

Dr Mariusz Majchrzak

Załącznik 2

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Autoreferat

wersja w języku polskim

„Synteza i zastosowanie styryloarenów w projektowaniu *E*-stereoregularnych sprzężonych, molekularnych i makromolekularnych związków organicznych i krzemooorganicznych”



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Poznań, 2018 r.

Spis treści

1. Imię i Nazwisko
2. Wykształcenie
3. Miejsce zatrudnienia i zajmowane stanowisko
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.)
 - 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego
 - 4.2. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe
 - 4.3. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w przedstawionych pracach
 - 4.4. Wprowadzenie i cel naukowy badań
 - 4.5. Omówienie wyników
 - 4.5.1. Synteza mono- i distyryloarenów na drodze reakcji Suzuki-Miyaura (SM)
 - 4.5.2. Synteza sprzężonych arylo pochodnych związków krzemoorganicznych na drodze reakcji silylującego sprzęgania (SC)
 - 4.5.3. Synteza stilbeno-areno pochodnych na drodze reakcji metatezy (M)
 - 4.6. Podsumowanie
 - 4.7. Literatura
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

1. Imię i Nazwisko

Mariusz Majchrzak

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania.

- 06.1997 magister chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Tytuł pracy magisterskiej: *'Alkoksylany jako składniki katalizatorów polimeryzacji olefin'*
Promotor: Prof. zw. dr hab. Bogdan Marciniak
- 02.2003 doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Tytuł rozprawy doktorskiej: *'Synteza i właściwości stereoregularnych polimerów aryleno-silileno-winylenowych'*,
Promotor: Prof. zw. dr hab. Bogdan Marciniak

3. Informacje o zatrudnieniu

- 01.10.2002 – 30.06.2003 Asystent na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
- 01.07.2003 - obecnie Adiunkt na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej
- 02.01.2006-31.12.2007 Staż podoktorski w ramach programu *'Marie Curie Intra European Fellowship'* FP6, Uniwersytet w Durham, Wydział Chemii i Materiałów, Wielka Brytania.

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.)

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

„Synteza i zastosowanie styryloarenów w projektowaniu E-stereoregularnych sprzężonych, molekularnych i makromolekularnych związków organicznych i krzemooorganicznych”

4.2. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe autora (wkład, udział procentowy, analiza scjentometryczna w załączniku nr 5 pkt. IB).

H 1 **Mariusz Majchrzak***, Grzegorz Wilkowski, Maciej Kubicki

'Highly stereo-selective and efficient catalytic approach for the synthesis of new trans-stilbene-arenes as a π -conjugated material',

European Journal Organic Chemistry, **2017**, 29, 4291–4299.

H 2 Karolina Rachuta, Małgorzata Bayda*, **Mariusz Majchrzak***, Jacek Koput, Bronisław Marciniak

'Unusual emission properties of the selected organosilicon compounds containing a styrylcarbazole chromophore: inversion of the singlet excited states',

Physical Chemistry Chemical Physics, **2017**, 19, 11698-11705.

H 3 **Mariusz Majchrzak***, Magdalena Grzelak, Bogdan Marciniak*

'Synthesis of novel styryl-N-isopropyl-9H-carbazoles for designing trans-conjugated regular silicon hybrid materials',

Organic & Biomolecular Chemistry, **2016**, 14, 9406-9415

H 4 **Mariusz Majchrzak***, Sylwia Kostera, Magdalena Grzelak, Bogdan Marciniak*, Maciej Kubicki

'An efficient catalytic synthesis and characterization of new styryl-ferrocene and their trans-conjugated organosilicon materials',

RSC Advances, **2016**, 6, 39947-39954.

H 5 **Mariusz Majchrzak***, Milena Hybsz, Sylwia Kostera, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak*,

'A highly stereoselective synthesis of new styryl- π -conjugated organosilicon compounds',

Tetrahedron Letters, 2014, 55, 3055-3058.

H 6 **Mariusz Majchrzak***, Sylwia Kostera, Maciej Kubicki, Ireneusz Kownacki

'Synthesis of new styrylarenes via Suzuki-Miyaura coupling catalysed by highly active, well-defined palladium catalysts',

Dalton Transactions, **2013**, 42, 15535-15539.

H 7 Przemysław Ledwoń, Wojciech Kuźnik, Mieczysław Łapkowski*, **Mariusz Majchrzak**

'Spectral, electrochemical and structural study of aryl derivatives of trans-stilbenes',

New Journal of Chemistry, **2012**, 36, 2347-2352.

H 8 **Mariusz Majchrzak**, Bogdan Marciniec*, Yujiro Itami

'Highly stereoselective synthesis of arylene-silylene-vinylene polymers',
Advanced Synthesis & Catalysis, **2005**, 347, 1285-1294.

P 1 **Mariusz Majchrzak**, Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniec, *'Nowe winylofenylo-aryleno pochodne związki aromatyczne oraz sposób ich otrzymywania'*,
Patent Polski, PL 215697, **2014**.

P 2 **Mariusz Majchrzak**, Ireneusz Kownacki, Bogdan Marciniec, *'Nowe winylofenylo-aryleno pochodne związki aromatyczne oraz sposób ich otrzymywania'*,
Patent Polski, PL 215678, **2014**.

4.3. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w wybranych pracach stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej

Przedstawiona rozprawa zatytułowana *"Synteza i zastosowanie styryloarenów w projektowaniu E-stereoregularnych sprzężonych, molekularnych i makromolekularnych związków organicznych i krzemooorganicznych"* obejmuje zbiór 8 prac naukowych (**H1-H8**) oraz dwóch patentów (**P1, P2**) będących podstawą postępowania habilitacyjnego. Pięć artykułów (**H1, H3-H6**) oraz dwa patenty (**P1, P2**) opisują badania katalityczne nad kontrolowaną syntezą nowych mono- i distyryloarenów, ich zastosowanie w projektowaniu nowych skoniugowanych związków organicznych oraz związków krzemu. W artykule **H8** po raz pierwszy zaprezentowano reakcję sililującego sprzęgania, jako wysoce stereo-selektywną, katalityczną metodę otrzymywania *E*-nienasyconych, związków krzemooorganicznych, którą rozszerzono na nowe przykłady materiałów opisanych w pracach **H3, H4** i **H5**. W kolejnych dwóch publikacjach **H2** i **H7** oprócz syntezy materiału, na wybranych przykładach, omówiono właściwości fizykochemiczne krzemo-styrylo-karbazolo-pochodnych oraz elektrochemiczne złożonych strukturalnie stilbenów.

