

Krzysztof Durka
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

**Związki aryloboronowe w konstrukcji materiałów
mikroporowatych i luminescencyjnych**

Autoreferat

(załącznik nr. 3)

1. Imię i nazwisko.

Krzysztof Durka

ORCID: 0000-0002-6113-4841

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

Stopień naukowy /zawodowy	Data nadania	Podmiot nadający stopień	Tytuł pracy	Informacje dodatkowe
Doktor (w dziedzinie nauk chemicznych)	20.01.2015	Rada Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej	<i>Nowe pochodne kwasów boronowych i diboronowych oraz ich związków kompleksowych: otrzymywanie i badania strukturalne.</i>	Praca wyróżniona
magister inżynier (technologia chemiczna)	11.09.2009	Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny	<i>Badanie struktur azaestrów haloaryloboronowych $HalArBO_2(CH_2CH_2)_2NBu$ i ich zastosowanie w reakcji metalacji</i>	Praca wyróżniona

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

Okres zatrudnienia	Stanowisko i miejsce zatrudnienia
01.10.2018 - obecnie	Zatrudnienie na stanowisku adiunkta badawczo-dydaktycznego, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.
16.01.2017-30.09.2018	Zatrudnienie na stanowisku adiunkta naukowego w ramach projektu SONATA10, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.
17.06.2015-31.12.2016	Zatrudnienie na stanowisku adiunkta naukowego w ramach projektu KNOW, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.
15.04.2015-14.05.2015	Zatrudnienie na stanowisku samodzielnego chemika, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej.

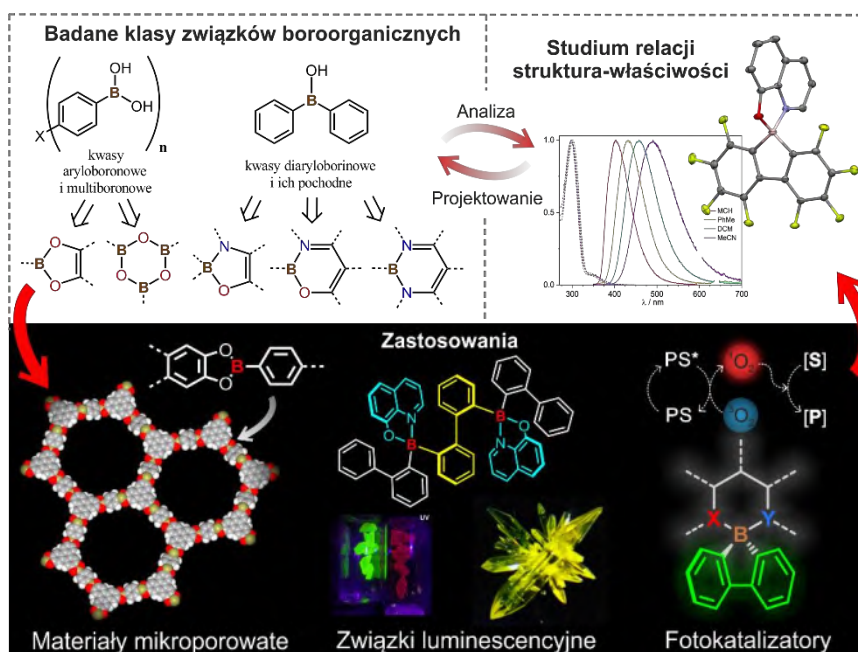
4. Omówienie osiągnięć naukowych

I. Abstrakt

Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego polega na wytworzeniu szeregu nowych układów aryloboronowych oraz ich wykorzystaniu w konstrukcji materiałów o właściwościach mikroporowatych i fotoaktywnych, w tym materiałów typu COF, związków luminescencyjnych oraz nowej klasy efektywnych fotouczulaczy. Odpowiednie materiały funkcjonalne zostały otrzymane na drodze estryfikacji lub odwodnienia grup boronowych, bądź z użyciem chelatujących N,N- lub O,N-ligandów. Reakcje te prowadziły do powstania trwałych 5-członowych pierścieni dioksaborolu (BO_2C_2), oksazaborolu (BONC_2) lub 6-członowych pierścieni oksazaborininu (BONC_3), diazaborininu (BN_2C_3) i boroksyny (B_3O_3). Celem przeprowadzonych badań było określenie zasad racjonalnego projektowania związków aryloboronowych pod kątem uzyskania materiałów funkcjonalnych o możliwie jak najlepszych parametrach sorpcyjnych lub luminescencyjnych. Zadanie to sprowadzało się do znalezienia fundamentalnych relacji pomiędzy strukturą i właściwościami elektronowymi wyjściowych związków aryloboronowych a właściwościami finalnych materiałów funkcjonalnych. Wyniki eksperymentalne w dziedzinie syntezy, badań rentgenostrukturalnych i spektroskopowych zostały poparte licznymi obliczeniami z wykorzystaniem metod chemii kwantowej w celu rozwiązania postawionych problemów badawczych. W założeniu chodziło o wyjście poza proponowane dotychczas rutynowe badania nad tymi materiałami. Efektem takiego podejścia było zaproponowanie bardziej precyzyjnego opisu struktur materiałów mikroporowatych i ich

oddziaływań z cząsteczkami gazów, jak również przeprowadzenie skrupulatnej analizy właściwości optycznych materiałów fotoaktywnych, biorąc pod uwagę m.in. aspekty związane z labilnością konformacyjną, strukturą elektronową liganda oraz części boroorganicznej czy oddziaływaniami niekowalencyjnymi w ciele stałym. Zwieńczeniem tych badań było

wyodrębnienie nowej klasy efektywnych fotouczulaczy, których zasada działania wynika z ich specyficznej struktury molekularnej, a nie jest efektem obecności ciężkiego atomu.



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

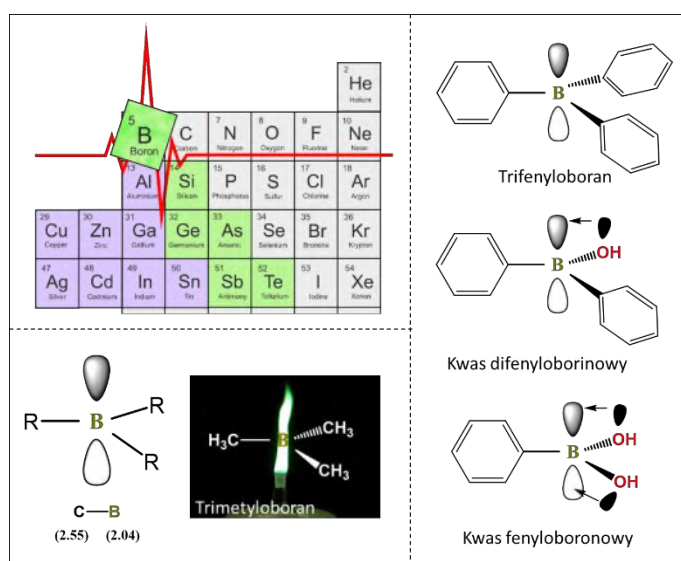
II. Wprowadzenie i motywacja

Jednym z najważniejszych współczesnych problemów na styku nauki i techniki jest opracowanie materiałów funkcjonalnych do zastosowań w technologii chemicznej, elektronice oraz energetyce. Punktem wyjścia w projektowaniu materiałów jest zbadanie natury cząsteczek chemicznych – podstawowych bloków budulcowych stanowiących fundament materii. W tym kontekście poznanie relacji pomiędzy strukturą związku (molekularną, sposobem organizacji molekuł w ciele stałym), a wynikającymi z niej właściwościami fizykochemicznymi stanowi przyczynek do świadomego projektowania nowych materiałów, a w konsekwencji prowadzi do innowacji technologicznych mogących przyczynić się do rozwoju poszczególnych sektorów gospodarki.

Spośród ogromnego bogactwa różnych związków chemicznych szczególne miejsce zajmują związki boroorganiczne. Wynika to z ich zróżnicowanej możliwości oddziaływania z innymi cząsteczkami chemicznymi oraz wiążącymi się z tym zastosowaniami praktycznymi. Związki boroorganiczne nie występują naturalnie w przyrodzie, stąd organizmy żywe (w szczególności drobnoustroje) nie wykształciły odpowiednich mechanizmów obronnych przeciwko nim. Z drugiej strony nie są one toksyczne dla człowieka i nie ulegają akumulacji w środowisku naturalnym. Poniżej przybliżam podstawowe informacje dotyczące właściwości związków boroorganicznych istotnych z punktu widzenia dalszych rozważań. Szerszy przegląd właściwości, zastosowań i metod syntezy związków boroorganicznych dostępny jest w licznych artykułach przeglądowych oraz książkach.[1]

Bor jest pierwszym pierwiastkiem bloku p układu okresowego i w stanie podstawowym posiada konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 2p^1$ (**Rysunek 2**). Reakcje związków boroorganicznych z zasadami Lewisa mają charakter odwracalny, a stała równowagi zależy od właściwości kwasowych i zasadowych odpowiednich centr Lewisa oraz ewentualnie od zawady sterycznej. Elektroujemność boru w skali Paulinga wynosi 2.04 i wiązania B-C mają charakter wiązań kowalencyjnych spolaryzowanych ($\Delta E|^{Pauling} = 0.51$). Kwasowość Lewisa centrum boru wynika z rodzaju

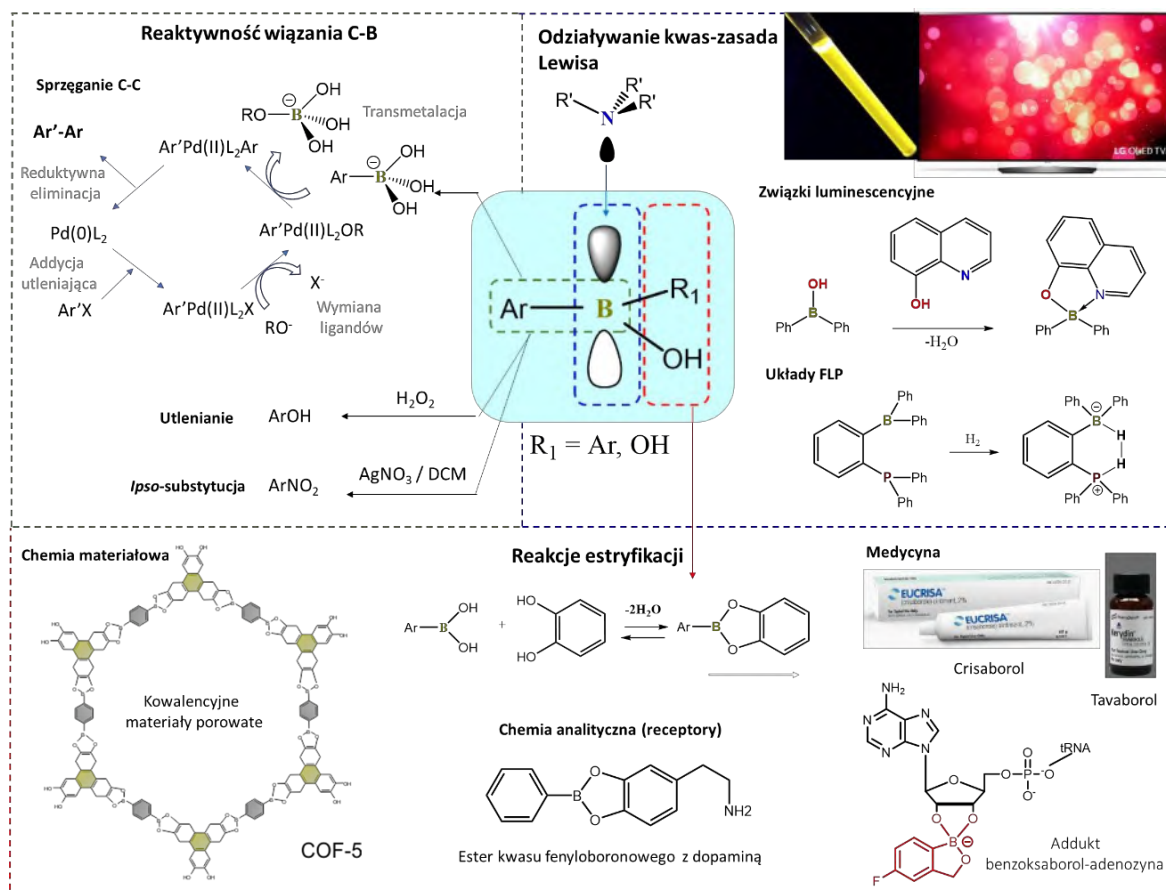
atomów/grup atomów z którym jest on połączony i przykładowo maleje w następującym szeregu: trialkiloboran ($(CH_3)_3B$), trifenyloboran (Ph_3B), kwas difenyloborinowy ($Ph_2B(OH)$), kwas fenyloboronowy ($PhB(OH)_2$), kwas borny H_3BO_3 . Taka kolejność wynika z częściowego transferu gęstości elektronowej elektronów π pierścienia aromatycznego oraz wolnych par elektronowych atomów tlenu na orbital p atomu boru, przy czym efekt sprzężenia z parami



Rysunek 2. Bor w układzie okresowym. Wybrane klasy związków boroorganicznych.

elektronowymi atomów tlenu jest znacznie silniejszy niż z elektronami π pierścienia aromatycznego. Zmniejszenie kwasowości Lewisa centrum boru prowadzi zwykle do wzrostu stabilności związku. Stąd kwasy aryloboronowe i diaryloboronowe są mniej podatne na reakcje utlenienia i protodeboronacji w stosunku do triorganoboronanów, a z kolei niezbyt duża różnica elektroujemności między atomem węgla i boru czyni te związki bardziej stabilnymi w porównaniu do ich analogów glino- lub galoorganicznych. Kwasy aryloboronowe oraz diaryloboronowe mogą tworzyć estry z alkoholami i fenolami. O ile równowaga reakcji estryfikacji z alkoholami i fenolami jest na ogół przesunięta w kierunku substratów, to zastosowanie alkoholi/fenoli dihydroksylowych (lub ogólnie polihydroksylowych) z grupami hydroksyłowymi znajdującymi się w bezpośrednim sąsiedztwie (np. pinakol czy pirokatechina) prowadzi do utworzenia stabilnych estrów cyklicznych. Podobnie sytuacja wygląda w przypadku oddziaływania z zasadą Lewisa. Połączenia kwas-zasada Lewisa w układach aryloboronowych są zwykle niezbyt stabilne, chyba że istnieje możliwość utworzenia układu cyklicznego z jednoczesną estryfikacją grupy hydroksylowej. Wiązanie z cząsteczką zasady Lewisa może nie nastąpić również ze względu na zawadę steryczną. Takie układy mogą jednak wiązać małe cząsteczki chemiczne, np. H_2 , prowadząc do polaryzacji wiązania H–H, a finalnie do jego rozerwania. Układy takie określane są jako sfrustrowane pary Lewisa (ang. *Frustrated Lewis Pair*) i są wykorzystywane w katalizie. Poza gamą oddziaływań o charakterze kowalencyjnym, kwasy aryloboronowe chętnie wchodzi również w oddziaływania wodorowe z innymi cząsteczkami, co jest powszechnie wykorzystywane w inżynierii krystalicznej.

Stosunkowo wysoka stabilność kwasów aryloboronowych w połączeniu z łatwą możliwością modyfikacji ich struktury molekularnej, niską toksycznością, a także możliwością tworzenia różnorodnych połączeń chemicznych oraz oddziaływań niekowalencyjnych z innymi cząsteczkami chemicznymi sprawiły, że związki te cieszą się dużą popularnością. Koronnym obszarem ich zastosowań jest chemia organiczna, gdzie wykorzystywane są jako reagenty w syntezie alkoholi i fenoli (na drodze utlenienia wiązania C–B) jak również w reakcjach sprzęgania C–C/C–O/C–N katalizowanych kompleksami palladu, niklu lub miedzi (np. reakcje Suzuki-Miyaura czy reakcje Chan-Lam).[2] Znanych jest również wiele przykładów wykorzystania związków boroorganicznych jako katalizatorów (np. reakcje bezpośredniego amidowania kwasów karboksylowych aminami).[3] Chociaż synteza organiczna wciąż stanowi bardzo istotny obszar zastosowań związków boroorganicznych, w ostatnich 20-30 latach obserwuje się gwałtowny rozwój innych dziedzin nauki, które korzystają z olbrzymiej różnorodności strukturalnej związków boroorganicznych. Zaliczają się do nich przede wszystkim medycyna,[4] chemia analityczna[5] oraz szeroko-rozumiana chemia materiałowa (**Rysunek 3**). W kontekście tej ostatniej należy wspomnieć o kowalencyjnych materiałach porowatych (COF, ang. *Covalent Organic Frameworks*)[6] oraz związkach fotoaktywnych, które wykorzystywane są m. in. jako emiterzy w organicznych diodach luminescencyjnych (OLED, ang. *Organic Light Emitting Diodes*),[7] a ostatnio również w fotokatalizie.[8] Badania przedstawione w rozprawie habilitacyjnej stanowią wkład w rozwój tych właśnie dziedzin nauki.

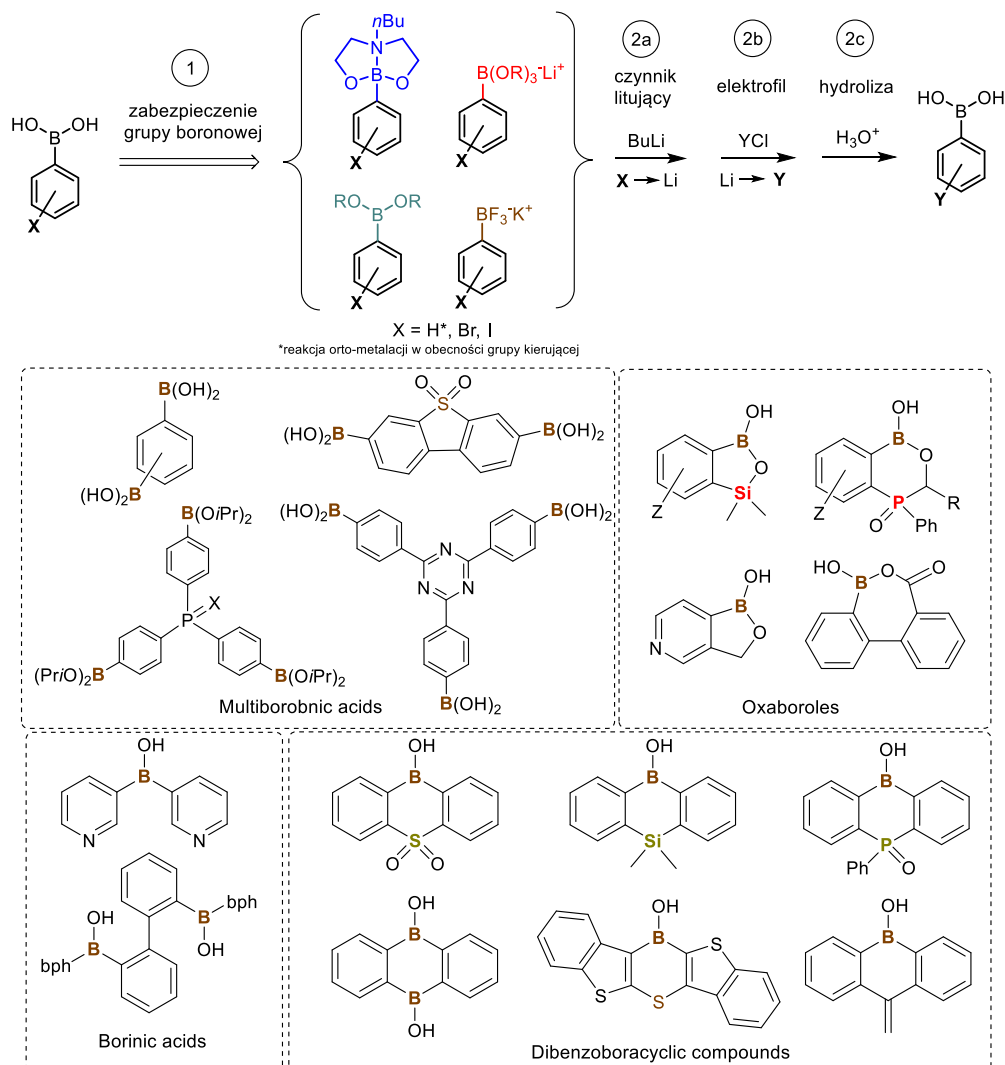


Rysunek 3. Przykładowe obszary zastosowań związków boroorganicznych wynikające z ich zróżnicowanej reaktywności z innymi molekułami.

Znanych jest kilka metod syntezy kwasów aryloboronowych. Do najbardziej popularnych należą: (a) reakcja wymiany halogen-lit (halogen = Br, I) lub wodór-lit (w obecności grupy kierującej tzw. reakcja *orto*-metalacji) z udziałem BuLi jako czynnika metalującego (*n*BuLi, *t*BuLi) oraz następcza reakcja utworzonego związku arylolitowego z czynnikiem borylującym ($B(OR)_3$), (b) reakcja sprzężenia pomiędzy halogenkiem arylowym a estrem kwasu daborowego $B_2(OR)_4$ w obecności kompleksu palladu(0), (c) reakcja transmetalacji związków cyno- i krzemorganicznych z wykorzystaniem halogenków boru (BCl_3 , BBr_3), (d) reakcja bezpośredniego borylowania wiązania C–H w obecności kompleksów irydu(III). Ze względu na podatność grupy boronowej na działanie czynników nukleofilowych, utleniaczy i stężonych kwasów, grupę boronową zwykle wprowadza się do cząsteczki chemicznej na ostatnim etapie syntezy. Alternatywne metody zakładające post-syntetyczną modyfikację kwasów aryloboronowych były rzadziej stosowane.

Tematyką rozwoju metod funkcjonalizacji kwasów aryloboronowych z wykorzystaniem reakcji *orto*-metalacji i wymiany halogen-lit zajmowałem się w trakcie doktoratu (październik 2009-styczeń 2015). Ze względu na wspomnianą niską tolerancję grupy boronowej na czynniki nukleofilowe, konieczne jest jej zabezpieczenie, np. poprzez przeprowadzenie do postaci grupy borokanylowej w reakcji z *N*-butylodietanolanoaminą. W utworzonym związku kompleksowym atom boru jest czterokoordynacyjny, jednak, jak wykazały przeprowadzone przeze mnie badania, nie gwarantowało to pełnej odporności

związku na działanie silnych czynników nukleofilowych takich jak $n\text{BuLi}$. Wynikało to z możliwości tautomerzacji związku pomiędzy jego zamkniętą (z czterokoordynacyjnym atomem boru) a otwartą (z trójkoordynacyjnym atomem boru) formą.[9] Niemniej jednak skrupulatna analiza oddziaływania B...N z wykorzystaniem metod spektroskopii NMR oraz metod obliczeniowych chemii kwantowej doprowadziła mnie ostatecznie do zaproponowania optymalnych warunków prowadzenia tych reakcji dla różnych grup związków boroorganicznych. Dodatkowo testowałem również inne sposoby zabezpieczenia grupy boronowej (np. przeprowadzenie jej w postaci anionowej soli trialkoksyboratu $\text{B}(\text{OR})_3^-$, trifluoroboratu BF_3^- , lub w postaci estru dialkylowego $\text{B}(\text{OR})_2$).[10] Efektem tych prac było opracowanie szeregu dogodnych i selektywnych metod funkcjonalizacji związków aryloboronowych umożliwiających otrzymanie szeregu nowych, interesujących klas układów chemicznych o potencjalnym zastosowaniu w medycynie i chemii materiałowej (**Rysunek 4**). Wymienić tutaj należy układy boracykliczne takie jak benzosiloksaborole,[11] pirydoksaborole[12] benzoksidaborole,[13] benzofosfoksaborole, benzokarboksaborole,[14] pochodne 9,10-diboraantracenu oraz ich związki kompleksowe,[15] a w końcu kwasy multiboronowe.[16]



Rysunek 4. Reakcje orto-metalacji oraz wymiany halogen-lit w pochodnych boronowych jako źródło nowych klas związków boroorganicznych.

