

POSTĘPOWANIE HABILITACYJNE

dr Piotr Jerzy Leszczyński

Dyscyplina naukowa: chemia

Wydział Chemii, Uniwersytet imienia Adama Mickiewicza w Poznaniu

Załącznik 2a. AUTOREFERAT W JĘZYKU POLSKIM

1. Imię i nazwisko: Piotr Jerzy Leszczyński

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

Dyscyplina naukowa: chemia (chemia analityczna, elektrochemia organiczna)

1991–1998 doktorat z wyróżnieniem (13 maja 1998 r.)
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Pracownia Elektrochemii Organicznej
„Rola rozpuszczalnika w elektrochemicznej redukcji bromo- i chloropochodnych aromatycznych”
promotor: prof. dr hab. Jan S. Jaworski

1986–1991 magisterium (13 czerwca 1991 r.)
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej
„Badanie możliwości unieruchomienia enzymu na powierzchni szklanej elektrody pH-metrycznej”
promotor: prof. dr hab. Wiktor Pawłowski.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

2012–teraz adiunkt, Uniwersytet Warszawski
Centrum Nowych Technologii (CeNT UW)
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych (LTNFM)

2008–2012 adiunkt, Uniwersytet Warszawski
Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego (ICM UW)
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych (LTNFM)

2007–2008 wolontariusz, Uniwersytet Warszawski
Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego (ICM UW)
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych (LTNFM)

1991–2001 asystent, Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii, Pracownia Elektrochemii Organicznej.

Informacja prywatna:

1998–2009 przerwa w działalności naukowo-badawczej
1998 choroba szpiku kostnego
1998–1999 urlop dla poratowania zdrowia
1998–2019 wieloletnia terapia i rekonwalescencja
2007–2008 wolontariat w laboratorium prof. Wojciecha Grochali

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4.A Tytuł osiągnięcia naukowego:

Osiągnięciem będącym podstawą do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego, jest cykl 10 publikacji z lat 2010-2019 pod wspólnym tytułem:

„Analiza reaktywności stałych związków srebra(II) w heterofazowych reakcjach oksydacyjnej aktywacji wiązania C-H przebiegających z udziałem modelowych związków organicznych”

4.B Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

Prace przedstawione zostały w kolejności ich omawiania w tekście autoreferatu.

H.01. *Dalton Transactions* 41 (2012) 396–402

H.02. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* B66 (2010) 451–457

H.03. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2011) 2499–2507

H.04. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2011) 2508–2516

H.05. *Chemistry – A European Journal* 17 (2011) 10524–10527

H.06. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2016) 5401–5404

H.07. *Chemistry – A European Journal* 23 (2017) 1805–1813

H.08. *Dalton Transactions* 45 (2016) 18202–18207

H.09. *New Journal of Chemistry* 41 (2017) 10742–10749

H.10. *Journal of Fluorine Chemistry* 218 (2019) 105–110

Dane bibliometryczne dotyczące dorobku naukowego:

Dorobek naukowy habilitanta obejmuje 40 pełnotekstowych artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie znajdujących się w bazie Journal Citation Reports o sumarycznym Impact Factor: **143,484**. Dziesięć z nich (IF = **20,909**) opublikowanych zostało przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora, a kolejne 30 (IF = **122,575**) po doktoracie w latach 1999–2019.

Jako podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego, habilitant wybrał cykl **10** artykułów o sumarycznym Impact Factor: **38,386** i sumarycznej liczbie punktów MNiSW: **355** oraz **11** artykułów nie wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy lecz ilustrujących działalność badawczą w okresie po uzyskaniu stopnia naukowego doktora o sumarycznym Impact Factor: **54,657** i sumarycznej liczbie punktów MNiSW: **430**. Ponadto habilitant jest współautorem pełnotekstowych publikacji w materiałach z międzynarodowych konferencji naukowych oraz współtwórcą **6** zgłoszeń patentowych, a wyniki jego badań były prezentowane na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych.

Dane bibliometryczne:

– liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS): **415** (bez autocytowań)

– indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **13**

4.C Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania. Literą H oznaczono publikacje odnoszące się do spisu prac podanego w pkt. 4.A:

Wstęp, tło i cele badań

Celem naukowym prezentowanych prac badawczych [H.01–H.10] była porównawcza analiza reaktywności nieorganicznych soli srebra(II) względem związków organicznych. Wśród zbadanych soli srebra(II) można wymienić:

- siarczan(VI) srebra(II): $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$
- monohydrat siarczanu(VI) srebra(II): $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$
- fluorosiarczan(VI) srebra(II): $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$
- triflan srebra(II): $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$
- pirazynowy kompleks srebra(II): $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$

Jako układ referencyjny stosowano związki srebra(I), a także związek o mieszanej wartościowości srebra(I/III):

- siarczan(VI) srebra(I): Ag_2SO_4
- peroksydisiarczan(VI) srebra(I): $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$
- tlenek srebra(I/III): $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$

Dodatkowym celem prowadzonych badań naukowych było opracowanie sposobów zastosowania wspomnianych związków srebra(II) w syntezie organicznej i w przemyśle chemicznym, co zaowocowało sześcioma zgłoszeniami patentowymi [P.01–P.06].

Związki srebra(II) to bardzo silne utleniacze, ponieważ kationy Ag^{2+} mają konfigurację elektronową $4d^9$ i wykazują tendencję do przyjęcia jednego elektronu oraz przejścia w formę Ag^+ o zamkniętopowłokowej konfiguracji $4d^{10}$. Ogólnie, silne utleniacze definiuje się jako związki chemiczne, których standardowy potencjał reakcji elektrodowej, E° , przekracza $+2,0$ V vs. NHE [1]. Zakres potencjałów reakcji elektrodowej gdzie E° przekracza $+2,0$ V vs. NHE stanowi jedynie niewielki fragment skali potencjałów redoks, która zawiera się w zakresie od około $-3,09$ V dla pary N_2/HN_3 do $+4,11$ V dla układu $\text{PtF}_6/\text{PtF}_6^-$ w fazie gazowej. Wciąż odkrywane są coraz silniejsze utleniacze, potencjały standardowe wybranych par redoks, opartych na niemetalach i ich związkach wynoszą odpowiednio: KrF_2/Kr , $E^\circ = +3,27$ V; $\text{F}_2, 2\text{H}^+/2\text{HF}$, $E^\circ = +3,05$ V; XeF_2/Xe , $E^\circ = +2,32$ V; $\text{O}_3, 2\text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = +2,08$ V [1].

Znanych jest blisko dwadzieścia kationów metali bloku d na najwyższych stopniach utlenienia, które mogą być stabilizowane przez aniony fluorkowe, tlenkowe lub znacznie rzadziej chlorkowe, i które również zaliczają się do grupy silnych utleniaczy. Wybrane z nich to: platyna(VI) o potencjale standardowym pary $\text{PtF}_6/\text{PtF}_6^-$ oszacowanym w fazie gazowej na $+4,11$ V; nikiel(IV) osiągający potencjał $+3,8$ V w bezwodnym kwasie fluorowodorowym ($\text{NiF}_4/\text{NiF}_3$) oraz $+3,12$ V jako układ tlenkowy ($\text{NiO}_4^{2-}/\text{NiO}_2$); para $\text{PdO}_3/\text{PdO}_2$ o potencjale redoks równym $+2,03$ V; mangan(V) o potencjale redoks pary $\text{H}_3\text{MnO}_4/\text{MnO}_2$ równym $+2,09$ V; para redoks $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ o potencjale równym $+2,20$ V; para redoks $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$ o potencjale około $+2,4$ V; oraz pary redoks: $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ i $\text{AgO}^+/\text{Ag}^{2+}$ o potencjale, odpowiednio, $+1,98$ V i $+2,02$ V.

Silne właściwości utleniające srebra(II) okazały się niezwykle ciekawe dla Habilitanta, i postanowił on podjąć systematyczne badania nad reaktywnością soli srebra(II) w reakcjach z udziałem modelowych cząsteczek organicznych. W chwili rozpoczęcia prac badawczych przez Habilitanta w 2007 roku, wiedza o reaktywności soli srebra(II) względem związków organicznych była bardzo skąpa [2,3]. Co więcej, spośród znanych wówczas około stu soli srebra(II), m.in. AgF_2 , $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$, wszystkie zawierały fluor, stanowiąc silny czynnik fluorujący wobec związków organicznych [4,5,6,7]. Nie była wówczas znana żadna struktura krystaliczna soli srebra(II) wolnej od fluoru a zawierającej ligandy okso.

Wyniki testów reaktywności fluorku srebra(II) w stosunku do związków organicznych a także nieorganicznych przeprowadzonych przez mgr Dorotę Grzybowską oraz dr. Przemysława Malinowskiego stanowiły punkt

wyjścia do systematycznych badań reaktywności soli srebra(II) podjętych przez Habilitanta dla okso-soli srebra(II) [2,3].

W 2007 roku Habilitant dołączył jako wolontariusz do grupy prof. Wojciecha Grochali na Uniwersytecie Warszawskim, gdzie prowadził badania nad syntezą nowych związków srebra(II). Od przełomu 2008/2009 roku Habilitant prowadził swoje badania w ramach prestiżowego projektu FNP Team, kierowanego przez prof. Grochalę, a jego zadaniem była próba syntezy nowych materiałów, w tym materiałów hybrydowych organiczno-nieorganicznych srebra(II) o potencjalnie ciekawej strukturze krystalicznej, oraz związków srebra(I/II) o mieszanej wartościowości o potencjalnie ciekawych właściwościach magnetycznych.

W tym okresie, dr Przemysław Malinowski z grupy prof. Grochali otrzymał siarczan(VI) srebra(II), $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$, nieznan wcześniej związek chemiczny, a zarazem pierwszą sól srebra(II) niezawierającą fluoru. Badania grupy prof. Grochali zmierzały w stronę badania właściwości strukturalnych i magnetycznych nowo otrzymywanych związków srebra(II).

Z kolei Habilitant, podczas prowadzonych prób domieszkiwania i modyfikacji soli srebra(II) napotkał niespodziewane trudności eksperymentalne, które wynikały z problemów z wyborem odpowiedniego środowiska reakcji. Klasyczne rozpuszczalniki były nieodpowiednie, ponieważ gwałtownie reagowały ze związkami srebra(II) redukując je do srebra(I). Było to szczególnie widoczne podczas prób reaktywności soli srebra(II) względem związków organicznych. Zrodziła się wówczas idea bardziej szczegółowej eksploracji tego zagadnienia, które zasadniczo odbiegało od głównych celów badawczych grupy prof. Grochali (tzn. badań strukturalnych oraz określenia właściwości magnetycznych i elektrycznych soli srebra(II)). Habilitant stawiał sobie pytania dotyczące **natury reakcji chemicznych** zachodzących pomiędzy związkami organicznymi a solami srebra(II), a także dotyczące **kierunku obserwowanych procesów, ścieżek reakcji i możliwości ich kontroli**. Ponadto, w wyniku przeprowadzonych prac, udało się Habilitantowi eksperymentalnie wytypować niewielką grupę rozpuszczalników i związków organicznych, wykazujących znaczną trwałość względem soli srebra(II), pozwalającą na prowadzenie reakcji chemicznych w powtarzalnych warunkach.

Badania prowadzone przez Habilitanta w pierwszym okresie jego prac badawczych zaowocowały pięcioma publikacjami naukowymi [H.01–H.05], które w głównej mierze dotyczyły charakterystyki nowych związków srebra(II), ale wkład Habilitanta polegał na badaniu ich interakcji ze związkami organicznymi. Celem tych badań było reduktywne zdomieszkiwanie związków srebra(II). Dwie z tych prac dotyczyły pirazynowego kompleksu srebra(II), $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$, który był jednym z pierwszych znanych układów organiczno-nieorganicznych zawierającym srebro(II) [H.01, H.02]. Podczas tych prac zaobserwowano powolny proces rozkładu tego związku, co nasuwało pytania o kierunek biegnącego procesu oraz o stabilność chemiczną pirazyny (liganda wykazującego znaczną odporność na utlenianie) w obecności tak silnego utleniacza. Wyniki tych wstępnych prac badawczych Habilitanta w latach 2007–2012 [H.01–H.05] wykonywanych równolegle i w ramach badań zespołu prof. Grochali skłoniły go do otwarcia własnej, niezależnej tematyki badawczej ukierunkowanej bezpośrednio na badanie reaktywności soli srebra(II) względem związków organicznych, a także wykorzystania soli srebra(II) w syntezie organicznej, co stanowi trzon niniejszej rozprawy.

W latach 2013–2019 Habilitant prowadził własne badania naukowe w ramach dwóch kierowanych przez siebie projektów: NCN OPUS 4 pt. „Porównawcza analiza reaktywności $\text{Ag}(\text{II})\text{SO}_4$, $\text{Ag}(\text{I})\text{S}_2\text{O}_8$ oraz $\text{Ag}(\text{I})\text{Ag}(\text{III})\text{O}_2$ w stosunku do serii modelowych związków organicznych” (2013–2016) oraz NCN OPUS 10 pt. „Oksydacyjna aktywacja lekkich węglowodorów przez sole srebra(II) zawierające słabo koordynujące aniony” (2016–2019). Badania te zaowocowały, jak do tej pory, kolejnymi pięcioma publikacjami naukowymi [H.06–H.10], sześcioma zgłoszeniami patentowymi [P.01–P.06], szeregiem prac dyplomowych oraz owocną współpracą z naukowcami m.in. z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego oraz z Instytutu Jožefa Stefana w Ljublanie w Słowenii.

Tematyka badań Habilitanta jest o tyle nowatorska, iż w literaturze brak było doniesień na temat reaktywności autentycznych lecz niefluorujących związków srebra(II) w stosunku do związków organicznych. Jedynym układem opisanym w literaturze był tlenek srebra, „AgO”, który *de facto* nie jest związkiem srebra(II)

lecz układem o mieszanej wartościowości (I/III). Mimo to wyniki prac badawczych nad reaktywnością tlenku srebra(I/III) o mieszanej wartościowości w stosunku do modelowych związków organicznych stanowiły cenne źródło informacji referencyjnych dla Habilitanta. Przykładowo, reaktywność $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{O}_2$ w procesach rodnikowego alkilowania cyklopentanonu i cykloheksanonu alkenami opisali Hajek i Malek [8]. Reakcje cyklopentanonu i cykloheksanonu w obecności modelowych n-alkenów (odpowiednio okten i deken) oraz $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{O}_2$ przebiegały pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturach zawierających się w przedziale 80–130°C. Czas prowadzenia reakcji zawierał się w przedziale 5–30 godzin. W większości przeprowadzonych reakcji testowych stosunek molowy substratów oraz wynosił: 10:1:1 (cyklopentanon lub cykloheksanon):(okten lub decen):(Ag^IAg^{III}O₂). Produkty reakcji przebiegających z wydajnością zawierającą się w przedziale 68–72% stanowiły odpowiednie 2-*n*-alkilocykloalkany. Cykloheksen użyty do alkilowania cyklopentanonu i cykloheksanonu w reakcji rodnikowej inicjowanej Ag^IAg^{III}O₂, okazał się mniej reaktywny. Uzyskane wydajności były niewielkie i nie przewyższały 17%. Reakcje z użyciem cykloheksenu, prowadzono w temp. 80°C w stosunku molowym 1:1:1 (cyklopentanon lub cykloheksanon) : (cykloheksen) : (Ag^IAg^{III}O₂). Autorzy omawianej publikacji nie uwzględnili tworzenia wody w procesie generowania rodników organicznych przez Ag^IAg^{III}O₂ ani możliwego udziału rodników hydroksylowych w procesach rodnikowego alkilowania cyklopentanonu i cykloheksanonu alkenami.

Studium reaktywności Ag^IAg^{III}O₂ oraz możliwość zastosowania wspomnianego związku srebra(I/III) w procesach utlenienia toluenu, izomerycznych ksylenów, mezytylenu, oraz cymenu przedstawił Syper [9]. Produktami utlenienia wymienionych węglowodorów aromatycznych były odpowiednie aldehydy a wydajności zawierały się w przedziale 54–70%. Reakcje utleniania prowadzono w 85% kwasie ortofosforowym(V), H₃PO₄, lub roztworach wspomnianego kwasu w dioksanie oraz kwasie octowym. Czas prowadzenia reakcji zawierał się w przedziale 30–120 minut natomiast temperatura, w której przeprowadzano poszczególne reakcje zawierała się w przedziale od –10°C do –40°C. Autor pracy analizuje także reaktywność Ag^IAg^{III}O₂ w stosunku do serii alkoholi alifatycznych (w tym cykloheksanol) i aromatycznych. Produktami utlenienia były odpowiednie aldehydy oraz cykloheksanon. Reakcje utleniania alkoholi prowadzono w wodnych roztworach kwasów azotowego(V) i ortofosforowego oraz mieszaninie kwasów ortofosforowego i octowego.

Habilitant stosował tlenek srebra(I/III), Ag^IAg^{III}O₂, jako układ odniesienia umożliwiający ocenę reaktywności siarczanu(VI) srebra(II) oraz peroksodisiarczanu(VI) srebra(I), choć w innych rozpuszczalnikach. Wnikliwa analiza danych literaturowych dotyczących reaktywności tlenku srebra(I/III) w stosunku do modelowych związków organicznych (w tym benzenu, toluenu i izomerycznych ksylenów) umożliwiła Habilitantowi zrozumienie analogii oraz różnic w przebiegu reakcji Ag^{II}SO₄ z mieszaniną benzen-toluen [N.01].

Habilitant, wspólnie ze swoimi studentami i współpracownikami, stosował sole srebra(II) jako reagenty o względem związków organicznych. Wykorzystywane były niefluorujące związki srebra(II), w tym siarczan(VI) srebra(II), Ag^{II}SO₄ i monohydrat siarczanu(VI) srebra(II), [Ag^{II}(H₂O)]₂[Ag^{II}(SO₄)₂], po raz pierwszy otrzymane w laboratorium prof. Grochali, a także fluorosiarczan(VI) srebra(II), Ag^{II}(SO₃F)₂, i triflan srebra(II), Ag^{II}(SO₃CF₃)₂, które były znane od lat '70 XX w., lecz bardzo słabo uprzednio scharakteryzowane.

Habilitant zaobserwował przy tym niezwykle właściwości soli srebra(II), które wykazują zdolność nie tyle do utleniania związków organicznych, ale do ich oksydatywnej aktywacji, co prowadzi do modyfikacji ich struktury molekularnej, szczególnie do **sprzęgania** (ang. **oxidative C–C coupling**) [H.09–H.10]. Badał również wpływ natury chemicznej stosowanych reagentów srebrnych na przebieg badanych reakcji chemicznych, prowadząc badania porównawcze pary elektromerów: Ag₂S₂O₈ i Ag^{II}SO₄, z których jeden zawierał srebro(I) a drugi srebro(II) mimo identycznego składu pierwiastkowego: Ag:S:O = 1:1:4 [H.08]. Habilitant brał również udział w opracowaniu nowych odczynników zawierających srebro(II), czyli mikrokrystalicznego siarczanu(VI) srebra(II) wykazującego dużą czystość i wysoką jakość [H.06], i monohydratu siarczanu(VI) srebra(II), pierwszego związku srebra(II) zawierającego cząsteczki wody w strukturze krystalicznej, a zarazem pierwszego związku srebra(II) trwałego w powietrzu atmosferycznym [H.07], i następnie badał ich reaktywność w stosunku do związków organicznych [H.09–H.10].

Wykorzystanie soli srebra(II) w procesie oksydatywnej aktywacji związków organicznych jest możliwe ze względu na obecność kationów srebra(II), posiadających niesparowany elektron na orbitalu 4d (Ag^{2+}), co sprawia, że $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$, $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$, $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ oraz $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ mogą stanowić inicjatory reakcji wolnorodnikowych [H.09–H.10]. Peroksodisarczan(VI) srebra(I), $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$, stanowiący elektromer $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$, posiada wakancję w powłoce elektronowej przeniesioną z atomu srebra (Ag , $4d^9 \rightarrow 4d^{10}$) na jeden z atomów tlenu grupy siarczanowej (O , $2p^6 \rightarrow 2p^5$) z następczym utworzeniem wiązania O–O [H.08] i nie zawiera niesparowanych elektronów. Elektromery te charakteryzuje identyczny wzór cząsteczkowy przy zupełnie odmiennych własnościach fizykochemicznych, które Habilitant istotnie zaobserwował w czasie prowadzenia swoich prac badawczych.

Prezentowany tu ciąg badań naukowych wydaje się być unikatowy głównie z tego powodu, że żaden inny ośrodek naukowy nie prowadzi badań związanych z wykorzystaniem soli srebra(II) takich jak $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$, $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$, $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ itp. w syntezie organicznej, co kontrastuje z **powszechnym** użyciem związków miedzi(II) w reakcjach sprzęgania (miedź jest przecież lżejszym analogiem srebra w Układzie Okresowym Pierwiastków Chemicznych). Pionierskie aspekty tych badań obejmują wykorzystanie niefluorujących soli srebra(II) o wysokiej czystości, a także stabilności w warunkach atmosferycznych w przypadku hydratu siarczanu(VI) srebra(II). Dzięki temu, możliwe było uzyskanie wyników cechujących się wysoką powtarzalnością, oraz wnioskowanie o naturze i przypuszczalnym mechanizmie zaobserwowanych reakcji.

Poza opisaną wyżej autorską tematyką skutkującą przedstawianym osiągnięciem naukowym, w latach 2007–2019 Habilitant brał również udział w innych projektach, gdzie swoim doświadczeniem wspierał młodszych współpracowników, głównie dr. Karola Fijałkowskiego i dr. Tomasza Jaronia, prowadzących badania w zakresie stałych materiałów bogatych w wodór. Uczestniczył głównie w pracach związanych z syntezą organiczno-nieorganicznych związków pośrednich, w pracach związanych z doбором odpowiedniego medium do prowadzenia reakcji silnych reduktorów wodorkowych, a także w dyskusjach koncepcyjnych i poszukiwaniach literaturowych. Prace te zaowocowały do tej pory 11 publikacjami naukowymi [S.01–S.11] stanowiącymi uboczny dorobek Habilitanta w okresie po otrzymaniu stopnia naukowego doktora.

