów(VII) jako źródła kationów litowca. W przypadku wszystkich badanych układów obserwuje się uśredniony sygnał, pochodzący od wolnego i związanych form M^+ . Uzyskane krzywe miareczkowań fitowałem, używając modelu zakładającego tworzenie się kompleksów 1:1 oraz połączeń o wyższej stechiometrii. Stwierdziłem, że wszystkie badane ligandy tworzą kompleksy z jonami litowców. Wykładniki stałych trwałości kompleksów 1:1 wynoszą od 0,9 do 3,5 (Tabela 1; **H9**). Dla szeregu par ligand/metal wykazałem tworzenie kompleksów o wyższej stechiometrii LM_2 – LM_5 . Stałe trwałości tych kompleksów są niższe niż kompleksów 1:1. Skłonność do ich tworzenia

wzrasta wraz ze wzrostem ilości łańcuchów polioksaetylenowych cząsteczki liganda i ilością donorowych atomów tlenu. Kompleksy o stechiometrii LM_4 i LM_5 tworzone są tylko przez kationy o niewielkich promieniach jonowych (Li^+ , Na^+) i ligandy zawierające dużo atomów tlenu w cząsteczce (**2b**, **4b**, **5b**). Jony Rb^+ i Cs^+ tworzą przeważnie kompleksy typu LM, sporadycznie LM_2 ($L = \mathbf{2b}, \mathbf{5b}$). Dla liganda o najmniejszej liczbie atomów donorowych (**2a**) stwierdziłem tworzenie kompleksu L_2Cs . Uzyskane wyniki porównałem z wyznaczonymi na podstawie pomiarów gazometrycznych stężeniami roztworów MBH_4 , uzyskanymi w roztworach ligandów w PhCl. Stwierdziłem jednoznaczność zależności pomiędzy stałymi trwałości oraz tendencją do tworzenia kompleksów o wyższej stechiometrii a zdolnością do solubilizacji borowodorków litowców przez badane podandy. Pomiar NMR wykonane w różnych rozpuszczalnikach pozwoliły wykazać, że kationy o małym promieniu jonowym (w szczególności jon Li^+) są doskonale izolowane od środowiska przez cząsteczkę liganda. Dla wszystkich układów zawierających Li^+ nie zaobserwowałem wpływu rozpuszczalnika na przesunięcie 7Li NMR kompleksu 1:1. Izolowanie jonu przez cząsteczkę liganda ma konsekwencję w postaci spadku aktywności katalitycznej. Redukcja grupy aldehydowej wymaga koordynacji jonu metalu do karbonylowego atomu tlenu.¹⁴² W przypadku układów, zawierających $LiBH_4$ i badane podandy jest to niemożliwe. Z tego powodu były one nieaktywne w badanej reakcji testowej. Dla innych jonów obserwuje się mniej lub bardziej wyraźny wpływ charakteru rozpuszczalnika na położenie sygnału rezonansowego jonu metalu. Jest on wyraźniejszy dla kationów o dużym promieniu jonowym i kompleksów z ligandami, zawierającymi małą ilość łańcuchów podandowych i donorowych atomów tlenu. Zdolność do izolowania kationu przez ligand od innych indywiduów w roztworze zmniejsza szybkość procesu redukcji. Obserwowany efekt katalityczny jest zatem wypadkową kilku procesów – zdolności do solubilizacji/transportu soli do fazy organicznej, charakteru soli (w szczególności gęstości ładunku kationu) oraz dostępności jonu M^+ związanego przez ligand dla atomu tlenu grupy karbonylowej.

6.10. Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć w ramach prowadzonych badań zaliczam:

