

# ***AUTOREFERAT***

**dr inż. Mateusz Korzec**

Instytut Chemii Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytet Śląski w Katowicach

***Nowe pochodne imidów aromatycznych i imin badane w kierunku  
zastosowań w obrazowaniu komórkowym, sensorów kationów oraz  
w organicznej elektronice***

Zgodnie ze stanem prawnym obowiązującym na dzień zgłoszenia, dokumentacja została przygotowana na podstawie przepisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U .z 2018 r. poz.1668), w szczególności artykułów 218-226 wspomnianej Ustawy ze zmianami obowiązującymi w dniu 29.09.2023.

**1. Imię i nazwisko**

Mateusz Korzec

ORCID: 0000-0002-8658-1031

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

---

2020-2022	<i>Studia podyplomowe – nauczanie matematyki i biologii</i> – Wyższa Szkoła Kształcenia Zawodowego, Wrocław
2017-2019	<i>Studia podyplomowe – przygotowanie pedagogiczne</i> , Kolegium Nauk Społecznych i Filologii Obcych, Politechnika Śląska w Gliwicach
2012-2016	<i>Doktor</i> , Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Tytuł rozprawy: „ <i>Synteza bloków budulcowych dla farmacji i chemii metodą katalizy heterogenicznej w układzie nano-Pd/Cu</i> ” promotor: <i>prof. dr hab. inż. Jarosław Polański</i>
2010-2012	<i>Magister</i> , Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach
2007-2011	<i>Inżynier</i> , Wyższa szkoła zarządzania ochroną pracy w Katowicach
2007-2010	<i>Licencjat</i> , Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

---

**3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych**

---

06.11.2016	Asystent – Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii	2 lata
31.08.2018	Uniwersytet Śląski w Katowicach	
01.09.2018	Adiunkt – Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,	1 rok
31.08.2019	Uniwersytet Śląski w Katowicach	
01.08.2019	Adiunkt – Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,	4 lata
Obecnie	Uniwersytet Śląski w Katowicach.	

---

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

#### **4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego**

*Nowe pochodne imidów aromatycznych i imin badane w kierunku zastosowań w obrazowaniu komórkowym, sensorów kationów oraz w organicznej elektronice*

#### **4.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego**

---

**P1** **Mateusz Korzec**✉, Sonia Kotowicz, Katarzyna Łaba, Mieczysław Łapkowski, Jan Grzegorz Małecki, Karolina Smolarek, Sebastian Maćkowski, Ewa Schab-Balcerzak✉, *Naphthalene Diimides Prepared by a Straightforward Method and Their Characterization for Organic Electronics*, *European Journal of Organic Chemistry*, 15 (2018) 1756-1760. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201701741>, IF<sub>2018</sub> = 3,029; Liczba p. MNiSW: 35

---

**P2** Sonia Kotowicz, **Mateusz Korzec**, Mariola Siwy, Sylwia Golba, Jan Grzegorz Małecki, Henryk Janeczek, Sebastian Maćkowski, Katarzyna Bednarczyk, Marcin Libera, Ewa Schab-Balcerzak✉, *Novel 1, 8-naphthalimides substituted at 3-C position: Synthesis and evaluation of thermal, electrochemical and luminescent properties*, *Dyes and Pigments*, 158 (2018) 65-78, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.017>, IF<sub>2018</sub> = 4,018; Liczba p. MNiSW: 40.

---

**P3** **Mateusz Korzec**✉, Sonia Kotowicz, Roksana Rzycka-Korzec, Ewa Schab-Balcerzak, Jan Grzegorz Małecki, Małgorzata Czichy, Mieczysław Łapkowski, *Novel  $\beta$ -ketoenamines versus azomethines for organic electronics: Characterization of optical and electrochemical properties supported by theoretical studies*, *Journal of Materials Science*, 55 (2020) 3812-3832, <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04210-3>, IF<sub>2020</sub>=4,22; Liczba p. MEiN: 100.

---

- 
- P4** **Mateusz Korzec**✉, Katarzyna Malarz, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Roksana Rzycka-Korzec, Ewa Schab-Balcerzak, Jarosław Polański, *Live cell imaging by 3-imino-(2-phenol)-1, 8-naphthalimides: The effect of ex vivo hydrolysis*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 238 (2020) 118442, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118442>, IF<sub>2020</sub>=3,232, Liczba p. MEiN: 140.
- 
- P5** **Mateusz Korzec**✉, Sonia Kotowicz, Robert Gawecki, Katarzyna Malarz, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Mariola Siwy, Ewa Schab-Balcerzak, Justyna Grzelak, Sebastian Maćkowski, 1,8-Naphthalimides 3-substituted with imine or  $\beta$ -ketoenamine unit evaluated as compounds for organic electronics and cell imaging, *Dyes and Pigments*, 193 (2021) 109508, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109508>, IF<sub>2021</sub>=5,122; Liczba p. MEiN: 100.
- 
- P6** **Mateusz Korzec**✉, Sonia Kotowicz, Agnieszka Katarzyna Pająk, Ewa Schab-Balcerzak, *Symmetrical and asymmetrical imino-naphthalimides in perovskite solar cells*, *Opto-Electronics Review* 29 (2021) 175-180, <https://doi.org/10.24425/opelre.2021.139755> 1896-3757/, IF<sub>2021</sub>=2,227, Liczba p. MEiN: 100
- 
- P7** Sonia Kotowicz✉, **Mateusz Korzec**✉, Agnieszka Katarzyna Pająk, Sylwia Golba, Jan Grzegorz Małecki, Mariola Siwy, Justyna Grzelak, Sebastian Maćkowski, Ewa Schab-Balcerzak, *New Acceptor–Donor–Acceptor Systems Based on Bis-(Imino-1,8-Naphthalimide)*, *Materials*, 14 (2021) 2714, <https://doi.org/10.3390/ma14112714>, IF<sub>2021</sub>=3,748, Liczba p. MEiN: 140
- 
- P8** Sonia Kotowicz✉, **Mateusz Korzec**✉, Katarzyna Malarz, Aleksandra Krystkowska, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, Sylwia Golba, Mariola Siwy, Sebastian Maćkowski, Ewa Schab-Balcerzak, *Luminescence and Electrochemical Activity of New Unsymmetrical 3-Imino-1,8-naphthalimide Derivatives*, *Materials* 14 (2021) 5504, <https://doi.org/10.3390/ma14195504>, IF<sub>2021</sub>=3,748, Liczba p. MEiN: 140
- 
- P9** Sonia Kotowicz✉, **Mateusz Korzec**, Jan Grzegorz Małecki, Sylwia Golba, Mariola Siwy, Sebastian Maćkowski, Ewa Schab-Balcerzak. *Six New Unsymmetrical Imino-1,8-naphthalimide Derivatives Substituted at 3-C Position—Photophysical Investigations*. *Materials*, 15 (2022) 7043, <https://doi.org/10.3390/ma15197043>, IF<sub>2022</sub>=3,748; Liczba p. MEiN=140
-

---

**P10** **Mateusz Korzec**✉, Sonia Kotowicz, Katarzyna Malarz, Anna Mrozek-Wilczkiewicz, *Spectroscopic and biological properties of the 3-imino-1,8-naphthalimide derivatives as fluorophores for cellular imaging. Molecules, 28 (2023) 6255; <https://doi.org/10.3390/molecules28176255>, IF<sub>2023</sub>=4,6; Liczba p. MEiN=140*

---

#### **Podsumowanie scjentometryczne prac P1-P10**

Łączny współczynnik impact factor: **37,783** (średnio **3,78** na publikację)

Łączna liczba cytowani: **73**/średnio na publikację: **7,3**.

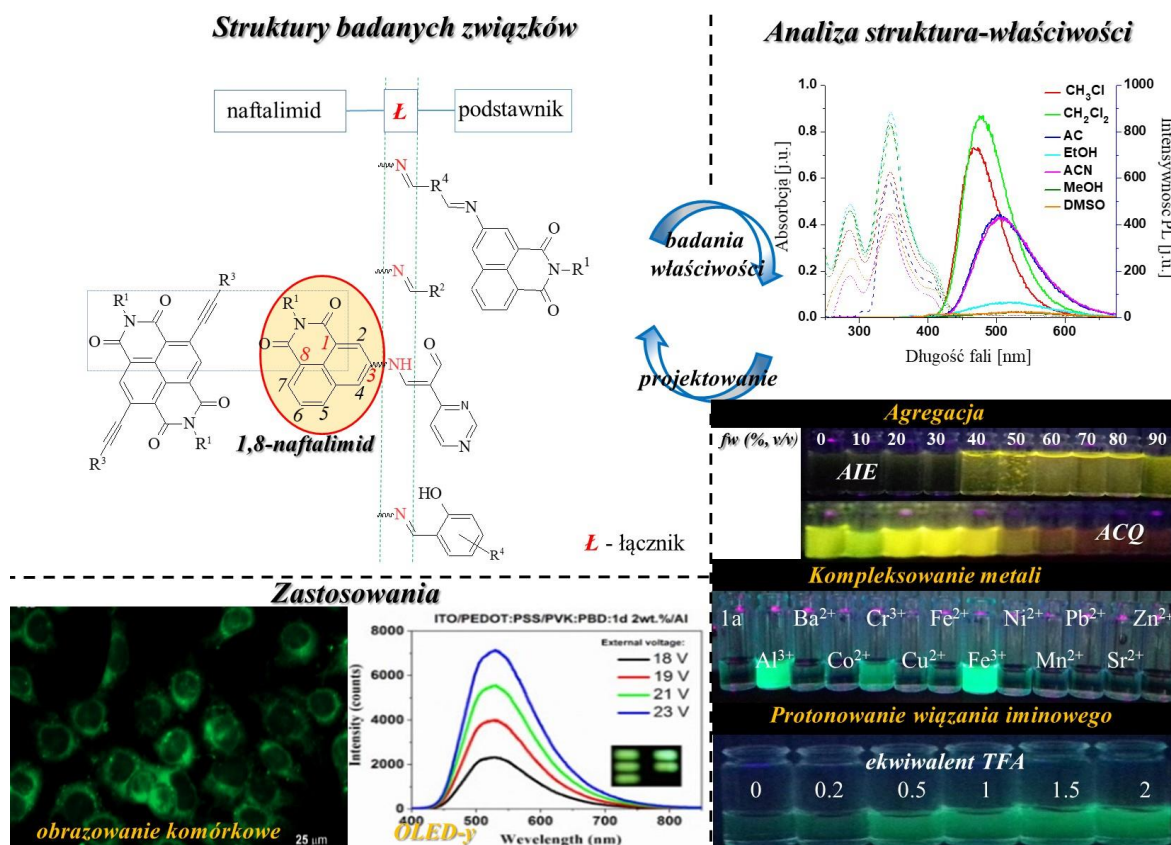
Łączna liczba punktów MEiN: **1075**/ średnio na publikację **107,5**.

---

#### **4.3. Omówienie celu prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich potencjalnego wykorzystania:**

##### **I. Streszczenie**

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego obejmuje projektowanie oraz syntezę nowych analogów imidów aromatycznych jak również badania właściwości optycznych: i) absorpcji oraz emisji w różnych rozpuszczalnikach, ii) właściwości optycznych w mieszaninie rozpuszczalnika organicznego z wodą, iii) zdolności do kompleksowania różnych jonów metali, iv) badań w zakresie protonowania wiązania iminowego czy v) rozważań dotyczących hydrolizy w środowisku wodnym. Badania ukierunkowano na określenie znaczenia właściwości luminescencyjnych pochodnych podstawionych w 3-pozycji w stosunku do pochodnych podstawionych w 4-pozycji 1,8-naftalimidu. W związku z powyższym, celem przeprowadzonych badań było określenie zasad racjonalnego projektowania struktur nowych pochodnych 1,8-naftalimidów głównie w 3-pozycji pierścienia bądź innych analogów, o jak najlepszych właściwościach luminescencyjnych, dzięki czemu można ukierunkować potencjalne zastosowanie tych związków w organicznej elektronice lub jako sensorów kationów czy jako fluoroforów do obrazowania komórkowego. Grupy związków oraz zakres wykonanych badań optycznych zestawiono na *rys. 1*. Otrzymano i scharakteryzowano 50 nowych pochodnych, które opisano w publikacjach P1-P10. Oprócz badań optycznych, wykonano również badania termiczne, elektrochemiczne oraz uzupełniono wyniki o obliczenia teoretyczne.



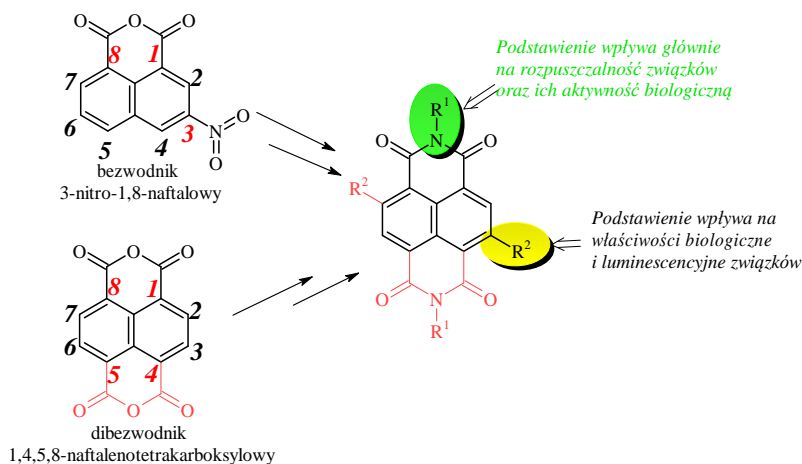
Rysunek 1. Przykłady ilustrujące zakres tematyki badawczej w ramach przedstawionego osiągnięcia

Wybrane związki przebadano również pod kątem właściwości biologicznych, obejmujących aktywność przeciwnowotworową oraz ich zdolności do wybarwienia komórkowego. Cel badań sprowadzał się do znalezienia fundamentalnych relacji pomiędzy strukturą i właściwościami elektronowymi wyjściowych związków a właściwościami finalnych materiałów funkcjonalnych. Szeroki zakres pochodnych 1,8-naftalimidów obejmował: *iminy*, *salicylo-iminy*, *β-ketoenaminy* oraz *bis(imino-imidy)* – co pozwalało na dokonanie stosownych analiz na dużej grupie nowych pochodnych, określając wpływ rodzaju łącznika czy podstawnika na badane właściwości.

## II. Wprowadzenie i motywacja

Rozwój nowych materiałów nie byłby możliwy bez racjonalnych metod projektowania, które pozwalają na określenie kluczowych elementów struktury odpowiedzialnych za wykazywane właściwości. Projektowanie jest możliwe tylko wtedy, gdy poznamy dobrze zależność pomiędzy budową związku a jego właściwościami, co może mieć swój wkład do powstania innowacyjnych rozwiązań. Wykorzystany w moich badaniach bezwodnik kwasowy, t.j. bezwodnik 3-nitro-1,8-naftalowy (CAS: 3027-38-1) oraz

dibezwodnik 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylowy (CAS:81-30-1), są trudno rozpuszczalnymi związkami, które można modyfikować w części imidowej bądź w pierścieniu naftalenowym. Wprowadzanie aminy w miejsce bezwodnika (*otrzymanie imidu*) polepsza rozpuszczalność tych związków, natomiast modyfikacje w obrębie pierścienia wpływają znacząco na właściwości biologiczne czy luminescencyjne (*rys. 2*).



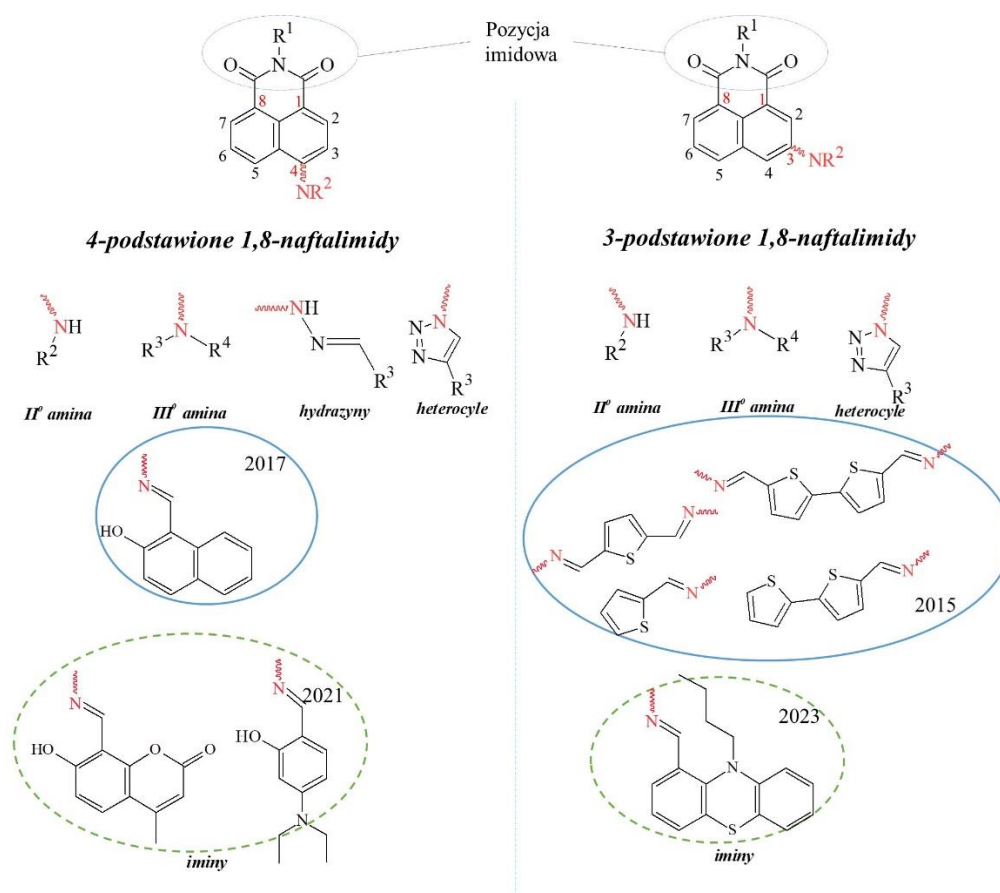
**Rysunek 2.** Wpływ podstawienia pochodnych naftalimidów/ -diimidów na ich właściwości

Struktura naftalimidu jest atrakcyjnym elementem budulcowym z niedoborem elektronów, wykazującym unikalne właściwości fotofizyczne i wysokie powinowactwo elektronowe. Należy podkreślić, że pochodne naftalimidu wykazują stabilność fototermiczną i fotochemiczną przy wysokiej wydajności kwantowej fluorescencji [1]. Dlatego też układ naftalimidu stanowi ważny element strukturalny pochodnych o korzystnych właściwościach luminescencyjnych, scharakteryzowanych już w kilku pracach przeglądowych [1-7]. Z dokonanej analizy przeglądu literaturowego wynika duża dysproporcja, jeżeli chodzi o zależność pomiędzy strukturą a właściwościami związków, która dotyczy głównie położenia podstawników w pierścieniu naftalimidowym. Modyfikacje układów naftalimidowych obejmują miejsce w pozycji imidowej oraz w pozycji 3- lub 4- pierścienia naftalenowego (*rys. 3*). Związki podstawione w 4-pozycji pierścienia znajdują szerokie zastosowanie jako materiały luminescencyjne oraz wykazują właściwości biologiczne, natomiast związki podstawione w 3-pozycji charakteryzują się głównie wysoką aktywnością biologiczną, między innymi jako interkalatory nici DNA czy jako środki przeciwnowotworowe [6]. Pochodne podstawione w pozycji 4-pierścienia naftalenowego stanowią szeroką grupę związków wykazujących właściwości luminescencyjne, istotne pod względem zastosowania w organicznej elektronice, sensorów jonów czy fluoroforów do obrazowania komórkowego itp. Większość azotowych pochodnych stanowią II i III rzędowe aminy, hydrazyny czy układy heterocykliczne. Opisane zostały również trzy pochodne iminowe podstawione w 4-pozycji

(rys. 3). Pierwszą pochodną scharakteryzowano w 2017 r., którą zbadano pod kątem zastosowania jej do oznaczania jonów  $\text{CN}^-$  w komórkach [8], drugą pochodną z grupą 2-naftolu opisano w 2021 r. w kierunku wykorzystania jej jako sensora anionu fluorkowego ( $\text{F}^-$ ) [9], kolejną pochodną z podstawnikiem 4-(dietyloamino)-2-hydroksybenzylidenowym opisano również w 2021 r. do wykrywania jonów  $\text{Al}^{3+}$  oraz  $\text{F}^-$  [10] jak również jonów  $\text{Fe}^{3+}$  [11]. Natomiast w 2015 r. opisano 3-imino-1,8-naftalimidy, które obejmowały osiem pochodnych podstawionych tiofenem bądź bitiofenem. W pracy tej scharakteryzowano podstawowe właściwości związków oraz wykazano ich zdolność do elektroluminescencji [12]. Należy zauważyć, że niewiele wiadomo o właściwościach luminescencyjnych iminowych analogów 1,8-naftalimidów, pomimo szeroko zakrojonych badań nad pochodnymi podstawionymi w pozycji 4. Ponadto brak jest informacji na temat fotofizycznych właściwości innych niż iminy pochodnych, podstawionych w 3-pozycji 1,8-naftalimidu. Podkreślić należy, że ukazane prace przeglądowe dotyczące tematyki wykorzystania pochodnych naftalimidów na przykład w obrazowaniu komórkowym obejmują pochodne podstawione w 4-pozycji 1,8-naftalimidu [5]. Natomiast, analogicznych prac opisujących pochodne podstawione w 3-pozycji 1,8-naftalimidu o podobnych zastosowaniach nie można znaleźć w literaturze. Podsumowując, studia literaturowe dotyczące pochodnych 1,8-naftalimidów wykazały niewielką liczbę opisanych 4-imino 1,8-naftalimidów o istotnych właściwościach, w stosunku do bogatej literatury dotyczącej właściwości luminescencyjnych innych analogów oraz kilka przykładów 3-imino 1,8-naftalimidów o właściwościach elektroluminescencyjnych. Przeprowadzone wstępne prace w zakresie syntezy iminowych analogów 1,8-naftalimidów wykazały różnice w otrzymywaniu tych pochodnych, natomiast dalsze badania właściwości luminescencyjnych dla pochodnych 3-imino 1,8-naftalimidów ujawniły korzystne ich właściwości fotofizyczne. W związku z powyższym, badania ukierunkowano na projektowanie a następnie syntezę związków i określenie znaczenia podstawienia w 3-pozycji w stosunku do 4-pozycji w 1,8-naftalimidzie oraz określeniu wpływu podstawnika w 3-pozycji 1,8-naftalimidu bądź w pozycji imidowej na właściwości optyczne, termiczne, elektrochemiczne, biologiczne jak również elektroluminescencyjne. Osiągnięcie habilitacyjne obejmuje aspekty syntetyczne oraz analizę wybranych właściwości na podstawie przeprowadzonych badań na grupie 50 nowych pochodnych naftalimidów, istotnych po kątem zastosowania tych związków w organicznej elektronice, jako sensorów jonów, czy też jako fluoroforów do obrazowania komórkowego. Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonych badań określono zależności pomiędzy ich budową a właściwościami, co pozwala na świadome projektowanie tego typu związków dla



konkretnych zastosowań. Rezultaty badań podsumowanych w niniejszym osiągnięciu habilitacyjnym, są przedmiotem dziesięciu monotematycznych prac o zasięgu międzynarodowym (P1 – P10).

