



PROGRAM SYMPOZJUM I KSIĄŻKA ABSTRAKTÓW

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań, 14 stycznia 2022

Program Sympozjum

8:15 – 9:00		Rejestracja
9:00 – 9:30		Powitanie i słowo wstępu
I sesja		<i>Prowadzący: prof. UAM dr hab. Tomasz Grzyb</i>
9:30 – 10:00	W1	Prof. dr hab. Stefan Lis OD KOMPLEKSÓW DO ZAAWANSOWANYCH WIELOFUNKCYJNYCH NANOMATERIAŁÓW PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH: HISTORIA OSOBOWOŚCIAMI PISANA
10:00 – 10:30	W2	Prof. dr hab. Michał Giersig EXPERIMENTAL METHODS FOR EFFICIENT SOLAR HYDROGEN PRODUCTION IN MICROGRAVITY ENVIRONMENTS
10:30 – 11:00	W3	Prof. dr hab. Janina Legendziewicz -----
11:00 – 11:15		Przerwa kawowa
II sesja		<i>Prowadzący: prof. UAM dr hab. Zbigniew Hnatejko</i>
11:15 – 11:45	W4	Prof. dr hab. Wiesław Stręk WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE MATERIAŁÓW LUMINESCENCYJNYCH DOMIESZKOWANYCH JONAMI ZIEM RZADKICH PRZY WZBUDZENIU DIODĄ LASEROWĄ O DUŻEJ GĘSTOŚCI MOCY
11:45 – 12:15	W5	Prof. dr hab. Bronisław Marciniak SENSYBILIZOWNE FOTOUTLENIE METIONINY BADANE TECHNIKAMI CZASOWO-ROZDZIELCZYMI. OD ZWIĄZKÓW MODELOWYCH DO BIAŁEK
12:15 – 12:45	W6	Prof. dr hab. Piotr Kulpiński WŁÓKNA CELULOZOWE – NIEKOŃCZĄCA SIĘ OPOWIEŚĆ
12:45 – 13:45		Przerwa obiadowa
III sesja		<i>Prowadząca: dr Agata Szczeszak</i>
13:45 – 14:05		Połączenie on-line z gośćmi z zagranicy
14:05 – 14:25	W7	prof. dr hab. Eugeniusz Żych EWOLUCJA GENERACJI I WYKORZYSTANIA ŚWIATŁA
14:25 – 14:45	W8	Prof. dr hab. Barbara Sieklucka MAGNETYZM I LUMINESCENCJA POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH OPARTYCH NA JONACH LANTANOWCÓW I OKTACYJANOMETALANACH
14:45 – 15:05	W9	Prof. dr hab. Edward Szytk OD PREKURSÓRÓW WARSTW NANOMETALICZNYCH I NIEORGANICZNYCH
15:05 – 15:20		Przerwa kawowa
IV sesja		<i>Prowadząca: dr hab. Małgorzata Guzik</i>
15:20 – 15:40	W10	Prof. dr Přemysl Lubal (on-line) LN(III) COMPLEXES OF TETRA-AZAMACROCYCLIC LIGANDS: FROM BASIC RESEARCH TO ANALYTICAL CHEMOSENSORS
15:40 – 16:00	W11	Prof. dr hab. Grzegorz Mlostoń SCANDIUM TRIFLATE AS A PERFECT CATALYST FOR EFFICIENT CYCLOADDITIONS AND ADDITIONS OF D/A-CYCLOPROPANES WITH THIOCARBONYL COMPOUNDS
16:00 – 16:20	W12	Prof. dr hab. Paula Gawryszewska-Wilczyńska MODYFIKACJE STRUKTURALNE A WŁAŚCIWOŚCI FOTOFIZYCZNE CHELATÓW LANTANOWCÓW
16:20 – 16:40	W13	Prof. dr hab. Violetta Patroniak WIELOFUNKCYJNY CHARAKTER KOMPLEKSÓW JONÓW METALI D- I F-ELEKTRONOWYCH – SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I WŁAŚCIWOŚCI
16:40 -17:00		Zakończenie

W1

Od kompleksów do zaawansowanych wielofunkcyjnych nanomateriałów pierwiastków ziem rzadkich: historia osobowościami pisana

Stefan Lis

*Zakład Ziem Rzadkich, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu
Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

E-mail: blis@amu.edu.pl

Wiedza naukowa to efekt działań podejmowanych przez uczonych w wymiarze zarówno indywidualnym, jak i zespołowym. Oznacza to, że relacje międzyludzkie są jednym z kluczowych elementów uprawiania nauki. Widać to przykładowo w relacjach mistrz-student, szef zespołu-współpracownicy, koleżanki i koledzy badacze. Proces badawczy to nie tylko metody, materiały, nowoczesne laboratoria i instrumenty, ale fundamentalny jest dyskurs i wymiana poglądów. To właśnie formalne i nieformalne rozmowy mogą prowadzić do inicjowania nowych badań i otwierania nowych pól badawczych, poszerzających nasze horyzonty poznawcze. Spojrzenie retrospektywne na osiągnięcia naukowe musi uwzględniać inspirującą rolę kontaktów z innymi badaczami. Miałem wielkie szczęście spotkać na swej drodze wybitne osobowości, które odcisnęły piętno na moim podejściu do badań, zwłaszcza nad pierwiastkami ziem rzadkich. To w wielu przypadkach im zawdzięczam podejmowanie nowych tematów, aplikowanie nowych metod oraz rozumienie potencjału pierwiastków ziem rzadkich we współczesnej nauce i innowacyjnych technologiach. Bez nich nie byłoby mnie tu, gdzie teraz jestem. Tym osobowościom i przyjaciołom chciałbym poświęcić mój wykład.