Powyższy opis nie zawiera pełnego omówienia wszystkich uzyskanych wyników, stanowi jedynie ich zwięzłą charakterystykę, przedstawiając obszar eksperymentalny badań. Natomiast wszelkie dane krystalograficzne, katalityczne dane liczbowe, tabele, widma, jak również szczegółowy opis stosowanej metodologii zawarte są w załączonych publikacjach i w materiałach uzupełniających (tzw. Supporting Information). Artykuły i patenty wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczono odpowiednio symbolami, np.: **H1** i **P1**, a pozostałe publikacje cytowane w omówieniu zostały ponumerowane według kolejności ich występowania.

4.4. Wprowadzenie i cel naukowy badań

Zastosowanie reakcji katalitycznych w stereo-kontrolowanej syntezie organicznej i krzemooorganicznej doprowadziło do szybkiego rozwoju katalizy w chemii materiałów i związków makromolekularnych. Przemiany katalityczne prowadzące do tworzenia wiązania węgiel-węgiel (C-C) katalizowane kompleksami metali przejściowych umożliwiają otrzymanie bardzo złożonych związków wielofunkcyjnych w prostszy sposób niż w standardowych wieloetapowych metodach syntezy organicznej.[1-4] Coraz szersze, powszechniejsze stosowanie wybranych kompleksów metali bloku *d*

w syntezie dało początek opracowaniu nowych metod funkcjonalizowania związków organicznych i metaloorganicznych o ogromnym znaczeniu dla rozwoju chemii polimerów i technologii organicznej [5, 6]. Do najbardziej znanych procesów katalitycznych, zachodzących w obecności kompleksów metali takich jak pallad czy nikiel, stosowanych we współczesnej syntezie należą procesy sprzęgania z zastosowaniem związków cynku (Negishi)[7], krzemu (Hiyamy)[8], boru (Suzuki-Miyaura)[9, 10], cyny (Stille'a)[11] czy też halogenów arylowych (Hecka)[12]. W ostatnim czasie również reakcja sililującego sprzęgania[13] zdobywa coraz większe zastosowanie w tworzeniu nowych związków, materiałów oraz półproduktów do przemian organicznych w układach 'one-pot' lub następczych.[14]

Niewątpliwą zaletą reakcji katalitycznych jest ich spora tolerancja na obecność różnorodnych grup funkcyjnych nierzadko występujących pojedynczo w cząsteczce modyfikowanej.

Celem naukowym przedstawionej rozprawy habilitacyjnej jest opracowanie selektywnych procesów katalitycznych w celu otrzymania nowych, rozbudowanych mono- i distyryloarenów zawierających fragmenty fenylove, naftalenowe, antracenylove, pyrenowe, fluorobenzenowe, tiofenowe, karbazolowe czy ferrocenylove powstających na drodze tworzenia wiązania węgiel-węgiel $>C_{sp}-C_{sp}<$ w reakcji Suzuki-Miyaura (SM) oraz zastosowania ich, z wykorzystaniem reakcji sililującego sprzęgania (SC) i metatezy (M), jako głównych elementów budulcowych w regio-, stereoselektywnej syntezie sprzężonych, molekularnych i makromolekularnych związków organicznych i krzemooorganicznych.

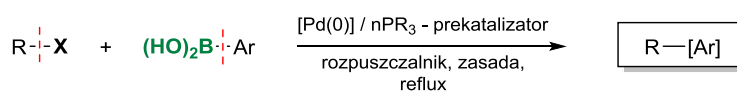
Bardzo ważnym elementem opracowanej metodologii jest odpowiednie, precyzyjne połączenie przemian katalitycznych i wykorzystanie ich w możliwie jak najbardziej efektywny sposób w syntezie nowej grupy związków o ściśle określonej budowie. Dopracowując warunki reakcji, czyli w pełni kontrolując selektywność procesów, całkowitą konwersję substratów przy zastosowaniu aktywnych katalizatorów palladu(0) i rutenu(II) wyeliminowano procesy powstawania produktów ubocznych, co w znaczący sposób wpłynęło na łatwość otrzymania czystych produktów końcowych nadających się do podstawowych i zaawansowanych badań fizyko-chemicznych.

4.5. Omówienie wyników

4.5.1. Synteza mono- i distyryloarenów na drodze reakcji Suzuki-Miyaura (SM)

Jednym z kierunków prowadzonych prac badawczych w ramach rozprawy habilitacyjnej były poszukiwania skoncentrowane na opracowaniu wydajnej i selektywnej metody syntezy nowych monostyrylo- i distyrylo pochodnych aromatycznych związków organicznych. Wspomniane olefiny mają ogromny potencjał aplikacyjny w otrzymywaniu szeroko rozumianych materiałów sprzężonych lub modyfikacji już istniejących. Różnorodność i ilość pierścieni aromatycznych zawierających lub nie heteroatomy takie jak azot czy siarka wymusiła dobór odpowiednich warunków reakcji począwszy od rodzaju katalizatora czy rodzaju zasady do typowych parametrów przemian katalitycznych takich jak temperatura, czas trwania reakcji czy ilość katalizatora.

W tym celu zastosowano bardzo użyteczną reakcję Suzuki-Miyaury, odkrytą przez dwóch japońskich chemików: Akira Suzuki oraz Norio Miyaury.[15] Wspomniana reakcja to proces zachodzący pomiędzy związkami boroorganicznymi zawierającymi ligand arylowy lub nienasycony typu: $[Ar]-B(OH)_2$, $R_2C=CH-B(OH)_2$, $RC\equiv C-B(OH)_2$ a halogenkami aryłowymi lub triflatami, katalizowany kompleksami palladu na zerowym stopniu utlenienia[16], zgodnie ze schematem 1:



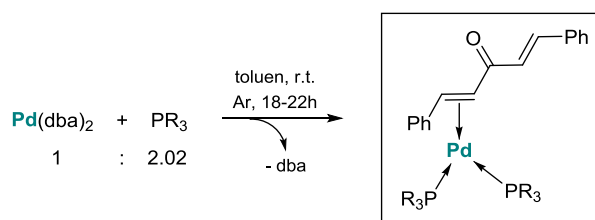
R = H, $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_n\text{HC}=\text{CH}-$, $-\text{NH}_2$, aryl,
 X = I, Br or OTf,
 [Ar] = aryl; n = 0-3,

(1)

Powszechnie jest ona stosowana do rozbudowy szkieletu węglowego. Szczególnie duże znaczenie reakcja odgrywa w otrzymywaniu podstawionych bifenyli, pochodnych styrenu oraz polialkenów.[17]

W momencie rozpoczęcia badań, w większości przypadków reakcja halogenków arylowych z różnymi nukleofilami powszechnie katalizowana była podstawowym systemem katalitycznym złożonym z 2-5% komercyjnie dostępnych katalizatorów palladowych takich jak: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ czy $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3]$ z co najmniej podwójną ilością fosfiny.[18-23] W ten sposób zostaje wygenerowany *'in situ'* rzeczywisty aktywny katalizator procesu. Rodzaj dodawanej fosfiny, jej wielkość, czyli zawada przestrzenna (określana, jako steryczność), charakter donorowy lub akceptorowy mają bezpośredni wpływ na chemo-, regio-selektywność a także wydajność reakcji sprzęgania typu Suzuki. [24-33] Jednakże do momentu wytworzenia indywiduum katalitycznego musi najpierw nastąpić synteza kompleksu zwanego *prekursorem* a następnie dysocjacja przynajmniej jednej cząsteczki fosfiny, aby powstało wolne miejsce koordynacyjne, do którego zajdzie utleniająca addycja halogenku arylowego będąca pierwszym etapem cyklu katalitycznego.