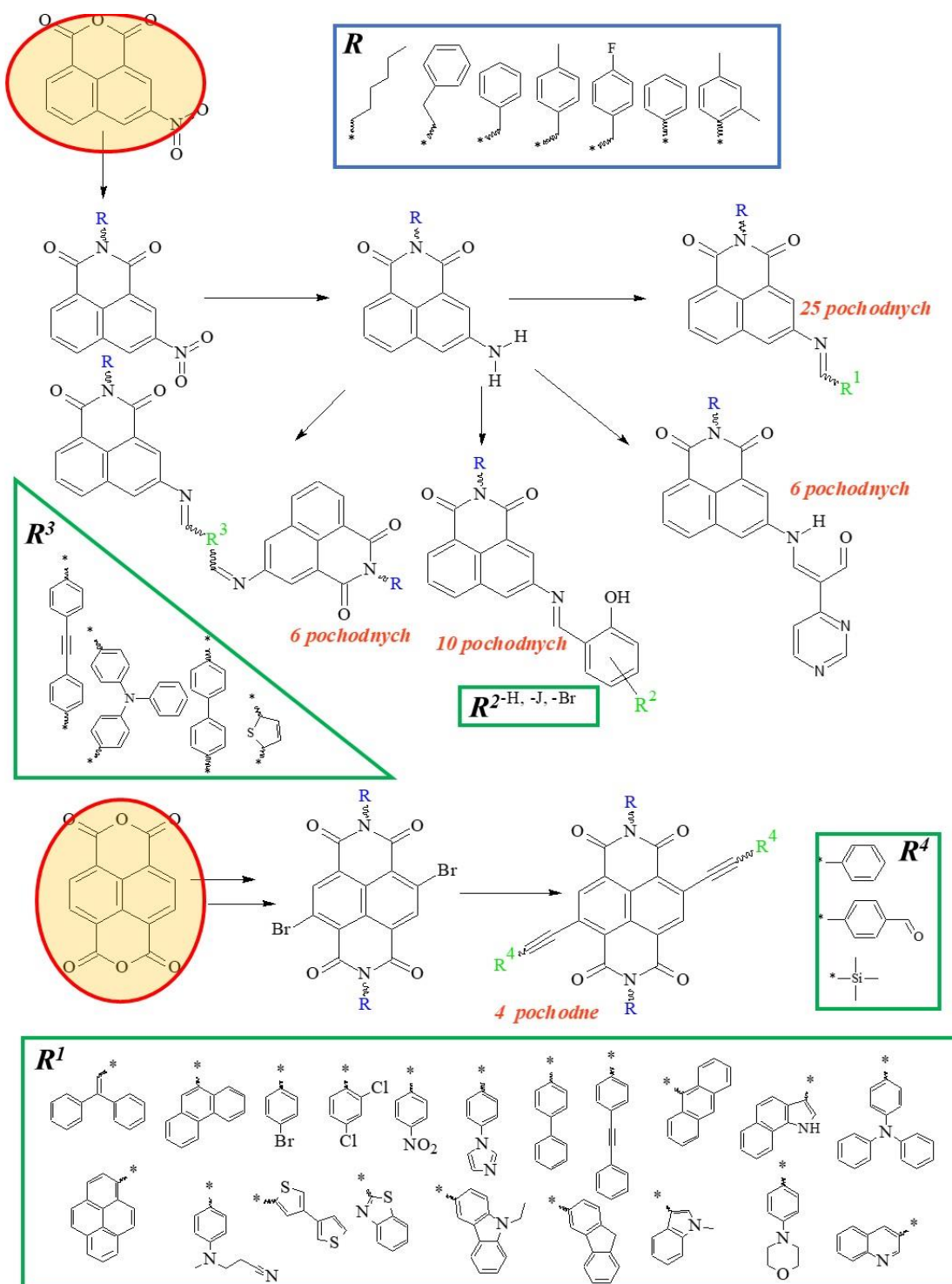


**Rysunek 3.** Przykłady pochodnych 1,8-naftalimidów z wyszczególnieniem opisanych związków z wiązaniem iminowym, wykazujących właściwości luminescencyjne.

### III. Omówienie osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę wniosku habilitacyjnego obejmuje projektowanie szeregu nowych pochodnych naftalimidów (naftaldiimidów), zwłaszcza tworzących układy donorowo-akceptorowe z łącznikiem iminowym bądź  $\beta$ -ketoenaminowym w pozycji 3-pierścienia naftalenowego (rys. 4), ich syntezę oraz zbadanie kluczowych właściwości optycznych absorpcyjnych UV-Vis i luminescencyjnych (fotoluminescencji i elektroluminescencji), w kierunku wskazania ich możliwych zastosowań, jako sensorów kationów, fluoroforów do obrazowania komórkowego czy też w organicznej elektronice np. jako komponenty warstwy aktywnej w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (z ang. OLED). Przeprowadzono także badania pozostałych istotnych właściwości nowych

pochodnych imidowych, takich jak właściwości termiczne i elektrochemiczne oraz wykonano stosowne obliczenia teoretyczne (z ang. DFT).



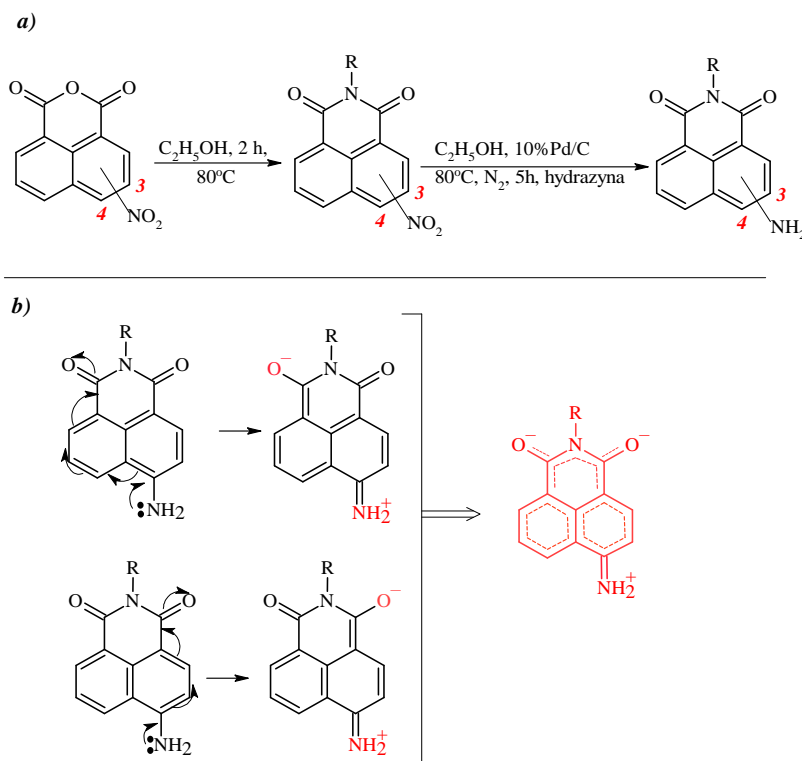
**Rysunek 4.** Ogólny schemat syntezy i struktury pochodnych, analizowanych w niniejszym osiągnięciu habilitacyjnym.

Uzyskane wyniki są przedmiotem publikacji tworzących cykl habilitacyjny. Pierwszy etap moich badań obejmował syntezę związków o zaprojektowanej budowie chemicznej

z uwzględnieniem opracowania warunków ich otrzymania, oraz badania wybranych właściwości fizykochemicznych. Po potwierdzeniu ich budowy chemicznej z wykorzystaniem spektroskopii NMR ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ ) i FTIR oraz czystości za pomocą analizy elementarnej, analizowałem wpływ ich struktury na badane właściwości. Do analizy zależności pomiędzy budową związków a ich właściwościami wykorzystałem 50 nowych, syntezowanych pochodnych 1,8-naftalimidu. Dla wybranych związków przeanalizowałem właściwości optyczne w różnych rozpuszczalnikach (absorbancja i emisja), rozszerzoną optykę w mieszaninach roztworów z wodą bądź z dodatkiem kwasu, zasady lub różnych kationów metali oraz określiłem ich potencjał aplikacyjny w organicznych diodach elektroluminescencyjnych bądź jako fluoroforów do obrazowania komórkowego. Ponadto badałem i/lub analizowałem właściwości związków w oparciu o wyniki z skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz termogravimetrii (TG), na podstawie których charakteryzowałem właściwości termiczne istotne dla zastosowań optoelektronicznych. W publikacjach wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego (**P1-P10**) przedstawiono szczegółowo wyniki z wykonanych badań.

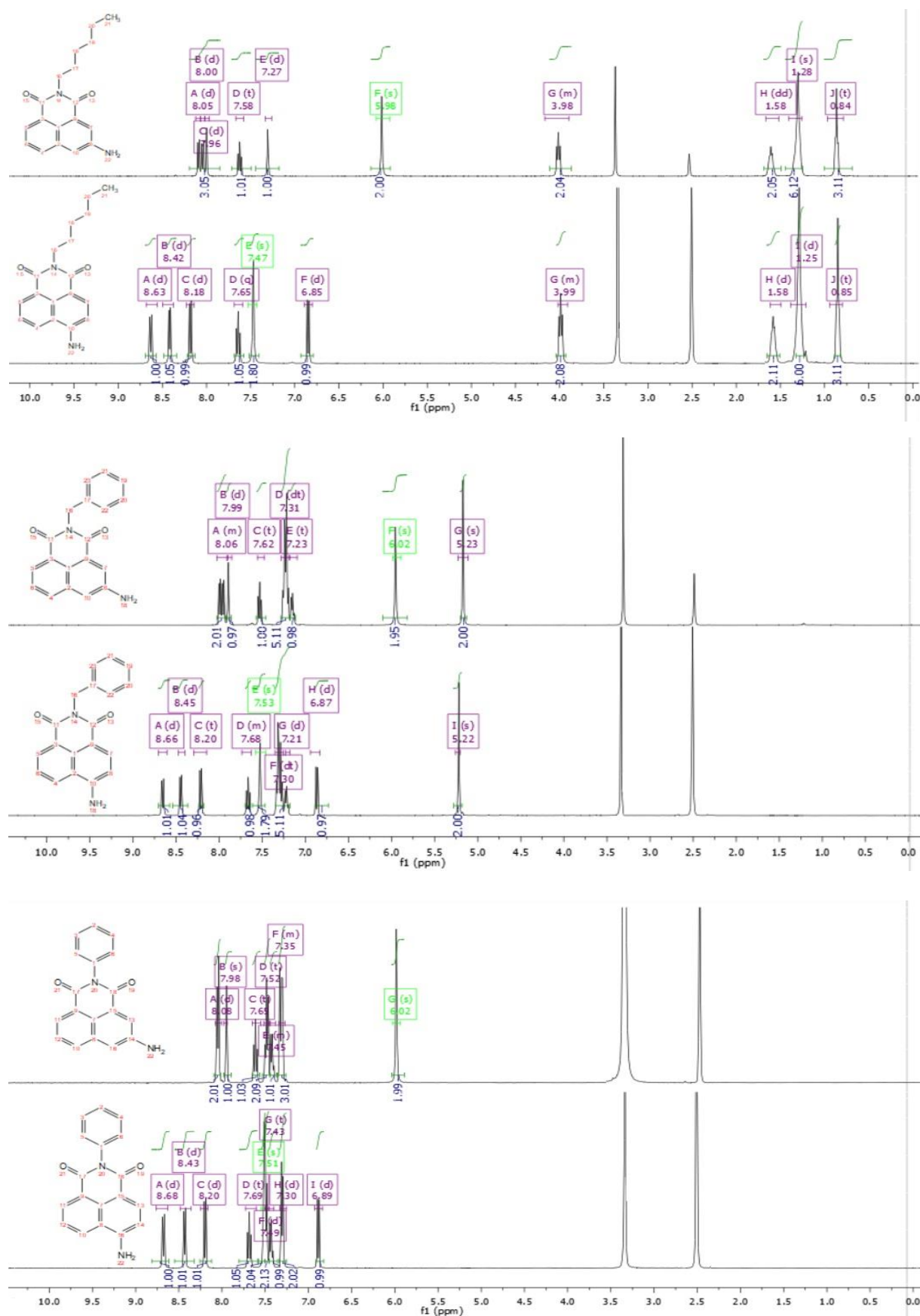
**Synteza pochodnych 1,8-naftalimidów** obejmowała reakcję pomiędzy aminową pochodną 1,8-naftalimidu a związkami karbonyłowymi. Wyjściowe aminy otrzymałem w dwuetapowej reakcji, obejmującej: kondensację aminy do bezwodnika a następnie redukcję grupy nitrowej (*rys. 5a*). W ten sposób udało się otrzymać aminy podstawione zarówno w pozycji 3- jak i 4- pierścienia. W ramach moich badań próbowałem otrzymać analogii w pozycji 3 i 4, nie mniej jednak zastosowanie podobnych warunków syntezy imin czy  $\beta$ -ketoenamin nie sprzyjało otrzymaniu związku podstawionego w 4-pozycji. Przeanalizowałem możliwe przyczyny braku rezultatów w otrzymaniu iminy czy  $\beta$ -ketoenaminy w 4-pozycji. Istotną różnicą pomiędzy aminami (w *substratach*) jest położenie grupy  $-\text{NH}_2$  w pierścieniu naftalimidowym. Biorąc pod uwagę, że w przeprowadzanych przeze mnie syntezach, grupa ta pełni rolę nukleofila i jest ona odpowiedzialna w pierwszym etapie za atak na grupę karbonylową, uzasadnione jest twierdzenie, że zasadowość jej powinna być kluczowa dla efektywności tej reakcji. Na obniżenie nukleofilowości (zasadowości) grupy  $-\text{NH}_2$  podstawionej w 4-pozycji pierścienia, wpływ ma akceptorowy charakter imidu, który wyciąga elektrony z grupy (*rys 5b.*). O różnej aktywności (zasadowości) grupy aminowej wskazują również widma  $^1\text{H}$  NMR wykonane w DMSO, które zestawilem na *rys. 6*. Grupa  $-\text{NH}_2$  podstawiona w 3-pozycji pierścienia na widmie widoczna jest przy przesunięciu ok. 6 ppm, natomiast podstawiona w 4-pozycji widoczna jest przy przesunięciu ok. 7,5 ppm niezależnie

od podstawnika w części imidowej. Ponadto przy podstawieniu grupy  $-NH_2$  w 4-pozycji, protony w pierścieniu naftalenowym są rozsunięte w szerszym zakresie przesunięć chemicznych (6,8 do 8,7 ppm) niż dla 3-pozycji (7,27 do 8,08 ppm).



**Rysunek 5.** a) ścieżka syntezy wyjściowych amin (R- podstawniki przedstawione na rys. 4), b) właściwości akceptorowe imidu, efekt push-pull ICT [5,13].

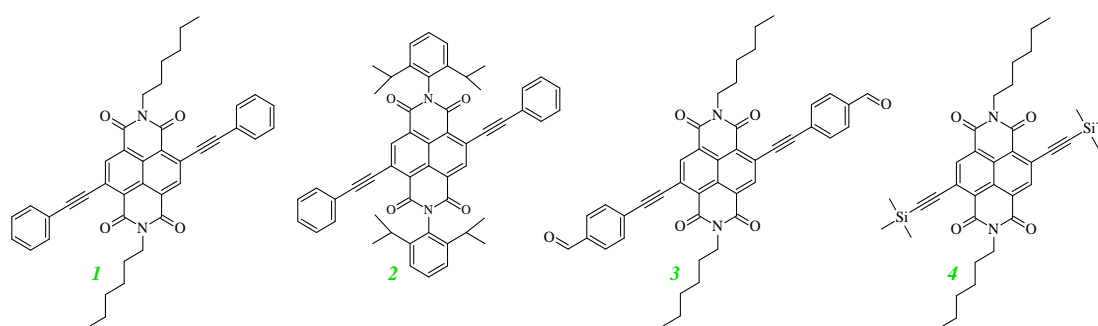
Natomiast, przesunięcia chemiczne dla podstawników w części imidowej (*grup: heksylovej, benzylovej oraz fenylovej*) nie zmieniają się w obydwu pochodnych. Zatem, można przypuszczać, że w pozycji 3-pierścienia zjawisko wyciągania elektronów jest słabsze, przez co kondensacja z grupą karbonylową zachodzi z większą wydajnością. W ramach badań wykonane zostały próby syntezy związków z aminami podstawionymi w 3- i 4-pozycji pierścienia w 1,8-naftalimidzie, co opisano w dalszej części pracy (*Porównanie reaktywności amin w syntezie pochodnych*).