Rozpoczęte przeze mnie ponad 40 lat temu badania nad związkami ziem rzadkich, które stanowią ważną i interesującą grupę pierwiastków zarówno w aspekcie badań podstawowych, jak również pod względem ich potencjału aplikacyjnego. Badania te obejmują szeroki zakres prac zrealizowanych w kraju i zagranicą, i skupiają się przede wszystkim na właściwościach spektroskopowych jonów lantanowców, Ln. Znacząca część badań dotyczy syntezy, procesów kompleksowania oraz analizy strukturalnej i charakterystyki spektroskopowej kompleksów różnych jonów Ln(III) z różnymi grupami ligandów organicznych (np. aminopolikarboksylany, β -diketoniany, ligandy N-tlenkowe i P-tlenkowe, układy supramolekularne) [1-4] oraz nieorganicznych (heteropolianiony skondensowane) [5]. Omówiono badania skupiające się na takich procesach fotofizycznych jak: luminescencja, luminescencja sensybilizowana, chemii-elektrochemii-luminescencja [6,7] jonów i kompleksów Ln(III), wyjaśnianiu mechanizmów tych procesów w zależności od sposobu kompleksowania i stechiometrii badanych układów w perspektywie ich zastosowań analitycznych. Prace badawcze obejmują procesy i mechanizmy przenoszenia energii i transferu ładunku, pomiary emisyjnych czasów życia z wykorzystaniem spektroskopii laserowej do zaawansowanych badań fotofizycznych, z wykorzystaniem pomiarów emisyjnych czasów życia stanów wzbudzonych jonów Ln(III) do wyznaczania liczb hydratacji kompleksów i określania ich stechiometrii [1,2,4,5].

Znaczna część wykładu jest poświęcona wybranym nanomateriałom opartym o nieorganiczne matryce (np.: fluorki, borany, fosforany, wanadany, krzemiany, etc.), które domieszkowane luminescencyjnymi jonami lantanowców, Ln, charakteryzują się efektywną emisją i wysoką stabilnością fotofizyczną. Omawiane nanoluminofory, NL, ze względu na ich charakter aplikacyjny powinny wykazywać: wysoką krystaliczność, czystość fazową oraz małą wielkość i homogeniczność nieaglomerowanych cząstek. Zsyntetyzowane, w intencjonalnie zaprojektowanych i zoptymalizowanych warunkach eksperymentalnych NL i ich sfunkcjonalizowane powierzchniowo nanocząstki typu rdzeń-powłoka oraz wielofunkcyjne (np.

W1

luminescencyjno-magnetyczne) układy charakteryzowano strukturalnie i spektroskopowo [8-13]. Tego typu układy stwarzają możliwość powierzchniowego przyłączania innych cząsteczek [12], tworząc wielofunkcyjne nanomateriały wykazujące jednocześnie wielobarwną emisję [10], luminescencję upkonwersyjną [11] i poświaty (afterglow) [9] oraz materiały o właściwościach luminescencyjno-plasmonowych, oparte o nanocząstki Ln(III) i złota [11], o ważnym znaczeniu aplikacyjnym. Wybrane NL wykazujące jednocześnie efektywną emisję i magnetyzm (Fe_3O_4) użyto jako wielofunkcyjne modyfikatory luminescencyjne i/lub magnetyczne, które wbudowane do włókien celulozowych lub papieru, potwierdziły skuteczność ochrony dokumentów (odzieży) przed fałszowaniem [14,15]. Omówiono luminescencyjne NL domieszkowane jonami Ln^{3+} /(lub Ln^{2+}), jako innowacyjne, czujniki optyczne ciśnienia i/lub temperatury, znajdujące zastosowanie w nanomanometrii (w zakresie wysokiego ciśnienia lub próżni) i/lub w nanotermometrii w szerokim zakresie temperatury [16-20]. Luminescencyjne nanocząsteczki, domieszkowane jonami Eu^{3+} (Tb^{3+}) sfunkcjonalizowane pożądanymi cząsteczkami ligandów organicznych wykazują wysoką biokompatybilność: mogą być użyte do badań biomedycznych [21] oraz wykazały przydatność do celów analitycznych. Wysoce selektywne metody fluorescencyjne, oparte o transfer energii od jonu analitu do jonu Tb^{3+} (lub Eu^{3+}) (np. nanocząstki $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ pokryte powłoką ligandów organicznych), mogą służyć do oznaczania form specjacyjnych metali (np. WO_4^{2-} , MnO_4^- , Cu^{2+}) w próbkach wody [22].

1. S. Lis, J. Alloys Compd. 2002, 341 (1-2), 45-50.
2. A. M. Kłonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, M. Elbanowski, Chem. Mat. 2003, 15 (3), 656-663.
3. S. Lis, B. Mąkowska, Z. Hnatejko, M. Elbanowski, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002, 150 (1-3), 233-247.
4. P. Táborský, I. Svobodová, P. Lubal, Z. Hnatejko, S. Lis, P. Hermann, Polyhedron 2007, 26 (15), 4119.
5. S. Lis, J. Alloys Comp. 2000, 300-301, 88-94.
6. K. Staninski, S. Lis, D. Komar, Electrochem. Comm. 2006, 8 (7), 1071-1074.
7. S. Lis, M. Kaczmarek, Trends Anal. Chem. 2013, 44, 1-11.
8. T. Grzyb, S. Lis, Inorg. Chem. 2011, 50 (17), 8112-8120.
9. R. J. Wiglusz, T. Grzyb, A. Bednarkiewicz, S. Lis, W. Strek, Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 21, 3418-3426.
10. T. Grzyb, A. Szczeszak, J. Rozowska, J. Legendziewicz, S. Lis, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 3219-3226.
11. T. Grzyb, A. Gruszeczka, R. J. Wiglusz, S. Lis, Phys. Chem. C 2013, 1 (34), 5410-5418.
12. M. Runowski, T. Grzyb, A. Zep, P. Krzyczkowska, E. Gorecka, M. Giersig, S. Lis, RSC Advances 2014, 4 (86), 46305-46312.
13. A. Szczeszak, K. Kubasiewicz, T. Grzyb, S. Lis, J. Luminescence 2014, 155, 374-383.
14. P. Kulpinski, A. Erdman, T. Grzyb, S. Lis, Polym. Compos. 2016, 37 (1), 153-160.
15. M. Skwierczyńska, M. Runowski, P. Kulpiński, S. Lis, Carbohydr. Polym. 2019, 206, 742-748.
16. M. Runowski, J. Marciniak, T. Grzyb, D. Przybylska, A. Shyichuk, B. Barszcz, A. Katrusiak, S. Lis, Nanoscale 2017, 9 (41), 16030-16037.
17. S. Goderski, M. Runowski, P. Woźny, V. Lavín, S. Lis, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12 (36), 40475-40485.
18. M. Runowski, P. Woźny, N. Stopikowska, IR Martín, V. Lavín, S. Lis, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12 (39), 43933-43941.
19. N. Stopikowska, M. Runowski, M. Skwierczyńska, S. Lis, Nanoscale 2021, 13 (33), 14139-14146.
20. T. Zheng, M. Sójka, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis, E. Zych, Adv. Optical Mater. 2021, 9 (22), 2101507.
21. D. Kwiatek, L. Mrówczyńska, N. Stopikowska, M. Runowski, A. Lesicki, S. Lis, ChemMedChem 2020, 15 (15), 1490-1496.
22. 7. V. N.K. B. Adusumalli, M. Runowski, S. Lis, ACS Omega 2020, 5 (9), 45684575.