Otrzymane związki chemiczne są intensywnie badane w zespole macierzystym pod kątem wykorzystania praktycznego, m. in. w medycynie (jako antybiotyki lub substancje wspomagające działania antybiotyków) oraz chemii materiałowej (jako prekursorzy materiałów porowatych czy rdzenie układów fotoaktywnych). Wszystkie te związki boroorganiczne łączy stosunkowo podobna budowa i metodologia syntezy. Należy jednak postawić podstawowe pytanie o sposób ich projektowania, aby jak najlepiej wykorzystać ich potencjał. Sprowadza się to do określenia fundamentalnej relacji pomiędzy strukturą związku, a jego właściwościami patrząc zarówno z perspektywy pojedynczej molekuly jak i struktury w ciele stałym. Poszukiwanie odpowiedzi na to pytanie stało się inspiracją do podjęcia dalszych badań na przestrzeni lat 2015-2022, których rezultaty przedstawiam w niniejszej rozprawie habilitacyjnej. Chciałbym zaznaczyć, że tematyką materiałów porowatych COF, czy układów fotoaktywnych nie zajmowałem się w trakcie trwania doktoratu. Były to dla mnie nowe kierunki badań, które wymagały również poznania i zastosowania odpowiednich narzędzi badawczych.

III. Omówienie osiągnięcia naukowego

Osiągnięciem naukowym stanowiącym podstawę wniosku habilitacyjnego było opracowanie szeregu nowych związków aryloboronowych – pochodnych kwasów boronowych oraz kwasów borinowych o wzorach ogólnych $\text{ArB}(\text{OH})_2$ oraz $\text{Ar}_2\text{B}(\text{OH})$, oraz wytworzenie na ich podstawie materiałów mikroporowatych oraz luminescencyjnych. Związki boroorganiczne były otrzymywane w reakcjach wymiany halogen-lit lub wodór-lit połączonej z następczą reakcją z czynnikiem borylującym i hydrolizą. Materiały funkcjonalne były otrzymywane na drodze reakcji estryfikacji, odwodnienia lub chelatowania związku aryloboronowego drugorzędową jednostką budulcową – związkiem aromatycznym o sztywnej budowie i sprzężonym układzie elektronów π zawierającym w swojej strukturze co najmniej dwie grupy hydroksylowych lub grupę hydroksylową w sąsiedztwie pirydynowego/pirolowego atomu azotu. Reakcje te prowadziły do utworzenia trwałych połączeń cyklicznych z atomem boru – 5-członowych pierścieni dioksaborolu (BO_2C_2) lub oksazaborolu (BONC_2), bądź 6-członowych pierścieni oksazaborininu (BONC_3), diazaborininu (BN_2C_3) lub boroksyny (B_3O_3). Podstawowym elementem osiągnięcia naukowego było określenie zbioru zasad racjonalnego projektowania związków aryloboronowych pod kątem uzyskania materiałów funkcjonalnych o możliwie jak najlepszych właściwościach fizykochemicznych, istotnych z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań. W przypadku materiałów porowatych jest to wysoka sorpcja cząsteczek gazów, zaś w przypadku materiałów fotoaktywnych wysoka wydajność kwantowa emisji lub wysoka efektywność generowania tlenu singletowego. Badania te obejmowały określenie budowy przestrzennej otrzymywanych związków, ich struktury elektronowej, labilności konformacyjnej oraz sposobu w jaki związek może komunikować się z innymi cząsteczkami obecnymi w otoczeniu (zarówno w roztworze jak i ciele stałym). Otrzymywane materiały funkcjonalne były skrupulatnie badane w celu określenia ich właściwości mikroporowatych, luminescencyjnych, czy parametrów związanych z ich stabilnością. Na bazie przeprowadzonych analiz określiłem zależności pomiędzy budową wyjściowego związku aryloboronowego, a właściwościami odpowiednich materiałów.

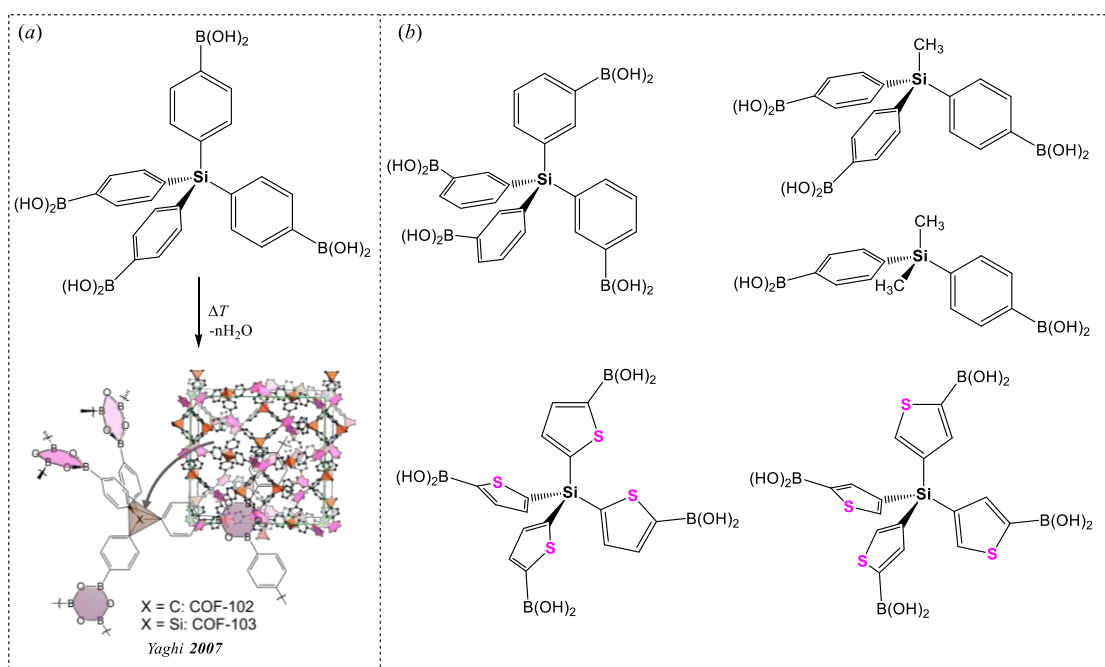
Rozważania te doprowadziły mnie finalnie do wyodrębnienia nowej klasy fotokatalizatorów, co stanowi zwińczenie przedstawionego osiągnięcia naukowego.

Przedstawione badania prowadziłem w ramach 2 projektów naukowych NCN-SONATA pt. „*Związki boroorganiczne o sztywnej strukturze jako materiały wyjściowe w konstrukcji układów o właściwościach luminescencyjnych*” oraz NCN-OPUS pt. „*Kowalencyjne i hybrydowe materiały porowate oparte na związkach boroorganicznych*”; w pierwszym pełniłem rolę kierownika, w drugim wykonawcy. Od połowy 2021 roku kieruję projektem NCN-OPUS pt. „*Efektywne fotouczulacze oparte na sztywnych układach boroorganicznych jako generatory tlenu singletowego*”. Projekt ten jest efektem wieloletnich badań, które prowadzę nad związkami aryloboronowymi, a których efekty zostały przedstawione w niniejszej rozprawie habilitacyjnej.

Pierwszą badaną przeze mnie grupę układów stanowiły pochodne kwasów boronowych. W szczególności skupiłem się na syntezie nowych pochodnych multiboronowych – czyli związków posiadających więcej niż jedną grupę boronową w cząsteczce. Kwasy multiboronowe zyskały na popularności za sprawą ich wykorzystania w konstrukcji kowalencyjnych materiałów porowatych COF (ang. *Covalent Organic Frameworks*).[6] Należy również zaznaczyć, że kwasy multiboronowe mogą niezależnie tworzyć porowate struktury oparte na sieciach wiązań wodorowych (HOF, ang. *Hydrogen-Bonded Organic Framework*).[17] Materiały COF otrzymywane są w reakcjach polikondensacji kwasów multiboronowych z alkoholami polihydroksylowymi takimi jak 2,3,6,7,10,11-heksahydroksytrifenylem (HHTP) czy 2,3,6,7-tetrahydroksy-9,10-dimetyloantracen (THDMA) co prowadzi do utworzenia trwałych pierścieni dioksaborolu (BO_2C_2). Alternatywnie, kwasy multiboronowe poddaje się reakcjom autokondensacji, w wyniku czego otrzymywane są struktury porowate zawierające fragmenty boroksynowe (B_3O_3). Dzięki sztywnej budowie wyjściowych bloków budulcowych, ich wysokiej symetrii oraz odwracalności reakcji estryfikacji/odwodnienia możliwe jest utworzenie uporządkowanej sieci krystalicznej o zdefiniowanej powierzchni wewnętrznej. Sterując geometrią wyjściowych materiałów budulcowych – kwasów multiboronowych oraz alkoholi polihydroksylowych – można w założeniu otrzymać materiał o określonej topologii, a przez to przewidywalnych parametrach sorpcyjnych. Jednak praktyka pokazuje, że otrzymywane materiały zwykle nie osiągają zakładanych parametrów sorpcyjnych. Stosunkowo dużym problemem jest też określenie struktury materiału porowatego. Wynika to z niskiego stopnia krystaliczności materiałów COF, ich niejednorodności oraz zaburzonej stechiometrii (np. obok pierścieni dioksaborolowych mogą tworzyć się połączenia boroksynowe). Dodatkowo materiały COF mogą zawierać spore ilości nieprzereagowanych substratów, co zostało wielokrotnie stwierdzone w prowadzonych w zespole macierzystym badaniach przy analizie próbek pochodzących z rozkładu (hydrolizy) materiału porowatego. Zagadnienie to jest pomijane w publikowanych pracach naukowych, choć może to być jedna z głównych przyczyn niejednorodności materiałów COF prowadząca do znacznego obniżenia ich parametrów sorpcyjnych w stosunku do wartości obliczanych dla proponowanych modeli strukturalnych. W większości przypadków autorzy ograniczają się również do potwierdzenia zaproponowanego modelu struktury porównując dyfraktogramy proszkowe wygenerowanych struktur z dyfraktogramami eksperymentalnymi. Na przykład, w kontekście badania materiałów COF o strukturze warstwowej dokonuje się jedynie

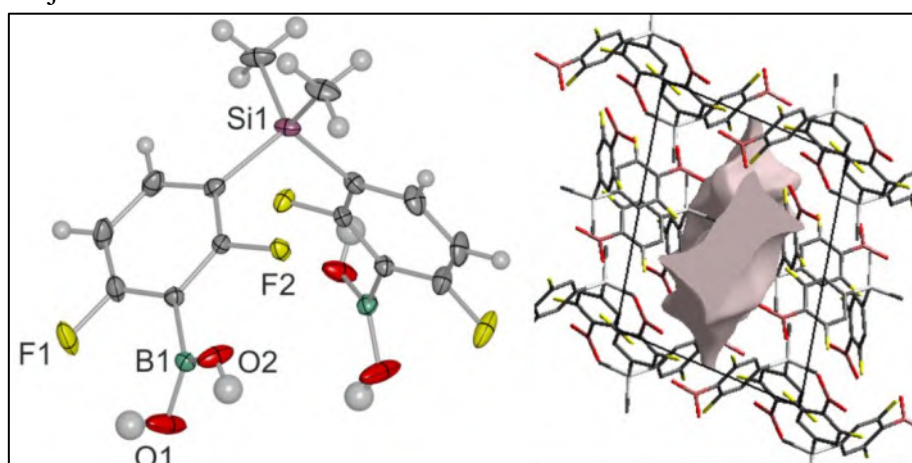
rozróżnienia pomiędzy naprzemianległym (*staggered*) lub naprzeciwnym (*eclipsed*) ułożeniem sąsiednich warstw, chociaż pojawiają się również prace, gdzie zwraca się uwagę na możliwość wzajemnego przesunięcia warstw oraz powstawania defektów strukturalnych.[18] W końcu istotnym ograniczeniem jest również dostępność wyjściowych materiałów budulcowych - kwasów multiboronowych oraz alkoholi polihydroksylowych, co wynika w dużej mierze z trudności związanych z ich otrzymaniem. Celem przeprowadzonych przeze mnie badań było określenie w jakim stopniu możliwa jest kontrola budowy materiału porowatego poprzez odpowiednie sterowanie budową rdzenia boroorganicznego. Badania te obejmowały zarówno zdefiniowanie nowych łączników multiboronowych, jak również określenie przyczyn formowania się struktur porowatych o określonej topologii i właściwościach sorpcyjnych.

Prace rozpocząłem od otrzymania serii kwasów di-, tri- oraz tetraboronowych opartych na rdzeniach fenylo- oraz tienylosilanolów (**Schemat 1**) ([publikacja P10: J. Organomet. Chem., 2015, 783, 1-9](#)). Rdzenie te posiadają geometrię tetraedryczną, zatem kondensacja odpowiednich kwasów multiboronowych z alkoholami polihydroksylowymi powinna prowadzić do otrzymania trójwymiarowych sieci porowatych. O ile materiały porowate wywodzące się ze struktury tetrakis(4-boronofenylo)silanu zostały opublikowane wcześniej przez prof. Omara Yaghi'ego (materiał COF-103 powstały na skutek autokondensacji kwasu tetraboronowego, zaś materiał COF-108 w reakcji polikondensacji z HHTP),[6] to interesującym rozwinięciem tych badań było wykorzystanie rdzenia tetrakis(3-boronofenylo)silanu, w którym grupy boronowe znajdowały się w pozycji 3 w pierścieniu aromatycznym względem atomu krzemu. Nieliniowość wektorów Si-C oraz C-B z założenia miała indukować powstanie materiału porowatego o innej topologii w stosunku do materiałów COF-103 czy COF-108. Oprócz tego postanowiłem sprawdzić w jaki sposób na strukturę materiału porowatego wpłynie zastąpienie grupy fenyloboronowej chemicznie bierną grupą metylową. W tym celu otrzymałem tris(4-boronofenylo)metylosilan oraz tris(3-boronofenylo)metylosilan. Ostatnim elementem tych badań była synteza układów tetra-, tri- oraz diboronowych opartych na rdzeniach tienylosilanów. Ponownie, nieliniowość wektorów C-B i Si-C będzie indukowała nieliniowość połączeń z alkoholem polihydroksylowym, aczkolwiek topologia materiału nie musi odbiegać od topologii materiałów COF-103 czy COF-108. Jak wykazali M. Dinča i G. Bertrand nieliniowe układy multiboronowe takie jak kwas tienylo-2,5-diboronowy mogą być z powodzeniem wykorzystane do budowy warstwowych materiałów porowatych COF o architekturze plastra miodu.[19]



Schemat 1. (a) Tetrakis(4-boronofenilo)silan oraz synteza odpowiedniego materiału porowatego COF-103 na skutek autokondensacji grup boronowych. (b) Badane kwasy multiboronowe wywodzące się z pochodnych fenilo i tienylosilanów.

Analiza struktur krystalicznych wybranych pochodnych kwasów multiboronowych dała wgląd w tworzące się sieci wiązań wodorowych z udziałem grup $B(OH)_2$. Dzięki kierunkowości wiązań wodorowych, w zbadanych sieciach krystalicznych obserwowałem tworzenie się kanałów, które były wypełnione cząsteczkami rozpuszczalnika (**Rysunek 5**). Przeprowadziłem próby usunięcia rozpuszczalnika ze struktury, jednak każdorazowo obserwowałem kolaps sieci krystalicznych, co prawdopodobnie wynikało z autokondensacji grup boronowych prowadząc do amorficznych materiałów zawierających fragmenty boroksynowe. Kondensacja otrzymanych kwasów poliboronowych z HHTP doprowadziła do otrzymania materiałów porowatych COF, jednak ich właściwości sorpcyjne były niezadawalające, co wynikało z ich stosunkowo niskiej krystaliczności. Dodatkowo kwasy multiboronowe oparte na rdzeniach tienylosilanów okazały się nietrwałe w warunkach syntezy solwotermalnej.

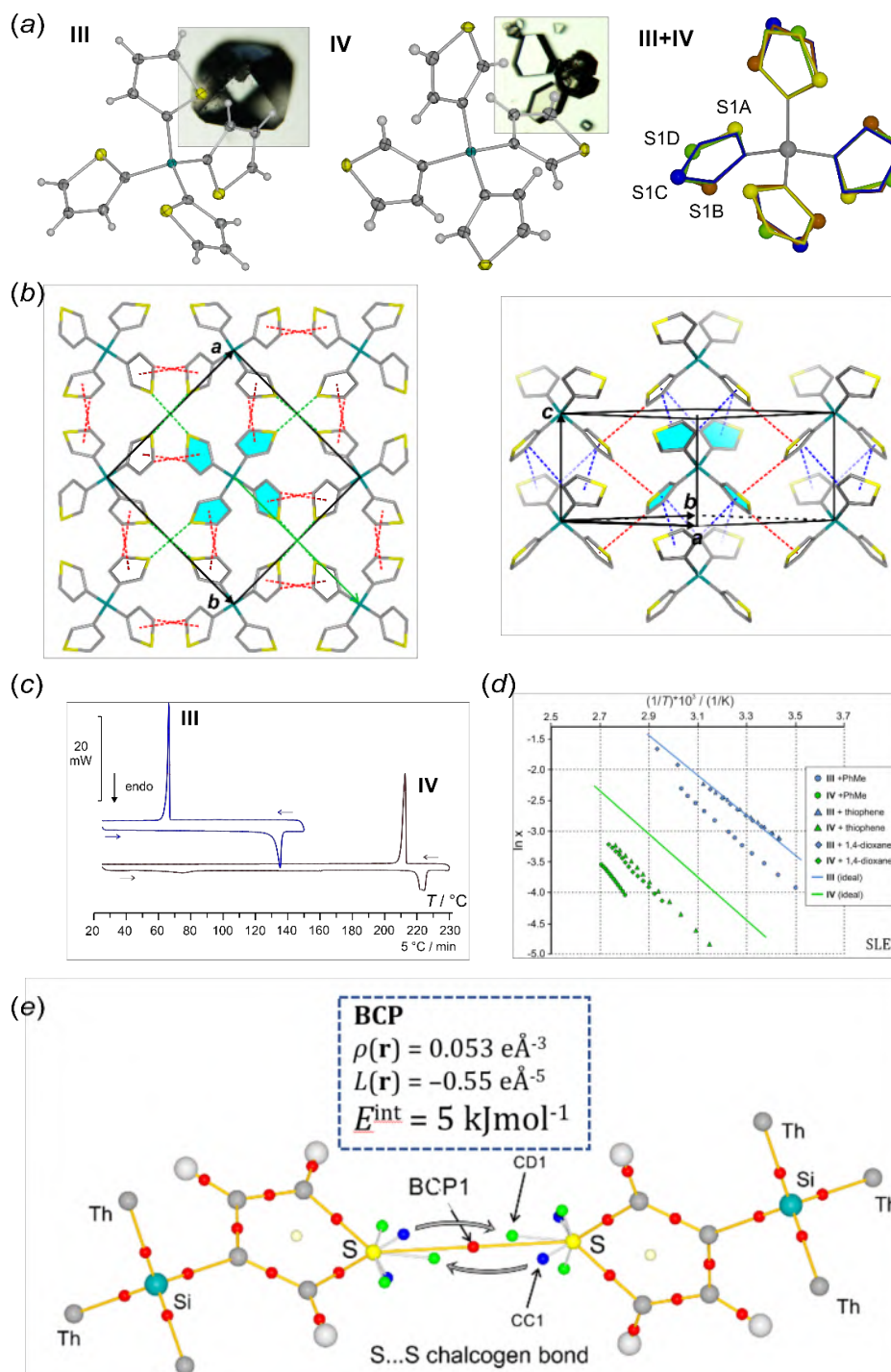


Rysunek 5. Struktura molekularna bis(3-boronofenilo)dimetylosilanu. Wizualizacja przestrzeni dostępnej dla cząsteczek rozpuszczalnika w strukturze supramolekularnej kwasu diboronowego.

Charakteryzując izomeryczne tienylosilany, które stanowiły prekursory w syntezie odpowiednich kwasów multiboronowych, zauważyłem, że pomimo bardzo podobnej budowy strukturalnej, wykazują one znacząco różne właściwości fizykochemiczne. Na tym etapie prac zdałem sobie sprawę, że w formowaniu się materiału porowatego istotną rolę mogą odgrywać oddziaływania niekowalencyjne typu C–H...C(π) czy S...C(π). Stąd postanowiłem bliżej przyjrzeć się właściwościom tej grupy związków. Badania strukturalne pokazały, że izomeryczne tris(tienylo)metylosilany charakteryzuje podobna budowa sieci krystalicznych, natomiast struktury izomerycznych tetrakis(tienylo)silanów są izomorficzne ([publikacja P9: *Cryst Growth Des.*, 2016, 16, 4292–4308](#)). Pomimo to ich właściwości fizykochemiczne takie jak temperatura i entalpia topnienia, rozpuszczalność oraz rozszerzalność temperaturowa są znacząco różne (**Rysunek 6**). Dla przykładu, temperatura topnienia tetrakis(2-tienylo)silanu wynosi 131.5 °C ($\Delta H = 27.0 \text{ kJmol}^{-1}$), zaś izostrukturalnego tetrakis(3-tienylo)silanu aż 221.2 °C ($\Delta H = 29.1 \text{ kJmol}^{-1}$). Przeprowadzone przeze mnie obliczenia kwantowo-mechaniczne metodami DFT w periodycznych warunkach brzegowych pokazują, że wyższe wartości temperatur i entalpi topnienia korelują z obliczonymi wartościami energii kohezji odpowiednich sieci krystalicznych ($E_{\text{coh}} = -170.3 \text{ kJmol}^{-1}$ dla sieci tetrakis(2-tienylo)silanu vs. $E_{\text{coh}} = -186.0 \text{ kJmol}^{-1}$ dla sieci tetrakis(3-tienylo)silanu).¹ Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w odpowiednich sieciach krystalicznych wsparta obliczeniami energii oddziaływania międzycząsteczkowego wskazała, że źródłem obserwowanych różnic jest anizotropia rozkładu oddziaływań międzycząsteczkowych spinających cząsteczki w 2-wymiarowe warstwy oraz prostopadłe do nich 1-wymiarowe łańcuchy. We wszystkich strukturach zauważono występowanie tego samego zestawu oddziaływań międzycząsteczkowych (C–H...C(π), S...C(π), C–H...S oraz S...S). Jednak ich rozkład w przestrzeni jest różny, co prowadzi do różnej dystrybucji energii oddziaływań w łańcuchach i warstwach molekularnych. Ostatecznie, przekłada się to na różnice we właściwościach fizykochemicznych badanych izomerów. Oddziaływania międzycząsteczkowe zostały przeze mnie ilościowo scharakteryzowane używając narzędzi chemii kwantowej (metoda: M062X/6-311+G(d,p)). W szczególności skupiłem się na opisie oddziaływania chalcogenowego S...S oraz oddziaływania C(π)...S (**Rysunek 6e**) analizując rozkład gęstości elektronowej metodą QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecule*) w obszarze wiązania. Jak wykazały przeprowadzone obliczenia, oddziaływania te charakteryzują się wysoką kierunkowością. Co ciekawe, właściwości makroskopowe izomerów są addytywne, na co wskazuje analiza strukturalna oraz pomiary właściwości fizykochemicznych uzyskanych ko-kryształów układu **III** i **IV**. Zauważyłem, że badane zależności mają bardziej ogólny charakter i można je odnaleźć w szeregu innych związków zawierających pierścienie tienylowe. Dla przykładu 2,2'- oraz 3,3'-bitiofen wykazują znacząco różne temperatury topnienia (odpowiednio 31 °C i 133 °C), co jest zgodne z moimi obserwacjami znacznie większych stabilności sieci krystalicznych pochodnych zawierających fragmenty 3-tienylowe. O ile zaprezentowana praca nie jest najważniejszą w cyklu, była ona dla mnie szczególnie istotna ponieważ pozwoliła mi znacznie rozszerzyć warsztat narzędzi obliczeniowych, m. in. o obliczenia periodyczne oraz metodę QTAIM. Dodatkowo, ze względu na modelowy charakter badanych układów,

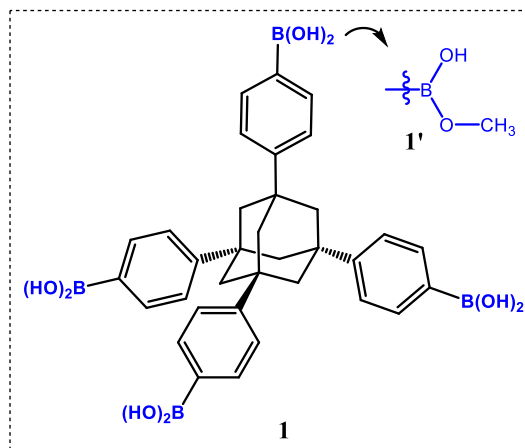
¹ E_{coh} – energię kohezji obliczono w periodycznych warunkach brzegowych stosując metodę DFT(B3LYP)/TZVP zaimplementowaną w programie CRYSTAL14. Oprócz tego wykorzystano algorytm obliczania energii kohezji zaproponowany przez A. Gavezzotti'ego uzyskując podobne wartości energii kohezji.

mogłem wnioskować o dokładności stosowanych metod obliczeniowych oraz ich zgodności z wynikami eksperymentalnymi.