Podczas prowadzenia prac badawczych Habilitant współpracował z wieloma naukowcami. Ich trzon stanowili pracownicy i studenci Uniwersytetu Warszawskiego, głównie z zespołu prof. Wojciecha Grochali, m.in.:

- prof. dr hab. Wojciech Grochala (kierownik LTNFM, Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski)
- prof. dr hab. Michał K. Cyrański (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski)
- dr hab. Mariana Derzsi (Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski)
- dr hab. Rafał Jurczakowski (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski)
- dr hab. Damian Pocięcha (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski)
- dr Łukasz Dobrzycki (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski)
- dr Karol J. Fijałkowski (Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski)
- dr Przemysław J. Malinowski (Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski)
- dr Tomasz Michałowski (Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski)
- dr Piotr Połczyński (Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski)
- mgr Tomasz Gilewski (Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski)
- mgr Jakub Gawraczyński (Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski)

Część badań była prowadzona we współpracy międzynarodowej z następującymi badaczami:

- dr Zoran Mazej (Instytut Jožefa Stefana, Ljubljana, Słowenia)
- dr Zvonko Jagličič (Uniwersytet w Ljublanie, Ljubljana, Słowenia)
- dr Viktor V. Struzhkin (Geophysical Laboratory, Carnegie Institution, Waszyngton, USA)
- dr Vitalij B. Prakapenka (Center for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, USA)

Habilitant sprawował faktyczną i formalną opiekę nad studentami biorącymi udział w badaniach naukowych stanowiących sedno jego projektów naukowych NCN OPUS 4 oraz NCN OPUS 10:

- Marzena Balcerzewska (Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski)
- Krzysztof Czajkowski (Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski)
- Daniel Rodak (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski)
- Marek Stryczyk (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski)
- Adam K. Budniak (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski)
- Karolina Kożuchowska (Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego)
- Marcin Dobucki (Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego)

Znalazło to potwierdzenie w **sześciu** pracach licencjackich: Marzeny Balcerzewskiej, Krzysztofa Czajkowskiego, Daniela Rodaka, Marka Stryczyka, Karoliny Kożuchowskiej i Marcina Dobuckiego oraz w pracy magisterskiej mgr. Adama K. Budniaka realizowanych pod opieką Habilitanta i obronionych na Wydziale Fizyki oraz Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, a także Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym, Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego.

Poniżej zaprezentowano skrócony opis najważniejszych badań naukowych Habilitanta i ich rezultatów (dla ułatwienia lektury przypisany fragmentami do konkretnych publikacji składających się na osiągnięcie naukowe, ze szczególnym naciskiem na te prace, w których wkład koncepcyjny i udział Habilitanta w ich powstaniu był wiodący). Tę część autoreferatu zamyka opis aktualnie prowadzonych prac oraz podsumowanie najważniejszych wyników i plany na najbliższą przyszłość.

H.01

Pirazynowy kompleks srebra(II), $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$, otrzymany po raz pierwszy w latach 70-tych XX wieku [10], posiada kilka cech fascynujących dla chemików i fizyków. Ligandy pirazynowe obecne w strukturze krystalicznej ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$, oznaczone jako „pyz”), łączą jony Ag^{2+} (o konfiguracji $4d^9$) tworząc dwuwymiarową sieć, natomiast aniony perokso-disarczanowe tworzą linkery pomiędzy tymi sieciami 2D [11,12,H.01]. Co ciekawe, cząsteczka pirazyny wykazuje bardzo dużą odporność na utlenienie i nie ulega destrukcji w trakcie syntezy kompleksu $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ przebiegającej w obecności wody. Konsekwencją budowy sieci 2D w strukturze $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ jest zjawisko nadwymiany pomiędzy orbitalami d kationów srebra(II) oraz orbitalami cząsteczek pirazyny, umożliwiające uporządkowanie magnetyczne tego kompleksu, co potwierdziły pomiary podatności magnetycznej, które pozwoliły sklasyfikować kompleks $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ jako dwuwymiarowy antyferromagnetyk [10,11].

Prace badawcze podjęte przez Habilitanta w latach 2008–2012, w ramach projektu FNP Team realizowanego w zespole kierowanym przez prof. Grochałę, miały na celu eksperymentalną weryfikację hipotezy dotyczącej możliwości domieszkania struktury kationowej 2D kompleksu $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ jonami Ag^+ . Zgodnie z przyjętą hipotezą, proces domieszkania kompleksu $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ jonami Ag^+ umożliwiłby otrzymanie nowego nieopisanego w literaturze kompleksu $[\text{Ag}^{\text{I}}_x\text{Ag}^{\text{II}}_{1-x}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ o mieszanej wartościowości srebra(I/II), posiadającego aktywne elektrycznie defekty punktowe sieci 2D zawierającej kationy Ag^{2+} i Ag^+ . Domieszkanie planowano zrealizować poprzez przeprowadzenie reakcji redoks kompleksu $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ z udziałem modelowych związków organicznych oraz nieorganicznych. Spodziewano się również zaobserwować powstawanie kompleksu $[\text{Ag}^{\text{I}}_x\text{Ag}^{\text{II}}_{1-x}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ podczas termicznego rozkładu $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ prowadzonego w kontrolowanych warunkach (TGA/DSC).

W chwili podjęcia przez Habilitanta prac badawczych, pełna charakterystyka fizykochemiczna kompleksu $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ (m.in. precyzyjnie zmierzone widma w zakresie bliskiej i dalekiej podczerwieni, widmo Ramana, reaktywność chemiczna, stabilność termiczna, struktura krystaliczna) nie była znana. Ze względu na to, że kompleks $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ nie był dostępny komercyjnie, konieczne było otrzymanie przez Habilitanta czystych próbek pirazynowego kompleksu srebra(II) na potrzeby prowadzonych badań.

Habilitant opracował nową metodę syntezy kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$, alternatywną do metody opisanej wcześniej w literaturze [10]. Nowa, korzystniejsza od znanej dotychczas, metoda syntezy zakładała użycie wodnych roztworów prekursorów: soli srebra(I), pirazyny oraz peroksodisiarczanu(VI) amonu $(NH_4)_2S_2O_8$. Wykorzystanie peroksodisiarczanu(VI) amonu okazało się tutaj kluczowe ze względu na jego znacznie lepszą rozpuszczalność w wodzie, w porównaniu ze stosowanym wcześniej peroksodisiarczanem(VI) potasu. Zastosowanie nowej metody pozwalało na otrzymanie bardzo czystych próbek kompleksu, co zostało potwierdzone przez znakomitą zgodność wyników analizy elementarnej oraz grawimetrycznego oznaczenia zawartości srebra z wartościami teoretycznymi obliczonymi dla wzoru $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ [H.01], a także wyniki pomiarów podatności magnetycznej w funkcji temperatury, tożsame z danymi literaturowymi [10,11]. Równolegle, Habilitant prowadził próby otrzymania kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ w środowisku niewodnym, jednak próby te nie zakończyły się sukcesem. Co ciekawe, porażką zakończyły się także próby uzyskania analogicznych kompleksów ale z innymi anionami (nadchloranowym(VII), wodorosiarczanowym(VI), azotanowym(V), etc.).

Otrzymanie próbek kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ o wysokiej czystości umożliwiła Habilitantowi zebranie kompletu widm w bliskiej i dalekiej podczerwieni oraz widm Ramana. Widma IR świeżo otrzymanego kompleksu, starannie wysuszonego pod próżnią, rejestrowane w zakresie $3800-50\text{ cm}^{-1}$, zawierały szerokie pasmo w zakresie $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ sugerujące obecność wody w jego strukturze krystalicznej. W tym miejscu należy podkreślić, że dostępne w literaturze widmo IR kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ było przedstawione jedynie w zakresie $1350-400\text{ cm}^{-1}$, co uniemożliwiało wnioskowanie o obecności lub braku wody w tych próbkach [10]. Niestety, syntezie kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ z roztworów wodnych towarzyszy proces okluzji cząsteczek wody w jego strukturze krystalicznej, co stosunkowo szybko prowadzi do nieodwracalnej destrukcji tego związku. Obecność śladowych ilości nowych faz krystalicznych takich jak produkty rozkładu kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$, oraz odmiany polimorficzne monohydratu: $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8(H_2O)$, obserwowano już po 24 godzinach od otrzymania próbki, mimo przechowywania jej w naczyniu teflonowym w komorze rękawicowej (glovebox) w temperaturze -35°C [H.01 (Fig. 2)]. Okluzję wody w strukturze kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ potwierdził także wykonany przez Habilitanta pomiar TGA/DSC [H.01 (Fig. 7)].

Niestety, kontrolowany proces termicznego rozkładu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ nie doprowadził do powstawania kompleksu o mieszanej wartościowości $[Ag^I_6Ag^{II}_{1-6}(pyz)_2]S_2O_8$. Habilitantowi nie udało się także otrzymać kompleksu $[Ag^I_6Ag^{II}_{1-6}(pyz)_2]S_2O_8$ w cyklu eksperymentów z udziałem $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ oraz modelowych związków organicznych i nieorganicznych. Reakcje były przeprowadzane w warunkach heterofazowych, ponieważ pirazynowy kompleks srebra(II) jako polimer koordynacyjny jest nierozpuszczalny w wodzie i w znanych rozpuszczalnikach organicznych [H.01 (Table 3)].

W reakcjach redoks obserwowano wyłącznie całkowity rozkład kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ lub brak jego reaktywności. Niemniej, wyniki prostych jakościowych testów redoks były ciekawe i stanowiły inspirację do dalszych systematycznych analiz reaktywności stałych związków srebra(II).

Analiza ewolucji dyfraktogramów czasie, rezultat serii codziennych pomiarów proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej mierzonych na przestrzeni 10 miesięcy z użyciem tej samej, szczelnie zamkniętej kapilary kwarcowej zawierającej próbkę kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$, umożliwiła dr Armandowi Budzianowskiemu na rozwiązanie i udokładnienie struktury krystalicznej tego kompleksu. Kompleks $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $C2/c$ [H.01 (Fig. 2)]. Już w trakcie trwania badań strukturalnych prowadzonych przez Habilitanta, ukazały się 2 publikacje dużych międzynarodowych grup badawczych dotyczące badań strukturalnych kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$. Pierwsza z nich dotyczyła struktury krystalicznej kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$, która była tożsama ze strukturą uzyskaną przez Habilitanta [11]. Druga z nich opisywała proces ewolucji dyfraktogramów proszkowych kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ na przestrzeni 5 miesięcy, co pozwoliło autorom tej pracy na zidentyfikowanie nieznaną fazę zanieczyszczeń, krystalizującej w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $C2$, jednak nie umożliwiło im podania żadnych dodatkowych informacji dotyczących struktury związków tworzących obserwowaną nową fazę krystaliczną [12].

Częściowa publikacja informacji strukturalnych dotyczących kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ przez inne grupy badawcze [11,12] skłoniła Habilitanta do przeprowadzenia dalszych systematycznych badań dotyczących przebiegu procesu rozkładu kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ w obecności zaokludowanej wody wraz z analizą powstających produktów. Analiza obrazu mikroskopowego produktów rozkładu kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ obserwowanych w świetle spolaryzowanym przez dr. Budzianowskiego, doprowadziła do odkrycia i wyselekcjonowania grupy bezbarwnych kryształów o jakości umożliwiającej pomiary rentgenowskie. Pomiar monokrystaliczny jednego z nich, przeprowadzony w temperaturze 100 K przez prof. Michała K. Cyrańskiego, w sposób jednoznaczny potwierdziła obecność wodorosiarczanu(VI) pirazyniowego ($pyzH^+HSO_4^-$; PHS) w produktach rozkładu kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ przebiegającego w obecności zaokludowanej wody [**H.02**]. Analiza rentgenowska innego monokryształu pozwoliła na rozwiązanie przez dr. Łukasza Dobrzyckiego struktury krystalicznej niezwyklego kompleksu srebra(I): $[(Ag^I(pyiz))_5(H_2O)_2(HSO_4)_2(H(SO_4)_2)]$ w produktach rozkładu kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$. Ten kompleks srebra(I) zawierał rzadko spotykane aniony $H(SO_4)_2^{3-}$, a analiza topologii wiązań chemicznych w jego strukturze krystalicznej, przeprowadzona przez dr. Dobrzyckiego, potwierdziła że jest to związek srebra(I) a nie, jak błędnie wcześniej sądzono, kompleks o mieszanej wartościowości: $[Ag^I(pyiz)]_4[Ag^{II}(pyiz)](H_2O)_2(HSO_4)_2(SO_4)_2$ [13].

Ponadto, analiza ewolucji dyfraktogramów kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ na przestrzeni 10 miesięcy, umożliwiła dr. Budzianowskiemu indeksację refleksów i określenie parametrów komórek elementarnych nowych kompleksów pirazynowych $Ag(II)$: monohydratu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8(H_2O)$ występującego w dwóch odmianach polimorficznych oraz hemihydratu $[Ag^{II}(pyz)]_2(HSO_4)_2(H_2O)_{0.5}$, co potwierdziło wcześniejsze obserwacje dotyczące okluzji cząsteczek wody w kompleksie $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$, potwierdzając tym samym obserwacje Habilitanta.

Badania dotyczące pirazynowego kompleksu srebra(II), $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$, zaowocowały szeregiem istotnych obserwacji dotyczącej zachowania związków organicznych w kontakcie ze związkiem srebra(II). Gwałtowność zachodzących reakcji lub ich całkowita inhibicja („zero-jedynkowość”) sugerowały, że istotą tych reakcji jest proces utleniania związków organicznych prowadzący do ich degradacji, przy jednoczesnej pełnej redukcji srebra(II) do srebra(I), bez możliwości zatrzymania reakcji na stadium niewielkiego domieszkowania lub nawet powstania związku srebra o mieszanej wartościowości. W dalszych badaniach prowadzonych przez Habilitanta całkowicie skupił się on na zagadnieniu poznania mechanizmu reakcji pomiędzy solami srebra(II), a związkami organicznymi, a także na poznaniu kierunków w jakich biegnęły obserwowane procesy.

H.02

Odkrycie kryształów nowego, nie znanego dotąd związku chemicznego, wodorosiarczanu pirazyniowego ($pyzH^+HSO_4^-$; PHS) w produktach rozkładu kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$, przebiegającego z udziałem zokludowanej wody [**H.01**], zainspirowało Habilitanta do określenia charakterystyki fizykochemicznej PHS. Niestety, ilość kryształów które posłużyły do rozwiązania struktury krystalicznej PHS była niewystarczająca do zarejestrowania kompletu widm IR. W konsekwencji Habilitant przeprowadził syntezę próbki PHS na skalę 400 mg oraz opracował metodę jej rekryształizacji umożliwiającą otrzymanie monokryształów [**H.02** (Fig. S1)].

Nieoczekiwanie, struktura krystaliczna PHS rozwiązana przez prof. dr hab. Michała K. Cyrańskiego z pomiaru dyfrakcji rentgenowskiej monokryształu otrzymanego po rekryształizacji próbki $pyzH^+HSO_4^-$ otrzymanej w syntezie przeprowadzonej przez Habilitanta była inna niż ta otrzymana z monokryształu wyizolowanego z produktów rozkładu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ [**H.01**]. Odmiana polimorficzna α -PHS, otrzymana w syntezie przeprowadzonej przez Habilitanta, krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$, podczas gdy odmiana polimorficzna β -PHS, wyizolowana z produktów rozkładu kompleksu $[Ag^{II}(pyz)_2]S_2O_8$ przebiegającego z udziałem zokludowanej wody, krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P-1$ [**H.02** (Table 1)]. Analiza topologii wiązań wodorowych w strukturach krystalicznych obu odmian polimorficznych, przeprowadzona przez dr. Budzianowskiego, wskazywała w strukturze krystalicznej odmiany α -PHS na obecność wiązań $NH\cdots O$ i $OH\cdots O$, a w strukturze β -PHS na obecność wiązań $NH\cdots O$ i $OH\cdots N$

[H.02 (Fig. 1, Fig.3, Fig.4, Table 2)]. Przeprowadzone przez dr hab. Marianę Derzsi obliczenia DFT sugerowały stabilność struktury hipotetycznej odmiany polimorficznej β' -PHS, krystalizującej w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P1.

Analiza dyfraktogramów, rejestrowanych w zakresie temperatur zawierających się w przedziale 103–425 K, podczas pomiarów proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej odmiany polimorficznej α -PHS wykazała brak przemiany fazowej prowadzącej do otrzymania nowych odmian polimorficznych w warunkach pomiaru [H.02 (Fig. 2)]. Pomiary z zastosowaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC przeprowadzone przez dr hab. Damiana Pocięchę wykazały, że odmiana polimorficzna α -PHS ma temperaturę topnienia zawierającą się w przedziale 409–411 K [H.02 (Fig. S3)]. Wykonanie podobnego pomiaru dla odmiany polimorficznej β -PHS uniemożliwiła znikoma ilość tego materiału, jaką dysponował Habilitant. Zarejestrowane przez Habilitanta widma PHS w zakresie bliskiej i dalekiej podczerwieni przedstawione w części SI publikacji [H.02 (Fig. S4)] dobrze korespondowały z strukturą krystaliczną wodorosiarczanu(VI) pirazyniowego.

Badania dotyczące odmian polimorficznych PHS, w których brał udział Habilitant, stanowią naturalne uzupełnienie jego badań dotyczących produktów rozkładu kompleksu $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{pyz})_2]\text{S}_2\text{O}_8$, i wpisują się w prezentowany tu cykl badań reaktywności stałych związków srebra(II). Własności fizykochemiczne PHS, jego struktura krystaliczna wykazująca zjawisko polimorfizmu, a także sposób prowadzenia procesu krystalizacji pozwalający na uzyskanie monokryształów, nie były wcześniej opisane w literaturze. Wyniki przedstawione w pracy [H.02] wzbogaciły wiedzę dotyczącą chemii prostych soli pirazyniowych oraz ich struktur krystalicznych [14,15,16,17,18,19].

H.03

Fluorosiarczan(VI) srebra(II), $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$, został otrzymany raz pierwszy przez Aubkego i Leunga pod koniec lat 70-tych XX wieku [20,21]. Aubke i Leung przedstawili wówczas jedynie fragmentaryczne wiadomości dotyczące właściwości fizykochemicznych tego materiału, podając opis tylko kilku pasm w widmie w podczerwieni (IR), oraz wartość temperatury Curie ($T_c = 20$ K [20]), którą wiele lat później skorygowali w swojej kolejnej publikacji w 1995 r. ($T_c = 40$ K [21]). Prace prowadzone w latach 2008–2012 w zespole prof. Grochali miały na celu dokładniejsze poznanie tego materiału.

Prace badawcze podjęte przez Habilitanta miały na celu przeprowadzenie testów reaktywności fluorosiarczanu(VI) srebra(II) względem wybranych związków organicznych i nieorganicznych w kontekście możliwości domieszkania jego struktury. W świetle wcześniejszych obserwacji zachowania związków organicznych w kontakcie z kompleksem pirazynowym srebra(II), Habilitant zdecydował się przeprowadzić systematyczne poszukiwania odpowiedniego medium organicznego do prowadzenia reakcji chemicznych z wykorzystaniem odczynników srebra(II).

Z uwagi na niedostępność komercyjną fluorosiarczanu(VI) srebra(II), konieczna była synteza tego odczynnika. W toku prac badawczych dr. Przemysław J. Malinowski, dr. Tomasz Michałowski oraz dr Zoran Mazej opracowali nowe, alternatywne do opisanych w literaturze, metody syntezy fluorosiarczanu(VI) srebra(II), oraz otrzymali próbki $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ o wysokiej czystości [H.03]. Otrzymane kryształy fluorosiarczanu(VI) srebra(II) okazały się niezwykle reaktywne, szybko ulegając rozpadowi do fluorosiarczanu(VI) srebra(I), co uniemożliwiło pomiar ich monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej [H.03 (Fig. 2)]. W konsekwencji, struktura krystaliczna $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ została rozwiązana przez dr. Malinowskiego na podstawie pomiarów proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$ [H.03 (Table 1, Fig. 3)]. Z kolei szczegółowa analiza dyfraktogramów zanieczyszczonych próbek $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ pozwoliła na identyfikację fluorosiarczanu(VI) srebra(I/II) o mieszanej wartościowości $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ oraz fluorku srebra(II), a także określenie parametrów ich komórek elementarnych, choć niestety rozwiązanie struktury krystalicznej $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ okazało się niemożliwe. Fluorosiarczan(VI) srebra(I/II) o mieszanej wartościowości został wcześniej opisany Aubkego i Leunga lecz również bez podania jego struktury krystalicznej [20].

Pomiary podatności magnetycznej fluorosiarczanu(VI) srebra(II) w funkcji temperatury, przeprowadzone przez dr Zvonko Jagličića, wykazały, że $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ wykazuje uporządkowanie ferromagnetyczne, a wartość temperatury Curie jest równa 24,8 K. Z kolei pomiary momentu magnetycznego w zmiennym polu magnetycznym umożliwiły zaobserwowanie histerezy magnetycznej w temperaturze 5 K i pozwoliły zaklasyfikować fluorosiarczan(VI) srebra(II) jako miękki ferromagnetyk, a pomiary widm elektronowego rezonansu spinowego (ESR), wykonane w zakresie temperatur 2,4–293 K, pozwoliły na wyznaczenie wartości współczynników rozczepienia spektralnego [H.03 (Fig. 6, Fig. 8, Fig. 9)].

Obliczenia DFT przeprowadzone przez dr hab. Marianę Derzsi umożliwiły lepsze zrozumienie magnetycznej i elektronowej struktury fluorosiarczanu(VI) srebra(II). Położenie pasm w widmach w zakresie bliskiej i dalekiej podczerwieni zmierzonych przez dr. Malinowskiego dobrze korelowały z obliczeniami DFT. Z kolei dr Mazej zarejestrował widma Ramana [H.03 (Table 2)].

Prowadzone przez dr. Malinowskiego termogravimetryczne i kalorymetryczne (TGA/DSC) prace badawcze dotyczące procesu rozkładu termicznego fluorosiarczanu(VI) srebra(II) wykazały, że $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ jest mniej stabilny termicznie niż sugerowały to wcześniejsze wyniki przedstawione przez Aubkego i Leunga [20], a proces jego termicznego rozkładu nie prowadzi do powstawania fluorosiarczanu(VI) srebra(I/II) o mieszanej wartościowości $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ [H.03, Fig. 5].

Habilitant przeprowadził serię testów reaktywności fluorosiarczanu(VI) srebra(II) z udziałem modelowych związków organicznych i nieorganicznych w warunkach heterofazowych, ponieważ $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ jest nierozpuszczalny w kwasie fluorosulfonowym(VI) (HSO_3F), ani w żadnym znanym rozpuszczalniku organicznym.