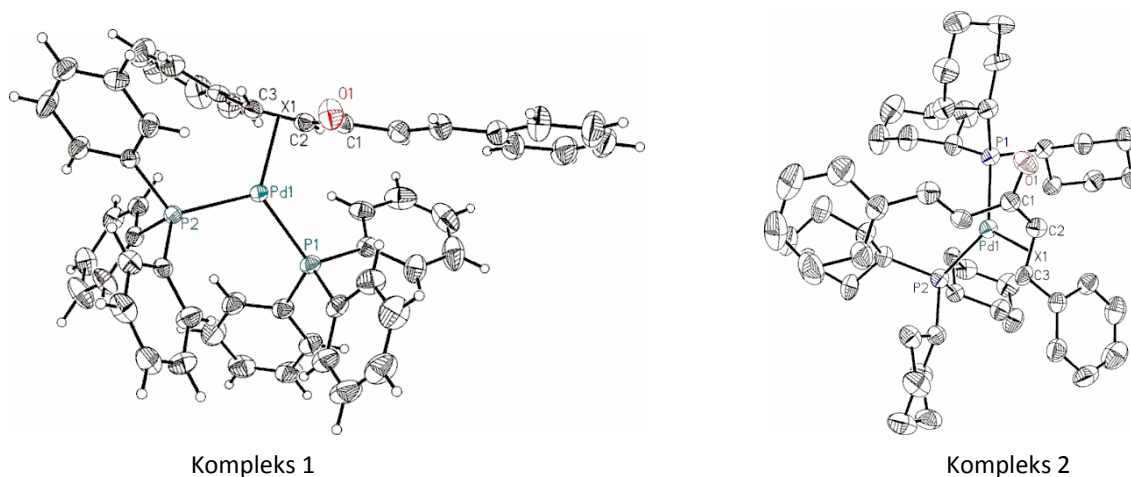
Mając na uwadze wszystkie czynniki współodpowiedzialne za postępek reakcji w pierwszym etapie badań, podjęto próbę syntezy monordzeniowych, trójkoordynacyjnych, 16 elektronowych, dobrze zdefiniowanych katalizatorów palladu(0) o ogólnym wzorze $[\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\text{PR}_3)_2]$, gdzie R oznacza Ph (C_6H_5) lub Cy (C_6H_{11}). W pracy H6 opisano bardzo wydajny sposób syntezy polegający na reakcji kompleksu palladu(0) - $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ z odpowiednią fosfiną, zgodnie z poniższym schematem (2):



$\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ (1), wydajność izolacyjna 98%
 PCy_3 (2), wydajność izolacyjna 95%

(2)

Zachowując stechiometrię reakcji (2% nadmiar fosfiny podyktowany był czystością odczynnika) zsyntezowano kompleksy zawierające w sferze koordynacyjnej metalu jeden ligand dibenzylidenoacetoniowy (dba) i dwa ligandy fosfinowe. Dopracowana metoda pozwoliła na otrzymanie z wysoką wydajnością i czystością kompleksów, których budowę potwierdzono metodami spektroskopowymi z wykorzystaniem ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, analizą elementarną oraz rentgenostrukturalną zgodnie z rysunkiem 1.



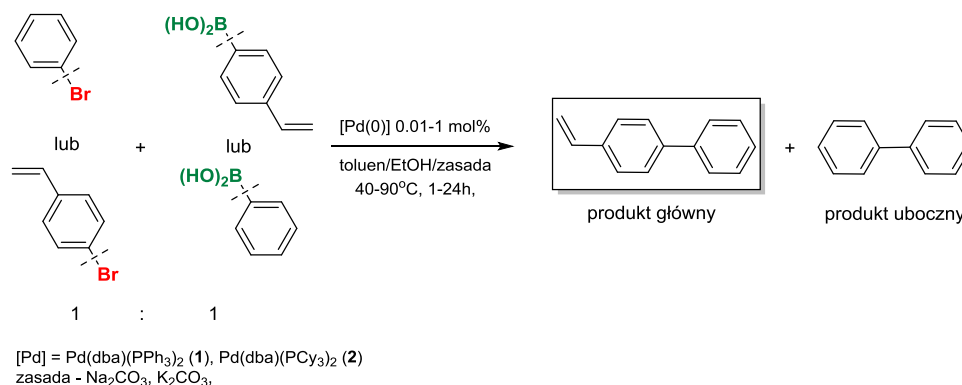
Kompleks 1

Kompleks 2

Rysunek 1. Struktury krystaliczne kompleksów palladu(0).

W podobny sposób syntezowano analogiczny kompleks z *o*-tolilowo fosfiną $[\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\text{P}(o\text{-MePh})_3)_2]$ (**3**) o większej steryczności w porównaniu z wcześniej wspomnianymi kompleksami **1** i **2**, którego zalety katalityczne opisano w pracach **H1**, **H3** i **H4**.

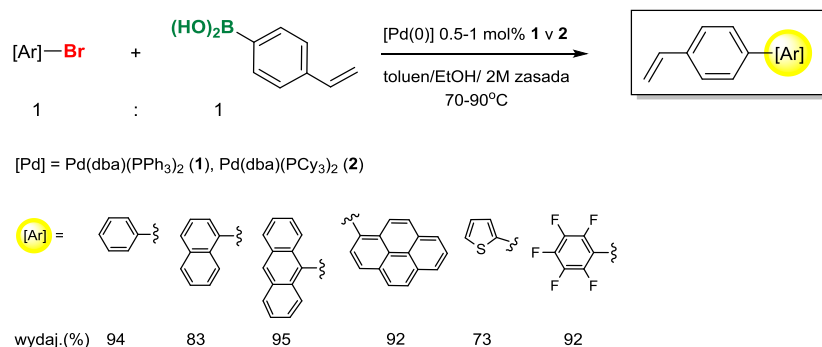
Kolejny etap przeprowadzonych prac obejmował badania mające na celu sprawdzenie i porównanie aktywności katalitycznej kompleksów w wybranej reakcji modelowej stosując zamiennie dwa układy substratów: bromobenzen z pochodną 4-winylofenylo kwasu boronowego lub 4-bromostyrenu z kwasem fenylboronowym, według schematu (3):