Rysunek 6. Widma  $^1\text{H}$  NMR dla 3- i 4- imino 1,8-naftalimidów (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

**Projektowanie, synteza i charakterystyka związków opisanych w publikacjach P1-P10**

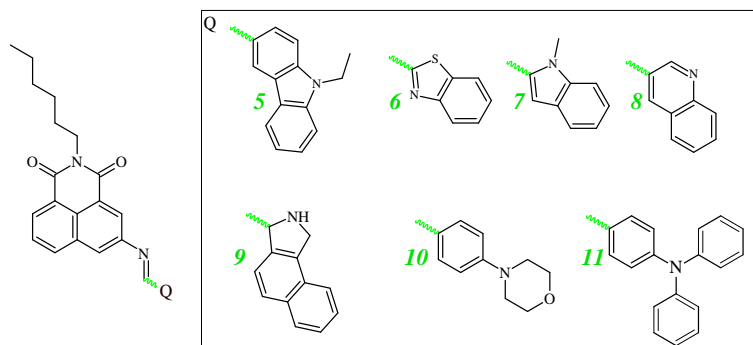
Projektowanie nowych pochodnych, zwłaszcza pochodnych podstawionych w 3-pozycji 1,8-naftalimidu, polegało na opracowaniu szeregu ścieżek syntetycznych w których 3-amino 1,8-naftalimidy stanowiły wyjściowy substrat. Należy podkreślić, że aminy są nukloofilami (*posiadają wolną parę elektronów, zlokalizowaną na atomie azotu o dużej elektroujemności*), zdolnymi do ataku na grupę karbonylową obecną w wielu różnych pochodnych, w takich jak np.: *aldehydach, ketonach, kwasach karboksylowych, chlorkach kwasowych czy estrach*. W związku z powyższym przeanalizowałem możliwości zastosowania wymienionych pochodnych, dobierając odpowiednie reagenty oraz warunki reakcji. Wyniki z przeprowadzonych syntez omówiłem w dalszej części niniejszego rozdziału, skupiając się na otrzymanych rezultatach. Dla otrzymanych grup związków prowadziłem badania ich właściwości, co opisałem w kolejnych częściach niniejszego opracowania. Na pierwszym etapie prac zmierzających do otrzymania nowej grupy związków i porównania ich właściwości z pochodnymi naftalimidu, było otrzymanie zaprojektowanych naftalenodimidów o budowie przedstawionej na *rys.7 (P1)*. Synteza tych związków obejmowała kilka etapów: bromowanie bezwodnika w pierścieniu, kondensację z aminą, wydzielenie czystej bromopochodnej, sprzężanie z alkinami terminalnymi (*reakcję Sonogashiry*) oraz wydzielenie i oczyszczanie produktu końcowego. Z powodzeniem otrzymałem cztery nowe i nieopisane w literaturze pochodne oraz przygotowałem zgłoszenie patentowe na sposób otrzymywania tych związków (*obecnie patent nr 232560 z dnia 01.03.2019*).



**Rysunek 7.** Struktury otrzymanych i przebadanych związków 1,4,5,8-naftalenodimidów (*P1*).

Kierując się zasadami zielonej chemii, sprzężanie Sonogashiry przeprowadziłem w środowisku wodnym, co pozwoliło na łatwe wydzielenie i oczyszczanie końcowego produktu. W reakcji tej wykorzystałem układ katalityczny, złożony z PdCl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, PPh<sub>3</sub> oraz dodatku proszku miedzi elektrolitycznej, bez której reakcja nie zachodziła. Co najważniejsze, po godzinie prowadzenia reakcji w temperaturze 60 °C otrzymywano pożądane produkty

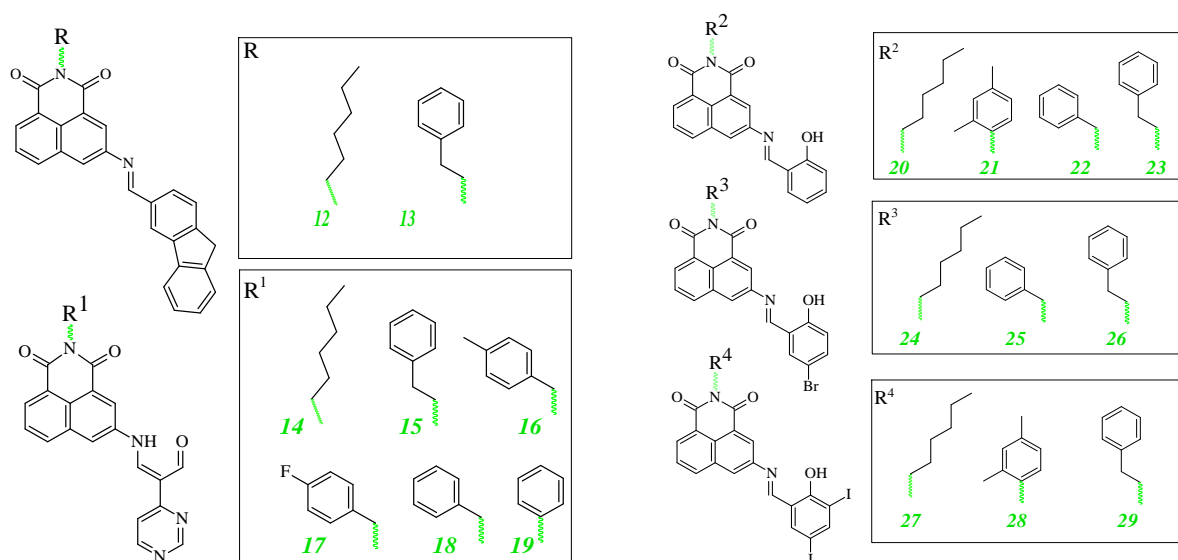
z wysoką wydajnością, a wydzielenie i ich oczyszczanie nie stanowiły większego problemu. Kolejny etap prac obejmował badania odpowiednich imin przedstawionych na *rys. 8* (związki: 5-11), co opisano w pracy *P2*. W syntezie tych związków wykorzystano 3-amino-N-heksylo-1,8-naftalimid oraz wybrane aldehydy, takie jak: 9-etylo-3-karbazolokarboksyaldehyd, benzotiazolo-2-karboksyaldehyd, 1-metyloindolo-3-karboksyaldehyd, 3-chinolinokarboksyaldehyd, 1H-benzo[g]indolo-3-karboksyaldehyd, 4-(4-morfolinyl)-benzaldehyd, 4-(difenyloamino)benzaldehyd. Reakcja obejmowała kondensację aminy z aldehydami w obecności kwasu trifluorooctowego, która prowadzona była w środowisku metanolu w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Struktury analizowanych związków przedstawiłem na *rys. 8*. Otrzymanie tych związków jest istotne, ponieważ imin opisanych w literaturze było niewiele, zatem stanowiło to podstawę do dalszych prac syntetycznych zmierzających do otrzymania szerszej grupy związków.



**Rysunek 8.** Struktury badanych związków naftalimidów, opisanych w publikacji *P2*.

Następnym etapem moich badań było opracowanie metody prowadzenia reakcji pomiędzy N-podstawionym-3-amino-1,8-naftalimidem (N-heksylo-, N-feniloetylo-, N-(4-metylobenzylo)-, N-(4-fluorobenzylo)-, N-benzylo-, N-fenilo-) a 9H-fluoreno-2-karbaldehydem lub 2-(4-pyrimidinylo)-molonodialdehydem. Odpowiednie aminy otrzymano w dwu etapowej syntezie, wychodząc z bezwodnika 3-nitro-1,8-naftalowego (*rys. 5*). Rezultatem tych syntez, było otrzymanie dwóch nowych imin z grupą fluorenową (12 i 13) oraz sześciu nowych  $\beta$ -ketoenamin, których struktury przedstawiłam na *rys. 9* (*P3*). W przeprowadzonych badaniach zmodyfikowałem sposób syntezy imin, poprzez zastosowanie ultradźwięków, co pozwoliło na skrócenie czasu reakcji z 24 do 2 godzin. Natomiast, w celu dobrania odpowiednich parametrów syntezy  $\beta$ -ketoenamin wykonałem szereg prób z różnymi aminami (z podstawnikiem: heksylowym, fenylowym oraz benzylowym) i w różnych wariantach (z grzaniem i bez grzania, z ultradźwiękami, różny czas reakcji, dodatek kwasu trifluorooctowego lub jego brak). Tabela z odpowiednimi parametrami reakcji jak również

uzyskanymi rezultatami została przedstawiona w publikacji **P3**. Na podstawie wykonanych badań, określiłem parametry syntezy tych związków. Produkty otrzymałem już po 20 minutach reakcji prowadzonej w alkoholu etylowym, wspomagając ją ultradźwiękami z dodatkiem kwasu trifluorooctowego. Po reakcji, mieszaninę chłodziłem przez 3 godziny, po czym produkt odsączałem i przemywałem alkoholem etylowym. Analizy  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR nie były wystarczające do jednoznacznego scharakteryzowania nowych związków, dlatego też dla związku 14 wykonałem i opisałem widma dwuwymiarowe COSY i HMQC. W literaturze nie ma analogicznych pochodnych z wiązaniem  $\beta$ -ketoenaminowym w 4-pozycji 1,8-naftalimidu, natomiast często wiązanie to stanowi łącznik w kowalencyjnych strukturach organicznych (ang. covalent organic frameworks, COF) [14-15].

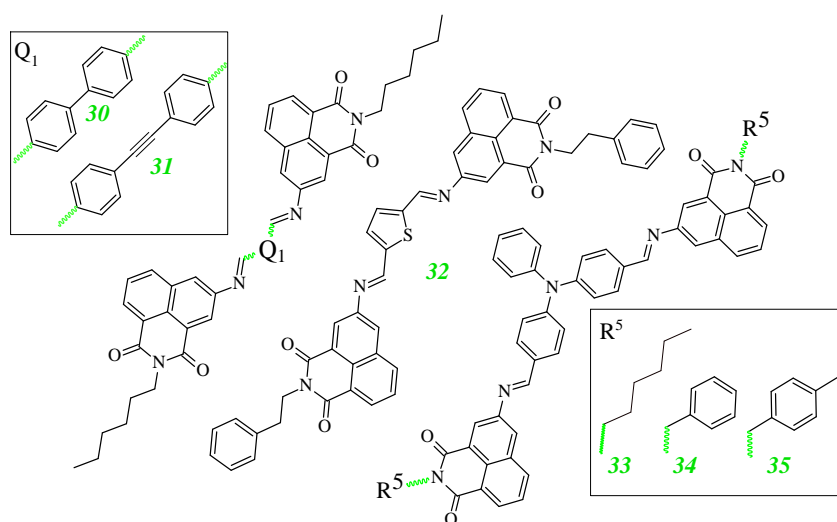


**Rysunek. 9.** Struktury otrzymanych i przebadanych imin (12-13),  $\beta$ -ketoemamin (14-19) (**P3**) oraz salicylo-imin (20-29) (**P4 i P5**).

Następnym kierunkiem moich badań, było opracowanie reakcji pomiędzy różnymi N-podstawionymi-3-amino-1,8-naftalimidami a pochodnymi aldehydu salicylowego, rezultatem czego było otrzymanie dziesięciu nowych związków pokazanych na **rys. 9**. Związki te otrzymano w reakcji odpowiednich amin z aldehydami: *salicylowym*, *5-bromosalicylowym* oraz *3,5-dijodosalicylowym*. Reakcję prowadzono w środowisku alkoholu etylowego z dodatkiem kwasu trifluorooctowego przez 2 godziny z wykorzystaniem ultradźwięków. Następnie mieszaniny chłodzono, po czym produkt odsączono i przemyto alkoholem etylowym. Następnie produkty krystalizowano z octanu etylu. Pełną charakterystyką strukturalną związków 20, 21, 22, 24, 25, 27, 28 przedstawiłem w publikacji **P4**. Natomiast charakterystykę strukturalną związków 23, 26, 29 zawarto w publikacji **P5**.

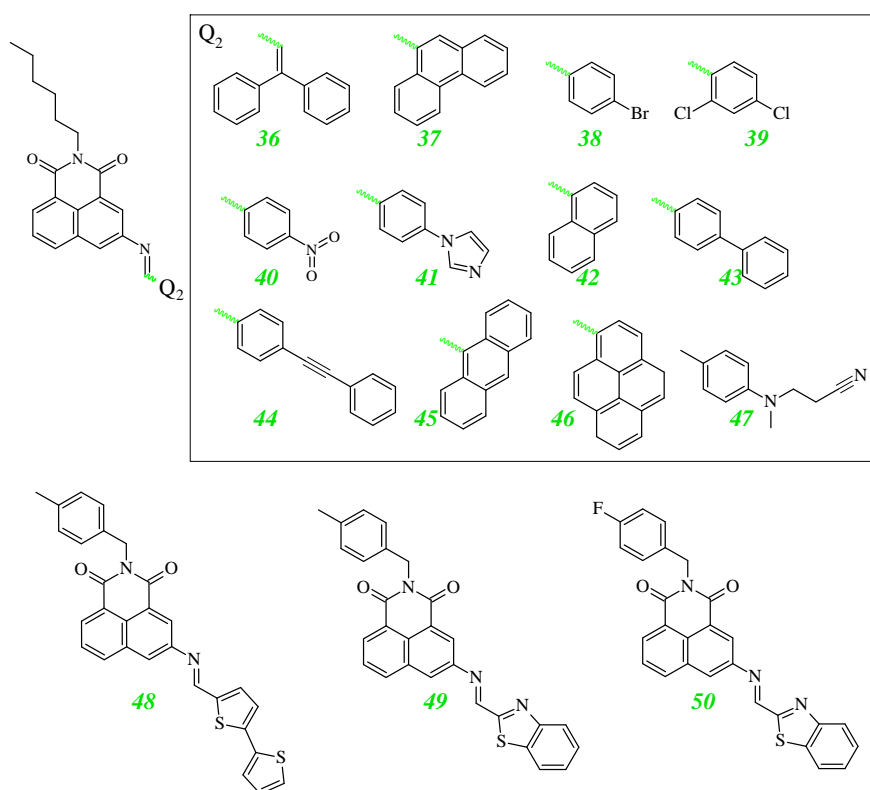


Kolejny etap moich badań polegał na otrzymaniu i scharakteryzowanie sześciu nowych pochodnych bis(3-imino-1,8-naftalimidów) przedstawionych na *rys. 10 (P7)*. Związki otrzymałem przez kondensację amin z dialdehydami, po przez prowadzenie reakcji w środowisku alkoholu etylowego z dodatkiem kwasu trifluorooctowego. Dialdehyd z wiązaniem potrójnym otrzymałam w trzyetapowej syntezie, obejmujących: sprzężanie Sonogashiry, metnolizę zasadową i ponownie sprzężanie Sonogashiry. Pozostałe dialdehydy były handlowo dostępne. Poza standardową charakterystyką związków ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR), dla związku o oznaczeniu 33 wykonałem i scharakteryzowałem widma dwuwymiarowe COSY i HMQC, co pozwoliło na pełniejszy opis budowy dla tej grupy związków.



**Rysunek. 10.** Struktury otrzymanych i przebadanych bisimin opisanych w publikacji **P7**.

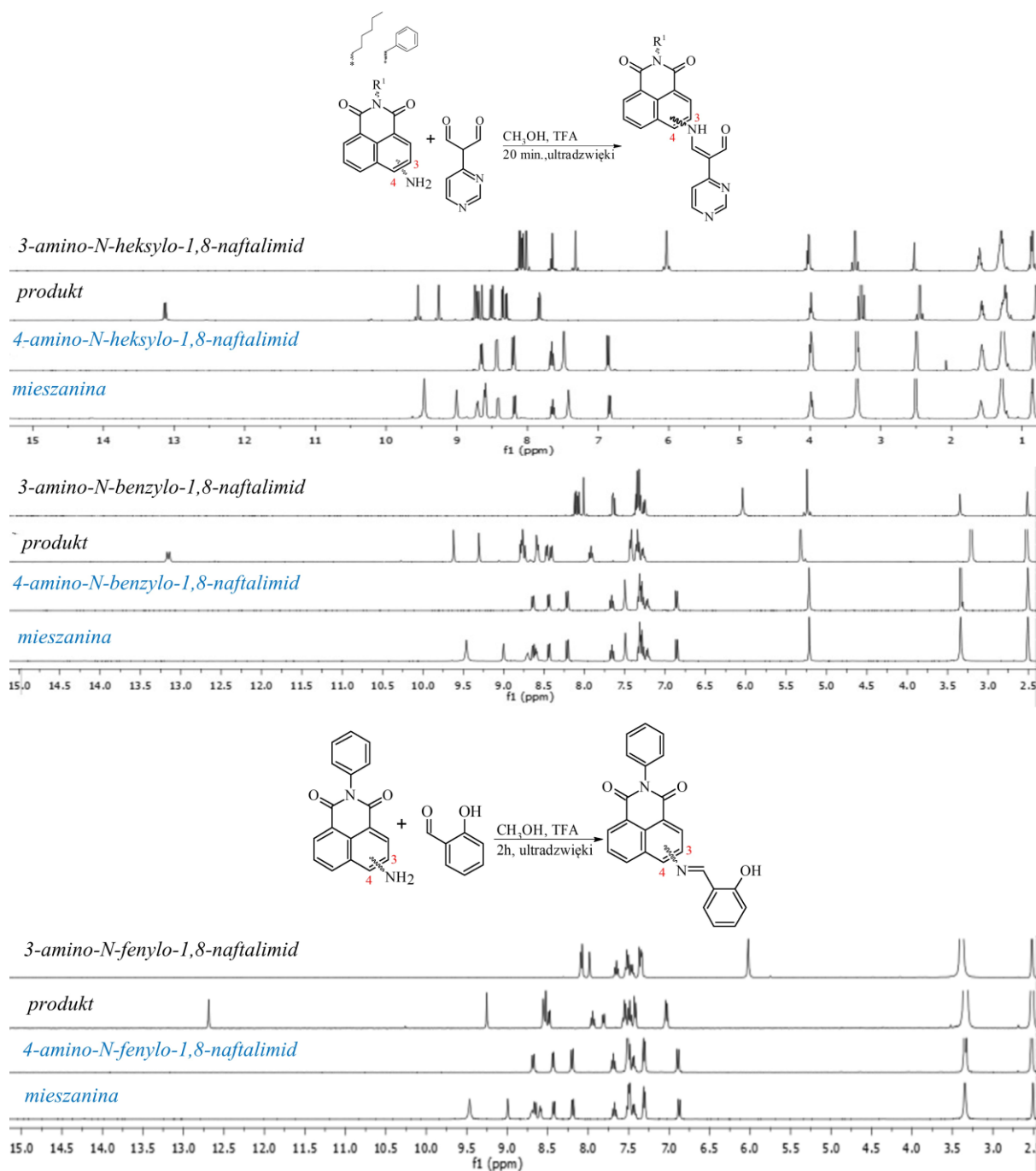
W kolejnych pracach otrzymano nowe pochodne 3-imino 1,8-naftalimidów rozszerzając zakres wykorzystanych aldehydów, których struktury przedstawiono na *rys. 11 (P8, P9 oraz P10)*. Pełną charakterystykę strukturalną związków 36–41, przedstawiono w publikacji **P8**, dla związków 42-47 przedstawiona jest w publikacji **P9**, natomiast dla związków 48-50 przedstawiona jest w publikacji **P10**.



Rysunek. 11. Struktury otrzymanych i przebadanych imin (P8-P10).

### Porównanie reaktywności amin w syntezie pochodnych podstawionych w 3- lub 4-pozycji 1,8-naftalimidu

Badania obejmowały syntezę związków (salicylo-imin oraz  $\beta$ -ketoenamin) z wykorzystaniem amin podstawionych w 3- lub 4-pozycji w 1,8-naftalimidzie, przyjmując jednakowe warunki reakcji. Zestawienie widm  $^1\text{H}$  NMR dla tych reakcji przedstawiłem na *rys. 12*. Wykorzystanie pochodnych 3-amino-1,8-naftalimidów za każdym pozwalało na otrzymanie produktu, natomiast reakcje prowadzone równolegle w tym samym czasie i w tych samych warunkach z wykorzystaniem pochodnych 4-amino-1,8-naftalimidów nie pozwoliły na osiągnięcie podobnego rezultatu. Co więcej, widma  $^1\text{H}$  NMR dla tych reakcji wskazują, że otrzymana mieszanina składa się ze substratów - brak jakichkolwiek zmian, świadczących o częściowym zajściu tych reakcji. Po tych próbach starałem się wydłużyć czas oraz zmieniałem warunki prowadzenia reakcji, nie mnie jednak nie udawało się otrzymywać na tyle wydajnej reakcji, z której można byłoby wydzielić pożądany produkt. W związku z powyższym, bardziej aktywne są aminy podstawione w 3- niż w 4-pozycji pierścienia 1,8-naftalimidu.



**Rysunek 12.** Porównanie aktywności amin podstawionych w 3- i 4- pozycji w jednakowych reakcjach z 2-(4-pyrimidynilo)-molonodialdehydem oraz aldehydem salicylowym.

W literaturze opisano kilka pochodnych podstawionych w 4-pozycji pierścienia 1,8-naftalimidowego, a ich synteza obejmowała dłuższy czas (4-10 godzin) oraz przeprowadzona była w temperaturze 80 do 90°C w etanolu z lub bez dodatku TFA [8-11]. Wykonałem próbę syntezy w podobnych warunkach pomiędzy 4-amino-N-benzylo-1,8-naftalimidem a aldehydem salicylowym - śledząc postęp reakcji metodą chromatografii cienkowarstwowej. Pomimo dłuższego czasu (72 godziny) i temperatury, cały czas na płytce były widoczne tylko

substraty. Zatem zarówno w metodzie z ultradźwiękami jak również konwencjonalnej, nie uzyskałem pochodnych podstawionych w 4-pozycji pierścienia naftalenowego.