W przeprowadzonych reakcjach redoks najczęściej Habilitant najczęściej obserwował gwałtowny lub powolny rozkład $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ prowadzący do powstawania związków srebra(I), lecz w niektórych przypadkach zaobserwowano całkowity brak reaktywności fluorosiarczanu(VI) srebra(II). Reakcje $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ z bezwodnymi kwasami siarkowym(VI) i azotowym(V) przebiegały bardzo gwałtownie i z rozkładem fluorosiarczanu(VI) srebra(II). Nie mniej gwałtownie przebiegały reakcje $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ względem tetrahydrofuranu, nitrometanu N,N-dimetyloformamidu, N-metyloformamidu i perfluoropirydyny, prowadząc w każdym przypadku do rozkładu fluorosiarczanu(VI) srebra(II). Z kolei w tetrachlorometanie Habilitant zaobserwował jedynie powolny rozkład $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$. Reakcje fluorosiarczanu(VI) srebra(II) z roztworami bromu i jodu w tetrachlorometanie przebiegały z bardzo gwałtownym rozkładem prowadzącym do powstawania halogenków srebra(I) [H.03].

Powolny rozkład fluorosiarczanu(VI) srebra(II) obserwowano w reakcji z tetrachlorometanem. Podobnie, $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ulegał powolnemu rozkładowi w reakcji redoks przebiegającej z udziałem roztworu nitrozobenzenu w n-heksanie. Habilitant obserwował także powolny rozkład fluorosiarczanu(VI) srebra(II) w reakcjach redoks z udziałem roztworu siarczanu(VI) ceru(III) w kwasie fluorosulfonowym(VI) [H.03].

Co ciekawe, $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ nie reagował z sulfolanem, cykloheksanem, n-heksanem, *t*-butanolem oraz nonafluoro-*t*-butanolem [H.03]. Były to pierwsze zidentyfikowane rozpuszczalniki organiczne inertne względem soli srebra(II). Testy reaktywności $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_2$ z udziałem rozpuszczalników organicznych, pozwoliły na zastosowanie n-heksanu, cykloheksanu oraz nonafluoro-*t*-butanolu jako względnie niereaktywnego środowiska reakcji w testach reaktywności fluorosiarczanu(VI) srebra(II) oraz innych soli srebra(II) w dalszych pracach badawczych Habilitanta.

H.04

Czarno-grafitowy fluorosiarczan(VI) srebra(I/II) o mieszanej wartościowości, $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$, otrzymany raz pierwszy przez Aubkego i Leunga pod koniec lat 70-tych XX wieku, należy do nielicznej grupy znanych związków chemicznych zawierających kationy Ag^+ oraz Ag^{2+} w obrębie jednej fazy krystalicznej [20]. W chwili podjęcia prac badawczych przez Habilitanta znane były jedynie inne dwa związki chemiczne tego typu:

- dwa brunatno-czerwone kompleksy $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$ zawierające interesujący ligand organiczny „tmc” (1,4,8,11-tetrametylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan):
 - $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{tmc})(\text{BF}_4)]_2[\text{Ag}_6^{\text{I}}(\text{C}_2)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ [22],
 - $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{tmc})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Ag}_{11}^{\text{I}}(\text{C}_2)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ [23],
- zaś zielony kompleks $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SbF}_6)_4$ [24] został zsyntezowany nieco później.

Uwagę zwraca czarno-grafitowa barwa kryształów $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ wskazująca na niewielką wartość przerwy energetycznej na poziomie Fermiego w strukturze elektronowej fluorosiarczanu(VI) srebra(I/II). Podjęte prace badawcze miały na celu poznanie struktury krystalicznej i uzupełnienie charakterystyki fizykochemicznej $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ o dane dotyczące jego własności magnetycznych. Fluorosiarczan(VI) srebra(I/II) nie był dostępny komercyjnie, więc konieczna była także synteza próbek $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$, skutecznie przeprowadzona przez dr. Tomasza Michałowskiego, dr. Przemysława Malinowskiego i dr. Zorana Mazeja [H.04].

Habilitant przeprowadził grawimetryczne oznaczenie zawartości srebra w próbkach fluorosiarczanu(VI) srebra(I/II) wykonując mineralizację próbek i strącanie jonów srebra(I) w postaci chromianu(VI), Ag_2CrO_4 , zgodnie z metodą opisaną przez Pendse *et al.* [25]. Błąd systematyczny oznaczenia zawartości srebra nie przekraczał 1%. Habilitant wykonał także eksperymentalną walidację metody opracowanej przez Pendse *et al.*, oznaczając zawartość srebra w próbkach $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{SO}_4$. Błąd systematyczny oznaczenia zawartości srebra nie przekraczał 0,8%. Wyniki oznaczeń zawartości srebra w próbkach fluorosiarczanu(VI) srebra(I/II) potwierdziły wzór chemiczny $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ co jednoznacznie wskazywało na mieszaną walencyjność [H.04]. Co zaskakujące, polecana przez IUPAC i opisana przez Tradwella i Halla [26] metoda oznaczania srebra jako srebra metalicznego, pomimo zdublowania procesu mineralizacji i zastosowania ultraczystego nadtlenu wodoru jako reduktora jonów Ag(I) do metalicznego srebra, dawała wyniki obciążone bardzo dużym błędem. Także i w tym przypadku Habilitant przeprowadził eksperymentalną walidację metody oznaczając zawartość srebra w próbkach $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{SO}_4$ [26, H.04].

Struktura krystaliczna $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ została rozwiązana przez dr. Malinowskiego z wykorzystaniem danych pomiarowych proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Fluorosiarczan(VI) srebra(I/II) o mieszanej wartościowości krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$ [H.04 (Table 2, Fig. 2)].

Pomiary podatności magnetycznej fluorosiarczanu(VI) srebra(I/II) o mieszanej wartościowości w funkcji temperatury, przeprowadzone przez dr. Zvonko Jagličića, wykazały, że $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{F})_4$ charakteryzuje się jednowymiarowym uporządkowaniem antyferromagnetycznym, a wartość temperatury Neela jest równa 225 K [H.04 (Fig. 6, Table 1)]. Przeprowadzone przez dr. hab. Marianę Derzsi obliczenia DFT umożliwiły lepsze zrozumienie magnetycznej i elektronowej struktury fluorosiarczanu(VI) srebra(I/II) [H.04 (Fig. 7, Fig. 8)]. Prowadzone przez dr. Michałowskiego prace badawcze dotyczące rozkładu termicznego fluorosiarczanu(VI) srebra(I/II) wykazały, że proces ten prowadzi do powstawania fluorosiarczanu(VI) srebra(I), który w jeszcze wyższej temperaturze ulega rozkładowi do siarczanu(VI) srebra(I) [H.04, Fig. 9]. Zarejestrowane widma w podczerwieni i widma Ramana były zbieżne z wynikami opublikowanymi przez Aubkego i Leunga [20].

H.05

Siarczan(VI) srebra(II), $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$, otrzymany po raz pierwszy w 2010 r. w zespole prof. Grochali, jest silnym utleniaczem ulegającym rozkładowi termicznemu w 373 K do piosiarczanu(VI) srebra(I) $\text{Ag}_2^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_7$ i tlenu, co nie było wcześniej spotykane wśród siarczanów(VI) [27]. Prowadzone przez Habilitanta i współpracowników prace badawcze dotyczące procesu rozkładu termicznego $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ z zastosowaniem termogravimetrii i skaningowej kalorymetrii różnicowej (TGA/DSC) z analizą gazowych produktów rozkładu termicznego (EGA), pozwoliły na wyjaśnienie tego zjawiska [H.05]. Profile TGA/DSC otrzymane przez dr. Przemysława Malinowskiego umożliwiły dokładniejsze poznanie tego procesu i wyznaczenie energii aktywacji rozkładu termicznego siarczanu(VI) srebra(II): 127,4 kJ/mol [H.05 (Fig. 1, Table 1, S3)].

Wyniki przeprowadzonych przez dr hab. Marianę Derzsi obliczeń DFT wykazały wewnątrzcząsteczkowy transfer spinu w strukturze siarczanu(VI) srebra(II) prowadzący do współistnienia dwóch form elektromerycznych: $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4^{2-}) \leftrightarrow \text{Ag}^{\text{I}}(\text{SO}_4^{\bullet-})$ [27, **H.05**].

Struktura krystaliczna $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ została rozwiązana i udokładniona przez dr. Armanda Budzianowskiego oraz dr. Bartłomieja Gawła z danych proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej [**H.05** (Table S4)]. Pirosiarczan(VI) srebra(I) krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1. W udokładnieniu struktury $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ cenną wskazówką były wyniki obliczeń DFT przeprowadzone przez dr hab. Derzsi [**H.05** (S7)].

W toku dalszych prac badawczych dr. Malinowskiego analizowany był proces rozkładu termicznego perokso disiarczanu(VI) potasu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ z zastosowaniem metod TGA/DSC/EGA. Perokso disiarczan(VI) potasu stanowił dogodny układ referencyjny pozwalający lepiej zrozumieć zachowanie $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ obserwowane w trakcie pomiarów, ponieważ proces termicznego rozkładu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ przebiega z tworzeniem pirosiarczanu(VI) potasu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ oraz tlenu, a energia aktywacji reakcji rozkładu termicznego, obliczona dla hipotetycznej struktury ($\text{KSO}_4^{\bullet-}$), jest równa 127,4 kJ/mol. Porównawcza analiza wyników pomiarów TGA/DSC uzyskanych dla $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ oraz $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ jednoznacznie wskazuje, że wartość temperatury rozkładu termicznego siarczanu(VI) srebra(II) wynosi 373 K i jest o 155 K niższa niż analogiczna wartość obserwowana dla perokso disiarczanu(VI) potasu. Co niezwykle, wartość temperatury rozkładu termicznego $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ jest najniższą znaną temperaturą rozkładu termicznego zaobserwowaną wśród siarczanów(VI) i oksosiarczanów(VI) metali. Wniosek ten potwierdza także kompleksowa analiza literatury przeprowadzona przez Habilitanta. Fenomen termicznego rozkładu $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ i ścieżkę reakcji wyjaśniono korzystając z postulatu Hammonda [28,29, **H.05** (Fig. 2)].

Habilitant zebrał oraz kompleksowo przeanalizował dane zamieszczone w ponad 50 publikacjach oraz szeregu monografiach dotyczących procesu rozkładu termicznego siarczanów(VI) i oksosiarczanów(VI) metali, tworząc bazę danych literaturowych, których kompilację zamieszczono w dokumencie SI towarzyszącym właściwej publikacji [**H.05** (Table S4)]. Szczegółowa analiza literatury naukowej była kluczowa dla potwierdzenia anomalnego charakteru właściwości siarczanu(VI) srebra(II).

Odkrycie i wyjaśnienie bardzo nietypowego dla siarczanów(VI) procesu rozkładu termicznego $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$, przebiegającego z powstaniem pirosiarczanu(VI) srebra(I) i z wydzieleniem tlenu, oraz określenie cech fizykochemicznych produktów rozkładu siarczanu(VI) srebra(II) wpisuje się w cykl badań reaktywności stałych związków srebra(II) prowadzonych przez Habilitanta. Dopiero posiadając pełną wiedzę o właściwościach fizykochemicznych soli srebra(II), Habilitant mógł przystąpić do systematycznego badania ich reaktywności względem związków organicznych. Okazało się to ważne, gdyż jeden z typów reaktywności $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ w stosunku do związków organicznych polega na insercji atomu tlenu w wiązanie C–H.

H.06

Po zakończeniu swojego udziału w realizacji projektu FNP Team prof. Grochali (2008–2012), Habilitant rozpoczął realizację własnych, niezależnych badań naukowych w ramach projektu NCN OPUS 4 pt. „Porównawcza analiza reaktywności $\text{Ag}(\text{II})\text{SO}_4$, $\text{Ag}(\text{I})_2\text{S}_2\text{O}_8$ oraz $\text{Ag}(\text{I})\text{Ag}(\text{III})\text{O}_2$ w stosunku do serii modelowych związków organicznych” (2013–2016) w kierunku rozpoznania możliwości stosowania związków srebra(II) w syntezie organicznej. Cykl prac eksperymentalnych przeprowadzonych przez Habilitanta, jego zespół i współpracowników, rozpoczęty w 2013 r., bazował na jego wcześniejszych obserwacjach i doświadczeniach [**H.01–H.05**] i był prowadzony do 2016 r. w ramach projektu NCN OPUS 4 [**H.06–H.09**], a obecnie jest kontynuowany w ramach projektu NCN OPUS 10 [**H.10**].

Prowadzone przez Habilitanta testy reaktywności siarczanu(VI) srebra(II), przebiegające w układzie heterofazowym ($\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ nie rozpuszcza się w znanych rozpuszczalnikach) z udziałem serii pochodnych naftalenu, wykazały oksydacyjną aktywację wiązania C–H i następcze tworzenie nowego wiązania C–C z zachowaniem wiązań C–X, prowadzące do powstawania pochodnych 1,1'-binaftyli (wyniki te zostaną szerzej omówione w dalszej części Autoreferatu [**H.09**]). Jednak głównym problemem uniemożliwiającym

szeroko zakrojone badania przesiewowe reaktywności siarczanu(VI) srebra(II) w stosunku do bogatej gamy związków organicznych był brak odpowiedniej ilości czystego reagenta nieorganicznego. Jego chemiczna synteza, opisana przez Malinowskiego i wsp. w [27] była bardzo uciążliwa i wymagała użycia środowiska bezwodnego HF, przez co (ze względów bezpieczeństwa) była słabo skalowalna.

Wyniki uzyskane przez Habilitanta stanowiły inspirację do opracowania nowej, efektywnej, nieopisanej dotychczas w literaturze, metody elektrochemicznej syntezy siarczanu(VI) srebra(II), która w odróżnieniu od metody opracowanej w 2010 r. [27] pozwalałaby na uzyskanie $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ w postaci o wysokiej czystości, pozbawionego zanieczyszczeń $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_2$. Opracowanie nowej metody syntezy miało pomóc rozwiązać problemy z interpretacją wyników prowadzonych testów reaktywności. Wychodząc naprzeciw tym potrzebom, dr Piotr Połczyński i dr hab. Rafał Jurczakowski prowadzili elektrochemiczne próby otrzymania związków srebra(II) z $\text{Ag}^{\text{I}}\text{HSO}_4$ w stężonym kwasie siarkowym(VI) [30,31]. Stanowiło to punkt wyjścia do dalszych prac. Jednocześnie zakładano, że możliwość uzyskania siarczanu(VI) srebra(II) z wodorosiarczanu(VI) srebra(I) pozwoli na zamknięcie cyklu procesowego, wykorzystującego $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ w syntezie organicznej, z jednoczesną minimalizacją odpadów nieorganicznych.

Opracowano metodę preparatywnej elektrosyntezy siarczanu(VI) srebra(II), której istotę stanowi zjawisko anodowego utleniania kationów Ag^+ obecnych w roztworze wodorosiarczanu(VI) srebra(I) $\text{Ag}^{\text{I}}\text{HSO}_4$ w ultraczystym 96% kwasie siarkowym(VI) [H.06]. Proces był monitorowany chronowoltamperometrycznie. Co istotne, roztwór elektrolitu ($\text{Ag}^{\text{I}}\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) był przygotowany z komercyjnie dostępnych odczynników: siarczanu srebra(I) Ag_2SO_4 oraz H_2SO_4 o wysokim stopniu czystości [H.06]. W preparatywnej elektrosyntezie $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ stosowano anodę wykonaną z tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO) [H.06 (Fig. 1)].

Obserwowano powstawanie czarnego krystalicznego $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ ze znaczną wydajnością prądową ok. 75% [H.06]. Analogicznie jak w badaniach wstępnych [30,31] nie obserwowano tworzenia kryształów $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ na powierzchni anody [H.06 (Fig. 2)]. Powolny proces krystalizacji siarczanu(VI) srebra(II) przebiegający w roztworze elektrolitu ($\text{Ag}^{\text{I}}\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) prowadził do powstawania dużych krystalitów, lecz niestety nie autentycznych monokryształów $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ [H.06 (Fig. 5, Fig.6)]. Kryształy $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ wymagały odmycia kwasu siarkowego bezwodnym, ciekłym fluorowodorem, czego dokonał dr Zoran Mazej w Słowenii (konieczność użycia HF nie została zatem wyeliminowana, lecz przynajmniej znacznie zmniejszono użycie tego niebezpiecznego reagenta).

Habilitant przeprowadził następcze testy reaktywności siarczanu(VI) srebra(II) otrzymanego metodą elektrosyntezy, w reakcjach przebiegających w układzie heterofazowym z udziałem serii pochodnych naftalenu, rozpuszczonych w rozpuszczalnikach organicznych. Bezpośrednim powodem przeprowadzenia testów reaktywności $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ w warunkach heterofazowych jest nierozpuszczalność siarczanu(VI) srebra(II) w znanych rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszczalnikami stosowanymi jako środowisko reakcji w testach reaktywności były: n-heksan, heksafluoro-*i*-propanol oraz nonafluoro-*t*-butanol, wcześniej wyselekcjonowane jako potencjalnie niereaktywne względem srebra(II) w testach reaktywności fluorosiarczanu(VI) srebra(II) [H.03]. Zaobserwowana reaktywność siarczanu(VI) srebra(II) otrzymanego nową metodą elektrosyntezy i metodą tradycyjną [27] była zbliżona [H.09,H.10] co potwierdzało wysoką jakość otrzymanego elektrochemicznie reagenta. Testy prowadzone z wykorzystaniem $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ o wysokiej czystości, otrzymanego nową metodą, dawały jednak możliwość przeprowadzenia bardziej wnikliwej analizy oraz pewność, że obserwowane zjawiska są wynikiem bezpośredniej reakcji siarczanu(VI) srebra(II) z badanymi związkami, i nie są wywoływane przez zanieczyszczenia.

Możliwość regeneracji $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ z $\text{Ag}^{\text{I}}\text{HSO}_4$, stanowiącego uboczny nieorganiczny produkt reakcji, stwarza możliwość wykorzystania siarczanu(VI) srebra(II) jako nowego cennego narzędzia w syntezie organicznej. Habilitant ma przy tym świadomość, że optymalizacja wydajności reakcji oksydatywnej aktywacji wiązania C–H i następczego tworzenia nowego wiązania C–C prowadzącego do powstawania nowej złożonej cząsteczki organicznej wymaga podjęcia dalszych badań.

Siarczan(VI) srebra(II) otrzymany metodą elektrosyntezy został szczegółowo scharakteryzowany fizykochemicznie [H.06]. Czarno-grafitowa barwa kryształów $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ [H.06 (Fig. 3)] wskazuje na niewielką wartość przerwy energetycznej na poziomie Fermiego w jego strukturze elektronowej. $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ to półprzewodnik o energii aktywacji przewodnictwa równej 1 eV w temperaturze -50°C [H.06 (Fig. 5)]. W pełnym zrozumieniu struktury elektronowej $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ cenną pomoc stanowiły wyniki były wyniki obliczeń DFT przeprowadzone przez dr hab. Marianę Derzsi [H.06 (Fig. 6)].

Innowacyjny sposób elektrosyntezy siarczanu(VI) srebra(II) oraz wyniki testów jego reaktywności w reakcjach z udziałem modelowych związków organicznych umożliwił opracowanie szeregu krajowych zgłoszeń patentowych, obejmujących m.in metodę elektrosyntezy $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ [P.02], metodę syntezy monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) [P.03], metodę elektrosyntezy innych soli srebra(II) [P.04] i metodę modyfikacji struktury związków organicznych [P.05]. Wymienione tu krajowe zgłoszenia patentowe zostały później podsumowane w międzynarodowym zgłoszeniu patentowym [P.06]. Postępowanie w sprawie tych zgłoszeń patentowych jest obecnie w toku, a decyzje dotyczące poszczególnych zgłoszeń są spodziewane w ciągu najbliższych miesięcy.

H.07

Monohydrat siarczanu(VI) srebra(II), $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$, został otrzymany po raz pierwszy w 2017 r. [H.07]. Jest to pierwszy znany hydrat soli srebra(II), posiadający cząsteczki wody i kationy Ag^{2+} w obrębie jednej fazy krystalicznej. Co więcej, jest to pierwszy związek srebra(II) stabilny w powietrzu atmosferycznym.

Pierwszą syntezę monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) prowadzono wystawiając $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ na działanie wilgoci atmosferycznej w kontrolowanych warunkach. Wykorzystywano w tym celu makrokrystaliczny siarczan(VI) srebra(II) otrzymany metodą elektrosyntezy [H.06,P.02], co pozwoliło na jego powolną, trwającą 48 godzin, reakcję z wilgocią atmosferyczną [H.07 (Fig. 1)].

Struktura krystaliczna monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) została rozwiązana i udokładniona przez mgr. Tomasza Gilewskiego z danych proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$ krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1 [H.07 (Fig. 2, Fig.3)]. Pomiary podatności magnetycznej monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) w funkcji temperatury przeprowadzone przez mgr. Gilewskiego oraz dr. Zvonko Jagličića wykazały, że $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$ charakteryzuje się jednowymiarowym uporządkowaniem antyferromagnetycznym, a wartość temperatury Neela jest równa 8,1 K [H.07 (Fig. 6)]. Przeprowadzone przez dr hab. Marianę Derzsi obliczenia DFT umożliwiły lepsze zrozumienie magnetycznej i elektronowej struktury monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) [H.07 (Fig. 10)]. Pomiary spektroskopowe w zakresie UV-VIS, bliskiej i dalekiej podczerwieni (IR) oraz widm Ramana zostały przeprowadzone przez mgr. Gilewskiego, mgr. Jakuba Gawraczyńskiego oraz dr. Zorana Mazeja [H.07 (Table 1, Fig. 5, Fig. 7)]. Prowadzone przez mgr. Gilewskiego prace badawcze dotyczące procesu rozkładu termicznego $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$ wykazały, że proces ten przebiega z emisją: tlenu, wody oraz tritlenku siarki(VI), prowadząc do powstawania siarczanu(VI) srebra(I) [H.07 (Fig. 6)].