(3)

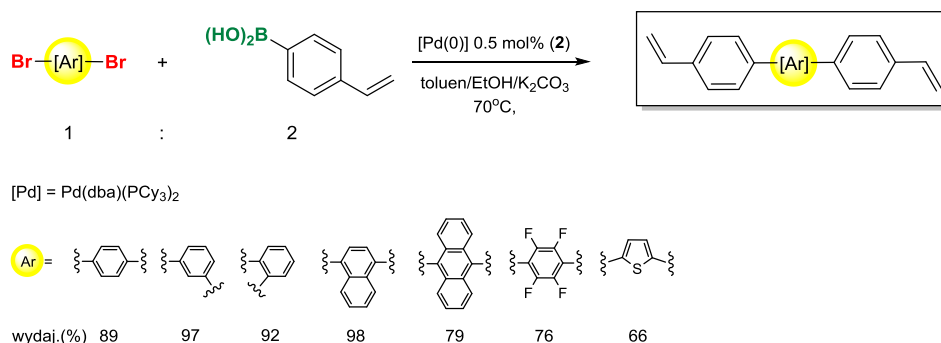
Przeprowadzone testy pokazały, że układ pierwszy substratów jest bardziej preferowany ze względu na wyższą wydajność i krótszy czas trwania reakcji. Ponadto, w trakcie prowadzonych badań wykazałem, że oba monomeryczne kompleksy palladu(0) są bardzo aktywne i efektywne katalitycznie doprowadzając do pełnej konwersji substratów już po półtorej godzinie dla **1** i po godzinie dla **2** katalizatora. Zoptymalizowane warunki procesu umożliwiają selektywne otrzymanie pożądanego produktu (100%) z 98% wydajnością izolacyjną, prowadzenie procesu sprzęgania katalizowanego kompleksem $[\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\text{PCy}_3)_2]$ (**2**), który jest lepszym katalizatorem przemiany od $[\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\text{PPh}_3)_2]$ (**1**). Zaletami układu są przede wszystkim zastosowanie rzeczywistego, efektywnego katalizatora bezpośrednio uczestniczącego w cyklu katalitycznym, obniżona do 0.1 mol% jego ilość oraz zastosowanie niższej temperatury 60-80°C. Ten ostatni czynnik ma ogromne znaczenie biorąc pod uwagę łatwość niekontrolowanej polimeryzacji po grupie winylowej występującej we fragmencie styrylowym. Ponadto, w obecności nieco mocniejszej zasady K₂CO₃, zastosowany typ katalizatora

pozwała zachować charakter homogeniczny w dwufazowej mieszaninie rozpuszczalników toluen/etanol/woda bez oznak redukcji do czystego metalicznego palladu co wyklucza dodatkowy etap oczyszczania produktu końcowego. W rezultacie przeprowadzonych reakcji zsyntezowałem, przy praktycznie 100% konwersji komercyjnie dostępnych substratów, szereg nowych monostyryloarenów (**H6**, **H1**, **P1**), według poniższego schematu (4):



(4)

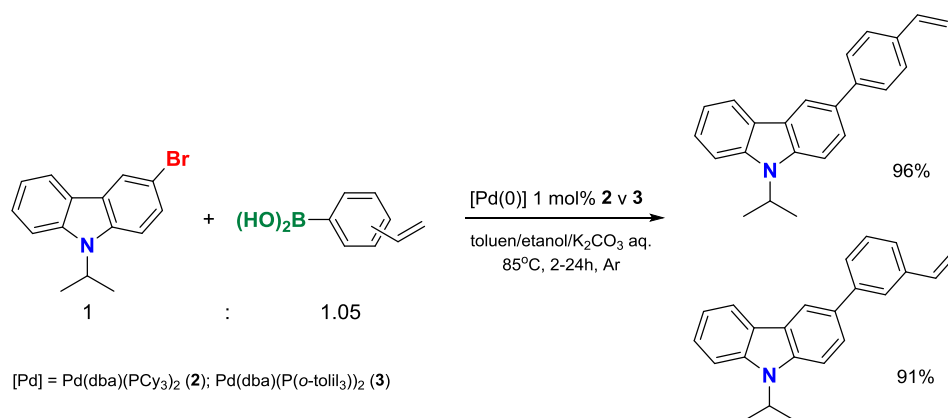
oraz distyryloarenów, które ze względu na rozbudowane, niepodstawione rozgałęzionymi grupami węglowodorowymi części aromatyczne charakteryzowały się mniejszą rozpuszczalnością niż monostyrylo-pochodne, prowadzono w układzie o niższym stężeniu w obecności bardzo aktywnego kompleksu **2** zgodnie ze schematem (5):



(5)

Olefiny wyizolowano z dobrymi oraz bardzo dobrymi wydajnościami zawierającymi się w przedziale od 66 do 98% przy zachowaniu wysokiej czystości chromatograficznej na poziomie 96-99% (**H6**, **P1**, **P2**). Struktury potwierdzono za pomocą rezonansu magnetycznego (¹H, ¹³C, ¹⁹F), spektroskopii mas (MS-EI, HRMS) oraz analizy elementarnej.

Następną grupą otrzymanych nieznanych dotąd w literaturze styrylo pochodnych były karbazole, które z racji swojej budowy mają bardzo szerokie zastosowanie jako materiały warstwy przyjmującej zwany 'hostem', czy transportującej ładunki wewnątrz-cząsteczkowo 'hole' [34, 35] w optoelektronice między innymi jako białe-organiczne diody emitujące (WOLED) [36] a także, jako diody emitujące światło niebieskie OLED-y.[37] Również w tym przypadku zostały przeprowadzone testy katalityczne optymalizujące przemianę w układzie 3-bromo-9-isopropilo-9H-karbazol z odpowiednimi 3-winylofenilo, 4-winylofenilo kwasami boronowymi (**H3**), według schematu (6):



(6)

W tym miejscu należy wspomnieć, że w artykule **H-3** została dodatkowo opisana wysoce wydajna metodologia otrzymywania mono- i dibromo-pochodnych karbazoli, które w celu polepszenia rozpuszczalności zmodyfikowałem, na drodze katalicznego *N*-alkilowania w obecności katalizatora przeniesienia międzyfazowego bromku *tert*-butyloamoniowego ((C₄H₉)₄NBr), przy atomie azotu bromkiem izopropylu. Mając na uwadze wcześniejsze bardzo dobre wyniki badań postępu i selektywności reakcji Suzuki-Miyaura użyto rzeczywistego katalizatora [Pd(η²-dba)(PCy₃)₂] (**2**). Jednakże w trakcie analiz pierwszych testów okazało się, że bromokarbazole szybko ulegają częściowej debrominacji do 9-*i*Pr-9*H*-karbazolu, czego nie obserwowałem we wcześniejszych układach. Pozycje 3 i 6 w podstawionych karbazolach są szczególnie reaktywne i podatne na modyfikacje.[38]