Rysunek 6. (a) Struktury molekularne izomerycznych tetrakis(tienylo)silanów (III oraz IV) oraz ich ko-kryształu III+IV; (b) struktury supramolekularne ukazujące tworzenie się 2-wymiarowych warstw oraz łańcuchów molekularnych. (c) Krzywe DSC obrazujące różnice we właściwościach termicznych odpowiednich izomerów oraz (d) eksperymentalne wartości rozpuszczalności w układzie dwuskładnikowym wraz z krzywami rozpuszczalności doskonałej (przybliżenie Schrödera: $\ln(x^{\text{ideal}}) = -\Delta H/R(1/T - 1/T_m)$); (e) analiza topologicznego rozkładu gęstości elektronowej w obszarze oddziaływania międzycząsteczkowego S...S.

Tematykę badań nad symetrycznymi kwasami multiboronowymi rozszerzyłem o układy oparte na bazie 1,3,5,7-tetrafenyloadamantanu (**Schemat 2**) (publikacja **P2**: *CrystEngComm*, **2021**, **23**, 8169-8182). Zastąpienie atomu krzemu objętościowo większą jednostką adamantanową będzie prowadziło do zwiększenia odległości grup boronowych od centrum molekuly. W założeniu będzie przekładać się to na zmianę struktury i parametrów sorpcyjnych odpowiednich materiałów porowatych. Ponadto należy zaznaczyć, że pochodne tetrafenyloadamantanu zawierające tetraedrycznie rozłożone w przestrzeni grupy funkcyjne COOH, OH, SO₃H, P(O)(OH)₂ oraz NO są często rozpatrywane w kontekście bloków budulcowych wysoce-symetrycznych materiałów porowatych, materiałów responsywnych na bodźce zewnętrzne, czy materiałów supramolekularnych o zdolnościach do selektywnego wiązania cząsteczek gości. Pomimo dużego zainteresowania tą tematyką, odpowiednia pochodna tetraboronowa nie została otrzymana do tej pory.

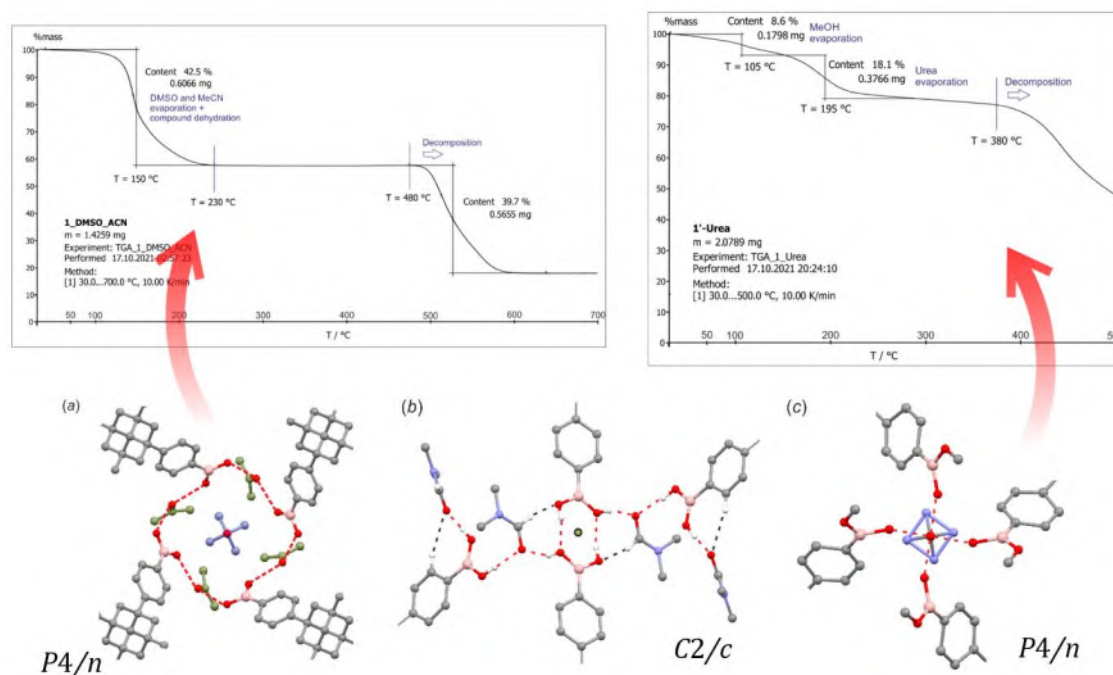


Schemat 2. Kwas adamantanotetrakis(fenyloboronowy)

Dzięki skrupulatnej optymalizacji warunków syntezy, kwas adamantanotetrakis(fenyloboronowy) został otrzymany z zadawalającą wydajnością na drodze poczwórnej wymiany I/Li w 1,3,5,7-tetrakis(4-jodofenyl)adamantanie oraz następnie borylowaniu i hydrolizie. Prowadząc krystalizację w układzie trójskładnikowym z metanolu oraz drugiego polarnego składnika o małej masie cząsteczkowej (aceton, DMSO, DMF, 1,4-dioksan, acetonitryl, mocznik)² udało się otrzymać monokryształy i zmierzyć 7 struktur krystalicznych odpowiednich solwatów (ko-kryształu w przypadku mocznika). Analiza strukturalna pokazała, że rozpuszczalnik odgrywa kluczową rolę w procesie formowania struktury krystalicznej. Ze względu na efekt steryczny, cząsteczki kwasu tetrafenyloboronowego nie wykazują tendencji do tworzenia bezpośrednich wiązań wodorowych pomiędzy grupami B(OH)₂. Wymagana jest natomiast obecność małej polarnej cząsteczki pełniącej rolę akceptora co najmniej dwóch wiązań wodorowych. Tym samym cząsteczka ta pośredniczy w przenoszeniu oddziaływania wodorowego pomiędzy grupami boronowymi. Dla przykładu krystalizacja z acetonu oraz DMSO doprowadziła do otrzymania struktur krystalicznych z wiodącym tetramerycznym motywem strukturalnym zbudowanym z 4 cząsteczek rozpuszczalnika przypadających na 4 grupy boronowe (**Rysunek 7**). Alternatywnie w strukturze mogą pojawić się motywy o topologii łańcucha. Jak wykazałem, energie oddziaływań międzycząsteczkowych są stosunkowo podobne w motywach cyklicznych i łańcuchowych, z niewielką przewagą tych pierwszych. Należy zaznaczyć, że metanol nie wbudowywał się w strukturę krystaliczną, aczkolwiek krystalizacja z samego metanolu spowodowała częściową estryfikację grup boronowych. W odpowiedniej strukturze krystalicznej obecna była również woda, co było sporym zaskoczeniem, ponieważ alifatyczne estry boronowe bardzo łatwo hydrolizują w obecności wody. Jednoczesna hemiestryfikacja

² Kwas adamantanotetrakis(fenyloboronowy) wykazuje znikomą rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych. Wyjątkowo dobra rozpuszczalność w metanolu wynika najprawdopodobniej z możliwości estryfikacji (lub częściowej estryfikacji) grup boronowych.

wszystkich czterech grup boronowych jest mało prawdopodobna w roztworze ze względu na występujące równowagi pomiędzy grupą boronową (BOH_2), odpowiednim hemiestrem (B(OH)(OMe)) oraz estrem (B(OMe)_2). Zatem selektywne tworzenie hemiestru następuje podczas formowania się kryształu i jest najprawdopodobniej stymulowane tworzącą się siecią wiązań wodorowych z cząsteczkami wody. Podobny wynik uzyskano prowadząc krystalizację w obecności mocznika. Z kolei krystalizacja z acetonitrylu doprowadziła do otrzymania bardzo ładnie wykształconych form przypominających monokryształy, jednak materiał okazał się całkowicie amorficzny. Jak wykazała analiza ^1H NMR był to czysty kwas adamantanotetrakis(fenyloboronowy). Acetonitryl, w przeciwieństwie do pozostałych cząsteczek rozpuszczalników, może pełnić rolę akceptora tylko jednego wiązania wodorowego, co jest niewystarczające do stabilizacji regularnej struktury krystalicznej. Znajduje to również odzwierciedlenie w przeprowadzonych obliczeniach teoretycznych metodą DFT z funkcjonałem M06-2X i bazą 6-311++G(d,p), które potwierdzają dominującą rolę oddziaływań wodorowych grup boronowych z cząsteczkami takimi jak DMF, DMSO, aceton, 1,4-dioksan czy mocznik. Z kolei oddziaływania z MeCN, H_2O , MeOH charakteryzowała znacznie mniejsza energia.

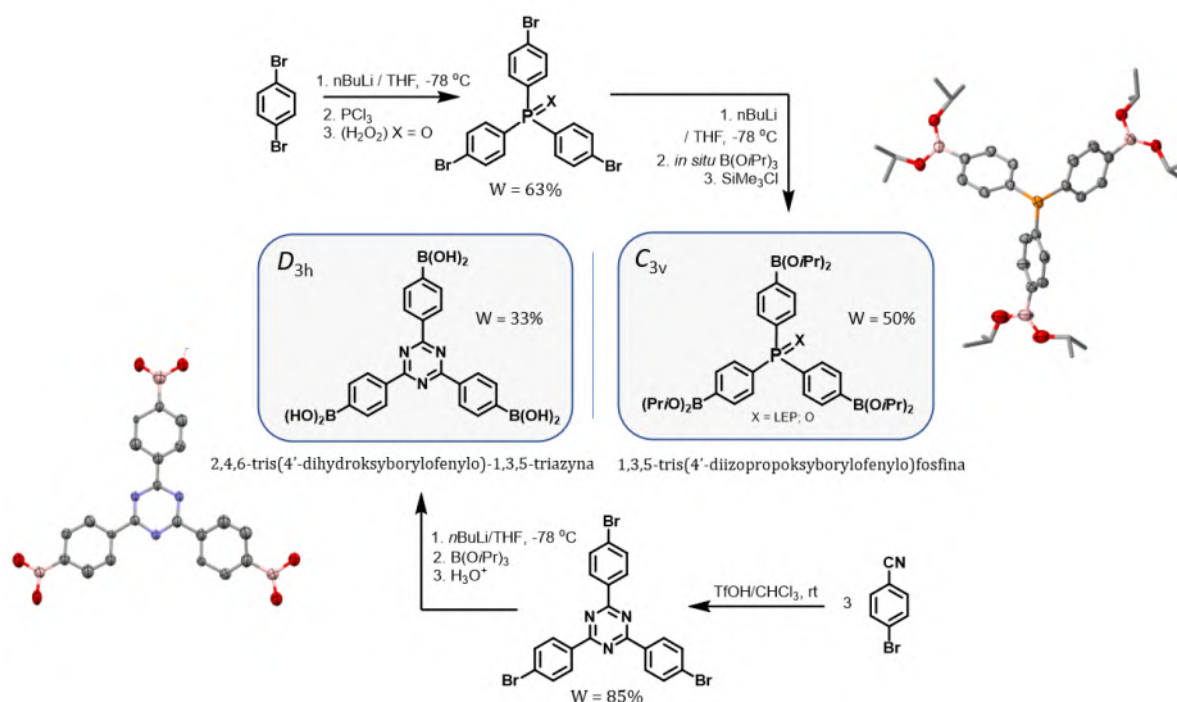


Rysunek 7. Główne motywy strukturalne w strukturach krystalicznych kwasu adamantanotetrakis(fenyloboronowego) z (a) DMSO/acetonem, (b) DMF, (c) mocznikiem wraz z krzywymi TG.

Badania właściwości termicznych z wykorzystaniem metod termogravimetrycznych wykazały, że materiały tracą cząsteczki rozpuszczalników wraz ze wzrostem temperatury czemu dodatkowo towarzyszy odwodnienie grup boronowych. Prowadzi do utworzenia sieci polimeru zawierającego rdzenie adamantanu połączonych jednostkami boroksynowymi B_3O_3 . Przypuszczam, że budowa finalnego materiału zależy od wyjściowej struktury krystalicznej. Świadczyć mogą o tym znacząco różne właściwości termiczne otrzymanych materiałów. Ze względu na niewielkie ilości badanych substancji, właściwości porowate nie były przeze mnie dalej badane. Podsumowując, struktura krystaliczna kwasu multiboronowego jest

warunkowana nie tylko geometrią molekuly, ale również obecnością innych cząsteczek (w tym cząsteczek rozpuszczalników), co może mieć bardzo istotne znaczenie dla procesu formowania się materiału w reakcjach zachodzących w ciele stałym. Jest to zatem kolejny istotny element, który należy brać pod uwagę przy projektowaniu materiałów funkcjonalnych.

Niezrażony początkowym brakiem sukcesów w otrzymaniu materiałów porowatych charakteryzujących się względnie wysoką krystalicznością i wykazujących wysokie parametry sorpcyjne, dalsze wysiłki skierowałem w stronę dwóch nowych łączników multiboronowych: 2,4,6-tris(4'-dihydroksyborylofenylo)-1,3,5-triazyny oraz tris(4'-diizopropoksyborylofenylo)fosfiny (**Rysunek 8**). Związki te zostały otrzymane na drodze potrójnej wymiany Br/Li połączonej z borylowaniem i hydrolizą (układ triazyny) lub rozpadem 'ate' kompleksu do estru boronowego z udziałem chlorku trimetylokrzemowego (układ fosfinowy). W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano odpowiednio kwas triboronowy (układ triazyny) oraz ester heksaalkilowy kwasy triboronowego (układ fosfiny). Struktury krystaliczne tych związków wyznaczyłem na podstawie pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach związków. W przypadku układu triazynowego ponownie obserwowałem tworzenie się sieci wiązań wodorowych z udziałem cząsteczek rozpuszczalnika.



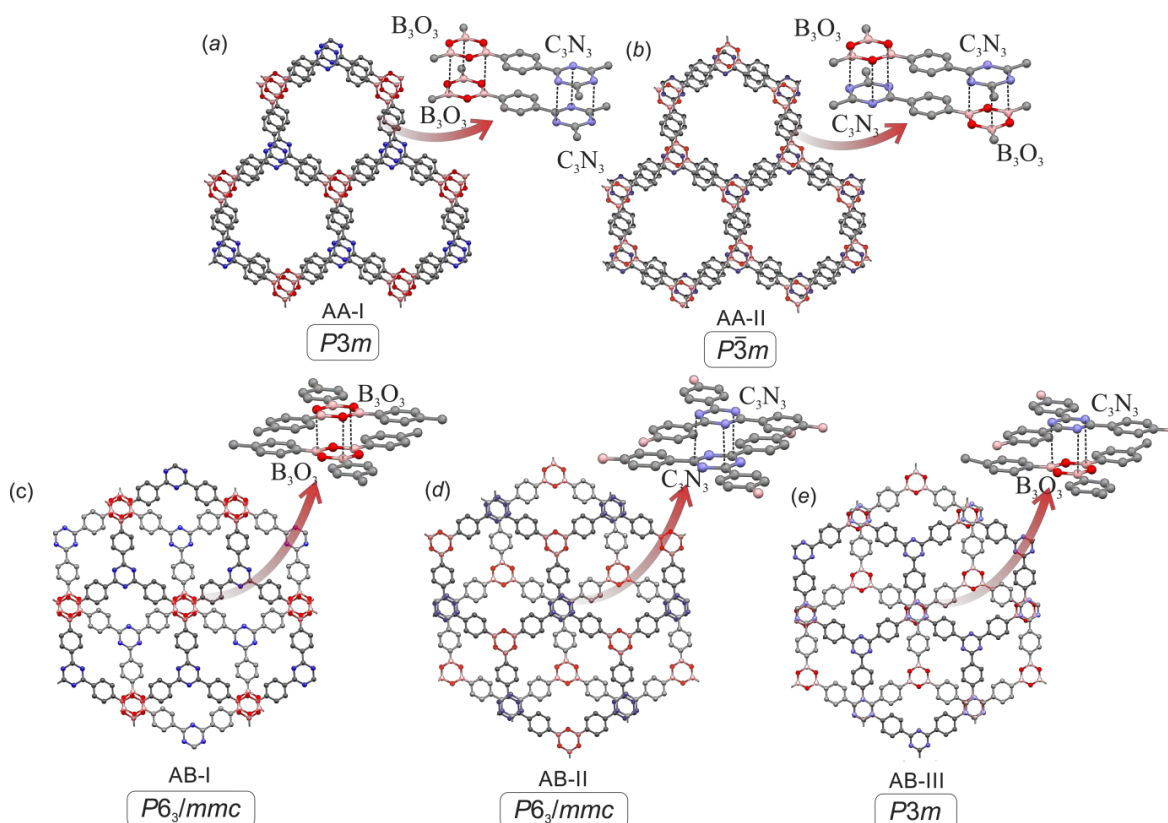
Rysunek 8. Synteza 2,4,6-tris(4'-dihydroksyborylofenylo)-1,3,5-triazyny oraz 1,3,5-tris(4'-diizopropoksyborylofenylo)fosfiny wraz z ich strukturami molekularnymi (z danych rentgenograficznych).

Kondensacja 2,4,6-tris(4'-dihydroksyborylofenylo)-1,3,5-triazyny z HHTP, THDMA oraz THDEA doprowadziła do otrzymania materiałów porowatych (odpowiednio **BTA-COF1**, **BTA-COF2**, **BTA-COF3**) charakteryzujących się powierzchnią właściwą z zakresu 1000-1300 m²/g (publikacja **P7**: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 31129–31141). Dodatkowo otrzymano materiał będący efektem autokondensacji kwasu triboronowego (**BTA-COF4**).

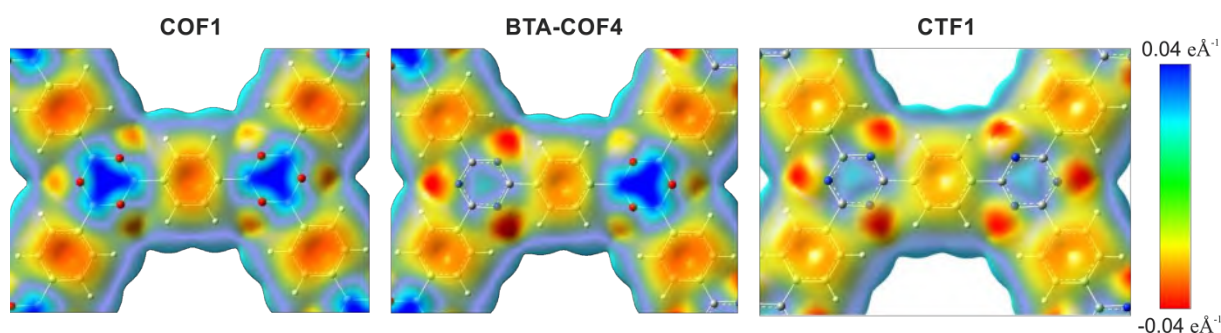
Przeprowadzona przeze mnie analiza termogravimetryczna potwierdziła wysoką stabilność uzyskanych materiałów. Kluczowym aspektem tych badań okazało się określenie struktury otrzymanych materiałów. W tym celu wykonałem pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na materiałach proszkowych. Wykorzystując metodę Pawley'a określiłem wielkości komórek elementarnych, co pozwoliło na zaproponowanie wstępnych modeli strukturalnych wszystkich badanych materiałów porowatych. Modele te zakładały naprzeciwległe ułożenie warstw polimeru (model *eclipsed*). Ustawienie naprzemianległe (tzw. *staggered*) zostało wykluczone ze względu na niewielkie podobieństwo wygenerowanych dyfraktogramów proszkowych do dyfraktogramów eksperymentalnych. Dalsza analiza z wykorzystaniem narzędzi chemii kwantowej pozwoliła na bardziej dokładne określenie struktur materiałów COF. Przeprowadziłem szereg obliczeń w periodycznych warunkach brzegowych (metoda DFT(B3LYP)/TZVP z poprawką Grimma na dyspersję oraz uwzględniając błąd superpozycji bazy) w celu wyznaczenia energii kohezji oraz energii oddziaływań pomiędzy warstwami materiału. Przeprowadzone obliczenia jednoznacznie potwierdziły większą stabilność materiałów zbudowanych z naprzeciwlegle ułożonych warstw w stosunku do ich naprzemianległych odpowiedników, co jest w pełni zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi. Najciekawszym obiektem badań okazał się materiał powstały w reakcji autokondensacji 2,4,6-tris(4'-dihydroksyborylofenylo)-1,3,5-triazyny (**BTA-COF4**). Można powiedzieć, że stanowi on hybrydę materiału COF-1 otrzymanego w wyniku autokondensacji kwasu 1,4-fenylodiboronowego[20] oraz materiału CTF-1 opartego na bazie podjednostek triazynowych.[21] Warstwa materiału **BTA-COF4** stanowi zatem kombinację podjednostek triazynowych (C_3N_3) oraz boroksynowych (B_3O_3) o jednakowej symetrii połączonych grupami fenylowymi. Rozważania nad strukturą tego materiału doprowadziły mnie do opracowania 5 modeli z naprzeciwlegle lub naprzemianlegle ułożonymi warstwami, w których fragmenty triazynowe oraz boroksynowe tworzyły stosy zbudowane z jednego typu podjednostek bądź też podjednostki te były ułożone naprzemiennie (**Rysunek 9**). Obliczenia energii kohezji oraz energii oddziaływania pomiędzy warstwami materiału pozwoliły na jednoznaczne określenie preferencji w tworzeniu się warstw naprzeciwległych z podjednostkami B_3O_3 oraz C_3N_3 występującymi w naprzemiennej sekwencji w stosach. Znalazło to również odzwierciedlenie w komplementarności potencjałów elektrostatycznych oraz ładunków cząstkowych zlokalizowanych na odpowiednich atomach (**Rysunek 10**). Obliczenia energii oddziaływań pomiędzy warstwami oraz energii kohezji dla wszystkich badanych materiałów (w tym układów referencyjnych COF-1 i CTF-1) potwierdziło tendencje materiałów boroksynowo-triazynowych do samoorganizacji warstw. Obliczona wartość pracy wyjścia dla **BTA-COF4** ($WF = 4.4$. eV) klasyfikuje te materiały pomiędzy materiałami COF-1 oraz CTF-1, co wynika z addytywnego wpływu podjednostek boroksynowych i triazynowych. Dodatkowo zauważyłem związek pomiędzy stabilnością struktur materiałów COF, a wartościami pracy wyjścia. W obrębie każdej badanej grupy, materiały o wyższej stabilności charakteryzowały się mniejszymi wartościami pracy wyjścia.

Podsumowując, geometria rdzenia boroorganicznego będzie naturalnie definiowała topologię materiału porowatego, ale możliwa jest również dalej idąca kontrola struktury materiału wykorzystując subtelne efekty oddziaływań międzycząsteczkowych wynikające z właściwości elektronowych wyjściowych jednostek budulcowych. Ta obserwacja została potwierdzona na późniejszym etapie badań nad materiałami porowatymi COF opartymi

na ditlenku kwasu dibenzotiofenodiboronowego.[22] Pomimo nieliniowości wektorów B–C, utworzony materiał COF charakteryzuje się wysoką krystalicznością i wysokimi parametrami sorpcyjnymi. Przewyciężenie niekorzystnych efektów entropowych jest możliwe dzięki silnym oddziaływaniom międzywarstwowym, w których główną rolę odgrywają oddziaływania typu dipol-dipol oraz wiązania wodorowe C–H...O z udziałem fragmentów SO₂.