Habilitant przeprowadził testy reaktywności $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$ z udziałem serii pochodnych naftalenu, a także modelowych związków aromatycznych zawierających podstawniki $-\text{F}$ i/lub $-\text{CF}_3$, rozpuszczonych w wybranych wcześniej rozpuszczalnikach organicznych. Monohydrat siarczanu(VI) srebra(II) jest nierozpuszczalny w znanych rozpuszczalnikach organicznych, co wymusiło prowadzenie reakcji w warunkach heterofazowych. Jako środowisko reakcji stosowano: n-heksan, heksafluoro-*i*-propanol i nonafluoro-*t*-butanol. Reaktywność $[\text{Ag}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$ oraz $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ otrzymanego metodą elektrosyntezy była zbliżona, nie obserwowano procesu destrukcji modelowych cząsteczek organicznych ani następczych reakcji z udziałem wody (wyniki testów reaktywności zostaną szczegółowo omówione na dalszych stronach autoreferatu [H.09,H.10]). Habilitant obserwował m.in., oksydacyjną aktywację wiązania C–H, następcze tworzenie nowego wiązania C–C, stabilność wiązania węgiel-halogen C–X dla pochodnych naftalenu oraz kilku modelowych związków aromatycznych zawierających podstawniki $-\text{F}$ i/lub $-\text{CF}_3$ [H.09,H.10]. Stosowanie

[Ag^I(H₂O)₂][Ag^{II}(SO₄)₂] było możliwe w powietrzu atmosferycznym bez ryzyka jego rozkładu, co stanowi dużą zaletę w porównaniu z wykorzystaniem innych soli srebra(II), które wymagały stosowania atmosfery ochronnej. Stwarza to możliwość wykorzystania monohydratu siarczanu srebra(II) jako nowego odczynnika w syntezie organicznej, choć potrzebne są dalsze badania mające na celu optymalizację tego procesu.

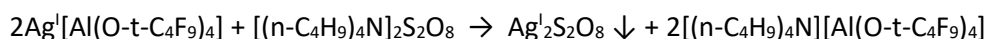
Opracowanie [Ag^I(H₂O)₂][Ag^{II}(SO₄)₂] oraz przeprowadzone testów jego reaktywności względem związków organicznych, wpisują się w prezentowany tu ciąg badań prowadzonych przez Habilitanta. Pionierskie prace opisane powyżej umożliwiły opracowanie wynalazku dotyczącego monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) [P.03] oraz szeregu patentów dotyczących wykorzystania soli srebra(II) w chemii organicznej [P.05,P.06].

H.08

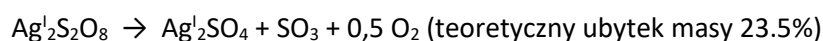
Peroksodisiarczan(VI) srebra(I), Ag^I₂S₂O₈, po raz pierwszy został otrzymany w 2016 r. przez Habilitanta we współpracy z mgr. Tomaszem Gilewskim z zespołu prof. Grochali [H.08]. Prezentowane tu wyniki eksperymentalne wpisują się w ciąg badań naukowych Habilitanta realizowane w ramach projektu NCN OPUS 4 pt. „Porównawcza analiza reaktywności Ag(II)SO₄, Ag(I)₂S₂O₈ oraz Ag(I)Ag(III)O₂ w stosunku do serii modelowych związków organicznych” (2013–2016). Synteza nowych, nieznanych wcześniej związków srebra oraz analiza porównawcza ich reaktywności stanowiła istotę badań prowadzonych przez Habilitanta. Badania te miały duże znaczenie zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak również w kontekście możliwego zastosowania badanych związków srebrowych w syntezie organicznej.

Peroksodisiarczan(VI) srebra(I) jest niezwykle ciekawym związkiem chemicznym, ponieważ stanowi elektromer siarczanu(VI) srebra(II), tzn. związki te mają identyczny wzór cząsteczkowy przy zupełnie odmiennych własnościach fizykochemicznych. Jedynym znanym w chemii przykładem elektromerów nieorganicznych, oprócz Ag^I₂S₂O₈ i Ag^{II}SO₄, jest para związków ołowiu Pb^{II}(S₂²⁻) i Pb^{IV}(S₂²⁻)₂.

Syntezę nieznanego wcześniej peroksodisiarczanu(VI) srebra(I) przeprowadził mgr Gilewski pod opieką naukową Habilitanta. Podczas syntezy dochodziło do reakcji chemicznej metatezy pomiędzy roztworami [tetra(nonafluoro-*t*-butoksy)]glinianu srebra(I) oraz peroksodisiarczanu(VI) tetrabutylamonowego w dichlorometanie (DCM) w temperaturze 273 K. Stosowano 5–10% nadmiar molowy peroksodisiarczanu(VI) tetrabutylamonowego. Wybór DCM jako środowiska reakcji był bezpośrednią konsekwencją wcześniejszych testów reaktywności Ag^{II}SO₄ przeprowadzonych przez Habilitanta.



Finalny produkt syntezy: biały, drobnokrystaliczny peroksodisiarczan(VI) srebra(I) scharakteryzowano metodami fizykochemicznymi (w tym określenie struktury krystalicznej i trwałości termicznej) oraz stosowano w testach reaktywności względem modelowych związków organicznych [H.08 (Fig. 1, Fig. 2)]. Profile TGA/DSC uzyskane dla próbki peroksodisiarczanu(VI) srebra(I) jednoznacznie wskazują, że jego rozkład termiczny prowadzi do siarczanu(VI) srebra(I) i przebiega już w temperaturze pokojowej (a szybko od ok. 50°C) z wydzieleniem tritlenku siarki(VI) i tlenu zgodnie z poniższym równaniem [H.08 (Fig. 4)]:



Habilitant przeprowadził również syntezę próbki (5g) stałego kwasu peroksodisiarkowego(VI), H₂S₂O₈, w celu podjęcia próby syntezy nieznanego dotychczas peroksodisiarczanu(VI) srebra(II) Ag^{II}S₂O₈ w reakcji wymiany przebiegającej pomiędzy Ag^{II}F₂ a H₂S₂O₈. Habilitant otrzymał próbki kwasu peroksodisiarkowego(VI), stosując ultraczysty 100% H₂O₂. Pozwoliło to na wstępne rozwiązanie nieopisanej wcześniej w literaturze struktury krystalicznej H₂S₂O₈. Niestety, nie powiodła się próba syntezy Ag^{II}S₂O₈ z wykorzystaniem Ag^{II}F₂ i topiącego się H₂S₂O₈, ponieważ obserwowany proces był niezwykle gwałtowny (wybuchowy) i zawsze prowadził do rozkładu kwasu peroksodisiarkowego(VI) [H.08].

Rezultaty porównawczych testów stabilności Ag^{II}SO₄, Ag^I₂S₂O₈ oraz Ag^IAg^{III}O₂ jednoznacznie wskazują, że peroksodisiarczan(VI) srebra(I) wykazuje zdecydowanie mniejszą trwałość termiczną niż Ag^{II}SO₄, ponieważ

ulega egzotermicznemu rozkładowi z emisją SO_3 oraz tlenu w temperaturze nieprzekraczającej 50°C , a także spontanicznemu rozkładowi nawet w temperaturze pokojowej podczas przechowywania w atmosferze obojętnej [H.08 (Fig. 4)]. Metastabilność $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ można zapewne wiązać z katalitycznym rozkładem anionów perokso disiarczanowych(VI) w obecności kationów srebra(I).

Habilitant spodziewał się, że perokso disiarczan(VI) srebra(I), może ulegać fotolizie indukowanej promieniowaniem UV, w której powstawałyby *in situ* anionorodniki siarczanowe(VI) oraz kationy srebra(II), tym samym stanowiąc przykład utleniacza synergicznego. Mimo podjętych prób nie udało się niestety zaobserwować fotochemicznej przemiany jednej formy elektromeru w drugą ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$). Niepowodzeniem zakończyły się także próby akceleracji tej przemiany ultradźwiękami, a w kolejnych eksperymentach także gazową mieszaniną tlen-ozon w piecu przepływowym w zakresie temperatur $20\text{--}35^\circ\text{C}$.

Habilitant przeprowadził testy porównawcze reaktywności $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oraz $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ względem związków takich jak m.in: alkanany, alkeny, cykloalkany, cykloalkeny, areny, halogenopochodne alifatyczne i aromatyczne, ketony cykloalifatyczne, oraz seria rozpuszczalników organicznych. Testy reaktywności prowadzone były w układzie heterofazowym ciecz-ciało stałe, ze względu na nierozpuszczalność odczynników srebrnych. Związki srebra były powoli dodawane do badanych roztworów. Przeprowadzone tutaj testy miały za zadanie potwierdzić trafność wstępnego wyboru rozpuszczalników wykazujących inertność względem związków srebra, a także ostatecznie potwierdzić wybór optymalnego medium reakcyjnego.

Zrozumienie przebiegu reakcji $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oraz $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ z modelowymi substratami organicznymi wymagało scharakteryzowania fazy stałej i fazy ciekłej, a także pełnej identyfikacji produktów reakcji. Fazę ciekłą analizowano z użyciem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (GC-MS, EI-TOF), co pozwalało na rozdział mieszaniny poreakcyjnej i wyodrębnienie powstałych produktów, a następnie wnioskowanie dotyczące ich budowy chemicznej. Umożliwiło to wnioskowanie o przebiegu reakcji, poznanie mechanizmu reakcji oraz analizę wydajności. Ocena ilościowej wydajności reakcji w technice GC/MS wymaga jednak posiadania serii wzorców, rozumianych jako substancje identyczne z tymi, które są obecne w analizowanych próbkach ciekłych. Z uwagi na brak wystarczającej ilości substancji wzorcowych, ocena ilościowej wydajności reakcji została przeprowadzona wyłącznie dla wybranych, najbardziej interesujących przypadków. Określenie wydajności reakcji umożliwiły także reakcje prowadzone na skalę preparatywną oraz wyodrębnienie produktów reakcji z użyciem preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej na płytkach szklanych pokrytych żelazem krzemionkowym. Wszystkie badane reakcje organiczne były też analizowane pod kątem oceny powtarzalności uzyskanych wyników.

Faza stała obecna w mieszaninach poreakcyjnych scharakteryzowana została z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (FTIR), spektroskopii Ramana, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz mikroskopii elektronowej (SEM). Uzyskane dane rentgenowskie umożliwiły identyfikację faz krystalicznych stanowiących produkty badanych reakcji. Z kolei wyniki pomiarów spektroskopii Ramana, FTIR i NMR (^1H , ^{13}C , 2D ^1H vs ^{13}C HSQC, HMBC, ^{19}F), a także monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej, umożliwiły wnioskowanie o strukturze chemicznej produktów poszczególnych reakcji.

Habilitant nie zaobserwował oksydatywnej aktywacji wiązań C–H związków organicznych wystawionych na kontakt z perokso disiarczanem(VI) srebra(I). To zaskakujący wynik, biorąc pod uwagę dobrze poznane i użyteczne w chemii organicznej metody oksydatywnej aktywacji wiązań C–H przebiegające z udziałem soli srebra(I) oraz perokso disiarczanów(VI) metali alkalicznych [32,33]. Odminną reaktywność $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ w porównaniu z $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ można tłumaczyć zamkniętopowłokową strukturą kationu Ag^+ obecnego w cząsteczce perokso disiarczanu(VI) srebra, oraz brakiem wody w środowisku reakcji. Znaczna reaktywność $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ wynika z otwartopowłokowej struktury kationu Ag^{2+} co umożliwia inicjowanie wolnorodnikowych reakcji chemicznych, zwykle charakteryzujących się niskimi barierami energetycznymi tj. szybką kinetyką.

Z przytoczonych tu badań porównawczych wynika, że ani $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ani $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nie inicjują unikatowych reakcji wywoływanych przez $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$. Siarczan srebra(II) stanowi przykład utleniacza, którego efektywność w procesach redoks jest wyłącznie konsekwencją istnienia kationów Ag^{2+} , posiadających niesparowany

elektron na orbitalu $4d^9$, a także anionów siarczanowych(VI) częściowo posiadających charakter anionorodników [27]. Z kolei tlenek srebra(I/III) o mieszanej wartościowości, $Ag^I Ag^{III} O_2$, także stanowi przykład silnego utleniacza. Formalnie można uznać $Ag^I Ag^{III} O_2$ („ AgO ”) za bardziej zasadowy niż $Ag^{II} SO_4$, zgodnie z teorią kwasów i zasad Lewisa. Brak jednostek $[SO_4]$ w strukturze $Ag^I Ag^{III} O_2$, sprawia, że tlenek srebra(I/III) użyty w procesach redoks, przebiegających z udziałem związków organicznych, nie posiada zdolności do inicjowania reakcji z udziałem anionorodników siarczanowych(VI). W konsekwencji stanowił on cenny układ odniesienia umożliwiający ocenę reaktywności siarczanu(VI) srebra(II) i perokso-siarczanu(VI) srebra(I).

H.09

Prace badawcze dotyczące analizy reaktywności stałych związków srebra(II) w reakcjach z udziałem modelowych pochodnych aromatycznych stanowiły kluczowy etap realizacji projektu NCN OPUS 4 pt. „Porównawcza analiza reaktywności $Ag(II)SO_4$, $Ag(I)_2S_2O_8$ oraz $Ag(I)Ag(III)O_2$ w stosunku do serii modelowych związków organicznych” (2013–2016) kierowanego przez Habilitanta. Obiecujące wyniki badań podstawowych zaowocowały przyznaniem Habilitantowi dodatkowych środków na przeprowadzenie prób maksymalizacji wydajności badanych procesów w ramach projektu pt. „CCC. Opracowanie procesu syntezy związków chemicznych z wykorzystaniem oksydatywnej aktywacji wiązań C–H, indukowanej ultra silnym utleniaczem $Ag(II)SO_4$, do sprzęgania węgla sp^2-sp^2 , sp^2-sp^3 oraz sp^3-sp^3 ” ufundowanego w 2015 r. przez Uniwersytecki Ośrodek Transferu Technologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Habilitant wspólnie ze swoimi współpracownikami przystąpił do badania reaktywności stałych związków srebra(II): siarczanu(VI), $Ag^{II} SO_4$; monohydratu siarczanu(VI), $[Ag^{II}(H_2O)_2][Ag^{II}(SO_4)_2]$; fluorosiarczanu(VI), $Ag^{II}(SO_3F)_2$ oraz triflanu $Ag^{II}(SO_3CF_3)_2$. Badania prowadzono w układzie heterofazowym z udziałem serii pochodnych naftalenu, rozpuszczonych w wyselekcjonowanych wcześniej rozpuszczalnikach organicznych [H.09 (Scheme 1)]. Równolegle, w celach porównawczych, zbadano w identycznych warunkach reaktywność kwasów: siarkowego(VI), H_2SO_4 ; fluorosulfonowego(VI), HSO_3F i trifluorometylosulfonowego(VI), HSO_3CF_3 . Jako środowisko reakcji zastosowano: n-heksan, heksafluoro-*i*-propanol i nitrometan oraz mieszaniny tych rozpuszczalników.

W przeprowadzonych testach reaktywności soli srebra(II) Habilitant zaobserwował aktywację wiązania C–H i następcze tworzenie nowego wiązania C–C prowadzące do powstawania pochodnych 1,1'-binaftyłu [H.09, P.01]. Oksydacyjna aktywacja wiązań C–H przez sole srebra(II) zawierające niefluorujące, słabo koordynujące aniony oraz następcze tworzenie nowego wiązania C–C prowadzące do powstawania nowej złożonej cząsteczki organicznej nie były dotychczas obserwowane. Niezwykle było również tworzenie pochodnej 1,1'-binaftyłu z 1-trifluorometylonaftalenu zawierającego w pozycji 1- podstawnik $-CF_3$ (otrzymano pochodną 1,1'-binaftyłu podstawioną w pozycji 5,5'-, dla pozostałych pochodnych naftalenu zawierających podstawniki w pozycji 1- otrzymano pochodne 1,1'-binaftyłu podstawione w pozycji 4,4'-). Co istotne, synteza 5,5'-bi(trifluorometylo)-1,1'-binaftyłu nie jest możliwa znanymi dotychczas metodami aktywacji wiązania C–H w cząsteczce 1-trifluorometylonaftalenu [34,35] a w opisywanym tu przypadku jest możliwa wyłącznie z powodu niezwykle silnych właściwości utleniających stosowanego odczynnika srebrowego. Co ciekawe, w procesach aktywacji wiązania C–H w cząsteczkach halogenonaftalenów obserwowano stabilność wiązań C–X węgiel-halogen, a także powstawanie produktów mieszanego C–C couplingu (ang. *C–C cross-coupling*), gdy substratami organicznymi były dwie różne pochodne naftalenu [H.09 (Scheme 1, Table 1)]. W referencyjnych testach reaktywności kwasów: siarkowego(VI) H_2SO_4 , fluorosulfonowego(VI) HSO_3F oraz trifluorometylosulfonowego(VI) HSO_3CF_3 nie zaobserwowano oksydatywnej aktywacji wiązań C–H w żadnym z przypadków. W przeprowadzonych testach reaktywności soli srebra(II) Habilitant obserwował powstawanie: 4,4'-dichloro-1,1'-binaftyłu, 4,4'-difluoro-1,1'-binaftyłu, 4,4'-dijodo-1,1'-binaftyłu, 4,4'-dimetylo-1,1'-binaftyłu, 4,4'-dimetoksy-1,1'-binaftyłu, 4,4'-difenylo-1,1'-binaftyłu, 4,4'-dicyjano-1,1'-binaftyłu oraz 1,1'-binaftyłu, a także produktów mieszanego sprzęgania (*C–C cross-coupling*) cząsteczek halogenonaftalenów zawierających podstawnik w pozycji 1. Niezwykle było

tworzenie 5,5'-di(trifluorometylo)-1,1'-binaftyłu w wyniku oksydatywnej aktywacji wiązania C–H w cząsteczce 1-(trifluorometylo)naftalenu [H.09].

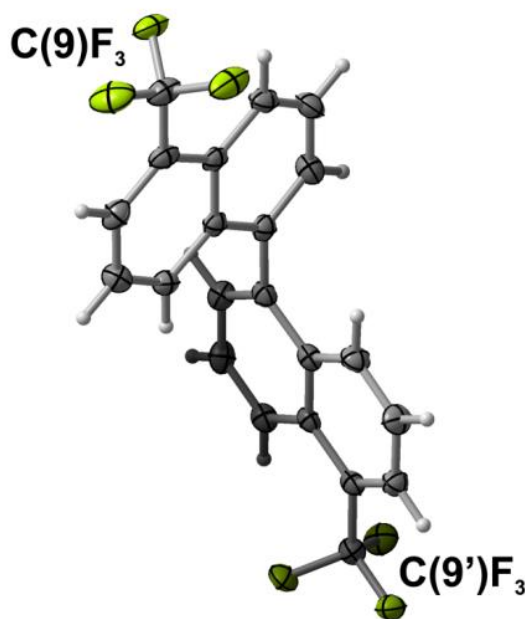


Figura 1. Struktura krystaliczna 5,5'-di(trifluorometylo)-1,1'-binaftyłu. Elipsoidy drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%. Rysunek z pracy [H.09].

W przypadku halogenonaftalenów zawierających podstawnik w pozycji **2** Habilitant obserwował powstawanie: 2,2'-dibromo-1,1'-binaftyłu, 2,7'-dibromo-1,1'-binaftyłu, 7,7'-dibromo-1,1'-binaftyłu, 2,2'-dichloro-1,1'-binaftyłu, 2,7'-dichloro-1,1'-binaftyłu, 7,7'-dibromo-1,1'-binaftyłu, 2,2'-difluoro-1,1'-binaftyłu, 2,7'-difluoro-1,1'-binaftyłu oraz 7,7'-difluoro-1,1'-binaftyłu. W reakcjach powstawały także niewielkie ilości podstawionych halogenami tri- oraz quaternaftyli lecz nie zaobserwowano powstawania wyższych oligo- czy polimerów [H.09].

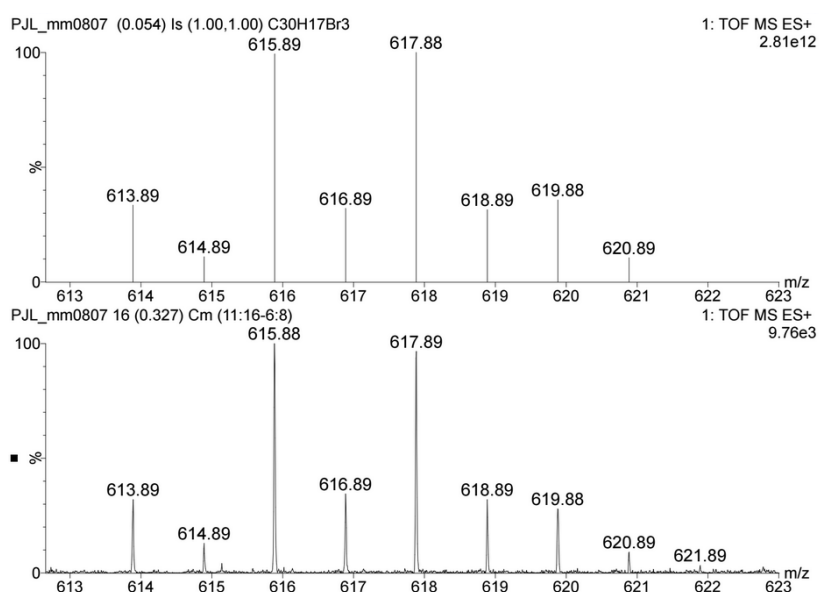


Figura 2. Profil izotopowy piku molekularnego tribromotrinaftyłu ($C_{30}H_{17}Br_3$) obserwowany w widmie masowym rejestrowanym techniką EI-TOF. Na rysunku przedstawiono profile teoretyczny (u góry) oraz eksperymentalny (u dołu). Rysunek z pracy H.09.

