

Załącznik 3

Do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego



Politechnika Wroclawska

## **AUTOREFERAT**

*Alkoksylany, aryloksylany i karboksylany metali w katalizie  
i syntezie nowych materiałów*

Dr Rafał Petrus

Wydział Chemiczny  
Politechnika Wroclawska

Wrocław 2022

## SPIS TREŚCI

<b>1. Imię i nazwisko</b> .....	2
<b>2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne</b> .....	2
<b>3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych</b> .....	2
<b>4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy</b> .....	3
a) Tytuł osiągnięcia naukowego.....	3
b) Wykaz cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe .....	3
c) Cel osiągnięcia naukowego .....	5
d) Omówienie osiągnięcia naukowego.....	8
e) Podsumowanie osiągnięcia naukowego .....	30
f) Streszczenie osiągnięcia naukowego .....	38
<b>5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej</b> .....	41
a) Okres przed uzyskaniem stopnia doktora.....	41
b) Okres po uzyskaniu stopnia doktora .....	42
<b>6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę</b> .....	44
a) Osiągnięcia dydaktyczne.....	44
b) Osiągnięcia organizacyjne .....	45
c) Osiągnięcia popularyzujące naukę .....	45
<b>7. Inne informacje dotyczące kariery zawodowej</b> .....	45

**1. Imię i nazwisko.**

Rafał Petrus

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

2013                    **Doktor nauk chemicznych**  
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii  
Tytuł rozprawy: Synteza alkoksy-związków cynku - inicjatorów procesu polimeryzacji laktydów  
Promotor: prof. dr hab. Piotr Sobota

2008                    **Magister chemii**  
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii  
(kierunek: Chemia podstawowa; specjalizacja: Chemia nieorganiczna)  
Tytuł pracy: Kompleksy nukleotydów z aminokwasami  
Promotor: dr Katarzyna Ślepokura

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

2018 - obecnie    **Adiunkt naukowo-dydaktyczny**  
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

2018 - 2017        **Asystent naukowo-dydaktyczny**  
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

2016 - 2015        **Asystent naukowy zatrudniony w projektach badawczych NCN**  
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii

2015 - 2014        **Starszy specjalista do spraw naukowych**  
Wrocławskie Centrum Badań EIT+

2013 - 2008        **Studia doktoranckie**  
Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii

#### 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.

##### a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Podstawą ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego jest moje osiągnięcie naukowe pod tytułem:

***Alkoksylany, aryloksylany i karboksylany metali w katalizie  
i syntezie nowych materiałów***

Wyżej wymienione osiągnięcie naukowe stanowi cykl **11** publikacji naukowych (**H1 – H11**) powiązanych tematycznie, które zestawiono w wykazie zamieszczonym w punkcie 4b.

##### b) Wykaz cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

\* – oznaczono autora do korespondencji

IF – współczynnik oddziaływania zgodnie z rokiem opublikowania, w przypadku roku publikacji 2021 podano ostatnią dostępną wartość IF

MEiN – liczba punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki obowiązujących w roku opublikowania artykułu

N – liczba cytowań

Dane bibliometryczne pochodzą z bazy Scopus (29.11.2021)

- H1.** T. Han, R. Petrus, D. Bykowski, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota\*;  
Synthesis and structural characterization of magnesium drug complexes: efficient initiators for forming polylactide-drug conjugates.  
*Organometallics* **2015**, 34, 4871-4880.  
IF = 4.186; N = 8; MEiN = 40.
- H2.** R. Petrus,\* P. Sobota\*;  
A new, simple, and efficient strategy for the preparation of active antifungal biodegradable materials via ring-opening polymerization of L-lactide with zinc aryloxides.  
*Dalton Trans.* **2019**, 48, 8193-8208.  
IF = 4.174; N = 2; MEiN = 140.
- H3.** R. Petrus,\* J. Utko, P. Sobota\*;  
Structural analysis and catalytic activity of tetranuclear metal carboxylate clusters with [KZn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(OOCPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] or [Zn<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(OOCPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] central motif.  
*New J. Chem.* **2020**, 44, 13771-13780.  
IF = 3.591; N = 1; MEiN = 70.

- H4.** R. Petrus,\* P. Fałat, P. Sobota\*;  
Use of lithium aryloxides as promoters for preparation of  $\alpha$ -hydroxy acid esters.  
*Dalton Trans.* **2020**, 49, 866-876.  
IF = 4.390; N = 1; MEiN = 140.
- H5.** R. Petrus, D. Bykowski, P. Sobota\*;  
Solvothermal alcoholysis routes for recycling polylactide waste as lactic acid esters.  
*ACS Catal.* **2016**, 6, 5222-5235.  
IF = 10.614; N = 49; MEiN = 45.
- H6.** R. Petrus,\* J. Utko, R. Gniłka, M. Fleszar, T. Lis, P. Sobota,\*  
Solvothermal alcoholysis method for recycling high-consistency silicone rubber waste.  
*Macromolecules* **2021**, 54, 5, 2449–2465.  
IF = 5.985; N = 0; MEiN = 140.
- H7.** R. Petrus, P. Sobota\*;  
Magnesium and zinc alkoxides and aryloxides supported by commercially available ligands as promoters of chemical transformations of lactic acid derivatives to industrially important fine chemicals.  
*Coord. Chem. Rev.* **2019**, 396, 72-88.  
IF = 15.367; N = 8; MEiN = 200.
- H8.** R. Petrus, J. Utko, T. Lis, P. Sobota\*;  
Impact of group 13 metals on  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  reduction and structural characterization of resulting compounds.  
*Inorg. Chem.* **2017**, 56, 3324-3334.  
IF = 4.700; N = 2; MEiN = 45.
- H9.** R. Petrus,\* K. Chomiak, J. Utko, M. Wilk-Kozubek, T. Lis, J. Cybińska, P. Sobota\*;  
Convenient route to heterometallic group 4-zinc precursors for binary oxide nanomaterials.  
*Inorg. Chem.* **2020**, 59, 8108-8120.  
IF = 5.165; N = 0; MEiN = 140.
- H10.** R. Petrus\*, K. Chomiak, J. Utko, A. Bieńko, T. Lis, P. Sobota\*;  
Heterometallic group 4-lanthanide oxo-alkoxide precursors for synthesis of binary oxide nanomaterials.  
*Inorg. Chem.* **2020**, 59, 22, 16545-16556.  
IF = 5.165; N = 0; MEiN = 140.
- H11.** R. Petrus, A. Drąg-Jarżabek, J. Utko, D. Bykowski, T. Lis, P. Sobota\*;  
Molecular routes to group IV magnesium and calcium nanocrystalline ceramics.  
*Inorg. Chem.* **2017**, 56, 1365-11374.  
IF = 4.700; N = 2; MEiN = 45.

## **PODSUMOWANIE - publikacje H1-H11:**

Sumaryczny IF:	<b>68.037</b>
Sumaryczna liczba punktów MEiN:	<b>1145</b>
Sumaryczna liczba cytowań:	<b>73</b>

### **c) Cel osiągnięcia naukowego**

Prezentowane osiągnięcie naukowe dotyczy racjonalnego projektowania, syntezy, charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej nowych związków kompleksowych metali z ligandami O-, O,O'- lub N,O-donorowymi. Cykl prac koncentruje się na poszukiwaniu nowych obszarów zastosowań otrzymanych związków w syntezie organicznej, polimeryzacji estrów cyklicznych, recyklingu polimerów oraz otrzymywaniu funkcjonalnych materiałów ceramicznych i polimerowych. W tym kontekście, za docelową grupę związków wybrano alkoksylany, aryloksylany oraz karboksylany metali ze względu na ich ciekawą chemię strukturalną oraz możliwość precyzyjnego kształtowania na drodze syntezy chemicznej ich reaktywności i wykazywanych właściwości fizykochemicznych.

W rozprawie habilitacyjnej opisano oryginalne metody otrzymywania w postaci krystalicznej związków kompleksowych metali z wykorzystaniem szerokiej gamy reagentów m.in. związków metaloorganicznych, halogenków metali, karboksylanów metali, wiórów i pyłów metalicznych. W omówionych badaniach jako ligandy wspomagające o zróżnicowanym charakterze atomów donorowych, budowie elektronowej i zawadach sterycznych zastosowano komercyjnie dostępne funkcjonalizowane alkohole, kwasy karboksylowe i fenole. Zasadniczym etapem osiągnięcia naukowego były badania spektroskopowe i strukturalne zsyntezowanych związków, które posłużyły do opisanego procesów samoorganizacji zachodzących w roztworze i w ciele stałym oraz pozwoliły na określenie czynników determinujących tworzenie zdefiniowanych na poziomie molekularnym klastrów. Wyniki tych badań wykorzystano do znalezienia korelacji pomiędzy budową strukturalną otrzymanych związków, a ich aktywnością katalityczną, lub właściwościami otrzymywanych przy ich użyciu materiałów tlenkowych.

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat wykazano, że wybrane związki odgrywają znaczącą rolę w wielu dziedzinach nauki, gdzie stosowane są m.in. jako molekularne materiały elektroniczne, foniczne lub prekursorzy do syntezy nieorganicznej.<sup>1</sup> Szeroki wachlarz aplikacji uzupełniają zastosowania katalityczne w syntezie organicznej i chemii polimerów.<sup>2,3</sup> Od połowy lat dziewięćdziesiątych XX wieku obserwowano intensywny rozwój badań związanych z wykorzystaniem heterometalicznych związków aryloksylowych jonów ziem rzadkich i metali alkalicznych w syntezie asymetrycznej.<sup>4-9</sup> Prace te stały się ważnym punktem rozważań,

związanych z synergią połączeń bimetalicznych i aktywnością katalityczną.<sup>10</sup> Kolejnym intensywnie rozwijanym obszarem zastosowań katalitycznych wybranej grupy związków była synteza biodegradowalnych poliestrów alifatycznych takich jak polilaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL) i poliglikolid (PGA), które są wykorzystywane w przemyśle biomedycznym lub opakowań spożywczych. Polimery te otrzymuje się w wyniku reakcji polimeryzacji przebiegającej z otwarciem pierścienia (ROP od ang. ring-opening polymerization) heterocyklicznych monomerów takich jak: laktydy (LA),  $\epsilon$ -kaprolakton ( $\epsilon$ -CL) i glikolid (GA).<sup>11</sup> Stosowanym w przemyśle inicjatorem polimeryzacji estrów cyklicznych jest oktanian cyny(II), który wykazuje wysoką aktywność katalityczną w procesie ROP i umożliwia syntezę poliestrów o wartościach masy cząsteczkowej ( $M_n$ ) dochodzących do  $10^5$  Da. Wykorzystanie związku cyny(II) do otrzymywania polimerów do zastosowań medycznych lub kontaktu z żywnością wzbudza szereg kontrowersji i przyczynia się do poszukiwania wydajnych i niskotoksycznych inicjatorów ROP. W tym kontekście niezwykle atrakcyjne są alkoksylany cynku, magnezu i wapnia. Związki te stanowią inicjatory koordynacyjno-insercyjnej ROP estrów cyklicznych i umożliwiają otrzymanie polimerów o kontrolowanym ciężarze cząsteczkowym, strukturze i ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych.<sup>12,13</sup>

Warto również podkreślić, że ROP estrów cyklicznych można wykorzystać nie tylko do masowej produkcji tworzyw termoplastycznych lecz również do otrzymywania proleków polimerowych stosowanych w różnego rodzaju systemach terapeutycznych.<sup>14-17</sup> O ile proleki polimerowe są powszechnie używane w diagnostyce lub terapii przeciwnowotworowej<sup>18,19</sup> to analogiczne układy zawierające, związane z łańcuchem polimeru środki antycholinergiczne, przeciwdepresyjne lub biobójcze stanowią rzadkość.<sup>20</sup> W związku z powyższym w niniejszym osiągnięciu naukowym otrzymywanie aktywnych biologicznie materiałów polimerowych stanowi jeden z realizowanych przeze mnie tematów badawczych.

W chemii materiałowej związki heterometaliczne wykorzystywane są do otrzymywania materiałów tlenkowych o szerokim spektrum zastosowań optoelektronicznych, magnetycznych lub fotokatalitycznych.<sup>21-23</sup> Klastry zbudowane z jonów metali i ligandów periodycznie rozmieszczonych w sieci krystalicznej stanowią zdefiniowany na poziomie molekularnym prekursor, który po usunięciu w wyniku termolizy lotnych związków organicznych przekształcany jest w materiał tlenkowy. Metoda ta charakteryzuje się zastosowaniem znacznie niższych temperatur reakcji, krótszym czasem reakcji i wysoką czystością fazową otrzymywanych produktów w odróżnieniu od klasycznych metod syntezy w stanie stałym.<sup>24</sup> Szczególnie duże zainteresowanie badaczy wzbudzają heterometaliczne tlenki pierwiastków grupy 4 i 2 ze względu na możliwość ich wykorzystania do konstruowania nowych materiałów luminescencyjnych i laserowych w wyniku domieszkowania jonami ziem rzadkich.<sup>25-27</sup> Olbrzymi wpływ

na właściwości luminescencyjne takich materiałów wywiera morfologia i rozmiar nanokryształów użytych jako matryce dla jonów domieszki. Parametry te kształtowane są na drodze odpowiednio dobieranych i kontrolowanych warunków syntezy. W niniejszym osiągnięciu naukowym opracowano metody otrzymywania nanomateriałów tlenkowych o ściślej określonej morfologii, czystości fazowej i budowie wewnętrznej, zależnej od struktury rdzenia centralnego wykorzystanych prekursorów molekularnych.<sup>28-31</sup>

Omówione powyżej cele badawcze zrealizowałem w czterech zestawionych poniżej projektach tematycznych (I–IV):

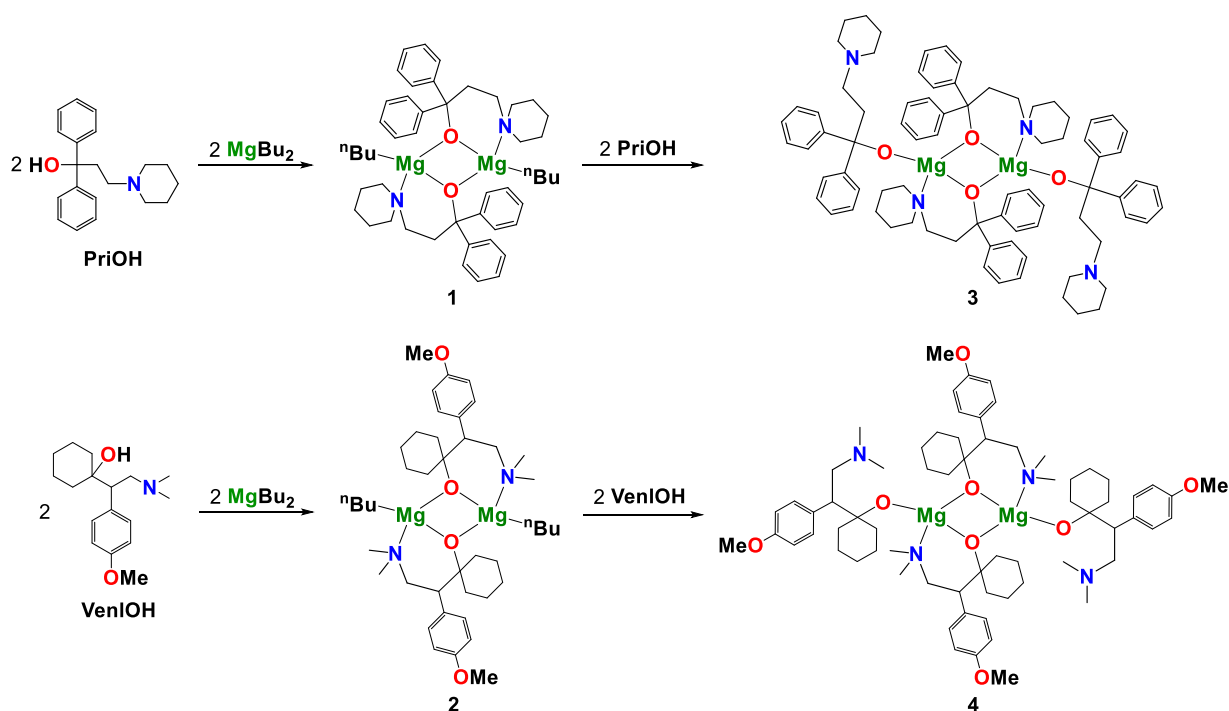
- I.** Badania aktywności katalitycznej związków magnezu i cynku w polimeryzacji L-laktydu, otrzymywanie biologicznie aktywnych materiałów polimerowych (**H1-H3**).
- II.** Otrzymywanie estrów alkilowych  $\alpha$ -hydroksykwasów z wykorzystaniem jako katalizatorów związków aryloksyloch litu (**H4**).
- III.** Chemiczny recykling materiałów polimerowych w reakcjach alkoholizy inicjowanych związkami alkoksylowymi i aryloksylowymi metali (**H5-H7**).
- IV.** Synteza heterometalicznych alkoksylanów grupy 4, otrzymywanie funkcjonalnych materiałów tlenkowych w wyniku termicznego rozkładu prekursorów molekularnych (**H8-H11**).



## d) Omówienie osiągnięcia naukowego

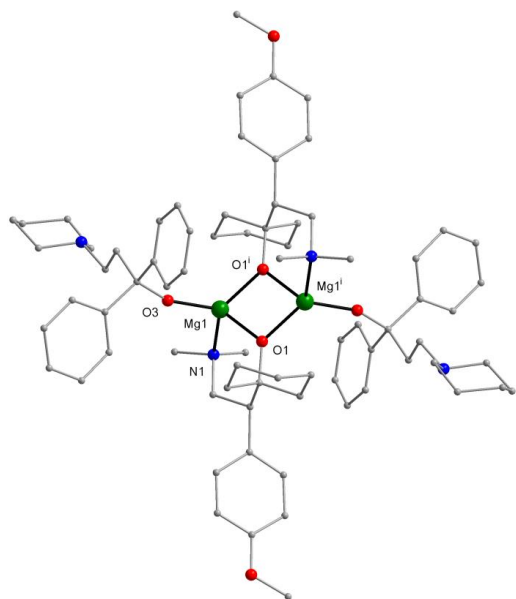
### I. Badania aktywności katalitycznej związków magnezu i cynku w polimeryzacji L-laktydu, otrzymywanie biologicznie aktywnych materiałów polimerowych (**H1-H3**).

Głównym celem prac badawczych zawartych w publikacji **H1** była synteza alkoksylowych związków magnezu z ligandami o znanej aktywności farmakologicznej jak np. pridinol (PriOH) i wenlafaksyna (VenIOH), które wykorzystano do otrzymywania koniugatów typu lek-polimer. W pierwszej kolejności wykazano, że w reakcji PriOH lub VenIOH z  $\text{MgBu}_2$  przy stechiometrii 1:1 powstają alkilo(alkoksyłowe) związki  $[\text{Mg}(\mu, \eta^2\text{-OPri})^n\text{Bu}]_2$  (**1**) i  $[\text{Mg}(\mu, \eta^2\text{-OVenIO})^n\text{Bu}]_2$  (**2**), które w reakcji z nadmiarem liganda prowadzą do otrzymania bis-alkoksyłowych związków  $[\text{Mg}(\mu, \eta^2\text{-OPri})(\eta^1\text{-OPri})_2]$  (**3**) i  $[\text{Mg}(\mu, \eta^2\text{-OVenIO})(\eta^1\text{-OVenIO})_2]$  (**4**) jak przedstawiono na Rysunku 1. Dodatkowo za pomocą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (PXRD) wykazano, że w reakcji związku **1** z VenIOH lub związku **2** z PriOH powstaje heteroleptyczny związek  $[\text{Mg}(\mu, \eta^2\text{-OVenIO})(\eta^1\text{-OPri})_2]$  (**5**), którego strukturę krystaliczną przedstawiono na Rysunku 2.