W2

Experimental Methods for Efficient Solar Hydrogen Production in Microgravity Environments

Michał Giersig

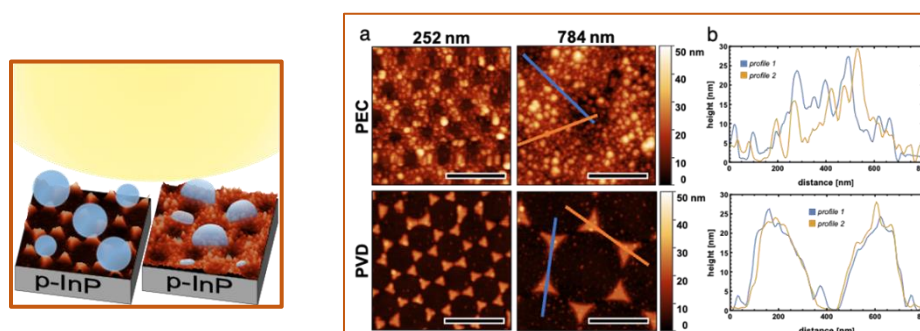
Head of Department Theory of Continuous Media and Nanostructures at

Institute of Fundamental Technological Research Polish Academy of Sciences in Warsaw

E-mail:mgiersig@ippt.pan.pl

New sophisticated surface designs and the ever-improving understanding of bubble-generating electrodes enable potential solution to the search for sustainable and efficient energy conversion systems provide a response to the rapid changes in the global climate over the last century. An efficient and easily processable solar photoelectrode for photoelectrochemical generation of hydrogen is of great importance due to its potential application in space and better understanding catalyst design. Sophisticated design of highly active catalysts photoelectrodes serves as a promising method for nanomaterial design in the absence of buoyancy forces.

New catalyst shapes are fabricated by combining shadow nanosphere lithography (SNL) with photoelectrodeposition (PEC) or physical vapor deposition (PVD), resulting in the deposition of rhodium (Rh) nanostructures of various sizes on p-type indium phosphide (InP) wafers. The three-dimensional catalyst nanostructures produced on the semiconductor photoelectrode differ in their morphology and hydrophobic properties. The differently fabricated catalyst structures lead to properties, especially in terms of wettability, electric and hydrogen production at current densities $> 25 \text{ mA cm}^{-2}$ without buoyancy is studied at different time evolutions of current density for the different electrode surfaces.



Reference

Article DOI: 10.1002/adv.202105380, Journal: Advanced Science

Właściwości optyczne materiałów luminescencyjnych domieszkowanych jonami ziem rzadkich przy wzbudzeniu diodą laserową o dużej gęstości mocy

W. Stręk, R. Tomala, M. Stefański, M. Chaika

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, Okólna 2, 50-422
Wrocław, Polska*

e-mail: w.strek@intibs.pl

Szerokopasmowa anty-Stokesowska laserowo indukowana emisja światła białego generowana z nanokryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich przy wzbudzeniu skoncentrowaną wiązką diody laserowej CW w zakresie podczerwonym jest przedstawiana. Wykazano, że po przekroczeniu progu wzbudzenia, intensywna biała emisja była obserwowana w widzialnym zakresie spektralnym¹. Zwiększanie gęstości mocy diody laserowej skutkowało obniżaniem intensywności pasm f-f z jednoczesnym zwiększaniem intensywności szerokopasmowej anty-Stokesowskiej emisji. Przebieg intensywności integralnej wyznaczonej na podstawie pomiarów spektroskopowych rejestrowanych podczas zwiększania gęstości mocy wzbudzenia jest dobrze charakteryzowana funkcją wykładniczą. Dodatkowo, stwierdzono, że położenie progu wzbudzenia zmienia się wraz ze zmianą gęstości mocy diody laserowej. Przeprowadzone pomiary wykazały, że generacji szerokopasmowej anty-Stokesowskiej białej emisji towarzyszy generacja fotoprądu który wzrasta on wykładniczo wraz ze wzrostem gęstości mocy wzbudzenia próbki. Mechanizm obserwowanego zjawiska przedstawiono jako przejścia typu przeniesienia ładunku między parami jonów lantanowców RE²⁺-RE³⁺ powstałymi na skutek jonizacji². Możliwość zastosowania badanego zjawiska w optoelektronice jest dyskutowana.

Literatura

1. M. Chaika, R. Tomala, W. Stręk, J. Alloy. Compd. 2021, 865, 158957.
2. W. Stręk, R. Tomala, L. Marciniak, M. Lukaszewicz, B. Cichy, M. Stefanski, D. Hreniak, A. Kedziorski, M. Krosnicki, L. Seijo, Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 27921-27927.

Sensybilizowane fotoutlenienie metioniny badane technikami czasowo-rozdzielczymi. Od związków modelowych do białek

Bronisław Marciniak

*Wydział Chemii i Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu*

E-mail: marcinia@amu.edu.pl

Utlenianie metioniny (Met), aminokwasu zawierającego grupę tioeterową, jest ważną reakcją z biologicznego punktu widzenia; m.in. odgrywa kluczową rolę w modyfikacji białek podczas stresu oksydacyjnego i procesu starzenia. Jednym ze sposobów jednoelektronowego utleniania metioniny jest sensybilizowane fotoutlenianie z wykorzystaniem stanu trypletowego aromatycznego ketonu (4-lub 3-karboksybenzofenu, CB).¹ Wygaszanie stanu trypletowego CB przez Met zachodzi poprzez przeniesienie elektronu prowadzące w konsekwencji do utworzenia krótko żyjącego kationorodnika zlokalizowanego na atomie siarki $\text{Met}^{\text{S}^{\bullet+}}$.² Indywiduum to może być stabilizowane poprzez tworzenie dwucentrowego, trójelektronowego (2c, 3e) wiązania z atomem posiadającym wolną parę elektronową (S, N, O) znajdującym się w bliskim otoczeniu utlenionego atomu siarki lub może ulegać deprotonacji tworząc rodnik zlokalizowany na atomie węgla sąsiadującym z atomem siarki.³ Jedną z najdogodniejszych metod bezpośredniej obserwacji tworzenia i zaniku tych krótko żyjących produktów pośrednich jest nanosekundowa fotoliza błyskowa. W wykładzie przedstawione zostaną przykłady badania mechanizmów pierwotnych reakcji fotoutleniania Met z wykorzystaniem fotolizy błyskowej dla wybranych pochodnych metioniny jako układów modelowych białek, a także wykorzystania uzyskanych wyników w badaniach fotoutleniania białek.⁴⁻⁶