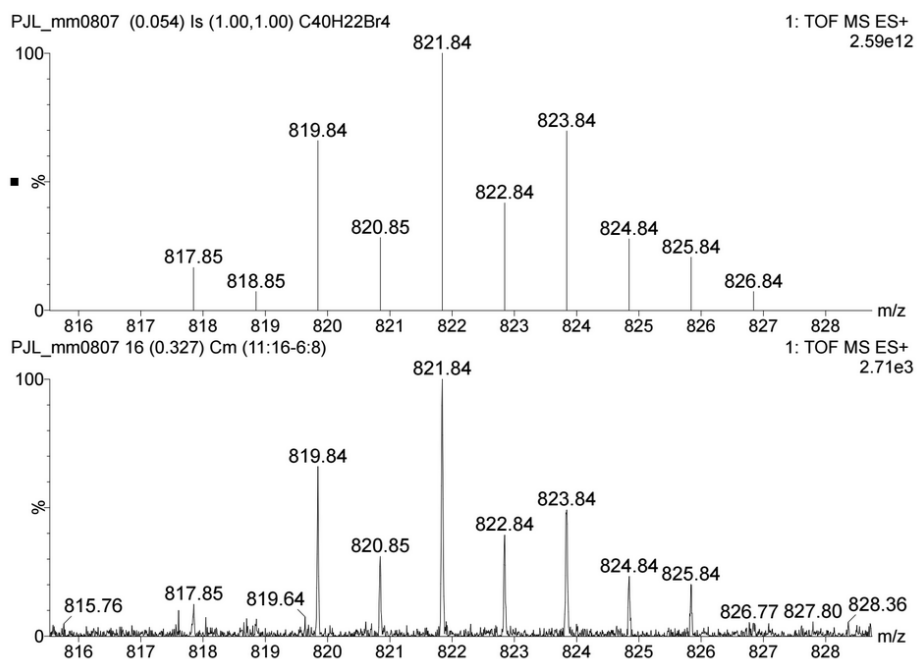


Figura 3. Profil izotopowy piku molekularnego tetrabromoquaternaftylu ($C_{40}H_{22}Br_4$) obserwowany w widmie masowym rejestrowanym techniką EI-TOF. Na rysunku przedstawiono profile teoretyczny (u góry) oraz eksperymentalny (u dołu). Rysunek z pracy **H.09**.

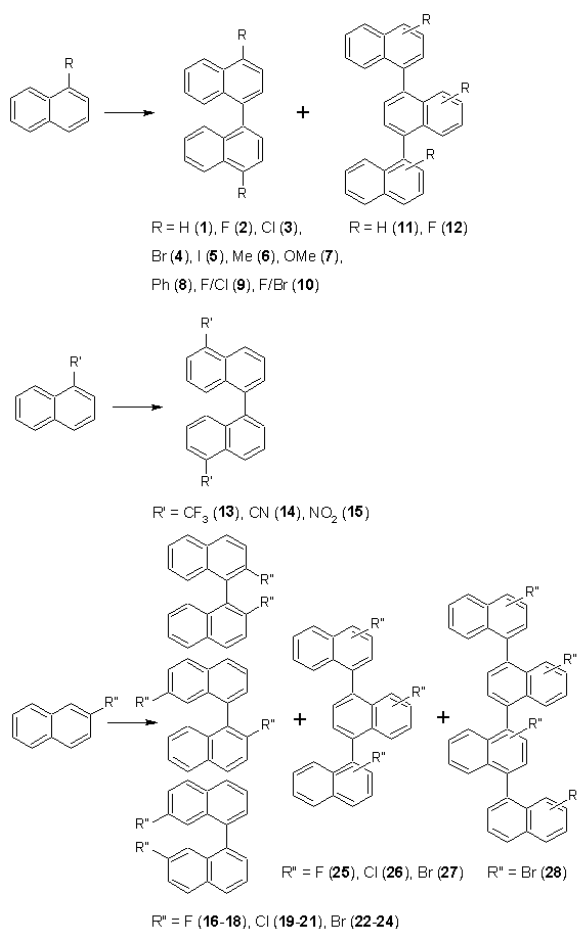
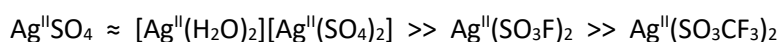


Figura 4. Przebieg reakcji siarczynu(VI) srebra(II) z pochodnymi naftalenu zawierającymi podstawnik w pozycji 1- lub 2-. Rysunek z pracy **H.09**.

Wydajności reakcji oksydatywnej aktywacji wiązań C–H i następczego tworzenia nowego wiązania C–C prowadzącego do powstawania pochodnych 1,1'-binaftylu nie przekraczały niestety 17%, obliczonej w wyniku izolacji produktów reakcji metodą preparatywnej chromatograficznej cienkowarstwowej [H.09]. Należy jednak podkreślić, że projekt NCN OPUS 4 miał na celu prowadzenie badań podstawowych, a nie badań przemysłowych i rozwojowych, więc głównym celem Habilitanta było zrozumienie chemicznej natury powstających produktów oraz wniesienie wkładu w naturę (przebieg) obserwowanych procesów. Dopiero wstępne badania w ramach dodatkowego projektu przedwdrożeniowego z UOTT UW pozwoliły Habilitantowi na przeprowadzenie pierwszych prób optymalizacji stosowanych rozpuszczalników i doprowadziły do wyboru heksafluoro-*i*-propanolu jako optymalnego medium. Heksafluoro-*i*-propanol jest jednym z nielicznych rozpuszczalników charakteryzujących się bardzo dużą odpornością na utlenianie i korzystnymi wartościami liczb donorowej i akceptorowej (w sensie definicji Gutmanna) stabilizując rodniki kationowe generowane z cząsteczek organicznych [36,37,38,39,40].

Testy porównawcze wydajności procesów inicjowanych przez różne związki srebra(II) zaowocowały uszeregowaniem ich w sekwencji o malejącej aktywności chemicznej:



Najwyższe wydajności obserwowano przy użyciu zarówno siarczanu(VI) srebra(II) otrzymanego metodą elektrosyntezy [H.06,P.02], jak również monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) [H.07,P.03]. Niższe wydajności obserwowane kolejno dla fluorosiarczanu(VI) srebra(II) i triflanu srebra(II) są kontr-intuicyjne gdyż siła koordynacyjna ligandów oxo maleje w szeregu siarczan > fluorosiarczan > triflan, przez co kation srebra(II) jest w tym ostatnim układzie najbardziej „nagi”, odeakranowany, a przez to reaktywny (największa energia powinowactwa elektronowego). Te nieoczekiwane efekty mogą być spowodowane powstawaniem w w/wym. reakcjach bardzo mocnych kwasów (w sensie kwasowości Hammeta): fluorosulfonowego(VI), HSO₃F, oraz trifluorometylosulfonowego(VI), HSO₃CF₃. Powstawanie kwasu siarkowego(VI) w reakcjach z udziałem Ag^{II}SO₄ oraz [Ag^{II}(H₂O)₂][Ag^{II}(SO₄)₂] było obserwowane w znacznie mniejszym stopniu, a wśród nieorganicznych produktów tych reakcji dominował wodorosiarczan(VI) srebra(I), Ag^IHSO₄. Pojawienie się kwasu jako nowej fazy ciekłej, niemieszającej się z rozpuszczalnikiem organicznym stanowiącym środowisko reakcji, na powierzchni kryształów Ag^{II}(SO₃F)₂ oraz Ag^{II}(SO₃CF₃)₂, stanowi niekorzystny czynnik, którego wkład w wartość entalpii swobodnej Gibbsa reakcji aktywacji wiązania C–H w pochodnych naftalenu (deprotonacja) i następczego tworzenia nowego wiązania C–C prowadzącego do powstawania pochodnych 1,1'-binaftylu, może decydować o kolejności związków srebra(II) w przedstawionej powyżej sekwencji reaktywności. Kolejność związków srebra(II) w sekwencji siarczan(VI), hydrat siarczanu(VI), fluorosiarczan(VI), triflan sugeruje także, że proces przeniesienia elektronu z cząsteczki organicznej na centrum redoks Ag^{II} może być nieadiabatyczny (tzw. odwrotny obszar Marcusa). Siarczan(VI) srebra(II) w porównaniu z triflanem srebra(II) charakteryzuje się silniejszym oddziaływaniem kationów Ag²⁺ z oksoligandem w strukturze krystalicznej Ag^{II}SO₄, co zmniejsza powinowactwo elektronowe srebra(II) z wartości 21,5 eV w fazie gazowej do 9,3 eV w fazie stałej [H.09]. Jest to i tak **gigantyczna** wartość, gdyż wśród cząsteczek organicznych za super-utleniacz uważa się TCNQ, o wartości energii powinowactwa elektronowego ok. 2,8 eV.

Zrozumienie przebiegu reakcji soli srebra(II) z modelowymi pochodnymi naftalenu wymagało scharakteryzowania zarówno fazy stałej, jak i ciekłej, kompleksowa analiza obu faz miała na celu pełną identyfikację produktów reakcji. Fazę ciekłą analizowano z użyciem układu GC-MS (EI-TOF), fazę stałą analizowano z wykorzystaniem technik mapowania (SEM), technik rentgenowskich (XRD) oraz technik spektroskopowych (FTIR, Raman, NMR; ¹H, ¹³C, 2D ¹H vs ¹³C HSQC, HMBC, ¹⁹F). Uzyskane wyniki umożliwiły identyfikację faz krystalicznych stanowiących produkty badanych reakcji. W wielu przypadkach możliwe było wnioskowanie o strukturze chemicznej produktów organicznych poszczególnych reakcji. Rozwiązanie struktur krystalicznych z pomiarów monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzili, we współpracy z Habilitantem i często dla monokryształów przez niego wyhodowanych, prof. Michał Cyrański i dr Łukasz Dobrzycki [H.09 (Table 1)].

Określenie wydajności reakcji umożliwiły przeprowadzone przez Habilitanta testy reaktywności soli srebra(II) z udziałem pochodnych naftalenu prowadzone w skali preparatywnej, a następnie wyodrębnienie produktów tych reakcji z użyciem preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej na płytkach szklanych pokrytych żelem krzemionkowym co pozwoliło także na analizę grawimetryczną.

Habilitant ma pełną świadomość, że proces tworzenia pochodnych 1,1'-binaftyłu obserwowany w opisanych powyżej testach reaktywności soli srebra(II), przebiega ze stosunkowo niewielką wydajnością, nieprzekraczającą 17%. Przedstawiona tu metodą sprzęgania węglowodorów aromatycznych z pewnością wymaga szeroko rozumianej optymalizacji warunków reakcji. Niemniej, zaobserwowany proces indukowanej przez niefluorujące sole Ag^{II} oksydatywnej aktywacji wiązań C–H prowadzący do sprzęgania pochodnych naftalenu poprzez niesfunkcjonalizowane atomy węgla w protokole „one pot”, przy jednoczesnym zachowaniu podstawników halogenowych, nie był znany wcześniej w chemii organicznej [H.09]. Zastosowanie stabilnego w powietrzu atmosferycznym monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) stwarza możliwość wykorzystania prezentowanej tu metody w rutynowej syntezie laboratoryjnej. Z kolei możliwość regeneracji wodorosiarczanu(VI) srebra(I) z powrotem do postaci soli srebra(II) daje pewne nadzieje na możliwość przemysłowego wykorzystania prezentowanych tu wyników eksperymentalnych.

Innowacyjny charakter otrzymanych wyników reaktywności soli srebra(II) względem związków organicznych umożliwił opracowanie szeregu zgłoszeń patentowych wymienionych w pkt. II-B wykazu osiągnięć Habilitanta. Jedno z nich bezpośrednio opiera się na wynikach zaprezentowanych powyżej [H.09,P.01] a kolejne rozwijają tę ideę [P.05,P.06]. Postępowanie w sprawie tych zgłoszeń patentowych jest obecnie w toku, a decyzje dotyczące poszczególnych zgłoszeń są spodziewane w ciągu najbliższych miesięcy.

H.10

Po zakończeniu realizacji projektu NCN OPUS 4 [H.06–H.09,P.01–P.06], Habilitant rozpoczął realizację kolejnego własnego projektu NCN OPUS 10 pt. „ACTIVE-OX. Oksydacyjna aktywacja lekkich węglowodorów przez sole srebra(II) zawierające słabo koordynujące aniony” (2016–2019) kontynuując rozpoczęty wcześniej kierunek badań dotyczący możliwości stosowania związków srebra(II) w syntezie organicznej. Badania prowadzone obecnie przez zespół Habilitanta i jego młodszych współpracowników bazują na wcześniej zdobytej wiedzy [H.01–H.09,P.01–P.06] i skupiają się na kwestii mechanizmu obserwowanych reakcji.

Zagadnienie dotyczące opracowania nowych metod aktywacji wiązań C–H w cząsteczkach organicznych wciąż stanowi wyzwanie dla chemików. Reaktywność siarczanu(VI) srebra(II) otrzymanego metoda elektrosyntezy [H.06, P.02], testowano pod kierunkiem Habilitanta w reakcjach z udziałem serii 24 modelowych pochodnych aromatycznych o potencjałach jonizacji w zakresie 8,15–10,72 eV, zawierających w strukturze podstawnik –F i/lub –CF₃ [H.10 (Scheme 1–3)]. Testy prowadzono w układzie heterofazowym wykorzystując wybrane wcześniej rozpuszczalniki organiczne jako środowisko reakcji. Zaobserwowano oksydacyjną aktywację wiązania C–H i następcze tworzenie nowego wiązania C–C lub insercję atomu tlenu w wiązania C–H. Równocześnie część związków fluoroorganicznych okazała się niereaktywna w testach z udziałem $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$.

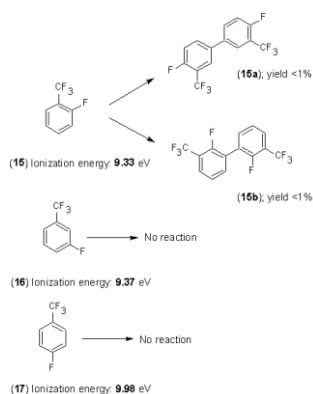


Figura 5. Przebieg reakcji $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ ze związkami aromatycznymi zawierającymi podstawniki –F oraz –CF₃. Rysunek z pracy [H.10].

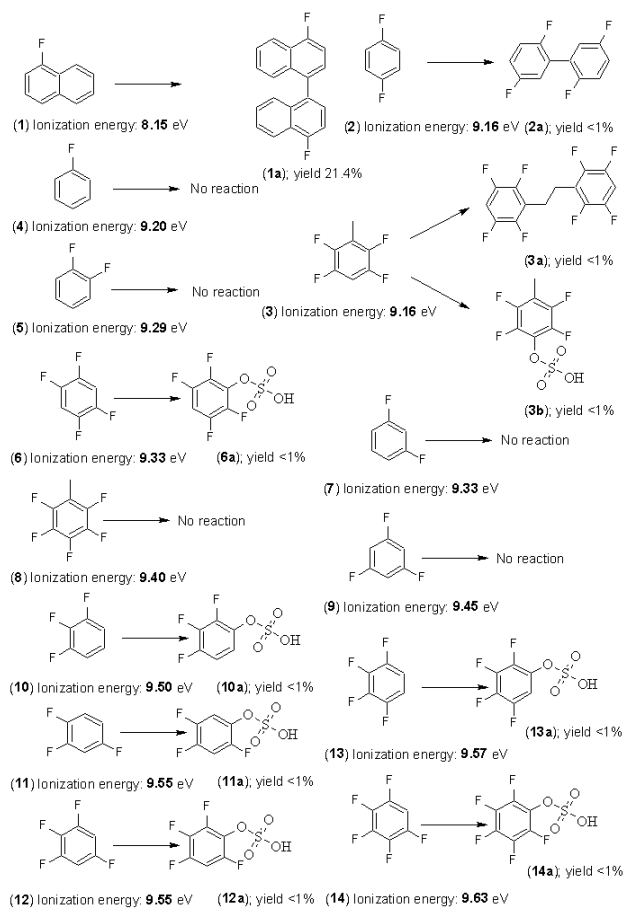


Figura 6. Przebieg reakcji związków aromatycznych zawierających w strukturze podstawnik –F z $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$. Rysunek z pracy [H.10].

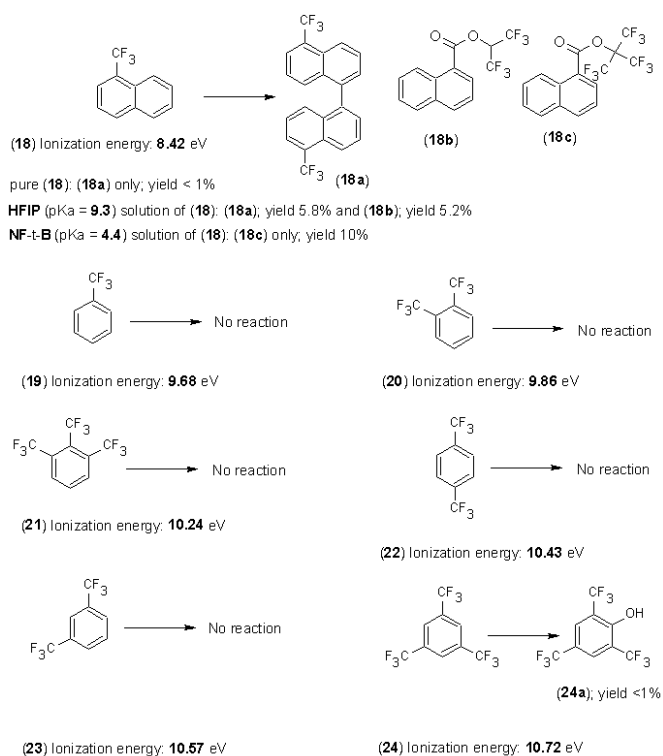


Figura 7. Przebieg reakcji siarczanu(VI) srebra(II) ze związkami aromatycznymi zawierającymi podstawnik trifluorometylowy (CF_3 -). Rysunek z pracy [H.10].

Mieszanki poreakcyjne analizowano z wykorzystaniem chromatografu gazowego GC-MS (EI-TOF) [H.10]. Zaobserwowane różnice w reaktywności substratów organicznych wyjaśniono wpływem wielkości potencjału jonizacji cząsteczki i entalpii swobodnej Gibbsa dla procesu heterolitycznego rozpadu wiązania C–H oraz efektem zawady sterycznej podstawnika –CF₃. W celu pełnego zrozumienia wpływu rozpuszczalnika na przebieg i wydajność procesów oksydatywnej aktywacji wiązania C–H i następczego tworzenia nowego wiązania C–C lub insercję atomu tlenu w wiązania C–H, testy reaktywności przeprowadzono bez udziału rozpuszczalnika jako środowiska reakcji, stosując jedynie takie modelowe pochodne aromatyczne, zawierające podstawnik –F i/lub –CF₃, które są ciekłe w warunkach normalnych. Równolegle, przeprowadzono testy w formalnie protycznych rozpuszczalnikach organicznych: nitrometanie (pKa = 10,2), heksafluoro-*i*-propanolu (pKa = 9,3) i nonafluoro-*t*-butanolu (pKa = 4,4) [41,42,H.10].

Przebieg oksydatywnej aktywacji wiązań C–H z następczym tworzeniem nowego wiązania C–C obserwowano dla związków fluoroorganicznych, których potencjał jonizacji cząsteczki nie przekraczał wartości 9,33 eV, natomiast wartość entalpii swobodnej Gibbsa dla procesu heterolitycznego rozpadu wiązania C–H przekraczała wartość 15,8 eV [H.10 (Fig. 1, Scheme 1–3)]. Powinowactwo elektronowe powierzchni siarczynu(VI) srebra(II) w reakcjach prowadzących do tworzenia nowego wiązania C–C oszacowano na 9,3 eV.

W testach reaktywności Ag^{II}SO₄ z udziałem 1-(trifluorometylo)naftalenu w protycznych rozpuszczalnikach organicznych (heksafluoro-*i*-propanol, nonafluoro-*t*-butanol) obserwowano interesującą reakcję uboczną protolitycznej aktywacji wiązania C–F w podstawniku –CF₃ oraz konwersji 1-(trifluorometylo)naftalenu do estrów heksafluoro-*i*-propylowego lub nonafluoro-*t*-butylowego kwasu 1-naftoesowego [H.10 (Scheme 3)]. Ta reakcja uboczna była indukowaną obecnością kwasów Brønsteda, czyli kwasu siarkowego(VI) oraz rozpuszczalnika protycznego o pKa < 9,3 (heksafluoro-*i*-propanolu lub nonafluoro-*t*-butanolu), stosowanych jako środowisko reakcji. W przypadku nonafluoro-*t*-butanolu o pKa = 4,4 Habilitant obserwował wyłącznie proces aktywacji wiązania C–F w podstawniku –CF₃ oraz konwersji 1-(trifluorometylo)naftalenu do estru nonafluoro-*t*-butylowego kwasu 1-naftoesowego. Wydajność reakcji syntezy estru nie przekraczała 10%. Przebieg testu reaktywności z udziałem 1-(trifluorometylo)naftalenu z udziałem heksafluoro-*i*-propanolu o pKa = 9,3 był szczególnie interesujący. Zmniejszenie kwasowości środowiska reakcji prowadziło do konkurencji dwóch procesów: oksydatywnej aktywacji wiązania C–H z następczym tworzeniem nowego wiązania C–C i powstawania cząsteczki 5,5'-di(trifluorometylo)-1,1'-binaftyli (*C–C coupling*), a także procesu protolitycznej aktywacji wiązania C–F w podstawniku –CF₃ prowadzącym do powstawania estru heksafluoro-*i*-propylowego kwasu 1-naftoesowego. Wydajność reakcji syntezy 5,5'-di(trifluorometylo)-1,1'-binaftyli nie przekraczała 5,8% podczas gdy wydajność reakcji syntezy estru nie przekraczała 5,2%. Protolityczna aktywacja wiązania C–F w podstawniku –CF₃ prowadząca do powstawania estrów kwasu 1-naftoesowego nie była obserwowana w nitrometanie (pKa = 10,2). Dalsze zmniejszenie kwasowości środowiska reakcji, przy zachowaniu oddziaływań donorowo-akceptorowych (w sensie definicji Gutmanna) oraz zjawiska solwatowania umożliwiających stabilizowanie rodnika kationowego i/lub karbokationu generowanych z cząsteczki organicznej prowadziło do powstawania wyłącznie 5,5'-di(trifluorometylo)-1,1'-binaftyli w wyniku oksydatywnej aktywacji wiązania C–H w cząsteczce 1-(trifluorometylo)naftalenu z następczym tworzeniem nowego wiązania C–C. Wydajność reakcji syntezy 5,5'-di(trifluorometylo)-1,1'-binaftyli nie przekraczała 17% [H10]. Prowadzone przez Habilitanta badania wpływu rozpuszczalnika na przebieg i wydajność procesu indukowanej niefluorującymi solami Ag^{II} oksydatywnej aktywacji wiązania C–H, z uwzględnieniem reakcji konkurencyjnych, będą kontynuowane z użyciem odpornych na utlenianie rozpuszczalników protycznych oraz aprotycznych a także ich mieszanin w szerokim zakresie ułamków molowych [28,29].