- wykazanie braku aromatyczności pierścienia 1,3,4-oksadiazolowego oraz potwierdzenie wzrostu aromatyczności w szeregu 1,3,4-oksa/tia/selenadiazol;
- zbadanie oddziaływań eterów koronowych z cyklodekstrynami. Wykazanie tworzenia kompleksów o stechiometrii H/G = 2:1 dla dużych koronandów oraz stwierdzenie wpływu symetrii cząsteczek gościa i gospodarza na tworzenie się kompleksów.
- zaproponowanie nowej klasy ligandów dla ksenonu oraz wykazanie tworzenia przez nie stabilnych kompleksów z Xe(0). Opracowanie metody dyfuzjometrycznej ^{129}Xe NMR do badań kompleksów ksenonu z ligandami supramolekularnymi, stanowiącej alternatywę dla badań wykorzystujących miareczkowania ^{129}Xe NMR.
- zbadanie wpływu struktury związków boroorganicznych, pochodnych kwasów aryloboronowych na widma ^{17}O NMR i, w konsekwencji, zaproponowanie nowego narzędzia w badaniach oddziaływań kwasów boronowych z diolami. Zastosowanie techniki ^{17}O NMR do zbadania oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych kwasów boronowych i ich estrów (w szczególności zbadanie równowag kwasowo-zasadowych kwasów aryloboronowych w roztworach niewodnych, zbadanie procesu homodimeryzacji kwasów aryloboronowych w roztworze, systematyczne badania nad tworzeniem wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w kwasach aryloboronowych oraz zbadanie oddziaływań kwasów boronowych z rozpuszczalnikami i określenie wpływu poszczególnych parametrów, opisujących rozpuszczalniki, na widma NMR tej klasy związków).
- przygotowanie czterech prac przeglądowych, poświęconych zastosowaniu spektroskopii NMR (w szczególności spektroskopii tzw. „egzotycznych” jąder) w chemii supramolekularnej.

7. Inne realizowane tematy badawcze

Obok badań NMR-owskich ligandów z grupy 1,3,4-chalkogenadiazoli oraz kompleksów supramolekularnych, uczestniczyłem w szeregu innych projektów badawczych jako syntetyk-organik bądź fizykoorganik.

- reakcje fluoroarenów z zasadami azotowymi – temat ten był konsekwencją prac, prowadzonych w grupach badawczych prof. dra hab. G. Schroedera oraz prof. dra hab. E. Grecha, dotyczących przeniesienia protonu od C-H i N-H kwasów do silnych zasad organicznych. Zaskakująca reaktywność fluoroarenów z guanidynami i amidynami stała się przedmiotem cyklu publikacji dotyczących kinetyki i mechanizmów tych reakcji (np. prace A7, A22, A32, A58). Produkty tych reakcji były obiektem badań spektroskopowych, prowadzonych z wykorzystaniem spektroskopii NMR (A80) i spektrometrii mas (A45, A50).
- chemia 1,3,4-chalkogenadiazoli – obok badań NMR tej grupy związków, będących przedmiotem przedstawionego osiągnięcia badawczego, interesowałem się syntezą związków z tej grupy (A46, A99). Ponadto uczestniczyłem w badaniach prowadzonych przez dra hab. R. Frańskiego, dotyczących spektrometrii mas tych układów (np.: A39, A48, A51, A97).
- chemia podandów – różne aspekty chemii podandów są od lat przedmiotem badań prowadzonych w Zakładzie Chemii Supramolekularnej. W ramach tej tematyki zajmowałem się syntezą nowych ligandów z tej grupy (A78), ich zastosowaniem w ogniwach litowo-jonowych (współpraca z dr. M. Walkowiakiem z CLAiO; np. A55, A59), właściwościami kompleksotwórczymi (np. A29, A30, A37), ich przydatnością w syntezie organicznej, jako katalizatorów i mediów reakcyjnych (np. A28, A66, A70).
- chemia materiałów o zastosowaniach w fotowoltaice – od kilku lat uczestniczę w badaniach dra M. Zalasa, dotyczących nowych materiałów, przeznaczonych do ogniw słonecznych. W ramach tych prac zajmowałem się syntezą ligandów bipirydylowych (A95) i ich kompleksów rutenowych (A107) oraz syntezą cieczy jonowych z fragmentem podandowym (A103).

8. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju

W ramach dalszych prac badawczych zamierzam kontynuować dotychczasową tematykę, w szczególności tę związaną ze spektroskopią NMR. Zamierzam rozwijać warsztat badawczy, oparty na pomiarach NMR „egzotycznych” izotopów oraz zastosowaniu spektroskopii ^{17}O NMR w badaniach strukturalnych i fizykochemicznych. Obecnie realizuję następujące prace badawcze:

- badania kwasów aryloboronowych – prace są kontynuacją dotychczasowych badań spektroskopowych (współpraca z prof. dr. hab. A. Sporzyńskim). Mają na celu wyjaśnienie wpływu struktury wiązanego diolu (w szczególności monosacharydu) na stałą równowagi tej reakcji. Ponadto pracuję nad wyznaczeniem struktur adduktów, powstających w wyniku reakcji kwasów aryloboronowych z monosacharydami, gdyż w większości wypadków możliwych jest kilka sposobów wiązania. Podejmę także próbę weryfikacji wiarygodności najczęściej stosowanej metody wyznaczania stałych trwałości estrów kwasów boronowych z cukrami (miareczkowania spektrofotometrycznego z wykorzystaniem czerwieni alizarynowej S), gdyż zachodzi przypuszczenie, iż w przypadku szeregu cukrów może dawać ona nieprawidłowe dane. Wykorzystuję w tym celu miareczkowania NMR i pomiary dyfuzjometryczne.
- badania kompleksów podandów – aktualnie, w ramach realizacji grantu MNSW N204 279 03 pracuję nad kompleksami podandów, pochodnych pirolowych, pirydynowych i tiofenowych z metalami bloku *p* i *d*. Wykorzystuję w tym celu, między innymi, pomiary ^{113}Cd , ^{199}Hg i ^{207}Pb . Ponadto badam żywice polimerowe, zawierające łańcuchy podandowe, zdolne do wiązania anionów. Jednym z narzędzi stosowanych w tych badaniach jest spektroskopia ^{35}Cl , ^{81}Br i ^{31}P NMR w fazie stałej.
- badania chiralnych receptorów kwasów karboksylowych – prace prowadzę we współpracy z dr. hab. K. Kacprzakiem. Dotyczą one oddziaływań chiralnych receptorów, pochodnych alkaloidów chinowca, z kwasami karboksylowymi. Mają one na celu zbadanie szeregu złożonych równowag, obserwowanych w badanych układach. Prace NMR-owskie są punktem wyjścia do wyjaśnienia zmian obserwowanych w widmach CD.

9. Literatura

- (1) Yamazaki, S. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A.R., Ramsden, C.A., Scriven, E.F.V., Taylor, R.J.K. (Eds.); Elsevier: Oxford, 2008, p 517.
- (2) Koutentis, P.A.; Constantinides, C.P. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A.R., Ramsden, C.A., Scriven, E.F.V., Taylor, R.J.K. (Eds.); Elsevier: Oxford, 2008, p 567.
- (3) Suwiński, J.; Szczepankiewicz, W. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A.R., Ramsden, C.A., Scriven, E.F.V., Taylor, R.J.K. (Eds.); Elsevier: Oxford, 2008, p 397.
- (4) Bhatia, S.; Gupta, M. *J. Chem. Pharm. Res.* **2011**, *3*, 137.
- (5) Khalilullah, H.; Ahsan, M.J.; Hedaitullah, M.; Khan, S.; Ahmed, B. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2012**, *12*, 789.
- (6) Li, Z.; Zhan, P.; Liu, X. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2011**, *11*, 1130.
- (7) Nagaraj; Chaluvvaraju, K.C.; Niranjana, M.S.; Kiran, S. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2011**, *3*, 9.
- (8) Saha, R.; Tanwar, O.; Marella, A.; Alam, M.M.; Akhter, M. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, *13*, 1027.
- (9) Sahu, V.K.R.; Singh, A.K.; Yadav, D. *Int. J. ChemTech Res.* **2011**, *3*, 1362.
- (10) Sun, J.; Makawana, J.A.; Zhu, H.L. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, *13*, 1725.
- (11) Jain, A.K.; Sharma, S.; Vaidya, A.; Ravichandran, V.; Agrawal, R.K. *Chem. Biol. Drug Des.* **2013**, *81*, 557.
- (12) Kalidhar, U.; Kaur, A. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1091.
- (13) Kempegowda; Senthil Kumar, G.P.; Prakash, D.; Tamiz Mani, T. *Der Pharma Chemica* **2011**, *3*, 330.
- (14) Mishra, G.; Singh, A.K.; Jyoti, K. *Int. J. ChemTech Res.* **2011**, *3*, 1380.
- (15) Hughes, G.; Bryce, M.R. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 94.
- (16) Jin, R.; Zhang, J. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8285.
- (17) Leung, L.M.; Wang, J.; Wong, M.Y.; Law, Y.C.; Lai, K.M.; Lee, T.H. *SCET 2012 – Proceedings 2012*.
- (18) Li, H.Y.; Li, T.Y.; Liu, Q.; Xu, Q.L.; Wang, C.C.; Zhang, S.; Lin, C.; Huang, W.; Zheng, Y.X.; Wang, X.Q. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *743*, 37.
- (19) Li, Q.; Cui, L.S.; Zhong, C.; Yuan, X.D.; Dong, S.C.; Jiang, Z.Q.; Liao, L.S. *Dyes & Pigments* **2014**, *101*, 142.
- (20) Mohd Sarjidan, M.A.; Basri, S.H.; Abd Majid, W.H. *Adv. Mat. Res.* **2013**, *795*, 106.
- (21) Zhang, J.; Zhou, L.; Al-Attar, H.A.; Shao, K.; Wang, L.; Zhu, D.; Su, Z.; Bryce, M.R.; Monkman, A.P. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4667.
- (22) Zhang, Y.; Haske, W.; Cai, D.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S.R. *RSC Advances* **2013**, *3*, 23514.
- (23) Jung, S.O.; Park, J.W.; Kang, D.M.; Kim, J.S.; Park, S.J.; Kang, P.; Oh, H.Y.; Yang, J.H.; Kim, Y.H.; Kwon, S.K. *J. Nanosci. Nanotech.* **2008**, *8*, 4838.
- (24) Li, H.X.; Tang, H.A.; Yang, S.; Xiao, T. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2007**, *23*, 1781.
- (25) Ajay Kumar, K.; Jayaroopa, P.; Vasanth Kumar, G. *Int. J. ChemTech Res.* **2012**, *4*, 1782.