Literatura

1. K. Bobrowski, B. Marciniak, G.L. Hug, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10279-10288.
2. B. Marciniak, K. Bobrowski, G.L. Hug, J. Phys. Chem., 1993, 97, 11937-11943.
3. K. Bobrowski, C. Houée-Levin, B. Marciniak, Chimia, 2008, 62, 728-734.
4. T. Pedzinski, K. Grzyb, F. Kazmierczak, R. Frański, P. Filipiak, B. Marciniak, J. Phys. Chem. B, 2020, 124, 7564-7573.
5. T. Pedzinski, K. Grzyb, K. Skotnicki, P. Filipiak, K. Bobrowski, Ch. Chatgililoglu, B. Marciniak, Int. J. Mol. Sci., 2021, 22, 4773-4789.
6. M. Ignasiak, K. Nowicka-Bauer, M. Grzechowiak, M. Sikorski, B. Shashikadze, M. Jaskolski, B. Marciniak, Free Rad. Biol. Med., 2021, 165, 411-420.

Badania finansowane przez NCN w ramach projektu: UMO 2017/27/B/ST4/00375.

Wystąpienie zakończone zostanie dedykowanymi profesorowi Stefanowi Lisowi wspomnieniami z historycznych już badań nad wygaszaniem stanów trypletowych aromatycznych ketonów przez kompleksy lantanowców:

1. B. Marciniak, M. Elbanowski, S. Lis, *Monatsh. Chem.*, 1988, 119, 669-676, "Quenching of Triplet State of Benzophenone by Lanthanide 1,3-Diketonate Chelates in Solutions"
2. B. Marciniak, G. L. Hug, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 1994, 78, 7-13, "Energy Transfer Process in the Quenching Triplet States of Organic Compounds by 1,3-Diketonates of Lanthanides(III) and Magnesium(II) in Acetonitrile Solution. Laser Flash Photolysis Studies"

W6

Włókna celulozowe – niekończąca się opowieść

Piotr Kulpiński

Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów Polimerowych, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

E-mail: piotr.kulpinski@p.lodz.pl

Włókna naturalne zarówno pochodzenia roślinnego (bawełna, len, ramia...) jak i zwierzęcego (wełna, jedwab...) były wykorzystywane przez człowieka od dobrych kilku tysięcy lat. Wykorzystywano je zarówno do celów odzieżowych, ale również stosowano je do różnych celów technicznych. Może wydawać się to zupełnie nieprawdopodobne, ale dopiero w końcu XIX wieku pojawiły się pierwsze włókna sztuczne, czyli takie, które zostały wytworzone przez człowieka. Włókna syntetyczne, to dopiero historia lat 30 i 40 XX wieku. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych na kuli ziemskiej naturalnym polimerem jest celuloza. Mimo, iż jest ona stosunkowo łatwo dostępnym polimerem, to głównym problemem jest to, iż praktycznie nie ma dla niej tanich i nietoksycznych rozpuszczalników, które pozwoliłyby w możliwie prosty sposób otrzymać włókna. Procesy technologiczne pozwalające na otrzymanie włókien celulozowych są zazwyczaj energo i czasochłonne, a technologie odzyskiwania związków chemicznych stosowanych w procesach otrzymywania włókien są bardzo kosztowne. Poszukiwania nowych rodzajów rozpuszczalników celulozy doprowadziły pod koniec lat 30-tych XX wieku do odkrycia cyklicznych tlenków amin, których część ma zdolność do rozpuszczania celulozy. Długa historia badań doprowadziła do stwierdzenia, iż z praktycznego i ekonomicznego punktu widzenia jedynie N-tlenek N-metylomorfoliny (NMMO) jest związkiem, który w odpowiednich warunkach pozwala na otrzymanie roztworu przędzalniczego oraz włókien. Obecnie NMMO jest wykorzystywany do wytwarzania włókien celulozowych na dużą skalę przemysłową. Należy zwrócić uwagę, iż nie tylko parametry procesu formowania włókien pozwalają otrzymać włókna o nowych właściwościach¹. Jak pokazują wieloletnie badania, włókna o nowych, czasami wręcz zaskakujących właściwościach mogą być otrzymane poprzez wprowadzenie modyfikatora do roztworu przędzalniczego, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania włókien, w których trwale zamknięty jest dodatek^{2,3}. Jak pokazuje nasze wieloletnie doświadczenie, NMMO jest na tyle stabilnym związkiem chemicznym, iż możliwe jest otrzymanie szerokiego spektrum modyfikowanych włókien o ściśle zaprojektowanych właściwościach. Włókna takie można wykorzystać w bardzo nieoczywistych zastosowaniach. Okazało się również, że metoda NMMO jest bardziej uniwersalna niż do tej pory sądzono. Z rozcieńczonych roztworów celulozy, które w zasadzie nie nadają się do formowania klasycznych włókien można otrzymać nanowłókna celulozowe⁴. Badania przeprowadzone w ciągu ostatnich paru lat pokazały, że zarówno włókna typu lyocell jak i roztwory celulozy w NMMO mogą służyć jako bardzo użyteczny materiał do modyfikacji właściwości papieru⁵. W prezentacji pokazane zostaną sposoby modyfikacji włókien celulozowych oraz potencjalne możliwości ich wykorzystania.

Literatura

1. Regenerated Cellulose Fibres, 1st Edition 2001, C Woodings, ISBN: 9781855734593.
2. E. Smiechowicz, B. Niekraszewicz, P. Kulpiński, K. Dzitko, Cellulose 2018, 25:3499–3517.
3. M. Skwierczynska, M. Runowski, S. Goderski, J. Szczytko, J. Rybusinski, P. Kulpiński, S. Lis, ACS Omega 2018, 3, 10.
4. P. Kulpiński, Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98, 1855–1859.
5. M. Krysztuf, K. Olejnik, P. Kulpiński, A. Stanisławska, S. Khadzhynova, Cellulose 2018, 25:3595–3607.