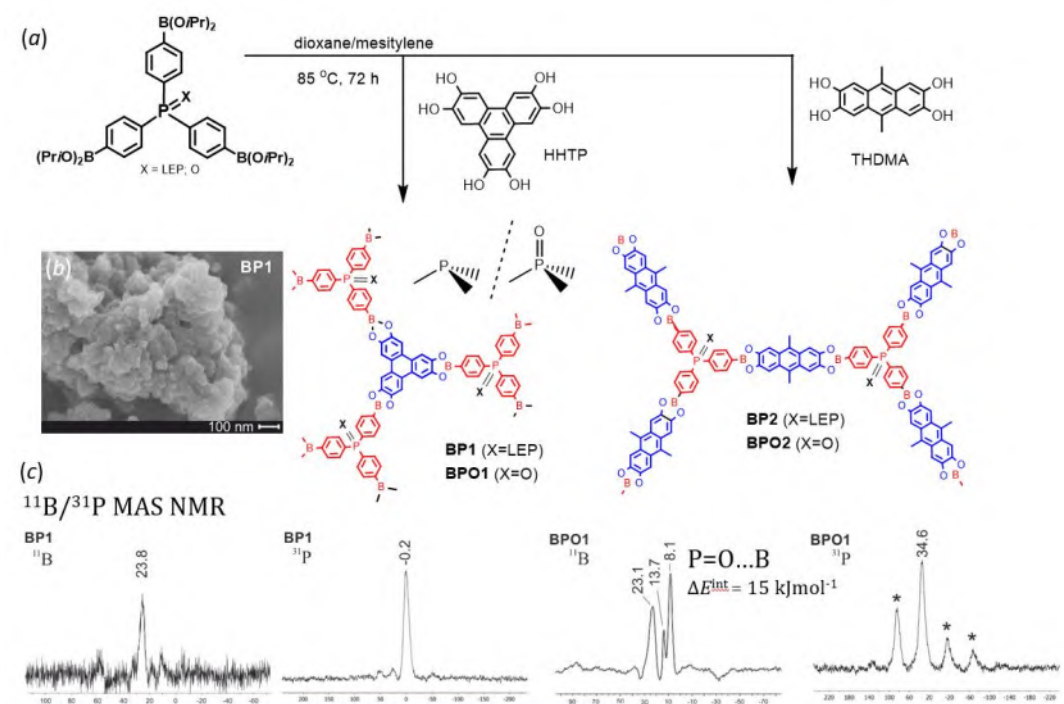
Rysunek 9. Rozważane struktury materiału porowatego **BTA-COF4**.



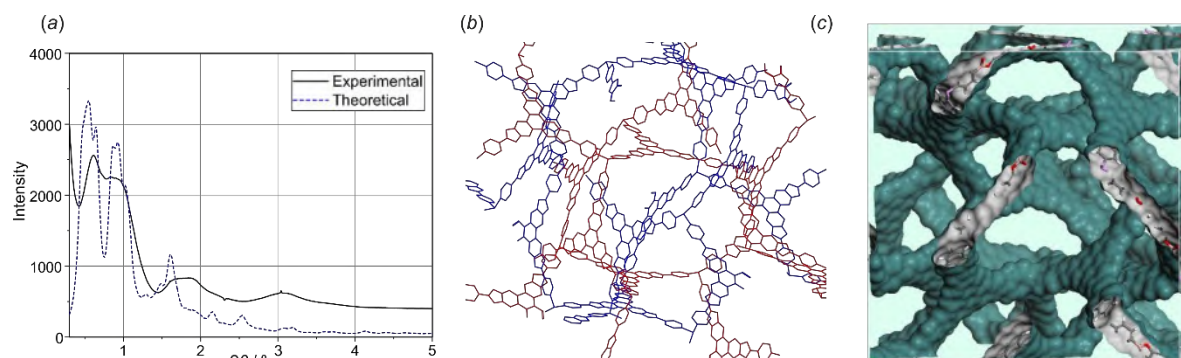
Rysunek 10. Mapy potencjału elektrostatycznego naniesione na izopowierzchnię gęstości elektronowej ($\rho = 0.0027 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) w układach COF-1, **BTA-COF4** oraz CTF-1.

Dobór związku boroorganicznego nie musi zatem wyłącznie ograniczać się do wysoce-symetrycznych układów predefiniujących materiały warstwowe takie jak BTA-COF lub sieci trójwymiarowe jak COF-103 i COF-108. Badania nad materiałami borowo-hydrazynowymi wskazują, że proces samoorganizacji może nastąpić na skutek korzystnych oddziaływań

między fragmentami warstw. W tym kontekście interesujące wydało mi się wprowadzenie atomu fosforu (lub grupy P=O) do struktury materiału porowatego. Obecność aktywnej pary elektronowej na atomie fosforu (lub zasadowego atomu tlenu w tlenku fosfiny) mogła wywołać efekt porządkowania się struktury materiału oraz korzystnie wpłynąć na sorpcję gazów poprzez tworzenie z nimi specyficznych oddziaływań. Stąd, w kolejnym etapie mojej pracy, zaproponowałem nowy łącznik boroorganiczny - tris(4'-diizopropoksyborylofenylo)fosfinę oraz jej tlenek (**Rysunek 8**). Związki te zostały otrzymane na drodze kilku-etapowej syntezy i finalnie wydzielone w postaci estrów boronowych, ponieważ odpowiednie kwasy triboronowe były stosunkowo mało trwałe, a dodatkowo łatwo przechodziły do form jonów obojnaczych. Oba układy boro-fosforoorganiczne zostały wprowadzone w reakcje polikondensacji z HHTP i THDMA prowadząc do materiałów **BP1** i **BP2** (fosfina) oraz **BPO-1** i **BPO-2** (tlenek fosfiny) (**Rysunek 11**, Publikacja P3: *Chem. Eur. J.*, 2020; 26, 12758-12768). Na uwagę zwraca fakt, że w przeciwieństwie do układu triazynowego, struktura łącznika boroorganicznego nie jest płaska, a pseudotetraedryczna ze względu na obecność wolnej pary elektronowej na atomie fosforu (lub atomu tlenu). Badania dyfrakcji proszkowej pokazały, że otrzymane materiały charakteryzuje niska krystaliczność, podobnie jak to było obserwowane dla materiałów wywodzących się z tris(boronofenylo)metylosilanu. Jednak materiały **BP** nie są całkowicie amorficzne, a charakteryzuje je krótko-zasięgowe uporządkowanie. Użycie źródła promieniowania synchrotronowego (badania wykonałem na synchrotronie ESRF w Grenoble) dało wgląd w lokalne zależności strukturalne. Na podstawie uzyskanego dyfraktogramu proszkowego zaproponowałem model struktury tego materiału uwzględniający 2-poziomą interpenetrację sieci (**Rysunek 12**). Uporządkowanie to ma charakter lokalny i nie wyklucza istnienia innych uporządkowanych domem jak również domen całkowicie amorficznych. Materiał ten może też wykazywać częściowo dynamiczną naturę związaną z możliwością rotacji wokół wiązania C–P.



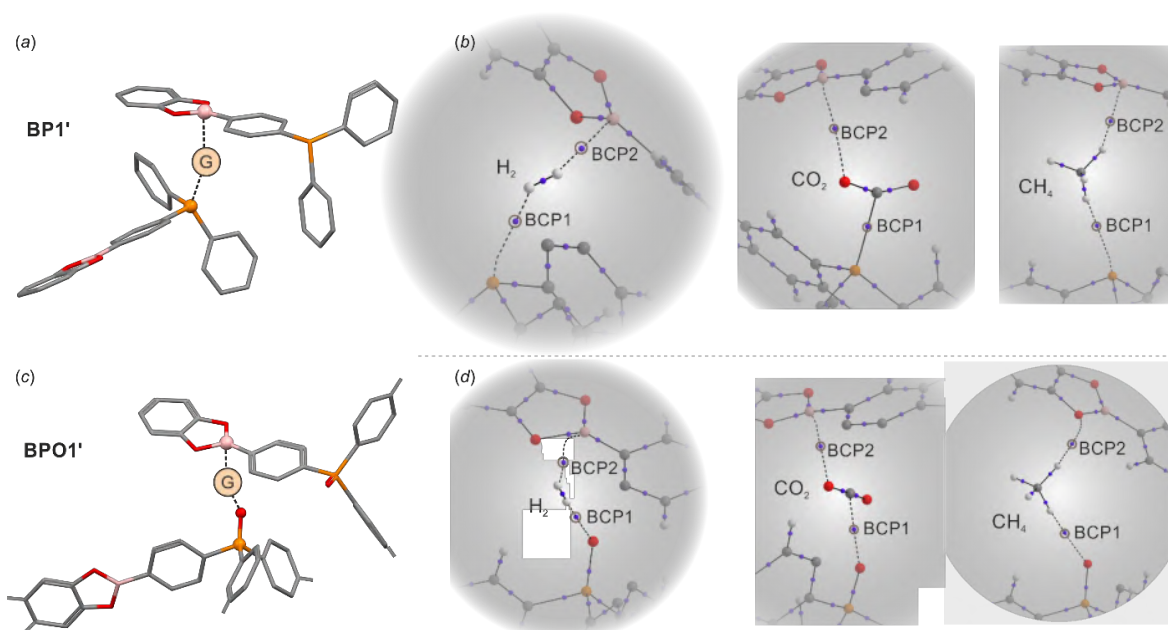
Rysunek 11. (a) Synteza materiałów porowatych **BP** i **BPO**. (b) Zdjęcie SEM materiału **BP1**. (c) Widma ^{11}B i ^{31}P MAS NMR dla materiałów **BP1** i **BPO1**.



Rysunek 12. (a) Dyfraktogram proszkowy materiału porowatego opartego na rdzeniu boronowanej fosfiny. (b) Model zaproponowanej struktury. (c) Wygenerowana powierzchnia Conolly obrazująca porowatość struktury materiału.

Pomimo niskiej krystaliczności, materiały **BP** i **BPO** posiadają stosunkowo dobre właściwości sorpcyjne względem azotu i dobre względem wodoru, dwutlenku węgla oraz metanu. Obecność zasadowych (atom fosforu w fosfinie oraz atom tlenu w tlenku fosfiny) i kwasowych (atom boru) centr Lewisa w strukturze materiału porowatego może prowadzić do powstawania lokalnych gradientów pola elektrycznego, co stwarza możliwość specyficznego oddziaływania z cząsteczkami gościa. W tym miejscu należy zaznaczyć, że badania ^{11}B oraz ^{31}P MAS NMR nie potwierdziły występowania wiązań pomiędzy kwasowymi oraz zasadowymi centrami Lewisa w strukturze opartej na fosfinie. Natomiast w przypadku struktury opartej na tlenku fosfiny tego typu oddziaływania mogą występować. Wskazuje na to przesunięcie chemiczne sygnału w widmie ^{11}B MAS NMR w okolicy 8-14 ppm pochodzące od czterokoordynacyjnego atomu boru. Obserwacja ta znalazła również potwierdzenie w przeprowadzonych przeze mnie obliczeniach DFT (metoda M062X/cc-pVTZ). Wykazały one, że w układach fosfinowych wiązanie P...B jest niestabilne, zaś w przypadku układu zawierającego fragment P=O oddziaływanie donorowe z atomem boru może się tworzyć, a jego energia wynosi ok. 15 kJmol^{-1} . Z drugiej jednak strony wartość ta nie jest duża i może być niwelowana efektami strukturalnymi. Dodatkowo centra kwasowe i zasadowe nie muszą znajdować się w bezpośrednim sąsiedztwie. W widmie ^{11}B MAS NMR widoczny jest sygnał o przesunięciu 23 ppm (podobnie jak to ma miejsce w odpowiednim widmie NMR materiału **BP1**) pochodzący od trójkoordynacyjnego atomu boru. Prowadzi to do wniosku, że otrzymane materiały mogą być traktowane jako makroskopowe odpowiedniki sfrustrowanych par Lewisa (ang. FLP – *Frustrated Lewis Pairs*). Mechanizm FLP najprawdopodobniej odpowiada za zwiększoną sorpcję dwutlenku węgla. Obecność lokalnych gradientów pola elektrycznego będzie przyczyniała się również do polaryzacji wiązań chemicznych w cząsteczkach takich jak H_2 oraz CH_4 . Wiązanie cząsteczek gazów CO_2 , H_2 , CH_4 przez materiał gospodarza według przytoczonego mechanizmu opisałem stosując metody chemii kwantowej (**Rysunek 13**). Obliczone przeze mnie energie wiązania cząsteczek gościa oraz parametry gęstości elektronowej w punktach krytycznych oddziaływań (metoda QTAIM) pozwoliły na potwierdzenie zaproponowanej hipotezy badawczej. Dodatkowo obliczenia te wskazały na dominujący udział centr zasadowych w wiązaniu cząsteczek gości, zaś stosunkowo słabo kwasowe centra Lewisa atomów boru pełnią jedynie funkcję wspierającą. Z drugiej strony tworzące się układy gość-gospodarz okazały się niestabilne przy braku obecności centr kwasowych. Moje badania pokazały że efekt FLP w materiale COF jest niewystarczający

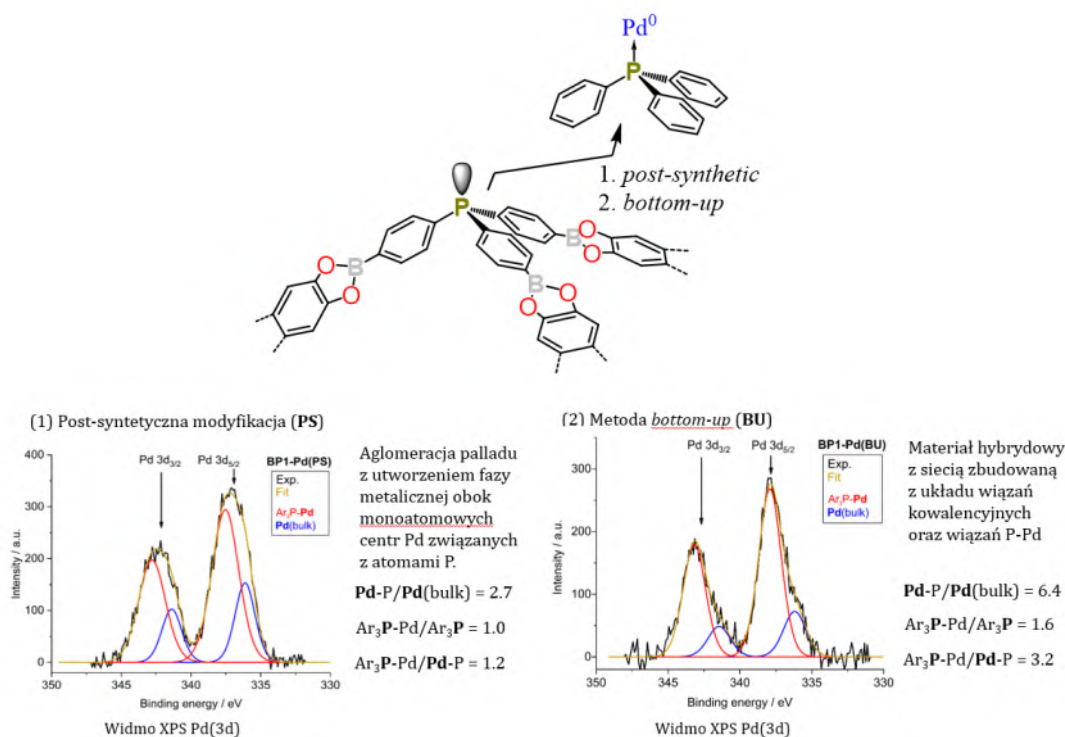
do aktywacji wiązań H-H czy C-H w cząsteczkach wodoru i metanu, aczkolwiek wiązanie cząsteczki CO₂ przez fosfinę nosi znamiona chemisorpcji. Analiza ładunków Hirshfelda i ładunków QTAIM wskazuje na transfer gęstości elektronowej z atomu fosforu/tlenu do cząsteczki gościa ($\Delta\delta(P) = -(0.02e-0.04e)$), zaś dalszy transfer ładunku do centrum boru następuje tylko częściowo $\Delta\delta(B) = +(0.01e-0.02e)$. Podkreśla to dominujący charakter wiązania cząsteczki gazu z centrum zasadowym Lewisa. Przeprowadzone obliczenia są zgodne z obliczeniami Pintera dla monocząsteczkowych układów FLP i pozwalają klasyfikować otrzymane materiały porowate jako makroskopowe odpowiedniki „wczesnych” układów FLP (*early FLP systems*), aczkolwiek efekt FLP jest zbyt słaby aby mogła nastąpić aktywacja wiązania H-H czy C-H.[23]



Rysunek 13. Kwantowo-mechaniczne modelowanie wiązania cząsteczek gazów w materiale porowatym według mechanizmu FLP.

Obecność wolnej pary elektronowej na atomie fosforu stwarza możliwość wiązania atomów metali w strukturze materiału. Podjęto próbę impregnacji materiałów **BP** palladem(0) za pomocą kompleksu Pd₂(dba)₃. Analiza XPS wykazała duży stopień obsadzenia powierzchni materiałów palladem przy jednoczesnym pogorszeniu parametrów sorpcji. Sugeruje to, że adsorpcja palladu utrudnia znacząco wnikanie innych drobin do wnętrza struktury. Analiza widm HR-XPS w rejonie energii wiązania elektronów Pd-3d wskazuje na aglomerację palladu z utworzeniem fazy metalicznej obok zakładanego tworzenia monoatomowych centr Pd dzięki koordynacji do atomów fosforu (**Rysunek 14**). W alternatywnym podejściu o charakterze *bottom-up* boronowana trifenylfosfina została poddana kompleksowaniu do palladu w roztworze (również z użyciem Pd₂(dba)₃), po czym przeprowadzono reakcję polikondensacji z HHTP lub THDMA. Otrzymane materiały można traktować jako układy hybrydowe, ponieważ ich struktura opiera się zarówno na wiązaniach koordynacyjnych Pd-P jak i kowalencyjnych B-O. W tym przypadku stopień aglomeracji palladu był wyraźnie niższy, co potwierdza analiza HR-XPS,

a otrzymane materiały wykazywały parametry sorpcyjne tylko nieco niższe niż te, które uzyskano dla ich odpowiedników niezawierających palladu. Dodatkowo, stosunek atomów fosforu związanych z atomem palladu do atomów palladu związanych z atomem fosforu wynosi 3.2, zatem w przybliżeniu zachowana jest liczba koordynacyjna palladu (między 3 a 4) z wyjściowego kompleksu palladu z triboronowaną fosfiną.



Rysunek 14. Widma HR-XPS w obszarze energii wiązania elektronów Pd-3d dla materiałów modyfikowanych palladem metodą post-syntetyczną oraz metodą odwróconą.

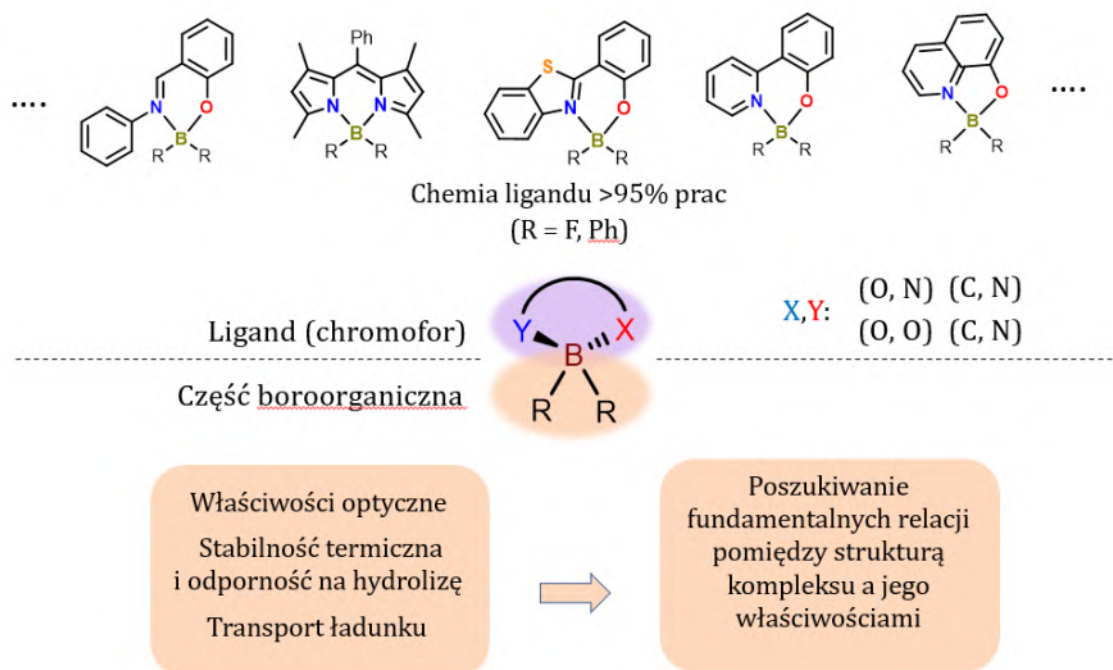
Podsumowując, struktura i właściwości materiałów porowatych w oczywisty sposób wynikają z geometrii rdzenia boroorganicznego, jednak ta relacja nie zawsze jest dwukierunkowa, tzn. struktura molekularna układu multiboronowego nie jest gwarantem otrzymania materiału o zakładanej topologii. Jak wykazuję, istotne okazują się również oddziaływania niekowalencyjne. Pomimo stosunkowo słabych właściwości kwasowych centr boru w układach boronowych, mogą one uczestniczyć w procesie organizacji struktury materiału bądź wiązania cząsteczek gości. Znacznie silniejsze właściwości kwasowe wykazują układy diaryloborinowe, w których atom boru związany jest z dwoma grupami aryłowymi i tylko jedną grupą hydroksylową. Reakcje estryfikacji związków diaryloborinowych z alkoholami i fenolami charakteryzują się bardzo niewielkimi stałymi równowagi (podobnie jak to ma miejsce w przypadku niecyklicznych estrów aryloboronowych), a utworzone estry nie są ani płaskie, ani sztywne. W efekcie układy diaryloborinowe nie mogą służyć jako prekursorzy materiałów porowatych. Jednak ze względu na znacznie silniejsze właściwości kwasowe centr boru, układy diaryloborinowe tworzą trwalsze połączenia z zasadami Lewisa. Mimo wszystko równowagi reakcji kompleksowania są w większości przypadków przesunięte w stronę wyjściowych układów trójkoordynacyjnych. Sytuację tą diametralnie zmienia możliwość estryfikacji grupy hydroksylowej z utworzeniem wiązania koordynacyjnego

z atomem azotu (lub tlenu). W wyniku chelatowania tworzony jest trwały 5-członowy pierścień oksazaborolu (BONC_2) lub 6-członowy pierścień dioksaborininu (BO_2C_3), diazaborininu (BN_2C_3) lub oksazaborinu (BONC_3). Jeżeli ligand chelatowy jest układem aromatycznym o rozbudowanym sprzężonym układzie elektronów π (np. 8-oksachinolina), to odpowiednie kompleksy boroorganiczne wykazują właściwości fotoaktywne (np. luminescencję).

Zainteresowanie fotoaktywnymi kompleksami boroorganicznymi wiąże się z możliwościami ich zastosowania w optoelektronice, zwłaszcza w organicznych diodach luminescencyjnych (OLED – ang. *Organic Light Emitting Diodes*), układach fotowoltaicznych, a także sensorach chemicznych, medycynie a ostatnio również w fotokatalizie. Stąd w równoległe prowadzonych badaniach rozwijałem tematykę badań układów diaryloborinowych oraz ich fotoaktywnych związków kompleksowych. W moim przekonaniu najbardziej istotnym elementem projektowania materiałów fotoaktywnych jest zrozumienie związku pomiędzy strukturą układu boroorganicznego, jego właściwościami elektronowymi, konformacją, czy sposobem w jaki komunikuje się on z otoczeniem, a właściwościami makroskopowymi. Z punktu widzenia zastosowań w optoelektronice (w szczególności diodach OLED) kluczowymi parametrami są efektywność emisji, odporność na czynniki zewnętrzne (temperatura, inne związki chemiczne obecne w otoczeniu) oraz przewodność. Niewątpliwie dodatkowym atutem jest również niski koszt syntezy jak również możliwość sterowania właściwościami optycznymi (długość fali absorpcji i emisji, wydajność kwantowa emisji) poprzez możliwość wprowadzania odpowiednich modyfikacji strukturalnych. W jaki jednak sposób zaprojektować strukturę związku boroorganicznego aby łączyła ona wszystkie wymienione elementy funkcjonalności? Które układy będą wydajnymi luminoforami, a które efektywnymi fotokatalizatorami i dlaczego? Odpowiedzi na te fundamentalne pytania poszukiwałem w ramach projektów naukowych NCN SONATA (Projekt **G4** z listy osiągnięć 2016-2019) oraz NCN OPUS (Projekt **G1** z listy osiągnięć 2021 - obecnie).