- (26) Chen, J.; Liu, S.Y.; Li, C.P. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *378*, 206.
- (27) Hou, S.; Liu, Q. K.; Li, Y.A.; Ma, J.P.; Dong, Y.B. *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **2013**, *69*, 1108.
- (28) Klingele, J.; Kaase, D.; Schmucker, M.; Meier, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4931.
- (29) Shavaleev, N.M.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M.K. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 295.
- (30) Wu, X.W.; Xin, M.M.; Ma, J.P.; Wu, Z.H.; Dong, Y.B. *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **2013**, *69*, 601.
- (31) Zhao, H.J.; Ma, J.P.; Liu, Q.K.; Dong, Y.B. *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* **2013**, *69*, 716.
- (32) Chen, J.; Li, C.P.; Shang, J.; Du, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *15*, 172.
- (33) Du, M.; Wang, Q.; Li, C.P.; Zhao, X.J.; Ribas, J. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3285.
- (34) Gutov, O.V. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 3953.
- (35) Hou, S.; Liu, Q.K.; Ma, J.P.; Dong, Y.B. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3225.
- (36) Terenzi, A.; Barone, G.; Piccionello, A.P.; Giorgi, G.; Guarcello, A.; Pace, A. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *373*, 62.
- (37) Wu, B.L.; Ye, E.; Niu, Y.Y.; Zhang, H.Y. *Synt. React. Inorg. Metalorg. Nanometal Chem.* **2009**, *39*, 93.
- (38) Zheng, Y.; Batsanov, A.S.; Bryce, M.R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3354.
- (39) Ostrowski, W.; Gierczyk, B.; Frański, R. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, *49*, 1266.
- (40) Hua, G.; Li, Y.; Fuller, A.L.; Slawin, A.M.Z.; Woollins, J.D. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1612.
- (41) Hall, D.G. (Ed.) *Boronic Acids. Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- (42) Miyaura, N. (Ed.) *Cross-Coupling Reactions. A Practical Guide*; Springer: Berlin Heidelberg, 2002.
- (43) Molnár, Á. *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions*; Wiley: Weinheim, 2013.
- (44) de Meijere, A.; Bräse, S.; Oestreich, M. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*; Wiley: Weinheim, 2014.
- (45) Ishiyama, T.; Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 3.
- (46) Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Rec.* **2004**, *3*, 271.
- (47) Liu, X. *Synlett* **2003**, 2442.
- (48) Novodomska, A.; Dudičová, M.; Leroux, F.R.; Colobert, F. *Tetrahedron Asym.* **2007**, *18*, 1628.
- (49) Matteson, D.S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10009.
- (50) Syamala, M. *Org. Prep. Proced. Int.* **2005**, *37*, 103.
- (51) Yu, T.; Li, H.; Wu, X.; Yang, J. *Chinese J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1836.
- (52) Fossey, J.S.; D'Hooge, F.; Van Den Elsen, J.M.H.; Pereira Morais, M.P.; Pascu, S.I.; Bull, S.D.; Marken, F.; Jenkins, A.T.A.; Jiang, Y.B.; James, T.D. *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 464.
- (53) Guan, Y.; Zhang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8106.
- (54) Hage, D.S.; Anguizola, J.A.; Bi, C.; Li, R.; Matsuda, R.; Papastavros, E.; Pfaumiller, E.; Vargas, J.; Zheng, X. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2012**, *69*, 93.