W7

Ewolucja generacji i wykorzystania światła

Paulina Bolek, Dagmara Kulesza, Joanna Trojan-Piegza, Justyna Zeler, Małgorzata Sójka, Joanna Jedoń,
Eugeniusz Zych

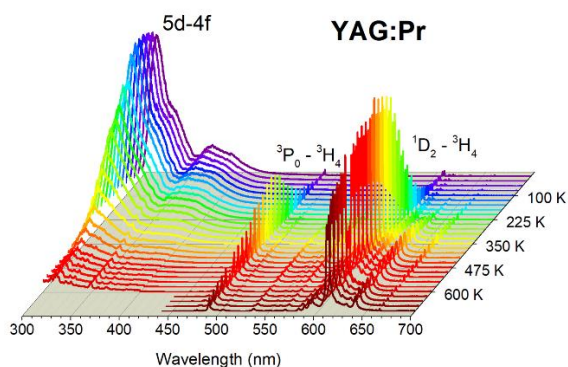
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

E-mail: eugeniusz.zych@chem.uni.wroc.pl

Światło towarzyszy człowiekowi „od zawsze”, ale jego formy i sposoby generacji zmieniały się na przestrzeni dziejów i proces ten trwa nadal. Zrozumienie podstaw fizycznych zjawiska luminescencji pozwoliło rozwinąć szereg technologii o ogromnym znaczeniu dla rozwoju ludzkości i podniesienia jakości życia. Nowe idee wykorzystania luminescencji są coraz bardziej spektakularne i wymagają dalszego pogłębiania naszej wiedzy by światło nie tylko generować, ale i nim zarządzać.

Jednym z najbardziej fascynujących tematów związanych z luminescencją jest idea jej wykorzystania do obrazowania medycznego i pomiaru temperatury, tak w organizmach żywych jak i w wielu innych sytuacjach, np. w układach elektronicznych, silnikach spalinowych, raketach, reaktorach jądrowych i in. Sama idea nie jest nowa, ale jej intensywne badania obejmują 15 ostatnich lat. W tym obszarze badań widzimy już wyraźnie wyodrębniające się grupy tematyczne. Nie dziwi to, gdyż zasadniczo inne wymagania stawiają zastosowania bio-medyczne niż na przykład pomiary temperatury lub jej rozkładu w elementach silników spalinowych czy elektrycznych.

Jak często bywa w nauce, także w tej dziedzinie zdarzają się niespodziewane „zwroty akcji”. W niniejszej prezentacji pokażemy, jak niektóre idee luminescencyjnego pomiaru temperatury uznane za słabo rokujące okazały się nad wyraz ciekawe po głębszej ich analizie. W szczególności pokażemy, jak użyteczna w szeroko-zakresowej termometrii luminescencyjnej może być emisja jonów Pr^{3+} , który we wcześniejszych badaniach nie wydawał się być bardzo obiecującym aktywatorem dla materiałów termometrycznych.



Rysunek 1. Zależność temperaturowa luminescencji YAG:Pr.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu 2018/29/B/ ST5/00420.

Literatura

1. P. Bolek, J. Zeler, C.D.S. Brites, J. Trojan-Piegza, L.D. Carlos, E. Zych, Chem. Eng. Journal, 2021, **421**, 129764/1-129764/13.

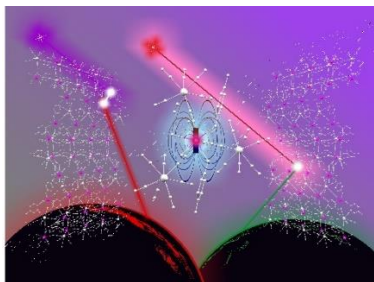
Magnetyzm i luminescencja polimerów koordynacyjnych opartych na jonach lantanowców i oktacyjanometalanach

Barbara Sieklucka

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

E-mail: barbara.sieklucka@uj.edu.pl

Jednym z wiodących tematów współczesnej chemii jest poszukiwanie zaawansowanych materiałów wykazujących różnorodne właściwości magnetyczne i optyczne.¹ Bogatym źródłem funkcjonalnych materiałów molekularnych łączących w sobie wyżej wymienione właściwości są heterometaliczne układy koordynacyjne oparte na policyjanometalanach metali d-elektronowych i kompleksach metali bloku d i f z wybranymi ligandami organicznymi. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują oktacyjanometalany dobrze poznane dla szeregu metali przejściowych, $[M^{IV/V}(CN)_8]^{4-/3-}$ ($M = Nb, Mo, W, Re$).² Polem naszych zainteresowań są bimetaliczne połączenia koordynacyjne $Ln^{III}-[M^{IV/V}(CN)_8]^{4-}$ ($Ln =$ lantanowce) konstruowane jako materiały molekularne łączące fotoluminescencję i anizotropię magnetyczną. W pierwszym etapie naszych badań otrzymaliśmy liczne związki koordynacyjne oparte na paramagnetycznych kompleksach lantanowców i oktacyjanometalanach wykazujące sprzężenie magnetyczne prowadzące do uporządkowania ferrimagnetycznego i przełączalną luminescencję.³ Z kolei otrzymaliśmy cztery łańcuchy koordynacyjne oparte na diamagnetycznych oktacyjanometalanach, $(PPN)[Ln^{III}(N,N'$ -ditylenek pirazyny) $_2(MeOH)_{0.3}(H_2O)_{3.7}][M^{IV}(CN)_8] \cdot 7.7H_2O \cdot 2MeOH$ ($LnM = ErMo, ErW, YbMo, YbW$).⁴ Stanowią one przykłady nanomagnesów molekularnych wykazujących emisję w bliskiej podczerwieni oraz powolną relaksację magnetyzacji zależną od wybranych metali d i f. Ponadto przedstawiamy dwa nowe warstwowe polimery koordynacyjne, $\{[Nd_4(H_2O)_{17}(N,N'$ -ditylenek pirazyny) $_5][M^{IV}(CN)_8]_3\} \cdot 9H_2O$ ($LnM = NdMo, NdW$), krystalizujące w nie-centrosymetrycznej grupie przestrzennej $C2$. łączą one indukowane polem magnetycznym zachowanie typu *single-molecule magnet* i emisję w bliskiej podczerwieni, związane bezpośrednio z obecnością kompleksów Nd^{III} , a także efekt generacji drugiej harmonicznej.⁵



Literatura

1. J.-H. Jia, Q.-W. Li, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 378, 365-381.
2. S. Chorazy, J. J. Zakrzewski, M. Magott, T. Korzeniak, B. Nowicka, D. Pinkowicz, R. Podgajny and B. Sieklucka, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49, 5945.
3. S. Chorazy, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 4072-4075.
4. R. Jankowski, J. J. Zakrzewski, O. Surma, S. Ohkoshi, S. Chorazy, B. Sieklucka, *Inorg. Chem. Front.*, 2019, 6, 2423-2434.
5. R. Jankowski, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, J. Wang, Yurie Oki, S. Ohkoshi, S. Chorazy, B. Sieklucka, *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9, 10705-10717.