Rozpoczynając badania nad fotoaktywnymi związkami boru zauważyłem, że niemal wszystkie prace w tej dziedzinie skupiają się na roli liganda chelatującego (chromofora), natomiast kwestia wpływu podstawników przy atomie boru była właściwie pomijana (**Rysunek 15**). Spowodowane jest to ogólnym przeświadczeniem badaczy, że właściwości optyczne kompleksów boroorganicznych wynikają głównie z budowy elektronowej liganda. Drugim istotnym czynnikiem hamującym badania w tym zakresie są stosunkowo słabo rozwinięte metody syntezy różnorodnych rdzeni boroorganicznych. Z tych powodów dominują układy zawierające prosty fragment BF_2 . Stanowią one około 95% wszystkich znanych luminoforów związków boru.³ Na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się jednak wyraźny wzrost zainteresowania kompleksami opartymi na układach boroorganicznych, a prace opublikowane z moim udziałem również ten trend kształtują. Moim osiągnięciem naukowym było odkrycie stosunkowo nieoczywistych relacji pomiędzy strukturą związku boroorganicznego a jego właściwościami fotoaktywnymi. Jak wykażę, zależności te można wykorzystać przy projektowaniu wydajnych luminoforów, ale również stanowią one źródło inspiracji w projektowaniu materiałów do zastosowań w fotokatalizie czy medycynie.

³ na podstawie wyszukiwania w bazie *SciFinder*

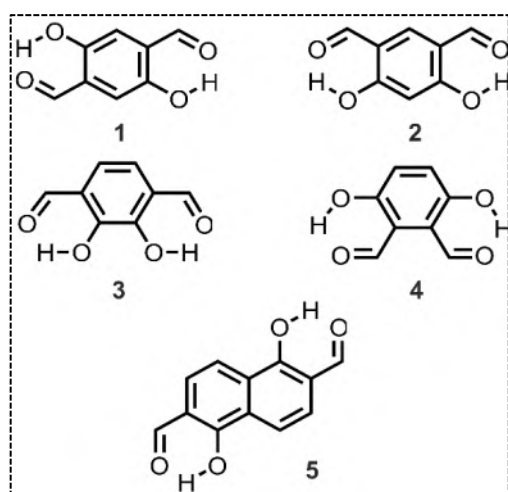


Rysunek 15. Przykładowe związki kompleksowych boru wykazujących właściwości luminescencyjne.

Pierwszą badaną przeze mnie grupą luminoforów były kompleksy boroorganiczne z zasadami Shiffa wywodzącymi się z aldehydów salicylowych. Kompleksy te, potocznie nazywane boranilami, zyskały na popularności ze względu na ich prostą syntezę oraz możliwość sterowania właściwościami optycznymi w szerokim zakresie poprzez wprowadzanie różnorodnych modyfikacji w ich strukturze molekularnej. Istotną wadą tych układów są niskie wydajności kwantowe fluorescencji (zwykle nieprzekraczające 15%) jak również podatność na hydrolizę. Należy zaznaczyć, że aspekt stabilności tych układów był pomijany w literaturze. Tymczasem większość boranili hydrolizuje w rozcieńczonych roztworach pod wpływem niewielkich ilości wody znajdujących się w otoczeniu (np. w powietrzu). Jak zauważyli moi współpracownicy, odporność na hydrolizę można znacząco zwiększyć stosując zasady Shiffa oparte na strukturze naftalenu.[24] Równolegle dr Massue i dr Ulricha zauważyli, że luminofory zawierające dwa centra boru (tzw. bis(boranile)) często wykazują znacznie wyższe wydajności kwantowe luminescencji w stosunku do ich monotopowych analogów.[25] W układach tych kluczowe znaczenia ze względu na obserwowane parametry optyczne (długości fal absorpcji, emisji, wydajności kwantowe fluorescencji) ma wzajemne ustawienie grup chelatujących centra boru, aczkolwiek przyczyny obserwowanych wzrostów wydajności kwantowych nie zostały wyjaśnione. Jednocześnie, jak zauważyłem, układy badane przez zespół francuski nie były trwałe i ulegały hydrolizie w rozcieńczonych roztworach.⁴ W celu wyjaśnienia tych efektów postanowiłem w pierwszej kolejności przyjrzeć się właściwościom aldehydów bis(salicylowych) będących układami wyjściowymi w konstrukcji odpowiednich zasad Schiffa oraz bis(boranili).

⁴ Związki te zostały przeze mnie otrzymane i ponownie zbadane

Badania strukturalne oraz teoretyczne przeprowadziłem dla grupy 4 izomerycznych pochodnych aldehydów fenylenobis(salicylowych) oraz układu aldehydu naftalenobis(salicylowego) (**Schemat 4**) (**publikacja P4: *The J. Phys. Chem. A*, 2019, 123, 8674–8689**).

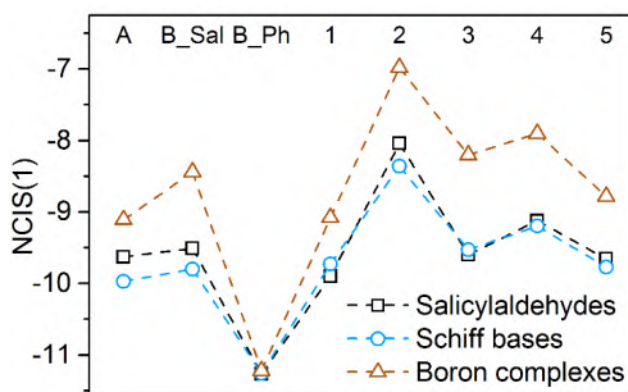


Schemat 4. Struktury aldehydów bis(salicylowych).

W rozważaniach pod uwagę wziąłem dwa podstawowe aspekty struktury elektronicznej tych układów: (a) występowanie wspieranego efektem rezonansu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego (RAHB – ang. *resonance-assisted hydrogen bond*) oraz (b) kooperację/konkurencyjność efektów indukcyjnych i mezomerycznych grup hydroksylowych oraz formylowych. Jak wykazały przeprowadzone przeze mnie obliczenia teoretyczne (M062X/aug-cc-pVTZ), kooperatywność efektów mezomerycznych prowadzi do znacznego wzmocnienia wiązania wodorowego. Obserwowane efekty mają bezpośrednie przełożenie na parametry

aromatyczności układu oraz jego właściwości optyczne. Dla przykładu, układ **2** charakteryzuje najbardziej zdelokalizowana struktura elektroniczna. Implikuje to spadek aromatyczności pierścienia aromatycznego, co jakościowo zostało przeze mnie określone na podstawie analizy parametrów aromatyczności HOMA, NICS(0) oraz NICS(1). Zgodnie z oczekiwaniem związek **2** jest najbardziej stabilny spośród badanych oraz charakteryzuje go najbardziej anizotropowy rozkład ładunku. Posiada też największą przerwę energetyczną pomiędzy orbitalami granicznymi. Z kolei układ **1** odznacza się najbardziej zbliżonymi do benzenu wartościami parametrów aromatyczności. Jednocześnie przerwa HOMO-LUMO jest najmniejsza, a długość fali absorpcji przesunięta batochromowo w stosunku do innych rozpatrywanych izomerów. Co jednak najciekawsze, opisywane właściwości aldehydów bis(salicylowych) ściśle korespondują z właściwościami odpowiednich zasad Shiffa i bis(boranili) (**Rysunek 16**).

Zależności te znajdują odzwierciedlenie w obserwowanych właściwościach optycznych tych związków takich jak długość fali absorpcji i emisji promieniowania. Dotyczy to również wydajności kwantowych. Dla przykładu, układ aldehydu naftalenobis(salicylowego) wykazuje najwyższą wydajność kwantową emisji ($\lambda_{em} = 506$ nm) spośród badanych równą 60%. Względne położenie grup funkcyjnych w pierścieniu aromatycznym oraz wynikające z tego wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe mają również kluczowy wpływ na strukturę supramolekularną oraz energię sieci krystalicznych. Zauważyłem, że mniej stabilne izomery tworzą bardziej stabilne sieci krystaliczne, za wyjątkiem układu **4**,



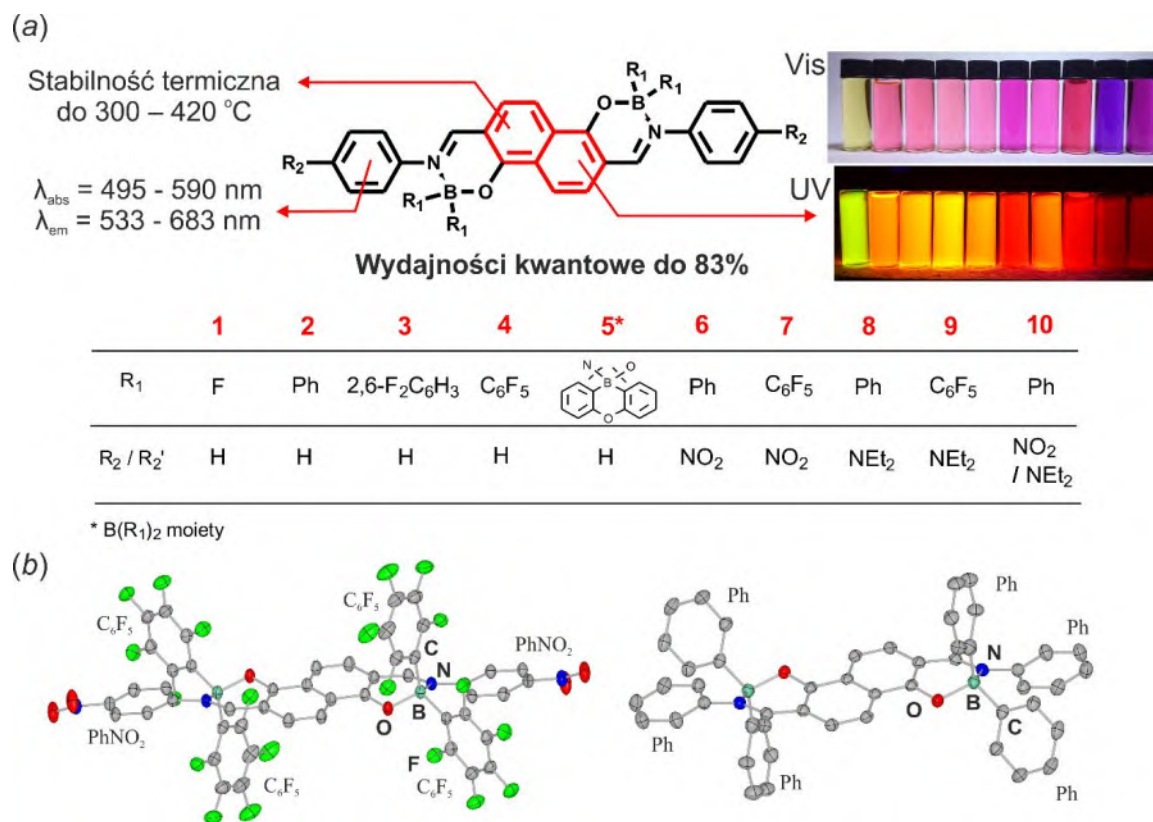
Rysunek 16. Porównanie indeksów aromatyczności NICS(1) w aldehydach salicylowych, odpowiadających im zasadach Shiffa oraz bis(boranilach).

gdzie oba człony energetyczne (energia molekuly oraz energia kohezji sieci krystalicznej) są najmniej korzystne.

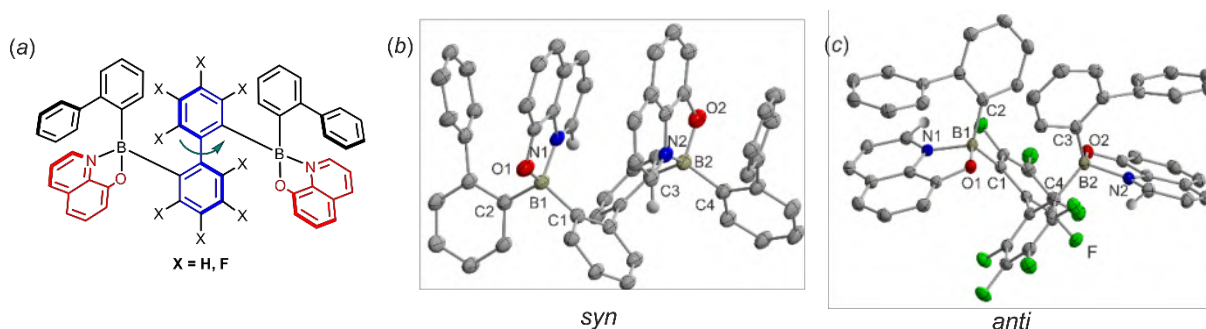
Przeprowadzone badania nad strukturą elektronową aldehydów bis(salicylowych) pozwoliły na wytypowanie układu o najlepszych parametrach optycznych i wysokiej stabilności. Był nim bis(boranil) wywodzący się z aldehydu naftalenobis(salicylowego) z grupami hydroksylowymi w pozycjach 1,5 oraz grupami formylowymi w pozycjach 2 i 6. Taki układ grup funkcyjnych zapewniał wysoką aromatyczność centralnego pierścienia naftalenu. Odpowiednie kompleksy boroorganiczne zostały otrzymane metodą *one-pot* z udziałem aldehydu naftalenobis(salicylowego), pochodnej aniliny oraz związku boroorganicznego. Sumarycznie otrzymano 10 pochodnych różniących się typem podstawienia atomu boru oraz ewentualną obecnością podstawników elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych ułożonych po przeciwnych stronach liganda (**Rysunek 17**), (publikacja **P8**: *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 8234–8241). Jak wykazały przeprowadzone badania, bis(boranile) charakteryzują się znacznie wyższą stabilnością termiczną (dochodzącą nawet do 450 °C) w stosunku do boranili. Ponadto, badane przeze mnie bis(boranile), w przeciwieństwie do większości boranili oraz bis(boranili) badanych przez Massue i Ulricha, są całkowicie stabilne w roztworze. Z kolei wprowadzenie atomów fluoru do pierścieni aromatycznych związanych z atomem boru pozwala ominąć problemy ich słabej rozpuszczalności w roztworach organicznych. Bis(boranile) wykazują znaczne przesunięcie batochromowe emisji (533-683 nm) z bardzo wysoką wydajnością kwantową emisji sięgającą nawet 83% w roztworze. Ponadto zaobserwowano efekt solwatochromowy dla układu typu *push-pull*, co jest konsekwencją rozmieszczenia orbitali granicznych po dwóch stronach układu chromoforowego. W ciele stałym obserwuje się jednak znaczny spadek wydajności kwantowej, co jak pokazują analizy struktur krystalicznych, jest najprawdopodobniej związane z występowaniem międzycząsteczkowych oddziaływań typu π -stacking. Ze względu na efekt steryczny, sytuację tę znacznie poprawia wprowadzenie atomu boru do układu cyklicznego (związek oznaczony w pracy numerem 5). Ten wniosek okazał się istotny przy projektowaniu dalszych układów fotoaktywnych.

Przeprowadzone badania w sposób jednoznaczny pokazują, jak duże znaczenie dla oczekiwanych parametrów ma odpowiednio zaprojektowana struktura molekularna. Jak udowadniam w następnych etapach pracy, nie mniejszą uwagę powinno przywiązywać się do aspektów związanych z konformacją molekuly oraz jej otoczeniem. Idealnym obiektem badań tych zależności są układy o ograniczonej mobilności konformacyjnej w roztworze, ale mogące występować w dwóch wyraźnie różnych formach z wysoką barierą przejścia. Naturalnie układy oparte na bazie naftalenu są zbyt sztywne. Dlatego zdecydowałem się na zastąpienie rdzenia naftalenu konformacyjnie labilnym rdzeniem bifenyłu (publikacja **P6**: *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 15670-15684). Rolę chromofora pełniły symetrycznie rozłożone ligandy 8-oksachinolinowe, a dodatkowe pierścienie bifenyłu związane z atomem boru znacząco zwiększały zawadę steryczną i ograniczały rotację wokół wiązania C–C środkowego układu bifenyłu (**Rysunek 18**). Zaproponowany kompleks bis(8-oksachinolinowy) z rdzeniem 2,2'-bis(borino)bifenylowym został otrzymany na drodze 3-etapowej reakcji z wykorzystaniem estru dialkylowego kwasu bifenylo-2-boronowego oraz 2,2'-dilitobifenyłu. Jak wykazały przeprowadzone badania, otrzymany związek może występować w dwóch różnych

konformacjach, odpowiednio *syn* i *anti*, będących wynikiem rotacji molekuly wokół wiązania C–C. Obliczona bariera rotacji jest jednak bardzo wysoka ($>300 \text{ kJmol}^{-1}$), co teoretycznie powinno prowadzić do całkowitego zahamowania rotacji. Niemniej jednak jest ona możliwa na skutek pewnej labilności oddziaływania B–N, które może ulegać chwilowemu zrywaniu, co znacznie zmniejsza efekt steryczny. Jest to zgodne z moimi wcześniejszymi badaniami nad labilnością oddziaływania B–N w azaestrach kwasów aryloboronowych.[26]



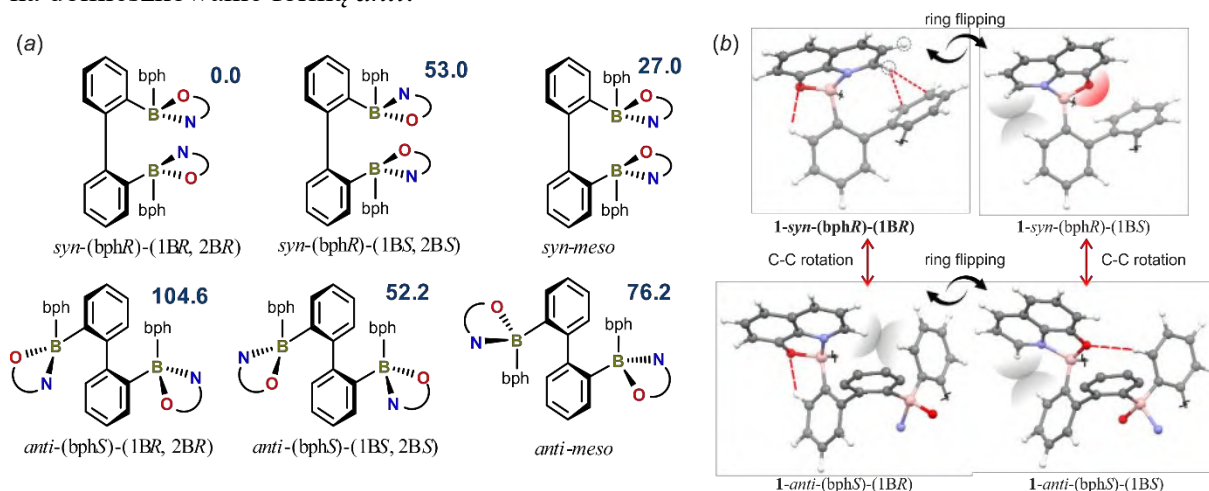
Rysunek 17. Bis(boranile) – (a) podsumowanie właściwości, (b) struktury molekularne bis(boranili) z danych rentgenowskich.



Rysunek 18. (a) Kompleks bis(oksachinolinowy) oparty na rdzeniu bifenyli. Struktury molekularne konformerów (b) *syn* i (c) *anti* (z danych rentgenowskich).

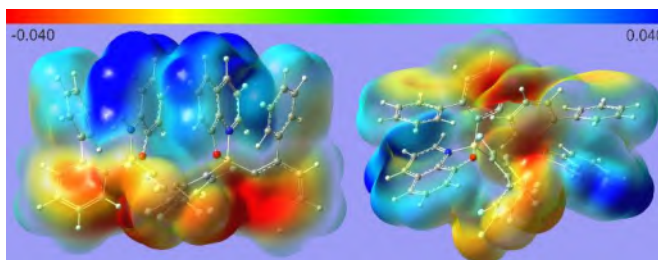
Izomeria *syn-anti* nie wyczerpuje wszystkich możliwych form związku. Ze względu na obecność dwóch asymetrycznych atomów boru oraz chiralność osiową układu bifenyli, cząsteczka może występować w 10 różnych konfiguracjach, z czego 6 jest energetycznie nierównocenna (licząc pojedynczo pary enacjomerów oraz uwzględniając dwie

formy mezo). Przeprowadzone obliczenia kwantowo-mechaniczne (metoda PBE0/6-311++G(d,p)) energii elektronowych poszczególnych konformerów pozwoliły na określenie względnych stabilności wszystkich form w kompleksach **1** i **2**. Jak wykazałem, stabilność danej formy jest wynikiem występowania wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań takich jak wiązanie wodorowe C–H...O lub odpychanie się ujemnie naładowanych atomów (**Rysunek 19**). Oddziaływania te mają charakter addytywny. Relacje energetyczne między poszczególnymi diastereoizomerami są różne dla układu podstawowego (**1**) oraz układu perfluorowanego (**2**), co tłumaczy występowanie różnych izomerów w ciele stałym. Dodatkowo wykazałem, że stabilizacja danego izomeru jest uzależniona nie tylko od oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, ale również od efektów oddziaływań z innymi cząsteczkami w strukturze krystalicznej. W przypadku układu podstawowego, stabilność formy **1-syn-(bphR)-(1BR,2BR)** (+izomeru optycznego) przeważa nad innymi diastereoizomerami. W przypadku układu perfluorowanego, stabilności form **2-syn-(bphR)-(1BS,2BS)** oraz **2-anti-(bphS)-(1BS,2BS)** są porównywalne ($\Delta E = 12.4 \text{ kJmol}^{-1}$). Podobnie jak w poprzednim przypadku, najbardziej stabilna forma (*anti*) jest obserwowana w strukturze krystalicznej. Jednak, jak stwierdziłem na podstawie wyników badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na materiałach proszkowych, możliwe jest otrzymanie innej formy (najprawdopodobniej *syn*), chociaż układ ten nie jest homogeniczny ze względu na domieszkowanie formą *anti*.



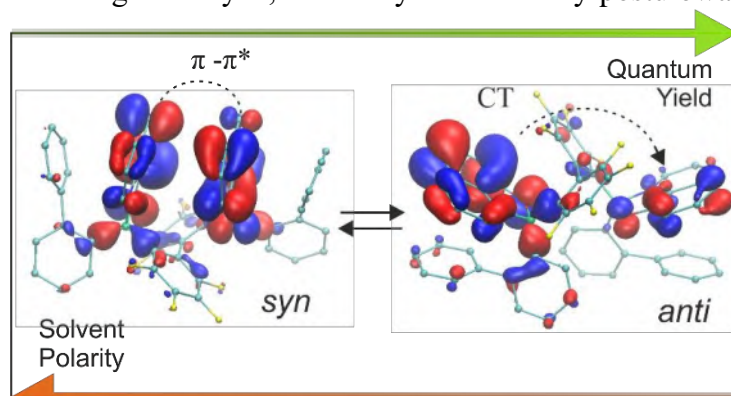
Rysunek 19. (a) Struktury molekularne izomerów **1**. Energie elektronowe poszczególnych form związku zostały podane w kJmol^{-1} w odniesieniu do najbardziej stabilnej formy (**1-syn-(bphR)-(1BR,2BR)**). (b) Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe decydują o stabilności poszczególnych form.