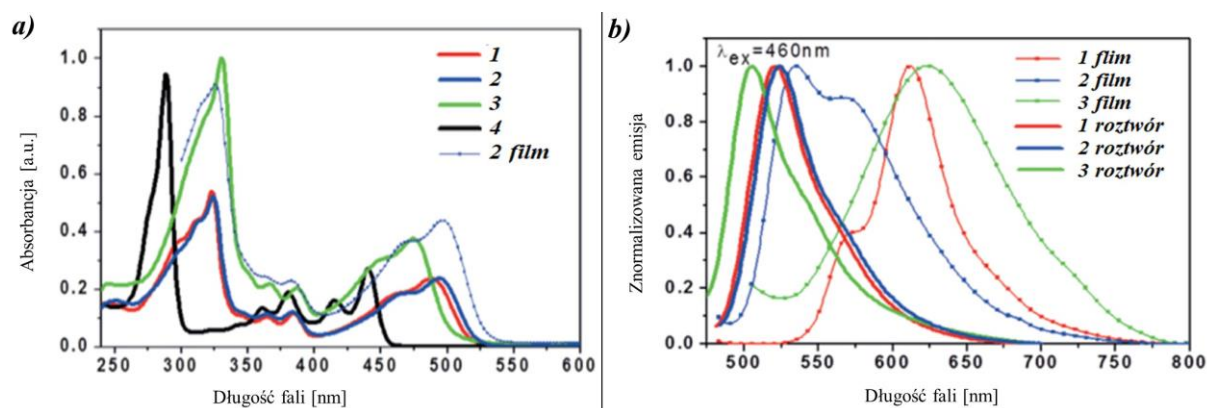
### ***Właściwości fotoluminescencyjne otrzymanych związków***

Pochodne 1,8-naftaimidu stanowią układ elektronów  $\pi$ , wykazujących efekt wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT), gdzie w stanie wzbudzonym następuje silny transfer ładunku z pozycji elektronodonorowej do grupy karbonylowej (akceptorowej), przez co generowany jest znaczny charakter dipolowy (*rys. 5b*) [5, 13]. Inne opisane mechanizmy fotofizyczne, występujące w tego rodzaju pochodnych odnoszą się do: skręconego stanu z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku (TICT) [16], fotoindukowanego przeniesienia elektronu (PET) [17], rezonansowego transferu energii fluorescencji (FRET) [18], wewnątrzcząsteczkowego transferu protonów w stanie wzbudzonym (ESIPT) [19] jak również emisji wywołanej agregacją (AIE) [3]. Często mechanizm fotofizycznej odpowiedzi analizowanych pochodnych mogą być związane są z kilkoma efektami np.: ICT/PET [20], ICT/FRET [21]. W dalszej części zostaną przedstawione wykonane badania mające na celu wyjaśnienie mechanizmów emisyjnych badanych związków. Badania optyczne dla analizowanych związków wykonywałem najczęściej w różnych rozpuszczalnikach, do których należały zaliczyć: **slabo polarne** tj.: chloroform ( $CHCl_3$ ,  $\epsilon = 4,89$ ) czy dichlorometan ( $CH_2Cl_2$ ,  $\epsilon = 8,93$ ); **polarne nieprotyczne** tj. aceton ( $(CH_3)_2CO$ ,  $\epsilon = 20,56$ ), acetonitryl ( $CH_3CN$ ,  $\epsilon = 35,94$ ) czy dimetylosulfotlenek ( $(CH_3)_2SO$ ,  $\epsilon = 46,45$ ) oraz **polarne protyczne** tj. etanol ( $C_2H_5OH$ ,  $\epsilon = 24,55$ ) czy metanol ( $CH_3OH$ ,  $\epsilon = 32,66$ ). Dla wybranych rozpuszczalników wykonywano również pomiar kwantowej wydajności ( $\Phi$ ) oraz czasów życia fluorescencji ( $\tau$ ).

### ***Badania właściwości optycznych w rozpuszczalnikach organicznych***

Analiza właściwości absorpcyjnych oraz emisyjnych w chloroformie związków 1-4 (*rys. 7*), wykazała, że na właściwości optyczne wpływają podstawniki przyłączone do pierścienia naftalenowego (*PI*). Z zarejestrowanych widm wywnioskowałem brak różnic we właściwościach absorpcyjnych UV-Vis i emisyjnych (PL) związków 1 i 2, co potwierdza znikomy wpływ podstawnika w części imidowej na ich właściwości optyczne. Natomiast, obecność podstawników w pierścieniu naftalenowym wpływa na ich właściwości optyczne. Związek z podstawioną grupą trimetylosililową (*związek 4*) charakteryzował się mniejszym zakresem absorpcji (do 420 nm) podczas gdy związki z podstawnikami fenyłowymi (*związki 1 i 2*) bądź fenyloaldehydowym (*związek 3*) zwiększyły zakres absorpcji do ponad 500 nm (*rys.*

13). Związek 4 nie wykazywał emisji podczas gdy pozostałe związki były emisyjne w zakresie od 503, 525 oraz 522, odpowiednio dla związków 3, 2, 1. Wydajności kwantowe fluorescencji ( $\Phi$ ) w chloroformie dla związków 1-3 wynosiły odpowiednio od 5,66 do 6,45 %.



Rysunek 13. Widma absorpcji (a) i emisji (b) dla naftalenodiimidów 1-4 (PI).

Właściwości emisyjne wyjściowych 3-amino-1,8-naftalimidów charakteryzują się stosunkową wysoką wydajnością kwantową fluorescencji ( $\Phi$ ) w zakresie od 34 nawet do 86,98 % w etanolu czy 40,30 do 61,43 % w chloroformie, co zostało przedstawione w publikacji **P4**. Natomiast otrzymane i badane pochodne charakteryzują się niższą wydajnością kwantową fluorescencji w czystym rozpuszczalniku, co zostało pokazane w Tabeli 1 oraz opisano w publikacjach **P3-P4** i **P7**. Spadek wydajności kwantowej związków analizowanych w kolejnych pracach, wytłumaczyć można występowaniem fotoindukowanego przeniesienia elektronów (z ang. *photoinduced electron transfers*, PET) i/lub wyłączeniem się procesu ICT. Ponadto ze względu na obecność układu cyklicznego złożonego z donora oraz wodoru w pochodnych salicylo-iminowych oraz  $\beta$ -ketenaminowych, rozpatrywałem zachodzenie procesu ES IPT. Występowanie tego efektu może być odpowiedzialne za wyższe wartości wydajności kwantowej tych związków w porównaniu do imin. Zakres badań fizykochemicznych wykonałem w rozpuszczalnikach o różnej polarności, badając wpływ środowiska na właściwości absorpcyjne i emisyjne (solwatochromiom). Ponadto, dla analizowanych grup wykonywałem badania związane z protonowaniem wiązania iminowego, jak również dla pochodnych salicylo-iminowych i  $\beta$ -ketoenamim sprawdzałem ich zdolność do kompleksowania jonów metali:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (rys.14) w różnych rozpuszczalnikach.

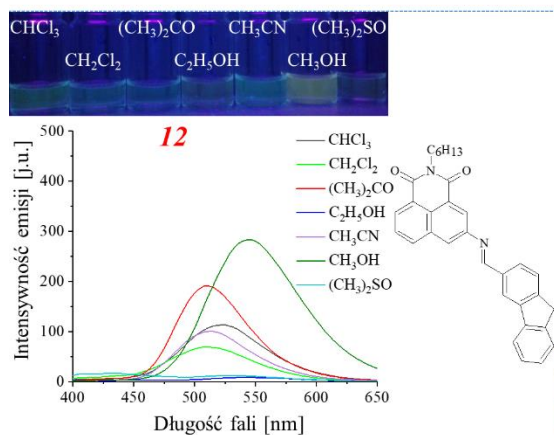
**Tabela 1.** Zmiana wydajności kwantowej ( $\Phi$ ) i czasów życia ( $\tau$ ) fluorescencji dla analizowanych związków w chloroformie ( $\text{CHCl}_3$ ).

	<i>grupa R1</i>	<i>Związek nr</i>	$\lambda_{em}$ [nm] <sup>b</sup>	$\Phi$ [%] <sup>b</sup>	$\tau$ [ns] <sup>b</sup>	<i>Pub.</i>
Amina <sup>a</sup>	heksylowa	-	522	61,43	21,12	P4
	benzylowa	-	522	40,30	19,86	P4
Salicylo-imina <sup>a</sup>	heksylowa	20	520	13,09	20,78	P4
	benzylowa	25	526	5,74	20,34	P4
$\beta$ -ketoenamina <sup>a</sup>	heksylowa	14	470	5,59	2,43	P3
	benzylowa	18	473	6,69	2,89	P3
Imina <sup>a</sup>	heksylowa	12	520	1,20	10,70	P3
	fenyloetylowa	13	522	1,08	17,23	P3
bis-(imino-imidy)	heksylowa	33	501	25	16,90	P7
	benzylowa	34	533	26	19,10	P7

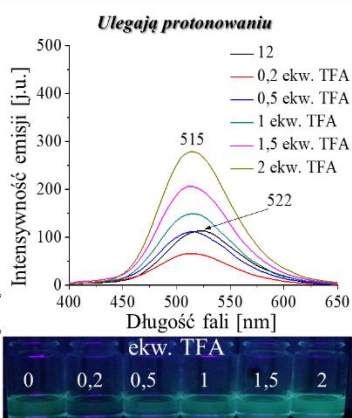
<sup>a</sup> – struktura związków pokazana na rysunku nad tabelą  
<sup>b</sup> – pomiary wykonane w chloroformie, przy stężeniu związku  $c = 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>

Przeprowadziłem badania właściwości emisyjnych imin 12 i 13 oraz  $\beta$ -ketoenamin 14-19 (**rys. 9**) z uwzględnieniem wydajności kwantowej fotoluminescencji ( $\phi$ ) i czasów jej zaniku ( $\tau$ ) wykonanych w trzech rozpuszczalnikach ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (**P3**). Wszystkie  $\beta$ -ketoenaminy wykazywały emisję światła w rozpuszczalnikach słabo-polarnych w zakresie 470-485 nm ( $\text{CHCl}_3$  oraz  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), w polarnych nieprotocznch w zakresie: 505-514 nm ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  oraz  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), natomiast w alkoholach metylowym i etylowym oraz w dimetylosulfatlenku związki charakteryzowały się niską intensywnością emisji. Wpływ rozpuszczalnika na emisję imin 12 i 13 również była widoczna, niemniej jednak nie wyzywały typowego przesunięcia maksimum emisji wraz z polarnością rozpuszczalnika a zakres emisji światła wynosił: od 507 do 547 nm. Najbardziej widoczne jest oddziaływanie alkoholu metylowego, gdzie zaobserwowano przesunięcie maksimum emisji do 547 nm. W przypadku pozostałych imin opisanych w publikacji **P8**, dla związków 36-41 (**rys. 9**), widoczne są te same zależności, a przede wszystkim znaczne przesunięcie maksimum emisji w metanolu (**rys. 14**).

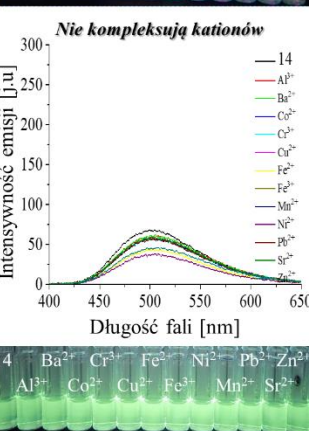
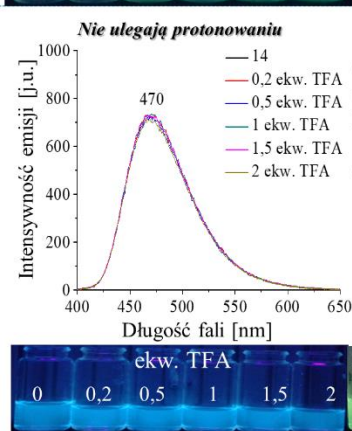
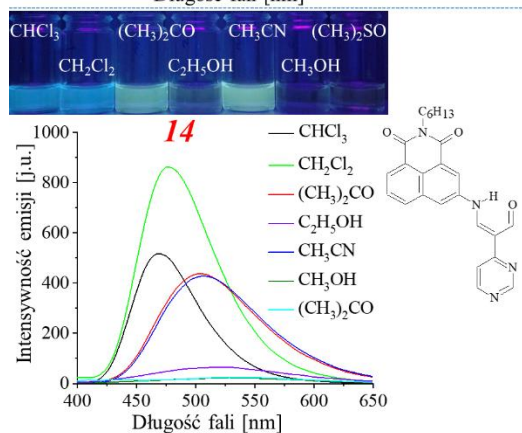
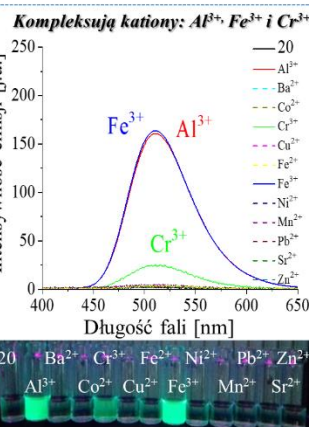
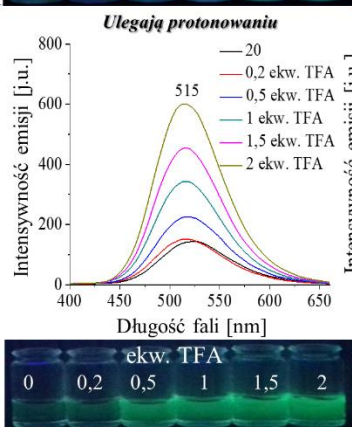
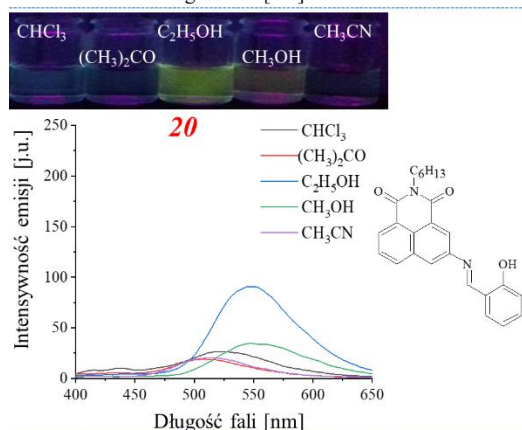
## Emisja w rozpuszczalnikach



## Badania z TFA i jonami metali



brak



**Rysunek 14.** Badania fotoluminescencyjne w rozpuszczalnikach ( $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ), protonowanie wiązania iminowego przez TFA w chloroformie ( $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  i ekwiwalentu TFA  $\Rightarrow 0,2, 0,5, 1, 1,5; 2$ ) oraz badania właściwości kompleksujących jony: Al<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> (acetonytryl,  $c = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , stosunek związków: metal  $\Rightarrow 1:1$ ).

Iminy 12 i 13 (z fluorenem) charakteryzują się niższą wydajnością kwantową w zakresie 0,46-2,8%, natomiast  $\beta$ -ketoenaminy (związki 14-19, rys. 9), które wykazują wyższe wydajności kwantowe w zakresie: 5,59 – 10,79% w chloroformie, 7,99 – 12,97% w dichlorometanie oraz 5,24 - 11,03% w acetonitrylu. Zmierzone czasy życia są dłuższe dla imin 12 oraz 13 i mieszczą się w zakresie 10,07 – 17,86 ns, podczas gdy dla  $\beta$ -ketoenamin czas zaniku jest krótszy w zakresie: 2,19-2,89 ns, co opisano w publikacji P3. Z kolei w publikacji P4 pokazano właściwości odpowiednich pochodnych salicylo-iminowych (związki 20-26, rys. 9).

Wartości wydajności kwantowych dla tych związków były w zakresie: 1,62 do 13,09 % w chloroformie oraz 1,55 do 26,60 % w etanolu. Czasy życia fluorescencji mieściły się w zakresie: 19,67 do 21,37 ns w chloroformie oraz 15,47 do 20,61 ns w etanolu. W ramach dalszych prac, wykonałem pomiary optyczne pochodnych bis-(imino-imidów) 30-35 (*rys. 10*) w chloroformie oraz NMP (*P7*). Naftalimid 32 z rdzeniem tiofenowym i 30 z rdzeniem bifenylowym wykazywały emisję światła ( $\lambda_{em}$ ) w niebieskim obszarze widmowym w obu roztworach. Zaobserwowano przesunięcie  $\lambda_{em}$  w NMP w kierunku czerwieni dla 33 i 31 w porównaniu z  $CHCl_3$ , ale dla związków 34 oraz 35 zauważono odwrotne zachowanie. Najwyższe wydajności kwantowe wykazały związki z trifenyloaminą w rdzeniu (33-35) wynoszące od 14 do 26% w chloroformie. Natomiast czasy zaniku dla tych związków mieściły się w zakresie 11,2 do 21 ns.

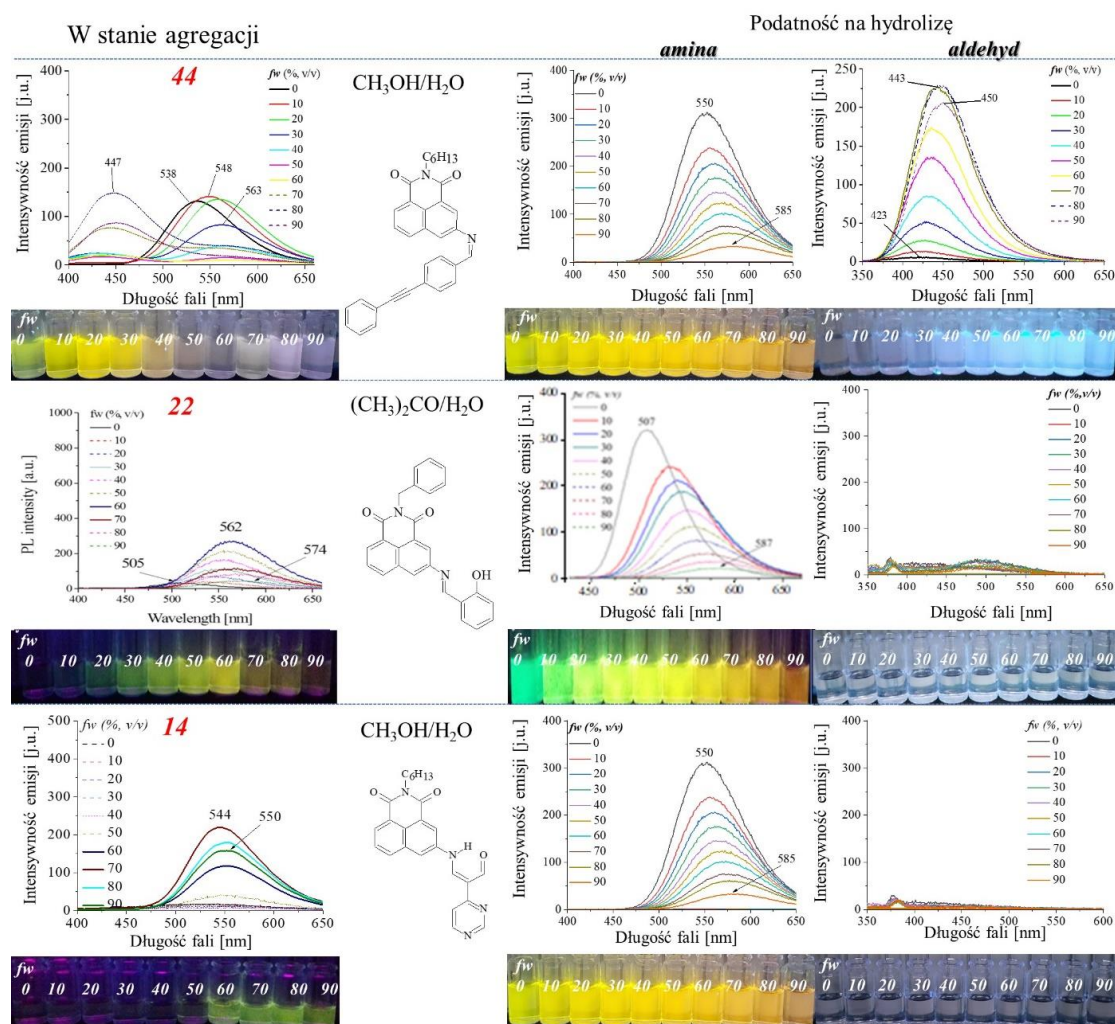
W kolejnym etapie badań, prowadziłem serię pomiarów optycznych w rozpuszczalnikach organicznych (*chloroform, aceton, metanol*) z dodatkiem kwasu trifluorooctowego (TFA). Zaobserwowałem, że dodatek TFA do badanych imin czy salicylo-imin, powodował zwiększenie fotoluminescencji (*rys. 14*), co powiązałem bezpośrednio z procesem hamowania PET i/lub włączeniem ICT. Dla opisanych pochodnych badania oraz otrzymane rezultaty zaprezentowałem w publikacjach *P3-P5, P8 i P10*. Ponadto ze względu na występowanie w pochodnych salicylo-iminowych oraz  $\beta$ -ketoenalinowych cyklicznego układu z donorami (atomami azotu oraz tlenu), podjąłem się również badań zdolności kompleksowania tych związków względem różnych jonów, takich jak:  $Al^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Pochodne salicylo-iminowe bez podstawnika wyciągającego elektrony z pierścienia (-Br lub -I), przebadane w różnych rozpuszczalnikach wykazały zdolność do kompleksowania kationów trójwartościowych tj.:  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  oraz  $Fe^{3+}$ , co pokazano w publikacji *P4*. Natomiast dla pochodnych z podstawnikiem -Br lub -I w pierścieniu w odpowiednich salicylo-iminach zmieniają zdolności do kompleksowania. Natomiast  $\beta$ -ketoenaminy, w badaniach z TFA nie wykazały żadnych zmian w emisji jak również nie wykazywały zdolności do kompleksowania jonów metali. W związku z powyższym, wyniki te wskazują na odmienne właściwości optyczne poszczególnych grup związków.

