

Gliwice, 15. 05. 2024 r.

Recenzja osiągnięcia naukowego

„Nowe pochodne imidów aromatycznych i imin badane w kierunku zastosowań w obrazowaniu komórkowym, sensorów kationów oraz w organicznej elektronice” dr inż. **Mateusza Korzec** w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Kandydat jest pracownikiem Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego. Równoległe ze studiami licencjackimi na macierzystym wydziale, kształcił się inżyniersko w Wyższej Szkole Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach. Wykształcenie zawodowe uzupełniają dwuletnie studia podyplomowe w Gliwicach i Wrocławiu. Jego kariera zawodowa jest związana z Instytutem Chemii, w którym uzyskał tytuł zawodowy magistra i stopień doktora. Aktualnie jest zatrudniony w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego na stanowisku adiunkta.

Pan dr inż. Mateusz Korzec przedłożył wymaganą w postępowaniu habilitacyjnym kompletną dokumentację. Osiągnięcie stanowiące podstawę ubiegania się o stopień dr habilitowanego stanowi cykl dziesięciu monotematycznych publikacji pod wspólnym tytułem: „Nowe pochodne imidów aromatycznych i imin badane w kierunku zastosowań w obrazowaniu komórkowym, sensorów kationów oraz w organicznej elektronice”. Publikacje te opublikowane w czasopismach indeksowanych w JCR powstały w latach 2018-2023. W sześciu z nich jest pierwszym autorem, w dwóch równorzędnym a w dwóch współautorem publikacji. Wszystkie publikacje są wieloautorskie, liczba autorów waha się od 4 (P6) do 10 (P2). Na podstawie dołączonych oświadczeń można stwierdzić, że w większości tych prac udział kandydata jest wiodący, chociaż dwie prace *Dyes and Pigments*, **2018**, 158, 65-78 (P2), *Materials* **2021**, 14, 5504 (P8), *Materials* **2021**, 14, 2714 (P7) sugerują niższy udział Kandydata w przygotowaniu tych publikacji.

Tematyka pracy badawczej przedstawiona w omawianym cyklu dotyczy syntezy pochodnych 3-amino-1,8-naftalimidu (5-amino-1*H*-Benzo[*de*]isochinolino-1,3(2*H*)-dionu), modyfikowanych na atomie