W roztworach obserwuje się tworzenie równowagi między formami *syn* i *anti*. Występujące w roztworze formy związku zostały przypisane analizując przesunięcia chemiczne protonów w widmach ^1H NMR. Do tego celu wykorzystano modele struktur molekularnych otrzymane z badań XRD i obliczeń. Ponieważ formy *syn* oraz *anti* znacząco różnią się momentem dipolowym i rozkładem ładunku (**Rysunek 20**), równowaga pomiędzy formami jest uzależniona od polarności rozpuszczalnika. Ze względu na prawie zerowy moment dipolowy forma *anti* jest stabilizowana w rozpuszczalnikach o małej polarności, zaś forma *syn* w rozpuszczalnikach polarnych. Jednocześnie badania emisji



Rysunek 20. Mapy potencjału elektrostatycznego w formie *syn* i *anti* naniesione na izopowierzchnie gęstości elektronowej.

fluorescencji wskazują na znaczącą zmianę wydajności kwantowej roztworów wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika. Efekt ten naturalnie może wynikać z różnic w oddziaływaniach molekuly w stanie wzbudzonej z rozpuszczalnikiem. Jednak w przypadku badanych związków przypuszcza się że istotną rolę odgrywają również różnice we właściwościach elektronowych poszczególnych form. Obliczenia teoretyczne wskazują na różny rozkład orbitali granicznych, a co za tym idzie różny postulowany mechanizm przejść elektronowych



Rysunek 21. Charakter przejść elektronowych w formach *syn* oraz *anti* (przedstawiono orbitale HOMO).

przejście elektronowe pomiędzy ligandami zgodnie z mechanizmem LLCT (*ligand-to-ligand charge transfer*). Powoduje to znaczny wzrost wydajności kwantowej fluorescencji związku. Podobny wniosek został wysunięty na wcześniejszym etapie badań, analizując zachowanie kompleksów bis(oksachinolinowych) z rdzeniem 9,10-dihydro-9,10-diboraantracenu,[27] jak również w późniejszej pracy nad kompleksami 8-oksachinolin z rdzeniem naftalenokarboksaborolu, gdzie efekt przeniesienia ładunku pomiędzy jednostkami chromoforowymi ma charakter międzycząsteczkowy.[28]

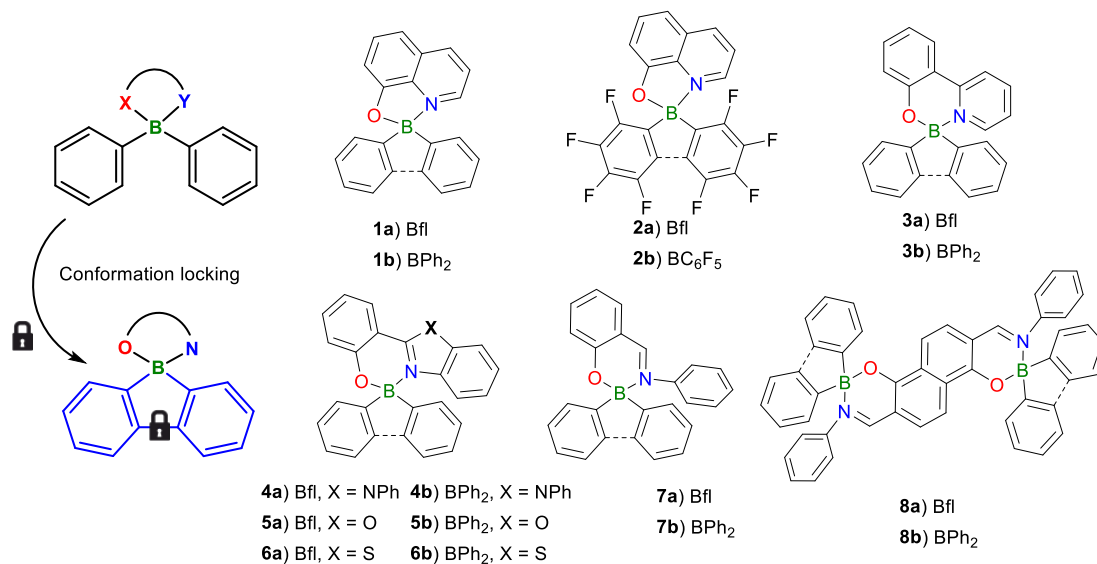
Badane przeze mnie układy bifenylboronowe pokazują, jak istotne znaczenie ze względu na właściwości związku ma jego konformacja. Z tego powodu postanowiłem przeprowadzić bardziej systematyczne badania dla serii kompleksów boroorganicznych zbudowanych na bazie tego samego rdzenia boroorganicznego związanego z różnymi ligandami. Doszedłem do wniosku, że korzystnym efektem ze względu na stabilność i parametry optyczne

kompleksu będzie zastosowanie układów boracyklicznych. Zaproponowałem wykorzystanie najprostszego rdzenia boracyklicznego czyli 9-borafluorenu. Jest to układ zbudowany z centralnego 5-członowego, formalnie antyaromatycznego pierścienia boracyklicznego sprzężonego z dwoma jednostkami aromatycznymi. Trójkoordynacyjne pochodne 9-borafluorenów stanowią obiekt wielu prowadzonych badań naukowych, a ich wyniki zostały podsumowane przez prof. Caleba Martina w niedawno opublikowanej pracy przeglądowej w czasopiśmie *Chemical Reviews*.^[29] Luminescencyjne kompleksy 9-borafluorenu nie były jednak dobrze rozpoznane. Początkowo przypuszczałem, że zablokowanie swobodnej rotacji podstawników organicznych wokół wiązań B–C przyczyni się do znacznego ograniczenia procesu deekscytacji bezpromienistej. Dodatkowo zakładałem poprawę stabilności termicznej związków oraz ich odporności na hydrolizę na skutek zwiększenia siły oddziaływania centrum boru z ligandem. Wynika to ze znacznego wzrostu kwasowości Lewisa atomu boru w układzie cyklicznym. Ponadto, układy π -sprzężone charakteryzują się znacznie większą przewodnością ładunku, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia zastosowania w diodach OLED. Hipoteza ta była poparta wcześniejszymi badaniami nad kompleksami bis(8-oksachinolinowymi) z rdzeniem 9,10-dihydro-9,10-diboraantracenu, w których znaczny wzrost wydajności kwantowych emisji w ciele stałym przypisywano właśnie usztywnieniu konformacji części boroorganicznej oraz mechanizmowi wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu pomiędzy ligandami.^[27]

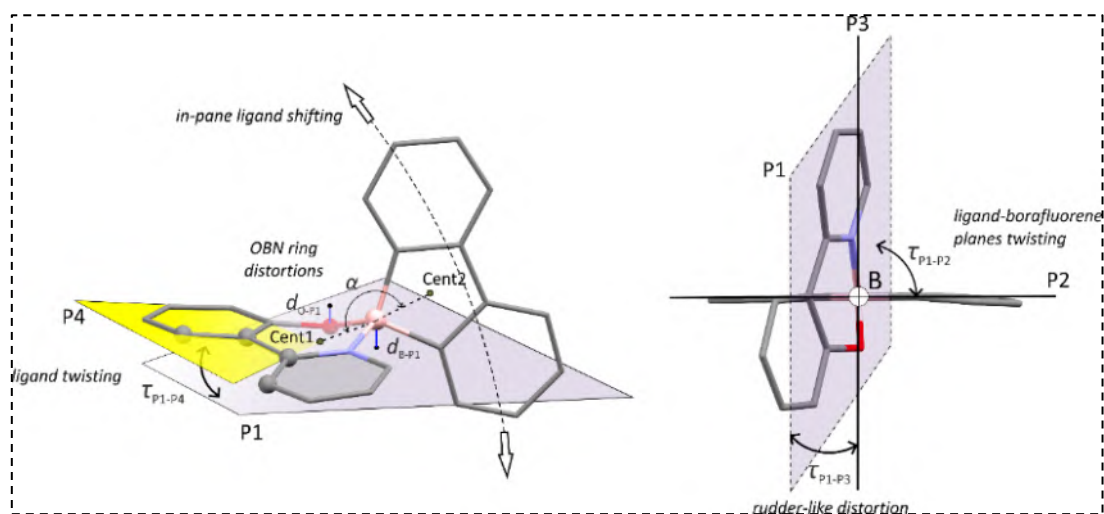
9-Borafluoren został skompleksowany z 7 różnymi ligandami chelatowymi typu (N,O). Struktury ligandów dobrane zostały biorąc pod uwagę kryterium ich popularności w literaturze oraz dostępność. Otrzymane kompleksy 9-borafluorenów były porównywane z ich analogami acyklicznymi wywodzącymi się z kwasu difenyloborinowego ([publikacja P5: Dalton Trans., 2019, 48, 8642-8663](#)) (**Schemat 5**). Przeprowadzone badania pokazały, że kompleksy borafluorenów charakteryzują się znacznie większą stabilnością termiczną, odpornością na hydrolizę oraz większą rozpuszczalnością w stosunku do ich difenylowych analogów, co było zgodne z początkowymi założeniami. Analiza struktur molekularnych uzyskanych na drodze pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach związków wskazuje na prostopadłe ułożenie części borafluorenu oraz liganda. Bardziej dokładna analiza geometrii kompleksów wsparta obliczeniami kwantowo-mechanicznymi wskazuje z kolei na zróżnicowany stopień labilności konformacyjnej układów. I tak dla przykładu kompleksy 8-oksachinoliny (układ **1a** oraz **2a**), w których atom boru jest częścią dwóch 5-członowych pierścieni heterocyklicznych, charakteryzują się znaczną sztywnością. Z kolei układy z 6-członowym pierścieniem OBN (**3a-8a**) posiadają pewną mobilność konformacyjną wynikającą z labilności pierścienia OBN oraz możliwości wzajemnego ruchu pomiędzy częścią boroorganiczną oraz ligandem (**Rysunek 21**). Hipoteza ta została ostatecznie potwierdzona na późniejszym etapie badań, gdzie otrzymano bardzo dużą ilość struktur krystalicznych polimorfów oraz solwatomorfów różnych kompleksów opartych na cyklicznych strukturach boroorganicznych. Dodatkowo wykonano 3-wymiarowy skan energia-konformacja metodami chemii kwantowej (wyniki nieopublikowane).⁵ Analiza oddziaływań w sieci krystalicznej kompleksów 9-borafluorenów pokazuje, że ze względu na kompaktową geometrię i prostopadłe ułożenie części boroorganicznej i liganda, związki te niechętnie wchodzą w oddziaływania typu

⁵ Prezentowane w autoreferacie badania nie uwzględniają tych wyników

π -stacking. Oddziaływania te są zastępowane przez znacznie bardziej liczne oddziaływania typu C–H...O oraz C–H...C(π). Z drugiej strony nie można wykluczać, że w roztworze, fazach amorficznych czy blendach nie będą tworzyły się kinetyczne formy agregatów, w których cząsteczki będą związane ze sobą za pomocą oddziaływania typu π -stacking.



Schemat 5. Badane kompleksy borafluorenu oraz ich acykliczne analogi difenyloborinowe.

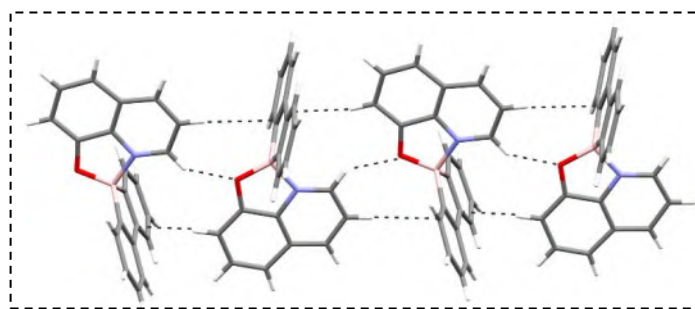


Rysunek 22. Labilność konformacyjna w kompleksach 9-borafluorenów.

Długości fal absorpcji i emisji są bardzo podobne pomiędzy kompleksami borafluorenów a ich odpowiednikami difenyloborinowymi. Najbardziej istotne różnice widoczne są jednak przy porównaniu wydajności kwantowych fluorescencji. Dla bardziej sztywnego układu **1a**, wydajność kwantowa fluorescencji w roztworze ulega zwiększeniu. Jest to zgodne z początkowymi założeniami. Dla pozostałych badanych układów zawierających 6-członowy pierścień OBN obserwuje się jednak spadek wydajności kwantowej dla próbek w roztworze. Efekt ten jest szczególnie widoczny dla boranilu **7a**, który jest praktycznie nieemisyjne

i jednocześnie charakteryzują się największą mobilnością konformacyjną spośród badanych kompleksów.

Kompleksy borafluorenów zdeponowane w postaci cienkich warstw wytworzonych z wykorzystaniem powlekania obrotowego (*spin-coater*) wykazują batochromowe przesunięcie pasm emisji (8-18 nm) czemu towarzyszy znaczny spadek wydajności kwantowej w stosunku do wartości w roztworze. Co ciekawe, dla krystalicznych proszków obserwuje się z kolei wzrost wydajności kwantowych, a położenie pasm emisji jest bliskie temu obserwowanemu w roztworze. Przypuszczam, że w przypadku kompleksów boracyklicznych spadek wydajności kwantowych w cienkich filmach jest związany z tworzeniem się kinetycznych form agregatów, w których cząsteczki są związane ze sobą oddziaływaniami typu π -stacking, podczas gdy w sieci krystalicznej tego typu kontakty są zastępowane przez liczniejsze oddziaływania typu C–H... π oraz C–H...O prowadzące do powstawania m. in. jednowymiarowych łańcuchów molekularnych. (Rysunek 23). Zauważyłem, że układy, w których występują tego typu motywy strukturalne wykazują znacznie zwiększone wydajności kwantowe fluorescencji w ciele stałym. Znajduje to potwierdzenie w innych analizowanych przeze mnie układach.



Rysunek 23. Fragment struktury krystalicznej układu **1a** z zaznaczonymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.

Dla przykładu, w badanym przeze mnie kompleksie 8-oksochinoliny z bezwodnikiem kwasu 1-karboksylo-8-fenyloboronowego bardzo wysoka wydajność kwantowa emisji fluorescencji sięgająca 95% w ciele stałym jest wynikiem rezonansu pomiędzy odpowiednio ułożonymi fragmentami chinolin.[28]

Należy zaznaczyć, że związki boroorganiczne wykorzystywane są nie tylko jako emitery w diodach organicznych, ale również stosuje się je jako dodatki do warstw przewodzących. Aby bliżej przyjrzeć się temu zagadnieniu, wykonałem szereg obliczeń teoretycznych (metoda: B3LYP/6-311+G(d,p)), które pozwoliły powiązać strukturę materiału z możliwymi ścieżkami transportu ładunku dodatniego (dziury) i ujemnego (elektrony). Obliczone wartości energii reorganizacji dla cząsteczek naładowanych ładunkiem dodatnim (jako nośniki dziur) oraz ujemnym (jako nośniki elektronów) pozwoliły wstępnie stwierdzić, że układy borafluorenowe są dobrymi nośnikami dziur. Najniższe wartości reorganizacji energii uzyskano dla najbardziej sztywnych konformacyjnie układów takich jak **1a**. Z kolei najwyższe wartości reorganizacji energii wykazywały najbardziej labilne układy takie jak **4a** oraz **7a**, co pozostaje spójne z poprzednimi wnioskami. Interesujące jest porównanie boranilu **7a** oraz bis(boranilu) **8a** opartego na rdzeniu naftalenu. Ten ostatni związek charakteryzuje się znacznie niższymi wartościami reorganizacji energii zarówno dla transportu elektronu jak i dziury, pomimo dwukrotnie większej masy cząsteczkowej. Jest to związane z jego znacznie bardziej ograniczoną labilnością konformacyjną. Wniosek ten jest również spójny z badaniami nad bis(boranilami) opartymi na rdzeniu naftalenu (publikacja P8: *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 8234–8241). Dalsze, bardziej dokładne obliczenia pozwoliły na określenie najbardziej

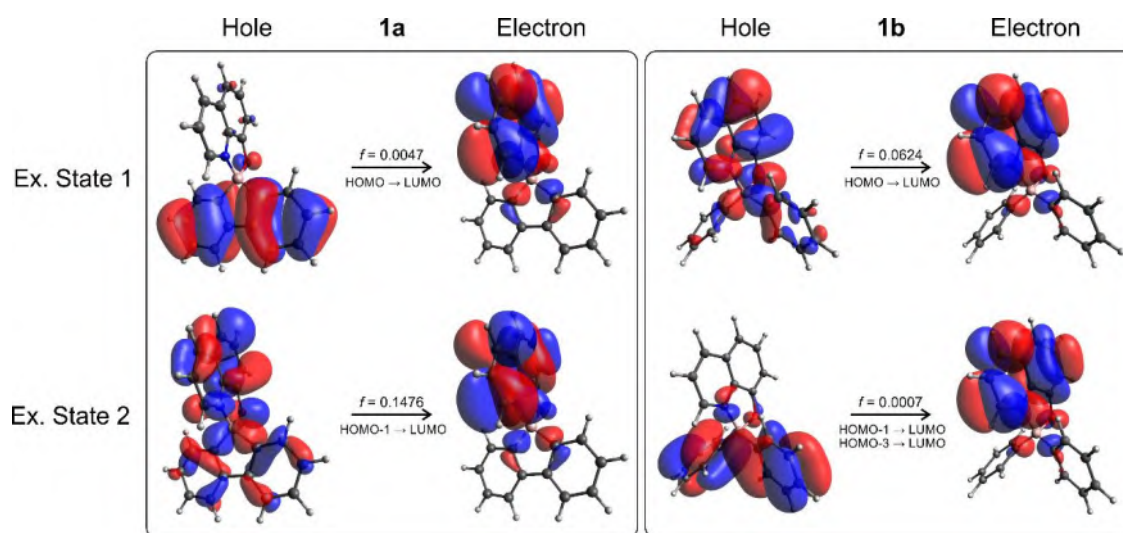
korzystnych ścieżek transportu ładunku biorąc pod uwagę motywy strukturalne w sieciach krystalicznych. Badania te wykazały, że pomimo mniej korzystnych wartości reorganizacji energii, borafluoreny są znacznie lepszymi nośnikami elektronów niż dziur, co jest zgodne z wcześniejszymi wynikami eksperymentalnymi przewodności kompleksów boroorganicznych.[30] Poza tym, kompleksy borafluorenów charakteryzują się znacznie lepszymi parametrami przewodności ładunku w stosunku do ich acyklicznych difenyłowych analogów. Szczególnie wysokie wartości przewodnictwa uzyskano dla najbardziej korzystnych energetycznie dimerów stabilizowanych oddziaływaniami C–H... π , C–H...O oraz S... π . Jest to również wynikiem komplementarności odpowiednio elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych właściwości sąsiednich fragmentów.

Podsumowując, moim osiągnięciem było wykazanie związku pomiędzy strukturą rdzenia boroorganicznego a właściwościami fizykochemicznymi kompleksu. Zaprezentowane podejście obejmuje całościowe spojrzenie na strukturę związku biorąc pod uwagę nie tylko strukturę jednostki chromoforowej, ale również budowę części boroorganicznej, labilność konformacyjną układu oraz jej oddziaływanie z otoczeniem. Zaznaczam, że na te aspekty nie zwracano wcześniej szczególnej uwagi. Pomimo przeprowadzenia szeregu stosunkowo skrupulatnych badań, mechanizm odpowiedzialny za obserwowane wygaszanie fluorescencji w kompleksach borafluorenów nie był do końca jasny. Wielkość tego efektu wydaje się nieproporcjonalna do obserwowanych zmian konformacji molekuly. Układy borafluorenowe wykazują pewną ograniczoną mobilność konformacyjną, co było początkowo zaskoczeniem, jednak nie powinno to aż w takim dużym stopniu wpływać na wydajność kwantową fluorescencji. Do wyjaśnienia tego zjawiska konieczne były bardziej szczegółowe rozważania nad naturą stanów wzbudzonych molekuly.

Przeprowadzone przeze mnie obliczenia teoretyczne pokazały, że orbital HOMO w kompleksach borafluorenów ma wyższą energię niż w układach acyklicznych oraz jest on zlokalizowany w obrębie części boracyklicznej. W obu typach kompleksów (borafluorenowych i difenyloborinowych) orbital LUMO jest zlokalizowany na ligandzie (**Rysunek 24**). Obliczenia wskazują że wzbudzenie elektronowe ma charakter lokalny na ligandzie, co jest zgodne z porównywalnymi wartościami długości fal absorpcji odpowiednich par związków. O ile bezpośrednio przejście typu *charge transfer* z udziałem orbitali HOMO-LUMO w układzie borafluorenu jest raczej mało prawdopodobne ze względu na niską wartość siły oscylatora, to przypuszczam, że możliwe są procesy wtórne z udziałem elektronów zlokalizowanych w części boroorganicznej np. indukowane światłem przeniesienie elektronu. W wyniku ciągu następujących po sobie procesów elektronowych układ może przejść do stanu trypletowego.

Aby potwierdzić te hipotezy badawcze, otrzymane układy boroorganiczne zostały przetestowane pod kątem możliwości zastosowania ich jako fotokatalizatorów w reakcjach generowania tlenu singletowego (**publikacja P1: *The J. Org. Chem.*, 2021, 86, 12714-12722**). Do otrzymanej wcześniej serii zostały dodatkowo włączone kompleksy 9-borafluorenu z dipyrrometanem (Bf-BODIPY). Badania generowania tlenu singletowego przeprowadzone we współpracy z dr Agatą Blachą-Grzechnik z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pokazały, że prawie wszystkie kompleksy 9-borafluorenu posiadają zdolności fotouczulające. Wydajności generowania tlenu singletowego (QY^0) korelowały z obserwowanymi spadkami wydajności kwantowej fluorescencji. Najlepsze parametry uzyskano dla układu BODIPY

($QY^0 = 78\%$ w 0.075 M DCM). Jednak wraz ze wzrostem stężenia fotouczulacza wydajność ta spadała, co można tłumaczyć efektem agregacji molekuł. Pomimo mniejszych wydajności generowania tlenu singletowego w rozcieńczonych roztworach, inne badane kompleksy boroorganiczne były mniej podatne na efekty agregacji osiągając wartość wydajności kwantowej generowania tlenu singletowego na poziomie 56% w stężeniu 1 mM w DCM (najwyższe badane).



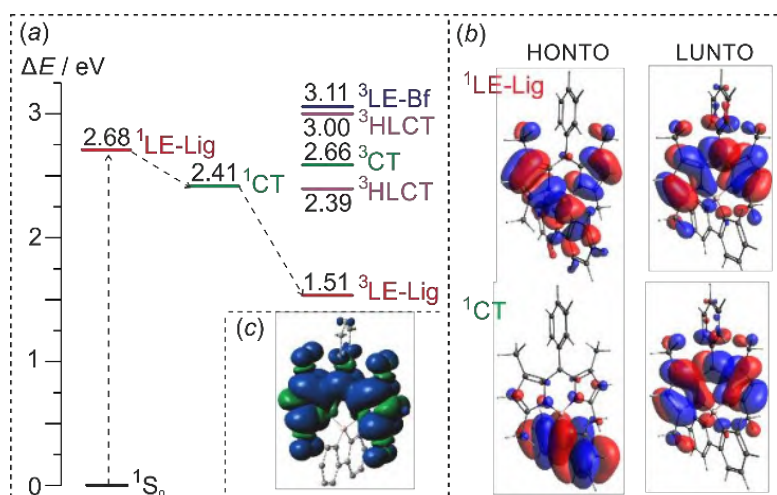
Rysunek 24. Orbitale NTO w układzie borafluorenu (**1a**) oraz jego analogu difenyloborinowego (**1b**).

Podstawowym elementem projektowania nowego typu fotouczulaczy jest zrozumienie mechanizmu ich działania. Należy podkreślić, że zaproponowane układy nie zawierają w swojej strukturze atomów ciężkich (np. I, Pt, Ir), które standardowo wprowadzane są do cząsteczek fotouczulaczy aby umożliwić przejście międzysystemowe do stanu trypletowego. W przełomowej pracy prof. Mikhail Filatov zaproponował rewolucyjną metodą projektowania czysto-organicznych fotouczulaczy tlenu singletowego wprowadzając podstawnik 9-antrylowy w pozycję *mezo* w układzie BODIPY.[31] W tego typu zwartych układach donor-akceptor z prostopadłą geometrią donora i akceptora może nastąpić fotoindukowane przeniesienie elektronu (*photoinduced electron transfer*, PeT) z części donorowej (układ antracenu) do układu dipyrrometanu (akceptor) formalnie prowadząc do utworzenia pary kationorodnik(antracenu)-anionorodnik(BODIPY). Molekuła pozostaje wciąż w stanie singletowym, ale niesparowane elektrony rozdysponowane są pomiędzy częścią donora i akceptora (stan 1CT). Zaproponowany mechanizm zakłada następcze przejście międzysystemowego z przeniesieniem elektronu z powrotem na układ antracenu, ale w wyniku zmiany momentu orbitalnego następuje zmiana całkowitego momentu spinowego i układ przechodzi do stanu trypletowego o charakterze lokalnym, zlokalizowanym na ligandzie. Mechanizm ten, określanej jako SOCT-ISC (ang. *spin-orbit charge transfer intersystem crossing*), został potwierdzony szeregiem eksperymentów z wykorzystaniem metod absorpcji przejściowej (*transient absorption*) w szerokich zakresach czasowych (ps – ns; ns – μ s). Szereg kolejnych prac pokazuje, że w roli donora dobrze sprawdzają się również inne układy poliarymatyczne oraz dibenozo(hetero)aromatyczne, chociaż ilość znanych pochodnych jest nieduża, a ingerencja w strukturę liganda zmniejsza wydajność generowania stanów

trypletowych. Ponadto, układy poliaromatyczne i poliheteroaromatyczne są podatne na reakcje z tlenem singletowym, co prowadzi do szybkiej degradacji fotokatalizatora. W efekcie, pomimo bardzo ciekawego mechanizmu działania, związki te mają ograniczone spektrum działania praktycznego. Zaproponowana przeze mnie koncepcja projektowania fotouczulaczy jest pozbawiona tych wad. Umieszczenie donora w części boroorganicznej pozwala na podzielenie roli donora i akceptora pomiędzy dwie prostopadłe części molekuly z czterokoordynacyjnym atomem boru pełniącym rolę naturalnego separatora. Możliwe jest wykorzystanie innych typów ligandów oraz ich dalsza funkcjonalizacja np. celem poprawy rozpuszczalności związku w wodzie lub jego immobilizacji chemicznej na cząstce nośnika. Są to moje obecne kierunki badań. Jak wykazałem, otrzymane kompleksy cechuje również wysoka stabilność hydrolityczna oraz odporność na degradację w warunkach reakcji fotokatalitycznej.