### ***Badania optyczne w mieszaninie rozpuszczalnika organicznego z dodatkiem wody***

Na dalszym etapie badań uwzględniłem wpływ wody na właściwości optyczne analizowanych związków. Badania biologiczne prowadzone są głównie w środowisku

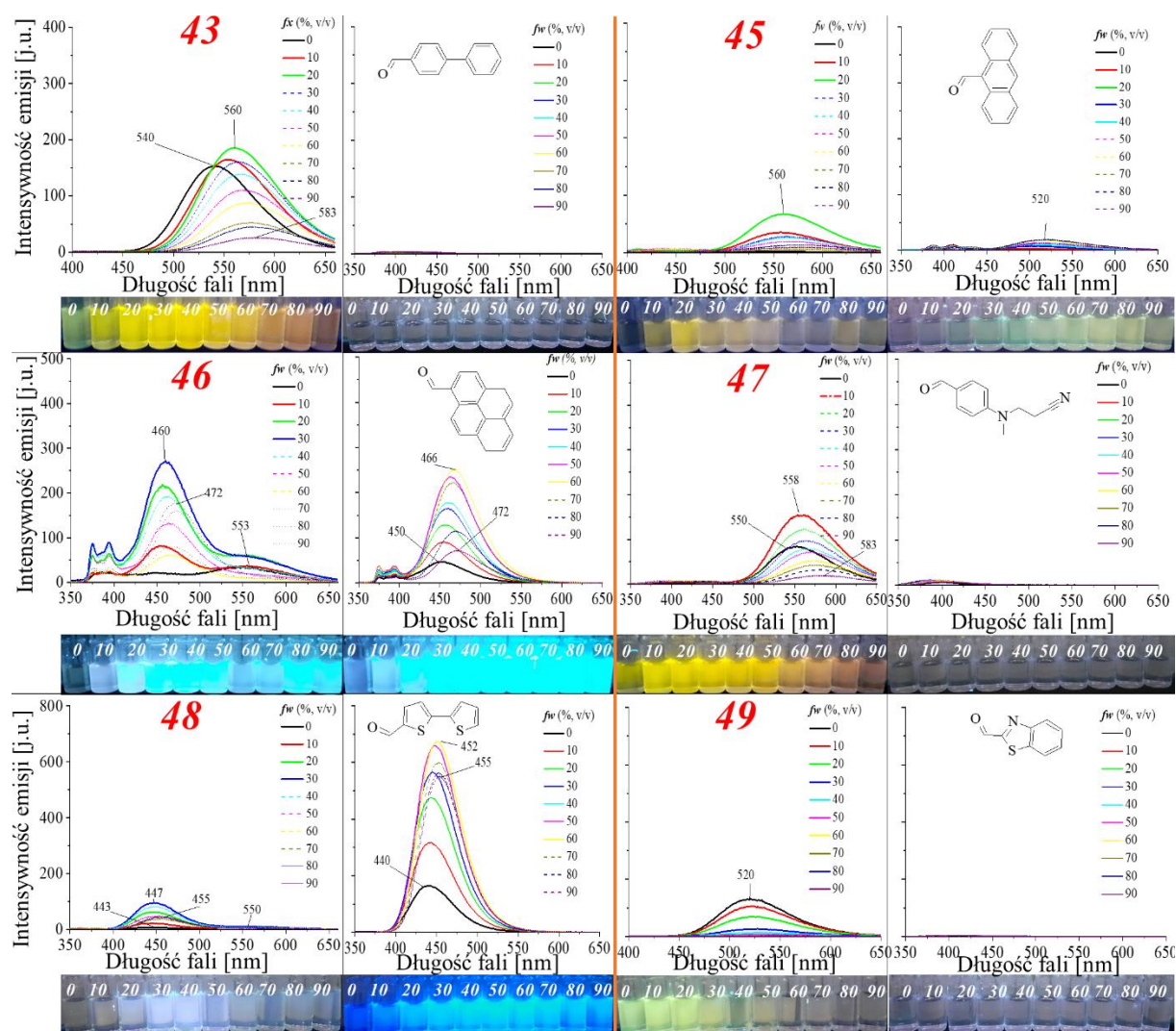


wodnym i polarnym, dlatego też w podobnych warunkach prowadziłem badania właściwości optycznych syntezowanych 1,8-naftalimidów. Ze względu na obecność wody w analizowanych próbkach, rozważałem zdolność związków do częściowej hydrolizy [22]. Zakres badań obejmował pomiar fotoluminescencji w układach: *metanol/woda* bądź *aceton/woda* itp., wraz ze wzrostem zawartości wody w układzie tj.: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 % v/v. Natomiast w celu analizy procesu hydrolizy, w podobnych warunkach wykonałem pomiary dla odpowiednich substratów (amin oraz aldehydów). Wyniki z pomiarów dla wybranych przedstawicieli poszczególnych związków przedstawiono na **rys. 15**. Wszystkie iminy i salico-iminy charakteryzowały się wygaszeniem fluorescencji (ACQ) w układach wraz ze zwiększającą się zawartością wody, natomiast  $\beta$ -ketoenaminy wykazywały zdolność do wzmocnienia emisji (AIE), niezależnie od układu rozpuszczalnik/woda, co przedstawiono w publikacjach **P3 -P5, P8** i **P10**.



**Rysunek 15.** Właściwości fotofizyczne w mieszaninie  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  dla badanych związków oraz substratów (amin i aldehydów).

Natomiast badania substratów, czyli amin oraz aldehydów wykazały różne rezultaty. Aminy wykazywały wygaszenie emisji (ACQ), natomiast dokładniejsze badania dla związków 43 – 50 (rys. 11) i odpowiadającym im substratom wykazywały zdolność niektórych aldehydów do AIE (rys. 16). Przeprowadzone badania właściwości aldehydów dały mi pewne informacje, dotyczące potencjalnej hydrolizy związków, zwłaszcza jak aldehyd okazał się być fluorogeny.



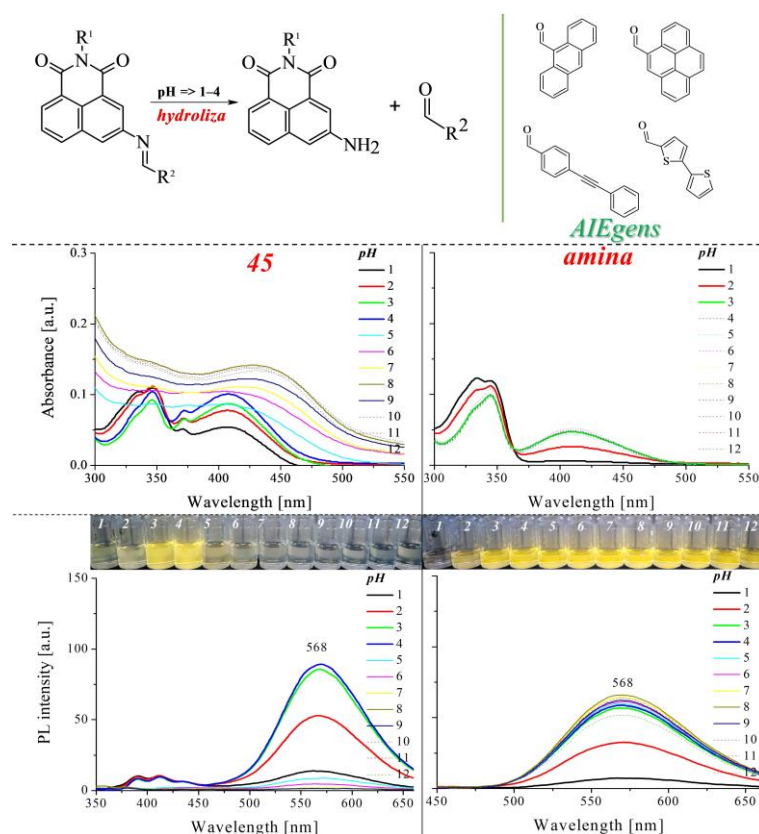
**Rysunek 16.** Właściwości fotofizyczne w stanie agregacji dla badanych związków oraz substratów (aldehydów) w układzie MeOH/H<sub>2</sub>O.

Na rys. 15 przedstawiono widma badanej iminy 44 oraz substratów, czyli aminy i aldehydu. Zauważyć można, że w nałożonych widmach w układach o większej zawartości wody dla iminy 44, pokazuje się pasmo o maksimum emisji przy 447 nm. Obecność tego pasma może świadczyć o wystąpieniu w układzie fluorogenego aldehydu, pochodzącego z częściowej hydrolizy tego związków. Możliwość hydrolizy imin poruszana była przeminie w innych badaniach, gdzie opisałem właściwości fotofizyczne i biologiczne pochodnej salicylo-iminy

[23-24]. Na **rys. 16** zestawiono właściwości imin oraz aldehydów w układzie MeOH/H<sub>2</sub>O, na podstawie których stwierdziłem, że do fluorogennych aldehydów należą: *pireno-1-karboksyaldehydu*, *antraceno-9-karboksyaldehyd*, *2,2'-bitiofeno-5-karboksyaldehyd* czy *4-fenyloetynylobenzaldehyd*.

### Badania optyczne w układzie MeOH/H<sub>2</sub>O przy pH w zakresie od 1 do 12

W kolejnym etapie badań postanowiłem sprawdzić, jak zachowują się związki w środowisku o różnym pH. Wybrałem do tego układ MeOH/H<sub>2</sub>O w stosunkach objętościowych 1:1, natomiast pH ustalałem za pomocą roztworów NaOH oraz HCl przy wykorzystaniu pH-metru. Po ustaleniu pH próbki, sporządziłem roztwór aminy oraz związków 43-50 (**rys. 11**). Stężenie badanego związku w próbce wynosiło 10 μM, natomiast pomiar absorpcji i emisji wykonywałem po 1,5 godziny od momentu sporządzenia próbki (**P10**).



**Rysunek 17.** Właściwości optyczne aminy oraz związku 45 w układzie MeOH/H<sub>2</sub>O przy różnym pH (**P10**).

Wyniki z tych badań przedstawiono w publikacji **P10**, a ogólny rezultat pomiaru dla aminy i związku 45, przedstawiono na **rys 17**. Analiza uzyskanych wyników w próbkach o pH od 1 do 4 wskazuje na obecność aminy, co świadczy o hydrolizie iminy. Dlatego w tym zakresie

pH (od 1 do 4) widma absorpcji należy przypisać otrzymanym substratom. Dla dwóch imin (46 i 48) w próbkach o pH od 1 do 4 uzyskany efekt związany był z agregacją aldehydu powstałego w wyniku hydrolizy związków. Z drugiej strony, dla związków 44 i 45, w widmach widoczna jest emisja zarówno aminy, jak i aldehydu. Natomiast dla związków 43 i 49 widoczna jest emisja aminy. Widma powyżej pH 5 wykazują częściową agregację związków i wygaszenie emisji co może oznaczać, że hydroliza związków w tym układzie nie zachodzi.

### Właściwości termiczne otrzymanych związków

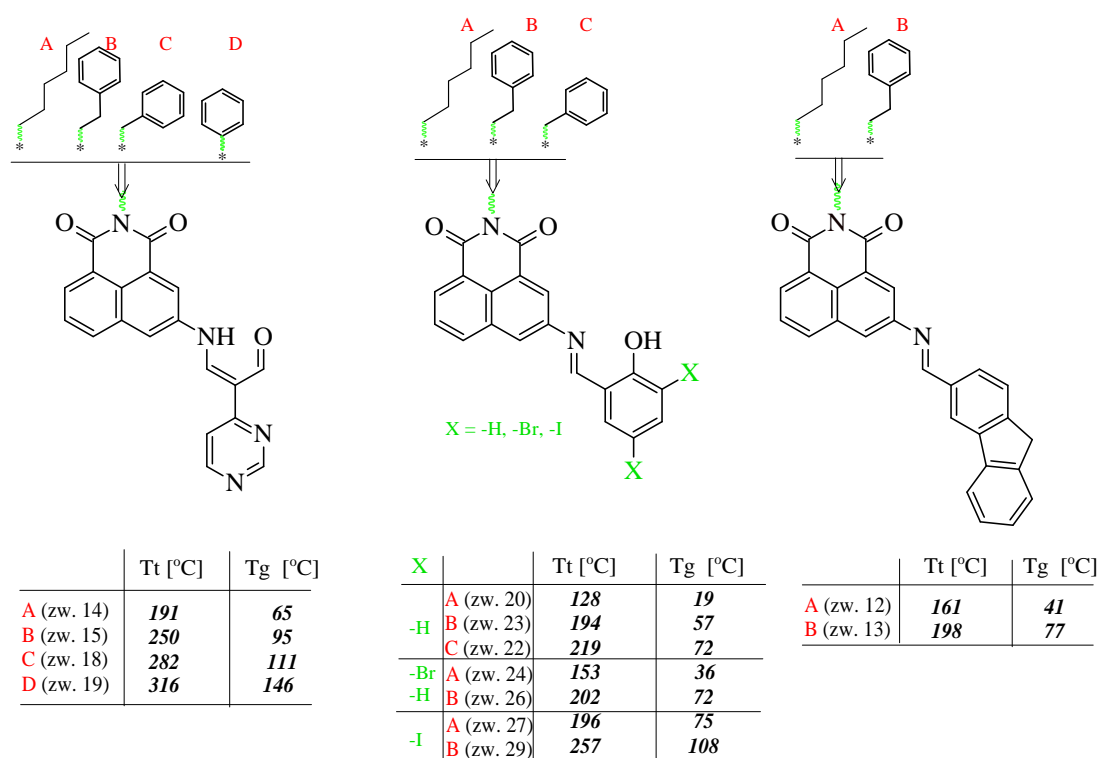
Charakterystyka związków obejmuje również określanie ich właściwości termicznych, tj. przemian termicznych oraz stabilności termicznej. Do charakterystyki termicznej związków wykorzystywano dwie metody: *analizę termograwimetryczną* (TGA) oraz *skaningową kalorymetrię różnicową* (DSC). W analizie TGA bada się głównie stabilność termiczną związków, którą określana jest za pomocą temperatury 5% ubytku masy ( $T_5$ ). Natomiast za pomocą badań DSC określono temperaturę topnienia ( $T_t$ ), zeszklenia ( $T_g$ ), czy też zimnej krystalizacji ( $T_k$ ).

Tabela 2. Właściwości termiczne analizowanych związków.

Nr	TGA	DSC				Nr	TGA	DSC			
	$T_5$ [°C]	I skan $T_t$ [°C]	II skan $T_g$ [°C] $T_k$ [°C]		$T_t$ [°C]		$T_5$ [°C]	I skan $T_t$ [°C]	II skan $T_g$ [°C] $T_k$ [°C]		$T_t$ [°C]
<b>Naftaldiiimidy (P1)</b>						<b>Bis-(imino-imidy) (P7)</b>					
1	379	254	nw	nw	nw	34	431	259	140	nw	nw
2	370	nw	275	nw	nw	35	446	209	138	nw	nw
3	305	nw	nw	nw	nw	<b>Iminy (P2, P3, P8, P9)</b>					
4	312	253	nw	nw	nw	5	363	115, 164	55	nw	nw
<b><math>\beta</math>-ketoenaminy (P3)</b>						6	366	173	35	110	171
14	329	191	65	174	216	7	361	136	47	nw	nw
15	347	250	95	152	251	8	366	87, 238	28	nw	nw
16	339	280	111	175	280	9	345	69, 238	nw	nw	nw
17	337	275	113	198	257	10	362	162	41	146	164
18	342	282	111	180	250	11	368	147	51	nw	nw
19	349	316	146	235	303	12	338	161	41	nw	nw
<b>Salicylo-iminy (P5)</b>						13	368	198	77	155	199
20	312	128	19	nw	nw	36	337	143	35	nw	nw
21	bd	bd	bd	bd	bd	37	365	164	51	nw	nw
22	325	219	72	nw	nw	38	291	120	18	78	120
23	332	194	57	125	193	39	297	138	18	93	138
24	322	153	36	124	153	40	309	153	34	72	152
25	bd	bd	bd	bd	bd	41	288	154	53	nw	nw
26	321	202	72	180	203	42	315	132	26	120	131
27	300	196	75	nw	nw	43	318	145	23	nw	nw
28	bd	bd	bd	bd	bd	44	359	151	29	90	151
29	310	257	108	198	255	45	322	175	51	135	172
<b>Bis-(imino-imidy) (P7)</b>						46	372	182	58	nw	nw
30	387	220	74	148	225	47	283	158	24	127	160
31	285	251	127	nw	nw	48	bd	bd	bd	bd	bd
32	428	255	118	170	226	48	bd	bd	bd	bd	bd
33	426	173	86	nw	nw	50	bd	bd	bd	bd	bd

nw – nie wykazano w pomiarze, bd – brak danych,  $T_5$ - temperatura dla 5% ubytku masy próbki,  $T_t$  – temperatura topnienia,  $T_g$  – temperatura zeszklenia,  $T_k$  – zimna krystalizacja,

W tabeli 2 zebrano właściwości termiczne analizowanych związków, z podziałem na grupy związków opisanych w publikacjach, stanowiących niniejsze osiągnięcie habilitacyjne (P1, P2, P3, P5, P6, P7, P8, P9). Analiza stabilności termicznej związków określana jest za pomocą temperatury 5% ubytku masy ( $T_5$ ) wyznaczonej z krzywej TGA – i dla analizowanych związków wynosiła powyżej 300 °C, poza kilkoma wyjątkami obejmujących związki: 31, 38, 39, 41 oraz 47. Natomiast z analizy DSC wynika, że  $\beta$ -ketoenaminy charakteryzują się wyższymi temperaturami topnienia związków wyznaczonych z krzywej z pierwszego cyklu grzania (191 – 316 °C) niż bis-(imino-naftalimidy) (173-259 °C) czy salicylo-iminy (128 – 257°C) i iminy (69-238 °C). W drugim cyklu grzania rejestrowano  $T_g$ ,  $T_k$  oraz  $T_m$ .



Rysunek 18. Wpływ budowy na właściwości termiczne związków.