- (55) Hansen, J.S.; Christensen, J.B.; Petersen, J.F.; Hoeg-Jensen, T.; Norrild, J.C. *Sensors Actuators, B: Chemical* **2012**, *161*, 45.
- (56) Mader, H.S.; Wolfbeis, O.S. *Microchim. Acta* **2008**, *162*, 1.
- (57) Pickup, J.C.; Hussain, F.; Evans, N.D.; Rolinski, O.J.; Birch, D.J.S. *Biosens. Bioelectron.* **2005**, *20*, 2555.
- (58) Steiner, M.S.; Duerkop, A.; Wolfbeis, O.S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4805.
- (59) Wang, W.; Gao, X.; Wang, B. *Curr. Org. Chem.* **2002**, *6*, 1285.
- (60) Whyte, G.F.; Vilar, R.; Woscholski, R. *J. Chem. Biol.* **2013**, *6*, 161.
- (61) Wu, X.; Li, Z.; Chen, X.X.; Fossey, J.S.; James, T.D.; Jiang, Y.B. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8032.
- (62) Wu, Z.Y.; Fang, H.; Xu, W.F. *Chinese J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 830.
- (63) Liu, S.; Zhao, Q.; Xu, W.; Huang, W. *Prog. Chem.* **2008**, *20*, 1708.
- (64) Patterson, M.L.; Taggougui, M. *ECS Trans.* **2010**, *28*, 69.
- (65) Weng, W.; Zhang, Z.; Schlueter, J.A.; Redfern, P.C.; Curtiss, L.A.; Amine, K. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2171.
- (66) Wade, C.R.; Broomsgrove, A.E. J.; Aldridge, S.; Gabbai, F.P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958.
- (67) Liu, J.; Ge, C.; Zhang, X.; Zhang, M. *Chem. Bull.* **2012**, *75*, 432.
- (68) Mastalerz, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2008**, *47*, 445.
- (69) Ciani, L.; Ristori, S. *Expert Opin. Drug Disc.* **2012**, *7*, 1017.
- (70) Das, B.C.; Thapa, P.; Karki, R.; Schinke, C.; Das, S.; Kambhampati, S.; Banerjee, S.K.; Van Veldhuizen, P.; Verma, A.; Weiss, L.M.; Evans, T. *Fut. Med. Chem.* **2013**, *5*, 653.
- (71) Smoum, R.; Rubinstein, A.; Dembitsky, V.M.; Srebniak, M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4156.
- (72) Baker, S.J.; Tomsho, J.W.; Benkovic, S.J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4279.
- (73) Cambre, J.N.; Sumerlin, B.S. *Polymer* **2011**, *52*, 4631.
- (74) Ghobrial, I.M.; Richardson, P.G.; Anderson, K.C. (Eds.) *Bortezomib in the Treatment of Multiple Myeloma*; Springer, 2011.
- (75) Gorovoy, A.S.; Gozhina, O.V.; Svendsen, J.S.; Domorad, A.A.; Tetz, G.V.; Tetz, V.V.; Lejon, T. *Chem. Biol. & Drug Des.* **2013**, *81*, 408.
- (76) Goudgaon, N.M.; El-Kattan, G.F.; Schinazi, R.F. *Nucleosides & Nucleotides* **1994**, *13*, 849.
- (77) Kabalka, G.W. *Expert Opin. Ther. Pat.* **1998**, *8*, 545.
- (78) Thurston, D.E. *Chemistry and pharmacology of anticancer drugs*; CRC Press, Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2007.
- (79) Trippier, P.C.; Balzarini, J.; McGuigan, C. *Antiviral Chem. Chemother.* **2011**, *21*, 129.
- (80) Van Rij, C.M.; Wilhelm, A.J.; Sauerwein, W.A.G.; Van Loenen, A.C. *Pharm. World Sci.* **2005**, *27*, 92.
- (81) Wrackmeyer, B.; Köster, R. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2022.
- (82) Dodziuk, H. (Ed) *Cyclodextrins and Their Complexes*; Wiley - VCH: Weinheim, 2006.
- (83) Albin, A.; Fasani, E. (Eds.) *Drugs. Photochemistry and Photostability*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1997.