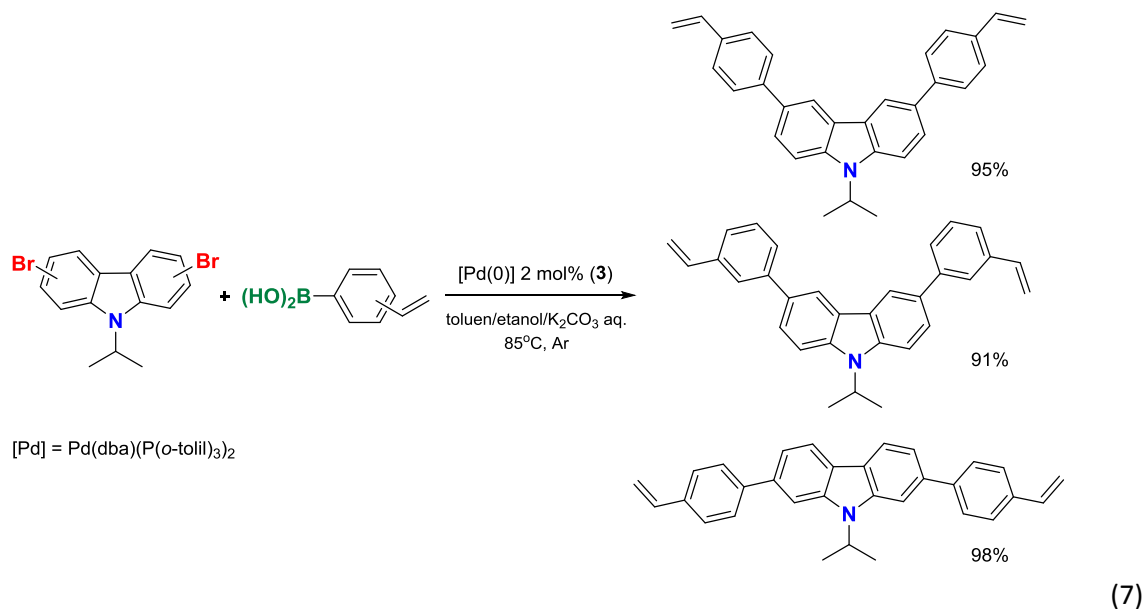
W celu wyeliminowania niepożądanego procesu, postanowiłem spróbować z teoretycznie mniej aktywnym kompleksem palladu(0) - [Pd(η²-dba)(P(*o*-tolil)₃)₂] (**3**) zawierającym w budowie *o*-tolilo fosfinę, najbardziej zatłoczoną sterycznie z dotychczas stosowanych, w niższej temperaturze 60°C z wydłużeniem czasu trwania procesu przemiany. Wyniki zebrano w poniższej Tabeli 1:

Tabela 1. Optymalizacja warunków reakcji katalicznej sprzęgania Suzuki 3-Br-*N*-*i*Pr-9*H*-karbazolu z kwasami winylofenyloborowymi.

Kat No	Struktura Br-karb.	Struktura ViPhB(OH) ₂	T/t (°C)/(h)	Konwersja Br-Karb. (%) ^b	Konwersja Kwasu (%) ^b	Wydajność (%) ^b
2			60 / 2	48	50	48
			60 / 12	75	77	75
			60 / 24	82	89	82
			85 / 2	87	90	87
			85 / 4	95	96	95
			85 / 4	94	>99	94
			60 / 2	51	62	51
			60 / 12	74	78	74
			60 / 24	83	88	83
			85 / 2	89	91	89
3			60 / 2	54	55	54
			60 / 12	83	85	83
			60 / 24	87	92	87
			85 / 2	99	>99	99/ (96)^c
			85 / 4	94	>99	94
			85 / 4	94	>99	94
			60 / 2	55	58	55
			60 / 12	80	82	80
			60 / 24	89	93	89
			85 / 2	99	>99	99/ (91)^c

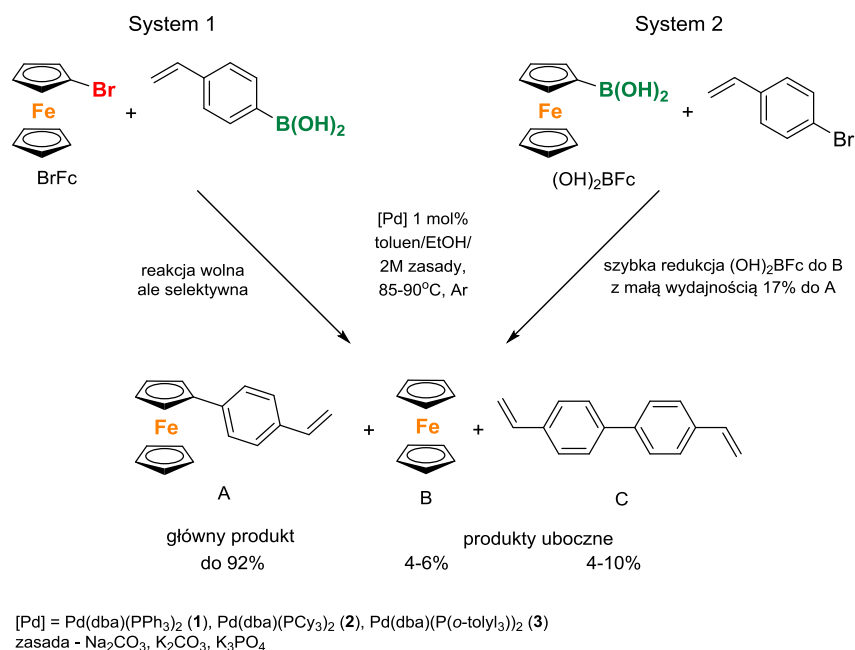
^a Warunki reakcji: [Br-karbazol]:[ViPhB(OH)₂]:[Pd] = 1:1.05:0.01; układ otwarty, argon; ^b oznaczono za pomocą metod GC i GCMS; ^c wydajność izolacyjna.