Zauważano, że cztery związki: 1, 3, 4, 9 nie wykazywały żadnych przemian, natomiast dziewiętnaście związków: naftaldiimid (2), salicylo-iminy (20, 22, 27), bis(imino-imidy) (31, 33, 34, 35) oraz iminy (5, 7, 8, 11, 12, 36, 37, 41, 43, 46) tworzą stabilne amorficzne materiały molekularne, ponieważ dalsze ogrzewanie powyżej ich  $T_g$  nie wykazało żadnych pików dla zimnej krystalizacji i ponownego topnienia. W przypadku pozostałych dwudziestu dwóch związków, po wystąpieniu zeszklenia zarejestrowano zimną krystalizację oraz ponowne topnienie. Ponadto w publikacjach **P3** i **P5** przeanalizowałem wpływ grupy związków oraz podstawnika imidowego na temperaturę zeszklenia, a stosowne rozważania

przedstawiłem na *rys. 18*. Z jednej strony zauważyłem, że  $\beta$ -tetoenaminy wykazują wyższe wartości  $T_g$  i  $T_k$  niż pochodne salicylo-iminowe bądź iminowe (**P3**). Ponadto stwierdziłem, że związki ( $\beta$ -ketoenaminy, salicylo-iminy oraz iminy) z podstawnikiem heksylovym (**A**) w części imidowej, charakteryzują się niższymi temperaturami zeszklenia (19 do 75 °C) niż pochodne zawierające podstawniki z grupą fenylovą (**B, C, D**) przedstawionych na *rys. 18*). W tych badaniach stwierdziłem, że związki z podstawnikiem fenyloetylenowym (**B**) wykazują temperaturę zeszklenia w zakresie 57-95 °C a z podstawnikiem benzylovym (**C**) w zakresie 72-111 °C, natomiast z podstawnikiem fenylovym zarejestrowano jeszcze wyższą wartość  $T_g = 146$  °C. Ponadto, jeżeli weźmiemy pod analizę salicylo-iminy: 20, 23 oraz 22 (*rys. 17*), to zauważyć można, że w kolejności podstawnika w części imidowej (**A, B, C**) następuje podwyższenie  $T_g$  odpowiednio 19, 57, 72 °C jak również  $T_k \Rightarrow 128, 194, 219$  °C. Widoczne jest to również dla  $\beta$ -ketoenamin, takich jak: 14, 15, 18, i 19 zawierających odpowiednio grupy: **A, B, C** oraz **D**, osiągają temperaturę zeszklenia wynoszące odpowiednio: 65, 95, 111, 146 °C oraz  $T_k \Rightarrow 191, 250, 282, 316$  °C. Widać zatem wzrost temperatury zeszklenia oraz temperatury topnienia w zależności od podstawnika w części imidowej, co opisano w publikacjach **P3** i **P5**. Ponadto w publikacji **P5** przeanalizowałem wpływ podstawników (*rys. 17*, X= -H, -Br, -I) w salicylo-iminach, na wartości  $T_k$  oraz  $T_g$ . W związkach: 20, 24, 27, a także 23, 26, 29, wzrastają wraz z obecnością grup wyciągających elektrony z pierścienia (-Br, -I). Dla związków z grupą heksylovą (**A**), wartości wynoszą: 19°C (*niepodstawiony - związek 20*), 36°C (*podstawiony z jednym bromem - związek 24*), 75°C (*podstawiony dwoma jodami - związek 27*). Natomiast dla związków podstawionych grupą fenyloetylenową (**B**), wartości  $T_g$  wynoszą: 57°C (*niepodstawiony związek 23*), 72 °C (*podstawiony z jednym bromem związek 24*), 108°C (*podstawiony dwoma jodami - związek 27*). Podobnie jest z temperaturami topnienia, gdzie obecność grup wyciągających elektrony powoduje podwyższenie temperatury topnienia związków.

### **Wyznaczenie energii granicznych orbitali molekularnych**

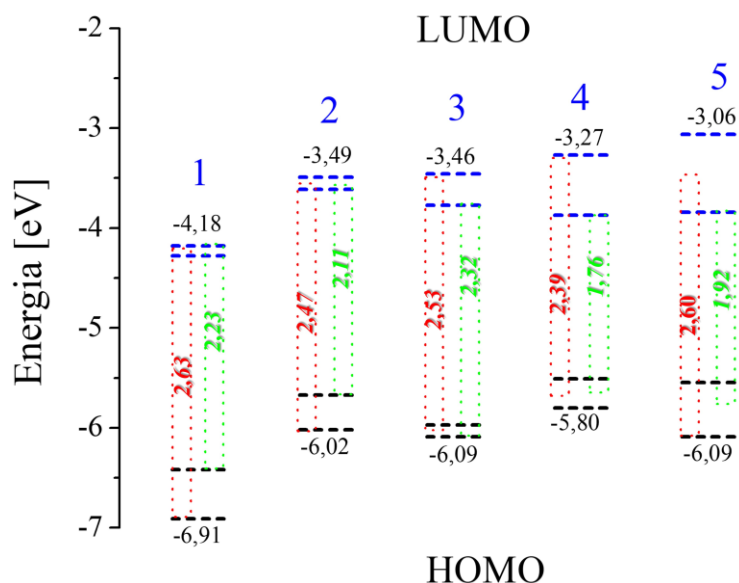
Wyznaczenie energii granicznych orbitali molekularnych HOMO (najwyższy obsadzony orbital molekularny) i LUMO (najniższy nieobsadzony orbital molekularny) było możliwe dzięki metodzie pośredniej, tj. *woltamperometrii cyklicznej (CV)*, gdzie energie HOMO i LUMO wyznaczono z onsetów pierwszych procesów utleniania i redukcji [25]. Określenie energii granicznych orbitali molekularnych oraz przerwy energetycznej stanowi jedno z ważniejszych charakterystyk związków przeznaczonych dla organicznej elektroniki (*rys. 19*).

Tabela 3. Wyznaczone energie HOMO i LUMO metodą CV dla analizowanych związków.

Nr	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$E_g$ [eV]	Nr	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$E_g$ [eV]
<b>Naftaldimidy (P1)</b>				<b>Bis-(imino-imidy) (P7)</b>			
1 <sup>a</sup>	-6,42	-4,19	2,23	34 <sup>b</sup>	-5,65	-3,37	2,28
2 <sup>a</sup>	-6,64	-4,26	2,43	35 <sup>b</sup>	-5,66	-3,27	2,39
3 <sup>a</sup>	-6,56	-4,28	2,38	<b>Iminy (P2, P3, P8, P9)</b>			
4 <sup>a</sup>	-6,91	-4,18	2,63	5 <sup>b</sup>	-5,81	-3,46	2,35
<b><math>\beta</math>-ketoenaminy (P3)</b>				6 <sup>b</sup>	-5,84	-3,60	2,24
14 <sup>b</sup>	-5,87	-3,54	2,33	7 <sup>b</sup>	-5,69	-3,31	2,38
15 <sup>b</sup>	-5,92	-3,49	2,43	8 <sup>b</sup>	-5,69	-3,44	2,25
16 <sup>b</sup>	-6,02	-3,55	2,47	9 <sup>b</sup>	-5,71	-3,70	2,01
17 <sup>b</sup>	-5,91	-3,61	2,30	10 <sup>b</sup>	-5,59	-3,46	2,13
18 <sup>b</sup>	-5,80	-3,59	2,21	11 <sup>b</sup>	-5,58	-3,06	2,52
19 <sup>b</sup>	-5,67	-3,56	2,11	12 <sup>b</sup>	-5,76	-3,42	2,34
<b>Salicylo-iminy (P5)</b>				13 <sup>b</sup>	-5,77	-3,53	2,24
20 <sup>b</sup>	-5,97	-3,46	2,51	36 <sup>b</sup>	-6,09	-3,49	2,60
21	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	37 <sup>b</sup>	-5,86	-3,52	2,34
22 <sup>b</sup>	-6,05	-3,55	2,50	38 <sup>b</sup>	-5,75	-3,56	2,21
23 <sup>b</sup>	-6,00	-3,47	2,53	39 <sup>b</sup>	-5,84	-3,45	2,44
24 <sup>b</sup>	-6,06	-3,65	2,41	40 <sup>b</sup>	-6,08	-3,38	2,33
25	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	41 <sup>b</sup>	-5,79	-3,74	1,95
26 <sup>b</sup>	-6,00	-3,56	2,44	42 <sup>b</sup>	-5,76	-3,35	2,41
27 <sup>b</sup>	-6,09	-3,77	2,32	43 <sup>b</sup>	-5,65	-3,37	2,28
28	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	44 <sup>b</sup>	-5,74	-3,49	2,25
29 <sup>b</sup>	-6,09	-3,70	2,39	45 <sup>b</sup>	-5,76	-3,84	1,92
<b>Bis-(imino-imidy) (P7)</b>				46 <sup>b</sup>	-5,91	-3,77	2,14
30 <sup>b</sup>	-5,51	-3,72	1,79	47 <sup>b</sup>	-5,55	-3,58	1,97
31 <sup>b</sup>	-5,80	-3,83	1,97	48	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>
32 <sup>b</sup>	-5,56	-3,35	2,21	48	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>
33 <sup>b</sup>	-5,63	-3,87	1,76	50	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>

Stężenie związku:  $c=10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, rozpuszczalnik: dichlorometan, elektrolit: 0,1 mol/dm<sup>3</sup> Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, platynowa elektroda pracująca.  
a-  $E_{LUMO} = -(E_{red}^{onset} + 5.1)$  eV;  $E_{HOMO} = -(E_g^{opt} - E_{LUMO})$  eV  
b-  $E_{LUMO} = -(E_{red}^{onset} + 5.1)$  eV,  $E_{HOMO} = -(E_{ox}^{onset} + 5.1)$ ;

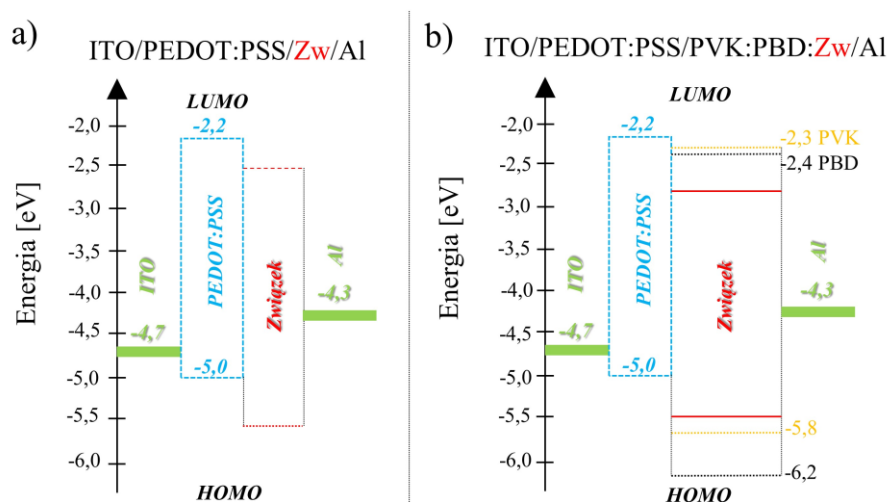
Badania elektrochemiczne wykonywane były w dichlorometanie przy wykorzystaniu elektrolitu Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> oraz platynowej elektrody pracującej, a wyniki tych prac zestawiono w tabeli 3 (P1, P2, P3, P5, P7, P8, P9). Na rys. 19, zestawiono zakresy energii HOMO i LUMO oraz  $E_g$  dla zbadanych związków. Naftalenodimidy charakteryzują się najniższymi energiami zarówno HOMO (od -6,42 do -6,91 eV) jak i LUMO (od -4,18 do -4,28 eV), natomiast zakres przerwy energetycznej dla tych związków wynosi od 2,23 do 2,63 eV.  $\beta$ -Ketoenaminy charakteryzują się energią HOMO w zakresie od -5,67 do -6,02 eV oraz LUMO od -3,49 do -3,61 eV, dla których otrzymane wartości przerwy energetycznej wynoszą od 2,11 do 2,47 eV. Dla salicylo-imin energia HOMO mieści się w zakresie od -5,97 do -6,09 eV a LUMO od -3,46 do -3,77 eV, dla których przerwa energetyczna jest w zakresie od 2,32 do 2,53 eV. Energia bis-(imino-imidów) dla poziomu HOMO mieści się w zakresie od -5,51 do -5,80 eV a dla LUMO od -3,27 do -3,87 eV, dla których przerwa energetyczna jest w zakresie od 1,76 do 2,39 eV. Iminy wykazywały największy zakres energii dla poziomu HOMO od -5,55 do -6,09 eV oraz LUMO -3,06 do -3,84 eV przerwa energetyczna wynosiła od 1,92 do 2,60 eV. Rozkład poziomów HOMO i LUMO jak również wartość przerwy energetycznej dla poszczególnych grup związków zestawiono na rys. 19.



**Rysunek 19.** Zakres energii HOMO i LUMO dla przebadanych grup związków (**1**- naftalidimidy, **2** –  $\beta$ -ketoenaminy, **3**- salicyloiminy, **4**- bis(imino-imidy), **5**- iminy) oraz zaznaczona przerwa energetyczna dla związków o największej (czerwony kolor) i najmniejszej (zielony kolor) wartości  $E_g$ .

### Właściwości elektroluminescencyjne (EL)

Dla prawidłowego działania urządzenia,  $E_g$  powinno być odpowiednio niskie (korzystnie  $< 3$  eV), a energie HOMO i LUMO powinny komponować się w poziomy energetyczne kolejnych elementów urządzenia – co zapewnia efektywną rekombinację ekscytonu w warstwie emisyjnej [26]. Zdolności do elektroluminescencji wybranych związków badano w diodach o strukturze ITO/PEDOT:PSS/związek/Al i ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:związek/Al, gdzie zawartość związku wynosiła 2 lub 15% wagowych.



**Rysunek 20.** Poziomy HOMO i LUMO dla konstruowanych urządzeń.



Na *rys. 20* pokazano schemat poziomów energii materiałów wykorzystanych do konstruowanych prototypów urządzeń, dla których mierzono właściwości elektroluminescencji (EL) badanych związków. Rejestrowano widma elektroluminescencyjne skonstruowanych diod w zależności od napięcia źródłowego, badając maksimum pasma emisyjnego oraz względną intensywność (j.u.). W tabeli 4 zestawiono otrzymane rezultaty przedstawione w publikacjach: *P1, P2, P5, P7-P9*.

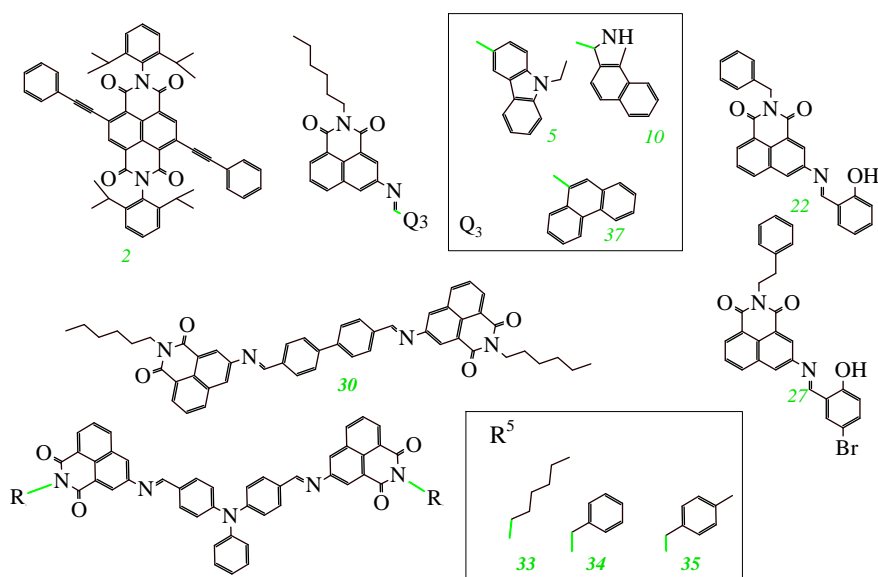
**Tabela 4.** Właściwości elektroluminescencyjne (max pasma oraz intensywność) OLED zawierających analizowane związki.

Nr	sam		2%		15%		Nr	sam		2%		15%	
	$\lambda_{EL}$ [nm]	Inten. EL (j.u.)	$\lambda_{EL}$ [nm]	Inten. EL (j.u.)	$\lambda_{EL}$ [nm]	Inten. EL (j.u.)		$\lambda_{EL}$ [nm]	Inten. EL (j.u.)	$\lambda_{EL}$ [nm]	Inten. EL (j.u.)	$\lambda_{EL}$ [nm]	Inten. EL (j.u.)
<i>Nafaldiidymidy (P1)</i>							<i>Bis-(imino-imidy) (P7)</i>						
1	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	563, 610	<i>bd</i>	34	675	608	<i>nw</i>	<i>nw</i>	535	267
2	634	320	<i>bd</i>	<i>bd</i>	540, 586, 659	<i>bd</i>	35	675	489	<i>nw</i>	<i>nw</i>	532	226
3	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	684	25000	<i>Iminy (P2, P8, P9)</i>						
4	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	5	634	27000	551	40000	539	2500
<i><math>\beta</math>-ketoenaminy (P5)</i>							6	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	583	3900
14	<i>nw</i>	<i>nw</i>	600	<i>bd</i>	650	<i>bd</i>	7	<i>nw</i>	<i>nw</i>	529	820	552	950
15	<i>nw</i>	<i>nw</i>	555	<i>bd</i>	590	<i>bd</i>	8	<i>nw</i>	<i>nw</i>	501	15000	554	6500
16	<i>nw</i>	<i>nw</i>	570	<i>bd</i>	575	<i>bd</i>	9	646	390	541	900	551	1200
17	<i>nw</i>	<i>nw</i>	560	<i>bd</i>	565	<i>bd</i>	10	<i>nw</i>	<i>nw</i>	539	2700	564	4500
18	<i>nw</i>	<i>nw</i>	555	<i>bd</i>	555	<i>bd</i>	11	<i>nw</i>	<i>nw</i>	538	42000	541	50000
19	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	12	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>
<i>Salicylo-iminy (P5)</i>							13	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>
20	<i>nw</i>	<i>nw</i>	565	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	36	<i>nw</i>	<i>nw</i>	497	7332	565	2425
21	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	37	636	6390	507	17410	525	19602
22	633	<i>bd</i>	540	50568	585	<i>bd</i>	38	<i>nw</i>	<i>nw</i>	504	62103	507	25123
23	<i>nw</i>	<i>nw</i>	580	<i>bd</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	39	<i>nw</i>	<i>nw</i>	495	44236	525	3058
24	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	590	<i>bd</i>	40	<i>nw</i>	<i>nw</i>	503	8956	<i>nw</i>	<i>nw</i>
25	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	41	<i>nw</i>	<i>nw</i>	500	39205	536	1280
26	<i>nw</i>	<i>nw</i>	585	<i>bd</i>	580	<i>bd</i>	42	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>
27	711	<i>bd</i>	590	<i>bd</i>	605	<i>bd</i>	43	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>
28	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	44	<i>nw</i>	<i>nw</i>	506	41681	519	20781
29	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	600	<i>bd</i>	45	<i>nw</i>	<i>nw</i>	513	7580	620	4233
<i>Bis-(imino-imidy) (P7)</i>							46	<i>nw</i>	<i>nw</i>	506	30430	560	3931
30	675	125	<i>nw</i>	<i>nw</i>	525	1837	47	<i>nw</i>	<i>nw</i>	526	5187	551	13419
31	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	529	7091	48	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>
32	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	<i>nw</i>	49	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>
33	670	2207	540	14228	555	195060	50	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<i>bd</i>

*bd* – brak danych; *nw* – nie zarejestrowano widma;

Pierwszą serią wytypowanych związków do badań elektroluminescencyjnych były natalenodiimidy 1,2,3 (*rys. 7*), opisane w publikacji *P1*. Skonstruowano urządzenia o podanej powyżej budowie z warstwą aktywną, którą stanowiła warstwa otrzymana z związków 1-3 oraz mieszanina z PVK:PBD z dodatkiem 15% wagowych badanego związku. Urządzenia typu ITO/PEDOT:PSS/*związek 1 lub 3*/Al nie wykazały EL, w przeciwieństwie do diody z 2 ( $\lambda_{EL}$  = 634 nm). Dla urządzeń ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:*ZW(15%.wag.)*/Al w tabeli 4 zestawiono maksimum pasma emisyjnego oraz względną intensywność (j.u.), z której wynika, że związek 3 wykazał się intensywną EL z maksimum pasma przy  $\lambda$  = 684 nm. Następnie, do badań właściwości elektroluminescencyjnych wybrano siedem imin

(związki 5-11), których struktury pokazane są na *rys. 8 (P2)*. Dla urządzeń, w których warstwę aktywną tworzyły same związki, elektroluminescencję zarejestrowano w zakresie światła zielonego dla dwóch diod zawierających pochodnych iminowe z podstawnikiem: 9-etylo-3-karbazolokarboksylowym (*związek 5*) i 1H-benzo[g]indolo-3-karboksylowym (*związek 9*), z pośród których urządzenie ze związkiem 5 wykazywało większą intensywność EL. W przypadku diod typu gość:gospodarz w dwuskładnikowej matrycy (rozproszonych są molekularnie cząsteczki luminoforu), obserwowano emisję światła zielonego lub żółtego. Urządzenia z 15% wag. imin w matrycy emitowały światło z  $\lambda_{EL}$  przesuniętą batochromowo w stosunku do urządzeń z mniejszą ilością naftalimidu, z wyjątkiem urządzeń ze związkami 5 i 11. Do kolejnych badań właściwości elektroluminescencyjnych wybrałem pochodne salicylo-iminowe (*7 pochodnych*) oraz  $\beta$ -ketoenaminowe (*5 pochodnych*) przedstawione na *rys. 9 (P5)*. Dla urządzeń, w których warstwę aktywną tworzyły same związki, elektroluminescencję zarejestrowano dla diod ze związkami: 22 ( $\lambda_{EL} = 633$  nm) oraz 27 ( $\lambda_{EL}=711$  nm). Ponadto, większą intensywność elektroluminescencji uzyskano w urządzeniach z warstwą aktywną PVK:PBD z dodatkiem związku z 15% wag. niż w przypadku z 2% wag., wykorzystując pochodne  $\beta$ -ketoenaminy: 17, 18 oraz dla salicyloimin: 26, 27 (*P5*). Dla przebadanej serii związków, największą intensywność EL zarejestrowano dla diody z warstwą aktywną PVK:PBD:*imina 22* (2% wag.). Kolejną seria związków wykorzystanych do badań elektroluminescencyjnych, było sześć pochodnych bis(imino-imidów) 30-35 (*rys. 10*), opisanych w publikacji (*P7*). Dla tej serii związków tylko dwa urządzenia, w których bis-(imino-1,8-naftalimidy) pełniły rolę warstwy aktywnej (31 i 32), nie wykazały elektroluminescencji. Natomiast dla pozostałych diod zarejestrowano światło czerwone ( $\lambda_{EL} \approx 675$  nm). Największą intensywność elektroluminescencji zarejestrowano dla urządzenia z rdzeniem trifenyloaminy i łańcuchem heksylowym (*związek 33*) rozproszonym w matrycy PVK:PBD (2% wag.). Ponieważ w pierwszej serii badań pochodnych iminowych (związki 5-11), otrzymane wyniki z badań elektroluminescencyjnych były zadawalające, postanowiono przebadać kolejne pochodne, posiadające różny podstawnik donorowy (związki *36-47*), przedstawione na *rys. 11*. Również dla tej serii pochodnych wykazano elektroluminescencję, gdzie warstwę aktywną PVK:PBD z domieszką związku.