**Rysunek 1.** Schemat otrzymywania związków **1-4**.

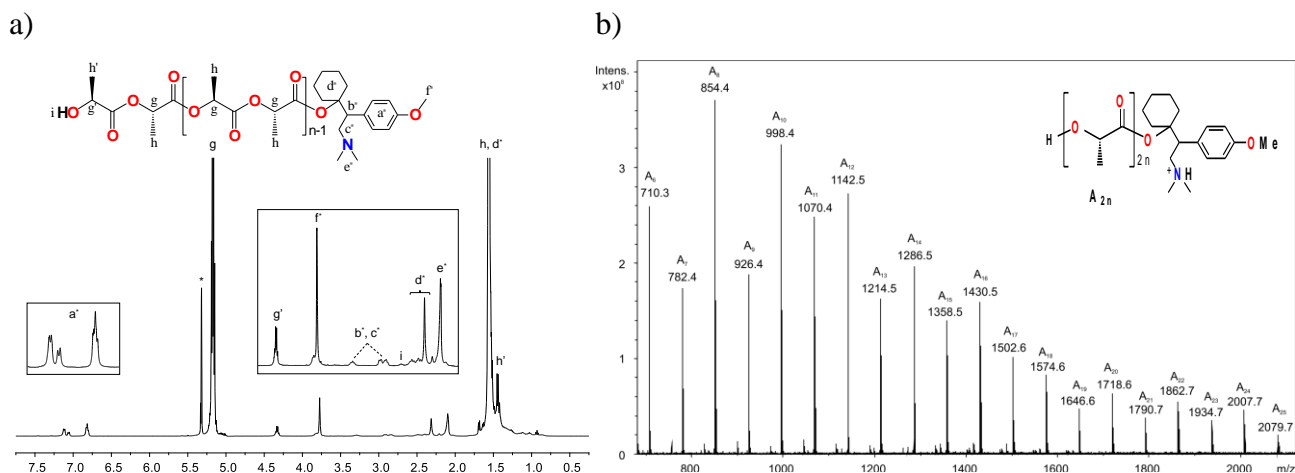
W badaniach polimeryzacji L-LA przeprowadzanych przy stechiometrii reagentów  $[\text{L-LA}]/[\text{Mg}] = 100/1$ , w czasie 1 min, ujawniono, że najwyższą aktywność katalityczną wykazują związki **1-4** syntezowane *in situ* w reakcji  $\text{MgBu}_2$  z od 1 do 5 równoważników PriOH/VenIOH. W reakcjach polimeryzacji L-LA przeprowadzanych przy użyciu PriOH otrzymano PLLA o zdecydowanie większych wartościach masy cząsteczkowej ( $M_n = 47\text{-}60$  kDa i  $\text{PDI} = 1.34\text{-}1.38$ ),



**Rysunek 2.** Struktura molekularna heteroleptycznego związku **5**.

niż w przypadku VenIOH ( $M_n = 31-39$  kDa i  $PDI = 1.31-1.51$ ). Wyniki te wskazują, że znacznie większą koncentrację leku w otrzymanym materiale polimerowym można uzyskać w przypadku syntezy koniugatów PLLA-OVenI. Analiza otrzymanych materiałów polimerowych przy użyciu metod  $^1H$  NMR i spektrometrii mas (ESI-MS) potwierdziła powstawanie poliesterów, które zawierały jako grupy końcowe cząsteczki leków, związane z łańcuchem głównym za pomocą wiązań estrowych jak przedstawiono na Rysunku 3.

Zaobserwowano również, że otrzymane koniugaty lek-polimer są bardzo wrażliwe na wilgoć i ulegają hydrolizie z wydzieleniem wolnego PriOH lub VenIOH. Wspomnianą nietrwałość wiązania nośnik-lek można wykorzystać do tworzenia proleków polimerowych, o przedłużonym czasie uwalniania substancji farmakologicznie czynnej.

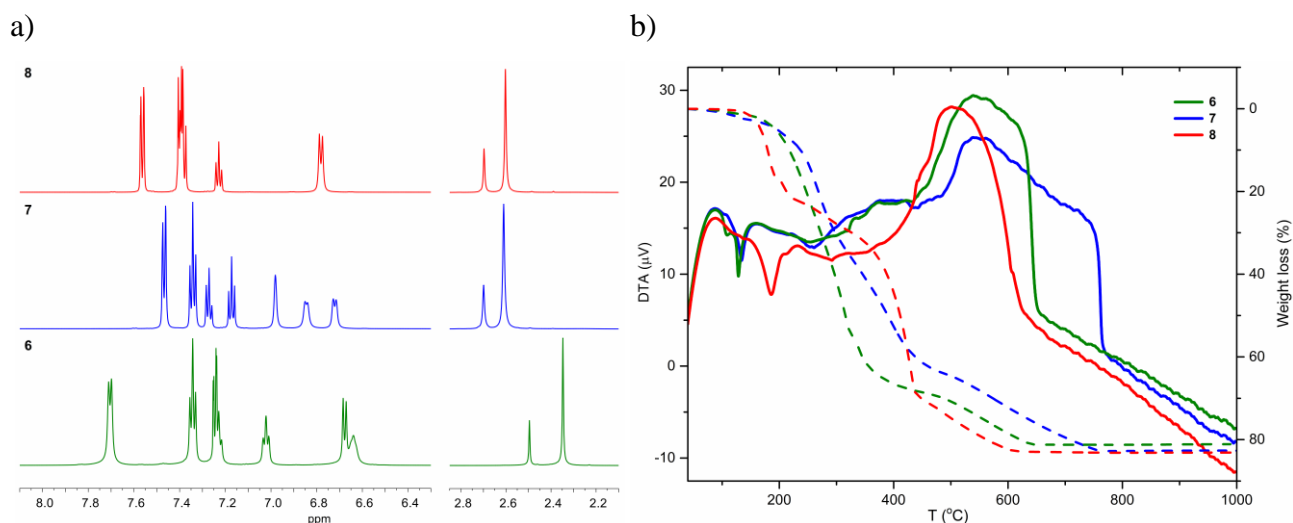


**Rysunek 3.** Widma  $^1H$  NMR (a) i ESI-MS (b) koniugatu PLLA-OVenI.

Z kolei w pracy **H2** opisano serię izostrukuralnych aryloksylanów cynku  $[Zn(o\text{-XenO})_2(\text{TMEDA})]$  (**6**),  $[Zn(m\text{-XenO})_2(\text{TMEDA})]$  (**7**) oraz  $[Zn(p\text{-XenO})_2(\text{TMEDA})]$  (**8**), które otrzymano w reakcji  $ZnEt_2$  z *orto*-fenylofenolem (*o*-XenOH), *meta*-fenylofenolem (*m*-XenOH) lub *para*-fenylofenolem (*p*-XenOH) w obecności *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy (TMEDA). Związki **6-8** poddano wszechstronnym badaniom strukturalnym i spektroskopowym w celu określenia zależności pomiędzy rodzajem użytego liganda, a wykazywanymi

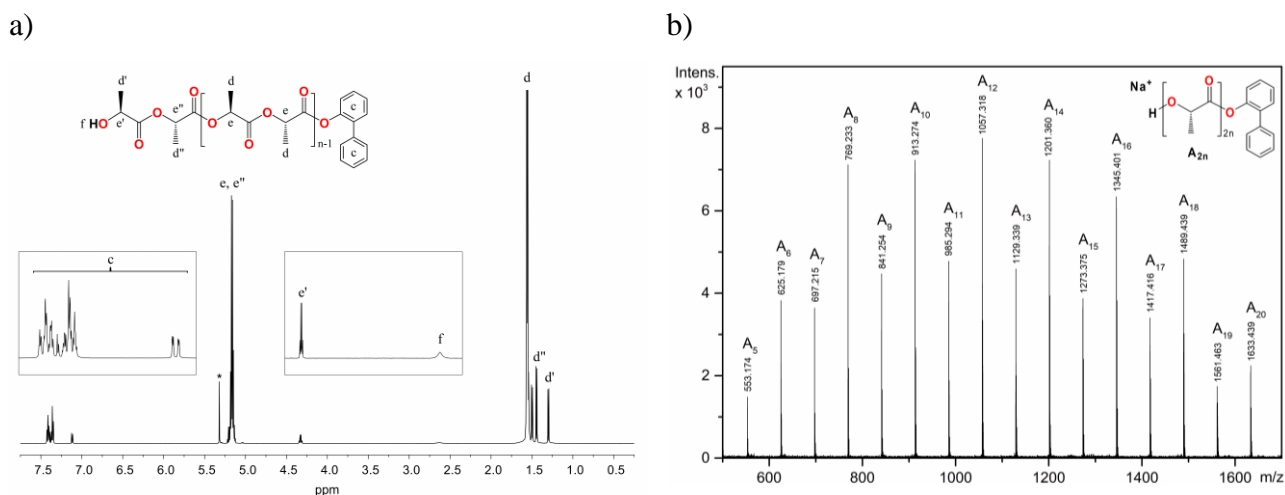


biobójczą przeciwko *Penicillium expansum* i *Botrytis cinerea*, zdecydowanie większą niż związek **8**.



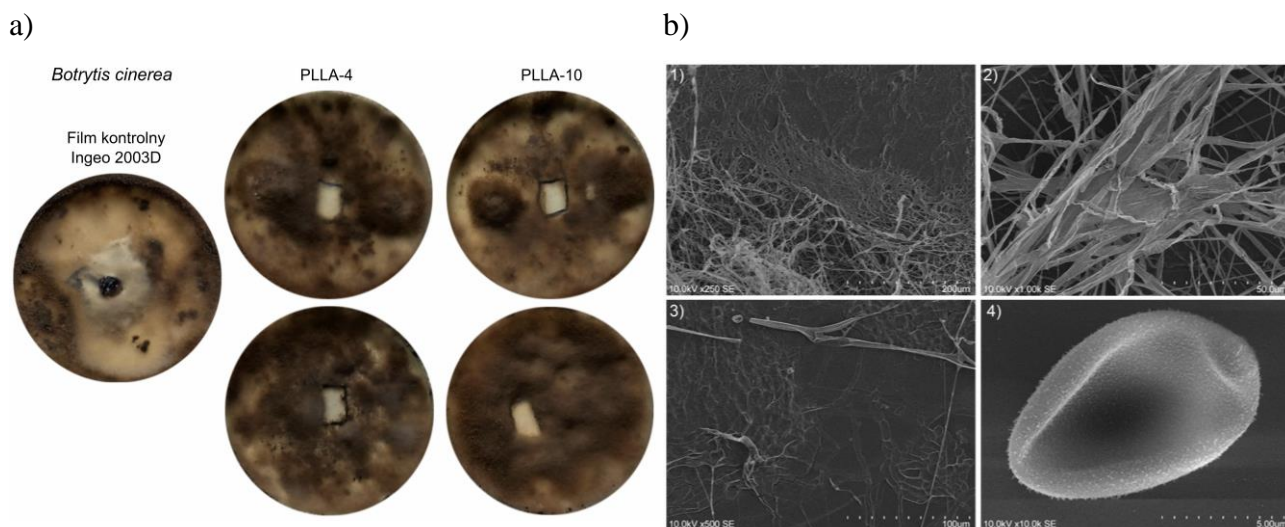
**Rysunek 5.** Porównanie widm <sup>1</sup>H NMR (a) oraz termogramów TGA-DTA (b) uzyskanych dla związków **6-8**.

Związki **6-8** następnie wykorzystano jako inicjatory polimeryzacji L-LA. W reakcjach polimeryzacji przeprowadzanych w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> przy stosunku reagentów [L-LA]/[Zn] = 40/1, związki **6** i **7** umożliwiały otrzymanie polimerów o  $M_n = 24.6-24.9$  kDa i PDI = 1.52–1.55, podczas gdy związek **8** powodował powstawanie PLLA o  $M_n = 35.5$  kDa i PDI = 1.69. Kiedy polimeryzację przeprowadzono przy stosunku [L-LA]/[Zn] = 200/1 otrzymano polimery o  $M_n = 29.7-39.1$  kDa i PDI 1.58-1.65. Analiza <sup>1</sup>H NMR oraz ESI-MS otrzymanych produktów ujawniła występowanie koordynacyjno-insercyjnego mechanizmu polimeryzacji L-LA, w którym aktywacja monomeru zachodziła za pomocą par Lewisa, tj. Zn(OAr)<sub>2</sub> jako kwasu i TMEDA jako zasady. Dla związków cynku taki mechanizm polimeryzacji obserwowano wcześniej dla układów Zn(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>–zasada organiczna (np. pirydyna, piperydyna, guanidyna, itd.).<sup>33-35</sup> Zasadniczo w tego typu reakcjach nie uczestniczy więcej niż 30% par Lewisa, co tłumaczy otrzymanie znacznie wyższych niż zakładano wartości  $M_n$  dla zsyntezowanych polimerów. W kolejnym etapie badań w celu uzyskania poliesterów zakończonych terminalną grupą 2-, 3- lub 4-fenylofenylową (Rysunek 6) przeprowadzono polimeryzację L-LA wykorzystując jako inicjatory aryloksylany cynku [Zn(OAr)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>, syntezowane *in situ* w reakcji ZnEt<sub>2</sub> z ArOH. W reakcjach przeprowadzanych przy stechiometrii [L-LA]/[Zn] = 40/1, w obecności związków cynku z ligandami *o*- i *m*-XenO, otrzymano polimery o  $M_n = 5.2-7.5$  kDa i PDI < 1.4. Związek cynku z ligandem *p*-XenO był nieaktywny w badanej reakcji ze względu na wytrącanie się w roztworze w postaci nierozpuszczalnego osadu. Kiedy aktywność wszystkich trzech inicjatorów porównano przeprowadzając polimeryzację L-LA w masie przy stechiometrii [L-LA]/[Zn] = 200/1 otrzymano polimery o  $M_n = 17.1-19.4$  kDa i PDI < 1.81.



**Rysunek 6.** Widma  $^1\text{H NMR}$  (a) i ESI-MS (b) *o*-XenO-PLLA.

Z PLLA otrzymanego przy użyciu związku **6** lub  $[\text{Zn}(o\text{-XenO})_2]$  wykonano filmy polimerowe, których aktywność biobójczą sprawdzono w kierunku trzech wybranych wcześniej gatunków grzybów. Aktywność grzybobójczą otrzymanych filmów porównano do kontrolnego filmu wykonanego z handlowego granulatu Ingeo 2003D. Po 1 tygodniu inkubacji film kontrolny przerastał grzybnia *Botrytis cinerea* podczas gdy filmy wykonane z zsyntezowanego PLLA nie porastały grzybnia nawet po 4 tygodniach (Rysunek 7).



**Rysunek 7.** Wzrost *Botrytis cinerea* w obecności materiałów polimerowych (oznaczonych czarną ramką): próbka kontrolna Ingeo 2003D, PLLA-4 i PLLA-10 (a) [rzęd górny film położony na płytce z agarem razem z zarodnikami grzyba; rzęd dolny film wyłożony na płytce z rosnącą kolonią]. Zdjęcia SEM powierzchni filmu kontrolnego (b), na których ukazano grzybnia *Botrytis cinerea* (1-2), konidofor i konidia (3), oraz zarodniki (4).





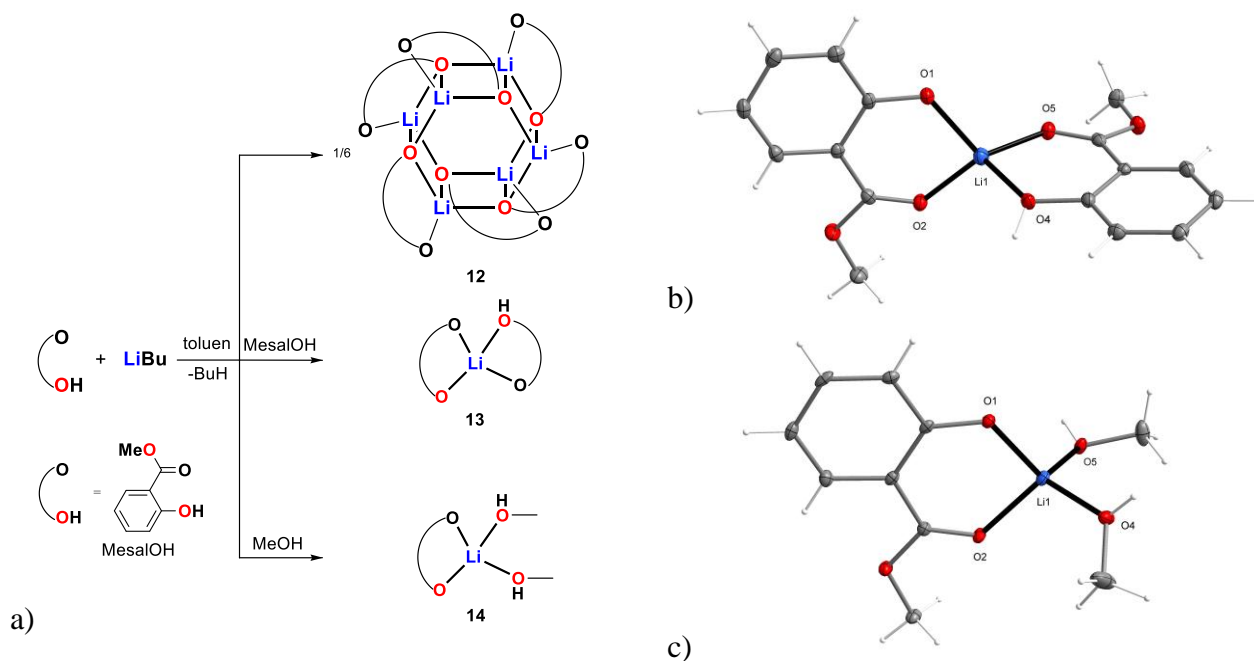
powoduje znaczącą deformację geometrii wokół atomów Zn1 i Zn2 na co wskazują wyznaczone parametry  $S(\text{TBPY-5}) = 1.691$  dla Zn1 i  $S(\text{Td}) = 1.517$  dla Zn2 (Rysunek 8b i 8c). Badania TGA-DTA dowiodły, że zastąpienie jonu  $\text{K}^+$  i grupy  $\text{OH}^-$  występujących w **9** przez jon  $\text{Zn}^{2+}$  i grupę  $\text{O}^{2-}$  występujące w **11**, w znaczący sposób wpływa na stabilność termiczną otrzymanych klastrów. Początkowa temperatura rozkładu **9** była o ok.  $150\text{ }^\circ\text{C}$  niższa niż związku **11**, natomiast końcowa temperatura rozkładu **9** była większa o  $224\text{ }^\circ\text{C}$  niż odpowiadająca jej temperatura związku **11**. Ujawniono również, że omówione powyżej różnice w budowie strukturalnej obu związków determinują ich aktywność katalityczną. Związek **11** był znacznie bardziej efektywnym inicjatorem polimeryzacji L-LA i umożliwił otrzymanie polimeru o  $M_n = 15.5\text{ kDa}$  i  $\text{PDI} = 1.63$  w reakcji przy stechiometrii  $[\text{L-LA}]/[\text{M}] = 100/1$  w czasie 6h, podczas gdy związek **9** w dwukrotnie dłuższym czasie reakcji prowadził do powstania PLLA o  $M_n = 9.5\text{ kDa}$  i  $\text{PDI} = 1.36$ . Analiza produktów otrzymanych w polimeryzacji L-LA za pomocą ESI-MS wykazała powstawanie mieszaniny poliestrów liniowych zakończonych końcową grupą karboksylową i makrocycli.

## II. Otrzymywanie estrów alkilowych $\alpha$ -hydroksykwasów z wykorzystaniem jako katalizatorów związków aryloksyloch litu (**H4**).

W wyniku bezpośredniej reakcji  $^n\text{BuLi}$  z salicylanem metylu (MesalOH) (1:1) w toluenie otrzymano związek litu  $[\text{Li}_6(\text{MesalO})_6]$  (**12**), w którym sześć atomów Li i sześć aryloksylowych atomów tlenu tworzy rdzeń centralny o strukturze pryzmatu heksagonalnego (Rysunek 13a). W kolejnych etapach badań związek **12** wykorzystano do syntezy w reakcji z MesalOH lub MeOH jednordzeniowych związków  $[\text{Li}(\text{MesalO})(\text{MesalOH})]$  (**13**) i  $[\text{Li}(\text{MesalO})(\text{MeOH})_2]$  (**14**). Obecność w strukturach krystalicznych związków **13-14** (Rysunek 9b i 9c) jednego atomu Li, znajdującego się w otoczeniu czterech donorowych atomów tlenu jest nietypowa dla aryloksyloch litu  $[\text{Li}(\text{OAr})(\text{solv})_x]$  i dotychczas podobny motyw strukturalny był obserwowany tylko dla solwatowanych halogenków litu np.  $[\text{Li}(\text{tBuOH})_4]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).<sup>40</sup>

Oprócz badań rentgenostrukturalnych otrzymane związki zostały poddane szczegółowym badaniom spektroskopowym z wykorzystaniem zmiennie-temperaturowych i zmiennie-stężeniowych pomiarów  $^1\text{H}$  oraz  $^7\text{Li}$  NMR oraz techniki dyfuzyjnej  $^1\text{H}$  DOSY NMR. Wyniki badań  $^1\text{H}$  DOSY NMR wykazały, że związek **13** zachowuje swoją strukturę w roztworze THF- $d_8$  podczas gdy **14** traci skoordynowane cząsteczki MeOH i występuje w postaci sześciordzeniowego klastra **12**. Na widmach dyfuzyjnych związku **14** obserwowano występowanie czynników dyfuzji  $D$  charakterystycznych dla wolnego MeOH przy  $27.2 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$  oraz przy  $8.83 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$  dla **12**. W sposób eksperymentalny wykazano również, że cząsteczki MeOH są bardzo słabo związane z atomem Li. Związek **14** podczas suszenia pod zmniejszonym ciśnieniem ulegał transformacji

w cieple stałym do związku **12** zgodnie z równaniem:  $6 [\text{Li}(\text{MesalO})(\text{MeOH})_2] \rightarrow [\text{Li}_6(\text{MesalO})_6] + 12 \text{ MeOH}$ . Zależność tą wykorzystano do otrzymywania związku **12** o wysokiej czystości dla potrzeb reakcji katalitycznych.