Rezultaty przedstawione w tabeli 1 pokazują, że w optymalnych warunkach oba kompleksy (**2**, **3**) efektywnie katalizują proces sprzęgania i prowadzą z wysoką 94-99% wydajnością wyłącznie do pożądanego produktu. Jednak tylko **3** (w ilości 1 mol%), w podwyższonej temperaturze 85°C, mimo większej zawady sterycznej umożliwia otrzymanie czystego produktu. W dalszym etapie prac z powodzeniem zastosowano dopracowany układ katalityczny w syntezie nowych *N*-podstawionych distyrylokarbazoli (**H3**), zgodnie ze schematem (7):



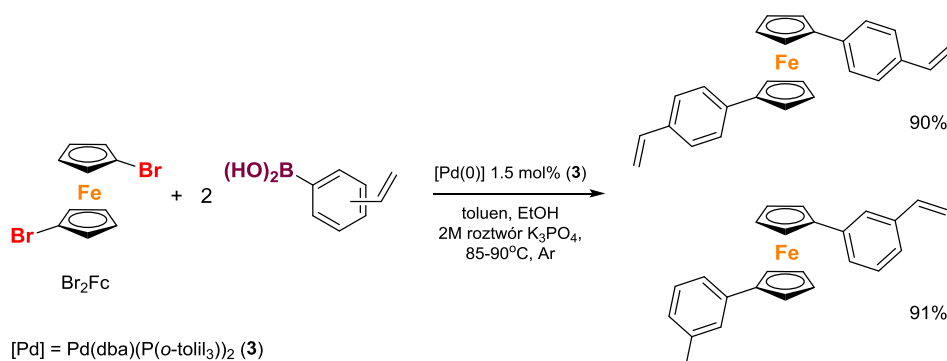
W patencie **P1**, dodatkowo opisano syntezę jeszcze jednego przykładu karbazolu, 3,6-distyrylo-9*H*-karbazolu z wydajnością 85%, który ze względu na znacznie mniejszą rozpuszczalność nawet w chlorku metylenu czy chloroformie nie został zastosowany do dalszych badań syntetycznych. Dodatkową niedogodnością w katalizie kontrolowanej kompleksami metali przejściowych (Ru(II), Pd(0)) okazał się wystarczająco reaktywny wodór przy atomie azotu (pozycja 9) powodujący nierzadko zahamowanie procesów poprzez równoległe zachodzącą reakcję aktywacji wiązania azot-wodór (>N-H) z winylosilanem do wytworzenia siliioaminy.

W kolejnym etapie prowadzonych badań zająłem się poszukiwaniem optymalnych warunków syntezy nowych, nieodnotowanych w literaturze 1-mono- i 1,1'-di(3- lub 4-)styryloferrocenów na drodze sprzęgania typu Suzuki-Miyaura. Do tej pory niewiele naukowych artykułów opisuje temat selektywnych-czystych metod otrzymywania arylo-ferrocenów.[39] Wstępne badania doprowadziły do opracowania procedury syntezy ciekawych, o dużych możliwościach aplikacyjnych ferrocenylo pochodnych opisanych w pracy **H4**. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, sprzęganie Suzuki prowadzono w dwóch systemach substratów, aby stwierdzić, która z mieszanin umożliwi najselektywniej i najwydajniej zsyntezować nowe olefiny ferrocenylo, zgodnie ze schematem (8). Najistotniejszym elementem było zbadanie w jakich warunkach katalizy na palladzie(0) reakcja tworzenia wiązania węgiel-węgiel pozwoli osiągnąć wysoką wydajność i wyeliminować powstawanie produktów ubocznych takich jak ferrocen (**B**) po debrominacji i 4,4'-diwinylobifenylu (**C**) po homosprzęganiu kwasu. Składy mieszanin poreakcyjnych potwierdzone zostały za pomocą metod chromatografii gazowej (GC), spektroskopii mas (GCMS) oraz protonowego rezonansu magnetycznego (¹H NMR).



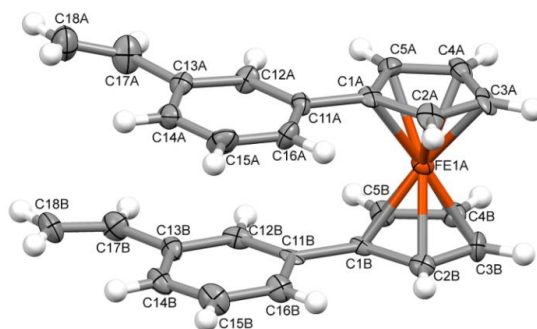
(8)

Reakcja sprzęgania Suzuki najefektywniej zachodzi dla systemu 1 (schemat (8)): 1-bromoferrocenu (BrFc) z 4-winylofenylo kwasem boronowym prowadzona w obecności kompleksu [Pd((η²-dba)(P(*o*-tolil₃))₂)] (3) i fosforanu(V) potasu jako czynnika zasadowo-kwasowego. Pozytywne wyniki badania stały się punktem wyjścia do syntezy 1,1'-distyryloferrocenów według poniższego schematu (9):



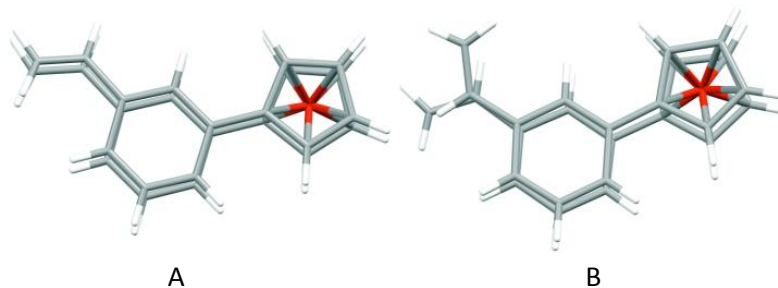
(9)

Tym razem zoptymalizowane warunki umożliwiły efektywny przebieg reakcji i wyizolowanie z 90 i 91% wydajnością nowych dipodstawionych ferrocenów, które w pełni scharakteryzowano spektroskopowo. Dla pochodnej 3-winylofenylowej określono strukturę analizą rentgenostrukturalną, zgodnie z rysunkiem 2.



Rysunek 2. Struktura krystaliczna 1,1'-di(3-winylofenylo)ferrocenu.

Bardzo interesującym efektem zaobserwowany podczas krystalizacji było powstawanie dwóch form zilustrowanych rysunkiem 3.



Rysunek 3. Porównanie dwóch niezależnych cząsteczek w strukturze kryształu.

Parametry geometryczne obu cząsteczek są typowe, pierścienie fenylove są prawie równoległe do siebie przy kątach dwuściennych wynoszących 6,0 (4)° i 3,2 (4)°. Średnia odległość między pierścieniami wynosiła *ca.* 3,5 Å. Pomiędzy fragmentami styrylowymi występuje interakcja $\pi\cdots\pi$ między pierścieniami, a dwie grupy winylowe mogą być ułożone w pionie jedna pod drugą lub pod kątem 85-90°. Jak się później okaże (**H4**) w żaden sposób nie przeszkadza to w katalitycznej modyfikacji do związków organicznych i krzemoorganicznych.

Otrzymana grupa olefin stwarza olbrzymie możliwości zastosowania ich w uzyskaniu nowych sprzężonych związków, co w konsekwencji pozwoli na opracowanie metod stereo-selektywnych syntez w projektowaniu bardziej złożonych i rozbudowanych produktów.