Dla związków fluoroorganicznych, których potencjał jonizacji przekraczał wartość 9,16 eV, natomiast wartość entalpii swobodnej Gibbsa dla procesu heterolitycznego rozpadu wiązania C–H przekraczała 15,0 eV, obserwowano aktywację wiązania C–H z następczą insercją atomu tlenu [H.10] Wspomniany efekt można tłumaczyć ścieżką reakcji rozkładu Ag^{II}SO₄. Niskotemperaturowy rozkład siarczynu(VI) srebra(II) przebiega z emisją tlenu i powstawaniem pirosiarczynu(VI) srebra(I) Ag₂S₂O₇ [H.05]. Poznanie mechanizmu aktywacji wiązania C–H z następczą insercją atomu tlenu wymaga podjęcia dalszych prac badawczych. Dramatyczną

zmianę reaktywności siarczynu srebra(II) wyjaśniono wpływem liczby podstawników –F i/lub –CF₃ na przebieg deprotonacji fluoropochodnej organicznej (wzrost liczby podstawników –F i/lub –CF₃ ułatwiał deprotonację) [H.10 (Fig. 1, Scheme 1–3)]. Związki fluoroorganiczne, których potencjał jonizacji przekraczał 9,33 eV, lecz proces deprotonacji cząsteczki był utrudniony, okazały się niereaktywne w testach z udziałem siarczynu(VI) srebra(II).

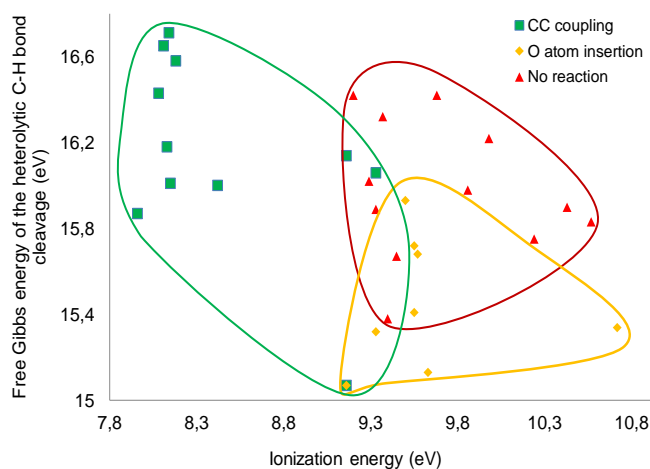


Figura 8. Mapa reaktywności siarczynu(VI) srebra(II) w stosunku do modelowych związków organicznych (w tym zawierających w strukturze podstawniki –F i/lub –CF₃) wykreślona w funkcji zmiany swobodnej entalpii Gibbsa dla procesu heterolitycznego rozpadu wiązania C–H oraz energii jonizacji cząsteczki organicznej. Rysunek z pracy H.10.

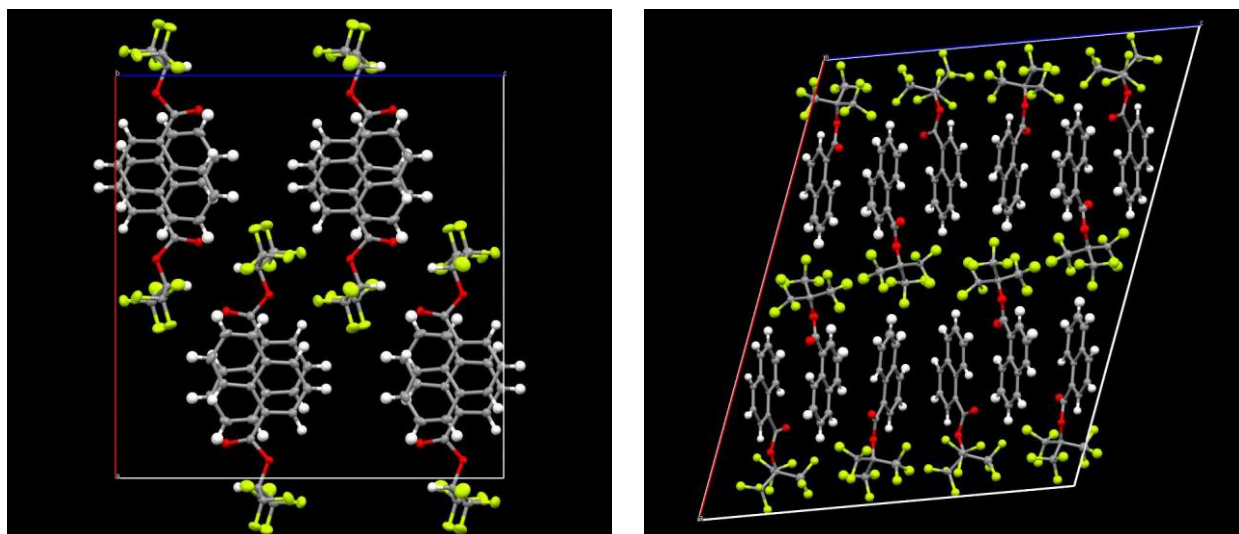


Figura 9. Struktura krystaliczna estru heksafluoro-*i*-propylowego kwasu 1-naftoesowego rozwiązana w grupie przestrzennej *Pbcn* (po lewej) oraz Struktura krystaliczna estru nonafluoro-*t*-butylowego kwasu 1-naftoesowego rozwiązana w grupie przestrzennej *P2₁/c*. (po prawej). Rysunek z pracy [H.10].

Struktury krystaliczne otrzymanych tu estrów heksafluoro-*i*-propylowego oraz nonafluoro-*t*-butylowego kwasu 1-naftoesowego, zostały rozwiązane na podstawie pomiarów monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej. Struktury te nie były wcześniej opisane w literaturze [H.10].

Struktura krystaliczna estru nonafluoro-*t*-butylowego kwasu 1-naftoesowego rozwiązana w grupie przestrzennej *P2₁/c*. Rysunek z pracy [H.10].

Habilitant ma pełną świadomość, że proces tworzenia nowych związków organicznych, obserwowany w testach reaktywności soli srebra(II) w reakcjach z udziałem serii 24 modelowych pochodnych

aromatycznych zawierających w strukturze molekularnej podstawnik –F i/lub –CF₃, przebiega ze stosunkowo niewielką wydajnością, nie większą niż 21%. Niewątpliwie potrzebna jest optymalizacja warunków prowadzenia reakcji, która umożliwiłaby zwiększenie wydajności, co wymaga podjęcia dalszych prac badawczych.

Badania prowadzone obecnie i dalsze plany badawcze dotyczące reaktywności soli srebra(II)

N.01

W cyklu prac badawczych dotyczących reaktywności Ag^{II}SO₄, Ag^{II}(SO₃F)₂, Ag^{II}(SO₃CF₃)₂ oraz monohydratu siarczanu(VI) srebra(II): [Ag^{II}(H₂O)₂][Ag^{II}(SO₄)₂], przeprowadzonych w trakcie realizacji projektu NCN OPUS 10 pt. „ACTIVE-OX. Oksydacyjna aktywacja lekkich węglowodorów przez sole srebra(II) zawierająca słabo koordynujące aniony” kierowanym przez Habilitanta od 2016 roku do chwili obecnej, jego zainteresowanie budził **mechanizm** indukowanej jonami Ag^{II} oksydacyjnej aktywacji wiązań C–H oraz następczym tworzeniu nowego wiązania chemicznego C–C. Ze względu na szybką kinetykę reakcji zachodzących z użyciem Ag^{II}SO₄, systematyczne studia mechanistyczne były utrudnione i niezbędne okazało się monitorowanie przebiegu reakcji in situ, od momentu inicjacji, z użyciem jakiejś metody spektroskopowej pozwalającej na jednoznaczne identyfikacje indywiduów chemicznych (produktów pośrednich i finalnych). Wybraną metodą była spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

Od 2018 roku, we współpracy z zespołem dr. hab. Krzysztofa Kazimierczuka, Habilitant prowadzi eksperymenty, w których bada przebieg indukowanej Ag^{II}SO₄ oksydacyjnej aktywacji wiązań C–H w cząsteczce toluenu oraz tworzenia produktów reakcji siarczanu(VI) srebra(II) z mieszaniną benzenu i toluenu w deuteronitrometanie (CD₃NO₂). Przebieg tego procesu jest monitorowany za pomocą techniki NMR od chwili zainicjowania przebiegu reakcji do jego zakończenia. Monitorowanie NMR przebiegu reakcji chemicznych jest użyteczną i często stosowaną metodą badania ich mechanizmu. Najczęściej do monitorowania przebiegu reakcji stosowana jest rejestracja widm jednowymiarowych (1D). Niestety, pomimo wielu zalet takich jak: wysoka czułość i zdolność do obserwowania bardzo szybkich zmian składu mieszaniny reakcyjnej, widma jednowymiarowe nie zawsze pozwalają na precyzyjne określenie struktury produktów i produktów pośrednich. Korelacyjne widma dwuwymiarowe (2D) ¹H vs ¹³C stanowią wówczas wartościowe uzupełnienie widm 1D umożliwiając lepsze zrozumienie mechanizmu reakcji. Jednak pobieranie próbek 2D FID może zająć zbyt dużo czasu w stosunku do tempa badanych zmian, co w wielu przypadkach prowadzi do zniekształceń w widmie. Problem zniekształceń widm NMR może być rozwiązany przez zastosowanie przeplatanej akwizycji widm 1D i 2D oraz niejednolitego próbkowania.

W trakcie prowadzonych eksperymentów obserwowany był interesujący efekt monotonicznej zmiany przesunięcia chemicznego pików odpowiadających produktom pośrednim w widmach 1D oraz 2D NMR. Analiza zmian przesunięcia chemicznego pików pozwala na uzyskanie informacji o kinetyce reakcji lub wpływie warunków, takich jak zmiana temperatury lub pH, na przebieg i wynik reakcji [43,44]. Zastosowanie algorytmów dostępnych w oprogramowaniu TReNDS [45] umożliwiło naprzemienne rejestrowanie widm 2D i 1D w trakcie monitorowania oksydacyjnej aktywacji wiązań C–H w cząsteczce toluenu oraz następczego powstawania produktów pośrednich w deuteronitrometanie (CD₃NO₂), i użycie danych z widm 1D do skorygowania zniekształceń w widmach 2D. Analiza widm NMR zarejestrowanych w trakcie przebiegu reakcji Ag^{II}SO₄ z mieszaniną benzenu i toluenu w deuteronitrometanie (CD₃NO₂) sugeruje, że badane procesy przebiegają z tworzeniem rodnika benzyłowego, który bardzo szybko ulega utlenieniu do karbokationu benzyłowego reagującego w następnym etapie z cząsteczką benzenu i/lub toluenu co prowadzi do powstawania zarówno difenylometanu, produktu mieszanego sprzęgania cząsteczek benzenu i toluenu (C–C cross-coupling) jak również izomerycznych metylo-difenylometanów, produktów sprzęgania cząsteczek toluenu (C–C coupling). Co ciekawe, tlenek o mieszanej wartościowości srebra(I/III) Ag^IAg^{III}O₂, zawierający kation niskospinowego Ag^{III} o konfiguracji 4d⁸, nie reagował z mieszaniną benzenu i toluenu

w deuteronitrometanie. Habilitant nie obserwował także powstawania aldehydu benzoowego, stanowiącego produkt utlenienia toluenu co sugerowała praca Sypera [9].

Uzyskane wyniki stanowią podstawę publikacji [N.01], pt. „*NMR Monitoring of Ag^{II}SO₄ induced oxidative C-H bond activation: How to deal with non-stationary 2D FID?*” przygotowywanej wspólnie z dr. Krzysztofem Kazimierczukiem do złożenia w *Chem. Commun.* w 2019 roku. Zrozumienie mechanizmu reakcji umożliwi również optymalizację wydajności w reakcjach przebiegających z etapem oksydatywnej aktywacji wiązań C–H w cząsteczkach organicznych, indukowanych solami srebra(II).

Wyniki te zostały zaprezentowane na konferencji naukowej:

MAGNETIC MOMENTS IN CENTRAL EUROPE 2019, FEB 27th - MAR 3rd 2019 Prague, Czech Republic,
E. Nawrocka, P. Kasprzak, P. Leszczyński, J. Kazimierczuk
„**Reaction Monitoring: How to deal with non-stationary 2D FID**”

N.02

Równolegle, od roku 2018 Habilitant podejmował próby aplikacji siarczanu(VI) srebra(II) w syntezie policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH). W przeprowadzonych testach reaktywności Ag^{II}SO₄ w stosunku do antracenu i fenantrenu Habilitant obserwował aktywację wiązania C–H i następcze tworzenie nowego wiązania C–C prowadzące do powstawania 9,9'-biantrylu oraz 9,9'-bifenantrylu. Jako środowisko reakcji zastosowano: heksafluoro-*i*-propanol. Habilitant ma pełną świadomość, że proces tworzenia 9,9'-biantrylu oraz 9,9'-bifenantrylu obserwowany w opisanych powyżej testach reaktywności soli srebra(II), przebiega z niewielką wydajnością 9,4% oraz 6,6% (odpowiednio 9,9'-biantryl i 9,9'-bifenantryl).

Przedstawiona tu metoda sprzęgania węglowodorów aromatycznych z pewnością wymaga szeroko rozumianej optymalizacji warunków reakcji. Niemniej, zaobserwowany proces niskotemperaturowej indukowanej **niefluorującymi solami Ag^{II}** oksydatywnej aktywacji wiązań C–H prowadzący do sprzęgania węglowodorów aromatycznych poprzez niesfunkcjonalizowane atomy węgla, w **protokole „one pot”** nie był dotychczas obserwowany w chemii organicznej [N.02, baza Reaxys, www.elsevier.com (dostęp 2017-08-28)].

Zrozumienie przebiegu reakcji Ag^{II}SO₄ z modelowymi cząsteczkami antracenu i fenantrenu wymagało scharakteryzowania zarówno fazy stałej, jak i ciekłej, kompleksowa analiza obu faz miała na celu pełną identyfikację produktów reakcji. Fazę ciekłą analizowano z użyciem układu GC-MS (EI-TOF), fazę stałą analizowano z wykorzystaniem technik mapowania (SEM), technik rentgenowskich (XRD) oraz technik spektroskopowych (FTIR, Raman, NMR; ¹H, ¹³C, 2D ¹H vs ¹³C HSQC). W trakcie krystalizacji 9,9'-biantrylu z benzenu, toluenu oraz izomerycznych ksilenów Habilitant obserwował powstawanie krystalicznych związków inkluzyjnych zawierających cząsteczki rozpuszczalnika w strukturze krystalicznej. Co ciekawe, efekt tworzenia związków inkluzyjnych nie były obserwowany dla 9,9-bifenantrylu co może być wyjaśnione wpływem różnic w geometrii cząsteczek 9,9-biantrylu oraz 9,9'-bifenantrylu oraz profilach upakowania wspomnianych węglowodorów w strukturach krystalicznych.

Uzyskane wyniki umożliwiły identyfikację faz krystalicznych stanowiących produkty badanych reakcji. Rozwiązanie struktur krystalicznych 9,9'-bifenantrylu a także związków inkluzyjnych 9,9'-biantrylu zawierających cząsteczki rozpuszczalnika w strukturze krystalicznej, z pomiarów monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzili dr Przemysław Malinowski oraz dr Tomasz Jaroń [N.02].

Uzyskane wyniki stanowią podstawę publikacji [N.02] pt. „*Polycyclic aromatic hydrocarbons and their adducts with solvents from Ag(II)SO₄-based oxidative C–C coupling*” złożonej wspólnie z prof. Grochałą do druku w *Polycycl. Aromat. Comp.* na początku 2019 roku.

Dalsze plany badawcze

W kolejnych latach Habilitant planuje się nadal zajmować się tematyką zastosowania soli srebra(II) w syntezie cząsteczek policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) oraz prowadzić prace eksperymentalne mające na celu optymalizację warunków reakcji sprzęgania węglowodorów aromatycznych. Absolutnie kluczową kwestią jest osiągnięcia dużo wyższej wydajności reakcji niż te obserwowane dotychczas. Znacząca poprawa wydajności wymaga przeprowadzenia szeroko zakrojonych wieloparametrowych badań przesiewowych, co stanowić będzie przedmiot rozprawy doktorskiej. Habilitant planuje również zająć się tematyką zastosowania soli srebra(II) w elektrochemii oraz spektroelektrochemii organicznej, w szczególności w elektrokatalitycznych reakcjach inicjowanych utleniaczami.

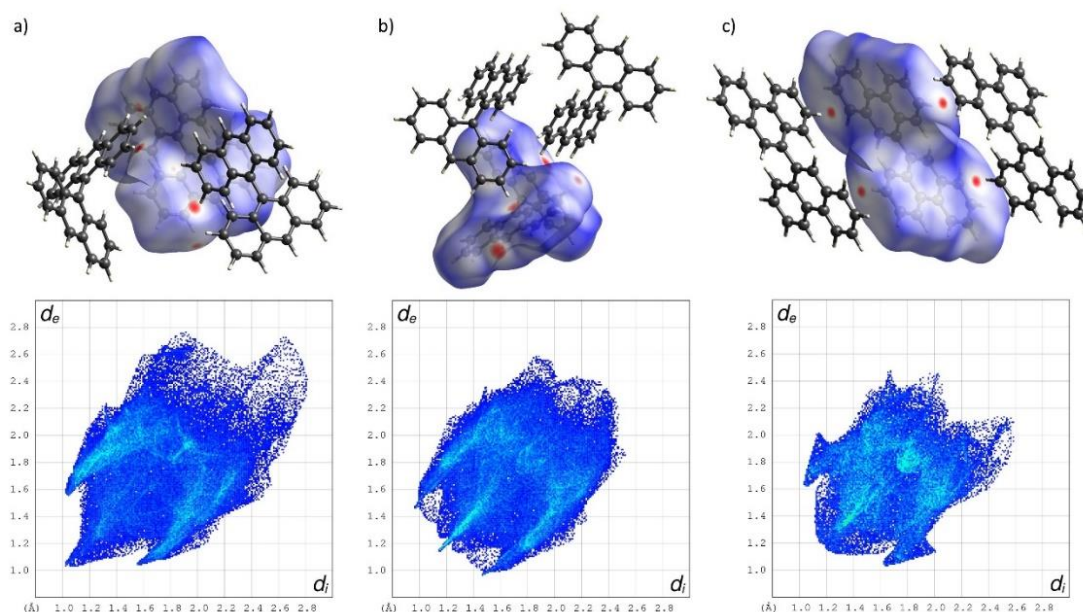


Figura 10. Struktury krystaliczne: a) 9,9'-biantryl, grupa przestrzenna $P2_1/n$, b) 9,9'-biantryl, grupa przestrzenna $P2_1/c$, c) 9,9'-bifenantryl, grupa przestrzenna $C2/c$. Poniżej, powierzchnie Hirschwelda ilustrujące oddziaływania C—H--- π w strukturze krystalicznej powyższych związków chemicznych. Rysunek z pracy [N.02].

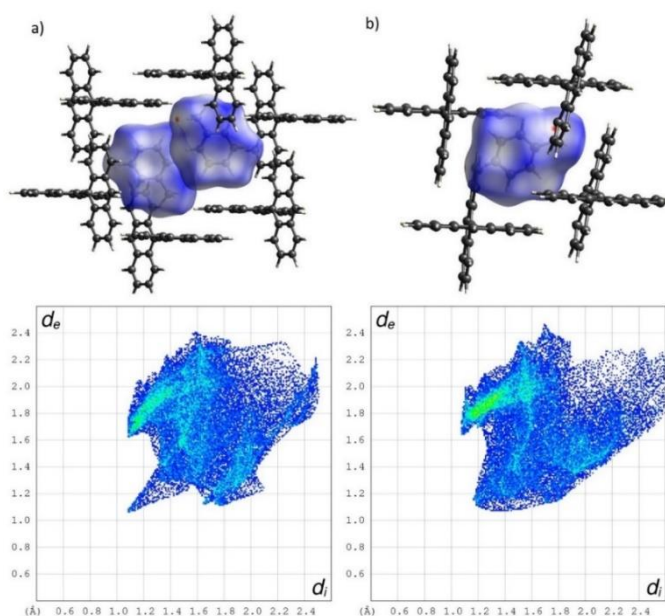


Figura 11. Struktury krystaliczne solwatów 9,9'-biantrylu z toluenem o stechiometrii 1:1 (po lewej) i o stechiometrii 2:1 (po prawej). Powierzchnie Hirschwelda ilustrują oddziaływania C—H--- π w strukturze krystalicznej. Rysunek z pracy [N.02].

W podsumowaniu osiągnięcia naukowego warto zwrócić uwagę na odmienność wprowadzonej tu metody sprzęgania C–C cząsteczek organicznych w porównaniu z metodami dobrze znanymi i szeroko stosowanymi w praktyce laboratoryjnej i w przemyśle.

Znane reakcje sprzęgania cząsteczek związków organicznych w większości nie pozwalają na sprzęganie niepodstawionych węglowodorów. Jedynie w reakcjach Wurtza oraz przy sprzęganiu z wykorzystaniem V^{VOF_3} można stosować niepodstawione węglowodory. Są to jednak wąskie grupy węglowodorów, czyli alkiny o terminalnym wiązaniu potrójnym węgiel-węgiel (reakcja Wurtza) oraz wielopierścieniowe związki aromatyczne (reakcja z VOF_3). Sprzęganie innych węglowodorów wymaga ich wcześniejszego sfunkcjonalizowania, co znacząco komplikuje cały proces poprzez dodanie kolejnych etapów syntezy, obejmujących przykładowo otrzymanie halogenku organicznego, odczynnika Grignarda, związku cynkoorganicznego, cynoorganicznego, krzemoorganicznego, kwasu borowego lub tioestru. Niejednokrotnie, substraty wymagane do przeprowadzenia reakcji sprzęgania są nietrwałe lub trudne do uzyskania. Niejednokrotnie, do zainicjowania i przebiegu reakcji sprzęgania niezbędna jest wysoka temperatura (np. ponad 200°C w reakcji Ulmanna) oraz katalizator (np. katalizator palladowy w reakcjach Kumady, Hecka, Sonogashiry, Negishiego, Stille'a, Suzukiego, Hiyamy, Fukuyamy i Liebeskinda–Sroglą), co zwiększa koszty prowadzonego procesu. Tymczasem reakcje z użyciem Ag^+SO_4 przebiegają w temperaturze pokojowej i nawet już w -35°C , jak wykazały liczne testy prowadzone przez Habilitanta. Niektóre z reakcji przebiegają niemal natychmiastowo, co potwierdzają też badania kinetyki reakcji prowadzone z użyciem spektroskopii NMR – stężenie finalnych produktów nie zmienia się po 15-ej minucie reakcji.