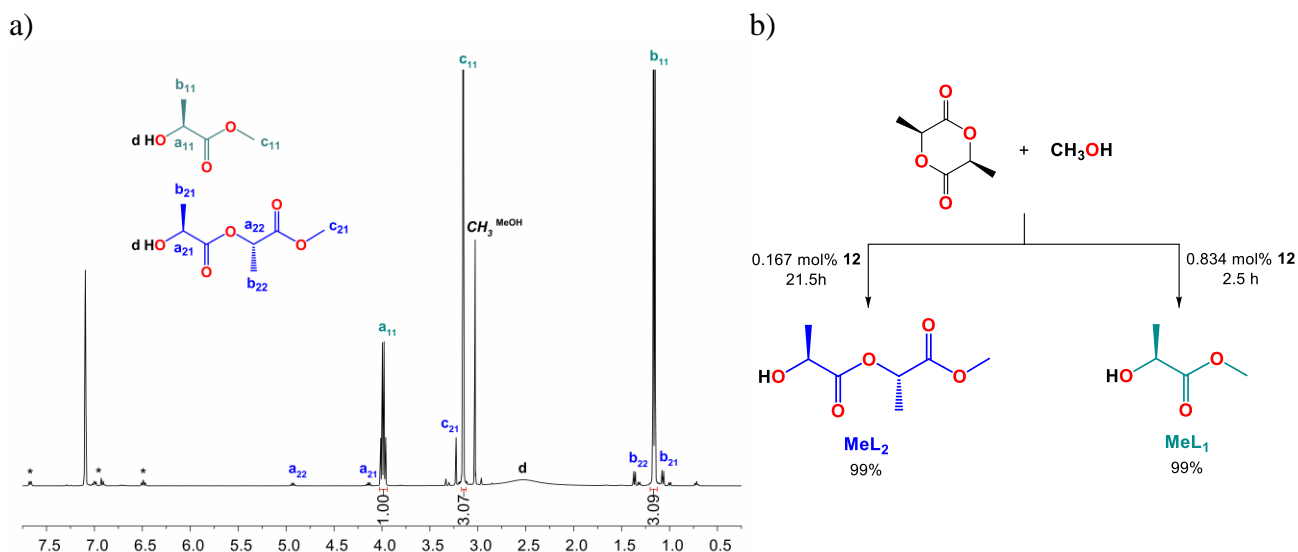
**Rysunek 9.** Synteza związków **12-14** (a) oraz struktury molekularne związków **13** (b) i **14** (c).

Związek **12** zastosowano jako katalizator w reakcji alkoholizy estrów cyklicznych: L-LA oraz glikolidu (GA). W monitorowanej w czasie reakcji alkoholizy L-LA przeprowadzanej przy stechiometrii reagentów L-LA/MeOH/Li = 1/25/0.01 po 21.5h osiągnięto 99% konwersję substratu do (*S,S*)-mleczanomleczanu metylu ( $\text{MeL}_2$ ). Pod nieobecność katalizatora analogiczną konwersję L-LA do  $\text{MeL}_2$  osiągnięto po 241 h. Obserwowany mechanizm reakcji był zgodny z wcześniejszymi danymi literaturowymi opublikowanymi dla alkoholizy estrów cyklicznych w obecności syntezowanych *in situ* alkoksylanów pierwiastków grupy 1.<sup>41</sup> Jednak gdy w badanej reakcji 5-krotnie zwiększono stężenie związku **12**, po 15 min otrzymano mieszaninę (*S*)-mleczanu metylu ( $\text{MeL}_1$ ) (90%) i  $\text{MeL}_2$  (10%) (Rysunek 10a). Po 2.5 h konwersja L-LA do  $\text{MeL}_1$  wynosiła 99%. Po raz pierwszy wykazano, że badaną reakcję można selektywnie przełączać w kierunku syntezy  $\text{MeL}_2$  lub  $\text{MeL}_1$  w zależności od stężenia użytego w reakcji katalizatora jak przedstawiono na Rysunku 10b.

Z kolei w reakcji alkoholizy GA przeprowadzanej bez użycia katalizatora wykazano powstawanie glikolanoglikolanu metylu ( $\text{MeG}_2$ ) i tris(glikolano)glikolanu metylu ( $\text{MeG}_4$ ) jak przedstawiono na Rysunku 11a. Po 80h konwersja GA do  $\text{MeG}_2/\text{MeG}_4$  wynosiła 82%/18% i utrzymywała się na stałym poziomie nawet gdy czas reakcji wydłużono do 556h. W oparciu

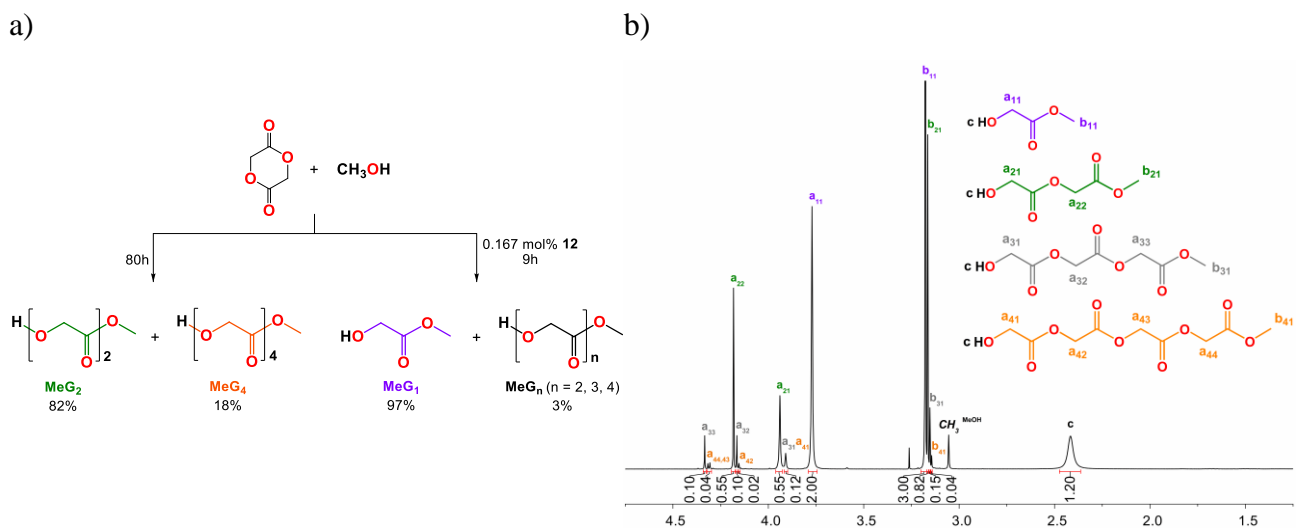


o uzyskane wyniki wyjaśniono, że ester  $\text{MeG}_4$  powstaje w wyniku reakcji GA z  $\text{MeG}_2$ , która przebiega do momentu występowania GA w roztworze.



**Rysunek 10.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR w  $\text{C}_6\text{D}_6$  produktów alkoholizy L-LA w obecności 0.834 mol% **12** (a). Selektywnie przełączana reakcji alkoholizy L-LA w kierunku syntezy  $\text{MeL}_2$  lub  $\text{MeL}_1$ , w zależności od stężenia użytego katalizatora (b).

Podsumowując przeprowadzone bez udziału katalizatora reakcje alkoholizy obu estrów ujawniono, że konwersja GA do  $\text{MeG}_2$  (47%, 9h) jest znacznie szybsza niż L-LA do  $\text{MeL}_2$  (54%, 53h). W reakcjach tych L-LA był selektywnie przekształcany do  $\text{MeL}_2$  podczas gdy alkoholiza GA prowadziła do otrzymania mieszaniny  $\text{MeG}_2/\text{MeG}_4$ .



**Rysunek 11.** Przebieg reakcji alkoholizy GA z wykorzystaniem i bez zastosowania katalizatora (a). Widmo  $^1\text{H}$  NMR w  $\text{C}_6\text{D}_6$  produktów alkoholizy GA w obecności 0.834 mol% **12** (b).

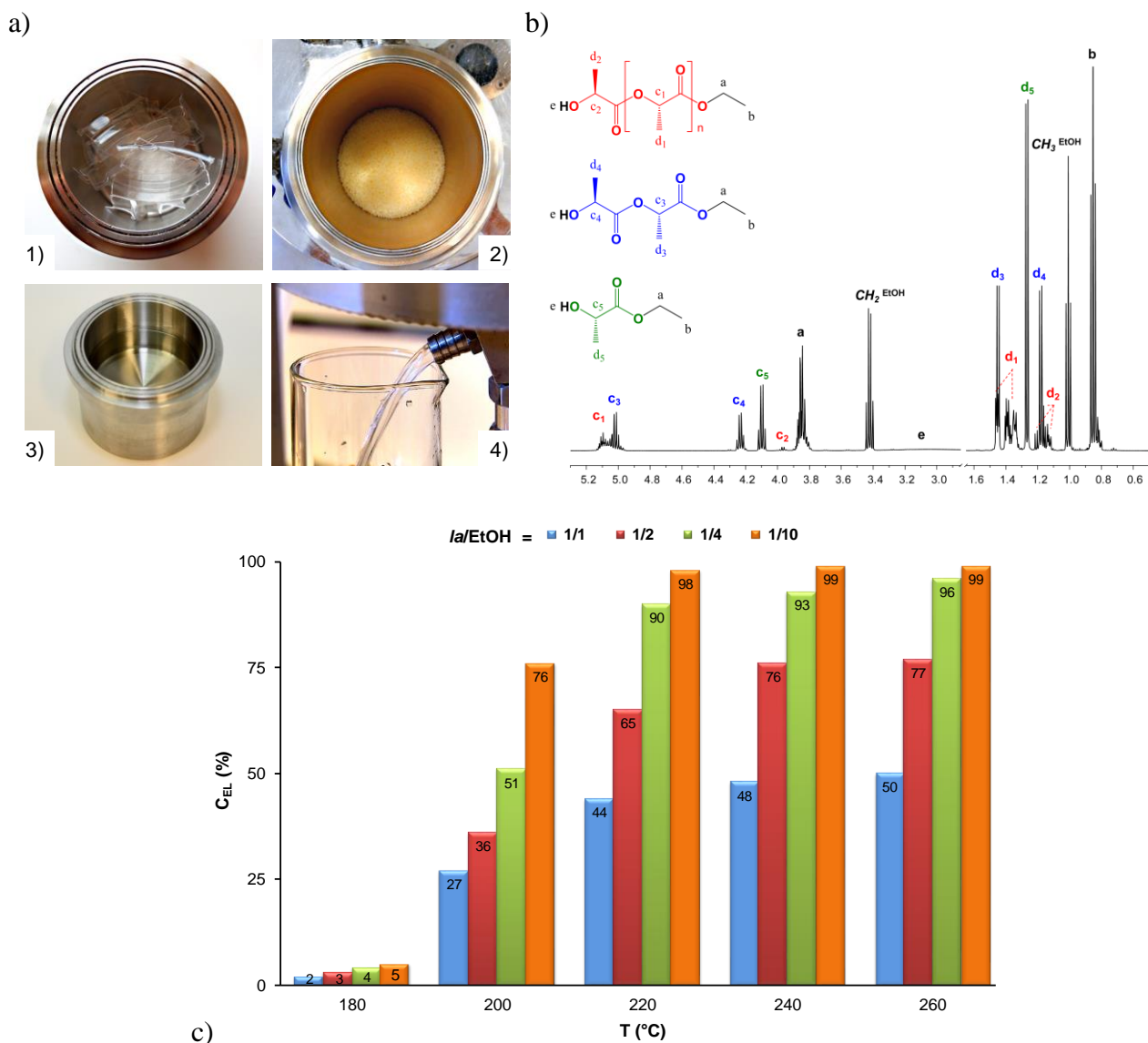
W reakcji alkoholizy GA przeprowadzanej w obecności związku **12** przy stechiometrii reagentów  $\text{GA}/\text{MeOH}/\text{Li} = 1/25/0.01$  obserwowano powstawanie glikolanu metylu ( $\text{MeG}_1$ ) oraz oligoglikolanowych estrów  $\text{MeG}_2$ ,  $\text{MeG}_3$  i  $\text{MeG}_4$ , jak przedstawiono na Rysunku 11b.

Po 10 min prowadzenia reakcji GA ulegał całkowitej konwersji do MeG<sub>1</sub> (48%), MeG<sub>2</sub> (35%), MeG<sub>3</sub> (13%) i MeG<sub>4</sub> (4%). Dodatkowo udowodniono, że najwolniejszym etapem badanej reakcji jest przekształcenie estru MeG<sub>2</sub> do MeG<sub>1</sub> np. po 1 h konwersja GA do MeG<sub>1</sub>/MeG<sub>2</sub> wynosiła 69%/28%, po 4 h 85%/12%, a po 9 h osiągała wartość 97%/2%. Dwukrotne zwiększenie stężenia katalizatora w badanym układzie skutkowało znaczącym wzrostem konwersji GA do MeG<sub>1</sub>, która po 15 min wynosiła 98%.

### III. Chemiczny recykling materiałów polimerowych w reakcjach alkoholizy inicjowanych związkami alkoksyłowymi i aryloksyłowymi metali (H5-H7).

Przeprowadzone badania wchodzące w skład publikacji **H5** w dalszym ciągu skupione są na tematyce kwasu mlekowego i jego pochodnych o znaczeniu przemysłowym jednak w przeciwieństwie do badań omówionych w pracach **H1-H4**, ukierunkowane były na opracowanie skutecznej i uniwersalnej metody chemicznego recyklingu odpadów opakowaniowych z PLLA do estrów alkilowych kwasu mlekowego (AL). Estry te ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne: wysokie temperatury wrzenia (144–246°C), niskie prężności par (0.002-0.34 kPa, 20°C), wysoką mieszalność z innymi rozpuszczalnikami (wodą, alkoholami, estrami i olejami) i niską toksyczność wykorzystywane są w wielu sektorach przemysłu. Należą również do grupy przyjaznych środowisku naturalnemu rozpuszczalników, które wytwarzane są ze źródeł odnawialnych i stanowią alternatywę dla rozpuszczalników pochodzenia petrochemicznego. W opracowanej metodzie w wyniku bezpośredniej reakcji PLLA z EtOH, przeprowadzanej używając od 1 do 10 równoważników molowych alkoholu na jednostkę strukturalną polimeru (*la*), w warunkach solwotermalnych, w czasie 1h, w temperaturze 200 - 260 °C otrzymano mieszaninę ciekłych produktów złożoną z mlecyanu etylu (EtL), mlecyanomlecyanu etylu (EtL<sub>2</sub>) oraz oligoestrów mlecyanowych (EtL<sub>n</sub>) (Rysunek 12a-b). Jako standaryzowany materiał do badań użyto handlową żywicę PLLA Ingeo 2003D, w kolejnych etapach wykorzystywano również kubki z PLLA (Rysunek 12a). Dokonano optymalizacji badanego procesu i wykazano, że w warunkach niekatalitycznych 90% konwersję PLLA do EtL można otrzymać w 220 °C przy stechiometrii reagentów EtOH/*la* = 4-10 (Rysunek 12c).

Udowodniono również, że przeprowadzając reakcję alkoholizy PLLA w temperaturze 200 °C przy stosunku reagentów EtOH/*la* = 1-1.5 można ukierunkować jej przebieg na otrzymywanie EtL<sub>2</sub> z wydajnością dochodzącą do 40%. W pierwszej kolejności jako katalizator badanego procesu wykorzystano syntezowany *in situ* Mg(OEt)<sub>2</sub>, który zastosowano w reakcjach przeprowadzanych przy stechiometrii *la*/EtOH/Mg = 1/1–10/0.01 w temperaturze 80–200 °C w czasie 1h.

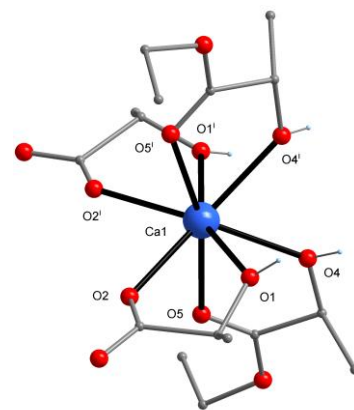


**Rysunek 12.** Chemiczny recykling PLLA w reakcji alkoholizy (a). Widmo  $^1\text{H}$  NMR otrzymanych produktów (b). Wpływ temperatury i ilości alkoholu na przebieg alkoholizy PLLA w warunkach niekatalizacyjnych (c).

Wykazano, że 78-96% konwersję PLLA do EtL można otrzymać w 140 °C, używając od 2 do 10 ekwiwalentów EtOH na jednostkę konstytucyjną polimeru. Zastosowanie  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  pozwoliło na uzyskanie 90% konwersji PLLA w temperaturze o 80–100 °C niższej i przy kilkukrotnie mniejszych wartościach ciśnienia w porównaniu do reakcji niekatalizowanych. Następnie dokonano 150-krotnego zwiększenia skali badanej reakcji, wykorzystując reaktor o pojemności 5 dm<sup>3</sup> oraz wiórki metalicznego magnezu jako prekursor katalizatora. Wychodząc z 1.5 kg PLLA otrzymano 2.05 dm<sup>3</sup> EtL z wydajnością 86%. Niezmiernie ważnym osiągnięciem było również określenie wpływu rzędowości alkoholu, długości jego łańcucha oraz obecności podstawników elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych na szybkość procesu alkoholizy PLLA. Wykazano, że reaktywność izomerów butanolu w badanej reakcji zmienia się w szeregu

izobutanol > *n*-butanol > *sec*-butanol > *tert*-butanol, a dla podstawionych alkoholi maleje w szeregu  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} > \text{PhCH}_2\text{OH} > \text{Cl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Zaobserwowano również, że pierwszorzędowe alkohole o krótszym łańcuchu alkilowym lepiej penetrują powierzchnię polimeru, posiadają one niższe temperatury wrzenia przez co wywierają większe ciśnienie autogeniczne w trakcie reakcji, co sprzyja osiągnięciu wyższej konwersji PLLA do AL. W reakcji alkoholizy PLLA zbadano aktywność katalityczną szerokiej grupy związków metali takich jak chlorki, karboksylany, wodorotlenki oraz alkoksylany. Pośród nich największą aktywność wykazywały związki alkoksylowe wapnia i magnezu, syntezowane *in situ* z prekursorów metaloorganicznych lub wiórów metalicznych.

W reakcji alkoholizy PLLA przeprowadzanej z wykorzystaniem metalicznego Ca udało się wydzielić w postaci krystalicznej związek  $[\text{Ca}(\text{LAc})_2(\text{EtL})_2]$  (**15**, Rysunek 13). Strukturę związku **15**, w której jon  $\text{Ca}(\text{II})$  znajduje się w otoczeniu 8 donorowych atomów tlenu pochodzących od dwóch anionów kwasu mlekowego (LAc) i dwóch cząsteczek EtL wykorzystano jako molekularny model do opisu oddziaływania atomu metalu z PLLA. Na podstawie danych krystalograficznych udowodniono również, że otrzymany w reakcji metalicznego wapnia z EtOH,  $\text{Ca}(\text{OEt})_2$  reaguje z grupą końcową PLLA tworząc karboksylany wapnia, które w dalszych etapach reakcji uczestniczą w transestryfikacji poliestru.

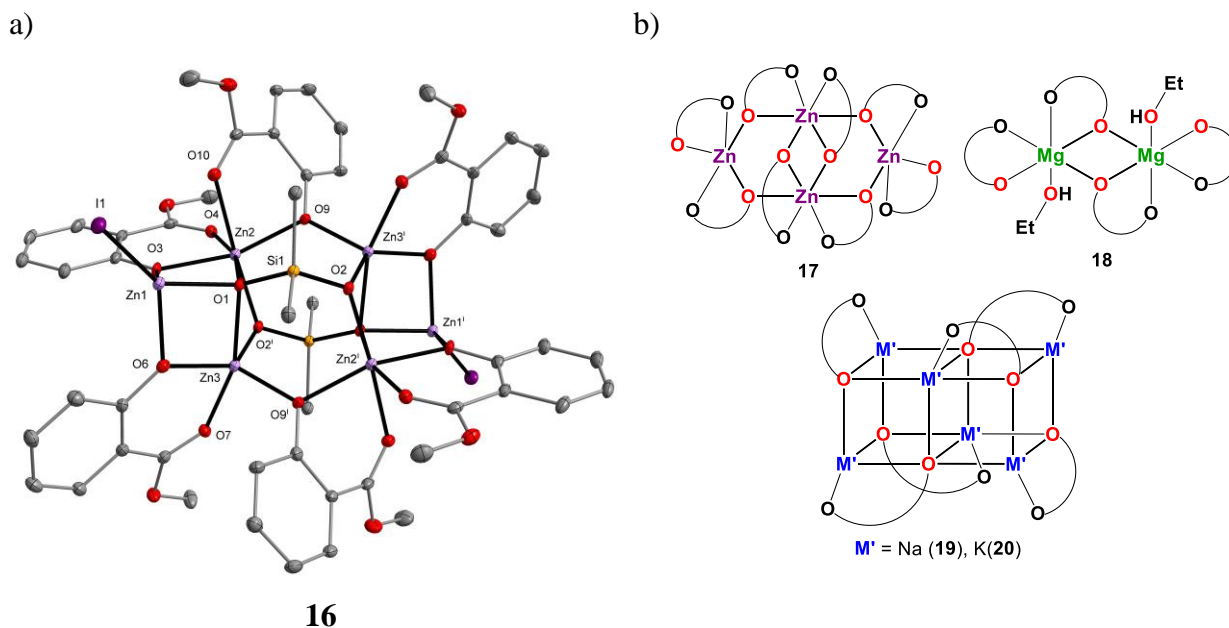


**Rysunek 13.** Struktura **15**.

Badania opisane w publikacji **H6** zostały zainicjowane przez otrzymanie w reakcji  $\text{ZnEt}_2$  z MesalOH i LiI (1:2:1) sześciordzeniowego związku  $[\text{Zn}_6(\text{Me}_2\text{SiO}_2)_2(\text{MesalO})_6\text{I}_2]$  (**16**) (Rysunek 14a), w którym atomy cynku połączone są przez dwa mostkowe ligandy  $\text{Me}_2\text{SiO}_2^{2-}$ . Ligand  $\text{Me}_2\text{SiO}_2^{2-}$  otrzymany został w wyniku degradacji wykorzystywanego do zabezpieczania szlifów laboratoryjnych smaru silikonowego (polidimetylosiloksanu - PDMS).