Od prekursorów warstw nanometalicznych i nieorganicznych do nanocząstek metali w analizie chemicznej

Edward Sztyk,^a

^aUniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu Wydział Chemii

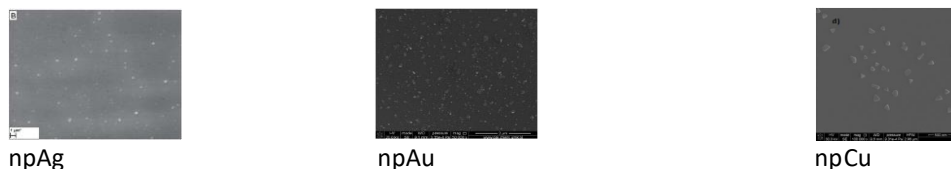
E-mail: eszlyk@umk.pl

Prekursory metali szlachetnych są szeroko wykorzystywane do osadzania warstw metalicznych, tlenkowych lub azotkowych metodami z fazy gazowej (CVD, ALD, FEBIP). Zastosowanie roztworów kompleksów metali jako do osadzania warstw za pomocą technik: spin coating, dip coating lub biosynteza pozwala na otrzymywanie warstw nieorganiczno-organicznych bądź nanocząstek metali. Warstwy nanometali otrzymane z fazy gazowej uzyskano syntezując nową grupę lotnych prekursorów opartych o połączenia Cu(I), Cu(II), Ag(I), Au(I) i Au(III) karboksylanami perfluorowanymi i ligandami organicznymi (fosfiny) oraz metaloorganicznymi (vinylosilany i siloksany). Ta grupa związków jest przedmiotem badań do ich zastosowania w nanolitografii (FEBIP), wytwarzania warstw dla elektroniki, oraz pokryć w aplikacjach medycznych. Poprzez zastosowanie kompleksów metali przejściowych i szlachetnych z optycznie czynnymi symetrycznymi i asymetrycznymi zasadami Schiffa otrzymano związki o wyjątkowych cechach strukturalnych. Związki te są badane pod kątem aplikacji do wytwarzania sensorów fluorescencyjnych lub emiterów UV-Vis, poprzez wytwarzanie warstw hybrydowych organiczno-metalicznych. W tym celu otrzymano symetryczne i asymetryczne zasady Schiffa z (1*R*,2*R*)-(-)cykloheksanodiaminą (chxn) oraz pochodnymi benzaldehydu, które zastosowano do syntezy kompleksów Cu(II) i Ag(I) oraz zbadano ich właściwości fluorescencyjne. Właściwości warstw badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDS), mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz widm fluorescencji. (Rysunek 1)



Rysunek 1. Obrazy AFM [Ag(bim(5-Br-3-OMeBa))₂NO₃]/Si.

Poprzez zastosowanie chemicznych metod syntezy otrzymano nanocząstki miedzi (npCu), srebra (npAg) i złota (npAu). (Rys. 2). Otrzymane nanocząstki zastosowano z sukcesem do oznaczania aktywności antyutleniającej oleju rzepakowego na różnych etapach produkcji.



Rysunek 2. Obrazy SEM nanocząstek srebra, złota i miedzi zastosowane w analizie olejów.

Nowym kierunkiem zastosowania prekursorów jest synteza azotku miedzi(I) jako nowego materiału dla optoelektroniki i katalizy chemicznej. Przedstawione wyniki badań wskazują na aktualność poszukiwań nowych rozwiązań materiałowych opartych o związki koordynacyjne i nieorganiczne mające cechy prekursorów warstw metalicznych i hybrydowych.

Ln(III) complexes of tetra-azamacrocyclic ligands: from basic research to analytical chemosensors

Přemysl Lubal^a

^a*Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University
Kamenice 5, CZ-625 00 Brno, Czech Republic*

E-mail: lubal@chemi.muni.cz

Ln(III) complexes of tetra-azamacrocyclic ligands based on cyclen rim (*e.g.* H₄dota and its derivatives) are utilized in preclinical research and for diagnostics or cancer treatment.¹ Such Ln(III) complexes should exhibit a high thermodynamic stability as well as kinetic inertness under physiological conditions therefore knowledge of these properties is important for any biomedical applications.

The kinetic study of metal complexes with chosen tetra-azamacrocyclic ligands will be presented to see the impact of ligand denticity or kind of pendant arm(s) (*e.g.* phosphonic/phosphinic/carboxylic acid) on formation and dissociation of chosen Ln(III) complexes.^{2,3} The detailed reaction mechanism describing both formation/dissociation of Eu(III)/Tb(III) complexes was proposed by new methodology based on experimental data obtained by luminescence spectroscopy^{2,3} which was recently also applied for determination of stability constants⁴.

The binding of antenna functional group in binary or ternary Ln(III) complexes exhibits significant increase of brightness of luminescence due to the efficient transfer of absorbed energy from ligand to Ln(III) ion. In The development of new luminescent chemosensor for analysis of Ln(III) ions in mixture⁵ or traces of water in organic solvents, ionic liquids or deuterated water^{6,7} will be shortly discussed. In addition, the dual chemosensor based on Eu(III) or Tb(III) complexes can be employed for direct detection of carbonate/carbon dioxide.^{8,9} The Ln(III) complexes can be also used for the proposal of biosensor using enzymes producing carbon dioxide (*e.g.* urease¹⁰) or utilizing redox pair NAD(P)⁺/NAD(P)H as co-factor (*e.g.* alcohol-dehydrogenase¹¹).

This work was supported by Ministry of Education of the CR (LTC20044) and EU (COST CA18202)..