Częstą sytuacją w klasycznych reakcjach sprzęgania jest konieczność zastosowania bardzo reaktywnych odczynników (np. związki cynkoorganiczne), co utrudnia prowadzenie procesu i zwiększa ryzyko zanieczyszczenia środowiska. Wszystkie znane reakcje sprzęgania są ograniczone albo do homosprzęgania, albo do sprzęgania krzyżowego. Większość ze znanych reakcji sprzęgania jest również ograniczona do określonego typu hybrydyzacji atomów węgla zaangażowanych w tworzenie wiązań węgiel-węgiel. Proces niskotemperaturowej, indukowanej niefluorującymi solami srebra(II), oksydatywnej aktywacji wiązań C–H prowadzący do sprzęgania węglowodorów aromatycznych poprzez niesfunkcjonalizowane atomy węgla, w protokole „one pot” nie był dotychczas obserwowany w chemii organicznej [baza Reaxys, www.elsevier.com (dostęp 2019-02-28)]. Co więcej, jest to proces zachowujący atomy chlorowca w cząsteczce, a w niektórych dotychczas stosowanych schematach sprzęgania chlorowec potrzebny jest właśnie do sprzęgnięcia i jest usuwany w trakcie tego procesu. To otwiera drogę do kontroli bardziej złożonych cząsteczek prekursorów sfunkcjonalizowanych atomami chlorowca.

Oczywiście, największym wyzwaniem nowej opisanej tu metody jest konieczność znaczącego poprawienia jej wydajności.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt 4.A opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych:

Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports:

Wykaz publikacji dotyczących badań wysokociśnieniowych:

S.01. *Crystal Engineering Communication* 15 (2013) 192–198

S.02. *Dalton Transactions* 46 (2017) 14742–14745

Wykaz publikacji dotyczących materiałów bogatych w wodór:

S.03. *Dalton Transactions* 40 (2011) 4407–4413

S.04. *Dalton Transactions* 46 (2017) 16315–16320

S.05. *Crystals* 6 (2016) 88

S.06. *Physical Chemistry Chemical Physics* 42 (2014) 23340–23346

S.07. *Inorganic Chemistry* 55 (2016) 37–45

S.08. *Angewandte Chemie – International Edition* 54 (2015) 1236–1239

S.09. *Chemistry, a European Journal* 21 (2015) 5689–5692

S.10. *Dalton Transactions* 44 (2015) 19469–19477

S.11. *Journal of Power Sources* 263 (2014) 304–309

Sumaryczny Impact Factor publikacji wymienionych w punkcie 5 autoreferatu, nie wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy lecz ilustrujących działalność badawczą w okresie po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **54,657**; sumaryczna liczba punktów MNiSW: **430**

Wykaz patentów i zgłoszeń patentowych dotyczących bezpośrednio głównego nurtu badań Habilitanta:

P.01. Krajowe zgłoszenie patentowe nr **P.413922**, z dnia 11.09.2015

P.02. Krajowe zgłoszenie patentowe nr **P.416026**, z dnia 04.02.2016

P.03. Krajowe zgłoszenie patentowe nr **P.418465**, z dnia 25.08.2016

P.04. Krajowe zgłoszenie patentowe nr **P.418629**, z dnia 09.09.2016

P.05. Krajowe zgłoszenie patentowe nr **P.418630**, z dnia 09.09.2016

P.06. Międzynarodowe zgłoszenie patentowe nr **PCT/IB2016/001280**, z dnia 12.09.2016

Kanadyjskie zgłoszenie patentowe nr 2998293, z dnia 09.03.2017

Europejskie zgłoszenie patentowe nr 16794402.4, z dnia 10.04.2017'

S.01. Mariana Derzsi*, Armand Budzianowski, Victor V. Struzhkin*, Przemysław J. Malinowski, Piotr J. Leszczyński, Zoran Mazej, Wojciech Grochala*

„Redetermination of crystal structure of Ag(II)SO₄ and its high-pressure behavior up to 30 GPa”

Crystal Engineering Communication 15 (2013) 192–198

DOI: 10.1039/c2ce26282g

Impact Factor = **3,304**; liczba punktów MNiSW = **35**

Struktura krystaliczna siarczanu(VI) srebra(II) otrzymanego po raz pierwszy w 2010 r. [27], rozwiązana pierwotnie w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1, została udokładniona i rozwiązana ponownie w 2013 r. w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej C2/c. Prace badawcze zespołu prof. Grochali i Habilitanta, we współpracy z dr. Zoranem Mazejem oraz dr. Viktorem V. Struzhkinem obejmowały także pomiary rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej próbek Ag^{II}SO₄ w kowadłach diamentowych (DAC; ang. *Diamond Anvil Cell*) w zakresie ciśnień do 30 GPa.

Nie zaobserwowano przemiany fazowej siarczanu(VI) srebra(II), lecz ulegał on powolnemu rozkładowi pod ciśnieniem (>23.4 GPa) z emisją tlenu i powstawaniem wysokociśnieniowej formy pirosiarczanu(VI) srebra(I), Ag^I₂S₂O₇ [S.01]. Odkrycie bardzo nietypowego dla siarczanów(VI) procesu rozkładu Ag^{II}SO₄ przebiegającego pod wysokim ciśnieniem (>23.4 GPa) z wydzieleniem tlenu oraz określenie cech fizykochemicznych produktów jego rozkładu wpisuje się w obszar zainteresowań Habilitanta dotyczących związków srebra(II).

Habilitant zebrał, przeanalizował i zinterpretował dane z 115 publikacji i monografii dotyczące przemian fazowych siarczanów przebiegających pod ciśnieniem, której wyniki zebrano w tabeli S10. Analiza literatury była kluczowa dla potwierdzenia anomalnej ścieżki reakcji rozkładu Ag^{II}SO₄ pod ciśnieniem (>23.4 GPa).

S.02. Adam Grzelak, Jakub Gawraczyński, Tomasz Jaroń, Dominik Kurzydłowski, Zoran Mazej, Piotr J. Leszczyński, Vitali B. Prakapenka, Mariana Derzsi*, Victor V. Struzhkin*, Wojciech Grochala*

„Metal fluoride nanotubes featuring square-planar building blocks in a high-pressure polymorph of AgF₂”

Dalton Transactions 46 (2017) 14742–14745

DOI: 10.1039/c7dt03178e

Impact Factor = **4,099**; liczba punktów MNiSW = **40**

Nowe wysokociśnieniowe struktury krystaliczne fluorku srebra(II) oraz ich własności fizykochemiczne budzą zainteresowanie zespołu prof. Grochali od kilkunastu lat [46,47]. Prace badawcze podjęte przez zespół prof. Grochali i Habilitanta, we współpracy z dr. Zoranem Mazejem, dr. Viktorem V. Struzhkinem oraz dr. Vitalijem B. Prakapenką obejmowały pomiary rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej fluorku srebra(II), AgF₂, w kowadłach diamentowych (DAC; Diamond Anvil Cell) w zakresie ciśnień nie przekraczających 15 GPa.

W trakcie eksperymentów wysokociśnieniowych obserwowano przemiany fazowe fluorku srebra(II) prowadzące do przekształcenia dwuwymiarowych warstw w pseudo-jednowymiarową nanorurkę. Wyniki obliczeń DFT, przeprowadzonych przez dr. hab. Marianę Derzsi, pozwoliły na lepsze zrozumienie obserwowanej przemiany fazowej oraz magnetycznej i elektronowej struktury wysokociśnieniowej odmiany polimorficznej AgF₂ a także jej stabilności w zakresie ciśnień do 80 GPa [S.02]. Odkrycie interesującej przemiany fazowej dla fluorku srebra(II) przebiegającego pod wysokim ciśnieniem (14,8 GPa) z utworzeniem nieopisaną dotąd w literaturze cyklicznej ortorombowej odmiany polimorficznej (nanorurki) zawierającej szereg podjednostek [AgF₄], wpisuje się w obszar zainteresowań Habilitanta dotyczących związków srebra(II).

Habilitant zebrał i przeanalizował dane z ponad 35 publikacji i monografii dotyczących przemian fazowych, której wyniki zostały zamieszczone na rysunku S1 (Supplementary Information). Ponadto, habilitant brał udział w interpretacji wyników eksperymentalnych.

S.03. Karol J. Fijałkowski, Radostina Genova, Yaroslav Filinchuk, Armand Budzianowski, Mariana Derzsi, Tomasz Jaroń, Piotr J. Leszczyński, Wojciech Grochala*

„Na[Li(NH₂BH₃)₂] – the first mixed-cation amidoborane with unusual crystal structure”

Dalton Transactions 40 (2011) 4407–4413

DOI: 10.1039/c0dt01491e

Impact Factor = **4,099**; liczba punktów MNiSW = **40**

Zagadnienie magazynowania wodoru w ciele stałym było w latach 2007–2015 jednym z głównych celów badawczych w zespole prof. Grochali, realizowanym równolegle z tematyką związków srebra(II). Przy współpracy Habilitanta podjęto prace mające na celu syntezę lekkiego bimetalicznego związku z rodziny amidoboranów, stosując syntezę mechanochemiczną.

Uzyskano amidoboran litowo-sodowy, Na[Li(NH₂BH₃)₂], jeden z trzech pierwszych bimetalicznych związków z rodziny amidoboranów [48,49,**S.03**]. Co więcej, był to pierwszy związek chemiczny, w którym jony litu i sodu współistniały w obrębie jednej fazy krystalicznej. Syntezę prowadzili doktoranci mgr Karol Fijałkowski i mgr Radostina Genova we współpracy z Habilitantem. Strukturę krystaliczną tego związku rozwiązał dr Yaroslav Filinchuk. Obliczenia DFT wykonane przez dr hab. Marianę Derzsi potwierdziły poprawność otrzymanej struktury krystalicznej z odchyleniem poniżej 2%. Pomiary TGA/DCS/EGA potwierdziły, że Na[Li(NH₂BH₃)₂], podobnie jak inne amidoborany [50], wydziela wodór zanieczyszczony amoniakiem [**S.03**].

Habilitant pomagał młodszym współpracownikom w prowadzonych badaniach, zebrał i przeanalizował dane literaturowe z ponad 100 publikacji naukowych dotyczących wodorkowych związków zawierających bor i azot, zebranych w Tabeli 1. Ponadto, habilitant brał udział w nieudanych próbach syntezy Na[Li(NH₂BH₃)₂] metodą moką.

S.04. Rafał Owarzany, Tomasz Jaroń, Piotr J. Leszczyński, Karol J. Fijałkowski*, Wojciech Grochala

„Amidoboranes of rubidium and caesium: the last missing members of the alkali metal amidoborane family”

Dalton Transactions 46 (2017) 16315–16320

DOI: 10.1039/c7dt03590j

Impact Factor = **4,099**; liczba punktów MNiSW = **40**

Badania dotyczące magazynowania wodoru w związkach z rodziny amidoboranów były kontynuowane przez zespół dr. Karola Fijałkowskiego we współpracy z Habilitantem. Wobec doniesienia o amidoboranie potasu, zdolnym do emisji czystego wodoru w temperaturze poniżej 100°C, postanowiono zsyntezować również cięższe homologii z rodziny amidoboranów w nadziei na otrzymanie kolejnych związków emitujących wodór wolny od zanieczyszczeń.

Już w trakcie prowadzonych prac eksperymentalnych ukazała się praca Kazakova i współpracowników, którzy jako pierwsi otrzymali amidoborany rubidu i cezu, lecz nie przedstawili pełnej charakterystyki fizykochemicznej [51]. Dr. Fijałkowski otrzymał te same związki chemiczne i potwierdził wcześniejsze doniesienia mówiące o ich zdolności do desorpcji czystego wodoru oraz o przemianach fazowych zachodzących w temperaturze ok. 50°C [51,**S.04**]. Dr Tomasz Jaroń rozwiązał niskotemperaturowe i wysokotemperaturowe struktury krystaliczne obu związków. Praca dotycząca amidoboranów rubidu i cezu wpisuje się w obszar zainteresowań Habilitanta dotyczący związków bogatych w wodór.

Habilitant brał udział w pracach syntetycznych i doborze odpowiedniego medium organicznego do prowadzenia syntezy związków wodorkowych z wykorzystaniem metalicznego rubidu i cezu. Ponadto, Habilitant podjął próby rekrytalizacji otrzymanych produktów, a także uczestniczył w analizie danych eksperymentalnych oraz w zebraniu i analizie literatury dotyczącej związków z rodziny amidoboranów.

S.05. Rafał Owarzany, Piotr J. Leszczyński, Karol J. Fijałkowski*, Wojciech Grochala

„Mono- and Bimetallic Amidoboranes”

Crystals 6 (2016) 88

DOI: 10.3390/cryst6080088

Impact Factor = **2,144**; liczba punktów MNiSW = **20**

Tematyka badawcza związana z magazynowaniem wodoru w protonowo-wodorkowych związkach chemicznych z rodziny amidoboranów była bardzo popularna w ostatniej dekadzie. Ogółem w tej dziedzinie pojawiło się kilkaset publikacji naukowych dotyczących ponad 20 związków chemicznych z tej kategorii. Wobec systematycznie rosnącej liczby pojawiających się publikacji zaistniała potrzeba przygotowania pracy przeglądowej, która podsumowywałaby ostatnie doniesienia, zwłaszcza że od publikacji poprzedniej i jedynej pracy przeglądowej w tej dziedzinie upłynęło 5 lat a nowe związki pojawiają się bardzo szybko [52].

Habilitant wspólnie z dr. Karolem Fijałkowskim, który otrzymał zaproszenie do opublikowania tej pracy, przygotowali przegląd literatury dotyczącej czystych związków amidoboranowych z pominięciem wszelkich materiałów hybrydowych [S.05]. Publikacja zawierała ponad 100 odniesień literaturowych z lat 1938–2016. Skupiała się na porównaniu właściwości fizykochemicznych przedstawicieli tej rodziny związków nieorganicznych ze szczególnym uwzględnieniem ich struktur krystalicznych oraz danych spektroskopowych. Do publikacji był dołączony obszerny materiał ilustracyjny. Praca przeglądowa dotycząca amidoboranów stanowi naturalną kontynuację zainteresowań Habilitanta materiałami wodorkowymi.

Habilitant brał w zbieraniu literatury naukowej dotyczącej związków amidoboranowych, a także analizie porównawczej ich właściwości fizykochemicznych.

S.06. Karol J. Fijałkowski*, Tomasz Jaroń, Piotr J. Leszczyński, Ewelina Magos-Palasyuk, Taras Palasyuk, Michał K. Cyrański, Wojciech Grochala*

„M(BH₃NH₂BH₂NH₂BH₃) – the missing link in the mechanism of the thermal decomposition of light alkali metal amidoboranes”

Physical Chemistry Chemical Physics 42 (2014) 23340–23346

DOI: 10.1039/c4cp03296a

Impact Factor = **3,906**; liczba punktów MNiSW = **40**

Badania dotyczące związków z rodziny amidoboranów, prowadzone przez dr. Karola Fijałkowskiego, przerodziły się z czasem w poszukiwania nowych materiałów o charakterze protonowo-wodorkowym, prowadzone we współpracy z Habilitantem. Przyjęte hipotezy badawcze wskazywały na możliwość uzyskania soli o złożonych anionach borowo-azotowych, stanowiących pochodne anionów amidoboranowych.

Prace w tym kierunku zaowocowały otrzymaniem nieznanych wcześniej soli litowej i sodowej o wzorze ogólnym M(BH₃NH₂BH₂NH₂BH₃), posiadających pięciocłonowe borowo-azotowe łańcuchowe aniony i kationy metali alkalicznych [S.06]. Struktury krystaliczne Li(BH₃NH₂BH₂NH₂BH₃) oraz Na(BH₃NH₂BH₂NH₂BH₃), rozwiązane przez prof. Michała K. Cyrańskiego, wykazywały budowę warstwową z płaszczyznami kationowymi przedzielonymi warstwami anionowymi. Badania TGA/DSC/EGA wykazały, że sól litowa wydziela w temperaturze ok. 140°C ponad 4% wodoru wolnego od zanieczyszczeń. Otrzymane wyniki potwierdziły również wcześniejsze hipotezy o przegrupowaniu międzycząsteczkowym amidoboranu sodu, prowadzącym do Na(BH₃NH₂BH₂NH₂BH₃), któremu towarzyszy wydzielanie amoniaku [50]. Praca dotycząca M(BH₃NH₂BH₂NH₂BH₃) stanowi rozszerzenie zainteresowań Habilitanta związkami amidoboranowymi.

Habilitant brał w zbieraniu literatury dotyczącej analizy referencyjnych widm ¹¹B NMR, a także w analizie i interpretacji danych eksperymentalnych ¹¹B NMR.

S.07. Rafał Owarzany, Karol J. Fijałkowski*, Tomasz Jaroń, Piotr J. Leszczyński, Łukasz Dobrzycki, Michał K. Cyrański, Wojciech Grochala

„Complete Series of Alkali-Metal $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ Hydrogen-Storage Salts Accessed via Metathesis in Organic Solvents”

Inorganic Chemistry 55 (2016) 37–45

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01688

Impact Factor = **4,700**; liczba punktów MNiSW = **45**

Prace dotyczące związków typu $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ były kontynuowane przez dr. Karola Fijałkowskiego i mgr. Rafała Owarzanego we współpracy z Habilitantem. Celem tych badań była synteza homologów z kationami cięższych metali alkalicznych, a także opracowanie nowej metatetycznej metody syntezy związków $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ wykorzystującej prekursor o słabo koordynujących kationach lub anionach, analogiczna do metody dr. Tomasza Jaronia w odniesieniu do borowodorków podwójnych [**S.08–S.10**].

Prace zakończyły się sukcesem, opracowano nową metodę metatetycznej syntezy soli $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$, dzięki której zsyntezowano sole wszystkich metali alkalicznych (Li, Na, K, Rb, Cs) [**S.07**]. Dr. Jaroń rozwiązał struktury krystaliczne nowych soli, a prof. Michał K. Cyrański i dr Łukasz Dobrzycki rozwiązali strukturę krystaliczną uniwersalnego prekursora wykorzystanego w syntezie: $\text{VB}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$.

Habilitant brał udział w analizie literatury naukowej dotyczącej słabo koordynujących kationów i anionów w kontekście syntezy niezbędnych prekursorów reakcji metatezy. Ponadto, brał udział w testach rozpuszczalników stosowanych w procesie metatezy, a także przeprowadził testy rozpuszczalności soli $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ i podjął próby ich rekrystalizacji.

S.08. Tomasz Jaroń*, Piotr A. Orłowski, Wojciech Wegner, Karol J. Fijałkowski, Piotr J. Leszczyński, Wojciech Grochala*

„Hydrogen Storage Materials: Room-Temperature Wet-Chemistry Approach toward Mixed-Metal Borohydrides”

Angewandte Chemie – International Edition 54 (2015) 1236–1239

DOI: 10.1002/anie.201408456

Impact Factor = **12,102**; liczba punktów MNiSW = **45**

Badania naukowe dotyczące borowodorków metali i podwójnych borowodorków metali były prowadzone przez zespół dr. Tomasza Jaronia we współpracy z Habilitantem. Poszukiwano nowej metody syntezy borowodorków podwójnych, które byłyby wolne od zanieczyszczeń, ponieważ znane wcześniej metody syntezy pozwalały na syntezę produktu o czystości nie wyższej niż 80% [53,54,55].

W pracy przedstawiono nową metodę otrzymywania różnorodnych związków jonowych na przykładzie podwójnych borowodorków metali. Metoda wykorzystuje reakcje metatezy w roztworach niewodnych w rozpuszczalnikach o małej zdolności solwatacji (DCM), oraz prekursorzy zawierające słabo koordynujące jony. Stosując nową metodykę syntezy, udało się uzyskać serię niesolwatowanych borowodorków podwójnych cynku i wybranych litowców o czystości sięgającej 99,8% [**S.08**]. Produkt główny wytrąca się z roztworu reakcyjnego, podczas gdy produkt uboczny, zawierający słabo koordynujące jony pozostaje w roztworze.

Wkład Habilitanta w powstanie tej pracy polegał na analizie publikacji naukowych, monografii i patentów, a także na przeprowadzeniu analizy porównawczej danych literaturowych dotyczących sposobów otrzymywania i własności fizykochemicznych prekursorów (soli zawierających słabo koordynujące aniony) i rozpuszczalników organicznych użytecznych w syntezie borowodorków metali. Habilitant brał ponadto udział w planowaniu eksperymentów oraz interpretacji części wyników badawczych.

S.09. Tomasz Jaroń*, Wojciech Wegner, Karol J. Fijałkowski, Piotr J. Leszczyński, Wojciech Grochala*

„Facile Formation of Thermodynamically Unstable Novel Borohydride Materials by a Wet Chemistry Route”

Chemistry, a European Journal 21 (2015) 5689–5692

DOI: 10.1002/chem.201404968

Impact Factor = **5,160**; liczba punktów MNiSW = **40**; (Publikacja wyróżniona okładką)

Prace dotyczące niesolwatowanych borowodorków podwójnych były kontynuowane przez zespół dr. Tomasza Jaronia, a Habilitant był jednym z jego współpracowników. Prowadzone badania dotyczyły możliwości wykorzystania nowatorskiej metody syntezy opisanej uprzednio [S.08], do syntezy nowej rodziny borowodorków podwójnych.

W pracy opisano syntezę i charakterystykę fizykochemiczną szeregu związków chemicznych bogatych w wodór: podwójnych borowodorków zawierających itr i kolejne metale alkaliczne (Li, Na, K, Rb, Cs). Przeprowadzone syntezy pozwoliły na otrzymanie produktów w postaci czystej, pozbawionych tzw. martwej masy, czyli zanieczyszczeń zmniejszającej efektywną zawartość wagową wodoru w materiale [S.09]. Struktury krystaliczne nowo otrzymanych związków zostały rozwiązane przez dr. Jaronia.

Wkład Habilitanta w powstanie tej pracy polegał na zebraniu i przeprowadzeniu analizy porównawczej danych literaturowych dotyczących sposobów otrzymywania oraz własności fizykochemicznych stosowanych prekursorów, czyli soli zawierających słabo koordynujące aniony, których wykorzystanie było niezbędne w mokrej syntezie podwójnych borowodorków metali. Ponadto, brał czynny udział w syntezie $\text{Na}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, czyli jednego z prekursorów używanych w syntezie $\text{Na}[\text{Y}(\text{BH}_4)_4]$. Habilitant uczestniczył również w planowaniu wybranych eksperymentów i interpretacji części wyników.