Zaobserwowaną aktywność aryloksylanu cynku w reakcji chemicznej degradacji PDMS postanowiono wykorzystać do opracowania metody chemicznego recyklingu gumy silikonowej (SR) w reakcji alkoholizy. Reakcje te przeprowadzano z wykorzystaniem wysokociśnieniowych reaktorów z teflonowym naczyniem reakcyjnym o pojemności 20 ml, używając od 2 do 8 równoważników molowych *n*-oktanolu na jednostkę polimeru  $-(\text{OSiMe}_2)_n-$ .

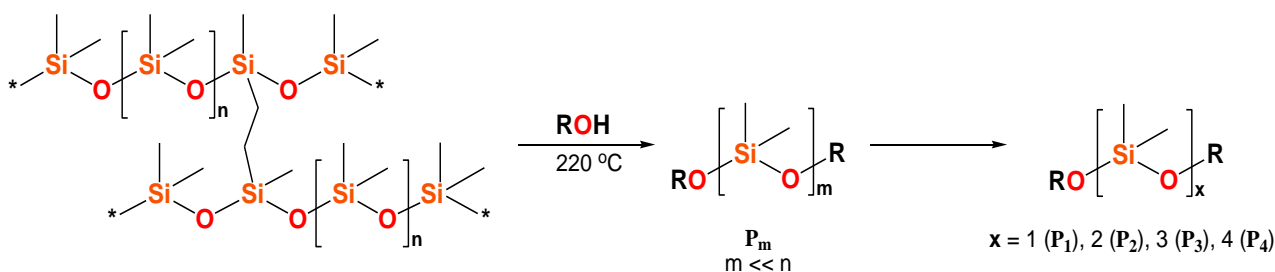
W reakcjach przeprowadzonych bez użycia katalizatora w temperaturze 180 - 200 °C w czasie 16 - 18h obserwowano degradację od 22 do 80% gumy silikonowej do mieszaniny ciekłych oligosiloksanów  $\text{R}(\text{H})(\text{OSiMe}_2)_m\text{OR}$  (**P<sub>m</sub>**,  $m \ll n$ ).



**Rysunek 14.** Struktura związku **16** (a). Struktury homometalicznych aryloksyanów **17-20** wykorzystywanych w alkoholu gumi silikonowej (b).

Z kolei w reakcjach przeprowadzanych w temperaturze 220 – 240 °C oprócz oligomerów  $P_m$  o masie cząsteczkowej 3.1 – 4.6 kDa i PDI 1.37 - 1.48 zaobserwowano powstawanie alkosyloowych pochodnych dimetylosilanu  $R(\text{OSiMe}_2)_x\text{OR}$  dla  $x = 1, 2, 3, 4$ , które oznaczono odpowiednio jako  $P_1, P_2, P_3$  i  $P_4$ . Wyznaczona za pomocą GC-MS konwersja SR do mieszaniny produktów  $P_1-P_m$  wynosiła odpowiednio 18-24% dla  $P_1$ , 5-11% dla  $P_2$ , 4-10% dla  $P_3/P_4$  i 47-68% dla  $P_m$ .

Proponowany przebieg reakcji alkoholizy SR przedstawiono na Rysunku 15. Wykorzystywany w reakcji alkoholizy materiał i otrzymane produkty przedstawiono na Rysunku 16a.

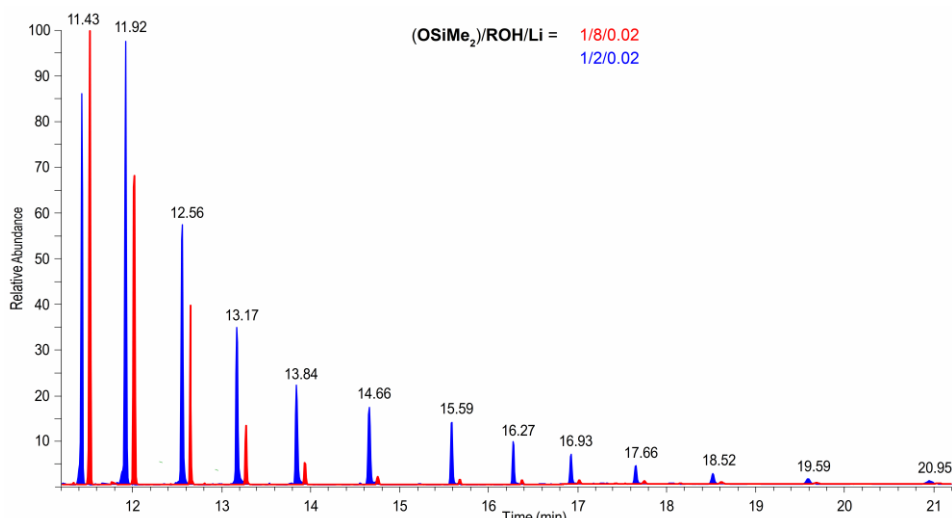


**Rysunek 15.** Proponowany przebieg reakcji alkoholizy gumi silikonowej.

a)



b)



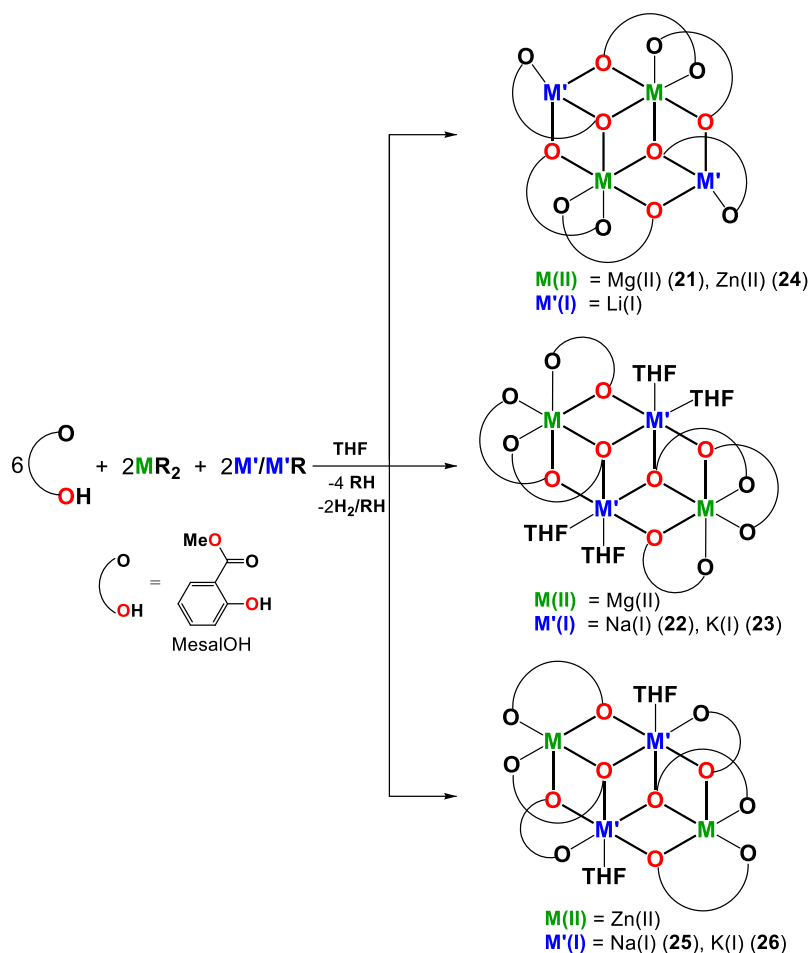
**Rysunek 16.** Guma silikonowa (SR) wykorzystana w reakcjach alkoholizy (a1); mieszanina ciekłych oligosiloksanów otrzymana w reakcjach alkoholizy w temperaturze 220-240°C (a2); stała pozostałość otrzymana w reakcjach alkoholizy przeprowadzanych w temperaturze 200 °C (a3). Chromatogramy GC-MS ilustrujące skład mieszaniny otrzymywanych produktów w obecności związku **12** w zależności od ilości użytego w reakcji alkoholu (b).

Następnie jako katalizatory badanego procesu wykorzystano związki aryloksylove  $[\text{Zn}_4(\text{MesalO})_8]$  (**17**),  $[\text{Mg}_2(\text{EtsalO})_4(\text{EtOH})_2]$  (**18**),  $[\text{Li}_6(\text{MesalO})_6]$  (**12**),  $[\text{Na}_6(\text{MesalO})_6]$  (**19**) i  $[\text{K}_6(\text{MesalO})_6]$  (**20**) (Rysunek 14b). W reakcjach przeprowadzanych przy stechiometrii  $(\text{OSiMe}_2)/\text{ROH}/\text{M} = 1/(2-8)/0.02$  w 220 °C, w czasie 2h ujawniono, że aryloksylany metali alkalicznych (**12**, **19** i **20**) umożliwiają osiągnięcie 83-95% konwersji SR do mieszaniny związków **P1-P4**. Wyznaczone wartości konwersji wynosiły 38-66% dla **P1**, 19-25% dla **P2**, 8-13% dla **P3** i 3-8% dla **P4**. Największą aktywność katalityczną wykazywał związek **20**, który umożliwił uzyskanie od 2 do 3-krotnie wyższej konwersji SR do związków **P1-P4** przy 9-krotnie krótszym czasie reakcji w odniesieniu do reakcji przebiegających bez udziału katalizatora. W reakcjach przebiegających w obecności związków **17-18** wykazano powstawanie głównie produktu **P1**. Zastosowanie związku **17** umożliwiło uzyskanie 20-38% konwersji SR do **P1**, z kolei dla związku



**18** konwersja wynosiła 46-50%. Przykładowe chromatogramy GC-MS ilustrujące skład mieszaniny otrzymywanych produktów w obecności związku **12** w zależności od ilości użytego w reakcji alkoholu przedstawiono na Rysunku 16b.

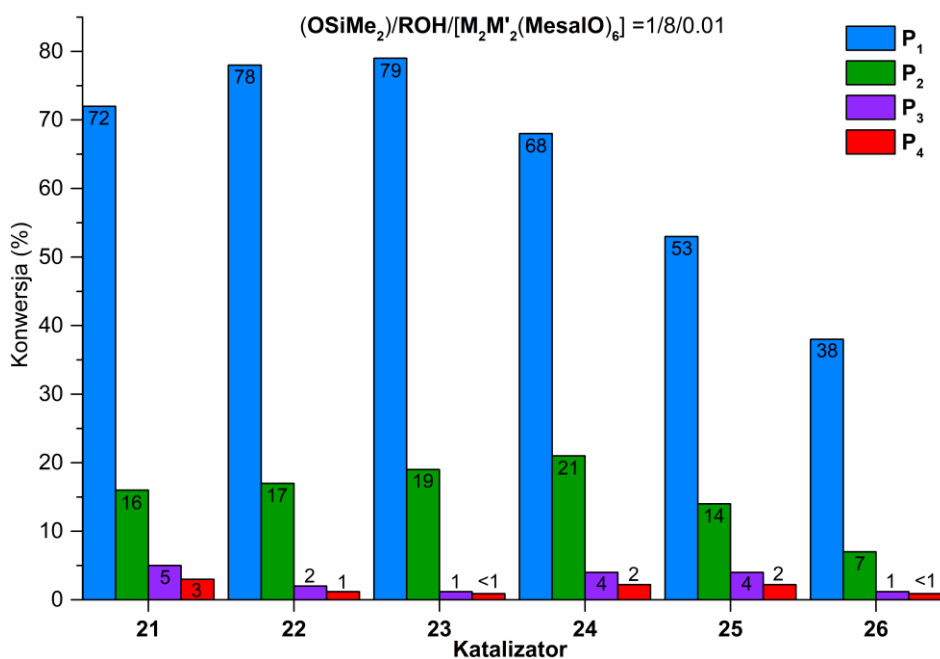
Porównanie aktywności katalitycznej wykazywanej przez aryloksylany metali alkalicznych oraz magnezu i cynku spowodowało, że w kolejnych etapach badań podjąłem się otrzymania heterometalicznych klastrów, które łączyły by w sobie aktywność katalityczną obu grup związków. Heterometaliczne aryloksylany o strukturze otwartego dikubanu  $[M_2M'_2(\text{MesalO})_6]$  dla  $M(\text{II}) = \text{Mg}(\text{II})$  lub  $\text{Zn}(\text{II})$  i  $M'(\text{I}) = \text{Li}(\text{I}), \text{Na}(\text{I}), \text{K}(\text{I})$  zsyntezowano w reakcji  $\text{MesalOH}$  z  $\text{MgBu}_2$  lub  $\text{ZnEt}_2$  i  $\text{BuLi}$  lub metalicznym  $\text{Na/K}$  w THF przy stechiometrii reagentów  $M/M'/\text{MesalOH} = 1/1/3$ . Otrzymano w ten sposób poniższą serię związków  $[\text{Mg}_2\text{Li}_2(\text{MesalO})_6]$  (**21**),  $[\text{Mg}_2\text{Na}_2(\text{MesalO})_6(\text{THF})_y]$  (**22**) dla  $y = 2$  lub  $4$ ,  $[\text{Mg}_2\text{K}_2(\text{MesalO})_6(\text{THF})_4]$  (**23**),  $[\text{Zn}_2\text{Li}_2(\text{MesalO})_6]$  (**24**),  $[\text{Zn}_2\text{Na}_2(\text{MesalO})_6(\text{THF})_2]$  (**25**) i  $[\text{Zn}_2\text{K}_2(\text{MesalO})_6(\text{THF})_2]$  (**26**), których syntezę przedstawiono na Rysunku 17.



**Rysunek 17.** Struktury heterometalicznych aryloksylanów **21-26**.

W grupie heterometalicznych aryloksylanów  $[M_2M'_2(\text{MesalO})_6]$  związki magnezu **21-23** wykazywały znacznie wyższą aktywność katalityczną niż odpowiadające im związki cynku **24-26**.

Zarówno związki magnezowe jak i cynkowe prowadziły do otrzymania w zasadzie tylko dwóch produktów **P**<sub>1</sub> i **P**<sub>2</sub>. W badanej grupie największą reaktywność wykazywały związki **22-23**, które w reakcjach przeprowadzanych przy stechiometrii (OSiMe<sub>2</sub>)/OctOH/[M<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] = 1/8/0.01 w 220 °C po 2h umożliwiały osiągnięcie konwersji SR do mieszaniny **P**<sub>1</sub>/**P**<sub>2</sub> na poziomie 78/17 % (Rysunek 18). Zbliżoną do siebie aktywność katalityczną posiadały również heterometaliczne związki litu **21** i **24** (72/16% dla **21** i 68/21 dla **24**).



**Rysunek 18.** Aktywność katalityczna heterometalicznych aryloksylianów [M<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] w reakcji alkoholizy SR przy stechiometrii (OSiMe<sub>2</sub>)/OctOH/[M<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] = 1/8/0.01 w 220 °C w czasie 2h.

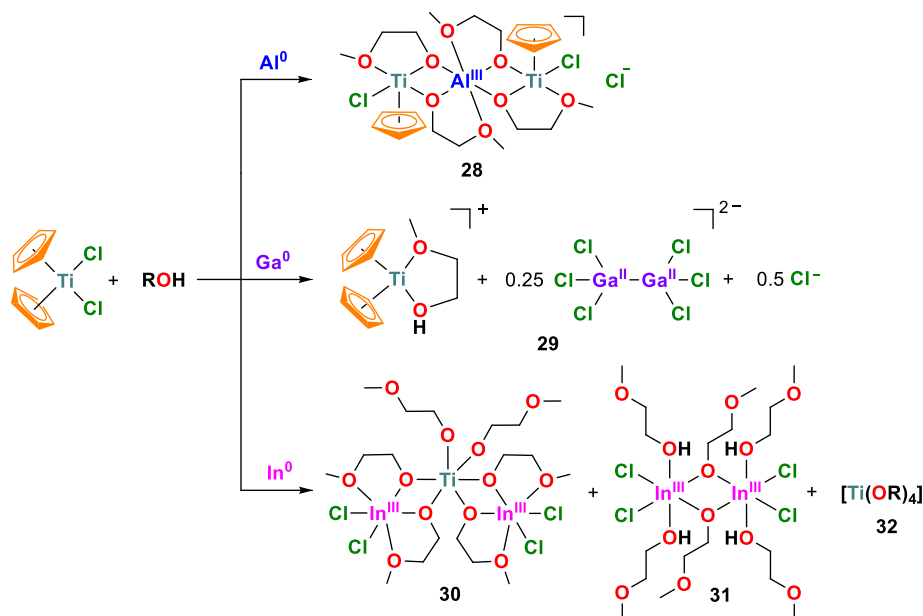
Warto również podkreślić, że wysoka aktywność katalityczna obserwowana wcześniej dla aryloksylianu potasu została całkowicie zahamowana poprzez jego związanie z aryloksylianem cynku. Założenia teoretyczne związane z otrzymywaniem heterometalicznych klastrów, które wykazywałyby synergizm połączeń zostały w pełni spełnione tylko dla heterometalicznych związków magnezu **22-23**.

Materiał zawarty w artykułach **H1**, **H2** i **H5** stał się również przedmiotem opracowania literaturowego **H7** sporządzonego na podstawie wyników badań własnych. W opracowaniu tym opisano alkoksyłowe i aryloksyłowe związki magnezu i cynku, które wykorzystano do otrzymywania pochodnych kwasu mlekowego o znaczeniu przemysłowym. Główny nacisk w pracy **H7** położono na skorelowanie struktur opisywanych związków z wykazywaną aktywnością katalityczną i właściwościami fizykochemicznymi otrzymywanych produktów. Wykazano również jak zmiana otoczenia koordynacyjnego wokół jonu centralnego wpływa na przebieg reakcji katalitycznych i strukturę otrzymywanych związków makromolekularnych.



#### IV. Synteza heterometalicznych alkoksylanów grupy 4. Otrzymywanie funkcjonalnych materiałów tlenkowych w wyniku termicznego rozkładu prekursorów molekularnych (**H8-H11**).

Badania zawarte w publikacji **H8** ukierunkowane były na opracowanie skutecznej metody otrzymywania alkoksylowych pochodnych odczynnika Nugent'a, w reakcji redukcji dichlorku tytanocenu  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  przez metale grupy 13 (Al, Ga, In) w obecności 2-metoksyetanolu (ROH). Cyklopentadienylowe związki Ti(III) znajdują szerokie zastosowanie w syntezie organicznej m.in. w reakcjach rodnikowego otwarcia pierścienia, reakcjach sprzęgania, reakcjach przebiegających z przeniesieniem atomu wodoru lub polimeryzacji olefin. W wyniku bezpośredniej reakcji  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  z metalicznym Al otrzymano mieszaninę jonowych związków  $[\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Al}(\mu, \eta^2\text{-OR})_4\text{Cl}_2][\text{Ti}_2(\mu, \eta^2\text{-OR})_3(\eta^2\text{-OR})_2\text{Cl}_4]$  (**27**) i  $[\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Al}(\mu, \eta^2\text{-OR})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (**28**) (Rysunek 19). Związki te zawierały ten sam heterometaliczny kation  $[\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Al}(\text{OR})_4\text{Cl}_2]^+$ , w którym ugrupowania  $\text{CpTi(III)Cl(OR)}$  umieszczone były na zewnątrz rdzenia centralnego. W analogicznej reakcji przebiegającej w obecności metalicznego Ga otrzymano związek  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-HOR})][\text{Ga}_2\text{Cl}_6]_{0.25}[\text{Cl}]_{0.5}$  (**29**), w którym kation  $\text{CpTi(III)}^+$  solwatowany przez cząsteczkę ROH znajdował się w otoczeniu  $\frac{1}{4}$  anionu  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6^{2-}$  oraz  $\frac{1}{2}$   $\text{Cl}^-$  (Rysunek 19). Natomiast głównym produktem reakcji  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  z metalicznym In prowadzonej przez 48h był trójrdzeniowy związek  $[\text{TiIn}_2(\mu, \eta^2\text{-OR})_4(\text{OR})_2\text{Cl}_4]$  (**30**), który w roztworze ROH ulegał powolnemu dysproporcjonowaniu do  $[\text{In}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{HOR})_4\text{Cl}_4]_2$  (**31**) i  $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$  (**32**).

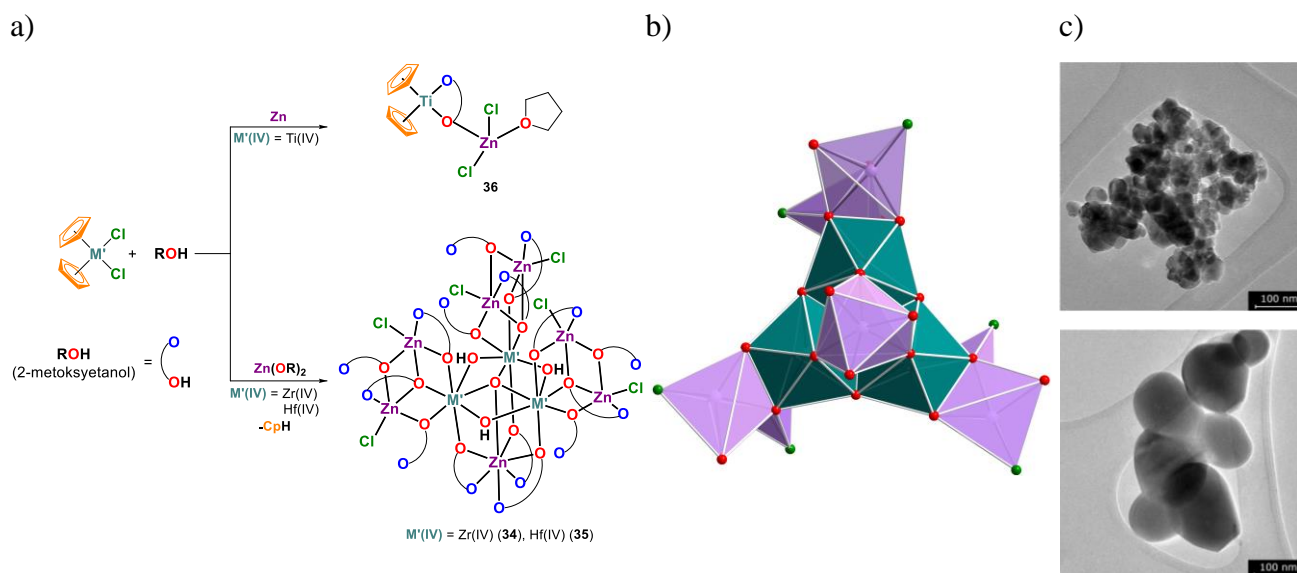


**Rysunek 19.** Synteza związków **28-32** w reakcji  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  i metali grupy 13 (Al, Ga, In) w obecności 2-metoksyetanolu.