azotu imidowego (N2) podstawnikami alifatycznymi lub aryłowymi. Natomiast grupę 3-amino znajdującą się w szkieletcie naftalenowym kondensowano do odpowiednich zasad Schiffa z podstawionymi benzaldehydami zawierającymi dodatkowe grupy funkcyjne lub aromatycznymi związkami karbonyłowymi, stanowiącymi samoistne układy chromoforowe. Kondensację prowadzono w standardowych warunkach, posilkując się w razie potrzeby wspomaganiami mikrofalowym lub katalizą kwasową. Stwierdzona niższa reaktywność pochodnych 4-amino-1,8-naftalimidu w porównaniu z analogiem 3-amino może być łatwo wyjaśniona delokalizacją pary elektronowej grupy aminowej w pozycji 4 układu 1,8-naftalimidowego, podczas gdy w przypadku pochodnej 3-amino takie sprzężenie nie zachodzi. W rezultacie gęstość elektronowa na atomie azotu grupy 3-amino jest wyższa, co zwiększa jego nukleofilowość, niż na atomie azotu grupy 4-amino. W publikacjach 2-10 omawiane są pochodne imidu 1,8-naftalenowego. Wyjątek stanowi pierwsza praca cyklu (P1), w której przedstawiono syntezę i właściwości optyczne imidów pochodnych kwasu 1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylowego. W tym przypadku modyfikacje wprowadzono do pierścienia naftalenowego w tradycyjny sposób, wykorzystując 2,6-dibromową pochodną, którą sprzęgano w warunkach reakcji Sonogashiry z pochodnymi zawierającymi terminalną grupę alkinową. Jako ko-katalizator reakcji sprzęgania zastosowano pył z miedzi elektrolitycznej, co jak pisze Kandydat znacznie podniosło wydajność reakcji. Na uwagę zasługuje zastosowanie eleganckiej metody bromowania bezwodnika z użyciem komercyjnie dostępnej 1,3-dibromo-5,5-dimetylohydantoiny, co pozwoliło na pominięcie uciążliwego bromowania bromkiem sodu lub bromem w oleum. Otrzymane iminy zostały poddane badaniom fizykochemicznym pozwalającym na dokładne poznanie ich właściwości. Ponieważ wiązanie azometinowe jest podatne na protonowanie i hydrolizę Kandydat przeprowadził badania jego stabilności w roztworach wodnych w szerokim zakresie pH, stwierdzając hydrolizę w kwaśnym środowisku, co objawia się zanikiem absorpcji światła przy pH 1-4 i znacznym obniżeniem emisji promieniowania (P10). Ponadto wykazał, że protonowanie wiązania azometinowego w aprotycznym rozpuszczalniku lub tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy iminą a protycznym rozpuszczalnikiem zwiększa dla niektórych pochodnych emisję promieniowania poprzez zahamowanie fotoindukowanego transportu elektronu (P8). Na podstawie analizy termogravimetrycznej i skaningowej kalorymetrii różnicowej stwierdził, znaczną odporność termiczną otrzymanych pochodnych, przy czym wartości temperatury rozkładu (T5) wahają się w szerokim zakresie temperatur od 283 °C do nawet 446 °C (P7). W zależności od struktury i temperatury, iminy występują jako ciała krystaliczne lub amorficzne; pomiary DSC pozwoliły zaobserwować temperatury przejść fazowych (np. P3, P8). Otrzymane iminy Kandydat poddał wielokierunkowym badaniom zmierzającym do ustalenia ich potencjalnych zastosowań praktycznych: do konstrukcji diod organicznych, jako chelatorów kationów metali, cytostatyków lub barwników wybarwiających komórki.

Największe znaczenia mają badania właściwości optycznych otrzymanych pochodnych i ich zastosowanie w konstrukcji diod organicznych. Temu zagadnieniu Kandydat poświęcił najwięcej uwagi (P1-P6, P10) badając widma absorpcyjne i emisyjne w różnych układach rozpuszczalników. Obserwowane zmiany w widmach emisyjnych związane ze zmianami polarności rozpuszczalnika przekonująco tłumaczy oddziaływaniami międzycząsteczkowymi pomiędzy badanymi związkami a cząsteczkami fazy ciekłej. Otrzymane pochodne na ogół charakteryzują się znacznymi wartościami wydajności kwantowej zarówno w roztworze jak i w postaci mieszanin z nośnikiem (2% i 15% iminy w mieszaninie 1:1 poli(N-winylo)karbazolu (PVK) i 2-(4-*t*-butylofenylo)-5-(4-bifenilylo)-1,3,4-oksadiazolu (PBD)). Wykorzystując metody obliczeniowe DFT i elektrochemiczne (CV) wyznaczył energie przejścia pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO niezbędne do wytypowania najlepszych materiałów do konstrukcji organicznych diod luminescencyjnych. Przygotowane przez Kandydata diody wykazują różną elektroluminescencję w zależności od materiału organicznego emitując światło o barwie: niebieskiej (P8), żółtej, zielonej (P2, P7) czy pomarańczowej (P5). Te badania wnoszą znaczny wkład w rozwój wiedzy o naturze obserwowanej luminescencji, możliwych mechanizmach wzbudzenia oraz mogą być wykorzystane w dalszych modyfikacjach pochodnych iminowych 1,8-naftalimidu zmierzających do uzyskania wyższej wydajności kwantowej, intensywności foto i elektroluminescencji.