Literature

1. M. Főrsterová et al., Dalton Trans. 2007, (5), 535-549.
2. P. Táborský, I. Svobodová, P. Lubal, Z. Hnatejko, S. Lis, P. Hermann, Polyhedron 2007, 26 (15), 4119-4130.
3. M.P.C. Campello et al., Chem. Eur. J. 2010, 16(28), 8446-8465.
4. F. Smrčka, P. Lubal, New J. Chem. 2018, 42(10), 7993-8000.
5. J. Vaněk, P. Lubal, R. Ševčíková, M. Polášek, P. Hermann, J. Luminescence 2012, 132(8), 2030-2035.
6. P. Pekárková, P. Lubal, P. Táborský, Anal. Chem. 2012, 84(19), 8427-8428.
7. J. Kučera, P. Lubal, S. Lis, P. Táborský, Talanta 2018, 184, 364-368.
8. J. Vaněk, P. Lubal, P. Hermann, P. Anzenbacher Jr., J. Fluorescence 2013, 23(1), 57-69.
9. J. Vaněk, F. Smrčka, P. Lubal, I. Tříšková, L. Trnková, Monatsh. Chem. 2016, 147(5), 925-934.
10. F. Smrčka, P. Lubal, M. Šídlo, Monatsh. Chem. 2017, 148(11), 1945-1952.
11. F. Smrčka, P. Lubal, Molecules 2020, 25(18), 4164.

Scandium triflate as a perfect catalyst for efficient cycloadditions and additions of D/A-cyclopropanes with thiocarbonyl compounds

Grzegorz Mlostoń^{a,*}, Mateusz Kowalczyk^{a,b}

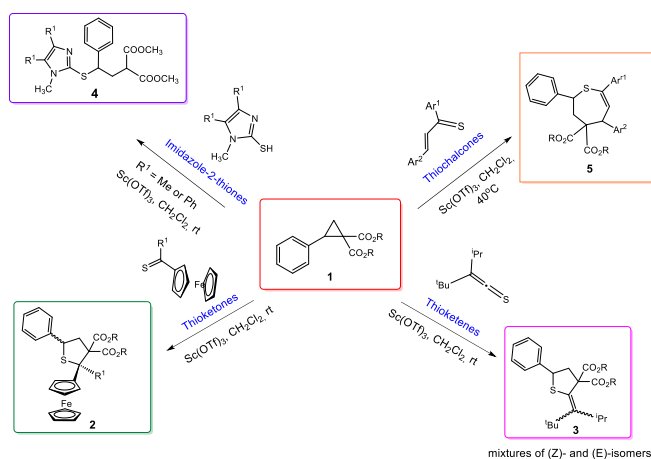
^aFaculty of Chemistry, University of Łódź, Tamka 12, 91-403 Łódź, Poland

^bThe Bio-Med-Chem Doctoral School of University of Łódź and Łódź Institutes of the Polish Academy of Sciences

E-mail: grzegorz.mloston@chemia.uni.lodz.pl

Nowadays, D/A-cyclopropanes of type **1** get more and more popular as versatile substrates in modern organic synthesis. Due to the ability to split the polarized C,C bond, D/A-cyclopropanes easily react with nucleophilic double bonds (C=O, C=N, and C=S) yielding diverse heterocycles with variable ring size.^{1,2} Optimization studies demonstrated that a Lewis acid is an indispensable component of the reaction mixture and in our hands, best results were achieved using scandium triflate Sc(OTf)₃.

In our continuing studies on new applications of thiocarbonyl compounds in modern organic synthesis, D/A-cyclopropanes **1** have been used as synthetic equivalents of 1,3-dipoles in reactions with ferrocenyl thioketones,³ thioketenes,⁴ thiochalcones,⁵ and enolizable mercapto azaheterocycles.⁶



Whereas ferrocenyl thioketones and thioketenes gave, via formal (3+2)-cycloadditions, corresponding tetrahydrothiophenes **2** and **3**, respectively, insertion reactions into the S-H bond afforded mercaptoethylmalonic esters **4** in the case of reactions with mercapto azaheterocycles; in the case of thiochalcones a unique (4+3)-cycloaddition leading to heterocycles **5**, was observed. (Scheme 1). Mechanisms of presented reactions, initiated by nucleophilic attack of the S-atom onto complexed (and thereby activated), cyclopropane skeleton, will be discussed.

Dedicated to Professor Stefan Lis (UAM, University of Poznan) in recognition of his outstanding achievements in the chemistry of rare earth elements

Scheme 1. Reactions of D/A-cyclopropanes with thiocarbonyl compounds.

Acknowledgements: MK thanks the BioMedChem Doctoral School of University of Łódź for a stipend.

References:

1. T. F. Schneider, J. Kaschel, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53 (22), 5504–5523.
2. A. U. Augustin, D. B. Werz, *Acc. Chem. Res.* 2021, 54 (6), 1528–1541.
3. G. Mlostoń, M. Kowalczyk, A. U. Augustin, P. G. Jones, D. B. Werz, *Beilstein J. Org. Chem.* 2020, 16, 1288–1295.
4. G. Mlostoń, M. Kowalczyk, A. U. Augustin, P. G. Jones, D. B. Werz, *Eur. J. Org. Chem.*, 2021 (46), 6250–6253.
5. A. U. Augustin, J. L. Merz, P. G. Jones, G. Mlostoń, D. B. Werz, *Org. Lett.* 2019, 21 (23), 9405–9409.
6. G. Mlostoń, M. Kowalczyk, D. B. Werz, under preparation for publishing.

Modyfikacje strukturalne a właściwości fotofizyczne chelatów lantanowców

Ewa Kasprzycka,^a Yen H. Pham,^a Albano N. Carneiro,^b Viktor A. Trush,^c Oscar L. Malta,^d Vladimir M. Amirkhanov,^c Janina Legendziewicz,^a Paula Gawryszewska^{a*}

^a Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie Str., 50-383 Wrocław, Poland.

^b Physics Department and CICECO-Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

^c Department of Chemistry, Kyiv National Taras Shevchenko University, Volodymyrska str. 64, Kyiv 01601, Ukraine.

^d Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50740-560 Recife, Brazil.