W tej samej reakcji prowadzonej przez 3h wyizolowano związek  $[\text{CpTi}(\mu, \eta^2\text{-OR})\text{Cl}]_2$  (**33**). Związek **33** wydzielono w postaci dwóch form krystalicznych, w których grupa Cp znajdowała

się w pozycji *syn* lub *anti* względem rdzenia  $Ti_2(\mu-O)_2$ . Podsumowując opisane w artykule **H8** badania należy podkreślić, że opracowano efektywną metodę otrzymywania heterometalicznych alkoksylanów zawierających niezwykle rzadko obserwowaną w chemii koordynacyjnej kombinację jonów metali takich jak Ti(IV)/In(III), Ti(III)/Ga(II), Ti(III)/Al(III). Ponadto związek **30** jest pierwszym związkiem koordynacyjnym In(III) z jonami metali grupy 4.

Publikacje **H9-H11**, stanowią kontynuację badań z zakresu syntezy heterometalicznych alkoksylanów z wykorzystaniem związków metalocenowych grupy 4. Opisane w publikacji **H9**, heterometaliczne alkoksylany  $[M'_3Zn_7(\mu_3-O)(\mu_3,\eta^2-OR)_3(\mu-OH)_3(\mu,\eta^2-OR)_6(\mu,\eta-OR)_6Cl_6]$  (dla  $M'(IV) = Zr(IV)$  (**34**),  $Hf(IV)$  (**35**); ROH = 2-metoksyetanol), stanowią bardzo istotne odkrycie z punktu widzenia chemii koordynacyjnej i strukturalnej (Rysunek 20a). Związek **34** jest drugim otrzymanym w literaturze klastrem cynkowo-cyrkonowym podczas gdy związek **35** jest pierwszym związkiem cynkowo-hafnowym. Oba związki otrzymano w wyniku reakcji dichlorków metalocenów  $Cp_2M'Cl_2$  (dla  $M'(IV) = Zr(IV)$ ,  $Hf(IV)$ ) z  $Zn(OR)_2$ . W analogicznej reakcji przeprowadzanej z użyciem  $Cp_2TiCl_2$  wykazano powstawanie mieszaniny  $[Zn_2(\mu-Cl)_2(\eta^2-HOR)_2Cl_2]$  z  $[Ti(OR)_4]$ . Heterometaliczny związek cynkowo-tytanowy  $[Cp_2TiZn(\mu,\eta-OR)(THF)Cl_2]$  (**36**) otrzymano w wyniku redukcji  $Cp_2TiCl_2$  za pomocą metalicznego cynku w THF. Formalnie struktura związku **36** złożona jest z ugrupowania  $Cp_2Ti(OR)$ , które poprzez alkoksylowy atom tlenu jest mostkowo połączone z cząsteczką  $ZnCl_2$  jak przedstawiono na Rysunku 20a.



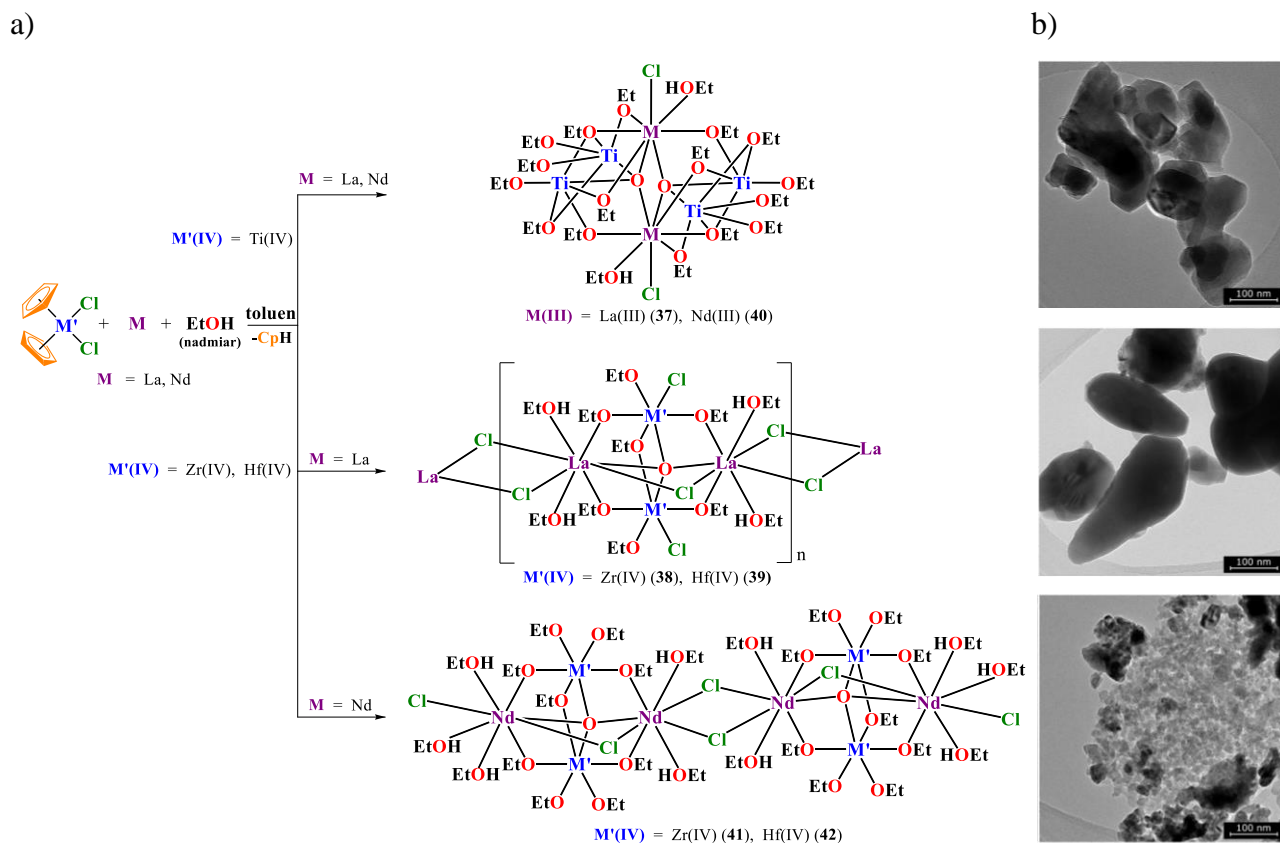
**Rysunek 20.** Synteza związków **34-36** (a). Rdzeń centralny  $M'_3Zn_7O_{28}Cl_6$  występujący w klastrach **34-35** (b). Zdjęcia TEM materiałów tlenkowych otrzymanych w wyniku termolizy związków **35-36** (c).

Badania termicznego rozkładu klastrow **34-35** w temperaturze 800–1000 °C i analiza otrzymanych produktów za pomocą PXRD wykazały powstawanie wyłącznie homometalicznych faz takich jak tetragonalny i jednoskośny ZrO<sub>2</sub>, jednoskośny HfO<sub>2</sub> i heksagonalny ZnO. Rozkład związku **35** w całym zakresie temperatur przebiegał z wytworzeniem tylko jednoskośnej odmiany polimorficznej HfO<sub>2</sub>. Podczas gdy związek **34** w 800 °C rozkładał się głównie do tetragonalnej odmiany ZrO<sub>2</sub>, która przechodziła do postaci jednoskośnej w temperaturze 900 - 1000 °C.

Z kolei rozkład termiczny związku **36** był bardziej złożony i prowadził do otrzymania mieszaniny homo i heterometalicznych tlenków o składzie ściśle zależnym od temperatury wygrzewania. Spiekanie związku **36** w temperaturze 800 °C prowadziło do powstania ZnTiO<sub>3</sub>, odmian polimorficznych TiO<sub>2</sub> (rutylu i anatazu), Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, oraz regularnej odmiany ZnO. W 900 °C w wyniku rozkładu Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> obserwowano powstawanie spinelu Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. Kiedy wygrzewanie molekularnego prekursora **36** przeprowadzano w 1000 °C, ZnTiO<sub>3</sub> ulegał całkowitemu rozkładowi do Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> i TiO<sub>2</sub>. Za pomocą obrazowania TEM określono morfologię otrzymanych materiałów ceramicznych (Rysunek 20c). Materiały tlenkowe uzyskane w wyniku termolizy związków **34-35** w temperaturze 1000 °C wykorzystano następnie jako matryce dla jonów Eu(III). W badaniach tych wykazano wbudowywanie się jonów Eu(III) zarówno w sieć ZnO jak i ZrO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>.

Badania zamieszczone w publikacji **H10** poświęcone są syntezie bimetalicznych oxo-alkoksylianów grupy 4 i ziem rzadkich. Związki te stanowią jedną z najslabiej przebadanych grup heterometalicznych kompleksów, o czym świadczy fakt, że do chwili obecnej w Bazie Danych Strukturalnych Cambridge zdeponowano zaledwie 31 struktur. Blisko połowę z nich stanowią alkoksylany cyrkonu, które otrzymano w reakcji substytucji grupy halogenowej w chlorkach metali ziem rzadkich przez Na[Zr<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>9</sub>]. W pracy **H10** opracowano efektywną metodę syntezy heterometalicznych alkoksylanów grupy 4 i ziem rzadkich w reakcji dichlorków metalocenów Cp<sub>2</sub>M'Cl<sub>2</sub> (dla M'(IV) = Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)) z metalicznym lantanem lub neodymem w obecności EtOH i katalitycznych ilości HgCl<sub>2</sub>. Według opracowanej procedury otrzymano serię heterometalicznych związków [La<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OEt)<sub>2</sub>(μ-OEt)<sub>8</sub>(OEt)<sub>6</sub>(Cl)<sub>2</sub>(HOEt)<sub>2</sub>] (**37**), [La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ-OEt)<sub>5</sub>(μ-Cl)(OEt)<sub>2</sub>(HOEt)<sub>4</sub>(Cl)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (M'(IV) = Zr(IV) (**38**); Hf(IV) (**39**)), [Nd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OEt)<sub>2</sub>(μ-OEt)<sub>8</sub>(OEt)<sub>6</sub>(HOEt)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] (**40**), [Nd<sub>4</sub>M'<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ-OEt)<sub>10</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>(OEt)<sub>8</sub>(HOEt)<sub>10</sub>(Cl)<sub>2</sub>] (M'(IV) = Zr(IV) (**41**); Hf(IV) (**42**)) jak przedstawiono na Rysunku 21a. Warto tutaj podkreślić, że związki **39** i **42** są pierwszymi związkami kompleksowymi hafnu z jonami ziem rzadkich. Badania właściwości magnetycznych związków **41** i **42** w stałym i zmiennym polu magnetycznym ujawniły występowanie słabych antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy jonami Nd(III). Otrzymane klastry wykorzystano następnie jako prekursory molekularne do otrzymywania heterometalicznych materiałów

tlenkowych. Związek **37** w 950 °C uległ rozkładowi do  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . W tych samych warunkach izostrukuralny związek **40** uległ rozkładowi do mieszaniny  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  i  $\text{Nd}_{0.66}\text{TiO}_3$ . Kiedy wygrzewanie związku **40** przeprowadzono w temperaturze 1300 °C otrzymano mieszaninę  $\text{Nd}_{0.66}\text{TiO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ .

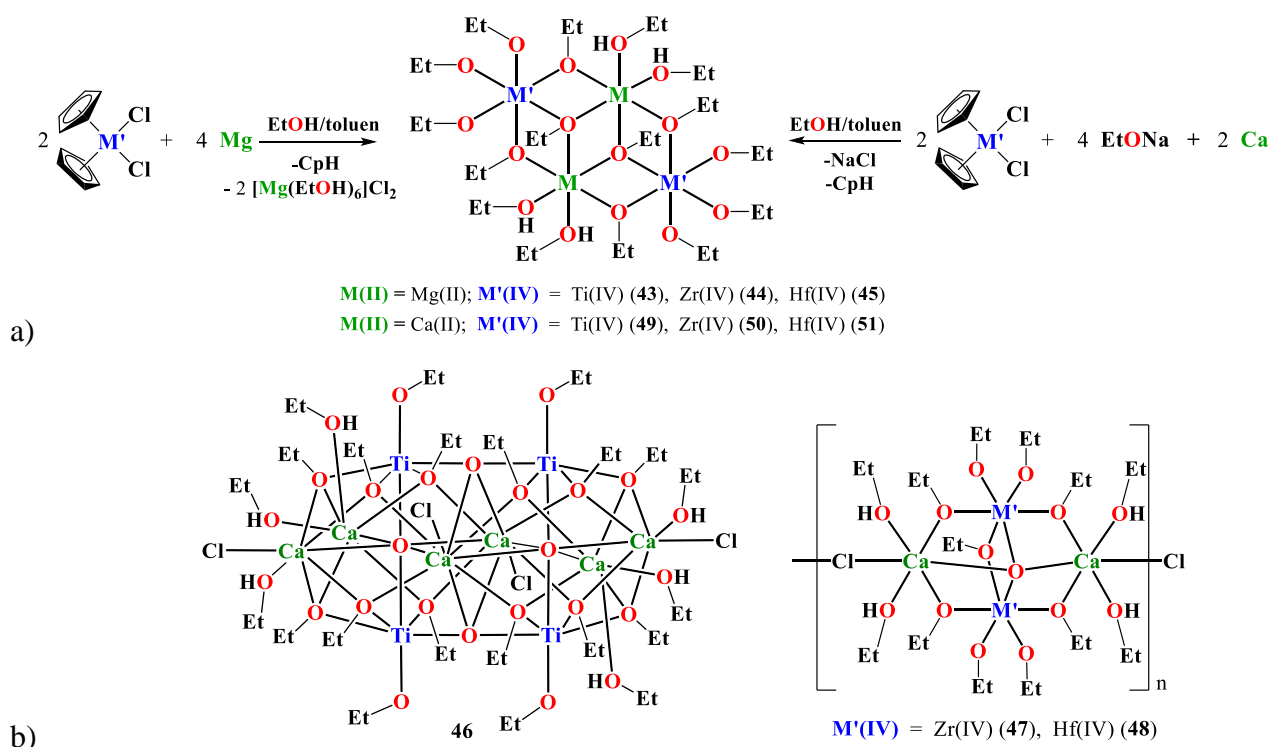


**Rysunek 21.** Synteza związków **37-42** (a). Przykładowe zdjęcia TEM materiałów tlenkowych otrzymanych w wyniku termolizy związków **37**, **41** i **42** (b).

Rozkład termiczny związków **38-39** i **41-42** prowadził do selektywnego otrzymania heterometalicznych tlenków  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  lub  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (Rysunek 21b). Materiały tlenkowe tego typu cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich wysoką stabilność termiczną i chemiczną, odporność na promieniowanie, oraz wysokie przewodnictwo elektryczne i współczynniki rozszerzalności cieplnej. Z powyższych względów stosowane są m.in. jako wysokotemperaturowe elektrolity w stałych ogniwach paliwowych.<sup>42</sup> Cyrkoniany ziem rzadkich, a w szczególności  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  wykorzystywane są jako materiały do wytwarzania powłok ochronnych na częściach metalowych w turbinach spalinowych.<sup>43</sup> Z kolei  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  ze względu na dużą gęstość  $7.84 \text{ g/cm}^3$  oraz zdolność do efektywnego pochłaniania promieniowanie X lub  $\gamma$  jest używany do wytwarzania odpornych na promieniowanie powłok.<sup>44</sup>

Badania zawarte w publikacji **H11** podobnie jak dwie wcześniejsze pozycje poświęcone są opracowaniu efektywnych metod otrzymywania heterometalicznych materiałów tlenkowych,

wykorzystując jako prekursor molekularne związki alkoksylowe magnezu lub wapnia z jonami metali grupy 4. W wyniku bezpośredniej reakcji  $\text{Cp}_2\text{M}'\text{Cl}_2$  (dla  $\text{M}'(\text{IV}) = \text{Ti}(\text{IV}), \text{Zr}(\text{IV}), \text{Hf}(\text{IV})$ ) z metalicznym magnezem w mieszaninie toluen/EtOH otrzymano serię izostrukuralnych związków alkoksylowych  $[\text{Mg}_2\text{M}'_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\text{EtOH})_4]$  ( $\text{M}'(\text{IV}) = \text{Ti}(\text{IV})$  (**43**),  $\text{Zr}(\text{IV})$  (**44**),  $\text{Hf}(\text{IV})$  (**45**)), w których rdzeń centralny posiada strukturę otwartego dikubanu (Rysunek 22a). W analogicznych reakcjach przeprowadzanych z wykorzystaniem jako reagenta metalicznego wapnia otrzymano chloro-alkoksylowe związki  $[\text{Ca}_6\text{Ti}_4(\mu_6\text{-O})_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OEt})_{12}(\text{OEt})_{12}(\text{EtOH})_6\text{Cl}_4]$  (**46**) oraz  $[\text{Ca}_2\text{M}'_2(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-OEt})_5(\text{OEt})_4(\text{EtOH})_4\text{Cl}]_n$  ( $\text{M}'(\text{IV}) = \text{Zr}(\text{IV})$  (**47**),  $\text{Hf}(\text{IV})$  (**48**)) (Rysunek 22b). Występowanie w strukturach **47-48** liganda chlorkowego nie było zjawiskiem pożądanym i znacząco utrudniało wykorzystanie tych związków jako efektywnych prekursorów do otrzymywania nanomateriałów tlenkowych. W związku z powyższym postanowiono zmodyfikować procedurę otrzymywania alkoksylanów wapnia i w pierwszym etapie dokonano substytucji grup chlorkowych w  $\text{Cp}_2\text{M}'\text{Cl}_2$  za pomocą EtONa, otrzymano w ten sposób serię heterometalicznych związków  $[\text{Ca}_2\text{M}'_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\text{EtOH})_4]$  ( $\text{M}'(\text{IV}) = \text{Ti}(\text{IV})$  (**49**),  $\text{Zr}(\text{IV})$  (**50**),  $\text{Hf}(\text{IV})$  (**51**)) (Rysunek 22a).



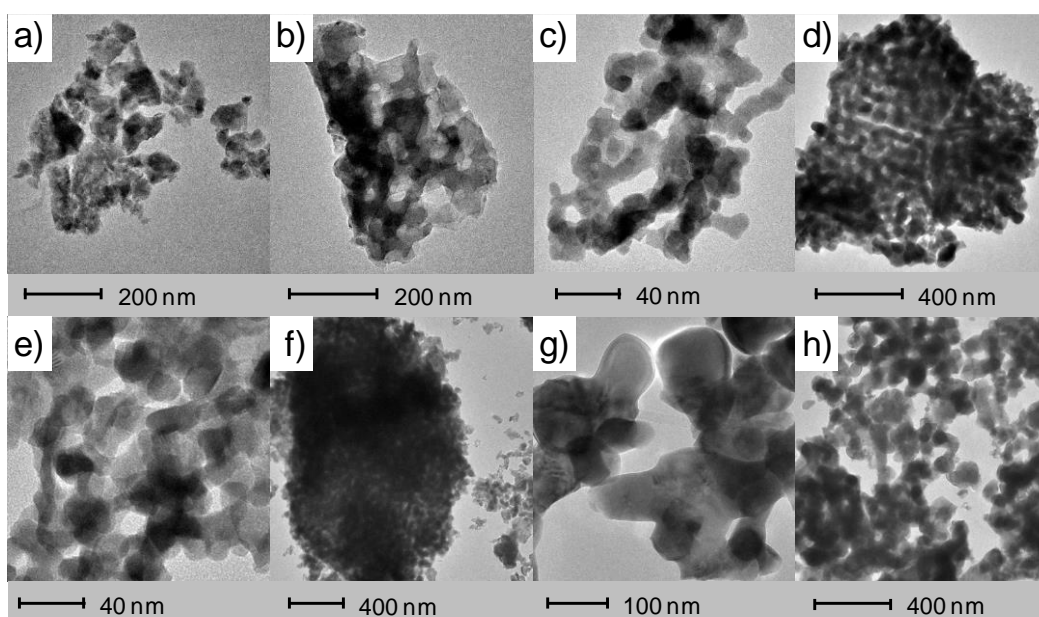
**Rysunek 22.** Synteza heterometalicznych związków **43-45** oraz **49-51** o strukturze otwartego dikubanu (a). Heterometaliczne związki alkoksylowe **46-48** otrzymane w bezpośredniej reakcji  $\text{Cp}_2\text{M}'\text{Cl}_2$  (dla  $\text{M}'(\text{IV}) = \text{Ti}(\text{IV}), \text{Zr}(\text{IV}), \text{Hf}(\text{IV})$ ) z metalicznym wapniem w mieszaninie toluen/EtOH (b).