Interesującą właściwością otrzymanych zasad Schiffa jest możliwość tworzenia kompleksów z jonami metali na +2 i +3 stopniu utlenienia (P4). Kondensacja N-heksylo-3-amino-1,8-naftalimidu z aldehydem salicylowym i jego

pochodnymi (4-bromo i 3,5-dijodo) pozwoliła otrzymać iminy tworzące kompleksy z wieloma kationami metali. Dr Korzec wykazał wybiórczą zdolność tworzenia kompleksów przez badane iminy w zależności od użytego rozpuszczalnika, acetonitrylu i acetonu. Nie znalazłem natomiast wzmianki dotyczącej wyznaczenia stechiometrii powstających kompleksów.

Otrzymane pochodne zostały także poddane badaniom biologicznym. Jak można się było spodziewać, ze względu na swoją hydrofobową naturę oraz labilność ugrupowania iminowego, badane związki nie wykazują znaczącej aktywności cytotoksycznej w liniach modelowych komórek nowotworowych HCT 116 i MCF 7. Wyznaczona cytotoksyczność na ogół jest wyższa niż 20 μM . Jednakże ze względu na swoje właściwości optyczne niektóre z otrzymanych pochodnych wykazują zdolność barwienia komórek i ich organelli (P4, P5, P8, P10). Niska cytotoksyczność w połączeniu z fluorescencją indukowaną światłem niektórych pochodnych iminowych może być wykorzystana w biologii czy diagnostyce medycznej, zwłaszcza do obserwacji organelli komórkowych, w których preferowane jest gromadzenie się barwnika.

Przedstawione przez Kandydata rezultaty przeprowadzonych w ciągu siedmiu lat badań (czas od doktoratu, do złożenia dokumentacji habilitacyjnej) stanowią interesujący materiał poznawczy, zawierający liczne elementy nowości naukowej, wnoszący wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej. Publikacje składające się na recenzowane osiągnięcie są wieloautorskie, co świadczy o umiejętności Kandydata do budowania wokół siebie zespołu badawczego i zainteresowania innych badaczy swoją problematyką naukową. Należy podkreślić dużą kreatywność Kandydata, który związki otrzymane w prostej znanej od lat reakcji kondensacji amin pierwszorzędowych ze związkami karbonylowymi, potrafił wykorzystać do tak wielu różnorodnych badań. Podstawione 1,8-naftalimidy są od lat 70-tych ubiegłego wieku intensywnie badane ze względu na zdolność interkalacji DNA (aminonafid i jego analogi) a także jako fluorescenty o dużej fotostabilności i wydajności kwantowej. Mając to na uwadze potrafił znaleźć interesujący obszar badań i z powodzeniem go eksploatować. Tematyka prowadzonych badań znajduje swoje miejsce w głównym nurcie chemii jakim są związki i materiały optycznie aktywne. Otrzymane wyniki badań zwłaszcza w zakresie właściwości optycznych wnoszą znaczący wkład w rozwój nauk chemicznych. Prace zostały opublikowane w czasopiśmie naukowych mających duży współczynnik oddziaływania, co świadczy o poziomie opisanych w nich badań.

Dr Korzec poza publikacjami stanowiącymi osiągnięcie naukowe jest współautorem jeszcze 13 publikacji naukowych oraz pięciu rozdziałów w monografiach naukowych. Uczestniczył w kilkunastu konferencjach naukowych prezentując komunikaty ustne i w formie posterów.

Przedstawione dokonania dr M. Korca dają obraz młodego naukowca, umiającego zaplanować badania, z powodzeniem je zrealizować, a otrzymane wyniki poddać szczegółowej analizie.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe pt. "Nowe pochodne imidów aromatycznych i imin badane w kierunku zastosowań w obrazowaniu komórkowym, sensorów kationów oraz w organicznej elektronice" stanowiące cykl powiązanych tematycznie publikacji spełnia wymogi ustawowe (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r.) i **pozytywnie** oceniam przedłożone osiągnięcie.