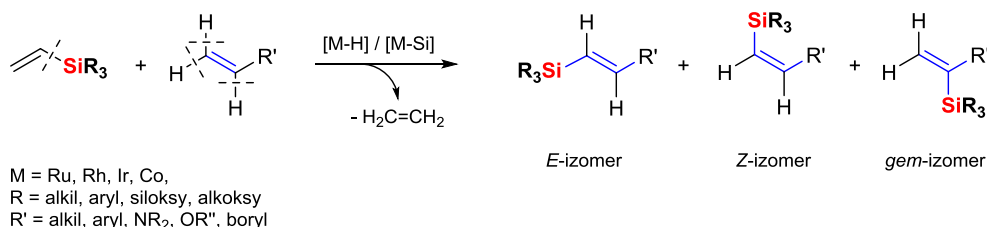
Przykładem takim są monostyryloareny pochodne bifenyłu, antracenu, naftalenu, fluorobenzenu czy tiofenu, które zostały wykorzystane w reakcji sililującego sprzężenia do 'dekorowania' POSS-ów: monowinylosilsekwioxanów, oktawańnosilsekwioxanów klatkowych typu Vi_1T_8 i Vi_8T_8 [40] oraz na drodze reakcji hydrosililowania do modyfikacji 9,19-di(wodoro)oktafenylo double-deker silsekwioxanu typu T_{10} [41]. Ponadto winyloareny mogą mieć liczne zastosowania jako substraty do modyfikacji poprzez arylo-borowanie[41], tiokarbonylację [43] czy jako prekursorów do materiałów emitujących[44].

4.5.2. Synteza sprzężonych arylo pochodnych związków krzemoorganicznych na drodze sililującego sprzężenia (SC)

Od wielu lat sporą uwagę, z powodu potencjalnej przydatności w optoelektronice, zwracają materiały π -sprzężone zawierające w strukturach atomy krzemu.[45, 46] W szczególności układy aryleno-sililenowe wykazują interesujące właściwości fotoelektroluminescencyjne (EL) o potencjalnej przydatności, jako materiały emitujące światło.[47] Wprowadzenie krzemu w π -sprzężone systemy w łańcuchach bocznych polimeru[48a, 48b] lub w łańcuchu głównym-matrycy polimeru[48c] poprawia zdolności emisyjne (EL) w zakresie światła niebieskiego przy niskim napięciu, obniżając poziom LUMO poprzez udział *d*-orbitali atomów krzemu. Badania teoretyczne pokazują, że mostek sililenowy obniża energię LUMO bez zwiększania reorganizacji energii do transferu pojedynczego elektronu.[49] Niezwykłe właściwości fotofizyczne emisji związków zawierających krzem w porównaniu do ich analogów węgla wynikają z różnicy między węglem i atomem krzemu. Ten ostatni jest mniej elektroujemny niż węgiel, wiązanie Si-C jest polarne i bardziej elastyczne niż wiązanie C-C, a pusty 3*d* orbital krzemu stabilizuje α -silil podstawione karboaniony.[50a] Czasami

wprowadza się łącznik sililenowy jako element izolujący, który ogranicza π -sprzężenie między chromoforami w celu uzyskania pożądanego koloru emisji.[50b] Wówczas nawet słaba koniugacja $\sigma(\text{C-Si})\pi$ może mieć pozytywny wpływ na właściwości absorpcyjno-emisyjne w zakresie światła czerwonego.[50c, 50d] Wszystkie te różnice mogą korzystnie wpływać na zjawisko przeniesienia elektronu. Dodatkowo fragmenty alkylsililenowe poprawiają rozpuszczalność i zwiększają elastyczność łańcucha, co umożliwia tworzenie błon-filmów potrzebnych do badania właściwości mechanicznych lub nanoszenia na powierzchnię metodą druku (*inkjet printing*). Zazwyczaj polimery zawierające jednostki fenyleno-silileno-winylenowe syntetyzuje się na drodze polihydrosililowania w obecności katalizatorów platyny(0) [Pt] lub rodu(I) [Rh].[51, 52] Jednakże w strukturach matryc polimerowych zawsze występują mieszaniny *gem*-, *Z*-1,2- i *E*-1,2- izomerów.

W tej części pracy habilitacyjnej głównym założeniem badań było wykorzystanie możliwości aplikacyjnych wcześniej omówionych styryloarenów w projektowaniu *E*- oraz *E,E*-stereo-regularnych związków krzemooorganicznych syntezowanych w reakcji sprzęgania z winylo(alkilo)arylosililo pochodnymi. Idea otrzymywania sprzężonych organicznych związków krzemu o ściśle określonej budowie jest rozszerzeniem odkrytej w połowie lat 80-tych XX wieku przez Profesora Marciniaka reakcji sililującego sprzęgania (**SC**). Jest to proces chemiczny katalizowany kompleksami metali przejściowych ($M = \text{Ru, Rh, Co, Ir}$), zawierających lub zdolnych do generowania w trakcie reakcji wiązania metal-wodór [$M\text{-H}$] oraz metal-krzem [$M\text{-Si}$] i pozwala na syntezę szerokiej gamy funkcjonalizowanych winylopodstawionych związków krzemu.[53] Przebiega on na drodze aktywacji wiązania węgiel-wodór przy α i β atomie węgla grupy winylowej oraz wiązania węgiel-krzem $\text{C}_{\text{winyli}}\text{-Si}$ w cząsteczce winylosilanu, z jednoczesną eliminacją cząsteczki gazu - etylenu (schemat 10).[54] Poszczególne etapy zostały udokumentowane szeregiem oryginalnych badań mechanistycznych i stechiometrycznych [55], schemat 10.



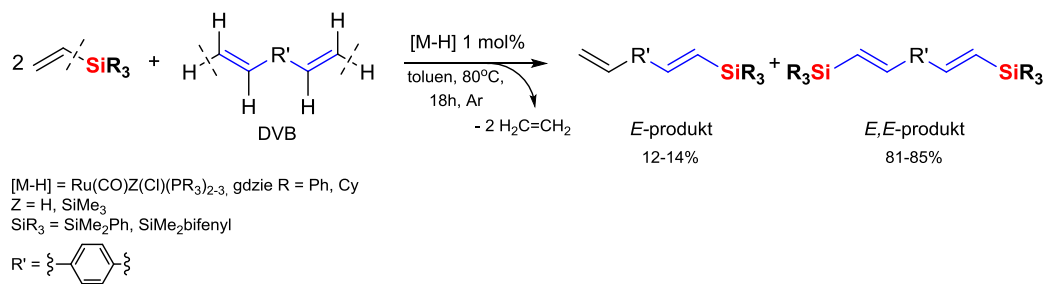
(10)