Przeprowadzone obliczenia teoretyczne (metoda B3LYP/6-31+G(d)) potwierdzają kluczową rolę fragmentu borafluorenu w procesie tworzenia się stanów trypletowych. Przypuszczam, że dzięki możliwości przeniesienia elektronu z części borafluorenu (donor) powstaje singletowy stan typu *charge transfer* (1CT) z formalnie odseparowanymi ładunkami. W tym miejscu należy zaznaczyć, że ligand nie ma silnego charakteru anionowego. Wiązania B–N oraz B–O mają charakter silnie spolaryzowanych wiązań kowalencyjnych, co odróżnia kompleksy boroorganiczne od kompleksów cynku, glinu czy galu, gdzie odpowiednie wiązanie tlenu z centrum metalu ma bardziej jonowy charakter. Dodatkowo, w kompleksach boroorganicznych wiązania B–C są również spolaryzowane, w efekcie obliczone wartości ładunków cząstkowych na obu częściach molekuly są do siebie zbliżone. Stąd fotoindukowany transfer elektronu z części borafluorenu na część liganda jest możliwy. Proces ten zwany reduktywnym fotoindukowanym przeniesieniem elektronu jest obserwowany w kompleksach typu BODIPY zawierających w pozycji *mezo* bogaty w elektrony układ aromatyczny. Należy zaznaczyć, że odwrotny proces, tzn. oksydacyjny fotoindukowany proces przeniesienia elektronu może być obserwowany w układach boroorganicznych zawierającym obok atomu boru grupę elektronoakceptorową (np. SO₂ lub POPh) – układy te obecnie również badam pod kątem ich właściwości fotokatalitycznych i rzeczywiście przeprowadzone badania potwierdzają ich efektywność w reakcjach generowania tlenu singletowego, przy czym należy zaznaczyć, że na poprawę tej efektywności wpływ ma również obecność atomu siarki lub fosforu.

Ze względu na prostopadłe ułożenie części borafluorenu i liganda, stan 1CT jest energetycznie równoważny z odpowiadającym mu stanem trypletowym 3CT , co może sugerować możliwość przejścia interkombinacyjnego między tymi stanami, chociaż jak wykazali inni badacze, nie jest ono preferowane w układach BODIPY funkcjonalizowanych w pozycji *mezo* układem poliaromatycznym. Inną możliwością jest przejście międzysystemowe do stanu trypletowego o charakterze lokalnym 3LE zgodnie z mechanizmem SOCT-ISC (**Rysunek 25**). Przeprowadzone przeze mnie obliczenia energii poszczególnych stanów energetycznych molekuly, obliczenia orbitali NTO oraz gęstości spinowych potwierdzają, że stan 3LE jest najbardziej stabilny i jest najprawdopodobniej odpowiedzialny za obserwowane właściwości fotokatalityczne układu. Przypuszczam również, że spore znaczenie może mieć pewna ograniczona mobilność konformacyjna tych układów. Dzięki możliwości chwilowego



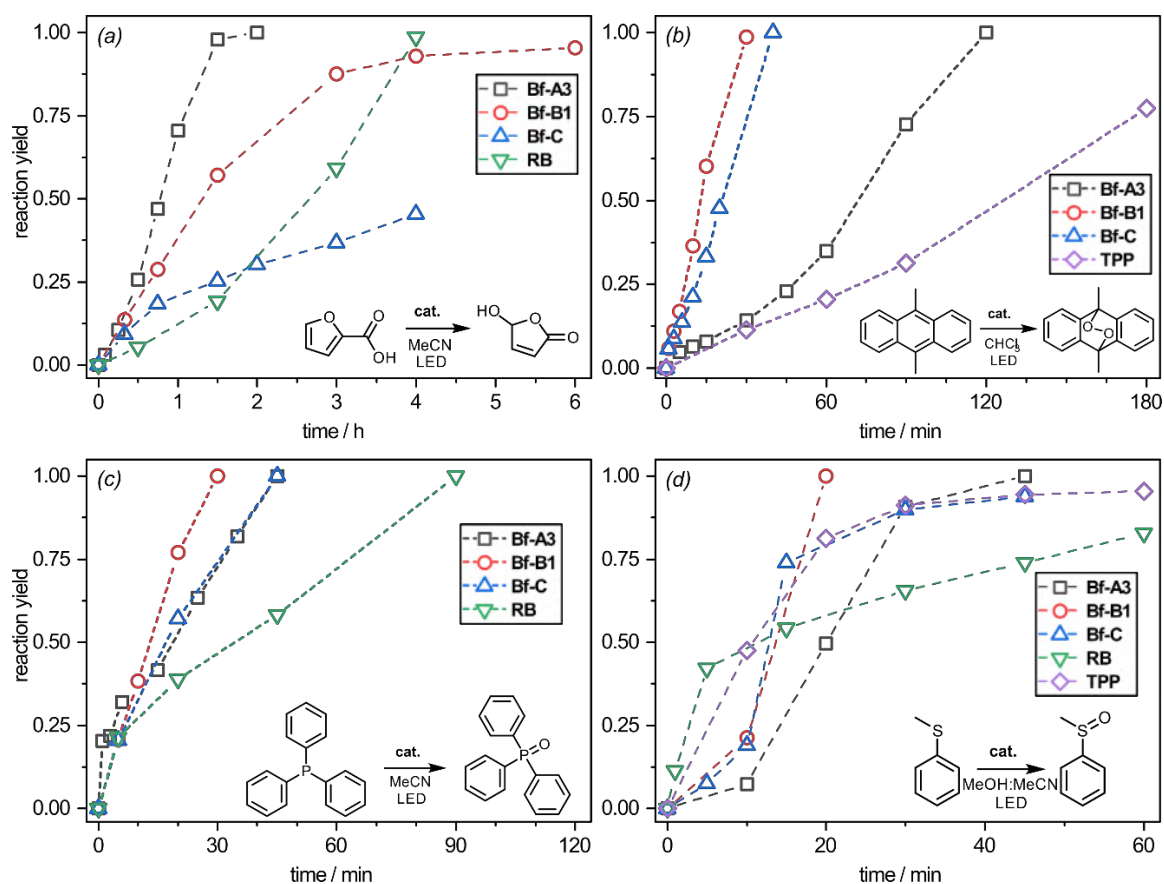
Rysunek 25. (a) Zaproponowany mechanizm procesu powstawania stanów trypletowych w układzie BODIPY z rdzeniem borafluorenu. (b) Orbitale NTO oraz (c) gęstość spinowa potwierdzają charakter odpowiednich stanów.

odpowiedniego ustawienia się części donora i akceptora względem siebie w przestrzeni, mogą zachodzić przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku między fragmentami molekuly. Z kolei bardziej sztywne układy z ligandem 8-oksachinolinowym nie wykazują zbyt dobrych właściwości fotokatalitycznych. Chciałbym zaznaczyć, że jest to jedynie propozycja mechanizmu tworzenia się stanów trypletowych

w układach boroorganicznych.

Dalsze badania eksperymentalne (choćby z wykorzystaniem metod absorpcji przejściowej) mogłyby dostarczyć kolejnych istotnych informacji. Próby wykonania tych eksperymentów dla badanych przeze mnie układów zostały podjęte w grupie prof. Andrew Monkmana (Durham University, Wielka Brytania), jednak ze względu na specyfikę tych układów oraz problemy techniczne nie uzyskano jednoznacznych odpowiedzi.

Praktyczny aspekt otrzymanej przeze mnie klasy fotokatalizatorów boroorganicznych został udokumentowany w reakcjach utleniania modelowych substratów (kwasu furanowego, 9,10-dimetyloantracenu, trifenylfosfiny oraz tioanizolu) z wykorzystaniem generowanego *in-situ* tlenu singletowego. W celu ujednoczenia warunków reakcji, zbudowano fotoreaktor złożony z aluminiowej tuby w kształcie okręgu z naklejonymi diodami LED o znanej charakterystyce spektralnej (rodzaj diod dobierano kierując się położeniem pasma maksimum absorpcji fotokatalizatora), pokrywy reaktora z miejscem na 8 probówek oraz podwójnym systemem chłodzącym zapewniającym stałą temperaturę reakcji $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Konstrukcja reaktora zapewnia identyczną odległość próbki od źródła światła. Powtarzalność reakcji fotokatalitycznych została sprawdzona kilkakrotnie. Profile czasowe reakcji utleniania jasno pokazują, że fotokatalizatory oparte na strukturze 9-borafluorenu charakteryzują się znacznie lepszymi parametrami w stosunku do innych znanych fotokatalizatorów takich jak tetrafenylporfiryryna (TPP) czy Róż Bengalski (RB) (**Rysunek 26**). Wartości parametrów TOF (*Turnover Frequency*) mieściły się w granicach $500\text{--}4000\text{ h}^{-1}$, a przy turbulentnym mieszaniu dochodziły nawet do 8000 h^{-1} . Warto zaznaczyć, że optymalne parametry pracy fotokatalizacji osiągane są przy jego zawartości w roztworze na poziomie zaledwie $0.05\text{ mol}\%$ w stosunku do substratu i stopniu konwersji 100% osiąganym po upływie $20\text{--}120\text{ min}$ (w zależności od substratu i katalizatora).



Rysunek 26. Profile czasowe reakcji utleniania modelowych substratów organicznych z wykorzystaniem zaproponowanych fotouczulaczy tlenu singletowego oraz znanych fotokatalizatorów.

Jak się okazało, nie tylko kompleksy borafluorenów wykazują ciekawe właściwości fotofizyczne. Duży potencjał tkwi w innych związkach boracyklicznych – w szczególności w układach z 6-członowym pierścieniem boracyklicznym zawierającym poza atomem boru atom tlenu lub siarki, bądź silnie elektronoakceptorową grupę SO_2 , $\text{P}(\text{O})\text{Ph}$. Układy te same w sobie stanowią często nowość w świecie chemii. Badania prowadzę w kilku kierunkach, przede wszystkim starając się ustalić podstawową relację pomiędzy strukturą związku a jego właściwościami fizykochemicznymi odpowiednio żonglując doborem części boroorganicznej oraz liganda. Dzięki wprowadzeniu do struktury cząsteczek odpowiednich grup funkcyjnych, udało się również utworzyć katalizatory działające w układzie heterofazowym (testowano reakcje fotodegradacji wodnych roztworów barwników i środków farmaceutycznych stanowiących składniki ścieków przemysłu tekstylnego i farmaceutycznego). W równoległe rozwijanej gałęzi badań udało się wprowadzić do cząsteczki fotouczulacza odpowiednie ugrupowania, które znacznie zwiększyły rozpuszczalność związku w wodzie oraz możliwość jego wnikania w struktury biologiczne. Przeprowadzone badania biologiczne we współpracy z dr Jolantą Mierzejewską z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej wykazały, że związki te można z powodzeniem wykorzystać w fotoinaktywacji mikroorganizmów. Zagadnienia te, oraz wiele innych, są tematem moich obecnych badań naukowych.

IV. Podsumowanie

Przedstawionym do oceny osiągnięciem naukowym było otrzymanie nowych związków aryloboronowych (kwasów aryloboronowych i diaryloboronowych) oraz wytworzenie z nich odpowiednich materiałów funkcjonalnych. Związki boroorganiczne były syntezowane na drodze reakcji wymiany halogen-lit połączonej z następczym borylowaniem utworzonego związku litoorganicznego i hydrolizą. Następnie otrzymane związki aryloboronowe były łączone z aromatycznymi drugorzędowymi jednostkami budulcowymi zawierającymi grupy hydroksylowe (np. HHTP) oraz ewentualnie atomy azotu (np. 8-hydroksychinolina). W wyniku estryfikacji kwasów boronowych tworzyły się 5-członowe pierścienie dioksaborolowe BO_2C_2 . Z kolei odwodnienie grup boronowych prowadziło do powstania 6-członowe pierścieni boroksynowych B_3O_3 . Wprowadzenie kilku grup boronowych do struktury cząsteczki oraz zastosowanie alkoholi polihydroksylowych o określonej geometrii miało na celu utworzenie sieci o regularnej budowie zawierającej wolne przestrzenie zdolne do magazynowania gazów. W układach boronowych trwałe 5- oraz 6-członowe pierścienie heterocykliczne powstawały dzięki chelatowaniu liganda typu (N,O) lub (N,N) do centrum boru. Związki te wykazywały właściwości luminescencyjne.

Prowadzone badania obejmowały analizę budowy i właściwości fizykochemicznych związków aryloboronowych i umożliwiły określenie wpływu struktury tych związków na właściwości docelowych materiałów funkcjonalnych. Zagadnienie to należy rozpatrywać w sposób możliwie jak najszerszy, patrząc nie tylko na strukturę samego rdzenia boroorganicznego, ale również biorąc pod uwagę inne istotne aspekty np. związane z labilnością konformacyjną związku czy oddziaływaniami w ciele stałym. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że w układach multiboronowych szczególnie istotna jest symetria związku, jednak to nie wyczerpuje wszystkich możliwości jakie mogą zostać wykorzystane w projektowaniu materiałów porowatych typu COF. Jak wykazuję na przykładzie triboronowej pochodnej 2,4,6-trifenylu-1,3,5-triazyny, bardziej subtelne efekty oddziaływań pomiędzy komplementarnymi fragmentami boroksynowymi i triazynowymi mogą prowadzić do samoorganizacji struktury materiału. Z kolei wprowadzenie do struktury rdzenia boroorganicznego zasadowych centr Lewisa obok kwasowych centr boru indukuje silniejsze oddziaływania materiału z cząsteczkami gościa na skutek efektu FLP, co zostało wykazane na przykładzie materiałów wywodzących się z tris(4-boronofenyl)fosfiny. Pomimo niskiego stopnia krystaliczności wynikającego z labilności układu boro-fosforoorganicznego, otrzymane materiały COF charakteryzowały się wysokimi parametrami sorpcyjnymi. Konformacja związku aryloboronowego ma szczególnie istotne znaczenie również w układach o właściwościach luminescencyjnych. Jak wykazuję, usztywnienie części boroorganicznej ogranicza rotację podstawników na atomie boru, z drugiej strony pojawia się pewna swoboda konformacyjna związana z ruchem obu części cząsteczki. Ma to duży wpływ na właściwości fizykochemiczne związku. Konformacyjnie bardziej sztywne układy wykazują zwiększone wydajności kwantowe luminescencji. Z kolei układy o częściowej labilności mogą po wzbudzeniu przechodzić do stanów trypletowych. Otrzymane przeze mnie wyniki obalają dotychczasowe ogólne przekonanie o braku wpływu rdzenia boroorganicznego na właściwości luminescencyjne kompleksu. Jak wykazałem na przykładzie kompleksów borafluorenów

oraz bis(oksachinolin) z rdzeniem bifenylu, istotną rolę odgrywają oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworze, fazie amorficznej czy krystalicznej. Wszystkie te aspekty są od siebie współzależne i powinny być brane pod uwagę przy projektowaniu nowych materiałów funkcjonalnych. W moim przekonaniu badania te pozwoliły wyprowadzić dotychczasowe myślenie poza jednowymiarową przestrzeń geometrii związku boru czy właściwości elektronowych liganda na obszar bardziej skomplikowanej współzależności, w której istotną rolę odgrywa zarówno struktura części boroorganicznej, konformacja związku jak również oddziaływania międzycząsteczkowe. Te rozważania doprowadziły mnie do odkrycia nowej klasy łatwo-modyfikowalnych i uniwersalnych fotouczulaczy, których zasada działania związana jest z ich specyficzną strukturą molekularną, a nie wynika z efektu ciężkiego atomu. Uważam to odkrycie za moje najważniejsze osiągnięcie stanowiące zwieńczenie wieloletnich badań w tym obszarze.

Poniżej przedstawiam podsumowanie najważniejszych osiągnięć zawartych w prezentowanym cyklu artykułów:

1. Otrzymałem szereg nowych układów multiboronowych opartych na rdzeniach fenylo i tienylosilanów, tetrafenyladamantanu, triazyny oraz trifenylofosfiny. Struktury molekularne i supramolekularne tych związków zostały określone na podstawie danych rentgenowskich. W większości przypadków obserwowałem tworzenie się sieci wiązań wodorowych z udziałem grup $B(OH)_2$. Ze względu na wysoką kierunkowość tych oddziaływań oraz geometrię kwasów multiboronowych, w odpowiednich strukturach krystalicznych były obecne przestrzenie potencjalnie dostępne dla cząsteczek gazów, jednak były one okupowane przez cząsteczki rozpuszczalników. Próba ich usunięcia każdorazowo kończyła się utratą krystaliczności, co prawdopodobnie wynikało z odwadniania grup boronowych i tworzenia układów boroksynowych. W mojej ocenie wytworzenie regularnych sieci porowatych opartych wyłącznie na wiązaniach wodorowych (tzw. materiałów HOF) jest nieefektywne i jest sporadycznie obserwowane. Dodatkowo, cząsteczki rozpuszczalników biorą aktywny udział w tworzeniu sieci wiązań wodorowych, a w skrajnych przypadkach są niezbędnym elementem stabilizującym strukturę krystaliczną, jak zostało to udowodnione dla struktur solwatomorfów tetrakis(4-boronofenyl)adamantanu.
2. Na strukturę supramolekularną kwasów multiboronowych oraz ich prekursorów wpływ mają również słabsze oddziaływania – np. $C-H...C(\pi)$, $C(\pi)-C(\pi)$ czy oddziaływania z udziałem atomów siarki ($S...S$, $S...C(\pi)$). Po przeprowadzeniu reakcji polikondensacji, w utworzonych materiałach COF oddziaływania te zaczynają odgrywać bardziej istotną rolę, co udowodniłem na przykładzie układów COF wywodzących się z triboronowej pochodnej 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazyny.
3. Geometria kwasu multiboronowego nie zawsze musi być gwarantem otrzymania materiału COF o zakładanej strukturze oraz parametrach sorpcyjnych. Reakcje polikondensacji i autokondensacji tetrakis(4-boronofenyl)adamantanu doprowadziły do otrzymania materiałów amorficznych o niskich parametrach sorpcyjnych. Podobnie sytuacja wyglądała w badanych przeze mnie układach opartych na rdzeniach fenylosilanów i tienylosilanów. Z drugiej jednak strony materiały oparte na rdzeniu tris(4-boronofenyl)fosfiny (oraz jej tlenku) charakteryzowały się wysokimi parametrami

sorpcyjnymi, mimo ich bardzo niskiej krystaliczności. Zwiększona selektywność tego materiału względem sorpcji wodoru czy dwutlenku węgla wynikała z efektu FLP. Dodatkowym atutem tych materiałów jest możliwość wykorzystania ich do wiązania atomów metali (np. palladu). Materiały te potencjalnie mogłyby być wykorzystane w katalizie heterofazowej.

4. W równoległe prowadzonych badaniach nad kwasami diaryloborinowymi otrzymywałem układy kompleksowe stabilizowane oddziaływaniem donorowym B–N. Ze względu na charakter elektronowy liganda układy te wykazują właściwości luminescencyjne, stąd postawiłem pytanie o sposób projektowania związku diaryloborinowego w celu uzyskania kompleksów charakteryzujących się wysokimi wydajnościami luminescencji. Jak wykazałem, istnieje zależność pomiędzy budową liganda oraz części boroorganicznej. W szczególności widoczne jest to dla układów o architekturze *spiro*. Dodatkowo, na przykładzie kompleksów borafluorenów wykazałem, że usztywnienie konformacji układu będzie prowadziło do zwiększonej stabilności układu ze względu na zwiększona kwasowość Lewisa centrum boru.
5. Na przykładzie układów bis(8-oksachinolinowych) opartych na rdzeniu bifenyłu wykazałem bardzo istotny wpływ konformacji związku na właściwości luminescencyjne układu. Z kolei w bardziej sztywnych układach bis(boraniłowych) uzyskiwałem znacznie wyższe wartości wydajności kwantowej fluorescencji w odniesieniu do innych boranili. Otrzymane związki charakteryzowały się również znacznie wyższą stabilnością. Dodatkowo wykazałem, że ich właściwości ściśle korespondują z właściwościami wyjściowych aldehydów bis(salicylowych).
6. Labilność konformacyjna związku może wpływać na dynamikę stanów wzbudzonych molekuly. W konformacyjnie sztywnych kompleksach borafluorenów z 8-oksachinoliną obserwowałem wzrost wydajności luminescencji. Z kolei układy typu *spiro* z 5- i 6-członowymi pierścieniami boracyklicznymi po wzbudzeniu mogą przechodzić do stanów trypletowych, co jest źródłem ich fotokatalitycznych właściwości.

V. Obecne kierunki badań

Moje plany naukowe na najbliższe lata obejmują szeroko zakrojone prace nad związkami fotoaktywnymi. Należą do nich zarówno nowe typy fotokatalizatorów jak i układy wykazujące termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (ang. *Thermally activated delayed fluorescence*, TADF). Chciałbym zaznaczyć, że udało mi się już otrzymać kilka związków wykazujących efekt TADF, na podstawie których zbudowane zostały diody luminescencyjne o wartościach EQE rzędu 20-25% (we współpracy z prof. Andrew Monkmanem oraz Piotrem Panderem z Durham University). Obecnie rozpocząłem realizację projektu naukowego OPUS skupiającego się na syntezie nowych trypletowych fotocuczulaczy do zastosowań w katalizie oraz medycynie. Pracę z zakresu materiałów porowatych zamierzam skierować w stronę materiałów fotoresponywnych. W szczególności interesujące byłoby wprowadzenie w strukturę takiego materiału fragmentów kompleksów boroorganicznych o właściwościach fotoaktywnych.

Kompleksowe i skrupulatne badania z wykorzystaniem metod spektroskopowych i dyfrakcyjnych wspartych modelowaniem teoretycznych pozwalają na dogłębne poznanie i zrozumienie procesów zachodzących podczas wzbudzenia związku. W moim przekonaniu odkrycie elementów fundamentalnej relacji pomiędzy strukturą związku a jego właściwościami stwarza przestrzeń do projektowania nowych materiałów funkcjonalnych, które mogą znaleźć zastosowanie w medycynie, fotokatalizie, optoelektronice, czy być wykorzystane w procesach oczyszczania wody. Naturalnie wymagać to będzie również rozszerzenia warsztatu badawczego oraz infrastruktury. Z tego powodu istotne jest zdobywanie środków na te badania zarówno na poziomie Uczelni, Polski jak i z funduszy europejskich.

Moje plany na najbliższe lata obejmują następujące perspektywy badawcze:

1. Rozszerzenie tematyki związków boracyklicznych o pochodne z 6-członowym pierścieniem boracyklicznym zawierające dodatkowy heteroatom. Obecnie opracowałem już metody syntezy kilku nowych klas układów boracyklicznych.
2. Wyjaśnienie wpływu zależności struktury układu, jego mobilności konformacyjnej na obserwowane właściwości fotofizyczne oraz zdolności fotokatalityczne w nowych układach boroorganicznych.
3. Badania właściwości katalitycznych otrzymanych kompleksów w reakcjach z udziałem tlenu singletowego.
4. Przeniesienie działania fotokatalitycznego z układów homofazowych do heterofazowych (obecnie realizowane z sukcesem). Badania z zakresu oczyszczania wody z zanieczyszczeń przemysłu farmaceutycznego z wykorzystaniem fotokatalizatorów tlenu singletowego naniesionych na podłożu stałym.
5. Badanie zdolności kompleksów boroorganicznych do fotodynamicznej inaktywacji mikroorganizmów (obecnie realizowane z sukcesem). Badania w kierunku stworzenia fotoczułych powłok ochronnych.
6. Parametryzacja kwasowości Lewisa w układach boroorganicznych (głównie heterocyklicznych). Stworzenie nowego indeksu kwasowości Lewisa w oparciu o parametry gęstości elektronowej (projekt realizowany we współpracy z prof. Miquelem Solà z Uniwersytetu w Gironie).
7. Układy wykazujące możliwość transferu energii ze stanu trypletowego do singletowego (TSET - *triplet-singlet energy transfer*) zlokalizowanego w innej części molekuly zgodnie z mechanizmem Förstera, jako sensory stężenia tlenu w układach biologicznych.
8. Synteza i badania właściwości materiałów wykazujących termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję TADF (na obecnym etapie udało się otrzymać kilka takich układów i we współpracy z ośrodkiem zagranicznym potwierdzić ich wysokie parametry optyczne wynikające z efektu TADF).