- (84) Barel, A.O.; Paye, M.; Maibach, H.I. (Eds.) *Handbook of Cosmetic Science and Technology*; Informa Healthcare: New York, 2009.
- (85) Brewster, M.E.; Laftsson, T. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2007**, *59*, 645.
- (86) Rowe, R.C.; Sheskey, P.J.; Quinn, M.E. (Eds.) *Handbook of Pharmaceutical Excipients*; Pharmaceutical Press & American Pharmacists Association: Grayslake, Washington, 2009.
- (87) Zuidam, N.J.; Nedovic, V.A. (Eds.) *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*; Springer: New York, 2010.
- (88) Cserhati, T.; Forgacs, E. *Cyclodextrins in Chromatography*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2003.
- (89) Atwood, J.L.; Steed, J.W. (Eds.) *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*; CRC Taylor & Francis: Boca Raton, 2004.
- (90) Gokel, G.W. (Ed.) *Crown Ethers and Cryptands*; The Royal Society of Chemistry: London, 1991.
- (91) Inoue, Y.; Gokel, G.W. (Eds.) *Cation Binding by Macrocycles*; Marcel Dekker: New York, 1990.
- (92) Steed, J.W.; Atwood, J.L. *Supramolecular Chemistry*; Wiley: Chichester, 2009.
- (93) Vögtle, F.; Müller, W.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1979**, *18*, 623.
- (94) Kamitori, S.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 690.
- (95) Kamitori, S.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2409.
- (96) Kamitori, S.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3825.
- (97) Gafni, A.; Cohen, Y. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 120.
- (98) Gierczyk, B.; Łęska, B.; Brzezinski, B.; Schroeder, G. *Supramol. Chem.* **2002**, *14*, 497.
- (99) Łęska, B.; Pankiewicz, R.; Gierczyk, B.; Schroeder, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *287*, 165.
- (100) Fairchild, R.M.; Joseph, A.I.; Holman, K.T.; Fogarty, H.A.; Brotin, T.; Dutasta, J.-P.; Boutin, C.; Huber, G.; Berthault, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15505.
- (101) Fogarty, H.A.; Berthault, P.; Brotin, T.; Huber, G.; Desvaux, H.; Dutasta, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10332.
- (102) Schröder, L. *Physica Medica* **2013**, *29*, 3.
- (103) Taratula, O.; Dmochowski, I. *J. Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 97.
- (104) Bartik, K.; Luhmer, M.; Heyes, S. J.; Ottinger, R.; Reisse, J. *J. Magn. Reson. B* **1995**, *109*, 164.
- (105) Ananchenko, G.S.; Moudrakovski, I.L.; Coleman, A.W.; Ripmeester, J.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2008**, *47*, 5616.
- (106) Lee, Y.J.; Park, K.D.; Yeo, H.M.; Ryu, B.J.; Nam, K.C.; Hattori, M. *J. Nanosci. Nanotech.* **2010**, *10*, 3493.
- (107) Claessens, M.; Fabre, O.; Zimmermann, D.; Reisse, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 983.
- (108) Kim, B.S.; Ko, Y.H.; Kim, Y.; Lee, H.J.; Selvapalam, N.; Lee, H.C.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 2756.
- (109) Gierczyk, B. In *Functionalized molecules - synthesis, properties and application*; Rybachenko, V.I. (Ed.); East Publisher House: Donetsk, 2010, p 119.