**Rysunek. 21.** Struktury pochodnych, które w urządzeniach stanowiły same warstwę aktywną, wykazując zdolność do elektroluminescencji.

Na *rys. 21* zestawiono związki które same stanowiąc warstwę aktywną w badanych urządzeniach pozwoliły na zarejestrowanie elektroluminescencji. Z kolei jak weźmiemy pod uwagę urządzenia, w której warstwę aktywną stanowiła dwuskładnikowa matryca PVK:PBD z badanymi związkami, najlepsze rezultaty otrzymano dla większości pochodnych iminowych z podstawnikiem heksylowym w części imidowej, naftalenodimidu 3 oraz bis-(imino-imidu) 33. Z pośród tych wymienionych, najbardziej perspektywiczny do dalszych badań jest bis(imino-imid) 33, zbudowany z trifenyloaminy w rdzeniu oraz z grupy N-heksylowej w części imidowej.

### ***Właściwości biologiczne***

W celu wykazania potencjału aplikacyjnego wybranych związków w zastosowaniach biologicznych zaproponowałem wykonanie badań biologicznych wybranych związków, które wykonałem we współpracy zespołem biofizyki farmaceutycznej (Lider zespołu: dr hab. Anna Mrozek-Wilczkiewicz, prof. UŚ) Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Otrzymane rezultaty z zakresu badań biologicznych opisano w pracach **P4**, **P5**, **P8** i **P10**. W zakres badań biologicznych wchodziły określenie aktywności biologicznej na ludzkich liniach komórkach: raka okrężnicy (HCT 116) oraz raka piersi (MCF-7), jak również wykorzystanie związków jako fluoroforów do obrazowania komórkowego na tych liniach komórkowych. Dla najbardziej efektywnych związków dodatkowo wykonywano kolokalizację fluoroforu, czyli wskazano jakie organella wewnątrzkomórkowe są wybarwianie. Pod względem właściwości biologicznej przebadano dwadzieścia dziewięć związków

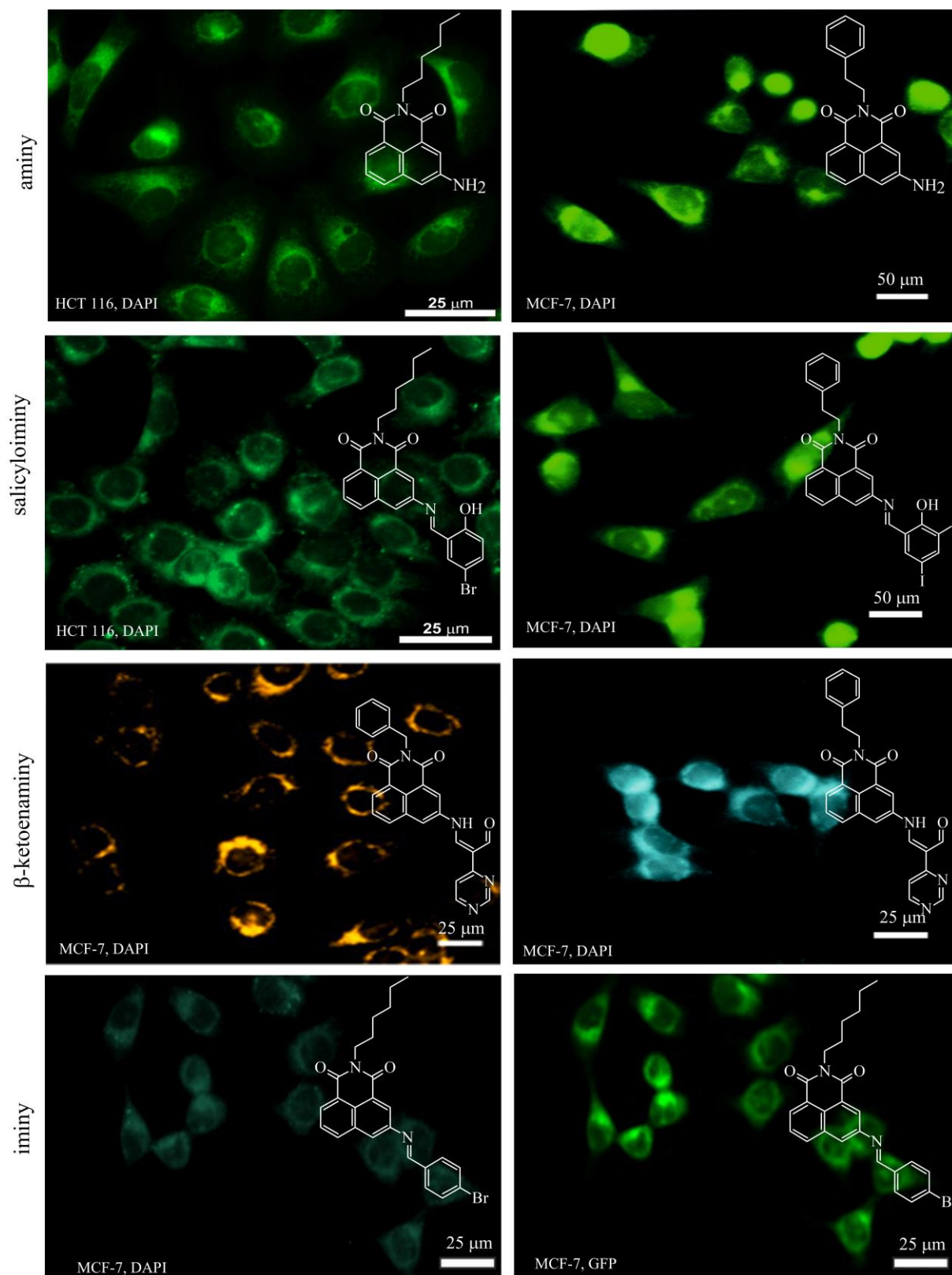
obejmujących:  $\beta$ -ketoenaminy, salicyloiminy oraz iminy (*rys. 20*). Z analizy *tabeli 5*, wynika że wszystkie badane związki nie wykazują istotnej aktywności biologicznej, co jest ciekawe ze względu na wysoka aktywność innych 3-podstawionych-1,8-naftalimidów która została opisana w pracach oraz brak doniesień na temat wykorzystania ich w obrazowaniu komórkowym.

**Tabela 5.** Właściwości biologiczne związków

Nr	Aktywność – IC50 [ $\mu$ M]		Nr	Aktywność – IC50 [ $\mu$ M]	
	HCT 116	MCF-7		HCT 116	MCF-7
<b>Naftaldimidy</b>					
1	<i>bd</i>	<i>bd</i>	34	<i>bd</i>	<i>bd</i>
2	<i>bd</i>	<i>bd</i>	35	<i>bd</i>	<i>bd</i>
3	<i>bd</i>	<i>bd</i>	<b>Iminy (P9, P10)</b>		
4	<i>bd</i>	<i>bd</i>	5	<i>bd</i>	<i>bd</i>
<b><math>\beta</math>-ketoenaminy (P5)</b>					
14	>25	>25	6	<i>bd</i>	<i>bd</i>
15	>25	>25	7	<i>bd</i>	<i>bd</i>
16	>25	>25	8	<i>bd</i>	<i>bd</i>
17	>25	>25	9	<i>bd</i>	<i>bd</i>
18	>25	>25	10	<i>bd</i>	<i>bd</i>
19	<i>bd</i>	<i>bd</i>	11	<i>bd</i>	<i>bd</i>
<b>Salicylo-iminy (P4, P5)</b>					
20	>25	>25	12	<i>bd</i>	<i>bd</i>
21	>25	<i>bd</i>	13	<i>bd</i>	<i>bd</i>
22	24,76 $\pm$ 2,86	>25	36	>25	>25
23	>25	>25	37	>25	>25
24	>25	>25	38	>25	>25
25	23,86 $\pm$ 1,03	<i>bd</i>	39	>25	>25
26	19,86 $\pm$ 1,55	16,16 $\pm$ 0,65	40	>25	>25
27	>25	>25	41	>25	>25
28	>25	<i>bd</i>	42	<i>bd</i>	<i>bd</i>
29	>25	>25	43	>25	>25
<b>Bis-(imino-imidy)</b>					
30	<i>bd</i>	<i>bd</i>	44	>25	>25
31	<i>bd</i>	<i>bd</i>	45	22,27 $\pm$ 2,12	21,31 $\pm$ 1,64
32	<i>bd</i>	<i>bd</i>	46	>25	>25
33	<i>bd</i>	<i>bd</i>	47	>25	>25
			48	>25	>25
			49	20,31 $\pm$ 2,36	17,90 $\pm$ 1,36
			50	24,23 $\pm$ 3,26	>25

*bd* – brak danych

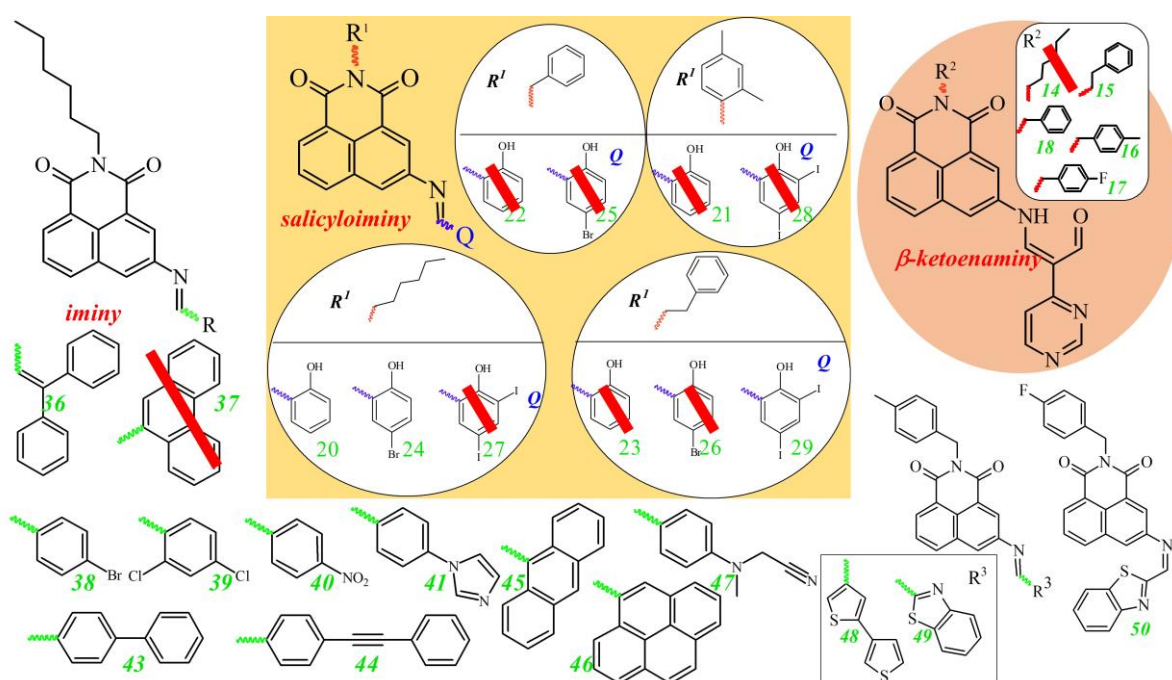
Brak aktywności biologicznej oraz wykazywane właściwości fotofizyczne, był podstawą do wykorzystania tych związków jako fluoroforów do obrazowania komórkowego. Badania wykazały, że związki te mogą skutecznie przenikać przez błonę komórkową po dwugodzinnej inkubacji, dzięki czemu uzyskuje się pełną fluorescencję w komórkach, co umożliwia ich wizualizację za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej. Ten czas jest stosunkowo krótki i porównywalny z różnymi dostępnymi na rynku sondami fluorescencyjnymi. Wzbudzenia związków w komórkach dokonano za pomocą filtra DAPI lub GFP. Na *rys. 22* zestawiono przykłady z obrazowania komórkowego przy wykorzystaniu poszczególnych grup związków. Natomiast na *rys. 23* przedstawiono struktury wszystkich przebadanych związków z zaznaczeniem tych, które wykazywały słabą zdolność do wybarwiania (*przekreślone czerwonym paskiem*).



**Rysunek 22.** Badania w zakresie barwienia komórkowego dla wybranych pochodnych.

W pierwszym etapie do badań biologicznych wytypowałem siedem pochodnych salicyloiminowych (20, 21, 22, 24, 25, 27, 28), które zostały opisane w publikacji **P4**. W publikacji tej zbadano również aminy z podstawnikami w części imidowej: *heksylowy*,

benzylowy czy 2,4-dimetylofenylowy. Bardzo wysoki sygnał fluorescencji zaobserwowano dla aminy z grupą heksylową oraz odpowiadającym jej iminom 20 i 24. Natomiast pochodna 27 z dwoma podstawnikami -I, wykazała bardzo niski sygnał fluorescencji w komórkach. Ponadto słabym sygnałem fluorescencji i niską jakością mikrofotografii wykazały aminy z grupą benzylową i 2,4-dimetylofenylową oraz odpowiadające im iminy (21, 22, 25, 28). W pracy tej przedstawiono również eksperymenty z kolokalizacją dla związku 24, przeprowadzonych przy użyciu dostępnych w handlu specyficznych trackerów do barwienia mitochondriów (MitoTracker), lysosomów (LysoTracker) i retikulum endoplazmatycznego (ERTracker). W badaniach tych wykazano, że związek ten miał tendencję do penetracji mitochondriów i siateczki śródplazmatycznej.



**Rysunek 23.** Struktury związków dla których wykonano badania biologiczne oraz zaznaczone związki niewykazujące zdolności do obrazowania komórkowego (*przekreślone czerwonym paskiem*).

W kolejnym etapie, do badań biologicznych wytypowałem nowe pochodne, czyli  $\beta$ -ketoenaminy (14-17) oraz niezbadane salicyloiminy podstawionych grupą fenyletylenową (**P5**). Jak wykazano w tych badaniach, silną zieloną fluorescencję zarejestrowano dla aminy z podstawnikiem fenyletylenowym oraz związku 29, podstawionego dwoma grupami -I. Natomiast pochodne 23 i 26 nie wykazywały zdolności do wybarwienia. Spośród  $\beta$ -ketoenamin słaby sygnał fluorescencji i niską jakość mikrografu wykazał związek 14 z grupą heksylową, natomiast pozostałe związki (15, 16, 17, 18) wykazały lepszą zdolność do wybarwienia. Co więcej, związki te wybarwiały komórki w różnych kolorach: niebieskim, zielonym czy pomarańczowo-żółtym. Dla analizowanych związków wykonano eksperymenty

kolokalizacji badanych związków z komercyjnymi barwnikami specyficznymi dla mitochondriów (MitoTracker Orange/Green), lizosomów (LysoTracker Red) oraz retikulum endoplazmatycznego (ER Tracker Red). W przypadku pochodnych 15 (z grupą fenyloetylenową) i 17 (z grupą 4-fluorobenzylową) stwierdzono, że są one bardziej równomiernie rozmieszczone pomiędzy tymi organellami i nie wykazują selektywnej akumulacji. Natomiast pochodne 16 (z grupą 4-metylobenzylową) i 18 (z grupą benzylową) wykazują wyraźnie zwiększone powinowactwo do ujemnie naładowanej błony mitochondrialnej. W publikacjach **P7** i **P10** przedstawiono badania z wykorzystania imin do obrazowania komórkowego (**Rys. 22**). W filtrze wzbudzenia DAPI związki te emitowały niebiesko-zieloną fluorescencję, podczas gdy w filtrze GFP zarejestrowano zielony sygnał. Jedyną pochodną z pośród przebadanych, która wykazywała słabą fluorescencję dla obydwu filtrów to związek 37 z grupą fenantrenową. W pracy tej przedstawiono również eksperymenty z kolokalizacją dla czterech pochodnych (38-41) z barwnikami specyficznymi dla organelli, takimi jak MitoTracker Orange lub ER-Tracker Red. Wszystkie badane 1,8-naftalimidy wykazywały tendencję do wiązania się z ujemnie naładowaną błoną mitochondrialną.

#### **IV. Podsumowanie**

Do najważniejszych osiągnięć z przeprowadzonych prac należy zaliczyć:

1. opracowanie warunków syntezy 1,4,5,8-naftalenodimidów obejmujących sprzęganie Sonogashiry w wodzie przy zastosowaniu układu katalitycznego z dodatkiem miedzi elektrolitycznej, dzięki czemu produkt końcowy otrzymywano z dużą wydajnością, co przyczyniło się również do łatwego sposobu wydzielenia i oczyszczania produktu,
2. opracowanie warunków syntezy odpowiednich imin oraz  $\beta$ -ketoenamin przy wykorzystaniu ultradźwięków, co przyczyniło się do skrócenia czasu prowadzenia reakcji a zarazem zwiększenia jej wydajności. Dzięki temu proces wydzielenia i oczyszczania otrzymanych tą metodą związków był prostszy, co niewątpliwie przyczyniło się do poszerzenia ilości otrzymanych pochodnych,
3. wykazanie (wyjaśnienie) różnic w aktywności chemicznej 3- i 4-amino-1,8-naftalimidów na podstawie przeprowadzonych badań syntetycznych w jednakowych warunkach. Na podstawie tych badań stwierdziłem brak możliwości otrzymywania odpowiednich iminowych bądź  $\beta$ -ketoenaminowych analogów z podstawieniem

w 4-pozycji 1,8-naftalimidu, co spowodowane jest niższą zasadowością grupy  $-NH_2$ . Przyczyną tego może być silny efekt wyciągania elektronów przez akceptorowy układ naftalimidu z 4-pozycji 1,8-naftalimidu,

4. wykazanie, że podstawniki w części imidowej nie wpływają na właściwości optyczne, natomiast mają wpływ na właściwości termiczne. Wprowadzenie do części imidowej podstawnika z grupą aromatyczną (*np. fenylową, benzylową czy fenyloetylenową*) wpływa korzystnie na podwyższenie temperatur zeszklenia ( $T_g$ ) oraz topnienia ( $T_i$ ),
5. wykazanie obniżenia wydajności kwantowej wyjściowej amin (62 % w  $CHCl_3$ ) po otrzymaniu z nich odpowiednich pochodnych: imin (1,2% w  $CHCl_3$ ), salicyloiminy (13% w  $CHCl_3$ ) oraz  $\beta$ -ketoenamin (5,59% w  $CHCl_3$ ). Obniżenie wydajności kwantowej spowodowane może być: hamowaniem procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT) i/lub występowaniem procesu fotoindukowanego przeniesienia elektronu (PET),
6. wykazanie zwiększenia intensywności emisji spowodowanej protonowaniem wiązania iminowego (*w iminach i salicylo-iminach*), co związane było z zahamowaniem procesu PET i/lub zwiększeniem ICT. Natomiast,  $\beta$ -ketoenaminy nie wykazywały żadnych zmian, co oznacza że nie są podatne na obecność zastosowanego kwasu,
7. wykazanie, że tylko pochodne  $\beta$ -ketoenamin charakteryzują się tendencją do wzmocnienia emisji na skutek agregacji (AIE), podczas gdy pozostałe związki (*iminy oraz salicylo-iminy*) charakteryzowały się tendencją do wygaszenia emisji (ACQ),
8. wykazanie potencjału kompleksowania pochodnych salicylowych względem jonów trójwartościowych takich jak  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  czy  $Fe^{3+}$  w rozpuszczalnikach organicznych,
9. wykazanie zdolności do elektroluminescencji urządzeń w których jako warstwę aktywną zastosowano sam związek oraz w urządzeniach typu gość:gospodarz, gdzie badany związek został rozproszony w matrycy PVK:PBD w zawartości 2 lub 15 % wag. W badaniach tych wykazano, że najbardziej obiecującym kandydatem do dalszych badań jest bis-(imino-imid) o oznaczeniu 33, z rdzeniem trifenyloaminowym oraz podstawnikiem heksylowym w części imidowej,
10. wykazanie braku aktywności przeciwnowotworowej wszystkich przebadanych związków względem komórek raka okrężnicy (HCT 116) oraz raka piersi (MCF-7),



11. wykazanie potencjału otrzymanych pochodnych do wykorzystania ich jako fluoroforów do obrazowania komórkowego, które charakteryzują się różnym efektem barwienia. Pochodne salicylowe wybarwiają komórki na zielono (*filtr DAPI*),  $\beta$ -ketoenaminy wybarwiają komórki na kolory: niebieski, zielony lub pomarańczowo-żółty (*filtr DAPI*) oraz pochodne iminowe wybarwiają komórki na niebiesko-zielono (*filtr DAPI*) oraz zielono (*filtr GFP*).