VI. Bibliografia

- [1] (a) D. Hall, „Boronic Acids” 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Niemcy, **2011**; (b) J. W. B. Fyle, A. J. B. Watson, *Chem*, **2017**, *3*, 31-55; (c) J. L. Liebman “The Chemistry of Organoboron Compounds”, Wiley-VCH, **2021**; (d) E. Hey-Hawkins, C, V, Teixidor, “Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine”, Wiley-VCH, **2018**.
- [2] Przykładowe prace: (a) B. Sun, L. Ning, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13823; (b) S. E. Hooshmand, *et. al.*, *Green Chem.*, **2019**, *21*, 381.
- [3] Przykładowe prace: R. Bandichhor, *et. al.*, *Org. Process Res. Dev.*, **2007**, *11*, 1065; (b) Ch. Wang, H.-Z. Yu, Y. Fu, Q.-X. Gue, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 2140; A. Whiting, *et. al.*, *Chem Sci.*, **2018**, *9*, 1058.
- [4] (a) A. Adamczyk-Woźniak, K. M. Borys, A. Sporzyński, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 5224; (b) S. J. Benkovic, *et. al.*, *Science*, **2007**, *316*, 1759; (c) K. Durka, S. Luliński, S. Tyski, W. Wróblewski, *et. al.*, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2924. (d) K. Durka, A. E. Laudy, A. Krzyśko, S. Luliński, *et. al.*, *Eur. J. Med. Chem.*, **2019**, *171*, 11; (e) K. Durka, S. Luliński, *et. al.*, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 3705; (f) S. Luliński, A. Laudy, K. Durka, *et. al.*, *RSC Advances*, **2021**, *11*, 25104.
- [5] (a) M. Dowlut, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4226; (b) M. Berube, M. Dowlut, D. G. Hall, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6471; (c) K. Durka, S. Luliński, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2924; (d) K. Durka, W. Wróblewski, P. Ciosek-Skibińska, *et. al.*, *Sensors*, **2020**, *20*, 3540.
- [6] (a) O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875; (b) C.S. Diercks, O.M. Yaghi, *Science*, **2007**, *355*; (c) X. Zhao, P. Pachfule, A. Thomas, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 6871; (d) S. Bi, *et. al.*, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2467; (e) Z. Lyu, C.S. Diercks, C. Zhu, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 6848; (g) T. Jadhav, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 13753; (h) K. Geng, *et. al.*, *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 8814; (i) X. Guan, F. Chen, Q. Fang, S. Qiu, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 1357.
- [7] (a) D. Li, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8416; (b) D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2290; (c) K. Durka, I. Głowacki, S. Luliński, G. Wesela-Bauman, *et. al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 1354. (d) K. N. Jarzemska, R. Kamiński, K. Durka; *Dyes Pigm.*, **2017**, *138*, 267; (e) K. Durka, T. Kliś, Andrew P. Monkman, *et. al.*, *Dyes Pigm.*, **2022**, *197*, 109934; (f) K. Durka, S. Luliński, *et. al.*, *Chem. Eur. J.*, **2022**, *28*, 14.
- [8] (a) A. A. Ghogare, A. Greer, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9997; (b) J. P. Celli, *et. al.*, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2795.
- [9] K. Durka, R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 13126.
- [10] (a) E. Borowska, K. Durka, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 2208; (b) K. Durka, S. Luliński, J. Smętek, M. Dąbrowski, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 3023.
- [11] (a) A. Brzozowska, P. Ćwik, K. Durka, T. Kliś, A. E. Laudy, S. Luliński, J. Serwatowski, S. Tyski, M. Urban, W. Wróblewski, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2924; (b) M. Czub, K. Durka, S. Luliński, J. Łosiewicz, J. Serwatowski, M. Urban, K. Woźniak, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 818; (c) P. Tomaszewski, M. Wiszniewski, J. Serwatowski, K. Woźniak, K. Durka, S. Luliński, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 16627; (d) K. Durka, A. E. Laudy, Ł. Charzewski, M. Urban,

- K. Stępień, S. Tyski, K. A. Krzyśko, S. Luliński, *Eur. J. Med. Chem.*, **2019**, *171*, 11; (e) P. Pacholak, J. Krajewska, P. Wińska, J. Dunikowska, U. Gogowska, J. Mierzejewska, K. Durka, K. Woźniak, A. E. Laudy, S. Luliński, *RSC Advances*, **2021**, *11*, 25104.
- [12] I. Steciuk, K. Durka, K. Gontarczyk, M. Dąbrowski, S. Luliński, K. Woźniak, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 16534.
- [13] (a) K. Durka, K. N. Jarzemska, R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 4181; (b) K. Durka, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Organometallics*, **2014**, *33*, 1608.
- [14] K. Durka, P. H. Marek-Urban, K. Nowicki, J. Drapała, K. N. Jarzemska, P. Łaski, A. Grzelak, M. Dąbrowski, K. Woźniak, S. Luliński, *Chem. Eur. J.*, **2022**, *28*, e202104492.
- [15] (a) S. Luliński, J. Smętek, K. Durka, J. Serwatowski, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 8315; (b) K. Durka, K. N. Jarzemska, S. Luliński, J. Smętek, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Acta Crystallogr. B*, **2014**, *70*, 157; (c) K. Durka, I. Głowacki, S. Luliński, B. Łuszczynska, J. Smętek, P. Szczepanik, J. Serwatowski, U. E. Wawrzyniak, G. Wesela-Bauman, E. Witkowska, G. Wiosna-Sałyga, K. Woźniak, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 1354.
- [16] (a) K. Durka, K. N. Jarzemska, R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 3720; (b) K. Durka, K. N. Jarzemska, R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 4181.
- [17] (a) B. Wang, R.-B. Lin, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 14399; (b) W. Yang, A. Greenaway, X. Lin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, P. Hubberstey, S. Kitagawa, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14457; (c) Q. Huang, W. Li, Z. Mao, L. Qu, Y. Li, H. Zhang, T. Yu, Z. Yang, J. Zhao, Y. Zhang, M. P. Aldred, Z. Chi, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 3074; (d) I. Hisaki, C. Xin, K. Takahashi, T. Nakamura, *Angew. Chem.*, **2019**, *131*, 11278; (e) R.-B. Lin, Y. He, P. Li, H. Wang, W. Zhou, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 1362. (f) J. Luo, J.-W. Wang, J.-H. Zhang, S. Lai, D.-C. Zhong, *CrystEngComm*, **2018**, *20*, 5884.
- [18] C. Kang, Z. Zhang, A. Usadi, D. Calabro, L. Baugh, K. Yu, Y. Wang, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 3192.
- [19] G. H. V. Bertrand, V. K. Michaelisa, T.-C. Onga, R. G. Griffina, M. Dinča, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2013**, *110*, 4923.
- [20] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. J. Yaghi, *Science*, **2005**, *310*, 1166.
- [21] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3450.
- [22] K. Durka, K. Kazimierczuk, S. Luliński et. al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *337*, 111914 .
- [23] G. Skara, F. De Vleeschouwer, P. Geerlings, F. De Proft, B. Pinter, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.
- [24] G. Wesela-Bauman, M. Urban, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3268.
- [25] D. Frath, K. Benelhadj, M. Munch, J. Massue, G. Ulrich, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9658.
- [26] K. Durka, R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13126.
- [27] (a) K. Durka, I. Głowacki, S. Luliński, B. Łuszczynska, J. Smętek, P. Szczepanik, J. Serwatowski, U. E. Wawrzyniak, G. Wesela-Bauman, E. Witkowska, G. Wiosna-Sałyga, K.

Woźniak, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1354; (b) Z. Zhang, Z. Zhang, K. Ye, J. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 14436.

[28] K. Durka, P. H. Marek-Urban, K. Nowicki, J. Drapała, K. N. Jarzemska, P. Łaski, A. Grzelak, M. Dąbrowski, K. Woźniak, S. Luliński, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202104492.

[29] X. Su, T. A. Bartholome, J. R. Tidwell, A. Pujol, S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 4147.

[30] Q. Wu, M. Esteghamatian, N.-X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 79.

[31] M. Filatov, S. Karuthedath, P. Polestshuk, H. Savoie, K. Flanagan, C. Sy, E. Sitte, M. Telitchko, F. Laquai, R. Boyle, M. Senge, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6282.

[32] (a) Y. Xu et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14, 6777; (b) V.-N. Nguyen, et. al., *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 6479; (c) V.-N. Nguyen, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 8957; (d) V.-N. Nguyen, et. al., *Chem. Mater.* **2021**, 33, 7889.

VII. 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. Andy Monkman oraz Dr Piotr Pander, Department of Physics, Durham University, Wielka Brytania. Współpraca w zakresie projektowania i badania właściwości emiterów boroorganicznych wykazujących termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF).

Z2. Prof. Thomas Muller, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Niemcy. Współpraca w zakresie syntezy układów BODIPY opartych na nowych rdzeniach boracyklicznych zawierających fragmenty tienylowe.

Z3. Prof. Tina Düren, University of Bath, Department of Chemical Engineering, Wielka Brytania. Modelowanie właściwości sorpcyjnych materiałów porowatych (projekt **G5**).

Z4. Prof. Miquel Solà, Institut de Química Computacional i Catàlisi i Departament de Química, Universitat de Girona, Hiszpania. Współpraca w zakresie modelowania właściwości barwników BODIPY opartych na strukturach boracyklicznych z wykorzystaniem metod chemii kwantowej.

Współpraca z ośrodkami krajowymi:

Z5. Prof. Krzysztof Woźniak, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Współpraca w dziedzinie badania właściwości związków w ciele stałym.

Z6. Dr hab. Katarzyna Jarzemska i dr Radosław Kamiński. Współpraca w dziedzinie badania właściwości strukturalnych oraz spektroskopowych uzyskiwanych materiałów.

Z7. Dr hab. Agata Blacha-Grzechnik, Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej. Współpraca w dziedzinie badania właściwości fotouczulających otrzymywanych katalizatorów boroorganicznych.

Z8. Dr Gabriela Wiosna-Sałyga, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej. Współpraca w dziedzinie badania właściwości luminescencyjnych związków boroorganicznych.

Z9. Dr Krzysztof Nawara, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie. Współpraca w dziedzinie badania właściwości luminescencyjnych związków boroorganicznych.

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

D1. Działalność dydaktyczna.

Działalność dydaktyczną prowadzę od października 2018 roku skupiając się na dwóch powiązanych ze sobą przedmiotach:

1. **Chemia kwantowa** (jako część przedmiotu chemia fizyczna 2) – wykład, ćwiczenia oraz laboratorium komputerowe dla kierunku Technologia Chemiczna dla studentów trzeciego semestru studiów I stopnia.
2. **Spektroskopia** – ćwiczenia audytoryjne dla kierunku Technologia Chemiczna (4 semestr studiów I stopnia) oraz Biotechnologia (5 semestr studiów II stopnia).

Od momentu zatrudnienia na stanowisku adiunkta badawczo-dydaktycznego przeprowadziłem głęboką reformę treści programowych prezentowanych na obu przedmiotach. Przedmiot chemia kwantowa realizowany jako część przedmiotu chemia fizyczna II, został rozszerzony o laboratoria komputerowe (15 h). Na wykładzie wprowadzone zostały elementy opisu kwantowo-mechanicznego układów wielodziałowych. Ze względu na techniczny charakter studiów w szczególności eksponowane są aspekty praktyczne obliczeń. Pozwala to oswoić się studentom z dość hermetycznym formalizmem pokazując realne korzyści z posługiwania się metodami obliczeniowymi. Drugim istotnym elementem tych zajęć jest sposób formułowania prezentowanych zagadnień. Student nie tylko zaznajamia się z narzędziami obliczeniowymi i stosowaną metodologią, ale również potrafi je odpowiednio zastosować do rozwiązywania konkretnych problemów. Prowadzone przeze mnie zajęcia zostały bardzo dobrze przyjęte przez studentów, co zaowocowało uhonorowaniem mnie nagrodą „złotej kredy” w roku 2021 za najlepsze prowadzenie ćwiczeń i laboratoriów komputerowych.

Byłem również czynnie zaangażowany w reformę przedmiotu Spektroskopowe Metody Badania Struktury Materii (pod kierunkiem głównego prowadzącego prof. dr. hab. inż. Sergiusza Lulińskiego). Do treści programowych zostały wprowadzone zagadnienia związane ze spektroskopią elektronową z zakresu UV-Vis (absorpcyjną i emisyjną) oraz znacznie rozszerzono zakres prezentowanego materiału z dziedziny spektroskopii NMR (protonowej i heterojądrowej). Prowadzone przeze mnie ćwiczenia mają charakter problemowy i wyrabiają u studentów bardzo przydatną w praktyce umiejętność analizy zestawu różnych danych spektroskopowych, co zwykle jest konieczne do określenia składu mieszaniny oraz struktury bardziej złożonych związków chemicznych.

W związku z przeprowadzoną reformą przedmiotu Chemia Fizyczna 2 w roku 2020 otrzymałem nagrodę Rektora PW zespołową II stopnia za osiągnięcia dydaktyczne (wraz z dr hab. inż. Anetą Pobudkowską-Mirecką, dr hab. inż. Agnieszką Adamczyk-Woźniak, dr inż. Markiem Dąbrowskim).

D2. Promotor prac dyplomowych

Pełniłem rolę promotora 9 prac dyplomowych inżynierskich oraz 5 prac magisterskich:

Rodzaj pracy	Imię Nazwisko studenta	Tytuł pracy	Data obrony
Dyplom inżynierski	Natalia Dutkiewicz	Fotokatalizatory zawierające w swojej strukturze fragment diboraantracenu do celów dezaktywacji zanieczyszczeń wody produktami farmaceutycznymi	8 luty 2022
Dyplom inżynierski	Wojciech Derkowski	Optymalizacja syntezy 10-(4-bromo-3,5-diizopropylfenylo)-spiro[akrydino-9,9'-fluorenu]	4 luty 2022
Dyplom inżynierski	Anna Głowacka	Wpływ warunków syntezy, separacji, i granulowania na parametry tabletkowania oraz uwalnianie substancji czynnych ze złożonych tabletek zawierających bisglicynian magnezu oraz enkapsulowane nanocząstki witaminowe	1 luty 2022
Dyplom magisterski	Jakub Drapała	Synteza, badanie struktur, właściwości fotofizycznych i aktywności katalitycznej kompleksów metali 11 grupy układu okresowego na niskich stopniach utlenienia	18 stycznia 2021
Dyplom magisterski	Agata Pych	Synteza i badania właściwości katalitycznych symetrycznych bis(chinolinowych) kompleksów boroorganicznych zawierających dwa centra boru	29 czerwca 2021
Dyplom inżynierski	Karolina Urbanowicz	Hydrofilowe kompleksy boroorganiczne jako efektywne fotouczulacze do zastosowań w terapii fotodynamicznej	28 stycznia 2021
Dyplom magisterski (zewnątrzny)	Marcin Wiszniewski	Synteza szkieletów metalo-organicznych z grupami aldehydowymi i ich post-syntetyczna funkcjonalizacja	3 lipca 2020
Dyplom inżynierski	Jakub Drapała	Wielocentrowe kompleksy metali przejściowych 11 grupy układu okresowego – synteza i badanie natury oddziaływania metal-metal	5 lutego 2020
Dyplom inżynierski	Agata Pych	Optymalizacja struktury ditopowego ligandu bis(8-oksychinolinowego) w kompleksach boroorganicznych pod kątem poprawy ich właściwości optycznych	5 lutego 2020

Dyplom magisterski	Anna Beszczyńska	Synteza i badania właściwości antymikrobiologicznych wybranych pochodnych kwasów fenylodiboronowych	16 stycznia 2020
Dyplom inżynierski (zewnątrzny)	Marcin Sztylko	Development and validation of a new method for fast estimation of relative stability for polymorphic systems	6 lutego 2019
Dyplom inżynierski	Magdalena Wiklińska	Luminescencyjne barwniki BODIPY oparte na układach boracyklicznych jako materiały do zastosowań w terapii fotodynamicznej	31 stycznia 2019
Dyplom magisterski	Patrycja Górka	Związki boracykliczne jako materiały wyjściowe w konstrukcji układów o właściwościach luminescencyjnych	23 października 2018
Dyplom inżynierski	Maja Czub	Synteza, modyfikacje strukturalne oraz badanie aktywności biologicznej benzosiloksaboroli – krzemowych analogów benzoksaboroli	8 lutego 2017
Dyplom inżynierski	Patrycja Górka	Synteza i badanie właściwości optycznych kompleksów boracyklicznych z 8-hydroksychinoliną	7 lutego 2017

Ponadto pełnię funkcje opiekuna naukowego Indywidualnego Programu Studiów dla kilku studentów. Brałem również udział w programie „Wolontariat Naukowy” przeznaczonym dla studentów zainteresowanych rozwijaniem swoich zainteresowań poza planem studiów. Kieruję realizacją grantu rektorskiego przeznaczonego dla kół naukowych (nr. 1820/117/Z16/2021, tytuł: „*Boroorganiczne związki fotoaktywne do zastosowań w chemii materiałowej i katalizie*”, projekt realizowany wspólnie z kołem naukowym studentów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej „Chemiczne Koło Naukowe Flogiston”).

D3. Promotor pomocniczy doktoratów

Imię i nazwisko doktoranta: **Mateusz Urban**

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Synthesis and Luminescent Properties of Boron Complexes with Rigidified Structure for Applications in Optoelectronics*”

Rok obrony: **2019**

Pan Mateusz Urban był w czasie doktoratu głównym wykonawcą mojego projektu naukowego NCN SONATA pt „*Związki boroorganiczne o sztywnej strukturze jako materiały wyjściowe w konstrukcji układów o właściwościach luminescencyjnych*” (grant **G4** z wykazu osiągnięć).

Obecnie pełnię rolę promotora pomocniczego 2 doktoratów:

Imię i nazwisko doktoranta: **Paulina H. Marek-Urban**

Zaproponowany tytuł rozprawy doktorskiej: „*Efektywne trypletowe fotouczulacze oparte na strukturach związków boracyklicznych jako materiały o potencjalnym zastosowaniu w medycynie i katalizie*”.

Pani Paulina Marek-Urban wykonuje swoje badania w ramach mojego projektu naukowego NCN OPUS pt. „*Efektywne fotouczulacze oparte na sztywnych układach boroogranicznych jako generatory tlenu singletowego*” (Grant **G1** z wykazu osiągnięć).

Imię i nazwisko doktoranta: **Jakub Drapała**

Zaproponowany tytuł rozprawy doktorskiej: „*Fotokatalityczne materiały przełączalne oparte na kompleksach metali przejściowych zawierający aktywny fragment ditiennyloetenowy*”.

Pan Jakub Drapała wykonuje swoje badania w ramach grantu konsorcjum NCN OPUS pt. „*THIO-SWITCH: w poszukiwaniu nowych fotoaktywnych materiałów przełączalnych - badania kompleksów metali przejściowych, zawierających aktywny fragment ditiennyloetenowy, za pomocą zaawansowanych metod fotokrystalograficznych i spektroskopowych*” (Grant **G2** z wykazu osiągnięć).

D4. Organizacja konferencji naukowych:

Brałem udział w organizowaniu dwóch konferencji o zasięgu międzynarodowym:

O1. “18th International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry”, Świeradów-Zdrój, **2018**.

O2. International Congress of Young Chemists “YoungChem2009”. Warszawa, **2009**.

D5. Działalność popularyzatorska

Jestem autorem artykułu popularno-naukowego „Jak związki boru mogą pomóc w odkażaniu powierzchni?” który ukazał się na łamach wydawnictwa Politechniki Warszawskiej.

Byłem gościem podcastu „Trzy kwadransy z badawczą”.

W czasie doktoratu byłem zaangażowany w program „Szkola Młodego Chemika”, który był przeznaczony dla licealistów. W ramach tego programu licealiści brali udział w wykładach oraz laboratoriach realizowanych na Politechnice Warszawskiej.

Prowadzę stronę internetową zespołu: lulinski.ch.pw.edu.pl

D6. Funkcje organizacyjne na Uczelni:

Sekretarz Wydziałowego Kolegium Wnioskująco-Opiniującego (WKWO) w wyborach Dziekana Wydziału Chemicznego PW (2020).

Członek Rady Dyscypliny Naukowej (nauki chemiczne).

Członek Rady Wydziału Chemicznego.

Sekretarz Komisji Oceny Śródkresowej doktorantów (2021).

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

D7. Przyznane nagrody i wyróżnienia:

Data	Nazwa wyróżnienia
2021	Nagroda rektora zespołowa I stopnia za osiągnięcia naukowe.
2021	Nagroda za osiągnięcia dydaktyczne „złota kreda”

2020	Nagroda II-go stopnia im. Wojciecha Świątosławskiego przyznana przez Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Chemicznego.
2020	Stypendium MNiSW dla wybitnego młodego naukowca
2020	Nagroda rektora zespołowa II stopnia za osiągnięcia dydaktyczne.
2019	Nagroda rektora zespołowa I stopnia za osiągnięcia naukowe.
2017	Nagroda rektora zespołowa II stopnia za osiągnięcia naukowe.
2016	Stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej "START"
2015	Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla doktorantów
2013	Pierwsza nagroda w sesji posterowej podczas 55 <i>Konwersatorium Krystalograficznego</i> , 27.06.2013 – 29.06.2013, Instytut Niskich Temperatur, Wrocław.
2012	Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla doktorantów
2010	Trzecia nagroda w sesji posterowej na międzynarodowej konferencji <i>Euroboron5</i> , 29.08.2010 – 02.09.2010, Wielka Brytania, Herriot-Watt University, Edynburg.
2010	Stypendium Centrum Studiów Zaawansowanych Politechniki Warszawskiej
2009	Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla studentów
2009	Wyróżnienie za wystąpienie ustne podczas 52 <i>Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego</i> , 12.09.2009 – 16.09.2009, Łódź

D8. Wyróżnione artykuły naukowe:

Data	Rodzaj wyróżnienia	Artykuł
2021	Hot paper	„Development of structurally extended benzosiloxaboroles – synthesis and in vitro biological evaluation”, <i>RSC Advances</i> , 2021 , <i>11</i> , 25104-25121. Autorzy: P. Pacholak, J. Krajewska, P. Wińska, J. Dunikowska, U. Gogowska, J. Mierzejewska, <u>K. Durka</u> , K. Woźniak, A.E. Laudy*, S. Luliński*.
2020	Okladka przednia + Hot paper	‘Boronate Covalent and Hybrid Organic Frameworks Featuring P(III) and P=O Lewis Base Sites’, <i>Chemistry – A European Journal</i> , 2020 ; <i>26</i> , 12758-12768 Autorzy: P.Pacholak, K. Gontarczyk, R. Kamiński, <u>K. Durka</u> ,* S. Luliński* (Artykuł P2 z wykazu osiągnięć, ujęty w cyklu publikacji naukowych)
2019	Hot paper	‘The effect of locking π -conjugation in organoboron moieties in the structures of luminescent tetracoordinate boron complexes’, <i>Dalton Transactions</i> , 2019 , <i>48</i> , 8642-8663, Autorzy: M. Urban,* <u>K. Durka</u> ,* P.

Górka, G. Wiosna-Sałyga, K. Nawara, P. Jankowski, S. Luliński.
(Artykuł **P4** z wykazu osiągnięć, ujęty w cyklu publikacji naukowych)

- 2018 **Okladka przednia:** ‘The effect of conformational isomerism on the optical properties of bis(8-oxyquinolato) diboron complexes with a 2,2'-biphenyl backbone’, *Dalton Transactions*, **2018**, 47, 15670-15684. Autorzy: M. Urban, P. Górka, K. Nawara, K. Woźniak, K. Durka,* S. Luliński.* (Artykuł **P5** z wykazu osiągnięć, ujęty w cyklu publikacji naukowych)
- 2018 **Okladka tylnia** ‘An intramolecular *ortho*-assisted activation of the silicon–hydrogen bond in arylsilanes: an experimental and theoretical study’, *Dalton Transactions*, 2018, 47, 3705–3716. Autorzy: K. Durka,* M. Urban, M. Czub, M. Dąbrowski, P. Tomaszewski, S. Luliński.* (Artykuł **P6** z wykazu osiągnięć, ujęty w cyklu publikacji naukowych)
-

Krzysztof Durka

.....
(podpis wnioskodawcy)