- (110) Gierczyk, B. In *Molecular Receptors*; Rybachenko, V.I. (Ed.); East Publisher House: Donetsk, 2011, p 105.
- (111) Bonardet, J.-L.; Gédéon, A.; Springuel-Huet, M.-A.; Fraissard, J. *Mol. Sieves* **2007**, *5*, 155.
- (112) Gil, A.; Korili, S.A.; Vicente, M.A. *Cat. Rev.* **2008**, *50*, 153.
- (113) Raftery, D. *Ann. Rep. NMR Spectr.* **2006**, *57*, 205.
- (114) Ratcliffe, C.I. *Ann. Rep. NMR Spectr.* **1998**, *36*, 123.
- (115) Romanenko, K.V. *Ann. Rep. NMR Spectr.* **2010**, *69*, 1.
- (116) Monier, M.; Abdel-Latif, D.A. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *97*, 743.
- (117) Monier, M.; Abdel-Latif, D.A. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *250-251*, 122.
- (118) Monier, M.; Ayad, D.M.; Abdel-Latif, D.A. *Coll. Surf. B: Biointerfaces* **2012**, *94*, 250.
- (119) Liu, X.; Chen, H.; Wang, C.; Qu, R.; Ji, C.; Sun, C.; Zhang, Y. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 1014.
- (120) Ma, F.; Qu, R.; Sun, C.; Wang, C.; Ji, C.; Zhang, Y.; Yin, P. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 792.
- (121) Kurczewska, J.; Schroeder, G. *Water Environ. Res* **2010**, *82*, 2387.
- (122) Kurczewska, J.; Schroeder, G. *Cent. Eur. J. Chem.* **2013**, *11*, 1723.
- (123) Yang, Y.; Alexandratos, S.D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6173.
- (124) Zagorodni, A. *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*, 2007.
- (125) Swain, P.; Mallika, C.; Srinivasan, R.; Mudali, U.K.; Natarajan, R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *298*, 781.
- (126) Hazer, O.; Demir, D. *Anal. Sci.* **2013**, *29*, 729.
- (127) Kubo, T.; Yasuda, K.; Tominaga, Y.; Hosoya, K.; Otsuka, K. *Anal. Sci.* **2013**, *29*, 417.
- (128) León-González, M.E.; Pérez-Arribas, L.V. *J. Chromatogr. A* **2000**, *902*, 3.
- (129) Voronkov, M.G.; Vlasova, N.N.; Pozhidaev, Y.N. *Russ. J. Appl. Chem.* **1996**, *69*, 631.
- (130) Huang, J.P.; Chen, X.X.; Gu, S.X.; Zhao, L.; Chen, W.X.; Chen, F.E. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 939.
- (131) Barbaras, D.; Brozio, J.; Johannsen, I.; Allmendinger, T. *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 1068.
- (132) Starks, C.M.; Liotta, C.L.; Halpern, M. *Phase-Transfer Catalysis. Fundamentals, Applications and Industrial Perspectives*; Chapman & Hall: New York, 1994.
- (133) Landini, D.; Maia, A.; Montanari, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2796.
- (134) Łeska, B.; Pankiewicz, R.; Gierczyk, B.; Schroeder, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *287*, 165.
- (135) Łeska, B.; Pankiewicz, R.; Schroeder, G.; Gierczyk, B.; Maciejewski, H.; Marciniak, B. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 821.
- (136) Łeska, B.; Pankiewicz, R.; Schroeder, G.; Maia, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5673.
- (137) Łeska, B.; Pankiewicz, R.; Schroeder, G.; Maia, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 141.
- (138) Maia, A.; Landini, D.; Betti, C.; Leska, B.; Schroeder, G. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1195.
- (139) Maia, A.; Landini, D.; Leska, B.; Schroeder, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4149.
- (140) Maia, A.; Landini, D.; Leska, B.; Schroeder, G. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10111.
- (141) Gierczyk, B.; Schroeder, G. *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 78.

dr Błażej Gierczyk; Wydział Chemii UAM

(142) Seyden-Penne, J. *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: New York, 1997.

Poznań, 25.03.2014



Błażej Gierczyk