S.10. Agnieszka Starobrat, Michał Tyszkiewicz, Wojciech Wegner, Dawid Pancierz, Piotr A. Orłowski, Piotr J. Leszczyński, Karol J. Fijałkowski, Tomasz Jaroń, Wojciech Grochala*

„Salts of highly fluorinated weakly coordinating anions as versatile precursors towards hydrogen storage materials”

Dalton Transactions 44 (2015) 19469–19477

DOI: 10.1039/c5dt02005k

Impact Factor = **4,099**; liczba punktów MNiSW = **40**

Prace badawcze prowadzone przez zespół dr. Tomasza Jaronia, dotyczące podwójnych borowodorków metali, pozwoliły na opracowanie nowatorskiej metody syntezy tych materiałów w postaci czystej, pozbawionej tzw. martwej masy [S.08,S.09]. Tę nowatorską metodykę zastosowano dwukrotnie, do syntezy borowodorków podwójnych zawierających cynk lub itr. Pojawiła się koncepcja opracowania szeregu prekursorów zawierających słabo koordynujące jony, które mogłyby mieć zastosowanie w uniwersalnej metodzie syntezy związków bogatych w wodór.

Praca stanowi opis testu nowej metody otrzymywania borowodorków podwójnych [S.08,S.09], dla kilkunastu przekrojowo wybranych układów. Uzyskane wyniki pozwoliły dokonać istotnej optymalizacji opracowanej uprzednio metodyki syntezy [S.10].

Wkład Habilitanta w powstanie tej pracy polegał na porównawczej analizie danych literaturowych dotyczących sposobów otrzymywania oraz własności fizykochemicznych prekursorów zawierających słabo koordynujące jony. Ponadto, Habilitant prowadził testy reaktywności stosowanych rozpuszczalników organicznych. Habilitant brał również udział w planowaniu eksperymentów i interpretacji części uzyskanych wyników.

S.11. Małgorzata Karwowska, Tomasz Jaroń, Karol J. Fijałkowski, Piotr J. Leszczyński, Zbigniew Rogulski, Andrzej Czerwiński*

„Influence of electrolyte composition and temperature on behaviour of AB₅ hydrogen storage alloy used as negative electrode in Ni-MH batteries”

Journal of Power Sources 263 (2014) 304–309

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.050

Impact Factor = **6,945**; liczba punktów MNiSW = **45**

Badania dotyczące ogniw niklowo-wodorkowych prowadzone były przez dr. Małgorzatę Karwowską pod kierunkiem prof. Andrzeja Czerwińskiego i we współpracy z Habilitantem. Celem prowadzonych prac eksperymentalnych było opracowanie składu elektrolitu w celu maksymalizacji pojemności ogniwa wykorzystującego anodę wykonaną ze stopu AB₅.

Prace badawcze zaowocowały przeprowadzeniem analizy fizykochemicznej granulometrycznej i krystalicznej nowego stopu wodorochłonnego typu AB₅ (MmNi_{4.1}Al_{0.2}Mn_{0.4}Co_{0.45}) opracowanego przez firmę Varta. Przeprowadzono testy elektrochemiczne w czystych 1M roztworach wodorotlenków metali alkalicznych (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH). Podczas stosowania elektrolitu KOH zaobserwowano maksimum pojemności oraz największe wartości współczynnika dyfuzji wodoru [**S.11**].

Habilitant brał w poszukiwaniu i analizie literatury elektrochemicznej dotyczącej elektrochemii stopów typu AB₅ oraz ich struktur krystalicznych. Ponadto, brał udział w planowaniu eksperymentów i analizie otrzymanych wyników chronoamperometrycznych i woltamperometrycznych.

P.01. „Proces sprzęgania cząsteczek związków organicznych”

Uniwersytet Warszawski: Piotr J. Leszczyński (35%), Adam Budniak, Wojciech Grochala

Instytut Jożefa Stefana: Zoran Mazej

Krajowe zgłoszenie patentowe nr P.413922, z dnia 11.09.2015

Wynalazek dotyczy zastosowania stałych niefluorujących soli srebra(II) jako odczynników w reakcjach sprzęgania cząsteczek związków organicznych. Znanych jest szereg ścieżek syntetycznych, które pozwalają na sprzęganie węglowodorów z tworzeniem wiązania C–C, jednak wszystkie te metody wymagają wcześniejszej aktywacji sprzęganych związków, np. poprzez ich modyfikację za pomocą tzw. grup łatwo odchodzących.

Wynalazek przedstawiony przez Habilitanta i jego współpracowników zakłada prowadzenie procesu sprzęgania cząsteczek związków organicznych bez konieczności ich wcześniejszej funkcjonalizacji, jedynie z wykorzystaniem niefluorujących soli srebra(II), przykładowo $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$. Co więcej, proces sprzęgania zakłada wytworzenie nowych wiązań C–C pomiędzy dwoma atomami węgla podstawionymi wcześniej atomami wodoru (C–H), przy zachowaniu istniejących grup funkcyjnych i podstawników halogenowych, ponieważ sole srebra(II) zapewniają selektywną aktywację oksydacyjną wiązań C–H. Proces sprzęgania prowadzi się w medium organicznym inertnym dla soli srebra(II), przykładowo w n-heksanie, heksafluoro-*i*-propanolu. Procesy opisane w zgłoszeniu patentowym zostały później opisane w publikacji **H.09**.

Habilitant projektował i wykonywał reakcje sprzęgania, badał mieszaniny poreakcyjne i analizował uzyskane wyniki. Brał udział w optymalizacji procesu i testach reaktywności stosowanych rozpuszczalników.

Zgłoszenie patentowe jest obecnie przedmiotem postępowania przez Urzędem Patentowym RP. Zgodnie z wstępną opinią Urzędu Patentowego RP, przyznanie patentu jest spodziewane w II kwartale 2019 r.

P.02. „Sposób elektrochemicznej syntezy siarczanu(VI) srebra(II)”

Uniwersytet Warszawski: Piotr Potczyński, Rafał Jurczakowski, Piotr J. Leszczyński (20%), Wojciech Grochala

Instytut Jożefa Stefana: Zoran Mazej

Krajowe zgłoszenie patentowe nr P.416026, z dnia 04.02.2016

Wynalazek dotyczy metody elektrosyntezy siarczanu(VI) srebra(II), która prowadzi do uzyskania materiału mikrokryształicznego o wysokiej czystości. Znane wcześniej metody syntezy $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ zakładały reakcję metatezy pomiędzy fluorkiem srebra(II) i kwasem siarkowym(VI) lub pomiędzy heksafluoroantymonianem srebra(II) i siarczanem(VI) potasu. W obu przypadkach produktem był $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ zanieczyszczony nieprzereagowanymi substratami.

Wynalazek przedstawiony przez zespół prof. Grochali zapewnia możliwość syntezy czystego siarczanu(VI) srebra(II) w procesie elektrochemicznego utlenienia kationów srebra(I), z roztworu wodorosiarczanu(VI) srebra(I), w stężonym kwasie siarkowym(VI). Produkt uzyskuje się w postaci kryształów o rozmiarze mikrometrycznym z wydajnością prądową ok. 75%. Kryształy osadzają się na dnie naczynia elektrochemicznego i wymagają odmycia bezwodnym ciekłym kwasem fluorowodorowym. Krystalograficzna analiza czystości otrzymanego produktu wykazała brak zanieczyszczeń. Rozwiązanie opisane w zgłoszeniu patentowym zostało później przedstawione w publikacji **H.06**.

Habilitant brał udział w testach siarczanu(VI) srebra(II) uzyskanego metodą elektrochemiczną oraz badał jego reaktywność względem związków organicznych.

Zgłoszenie patentowe jest obecnie przedmiotem postępowania przez Urzędem Patentowym RP. Wobec przychylnego raportu o stanie techniki, przyznanie patentu jest spodziewane w II kwartale 2019 r.

P.03. „Hydrat siarczanu srebra(II) i metoda jego syntezy”

Uniwersytet Warszawski: Tomasz Gilewski, Piotr Połczyński, Jakub Gawraczyński, Rafał Jurczakowski,
Piotr J. Leszczyński (10%), Wojciech Grochala

Instytut Joźefa Stefana: Zoran Mazej

Krajowe zgłoszenie patentowe nr P.418465, z dnia 25.08.2016

Wynalazek dotyczy metody syntezy hydratu siarczanu(VI) srebra(II) oraz związku otrzymanego tą metoda. Monohydrat siarczanu(VI) srebra(II), $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$, to pierwszy znany stabilny związek srebra(II) posiadający cząsteczki wody i kationy Ag^{2+} w obrębie jednej fazy krystalicznej.

Wynalazek przedstawiony przez zespół prof. Grochali zapewnia związek srebra(II) nieulegający hydrolizie w powietrzu atmosferycznym. Jest to cecha unikalna wśród soli srebra(II), które wymagają przechowywania w atmosferze ochronnej. Tymczasem monohydrat siarczanu(VI) srebra(II) jest trwały w powietrzu atmosferycznym, co można znacząco ułatwić jego wykorzystanie w syntezie organicznej. Monohydrat siarczanu(VI) srebra(II) zachowuje przy tym wszystkie właściwości soli srebra(II). $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ag}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$ jest otrzymywany z siarczanu(VI) srebra(II), syntezowanym metodą elektrochemiczną [**H.06,P.02**], poprzez wystawienie go na powolne działanie wody w kontrolowanych warunkach. Rozwiązanie opisane w zgłoszeniu patentowym zostało później przedstawione w publikacji **H.07**.

Habilitant brał udział w badaniu monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) uzyskanego metodą elektrochemiczną oraz badał jego reaktywność względem związków organicznych.

Zgłoszenie patentowe jest obecnie przedmiotem postępowania przez Urzędem Patentowym RP. Wobec bardzo pozytywnego raportu o stanie techniki, przyznanie patentu jest spodziewane w I kwartale 2019 r.

P.04. „Sposób elektrosyntezy soli srebra(II), sposób syntezy hydratów soli srebra(II) i produkty otrzymane tymi sposobami”

Uniwersytet Warszawski: Wojciech Adamczyk, Piotr Połczyński, Rafał Jurczakowski,
Piotr J. Leszczyński (10%), Wojciech Grochala

Instytut Joźefa Stefana: Zoran Mazej

Krajowe zgłoszenie patentowe nr P.418629, z dnia 09.09.2016

Wynalazek dotyczy ogólnej metody elektrosyntezy soli srebra(II) oraz ogólnej metody syntezy hydratów soli srebra(II). Ideowo, ten wynalazek stanowi rozwinięcie i rozszerzenie koncepcji przedstawionych w poprzednich zgłoszeniach patentowych [**P.02,P.03**], uogólniając je i przewidując możliwość uzyskania soli srebra(II) zawierających inne aniony nieorganiczne.

Wynalazek przedstawiony przez zespół prof. Grochali zapewnia możliwość syntezy czystych soli srebra(II) w procesie elektrochemicznego utlenienia srebra(I) z roztworu soli o odpowiednim, wybranym wcześniej anionie nieorganicznych, Podobnie jak w przypadku syntezy siarczanu(VI) srebra(II), produkt uzyskuje się w postaci krystalicznej. Dalej, wynalazek przewiduje wystawianie otrzymanych materiałów na powolne działanie wilgoci w kontrolowanych warunkach w celu otrzymania hydratów tych soli, wykazujących stabilność w powietrzu atmosferycznym.

Habilitant brał udział w testach materiałów uzyskanych metodą opisaną w wynalazku, oraz badał ich reaktywność względem związków organicznych.

Zgłoszenie patentowe jest obecnie przedmiotem postępowania przez Urzędem Patentowym RP. Postępowanie w tej sprawie nie weszło jeszcze w fazę właściwego badania patentowego i nie jest znana szacunkowa data jego zakończenia.

P.05. „Sposób modyfikacji struktury cząsteczek związków organicznych, reagenty wykorzystywane w tym sposobie i produkty otrzymane tym sposobem”

Uniwersytet Warszawski: Piotr J. Leszczyński (30%), Wojciech Adamczyk, Jakub Gawraczyński,
Tomasz Gilewski, Piotr Połczyński, Rafał Jurczakowski, Wojciech Grochala
Instytut Joźefa Stefana: Zoran Mazej

Krajowe zgłoszenie patentowe nr P.418630, z dnia 09.09.2016

Wynalazek dotyczy ogólnej metody modyfikacji budowy molekularnej cząsteczek związków organicznych, poddanych działaniu soli srebra(II). Ideowo, ten wynalazek stanowi rozwinięcie i rozszerzenie koncepcji przedstawionej w poprzednim zgłoszeniu patentowym [H.09,H.10,P.01], uogólniając ją i przewidując możliwość uzyskania soli srebra(II) zawierających inne aniony nieorganiczne.

Wynalazek przedstawiony przez zespół Habilitanta i współpracowników z zespołu prof. Grochali zapewnia możliwość prowadzenia reakcji sprzęgania, izomeryzacji, krakingu i polimeryzacji związków organicznych bez konieczności ich wcześniejszej funkcjonalizacji. Czynnikiem inicjującym reakcję, na drodze oksydatywnej aktywacji wiązań C–H, są sole srebra(II) i ich hydraty, zawierające dowolne aniony nieorganiczne, lub sole srebra(I/II) o mieszanej wartościowości. Procesy opisane w zgłoszeniu patentowym zostały później zebrane w publikacji H.10.

Habilitant projektował i wykonywał reakcje chemiczne, badał mieszaniny poreakcyjne i analizował uzyskane wyniki. Brał udział w optymalizacji procesów i testach reaktywności stosowanych rozpuszczalników.

Zgłoszenie patentowe jest obecnie przedmiotem postępowania przez Urzędem Patentowym RP, nie weszło jednak jeszcze w fazę właściwego badania patentowego i nie jest znana szacunkowa data jego zakończenia.

P.06. „Methods for obtaining salts of silver(II) and hydrates thereof, products obtained by the methods, and use of the same in processes of modification of molecular structure and organic compounds”

Uniwersytet Warszawski: Piotr J. Leszczyński (21%), Wojciech Adamczyk, Adam Budniak, Jakub Gawraczyński,
Tomasz Gilewski, Piotr Połczyński, Rafał Jurczakowski, Wojciech Grochala
Instytut Joźefa Stefana: Zoran Mazej

Międzynarodowe zgłoszenie patentowe nr PCT/IB2016/001280, z dnia 12.09.2016.

Kanadyjskie zgłoszenie patentowe nr. 2998293, z dnia 09.03.2017

Europejskie zgłoszenie patentowe nr 16794402.4, z dnia 10.04.2017

Wynalazek dotyczy syntezy soli srebra(II) oraz ich zastosowania w syntezie organicznej. Ten wynalazek powołuje się na pierwszeństwo z wcześniejszych krajowych zgłoszeń patentowych [P.01,P.02,P.03,P.04,P.05] i stanowi ich kombinację posiadającą wszystkie najważniejsze cechy.

Wynalazek przedstawiony przez zespół Habilitanta i zespół prof. Grochali zapewnia sposób elektrosyntezy soli srebra(II), sposób syntezy hydratów soli srebra(II) oraz ich zastosowanie jako odczynników oksydatywnej aktywacji wiązań C–H w procesach sprzęgania, izomeryzacji, krakingu i polimeryzacji związków organicznych bez konieczności ich wcześniejszej funkcjonalizacji.

Zgłoszenie patentowe zostało zgłoszone w Biurze Międzynarodowym WIPO w 2016 roku i przeszło międzynarodowe badanie patentowe. Następnie, rozpoczęto niezależne postępowania w Kanadzie i w Europejskim Urzędzie Patentowym. Nie jest obecnie znana szacunkowa data zakończenia tych postępowań.

6. Literatura

- [01] P. J. Leszczyński, W. Grochala, *Acta Chim. Slov.*, 60 (2013) 4552013, i literatura tam cytowana.
- [02] D. Grzybowska, P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 73 (2008) 1729.
- [03] P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634 (2008) 2608.
- [04] G. Cady, A.V. Grosse, E.J. Barber, L.L. Burger, Z.D. Sheldon, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 291.
- [05] A.A. Goryunkov, Y.V. Markov, O.V. Boltalina, B. Žemva, A.K. Abdul-Sada, R. Taylor, *J. Fluorine Chem.*, 112 (2001) 191.
- [06] A. Zweig, R.G. Fischer, J. Lancaster, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 3597.
- [07] G. Lucier, C. Shen, W.J. Casteel Jr, L. Chacón, N. Barlett, *J. Fluor. Chem.*, 72 (1995) 157.
- [08] M. Hajek, J. Malek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 41 (1976) 746.
- [09] L. Syper, *Tetrahedron Lett.*, 42 (1967) 4193.
- [10] R. W. Matthews, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1433.
- [11] J.L. Manson, K.H. Stone, H.I. Southerland, T. Lancaster, A.J. Steele, S.J. Blundell, F.L. Pratt, P.J. Baker, R.D. McDonald, P. Sengupta, J. Singleton, P.A. Goddard, Ch. Lee, M.-H. Whangbo, M.M. Warter, Ch.H. Mielke, P.W. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 4590.
- [12] K.H. Stone, S.H. Lapidus, P.W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.*, 42 (2009) 385.
- [13] D. Sun, C.F. Yang, H.R. Xu, H.X. Zhao, Z.H. Wei, N. Zhang, L.J. Yu, R. Huang, L. Zheng, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 8168.
- [14] T. Glowiak, L. Sobczyk, E. Grech, *Chem. Phys. Lett.*, 34 (1975) 292.
- [15] M.R. Pressprich, R.D. Willett, R.D. Poshusta, S.C. Saunders, D.B. Harry, G.L. Gard, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 260.
- [16] M.R. Pressprich, R.D. Willett, W.W. Paudler, G.L. Gard, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2872.
- [17] A.B. Ilyukhin, G. Ma, J. Glaser, Private communication (2000), CCDC, Cambridge, England.
- [18] A. Katrusiak, A. M. Szafranski, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 15775.
- [19] K. Sendil, B. Ozgun, *Monatsh. Chem.*, 137 (2006) 1529.
- [20] P.C. Leung, F. Aubke, *Inorg. Chem.*, 17 (1978), 1765.
- [21] F. Aubke, *J. Fluorine Chem.*, 71 (1995) 199.
- [22] Q.M. Wang, T.C.W. Mak, *Chem. Commun.* 9 (2001) 807.
- [23] Q.M. Wang, H.K. Lee, T.C.W. Mak, *New J. Chem.*, 26 (2002) 513.
- [24] Z. Mazej, E. Goreshnik, *Pacificchem 2010*, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2010), Honolulu, USA
- [25] G.P. Pendse, H.D. Bhargava, B.R. Sant, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 160 (1958) 188.
- [26] F.P. Tradwell, T. Hall, *Anal. Chem.*, 640 (1955) 95.
- [27] P.J. Malinowski, M. Derzsi, B. Gaweł, W. Łasocha, Z. Jagličić, Z. Mazej, W. Grochala, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49 (2010) 1683.
- [28] G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 334.
- [29] D.J. Wales, *Science*, 293 (2001) 2067.
- [30] P. Potczyński, R. Jurczakowski, W. Grochala, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 7480.
- [31] P. Potczyński, R. Jurczakowski, W. Grochala, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 20689.
- [32] Q.-Z. Zheng, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 4590.
- [33] A. Lei, W. Lei, Ch. Liu, W. Liu, H. Zhang, Ch. He, „*Oxidative Cross-Coupling Reactions*”, Wiley-VCH (2017)
- [34] A. McKillop, A.G. Turrell, D.W. Young, E.C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6504.
- [35] M. Kitahara, N. Umeda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 2160.
- [36] H. Armi, K. Uneyama, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 2119.
- [37] J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R.H. Crabtree, *Chem. Ber.*, 130 (1997) 145.
- [38] A. Kethe, A.F. Tracy, D.A. Klumpp, *Org. Biomol. Chem.*, 9 (2011) 4545.
- [39] Q. Shen, Y.-G. Huang, C. Liu, J.-C. Xiao, Q.-Y. Chen, Y. Guo, *J. Fluorine Chem.*, 179 (2015) 14.
- [40] G. Litwinienko, A.L.J. Beckwith, K.U. Ingold, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2157
- [41] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, Wiley Series in Solution Chemistry Vol. 4 John Wiley & Sons Ltd (1998).
- [42] O. Hammerich, H. Lund, *Organic Electrochemistry*, CRC Press (2000).
- [43] R. Dass, K. Grudziąż, T. Ishikawa, M. Nowakowski, R. Debowska, K. Kazimierzczuk, *Front. Microbiol.* 8 (2017) 1.
- [44] R. Dass, W. Koźmiński, K. Kazimierzczuk, *Anal. Chem.* 87 (2014) 1337.
- [45] M. Urbańczyk, A. Shchukina, D. Gołowicz, K. Kazimierzczuk, *Magn. Reson. Chem.* 57 (2019) 4.
- [46] J. Romiszewski, W. Grochala, L.Z. Stolarczyk, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 (2007) 116206.
- [47] T. Jaroń, W. Grochala, *Phys. Status Solidi RRL*, 2 (2008) 71.
- [48] X. Kang, J. Luo, Q. Zhang, P. Wang, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 3799.
- [49] H. Wu, W. Zhou, F.E. Pinkerton, M.S. Meyer, Q. Yao, S. Gadipelli, T.J. Udovic, T. Yildirim, J.J. Rush, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 4102.
- [50] K.J. Fijalkowski, W. Grochala, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 2043.
- [51] I.V. Kazakov, A.V. Butlak, P.A. Shelyganov, V.V. Suslonov, A.Y. Timoshkin, *Polyhedron*, 127 (2017) 186.
- [52] Y.S. Chua, P. Chen, G. Wu, Z. Xiong, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 5116.
- [53] E.A. Nickels, M. Owen Jones, W.I.F. David, S.R. Johnson, R.L. Lowton, M. Sommariva, P.P. Edwards, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2817.
- [54] L. Seballos, J.Z. Zhang, E. Rønnebro, J.L. Herberg, E.H. Majzoub, *J. Alloys Compd.*, 476 (2009) 446.
- [55] D.A. Knight, R. Zidan, R. Lascola, R. Mohtadi, C. Ling, P. Sivasubramanian, J.A. Kaduk, S.J. Hwang, D. Samantha, P. Jena, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 19905.