Analiza geometrii koordynacyjnej wokół atomów metali przeprowadzona dla serii izostrukuralnych związków  $[M_2M'_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\text{EtOH})_4]$  w oparciu o wyznaczone parametry  $S(\text{Oh})$ , wykazała występowanie blisko trzykrotnie większej deformacji geometrii oktaedrycznej wokół jonów  $\text{Ca}(\text{II})$  w klastrach **49-51** w odniesieniu do geometrii obserwowanej wokół jonów  $\text{Mg}(\text{II})$  w związkach **43-45**. Z kolei mniejsze odstępstwo od geometrii oktaedrycznej obserwowano wokół jonów metali grupy 4 w związkach wapniowych.

Tabela 1. Parametry odstępstwa geometrii oktaedrycznej  $S(\text{Oh})$  dla serii związków  $[M_2M'_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\text{EtOH})_4]$ .

związek	atom M	$S(\text{Oh})_M$	atom M'	$S(\text{Oh})_{M'}$
<b>43</b>	Mg1	1.184	Ti1	0.412
<b>44</b>	Mg1	0.830	Zr1	0.611
<b>45</b>	Mg1	0.870	Hf1	0.625
<b>49</b>	Ca1	3.199	Ti1	0.237
<b>50</b>	Ca1	2.662	Zr1	0.487
<b>51</b>	Ca1	2.692	Hf1	0.370

W wyniku termolizy związku **43** w temperaturze 750–850 °C otrzymano mieszaninę  $\text{MgTiO}_3$  i  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ . Kiedy proces rozkładu przeprowadzono w temperaturze 900 °C wykazano selektywne powstawanie tylko  $\text{MgTiO}_3$ . W wyniku termolizy związków **44-45** otrzymano mieszaninę  $\text{MgO}$  z  $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$  lub  $\text{Mg}_2\text{Hf}_5\text{O}_{12}$ . Powyżej temperatury 1000 °C  $\text{Mg}_2\text{Hf}_5\text{O}_{12}$  ulegał rozkładowi do  $\text{MgO}$  i  $\text{HfO}_2$ . W wyniku termicznego rozkładu związków wapniowych **49-51** obserwowano selektywne powstawanie heterometalicznych tlenków o strukturze perowskitów tj.  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  lub  $\text{CaHfO}_3$ , których zdjęcia TEM przedstawiono na Rysunku 23.



Rysunek 23. Zdjęcia TEM  $\text{CaTiO}_3$  (a, b),  $\text{CaZrO}_3$  (c, d) i  $\text{CaHfO}_3$  (e-h).

## e) Podsumowanie osiągnięcia naukowego

### H1

- Opracowano skuteczną metodę otrzymywania związków alkoksylowych magnezu z ligandami o znanej aktywności farmakologicznej takimi jak pridinol (PriOH) i wenlafaksyna (VenlOH).
- W reakcji  $MgBu_2$  z PriOH lub VenlOH wykazano powstawanie alkilo(alkoksylowych) związków magnezu  $[Mg(\mu,\eta^2-OPri)^nBu]_2$  (**1**) i  $[Mg(\mu,\eta^2-VenlO)^nBu]_2$  (**2**), które w reakcji z dwoma równoważnikami molowymi odpowiedniego prekursora liganda prowadziły do otrzymania bis-alkoksylowych związków  $[Mg(\mu,\eta^2-OPri)(\eta^1-OPri)]_2$  (**3**) i  $[Mg(\mu,\eta^2-OVenl)(\eta^1-OVenl)]_2$  (**4**).
- Za pomocą badań rentgenograficznych wykazano powstawanie heteroleptycznego związku  $[Mg(\mu,\eta^2-OVenl)(\eta^1-OPri)]_2$  (**5**) w reakcji związku **1** z VenlOH lub związku **2** z PriOH.
- Opracowano skuteczną metodę otrzymywania koniugatów lek-polimer: PLLA-OPri i PLLA-OVenl, wykorzystując związki **1-4** jako inicjatory ROP L-LA.
- Wykazano, że najwyższą aktywność katalityczną w polimeryzacji L-LA ( $[L-LA]/[Mg] = 100/1$ , 1 min) wykazują związki **1-4** syntezowane *in situ* w reakcji  $MgBu_2$  z od 1 do 5 równoważników PriOH/VenlOH. W reakcjach polimeryzacji L-LA przeprowadzanych używając PriOH otrzymano PLLA o znacznie większych wartościach masy cząsteczkowej ( $M_n = 47-60$  kDa i  $PDI = 1.34-1.38$ ), niż w przypadku VenlOH ( $M_n = 31-39$  kDa i  $PDI = 1.31-1.51$ ).
- Wykazano, że znacznie większą koncentrację leku w otrzymanym materiale polimerowym można uzyskać w przypadku syntezy koniugatów PLLA-OVenl.
- Wykazano, że otrzymane koniugaty lek-polimer ulegają w warunkach otoczenia stopniowej hydrolizie z wydzieleniem wolnego PriOH lub VenlOH, co można wykorzystać do tworzenia proleków polimerowych, o przedłożonym czasie uwalniania substancji farmakologicznie czynnej.

### H2

- W reakcji  $ZnEt_2$  z *orto*-fenylofenolem (*o*-XenOH), *meta*-fenylofenolem (*m*-XenOH) lub *para*-fenylofenolem (*p*-XenOH) w obecności *N,N,N',N'*-tetrametyloetylenodiaminy (TMEDA) otrzymano serię izostrukuralnych aryloksylanów cynku  $[Zn(o-XenO)_2(TMEDA)]$  (**6**),  $[Zn(m-XenO)_2(TMEDA)]$  (**7**),  $[Zn(p-XenO)_2(TMEDA)]$  (**8**).

- Wykryto, że końcowa temperatura rozkładu dla serii związków cynku [Zn(OAr)<sub>2</sub>(TMEDA)] jest ściśle powiązana z rodzajem użytego liganda aromatycznego i wynosi 640 °C dla **6**, 750 °C dla **7**, i 620 °C dla **8**.
- Wykazano, że związki **6-8** posiadają silną aktywność biobójczą w stosunku do trzech gatunków grzybów *Fusarium oxysporum*, *Pencillium expansum* i *Botrytis cinerea*, wielokrotnie wyższą niż handlowego fungicydu Pencozeb 80 WP (wartości ED<sub>50</sub> były od 28 do 76 razy mniejsze niż dla Pencozebu 80WP).
- Wykazano, że związki **6-8** są efektywnymi inicjatorami ROP L-LA, w których aktywacja monomeru następuje za pomocą par Lewisa, tj. Zn(OAr)<sub>2</sub> jako kwasu i TMEDA jako zasady. W reakcjach polimeryzacji przeprowadzanych w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> przy stosunku reagentów [L-LA]/[Zn] = 200/1 związek **6** umożliwiał osiągnięcie 99% konwersji monomeru w czasie 4h, prowadząc do otrzymanie polimeru o M<sub>n</sub> = 29.7 kDa i PDI = 1.65. Związki **7-8** na otrzymanie zbliżonych wartości konwersji L-LA potrzebowały ok. 7h prowadząc do powstania PLLA o M<sub>n</sub> = 35.1-35.9 kDa i PDI = 1.58-1.69.
- W reakcjach polimeryzacji L-LA przeprowadzanych w masie przy stechiometrii [L-LA]/[Zn] = 200/1 w obecności syntezowanych *in situ* aryloksylanów cynku [Zn(OAr)<sub>2</sub>]<sub>x</sub> w czasie 4h, wykazano powstawanie poliestrów zakończonych terminalną grupą 2-, 3- lub 4-fenylofenylową o zbliżonych wartościach M<sub>n</sub> z przedziału 17.1–19.4 kDa i PDI < 1.81.
- Wykazano, że filmy polimerowe wykonane z PLLA otrzymanego przy użyciu związku **6** lub [Zn(*o*-XenO)<sub>2</sub>] wykazują właściwości biobójcze ponieważ nie przerastają grzybnią *Botrytis cinerea* nawet po 4 tygodniach w przeciwieństwie do filmu kontrolnego wykonanego z handlowego granulatu Ingeo 2003D.

### H3

- Opracowano skuteczną metodę otrzymywania heterometalicznych karboksylanów cynku i potasu.
- W reakcji trzech równoważników molowych soli potasowej kwasu trifenylooctowego (Ph<sub>3</sub>CCOOK) z ZnCl<sub>2</sub> wykazano powstawanie hetero- i homometalicznych karboksylanów cynku [KZn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(OOCCPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(MeCN)] (**9**), [KZn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(OOCCPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(MeCN)]<sub>0.92</sub>·[Zn<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(OOCCPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(MeCN)]<sub>0.08</sub>·(**9·10**) i [Zn<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(OOCCPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (**11**), których izolacja z mieszaniny reakcyjnej była zależna od czasu prowadzenia krystalizacji.



- Zaobserwowano, że obecność atomu K1 w strukturze **9** powoduje znaczącą deformację geometrii wokół atomów Zn1 i Zn2 w odniesieniu do geometrii koordynacyjnej obserwowanej w związku **11**.
- Wykazano, że zastąpienie jonu K<sup>+</sup> i grupy OH<sup>-</sup> w związku **9** przez jon Zn<sup>2+</sup> i grupę O<sup>2-</sup> występujące w związku **11**, w znaczący sposób wpływa na stabilność termiczną czterordzeniowych klastrów. Początkowa temperatura rozkładu **9** była o ok. 150 °C niższa niż związku **11**, natomiast końcowa temperatura rozkładu **9** była większa o 224 °C niż odpowiadająca jej temperatura związku **11**.
- Wykazano, że związek **11** jest znacznie bardziej efektywnym inicjatorem polimeryzacji L-LA i umożliwia otrzymanie polimeru o  $M_n = 15.5$  kDa i PDI = 1.63 w reakcji przy stechiometrii [L-LA]/[M] = 100/1 w czasie 6h podczas gdy związek **9** w dwukrotnie dłuższym czasie reakcji prowadził do powstania PLLA o  $M_n = 9.5$  kDa i PDI = 1.36.

#### H4

- Otrzymano sześciordzeniowy związek litu [Li<sub>6</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] (**12**), który w reakcji z MesalOH lub MeOH prowadził do otrzymania w postaci krystalicznej, niezwykle rzadko spotykanych, jednordzeniowych związków litu [Li(MesalO)(MesalOH)] (**13**) i [Li(MesalO)(MeOH)<sub>2</sub>] (**14**).
- Za pomocą badań <sup>1</sup>H DOSY NMR wykazano, że związek **14** w roztworze THF-d<sub>8</sub> oddysocjowuje skoordynowane cząsteczki MeOH i występują w postaci sześciordzeniowego klastra **12**, co wykorzystano do otrzymywania związku **12** o wysokiej czystości dla potrzeb reakcji katalitycznych.
- W reakcjach alkoholizy estrów cyklicznych przeprowadzanych bez użycia katalizatora wykazano, że L-LA jest selektywnie przekształcany do (S,S)-mleczanomleczanu metylu (ML<sub>2</sub>) podczas gdy alkoholiza GA prowadzi do otrzymania mieszaniny glikolanoglikolanu metylu (MeG<sub>2</sub>) i tris(glikolano)glikolanu metylu (MeG<sub>4</sub>). Zaobserwowano, że konwersja GA do MeG<sub>2</sub> (47%, 9h) jest znacznie szybsza niż L-LA do MeL<sub>2</sub> (54%, 53h).
- W badaniach alkoholizy L-LA inicjowanych związkiem **12** ujawniono, że reakcję można selektywnie przełączać w kierunku syntezy MeL<sub>2</sub> lub (S)-mleczanu metylu (MeL<sub>1</sub>) w zależności od stężenia użytego w reakcji katalizatora. W reakcji przeprowadzanej przy stechiometrii reagentów L-LA/MeOH/Li = 1/25/0.01 po 21.5h osiągnięto 99% konwersję substratu do ML<sub>2</sub>. 5-krotne zwiększenie stężenia związku **12** w badanej reakcji pozwalało na otrzymanie po 2.5h 99% konwersji L-LA do MeL<sub>1</sub>.

- W badaniach alkoholizy GA przeprowadzanych w obecności związku **12** przy stechiometrii reagentów  $GA/MeOH/Li = 1/25/0.01$  w czasie 10 min, obserwowano powstawanie mieszaniny produktów  $MeG_1$  (48%),  $MeG_2$  (35%),  $MeG_3$  (13%), i  $MeG_4$  (4%). Wykazano, że dwukrotne zwiększenie stężenia katalizatora w badanej reakcji powoduje gwałtowny wzrost konwersji GA do  $MeG_1$ , która po 10 min wynosiła 98%.

## H5

- Opracowano skuteczną metodę chemicznego recyklingu odpadów opakowaniowych z PLLA do estrów alkilowych kwasu mlekowego (AL). Recykling PLLA przeprowadzano w reakcji alkoholizy używając od 1 do 10 równoważników molowych EtOH na jednostkę strukturalną polimeru (*la*) w warunkach solwotermalnych, w czasie 1h, w temperaturze 200 - 260 °C.
- Wykazano, że warunkach niekatalitycznych 90% konwersję PLLA do EtL można otrzymać w 220 °C przy stechiometrii reagentów  $EtOH/la = 4-10$ .
- Wykazano, że prowadząc reakcję alkoholizy PLLA w temperaturze 200 °C przy stosunku reagentów  $EtOH/la = 1-1.5$  można ukierunkować jej przebieg na otrzymywanie  $EtL_2$  z wydajnością dochodzącą do 40%.
- W reakcjach przeprowadzanych używając katalitycznych ilości  $Mg(OEt)_2$  ( $la/EtOH/Mg = 1/1-10/0.01$ ) wykazano, że 78-96% konwersję PLLA do EtL można otrzymać w 140 °C, używając od 2 do 10 ekwiwalentów EtOH na jednostkę *la*.
- Dokonano 150-krotnego zwiększenia skali badanej reakcji, wykorzystując 1.5 kg PLLA otrzymano 2.05 dm<sup>3</sup> EtL z wydajnością 86%.
- Określono wpływ rzędowości, długości łańcucha oraz obecności podstawników elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych w alkoholach na szybkość procesu alkoholizy PLLA. Wykazano, że reaktywność izomerów butanolu w badanej reakcji zmienia się w szeregu  $izobutanol > n\text{-butanol} > sec\text{-butanol} > tert\text{-butanol}$ , a dla podstawionych alkoholi maleje w szeregu  $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH > CH_3OCH_2CH_2OH > PhCH_2CH_2OH > CF_3CH_2OH > PhCH_2OH > Cl_3CH_2OH$ .
- Wykazano, że pierwszorzędowe alkohole o krótszym łańcuchu alkilowym wywierają większe ciśnienie autogeniczne w trakcie reakcji co sprzyja osiągnięciu wyższej konwersji PLLA do AL.

- Ujawniono, że związki alkoksylowe wapnia i magnezu syntezowane *in situ* z prekursorów metaloorganicznych lub wiórów metalicznych wykazują największą aktywność w reakcjach alkoholizy PLLA.
- W reakcji alkoholizy PLLA przeprowadzanej z wykorzystaniem Ca(OEt)<sub>2</sub> wydzielono w postaci krystalicznej związek [Ca(LAc)<sub>2</sub>(EtL)<sub>2</sub>] (**15**), który wykorzystano jako molekularny model do opisu oddziaływań jonów metalu z PLLA.

## H6

- Opracowano efektywną metodę chemicznego recyklingu gumy silikonowej (SR) do alkoksylowych pochodnych siloksanów.
- W reakcjach przeprowadzanych bez użycia katalizatora w temperaturze 180 - 200 °C, w czasie 16 - 18h, używając od 2 do 8 równoważników molowych n-oktanolu na jednostkę polimeru -(OSiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- obserwowano degradację od 22 do 80% SR do mieszaniny ciekłych oligosiloksanów R(H)(OSiMe<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OR (**P<sub>m</sub>**, m << n).
- W reakcjach przeprowadzanych w temperaturze 220 - 240 °C wykazano powstawanie jako głównych produktów alkoholizy gumy silikonowej alkoksylowych pochodnych dimetylosilanu R(OSiMe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OR dla x = 1, 2, 3, 4 (**P<sub>1</sub>**, **P<sub>2</sub>**, **P<sub>3</sub>** i **P<sub>4</sub>**).
- W reakcjach alkoholizy SR przeprowadzanych używając katalitycznych ilości związków [Zn<sub>4</sub>(MesalO)<sub>8</sub>] (**17**), [Mg<sub>2</sub>(EtsalO)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>2</sub>] (**18**), [Li<sub>6</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] (**12**), [Na<sub>6</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] (**19**) i [K<sub>6</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] (**20**) przy stechiometrii (OSiMe<sub>2</sub>)/ROH/M = 1/(2-8)/0.02 w 220 °C, w czasie 2h ujawniono, że aryloksylany metali alkalicznych (**12**, **19** i **20**) umożliwiają osiągnięcie 83-95% konwersji substratu do mieszaniny związków **P<sub>1</sub>-P<sub>4</sub>**.
- W reakcjach przebiegających w obecności związków **17-18** wykazano powstawanie głównie produktu **P<sub>1</sub>**; wartości konwersji SR do **P<sub>1</sub>** wynosiły 20-38% dla związku **17** i 46-50% dla związku **18**.
- Otrzymano serię heterometalicznych klastrów [Mg<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] (**21**), [Mg<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>(THF)<sub>y</sub>] (**22**) dla y = 2 lub 4, [Mg<sub>2</sub>K<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>(THF)<sub>4</sub>] (**23**), [Zn<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] (**24**), [Zn<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**25**) i [Zn<sub>2</sub>K<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**26**).
- Wykazano, że heterometaliczne związki magnezu **21-23** wykazują znacznie wyższą aktywność katalityczną niż odpowiadające im związki cynku **24-26**.
- Wykazano, że w serii [M<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>(MesalO)<sub>6</sub>] największą reaktywność wykazują związki **22-23**, które umożliwiają osiągnięcie konwersji SR do mieszaniny **P<sub>1</sub>/P<sub>2</sub>** na poziomie 78/17 %.

- Wykazano, że założenia teoretyczne związane z otrzymywaniem heterometalicznych klastrów, które wykazywałyby synergizm połączeń zostały w pełni spełnione dla związków magnezu **22-23**.

### H7

- W opracowaniu literaturowym opisano alkoksyłowe i aryloksyłowe związki magnezu i cynku, które wykorzystano do otrzymywania pochodnych kwasu mlekowego o znaczeniu przemysłowym.
- Podsumowano wyniki badań własnych opisanych w artykułach **H1**, **H2** oraz **H5**.
- Skorelowano struktury opisywanych związków z wykazywaną aktywnością katalityczną i właściwościami fizykochemicznymi otrzymywanych produktów.

### H8

- Opracowano efektywną metodę otrzymywania heterometalicznych alkoksylanów zawierających niezwykle rzadko obserwowaną w chemii koordynacyjnej kombinację jonów metali takich jak Ti(IV)/In(III), Ti(III)/Ga(II), Ti(III)/Al(III), w reakcji  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  i metali grupy 13 (Al, Ga, In) w obecności 2-metoksyetanolu (ROH).
- Wykazano, że głównymi produktami reakcji  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  z metalicznym glinem lub galem są jonowe związki  $[\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Al}(\mu, \eta^2\text{-OEtOMe})_4\text{Cl}_2][\text{Ti}_2(\mu, \eta^2\text{-OEtOMe})_3(\eta^2\text{-OR})_2\text{Cl}_4]$  (**27**),  $[\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Al}(\mu, \eta^2\text{-OR})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (**28**) lub  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-HOR})][\text{Ga}_2\text{Cl}_6]_{0.25}[\text{Cl}]_{0.5}$  (**29**).
- Wykazano, że głównym produktem reakcji  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  z metalicznym indem, prowadzonej przez 48h jest trójrdzeniowy związek  $[\text{TiIn}_2(\mu, \eta^2\text{-OR})_4(\text{OR})_2\text{Cl}_4]$  (**30**), podczas gdy w reakcji prowadzonej przez 3h otrzymano związek  $[\text{CpTi}(\mu, \eta^2\text{-OR})\text{Cl}]_2$  (**33**).
- Wykazano, że w początkowych etapach wszystkich trzech przebadanych reakcji dochodzi do powstawania jonów Ti(III), które w strukturach krystalicznych występują w postaci ugrupowań typu  $[\text{CpTi}(\text{OR})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OR})]$  lub  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{HOR})]^+$ .
- Wykazano, że wykorzystane do redukcji  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  metale grupy 13 zaangażowane są w powstawanie trójrdzeniowych związków alkoksyłowych typu  $[\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Al}(\mu, \eta^2\text{-OR})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  i  $[\text{TiIn}_2(\mu, \eta^2\text{-OR})_4(\text{OR})_2\text{Cl}_4]$ , lub anionów  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ .

## H9

- Opracowano metodę otrzymywania heterometalicznych alkoksylanów grupy 4 i cynku  $[M'_3Zn_7(\mu_3-O)(\mu_3,\eta^2-OR)_3(\mu-OH)_3(\mu,\eta^2-OR)_6(\mu,\eta-OR)_6Cl_6]$  dla  $M'(IV) = Zr(IV)$  (**34**),  $Hf(IV)$  (**35**),  $ROH = 2$ -metoksyetanol, w reakcji dichlorków metalocenów  $Cp_2M'Cl_2$  z  $Zn(OR)_2$ .
- Po raz pierwszy w literaturze przedmiotu otrzymano heterometaliczny związek cynkowo-hafnowy (**35**), otrzymano również drugi klastrowy cynkowo-cyrkonowy (**34**).
- W reakcji  $Cp_2TiCl_2$  z  $Zn(OR)_2$  wykazano powstawanie mieszaniny  $[Zn_2(\mu-Cl)_2(\eta^2-HOR)_2Cl_2]$  i  $[Ti(OR)_4]$ .
- W wyniku redukcji  $Cp_2TiCl_2$  za pomocą metalicznego cynku w THF otrzymano związek cynkowo-tytanowy  $[Cp_2TiZn(\mu,\eta-OR)(THF)Cl_2]$  (**36**).
- Badania termicznego rozkładu klastrow **34-35** w temperaturze 800-1000 °C wykazały powstawanie wyłącznie homometalicznych faz takich jak tetragonalny i jednoskośny  $ZrO_2$ , jednoskośny  $HfO_2$  i heksagonalny  $ZnO$ .
- Wykazano, że rozkład związku **36** w temperaturze 800 °C prowadzi do powstawania  $ZnTiO_3$ , odmian polimorficznych  $TiO_2$  (rutylu i anatazu),  $Zn_2Ti_3O_8$ , oraz regularnej odmiany  $ZnO$ . Wykazano powstawanie spinelu  $Zn_2TiO_4$  i  $TiO_2$  w wyniku rozkładu  $Zn_2Ti_3O_8$  w 900 °C lub  $ZnTiO_3$  w 1000 °C.
- Materiały tlenkowe uzyskane w wyniku termolizy związków **34-35** w temperaturze 1000 °C przebadano jako matryce dla jonów  $Eu(III)$ .

## H10

- Opracowano efektywną metodę syntezy heterometalicznych alkoksylanów grupy 4 i ziem rzadkich w reakcji dichlorków metalocenów  $Cp_2M'Cl_2$  (dla  $M'(IV) = Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)$ ) z metalicznym lantanem lub neodymem w obecności  $EtOH$  i katalitycznych ilości  $HgCl_2$ .
- Otrzymano serię heterometalicznych związków  $[La_2Ti_4(\mu_4-O)_2(\mu_3-OEt)_2(\mu-OEt)_8(OEt)_6(Cl)_2(HOEt)_2]$  (**37**),  $[La_2Zr_2(\mu_3-O)(\mu-OEt)_5(\mu-Cl)(OEt)_2(HOEt)_4(Cl)_4]_n$  ( $M' = Zr(IV)$  (**38**);  $Hf(IV)$  (**39**)),  $[Nd_2Ti_4(\mu_4-O)_2(\mu_3-OEt)_2(\mu-OEt)_8(OEt)_6(HOEt)_2(Cl)_2]$  (**40**),  $[Nd_4M'_4(\mu_3-O)_2(\mu-OEt)_{10}(\mu-Cl)_4(OEt)_8(HOEt)_{10}(Cl)_2]$  ( $M' = Zr$  (**41**);  $Hf$  (**42**)).
- Otrzymano pierwsze dwa związki kompleksowe hafnu z jonami ziem rzadkich (**39** i **42**).

- Scharakteryzowano właściwości magnetyczne związków **41** i **42** w stałym i zmiennym polu magnetycznym.
- Otrzymane klastry wykorzystano jako prekursory molekularne do otrzymywania heterometalicznych materiałów tlenkowych.
- Wykazano, że związki **37** (w 950 °C) i **40** (w 1300 °C) ulegają rozkładowi do mieszaniny TiO<sub>2</sub> i La<sub>0.66</sub>TiO<sub>3</sub> lub Nd<sub>0.66</sub>TiO<sub>3</sub>.
- Wykazano, że rozkład termiczny związków **38-39** i **41-42** prowadzi do selektywnego otrzymania heterometalicznych tlenków La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> lub Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### H11

- Opracowano metodę otrzymywania heterometalicznych nanomateriałów tlenkowych wykorzystując jako prekursory molekularne związki alkoksyłowe magnezu lub wapnia z jonami metali grupy 4.
- Wykazano, że produktami reakcji Cp<sub>2</sub>M'Cl<sub>2</sub> (dla M'(IV) = Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)) z metalicznym magnezem w mieszaninie toluen/EtOH są izostrukuralne związki alkoksyłowe [Mg<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OEt)<sub>2</sub>(μ-OEt)<sub>4</sub>(OEt)<sub>6</sub>(EtOH)<sub>4</sub>] (M'(IV) = Ti(IV) (**43**), Zr(IV) (**44**), Hf(IV) (**45**)), w których rdzeń centralny posiada strukturę otwartego dikubanu.
- Wykazano, że produktami reakcji Cp<sub>2</sub>M'Cl<sub>2</sub> z metalicznym wapniem są chloro-alkoksyłowe związki [Ca<sub>6</sub>Ti<sub>4</sub>(μ<sub>6</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OEt)<sub>12</sub>(OEt)<sub>12</sub>(EtOH)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>] (**46**) oraz [Ca<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(μ<sub>2</sub>-OEt)<sub>5</sub>(OEt)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>4</sub>Cl]<sub>n</sub> (M'(IV) = Zr(IV) (**47**), Hf(IV) (**48**)).
- Opracowano metodę otrzymywania heterometalicznych związków alkoksyłowych wapnia o strukturze otwartego dikubanu [Ca<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OEt)<sub>2</sub>(μ-OEt)<sub>4</sub>(OEt)<sub>6</sub>(EtOH)<sub>4</sub>] (M' = Ti(IV) (**49**), Zr(IV) (**50**), Hf(IV) (**51**)).
- Analiza geometrii koordynacyjnej dla serii związków [M<sub>2</sub>M'<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OEt)<sub>2</sub>(μ-OEt)<sub>4</sub>(OEt)<sub>6</sub>(EtOH)<sub>4</sub>] (dla M(II) = Mg(II), Ca(II); M'(IV) = Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)) wykazała występowanie blisko trzykrotnie większej deformacji geometrii oktaedrycznej wokół atomów wapnia w klastrach **49-51** niż wokół atomów magnezu w związkach **43-45**.
- Opracowano metodę selektywnego otrzymywania MgTiO<sub>3</sub> w wyniku termicznego rozkładu **43** w temperaturze 900 °C.
- Wykazano, że termoliza związków **44-45** prowadzi do otrzymania mieszaniny produktów złożonej z MgO i Mg<sub>2</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>12</sub> lub Mg<sub>2</sub>Hf<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

- Wykazano, że powyżej temperatury 1000 °C  $Mg_2Hf_5O_{12}$  ulega rozkładowi do MgO i  $HfO_2$ .
- Opracowano selektywną metodę otrzymywania heterometalicznych tlenków o strukturze perowskitów tj.  $CaTiO_3$ ,  $CaZrO_3$  lub  $CaHfO_3$  w wyniku termicznego rozkładu związków wapniowych **49-51**.

#### f) Streszczenie osiągnięcia naukowego

W ramach przedstawionego osiągnięcia naukowego dokonano syntezy, charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej 51 homo lub heterometalicznych alkoksylanów, aryloksylanów i karboksylanów (**H1-H11**). Zsyntezowane związki w zależności od wyznaczonej struktury lub wykazywanych właściwości fizykochemicznych i reaktywności były wykorzystane w reakcjach polimeryzacji estrów cyklicznych (**H1, H2, H3, H7**), badaniach biologicznych (**H2, H7**), recyklingu polimerów (**H5-H7**), syntezie estrów  $\alpha$ -hydroksykwasów (**H4, H5**) lub nanomateriałów tlenkowych (**H9-H11**).

Badania opisane w publikacjach **H1** i **H2** ukazują, że związki alkoksylowe/aryloksylowe magnezu i cynku z ligandami o znanej aktywności biologicznej lub farmakologicznej można wykorzystać jako inicjatory w reakcjach polimeryzacji estrów cyklicznych do otrzymywania koniugatów lek-polimer lub aktywnych materiałów polimerowych. Związki alkoksylowe magnezu, w których ligandami były pridinol (PriOH) i wenlafaksyna (VenlOH), leki stosowane w leczeniu depresji lub choroby Parkinsona, wykorzystano jako wysoce efektywne inicjatory polimeryzacji L-LA, do otrzymywania koniugatów lek-polimer. W badaniach tych wykazano, że najwyższą aktywność w polimeryzacji L-LA ( $[L-LA]/[Mg] = 100/1$ , 1 min) wykazują związki **1-4** syntezowane *in situ* w reakcji  $MgBu_2$  z od 1 do 5 równoważników PriOH/VenlOH. W reakcjach polimeryzacji L-LA przeprowadzanych z użyciem PriOH otrzymano PLLA o znacznie większych wartościach masy cząsteczkowej ( $M_n = 47-60$  kDa i  $PDI = 1.34-1.38$ ), niż w przypadku VenlOH ( $M_n = 31-39$  kDa i  $PDI = 1.31-1.51$ ). Wyniki te wskazują, że znacznie większą koncentrację leku w otrzymanym materiale polimerowym można uzyskać w przypadku syntezy koniugatów PLLA-OVenl. Otrzymane koniugaty w warunkach otoczenia ulegały stopniowej hydrolizie z wydzielaniem wolnego PriOH lub VenlOH. W publikacji **H2** wykazano, że związki aryloksylowe cynku  $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$  [gdzie  $ArO^- =$  anion *orto*-fenylofenolowy (*o*-XenO), *meta*-fenylofenolowy (*m*-XenO), *para*-fenylofenolowy (*p*-XenO)] posiadają silną aktywność biobójczą w stosunku do trzech gatunków grzybów *Fusarium oxysporum*, *Penicillium expansum* i *Botrytis cinerea*, wielokrotnie wyższą niż handlowego fungicydu Pencozeb 80 WP. Związki te były również efektywnymi inicjatorami ROP L-LA i umożliwiały otrzymanie polimerów o  $M_n = 29.7-39.1$  kDa i  $PDI 1.58-1.65$ . W reakcjach tych aktywacja monomeru zachodziła

za pomocą par Lewisa, tj.  $\text{Zn}(\text{OAr})_2$  jako kwasu i TMEDA jako zasady. Kiedy reakcje polimeryzacji L-LA przeprowadzono w masie w obecności syntezowanych *in situ* aryloksylanów cynku  $[\text{Zn}(\text{OAr})_2]_x$ , otrzymano poliestry zakończone terminalną grupą 2-, 3- lub 4-fenylofenylową o wartościach  $M_n = 17.1\text{--}19.4$  kDa i  $\text{PDI} < 1.81$ . Z otrzymanych poliestrów wykonano filmy polimerowe, które wykazywały właściwości biobójcze, ponieważ nie przerastały grzybnia *Botrytis cinerea* w przeciwieństwie do filmu kontrolnego wykonanego z handlowego granulatu Ingeo 2003D (**H2**). Z kolei w publikacji **H3** wykazano, że zastąpienie w strukturze rdzenia inicjatora  $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{OCCPh}_3)_6]$  jonu  $\text{Zn}^{2+}$  i grupy  $\text{O}^{2-}$  przez jon  $\text{K}^+$  i grupę  $\text{OH}^-$  powoduje blisko dwukrotne obniżenie wykazywanej aktywności katalitycznej w polimeryzacji L-LA oraz redukcję wartości  $M_n$  otrzymanego PLLA z 15.5 kDa do 9.5 kDa.

Inne aplikacje katalityczne związane były z wykorzystaniem sześciordzeniowego związku aryloksyloвого litu  $[\text{Li}_6(\text{MesalO})_6]$  do otrzymywania estrów alkilowych  $\alpha$ -hydroksykwasów, w reakcjach alkoholizy estrów cyklicznych (**H4**). W badaniach alkoholizy L-LA wykazano, że reakcję tą można selektywnie przełączać w kierunku syntezy (*S,S*)-mleczanomleczanu metylu ( $\text{MeL}_2$ ) lub (*S*)-mleczanu metylu ( $\text{MeL}_1$ ) w zależności od stężenia użytego w reakcji katalizatora. Po raz pierwszy zaobserwowano również, że w warunkach niekatalitycznych alkoholiza GA prowadzi do otrzymania mieszaniny glikolanoglikolanu metylu ( $\text{MeG}_2$ ) i tris(glikolano)glikolanu metylu ( $\text{MeG}_4$ ).

Zsyntezowane w ramach przedstawionego osiągnięcia naukowego związki alkoksylowe i aryloksylowe metali okazały się również wysoce efektywnymi katalizatorami w procesie chemicznego recyklingu PLLA lub gumy silikonowej w warunkach solwotermalnych (**H5-H7**). W reakcjach alkoholizy PLLA przeprowadzanych używając katalitycznych ilości  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  wykazano, że 78-96% konwersję PLLA do mleczanu etylu można otrzymać w 140 °C, używając od 2 do 10 ekwiwalentów EtOH na jednostkę strukturalną polimeru. Dokonano również 150-krotnego zwiększenia skali badanej reakcji. Używając 1.5 kg PLLA i metaliczny magnez jako prekursor katalizatora otrzymano 2.05 dm<sup>3</sup> mleczanu etylu z wydajnością 86% (**H5, H7**). W reakcjach alkoholizy gumy silikonowej przeprowadzanych w temperaturze 220 – 240 °C w obecności aryloksylanów  $[\text{M}_2\text{M}'_2(\text{MesalO})_6(\text{THF})_x]$  dla  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mg}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ ;  $\text{M}'(\text{I}) = \text{Li}(\text{I}), \text{Na}(\text{I}), \text{K}(\text{I})$ ;  $x = 0, 2$  lub  $4$ , wykazano powstawanie alkoksylowych pochodnych dimetylosilanu  $\text{R}(\text{OSiMe}_2)_x\text{OR}$  dla  $x = 1, 2, 3, 4$  (**P1, P2, P3 i P4**). Największą reaktywność w reakcjach alkoholizy gumy silikonowej wykazywały heterometaliczne aryloksylany magnezu i sodu/potasu, które umożliwiały osiągnięcie 78/17% konwersji polimeru do mieszaniny **P1/P2**. Katalizatory te wykazywały efekt synergiczny, a ich aktywność katalityczna była znacznie wyższa od aktywności obserwowanej dla związków aryloksylowych grupy 1 lub magnezu (**H6**).



W publikacji **H7** dokonano podsumowania wyników badań własnych z zakresu otrzymywania pochodnych kwasu mlekowego o znaczeniu przemysłowym, które zostały omówione w artykułach **H1**, **H2** oraz **H5**.

Heterometaliczne klastry omówione w publikacjach **H6** oraz **H8 - H11** stanowią również bardzo istotne odkrycie w dziedzinie chemii koordynacyjnej i strukturalnej. Przykładowo w pracy **H8** opisano metody otrzymywania heterometalicznych alkoksylanów zawierających niezwykle rzadko obserwowaną w chemii koordynacyjnej kombinację jonów metali takich jak Ti(IV)/In(III), Ti(III)/Ga(II), Ti(III)/Al(III). W publikacji **H9** otrzymano i opisano pierwszy w literaturze alkoksylan cynkowo-hafnowy oraz drugi związek cynkowo-cyrkonowy. W ramach realizacji badań przedstawionych w publikacji **H10** otrzymano pierwsze dwa związki kompleksowe Hf(IV) z jonami ziem rzadkich. Głównym osiągnięciem opisanym w artykule **H11** było opracowanie metody otrzymywania heterometalicznych związków alkoksylowych  $[M_2M'_2(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\text{EtOH})_4]$  dla  $M(\text{II}) = \text{Mg}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II})$ ;  $M'(\text{IV}) = \text{Ti}(\text{IV}), \text{Zr}(\text{IV}), \text{Hf}(\text{IV})$ , o strukturze otwartego dikubanu. Tę samą geometrię rdzenia centralnego obserwowano również dla heterometalicznych aryloksylanów magnezu lub cynku z jonami grupy 1  $[M_2M'_2(\text{MesalO})_6(\text{THF})_x]$  dla  $M(\text{II}) = \text{Mg}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ ;  $M'(\text{I}) = \text{Li}(\text{I}), \text{Na}(\text{I}), \text{K}(\text{I})$ ;  $x = 0, 2$  lub  $4$  (**H6**).

Opisane w publikacjach **H9-H11** alkoksylany metali wykorzystano jako prekursorzy molekularne do otrzymywania heterometalicznych materiałów tlenkowych:  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{ZnTiO}_3$  (**H9**);  $\text{La}_{0.66}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.66}\text{TiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (**H10**);  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Hf}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  i  $\text{CaHfO}_3$  (**H11**); o szerokim spektrum zastosowań praktycznych m.in. w elektronice, optyce, wytwarzaniu powłok ochronnych i katalizie heterogenicznej. Zdecydowaną większość tych materiałów otrzymano w sposób selektywny w wyniku rozkładu termicznego prekursorów w zakresie temperatur 750 – 1400 °C.

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

### a) Okres przed uzyskaniem stopnia doktora

W 2008 roku rozpocząłem stacjonarne studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Pracę doktorską zatytułowaną „*Synteza alkoksy-związków cynku - inicjatorów procesu polimeryzacji laktydów*” wykonałem pod kierunkiem prof. dr hab. P. Soboty w Zespole Aktywacji Małych Cząsteczek i Kinytyki. W 2013 roku uzyskałem stopień doktora nauk chemicznych. Badania naukowe prowadzone w ramach realizacji pracy doktorskiej koncentrowały się na otrzymaniu nowych, zdefiniowanych strukturalnie alkoksylanów cynku, których aktywność katalityczną badano w reakcji polimeryzacji L-laktydu. W ramach przedsięwziętych zadań badawczych dokonałem optymalizacji procesu polimeryzacji L-laktydu, a otrzymane polimery poddałem wszechstronnym badaniom strukturalnym i fizykochemicznym. Wykazałem, że przebieg polimeryzacji jak i właściwości otrzymanych materiałów są ściśle powiązane ze strukturą użytego inicjatora (*Organometallics* **2012**, 31, 4755-4762; *Dalton Trans.* **2013**, 42, 13838-13844). Wielu wartościowych odkryć dostarczyły również prowadzone przeze mnie badania w obszarze aktywacji tlenu molekularnego przez związki alkilo(aryloksylo)wecynku, otrzymałem pierwszy kompleks cynku z ligandem perokso. We współpracy z grupą prof. J. Lewińskiego z PW po raz pierwszy w literaturze przedmiotu wykazano wpływ oddziaływań  $\pi$  na proces aktywacji  $O_2$  i odkryto nowe ścieżki rozpadu ugrupowań nadtlennokowych M-OOR (*Chem. Comm.* **2013**, 49, 10477-10479; *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14790-14799). W ramach współpracy z grupą prof. M. Rospenk z UWr, opublikowałem również 4 artykuły z zakresu fizykochemii organicznej. Okres przed uzyskaniem stopnia doktora zakończyłem z łączną liczbą 8 artykułów naukowych z JCR o sumarycznym współczynniku IF = 22.25. W latach 2011 - 2013 byłem kierownikiem i głównym wykonawcą w projekcie „Synteza alkoksylowych związków cynku i tytanu – inicjatorów procesu polimeryzacji laktydów” - Przedsiębiorczy doktorant nr DG-G/2744/11 (budżet 75 tys. zł). W latach 2009 - 2014 byłem również zatrudniony na stanowisku asystenta w projekcie BioMed zadanie II.5; WCB EIT+; „Biodegradowalne polimery dla wytwarzania leków oraz zastosowań w chirurgii i protetyce”.

W latach 2008 - 2013 w uznaniu za pracę dydaktyczną i naukową byłem 10-krotnie laureatem stypendium naukowego dla najlepszych doktorantów UWr, beneficjentem dwóch kolejnych edycji stypendium jakościowego - zwiększenia stypendium doktoranckiego dla 30% najlepszych doktorantów UWr, stypendystą Urzędu Marszałkowskiego Województwa Dolnośląskiego w ramach projektu „Przedsiębiorczy doktorant – inwestycja w innowacyjny rozwój regionu” oraz Uniwersytetu Wrocławskiego w ramach projektu „Rozwój potencjału i oferty

edukacyjnej UWr szansą zwiększenia konkurencyjności uczelni. W grudniu 2013 r. otrzymałem nagrodę Rady Wydziału Chemii UWr za wyróżniającą się pracę doktorską.