## V. Plany naukowo-badawcze

### *Moje plany badawcze na najbliższe lata obejmują następujące cele:*

1. Opracowanie syntezy amonolizy przy wykorzystaniu 3-amino-1,8-naftalimidu oraz rozdrobnionego poli(tereftalan etylenu) pochodzącego z recyklingu (rPET-u). W tym zakresie poczynione są już badania w ramach projektu LIDER, celem których jest opracowanie metod utylizacji rPET-u do użytecznych produktów.
2. Synteza pochodnych azowych poprzez przeprowadzenie aminy w sól diazoniową i sprzęganie jej z pochodnymi aromatycznymi. Dla tak otrzymanych pochodnych przeprowadzono by badania właściwości w celu porównania ich z opisanymi do tej pory związkami, jak również możliwe było by rozszerzenie badań w zakresie fotoizomeryzacji układów z wiązaniem podwójnych, czyli pochodnych 1,8-naftalimidów z wiązaniem azowym (-N=N-) czy imowym (-N=C-).
3. Synteza nowych azowych pochodnych zawierających grupy zdolne do utworzenia wiązania z powierzchnią tlenkową np.  $\text{TiO}_2$ , w celu zbadania ich właściwości jako barwników o potencjale zastosowania w barwinkowych ogniwach fotowoltaicznych (DSSC).
4. Wykonanie badań optycznych w środowisku o różnym pH, czego celem ma być weryfikacja podatności na hydrolizę pozostałych związków tj. salicyloimin czy  $\beta$ -ketoenamin oraz nowych otrzymanych pochodnych.

## VI. Bibliografia

- [1] M. Poddar, G. Sivakumara, R. Misra, Donor-acceptor substituted 1,8-naphthalimides: design, synthesis, and structure-property relationship. *J. Mater. Chem. C*, 7 (2019) 14798-14815.

- [2] S. Banerjee, E.B. Veale, C.M. Phelan, S.A. Murphy, G.M. Tocci, L.J. Gillespie, D.O. Frimannsson, J.M. Kelly, T. Gunnlaugsson, Recent advances in the development of 1,8-naphthalimide based DNA targeting binders, anticancer and fluorescent cellular imaging agents, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 1601-1618.
- [3] P. Gopikrishna, N. Meher, P.K. Iyer, Functional 1,8-Naphthalimide AIE/AIEEgens: Recent Advances and Prospects. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15 (2018) 12081–12111,
- [4] G. Dalius, A review of investigation on 4-substituted 1,8-naphthalimide derivatives. *Synth Met.*, 262 (2020) 116328,
- [5] C. Geraghty, C. Wynne, R.B.P. Elmes, 1,8-Naphthalimide based fluorescent sensors for enzymes, *Coord. Chem. Rev.*, 437 (2021) 213713,
- [6] M.D. Tomczyk, K.Z. Walczak, 1,8-Naphthalimide based DNA intercalators and anticancer agents. A systematic review from 2007 to 2017, *Eur. J. Med. Chem.*, 159 (2018) 393-422,
- [7] H.Q. Dong, T.B. Wei, X.Q. Ma, Q.Y. Yang, Y.F. Zhang, Y.J. Sun, B.B. Shi, H. Yao, Y.M. Zhang, Q. Lin, 1,8-Naphthalimide-based fluorescent chemosensors: recent advances and perspectives, *J. Mater. Chem. C*, 8 (2020) 13501-13529,
- [8] Y. Shiraishi, N. Hayashi, M. Nakahata, S. Sakaic, Naphthalimide–coumarin conjugate: ratiometric fluorescent receptor for self-calibrating quantification of cyanide anions in cells. *RSC Adv.*, 7 (2017) 32304–32309,
- [9] L. Yang, Y.L. Liu, Ch.G. Liu, Y. Fu, F. Ye, A naked-eye visible colorimetric and ratiometric chemosensor based on Schiff base for fluoride anion detection, *J. Mol. Struct.*, 1236 (2021) 130343.
- [10] G. Kumar, I. Singh, R. Goel, K. Paul, V. Luxami, Dual-channel ratiometric recognition of Al<sup>3+</sup> and F<sup>-</sup> ions through an ESIPT-ESICT signalling mechanism, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 247 (2021) 119112,
- [11] D. Jothi, S. Munusamy, S. Sawminathan, S.K. Iyer, Highly sensitive naphthalimide based Schiff base for the fluorimetric detection of Fe<sup>3+</sup>, *RSC Adv.*, 11 (2021) 11338–11346,
- [12] E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Filapek, S. Kula, G. Małeck, K. Łaba, M. Łapkowski, H. Janeczek, M. Domański, New core-substituted with electron-donating group 1,8-naphthalimides towards optoelectronic applications, *J. Lumin.*, 166 (2015) 22-39,
- [13] R.M. Duke, E.B. Veale, F.M. Pfeffer, P.E. Krugerc, T. Gunnlaugsson, Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 3936–3953,
- [14] Y. Li, M. Liu, J. Wu, J. Li, X. Yu, Q. Zhang, Highly stable β-ketoenamine-based covalent organic frameworks (COFs): synthesis and optoelectrical applications, *Front. Optoelectron.*,

15:38 (2022) 1-42,

[15] C.R. DeBlase, K.E. Silberstein, T.T. Truong, H.D. Abruña, W.R. Dichtel,  $\beta$ -Ketoenamine-Linked Covalent Organic Frameworks Capable of Pseudocapacitive Energy Storage, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 16821–16824,

[16] Z. Szakacs, S. Rousseva, M. Bojtar, D. Hessz, I. Bitter, M. Kallay, M. Hilbers, H. Zhang, M. Kubinyi, Experimental evidence of TICT state in 4-piperidinyl-1,8-naphthalimide – a kinetic and mechanistic study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018) 10155-10164,

[17] J. Wei, H. Sun, Y. Jiang, B. Miao, X. Han, Y. Zhao, Z. Ni, A novel 1,8-naphthalimide-based  $\text{Cu}^{2+}$  ion fluorescent probe and its bioimaging application, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 265 (2021) 120037,

[18] S.M. Radiul S. Hazarika, Variation of Stokes Shift and Peak Wavelength Shift as a Sensing Probe for Detection of Lead in Water Using Laser Induced Fluorescence Resonance Energy Transfer, *J Fluoresc*, 31 (2021) 889-896,

[19] J. Ma, J. Zhao, P. Yang, D. Huang, C. Zhanga, Q. Lia, New excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) dyes based on naphthalimide and observation of long-lived triplet excited states, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 9720-9722,

[20] T. Wei, J. Wang, Y. Chena, Y. Han, Combining the PeT and ICT mechanisms into one chemosensor for the highly sensitive and selective detection of zinc, *RSC Adv.*, 5 (2015) 57141-57146,

[21] S. Liu X. Zhao, Q. Ma, G. Wang, S. Hou, Y. Ma, Y. Lian, An ICT-FRET-based ratiometric fluorescent probe for hydrogen polysulfide based on a coumarin-naphthalimide derivative, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 123041 (2023) 302,

[22] B. Pramanik, D. Das, Solvents Aggregation-Induced Emission or Hydrolysis by Water? The Case of Schiff Bases in Aqueous Organic, *J.Phys. Chem. C.*, 122 (2018) 3655–3661,

[23] M. Korzec, S. Senkala, R. Rzycka-Korzec, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, J. Polański, A highly selective and sensitive sensor with imine and phenyl-ethynyl-phenyl units for the visual and fluorescent detection of copper in water, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 382 (2019) 111893,

[24] S. Senkala, J.G. Malecki, M. Vasylieva, A. Łabuz, K. Nosek, K. Piwowarczyk, J. Czyż, E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, M. Korzec, Hydrolysis of Schiff bases with phenyl-ethynyl-phenyl system: The importance for biological and physicochemical studies, *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.*, 212 (2020) 112020,

[25] B.W. D'Andrade, S. Datta, S.R. Forrest, P.Djurovich, E. Polikarpov, M.E. Thompson, Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic

semiconductors, *Org. Electron.*, 6 (2005) 11-20,

[26] R. Ashok, K. Yadav, D.K. Dubey, S.Z. Chen, T.W. Liang, J.H. Jou, Role of Molecular Orbital Energy Levels in OLED Performance, *Sci. Rep.*, 10 (2020) 9915,

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

---

**Współpraca z zagranicznymi ośrodkami naukowymi:**

Z1 **Prof. Saulius Grigalevicius** Kaunas University of Technology, Litwa, Współpraca w zakresie badań związków na potrzeby organicznej elektroniki.

---

**Współpraca z ośrodkami krajowymi:**

Z2 **Prof. Sebastian Maćkowski**, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu. Współpraca w zakresie pomiarów optoelektronicznych diod elektroluminescencyjnych.

Z3 **Prof. Ewa Schab-Balczerzak**, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Państwowej Akademii Nauk w Zabrze. Współpraca w zakresie przygotowania prototypów diod elektroluminescencyjnych i pomiarów właściwości elektroluminescencyjnych.

Z4 **Dr hab. Anna Mrozek-Wilczkiewicz, prof. UŚ i dr Katarzyna Malarz, prof. UŚ**. Śląskie Międzyuczelniane Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie. Współpraca w zakresie badań biologicznych i obrazowania komórkowego.

Z5 **Prof. Jarosław Czyż i dr Katarzyna Piwowarczyk**, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Współpraca w zakresie badań biologicznych związków chemicznych.

Z6 **Prof. Mieczysław Łapkowski**, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Państwowej Akademii Nauk w Zabrze. Współpraca w zakresie badań elektrochemicznych.

Z7 **Dr hab. inż. Małgorzata Czichy**, Politechnika Śląska, Współpraca w zakresie badań elektrochemicznych.

---

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

### **D1. Zajęcia ze studentami**

Zakres mojej działalności dydaktycznej obejmuje prowadzenie zajęć realizowanych na I (*licencjat oraz inżynierskie*) oraz II (*magisterskie*) stopniu studiów, prowadzonych na kierunkach chemia, technologia chemiczna oraz biotechnologia. Poprowadzone zajęcia obejmują ćwiczenia laboratoryjne wchodzące w skład przedmiotów obowiązkowych: **chemia ogólna** (1 semestr studiów I stopnia, kierunek biotechnologia), **podstawy chemii** (1 semestr studiów I stopnia, kierunek chemia oraz technologia chemiczna), **projekt inżynierski** (7 semestr studiów I stopnia, kierunek: technologia chemiczna), **chemia nieorganiczna** (3 semestr studiów I stopnia, kierunek chemia), **chemia organiczna** (5 semestr studiów I stopnia, kierunek chemia) oraz **poszerzona chemia organiczna** (6 semestr studiów I stopnia, kierunek chemia), **pracownia magisterska** (3 i 4 semestr studiów II stopnia); jak również zajęć wybieranych przez studentów: **współczesna synteza organiczna** (4 semestr studiów I stopnia, kierunek technologia chemiczna), **analiza leków** (4 semestr studiów I stopnia, kierunek chemia), **blok zajęć nauczycielskich- BKN** (4 semestr studiów II stopnia), czy **laboratoria specjalizacyjne** dla dwóch specjalizacji:

- I) *Synteza i fizykochemia związków organicznych i nieorganicznych*
- II) *Nowoczesne materiały dla innowacyjnych technologii*

W przypadku zajęć ze współczesnej syntezy organicznej, laboratoriów specjalizacyjnych oraz bloku zajęć nauczycielskich, odpowiedni zakres materiału jak również instrukcje były opracowane przeze mnie osobiście, co podlegało następnie akceptacji koordynatora przedmiotu. Co roku pensum dydaktyczne wynosiło ponad 210 godzin dydaktycznych, przy czym z racji że były i są to zajęcia laboratoryjne ocenie podlegały sprawozdania wykonane przez studentów. Prowadzone przeze mnie zajęcia co semestr podlegały anonimowej ocenie przez uczestników prowadzonych przeze mnie zajęć. Średnia ocena ze wszystkich zajęć ocenionych przez studentów wynosi 4,61, co uważam za wyjątkowo dobry rezultat, zwłaszcza że duża część godzin dydaktycznych prowadzę ze studentami pierwszych roczników – mających pierwszy raz kontakt z zajęciami akademickimi.

### **D2. Zajęcia ze szkołami**

Poza prowadzeniem zajęć dydaktycznych dla studentów, uczestniczyłem w projektach dydaktycznych związanych z prowadzeniem zajęć laboratoryjnych dla uczniów szkół podstawowych oraz średnich. Zajęcia te były realizowane w ramach różnych projektów:

- a) „**ChemiK – Chemia + Kompetencje**” (22.11.2019-18.12.2020) projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, Program operacyjny: Wiedza Edukacja Rozwój, III Oś Priorytetowa. W ramach tego projektu przygotowałem i prowadziłem zajęcia dla uczestników „Warsztat 2: Chemia wokół nas” o łącznej ilości godzin wynoszącej 84. (<https://us.edu.pl/ksztalcenie/projekty-edukacyjne/dla-osob-spoza-uczelni/chemik-chemia-kompetencje/>) – kierownik projektu - dr Katarzyna Szojda
- b) „**Śląska Szkoła Ćwiczeń**” (01.03.2022-31.03.2022) realizowana w ramach zadania 4 „Współpraca z Uniwersytetem Śląskim w Katowicach”, poz. 81/88 „Warsztaty w laboratoriach/ pracowniach UŚ w obszarze przyrody (fizyka, chemia, biologia, geografia) 6 warsztatów w każdym przedmiocie (<https://www.katowice.eu/Strony/Śląska-Szkoła-Ćwiczeń.aspx>) – Zajęcia obejmowały wykład oraz ćwiczenia laboratoryjne z zakresu chemii polimerów. Koordynator na UŚ – dr Marzena Podgórna
- c) Prowadziłem warsztaty chemiczne dla chętnych szkół, które organizowane są najczęściej w okresie przerwy semestralnej oraz we wrześniu, czyli w okresie, kiedy studenci nie mają zajęć. Koordynator na UŚ – dr Marzena Podgórna
- d) Prowadziłem 3 miesięczny kurs maturalny dla uczniów szkół średnich w ramach programu Uniwersytetu Śląskiego i Urzędu Miasta Sosnowiec w okresie od lutego do końca kwietnia 2023 r., realizowany przez Uniwersytet Śląski Maturzystom.

### **D3. Promotor prac inżynierskich oraz magisterskich**

---

D.3.1. **Imię i Nazwisko:** Michał Bąk

**Tytuł pracy inżynierskiej:** „Synteza aldehydów aromatycznych z układem 1,3-diyńowym lub etynyłowym”

**Data obrony:** 30.11.2018 r.

---

D.3.2. **Imię i Nazwisko:** Michał Bąk

**Tytuł pracy magisterskiej:** „Synteza etynyłowych pochodnych 1,8-naftalimidu oraz badanie właściwości istotnych dla zastosowań w organicznej elektronice”

**Data obrony:** 3.12.2020 r.

---

D3.3. **Imię i Nazwisko:** Oliwia Pypłacz

**Tytuł pracy magisterskiej:** „Synteza 3-winylo-1,8-naftalimidów jako potencjalnych fluoroforów do obrazowania komórkowego”

**Data obrony:** 27.01.2023 r.

---

**D4. Promotor pomocniczy doktoratów**

---

D.4.1. **Imię i Nazwisko:** Sandra Senkała

**Tytuł pracy doktorskiej:** „Projektowanie i synteza fenyloetynylofenylo-azometyn o potencjalnych zastosowaniach w analityce oraz farmacji”

**Promotor:** prof. dr hab. inż. Jarosław Polański

**Data obrony:** 08.05.2020 r.

---

**D5. Komisje i recenzje prac dyplomowych**

---

D.5.1. **Imię i Nazwisko:** Klaudia Paprocka

**Tytuł pracy inżynierskiej:** „Otrzymywanie i badania fizykochemiczne związków z układami  $\pi$ -sprzężonymi”

**Data obrony:** 06.06.2023 r.

**Promotor:** dr inż. Sonia Kotowicz

**Rola:** przewodniczący komisji

---

D.5.2. **Imię i Nazwisko:** Agnieszka Pająk

**Tytuł pracy inżynierskiej:** „Związki o specjalnych właściwościach optycznych dla elementów budowlanych”

**Data obrony:** 25.06.2018 r.

**Promotor:** prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

**Rola:** recenzent

---

**D6. Współorganizacja Ogólnopolskiego Konkursu Chemicznego**

Od 2016 r. czynnie biorę udział w organizacji Ogólnopolskiego Konkursu Chemicznego. Celem Konkursu jest zwiększenie zainteresowania młodzieży chemią oraz studiowaniem tej dziedziny wiedzy na Uniwersytecie Śląskim. Konkurs składa się z dwóch części - pisemnej (eliminacyjnej) i laboratoryjnej (finał). Część eliminacyjną poprzedza wykład popularnonaukowy, z którego przewidziane jest jedno pytanie podczas eliminacji. Konkurs organizowany jest co roku, w okresie marzec - kwiecień. Cieszy się dużą popularnością wśród uczniów szkół średnich z całej polski.

**D7. Opiekun koła naukowego Aqua Regia**

Od 2022 r. pełnię rolę opiekuna koła naukowego chemików Aqua Regia, który aktywnie bierze udział w różnych wydarzeniach, między innymi w Śląskim Festiwalu Nauki, podczas

którego prezentowane jest co roku stanowisko pokazowe z ciekawymi doświadczeniami. Ponadto, koło angażuje się w pomocy przy organizacji Święta Liczny  $\pi$  czy ogólnopolskiego konkursu chemicznego. W ramach PTChem, organizowane jest Pierwsze Śląskie Spotkanie, gdzie przedstawiciele koła naukowego będą prezentować swoją aktywność (wrzesień 2023 r.). Koło naukowe chemików otrzymało projekt naukowy dla kół, który jest realizowany w okresie od 01.11.2022 do 31.10.2023.

#### **D8. Członkostwo w Polskim Towarzystwie Chemicznym**

Od 2018 r. jestem czynnym członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego a od 2021 r. zostałem wybrany na zastępcę przewodniczącego oddziału katowickiego PTChem. Czynnie biorę udział w różnych aktywnościach PTChem-u (<https://ptchem.katowice.us.edu.pl/>). W dniu **26.09.2023** r. odbyło się organizowana przez oddział Katowicki i Gliwicki, Pierwsze Śląskie Spotkanie PTChem (<https://us.edu.pl/instytut/ich/2023/07/12/pierwsze-slaskie-spotkanie-ptchem/>), na którym poza profesorami oraz młodymi naukowcami, w tym dniu gościliśmy Przedstawicieli Zakładów Farmaceutycznych **Polpharma S.A.** Poza współorganizacją tego wyżarzania, prowadziłem również sekcję wykładów dla młodych naukowców.

#### **D6. Funkcje organizacyjne na Uczelni:**

W latach 2012 do 2016 byłem członkiem Rady Wydziału; Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

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

<b>ROK</b>	<b>Nazwa wyróżnienie</b>
2014	Uzyskanie stypendium w ramach programu: <b>DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska</b>
2015	Przedłużenie stypendium w ramach programu: <b>DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska</b>

.....  
(podpis wnioskodawcy)