E-mail: paula.gawryszewska@chem.uni.wroc.pl

Związki koordynacyjne lantanowców (Ln^{3+}) znajdują się w centrum zainteresowania ze względu na interesujące właściwości luminescencyjne i magnetyczne.^{1,2} Luminofory na bazie Ln^{3+} wykorzystywane są w różnych dziedzinach jako znaczniki i sondy luminescencyjne, materiały laserowe czy warstwy emitujące.³ To powoduje, że wciąż poszukiwane są nowe fotostabilne związki lantanowców o dużej wydajności kwantowej emisji.

Luminescencja jonów Ln^{3+} wymaga jednak sensybilizowania, ze względu na małą wartość ich molowych współczynników absorpcji. Do wzmacniania luminescencji Ln^{3+} wykorzystuje się tzw. efekt anteny, który polega na niepromienistym wewnątrzcząsteczkowym transferze energii wzbudzenia od ligandów organicznych do jonu Ln^{3+} . Sensybilizacja luminescencji jest procesem złożonym, jednak odpowiednie zaprojektowanie i modyfikacje struktury liganda są kluczowe przy optymalizacji właściwości fotofizycznych chelatów Ln^{3+} .

Podczas wykładu zaprezentowany zostanie wpływ różnych czynników na efektywność i mechanizm transferu energii od liganda do jonu lantanowca oraz rola nieznaczących modyfikacji strukturalnych i zastosowania inżynierii krystalicznej w kontekście zmian parametrów fotofizycznych chelatów Ln^{3+} . Zadeemonstrowane zostanie jak odpowiednie zaprojektowanie liganda i wykorzystanie inżynierii krystalicznej doprowadziło do otrzymania serii związków Ln^{3+} o największych w literaturze wydajnościach kwantowych emisji i właściwościach magnesów molekularnych.^{2,4}

Literatura

1. J. Long, Y. Guari, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos and J. Larionova, *Coord. Chem. Rev.* 2018, 363, 57–70.
2. Y.H. Pham, V.A. Trush, A.N. Carneiro Neto, M. Korabik, J. Sokolnicki, M. Weselski, et al., *J. Mater. Chem. C* 2020, 8, 9993–10009.
3. J. C. G. Bünzli, *J. Lumin.*, 2016, 170, 866–878.
4. Y. H. Pham, V.A. Trush, M. Korabik, V.M. Amirkhanov, P. Gawryszewska, *Dyes and Pigments*, 2021, 186, 108986.

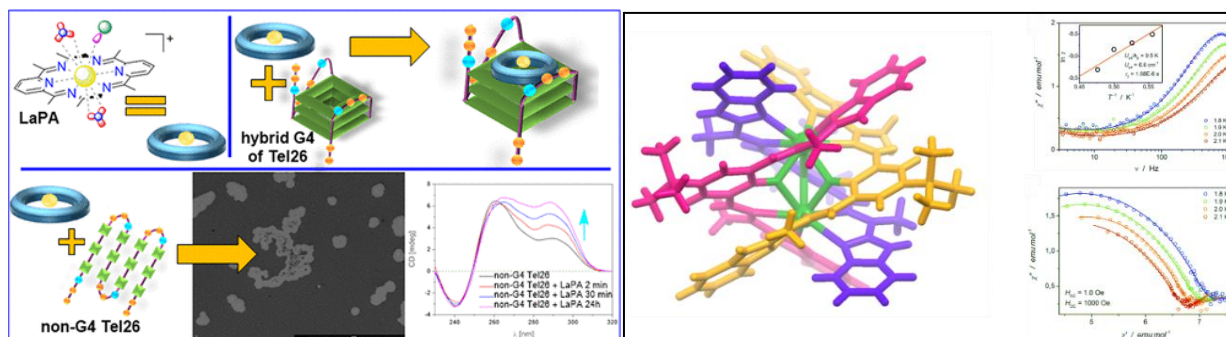
Wielofunkcyjny charakter kompleksów jonów metali d- i f-elektronowych – synteza, charakterystyka i właściwości

Violetta Patroniak

Wydział Chemii UAM, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

E-mail: violapat@amu.edu.pl

Synteza, charakterystyka i badanie właściwości nowych kompleksów jonów metali d- i f-elektronowych to cele naukowe realizowane w naszej grupie badawczej od lat. Prezentowana tematyka wystąpienia dotyczyć będzie kompleksów metali przejściowych z ligandami N-heterocyklicznymi, w szczególności skupiając się na ich właściwościach luminescencyjnych, magnetycznych, katalitycznych, fotokatalitycznych elektrokatalitycznych i biologicznych.¹⁻⁹



Literatura

1. M. Fik-Jaskółka, I. Pospieszna-Markiewicz, G. N. Roviello, M. Kubicki, W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chem.* 2021, 60 (4) 2122-2126.
2. A. Wadas, A. Górczyński, I. A. Rutkowska, E. Seta-Wiaderek, E. Szaniawska, M. Kubicki, A. Lewara, M. Gorzkowski, A. Junszewska, R. Jurczakowski, B. Pałys, V. Patroniak, P. J. Kulesza, *Electrochim. Acta*, 2021, 388, 138550.
3. M. Skrodzki, V. Patroniak, P. Pawluć, *Org. Lett.* 2021, 23 (3), 663-667.
4. S. Napierała, M. Kubicki, V. Patroniak, M. Wałęsa-Chorab, *Electrochim. Acta*, 2021, 369, 137656.
5. A. Bocian, W. Drózdź, M. Szymańska, J. Lewandowski, M. A. Fik-Jaskółka, A. Górczyński, V. Patroniak, *Nanoscale* 2020, 12, 4743-4750.
6. D. Pakulski, A. Górczyński, W. Czepa, Z. Liu, L. Ortolani, V. Morandi, V. Patroniak, A. Ciesielski, P. Samori, *Energy Storage Materials*, 2019, 17, 186-193.
7. A. Górczyński, D. Marcinkowski, M. Kubicki, M. Löffler, M. Korabik, M. Karbowski, P. Wiśniewski, C. Rudowicz, V. Patroniak, *Inorg. Chem. Front.* 2018, 5 (3), 605-618.
8. A. Adamski, M. Osińska, Z. Hnatejko, M. Kubicki, G. Consiglio, V. Patroniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 859-872.
9. A. Górczyński, J. Harrowfield, V. Patroniak, A. R. Stefankiewicz, *Chem. Rev.* 2016, 116, 14620-14674.
10. A. Górczyński, M. Kubicki, D. Pinkowicz, R. Pełka, V. Patroniak, R. Podgajny, *Dalton Trans.* 2015, 44, 16833-16839.