#### **b) Okres po uzyskaniu stopnia doktora**

Po uzyskaniu stopnia doktora w marcu 2014 r. zostałem zatrudniony we Wrocławskim Centrum Badań EIT+ jako starszy specjalista do spraw naukowych do realizacji 12-miesięcznego projektu BioMed II.8 „Opracowanie metody przetwarzania polilaktydu do mleczanu etylu o wysokiej czystości z przeznaczeniem dla przemysłu elektronicznego, farmaceutycznego, chemicznego, spożywczego oraz branż pokrewnych”. Przy realizacji powyższego zadania odpowiedzialny byłem za opracowanie, katalitycznej metody syntezy estrów kwasu mlekowego, która stała się przedmiotem krajowego patentu (PL 229904B1) i międzynarodowego zgłoszenia patentowego (WO 2016111635 A1). W 2015 w uznaniu za działalność naukowo-badawczą zostałem uhonorowany Nagrodą Prezesa Wrocławskiego Centrum Badań EIT+. Opracowana technologia okazała się jednym z największych osiągnięć projektu BioMed i jej pozyskaniem przez długi okres była zainteresowana Grupa Azoty. W latach 2015 - 2017 zatrudniony byłem na Wydziale Chemii UWr jako asystent naukowy w projektach NCN, biorąc aktywny udział w przygotowywaniu 7 prac naukowych. W styczniu 2017 roku zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta na Wydziale Chemicznym PWr. Na tym samym Wydziale w latach 2017 - 2018 byłem kierownikiem grantu badawczego ze środków KNOW „Synteza nowych pochodnych fenylofenoli o właściwościach przeciwgrzybiczych” (budżet 25 tys. zł), który został rozliczony publikacją w *Dalton Trans.* **2019**, 48, 8193-8208 oraz 1 patentem i jednym zgłoszeniem krajowym (PL427467B1 oraz P427468). Od kwietnia 2018 roku kieruje grantem badawczym NCN „Heterometaliczne alkoksylany i aryloksylany jako prekursorzy układów katalitycznych do otrzymywania związków organicznych o specjalnych zastosowaniach” (budżet 750 tys. zł), w ramach którego do chwili obecnej opublikowano 8 artykułów naukowych oraz zrealizowano 6 prac magisterskie oraz 6 inżynierskich. W 2020 r. zostałem uhonorowany nagrodą Secundus przyznawaną młodym naukowcom PWr, którzy nie ukończyli jeszcze 40 roku życia, zajmując 1 m-ce w kategorii Nauki Chemiczne. Również w 2020 roku zostałem uhonorowany dwiema nagrodami w ramach programu Primus: działanie 1 – premiowanie publikacji najwyżej punktowanych w całej uczelni oraz działanie 2 - premiowanie publikacji istotnie przyczyniających się do wzrostu punktacji ewaluowanych w uczelni dyscyplin naukowych. W 2021 roku otrzymałem nagrodę 2 stopnia w ramach programu Secundus oraz nagrodę w ramach programu Primus działanie 2.

Moje zainteresowania naukowe jak i zdobyte w ciągu ostatnich 8 lat doświadczenie badawcze w obszarach chemii nieorganicznej, koordynacyjnej, strukturalnej, materiałowej, chemii

polimerów i katalizy, koncentrowały się na otrzymaniu nowych związków koordynacyjnych i ich wykorzystaniu jako: a) inicjatorów lub katalizatorów w reakcjach syntezy biodegradowalnych materiałów poliestrowych, koniugatów lek-polimer, estrów o znaczeniu przemysłowym; b) prekursorów molekularnych materiałów ceramicznych do specjalnych zastosowań w inżynierii materiałowej; c) modelowych układów w badaniach aktywacji małych cząsteczek.

Mój dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia doktora obejmuje również 10 publikacji, 3 patenty oraz 2 zgłoszenie patentowe nieuwzględnione w cyklu.

W latach 2014 - 2021 brałem aktywny udział w realizacji 5 grantów badawczych, w tym 2 jako kierownik:

1. **Kierownik** w projekcie NCN nr 2017/26/D/ST5/01123; „Heterometaliczne alkoksylany i aryloksylany jako prekursory układów katalitycznych do otrzymywania związków organicznych o specjalnych zastosowaniach”. 2018-2022, Wydział Chemiczny PWr.
2. **Kierownik** w projekcie KNOW nr 638/2017/KNOW; „Synteza nowych pochodnych fenylofenoli o właściwościach przeciwrzybiczych”. 2017-2018, Wydział Chemiczny PWr.
3. **Główny wykonawca** w projekcie NCN nr 2018/29/B/ST5/00341; „Projektowanie i otrzymywanie heterometalicznych klastrów molekularnych. Badania ich właściwości katalitycznych i transformacji do nowych nanomateriałów”. 2021-2023, Wydział Chemiczny PWr.
4. **Wykonawca** w projekcie NCN nr 2014/13/B/ST5/01512; „Heterometaliczne nanomateriały o budowie hierarchicznej do specjalnych zastosowań w inżynierii materiałowej - projektowanie, synteza, badania”. 2015-2016, Wydział Chemii UW.
5. **Główny wykonawca** w zadaniu badawczym WCB EIT+ projekt BioMed, zadanie II.8; „Opracowanie metody przetwarzania polilaktydu do mleczanu etylu o wysokiej czystości z przeznaczeniem dla przemysłu elektronicznego, farmaceutycznego, chemicznego, spożywczego oraz branż pokrewnych”. 2014, WCB EIT+.
6. **Wykonawca** w projekcie NCN nr 2011/03/B/ST5/01040; „Związki alkoksy-metaloorganiczne jako molekularne prekursory tlenkowych nanomateriałów luminescencyjnych”. 2012-2015, Wydział Chemii UW.

W chwili obecnej w ramach krajowej i międzynarodowej współpracy naukowej prowadzę badania wspólnie z prof. T. Lisem w zakresie badań strukturalnych (Wydział Chemii UW),

prof. A. Bieńko w zakresie badań magnetycznych homo- i heterometalicznych kompleksów bloku d (Wydział Chemii UWr), prof. K. Kierkiem w zakresie otrzymywania nowych materiałów do wytwarzania ogniw i baterii (Wydział Chemiczny PWr), prof. P. Sobotą w zakresie badań aplikacyjnych związków alkoksylowych metali (profesor emerytowany, Wydział Chemii UWr), prof. S. Pietrem z zakresu otrzymywania aktywnych materiałów polimerowych zawierających jako środki biobójcze związki kompleksowe metali (Wydział Rolniczy UPWr) oraz prof. P. Zarzyckim w tematyce chemicznego recyklingu baterii litowych (Lawrence Berkeley National Laboratory/IChF PAN). Ponadto w najbliższym czasie zamierzam nawiązać współpracę naukową w zakresie badań aplikacyjnych otrzymywanych przeze mnie związków jako chiralnych magnesów molekularnych (związki jonów metali d i f elektronowych) lub luminescencyjnych sensorów molekularnych (heterometaliczne związki jonów metali ziem rzadkich i przejściowych). Niedzownym aspektem realizowanej tematyki badawczej są również dalsze badania związane z chemicznym recyklingiem odpadów polimerowych.

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

### **a) Osiągnięcia dydaktyczne**

Posiadam duże doświadczenie dydaktyczne i pedagogiczne zdobyte w latach 2008 - 2013 na Wydziale Chemii UWr podczas realizacji ćwiczeń laboratoryjnych z Chemii ogólnej i analitycznej dla studentów 2 roku. Od semestru letniego roku akademickiego 2016/2017 prowadzę na Wydziale Chemicznym PWr ćwiczenia laboratoryjne z Podstaw chemii nieorganicznej dla studentów 1 i 2 roku. Od semestru letniego roku akademickiego 2019/2020 prowadzę również wykład i ćwiczenia z Krystalografii dla studentów 4 roku. Do chwili obecnej byłem promotorem 6 prac magisterskich oraz 6 prac inżynierskich. Dwoje moich dyplomantów ukończyło studia II stopnia z oceną celującą i znalazło się w gronie 17 najlepszych absolwentów Wydziału Chemicznego PWr w 2021 roku. Dodatkowo w obecnym roku akademickim 2021/2022 jestem promotorem 4 prac inżynierskich oraz 3 prac magisterskich. W ramach realizacji kierowanych przeze mnie grantów badawczych w latach 2017 - 2021 współpracowałem łącznie z 9 studentami, każdy z nich otrzymywał stypendium i zaangażowany był w prowadzenie badań eksperymentalnych w okresie od 6 do 14 miesięcy. W okresie lipiec-wrzesień 2020 sprawowałem opiekę naukową nad studentem Uniwersytetu w Bir Zajt – M. Awashra, który pod moim kierunkiem realizował pracę badawczą z zakresu syntezy nowych związków kompleksów metali bloku d i f z ligandem fosfomolibdenowym i fosfowolframowym.

We wrześniu 2021 byłem członkiem zespołu realizującego „Wakacyjne kursy dokształcające” z Podstaw chemii nieorganicznej, których celem było zapoznanie studentów studiów I stopnia z podstawowymi technikami pracy w laboratorium chemicznym.

#### **b) Osiągnięcia organizacyjne**

W latach 2010 - 2016 odpowiedzialny byłem za organizację i wyposażenie laboratoriów badawczych na Wydziale Chemii UWr i Wrocławskim Centrum Badań EIT+ w aparaturę i sprzęt niezbędny do realizacji grantów badawczych NCN lub finansowanych z Funduszy Europejskich. W 2018 roku w ramach realizacji grantu badawczego NCN nr 2017/26/D/ST5/01123 uruchomiłem pierwsze na Wydziale Chemicznym PWr laboratorium zaawansowanych syntez nieorganicznych i metaloorganicznych, które umożliwia syntezę związków kompleksowych w warunkach inertnych oraz przeprowadzenie badań ich aktywności katalitycznej w reakcjach polimeryzacji eterów i estrów cyklicznych i wybranych reakcjach organicznych.

#### **c) Osiągnięcia popularyzujące naukę**

Od 2014 roku zaangażowany jestem w promocję programu „zielonej chemii” oraz wykorzystania metod chemicznych do przetwarzania odpadów polimerowych nie nadających się do recyklingu mechanicznego. W ramach tej działalności brałem udział w programach telewizyjnych „Praca na czasie, czas na pracę” w TVP3 Wrocław oraz Wiadomości naukowe w TVP1 w 2014 roku. W 2015 roku w ramach Ligi Nauki wygłosiłem również wykład „Odpady polimerowe źródłem ekologicznych rozpuszczalników” dla młodzieży szkół średnich miasta Wrocławia. W latach 2008-2013 prowadziłem zajęcia dydaktyczne i popularyzujące naukę dla dzieci, młodzieży i dorosłych w ramach Dolnośląskiego Festiwalu Nauki (Wydział Chemii UWr).

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

Odbyte kursy i szkolenia:

- Opracowywanie metod chromatograficznych; WPT Wrocław, 2014 r.
- Wysokosprawna chromatografia cieczowa w teorii i praktyce; Hasco-Lek Wrocław, 2013 r.
- Modern techniques of Raman spectroscopy: mapping and optical activity; JCET Kraków 2012 r.
- Eksperymentalne, ilościowe badania gęstości elektronowych i zastosowania baz pseudoatomów do rekonstrukcji gęstości w kryształach; INTiBS PAN Wrocław, 2012 r.

- Najnowsze rozwiązania w technikach spektralnej analizy nieorganicznej; Perkin-Elmer Wrocław, 2011 r.
- Kurs przygotowania pedagogicznego w zakresie nauczania chemii w szkołach gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych; Wydział Chemii UWr 2008 r.

Referat Petrus

.....  
(podpis wnioskodawcy)

## LITERATURA

- <sup>1</sup> Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. P.; Singh, A. Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals. Academic Press, 2001.
- <sup>2</sup> Gibson, V. C.; Marshall, E. L. Rozdział 9.1 Metal Complexes as Catalysts for Polymerization Reactions. Comprehensive Coordination Chemistry II from Biology to Nanotechnology. Ed. McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. 2005, Elsevier.
- <sup>3</sup> Kobayashi, S.; Mori, Y.; Yamashita, Y. Rozdział 9.8 Metal Complexes as Lewis-acid Catalysts in Organic Synthesis. Comprehensive Coordination Chemistry II from Biology to Nanotechnology. Ed. McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. 2005, Elsevier.
- <sup>4</sup> Sasai, H.; Arai, T.; Satow, Y.; Houk, K. N.; Shibasaki, M. The First Heterobimetallic Multifunctional Asymmetric Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194-6198.
- <sup>5</sup> Shibasaki, M.; Sasai, H.; Arai T. Asymmetric Catalysis with Heterobimetallic Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236-1256.
- <sup>6</sup> Yamagiwa, N.; Qin, H.; Matsunaga, S.; Shibasaki M. Lewis Acid–Lewis Acid Heterobimetallic Cooperative Catalysis: Mechanistic Studies and Application in Enantioselective Aza-Michael Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13419-13427.
- <sup>7</sup> Yoshikawa, N.; Kumagai, N.; Matsunaga, S.; Moll, G.; Ohshima, T.; Suzuki, T.; Shibasaki, M. Direct Catalytic Asymmetric Aldol Reaction: Synthesis of Either syn- or anti- $\alpha,\beta$ -Dihydroxy Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2466-2467.
- <sup>8</sup> Tosaki, S.; Hara, K.; Gnanadesikan, V.; Morimoto, H.; Harada, S.; Sugita, M.; Yamagiwa, N.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. Mixed La–Li Heterobimetallic Complexes for Tertiary Nitroaldol Resolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11776-11777.
- <sup>9</sup> Kakei, H.; Sone, T.; Shotome, Y.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. Catalytic Asymmetric Cyclopropanation of Enones with Dimethyloxosulfonium Methylide Promoted by a La–Li<sub>3</sub>–(Biphenyldiolate)<sub>3</sub> + NaI Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13410-13411.
- <sup>10</sup> Yoshikawa, N.; Shibasaki, M. Lanthanide Complexes in Multifunctional Asymmetric Catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187-2210.

- 
- <sup>11</sup> Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813-5840.
- <sup>12</sup> Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176.
- <sup>13</sup> Wu, J.; Yu, T.-L.; Chen, C.-T.; Lin, C.-C. Recent developments in main group metal complexes catalyzed/initiated polymerization of lactides and related cyclic esters. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602-626.
- <sup>14</sup> Tong, R.; Cheng, J. Paclitaxel-initiated, Controlled Polymerization of Lactide for the Formulation of Polymeric Nanoparticulate Delivery Vehicles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4830-4834.
- <sup>15</sup> Tong, R.; Cheng, J. Ring-Opening Polymerization-Mediated Controlled Formulation of Polylactide-Drug Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4744-4754.
- <sup>16</sup> Chan, J. M.; Zhang, L.; Tong, R.; Ghosh, D.; Gao, W.; Liao, G.; Yuet, K. P.; Gray, D.; Rhee, J.-W.; Cheng, J.; Golomb, G.; Libby, P.; Langer, R.; Farokhzad, O. C. Spatiotemporal Controlled Delivery of Nanoparticles to Injured Vasculature, *PNAS*, **2010**, *107*, 2213-2218.
- <sup>17</sup> Azzi, J.; Tang, L.; Moore, R.; Tong, N.; El Haddad, T.; Akiyoshi, B.; Mfarrej, S.; Yang, M.; Jurewicz, T.; Ichimura, N.; Lindeman, R.; Cheng, J.; Abdi, R. Polylactide-Cyclosporin A Nanoparticles for Targeted Immunosuppression, *FASEB J.*, **2010**, *24*, 3927-3938
- <sup>18</sup> Cheng, J.; Tong, R. Controlled Synthesis of Camptothecin- Polylactide Conjugates and Nanoconjugates. *Bioconjugate Chem.* **2010**, *21*, 111-121.
- <sup>19</sup> Yin, Q.; Tang, L.; Cai, K.; Tong, R.; Sternberg, R.; Yang, X.; Dobrucki, L. W.; Borst, L. B.; Kamstock, D.; Song, Z.; Helferich, W. G.; Cheng, J.; Fan, T. M. Pamidronate functionalized nanoconjugates for targeted therapy of focal skeletal malignant osteolysis. *PNAS* **2016**, 4601-4609.
- <sup>20</sup> Kwiecień, I.; Adamus, G.; Jiang, G.; Radecka, I.; Baldwin, T. C.; Khan, H. R.; Johnston, B.; Pennetta, V.; Hill, D.; Bretz, I.; Kowalczyk, M. Biodegradable PBAT/PLA Blend with Bioactive MCPA-PHBV Conjugate Suppresses Weed Growth, *Biomacromol.*, **2018**, *19*, 511-520.
- <sup>21</sup> Bradley, D. C. Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1317-1322.
- <sup>22</sup> Kessler, V.G. The Synthesis and Solution Stability of Alkoxide Precursors. w: Klein, L.; Aparicio, M.; Jitianu, A. (eds) Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer, Cham. 2018, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_1).
- <sup>23</sup> Zhao, J.; Liu, Y.; Fan, M.; Yuana, L.; Zou, X. From solid-state metal alkoxides to nanostructured oxides: a precursor-directed synthetic route to functional inorganic nanomaterials. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 198-212.
- <sup>24</sup> O'Brien, P.; Pickett, N. L. Rozdział 9.23 Coordination Complexes as Precursors for Semiconductor Films and Nanoparticles. Comprehensive Coordination Chemistry II from Biology to Nanotechnology. Ed. McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. 2005, Elsevier.
- <sup>25</sup> Potdar, H. S.; Deshpande, S. B.; Date, S. K. Alternative Route for Synthesis of Barium Titanate Oxalate: Molecular Precursor for Macrocrystalline Barium Titanate Powders. *J. Amer. Ceramic. Soc.*, **1996**, *79.10*: 2795-2797.



- 
- <sup>26</sup> Drąg-Jarząbek, A.; Kosińska, M.; John, Ł.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P. Synthesis and Structural Characterization of a New Molecular Precursor for BaHfO<sub>3</sub>: A Simple Approach to Eu-Based Phosphors. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4212-4219.
- <sup>27</sup> Drąg-Jarząbek, A.; John, Ł.; Petrus, R.; Kosińska-Klähn, M.; Sobota, P. Alkaline-Earth Zirconate Perovskites MZrO<sub>3</sub> (M = Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) Derived from Molecular Precursors and Doped with Eu<sup>3+</sup> Ions. *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 4780-4788.
- <sup>28</sup> Shashank, M.; Daniele S. Molecular Engineering of Metal Alkoxides for Solution Phase Synthesis of High-Tech Metal Oxide Nanomaterials. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 9292-9303.
- <sup>29</sup> Lu, H.; Wright, D. S.; Pike, S. D. The use of mixed-metal single source precursors for the synthesis of complex metal oxides. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 854-871.
- <sup>30</sup> Sanchez-Lievanos, K. R.; Tariq, M.; Brennessel, W. W.; Knowles, K. E. Heterometallic trinuclear oxo-centered clusters as single-source precursors for synthesis of stoichiometric monodisperse transition metal ferrite nanocrystals. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 16348-16358.
- <sup>31</sup> Furdala, K. L.; Tilley, T. D. Thermolytic Transformation of Tris(alkoxy)siloxochromium(IV) Single-Source Molecular Precursors to Catalytic Chromia-Silica Materials. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1817-1827.
- <sup>32</sup> Pinsky, M.; Avnir, D. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575-5582.
- <sup>33</sup> Piedra-Aroni, S.; Ladavière, C.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Ring-Opening Polymerization with Zn(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Based Lewis Pairs: Original and Efficient Approach to Cyclic Polyesters. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13306-13309.
- <sup>34</sup> Li, X.-Q.; Wang, B.; Ji, H.-Y.; Li, Y.-S. Insights into the Mechanism for Ring-Opening Polymerization of Lactide Catalyzed by Zn(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/Organic Superbase Lewis Pairs, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7763-7772.
- <sup>35</sup> Wang, B.; Pan, L.; Ma, Z.; Li, Y. Ring-Opening Polymerization with Lewis Pairs and Subsequent Nucleophilic Substitution: A Promising Strategy to Well-Defined Polyethylene-like Polyesters without Transesterification. *Macromolecules* **2018**, *51*, 836-845.
- <sup>36</sup> Iwasaki, T.; Maegawa, Y.; Hayashi, Y.; Ohshima, T.; Mashima, K. Transesterification of Various Methyl Esters Under Mild Conditions Catalyzed by Tetranuclear Zinc Cluster. *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 5147-5150.
- <sup>37</sup> Ohshima, T.; Iwasaki, T.; Maegawa, Y.; Yoshiyama, A.; Mashima, K.; Enzyme-Like Chemoselective Acylation of Alcohols in the Presence of Amines Catalyzed by a Tetranuclear Zinc Cluster. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2944-2945.
- <sup>38</sup> Iwasaki, T.; Agura, K.; Maegawa, Y.; Hayashi, Y.; Ohshima, T.; Mashima, K. A Tetranuclear-Zinc-Cluster-Catalyzed Practical and Versatile Deprotection of Acetates and Benzoates. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 11567-11571.
- <sup>39</sup> Ohshima, T.; Iwasaki, T.; Mashima, K. Direct Conversion of Esters, Lactones, and Carboxylic Acids to Oxazolines Catalyzed by a Tetranuclear Zinc Cluster. *Chem. Commun.* **2006**, 2711-2713.

- 
- <sup>40</sup> Buttery, J. H. N.; Plackett, N. C.; Skelton, B. W.; Whitaker, C. R.; White, A. H. The structural characterization of some *t*-butanol solvates of some lithium halides, of LiX : <sup>t</sup>BuOH (1 : 4,6) ratio, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1870-1873.
- <sup>41</sup> Phomphrai, K.; Pracha, S.; Phonjanthuek, P.; Pohmakotr, M. Facile alcoholysis of L-lactide catalysed by group 1 and 2 metal complexes. *Dalton Trans.* **2008**, 3048–3050.
- <sup>42</sup> Liu, Z.-G.; Ouyang, J.-H.; Sun, K.-N. Improvement of electrical conductivity of trivalent rare-earth cation-doped neodymium zirconate by co-doping gadolinium and ytterbium. *Fuel Cells* **2010**, 10, 1050-1056.
- <sup>43</sup> Xu, Q.; Pan, W.; Wang, J.; Wan, C.; Qi, L.; Miao, H.; Mori, K.; Torigoe, T. Rare-earth zirconate ceramics with structure for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 340-342.
- <sup>44</sup> Zuniga, J. P.; Gupta, S. K.; Abdou, M.; Mao, Y. Effect of molten salt synthesis processing duration on the photoand radioluminescence of UV-, Visible-, and X-ray-excitable La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles. *ACS Omega*, **2018**, 3, 7757-7770.