W zależności od układu katalitycznego można uzyskać mieszaninę z przewagą jednego z izomerów *E*- / *Z*- / *gem*-, i / *Z*- lub *E*- / *gem*-. Dynamicznie prowadzone badania reakcji sprzęgania monowinylosilanów z olefinami[53] katalizowanych przede wszystkim kompleksami rutenu(II) i rodu(I) doprowadziły do opracowania procedur syntez podstawionych pochodnych eterów winylowych[56], 9-winylo-9*H*-karbazolu[57] czy chociażby podstawionych styrenów[53a]. Zbadano również reaktywność dwuwinylopodstawionych krzemooorganicznych[58] w reakcji polikondensacji i multiwinylo pochodnych siloksanów, silseskwioxanów i cyklosilazanów[59] z olefinami. W obszarze modyfikacji badano możliwości zastosowania produktów krzemooorganicznych po sprzęganiu w reakcji Miyama z halogenkami aryłowymi, dzięki czemu opracowano procedury do syntezy arylokarbazoli[57, 60], prostych stilbenów[61] oraz polimerów aryleno-winylenowych strukturalnie podobnych do polimerów typu PPV.[62]

Dotychczasowe osiągnięcia skłoniły do zastosowania reakcji sililującego sprzęgania (SC) w projektowaniu wysoko stereo-kontrolowanych strukturach molekularnych i makromolekularnych związków krzemu zawierających rozbudowane sprzężone fragmenty aromatyczne. Głównym założeniem badań przeprowadzonych w tej części pracy habilitacyjnej było otrzymanie produktów

składających się wyłącznie z fragmentów *E*-izomerycznych. Aby projektować katalitycznie zdefiniowane duże molekularne i makromolekularne związki musimy bardzo precyzyjnie dobrać warunki przemian tak, aby uniknąć produktów ubocznych oraz niepożądanych, niekontrolowanych procesów. Dlatego podstawowym założeniem sukcesu metodologii był odpowiedni równo molowy stosunek reagentów z grupami winylowymi oraz aktywny katalizator stosowany w małych ilościach nie więcej niż 1%.

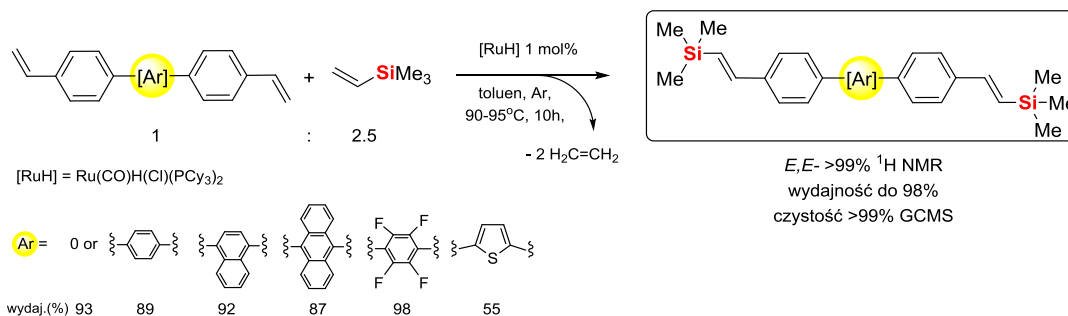
W części pracy **H-8** po raz pierwszy zaprezentowałem stechiometryczną reakcję sililującego sprzęgania winylodimetyloarylosilanów z diwinyloarylo pochodną w stosunku molowym 2:1, katalizowaną hydrydowymi i sililowymi kompleksami rutenu(II) o ogólnym wzorze $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Z}(\text{Cl})(\text{PR}_3)_n]$ (gdzie, $\text{Z} = \text{H}, \text{SiMe}_3$, $n=2-3$), z których jeden, pięciokoordynacyjny z tricykloheksylofosfiną kompleks - $[\text{Ru}(\text{CO})\text{H}(\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2]$ okazał się wyjątkowo aktywny i stereo-selektywny, zgodnie ze schematem (11):



(11)

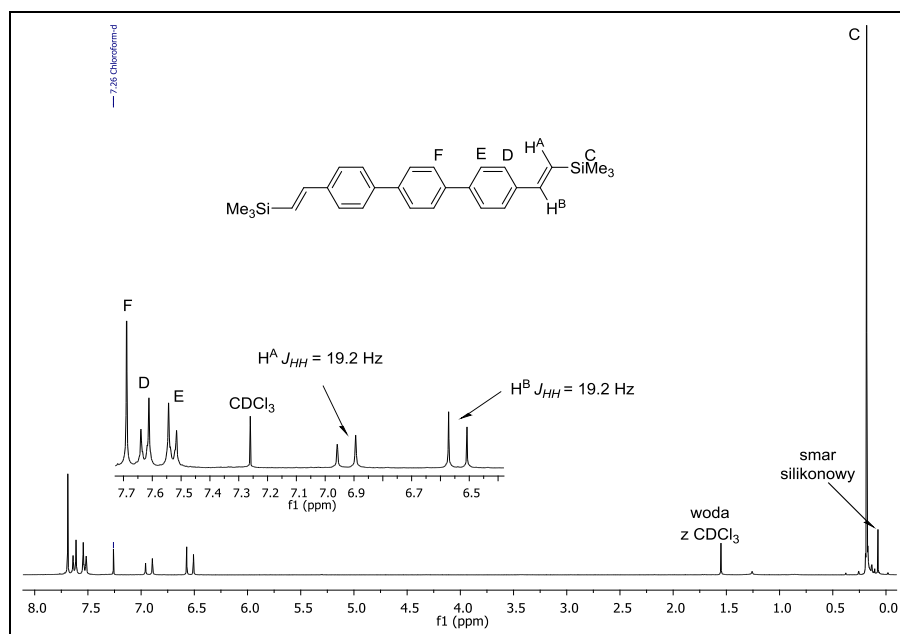
Przeprowadzone serie testów katalitycznych z użyciem różnych katalizatorów rutenu(II) pozwoliły na wybór optymalnych warunków procesu. Oprócz doboru kompleksu, duży wpływ na postęp reakcji miała temperatura (nie niższa niż 80°C) i stężenie roztworu (nie wyższe niż 0.5M), które zapobiegły niekontrolowanej polimeryzacji DVB. Co ważniejsze, szczegółowa analiza widm NMR i MS potwierdziła, że przy stosunku molowym 1:1 grup winylowych pochodzących z silanu i olefiny $[\text{Vi-Si}]:[\text{Vi-aren}]$, po raz pierwszy nie zaobserwowano *homo*-sprzęgania winylosilanu ($-\text{Si-HC}=\text{CH-Si}$). Dzięki temu uzyskano z >99% selektywnością i 81-85% wydajnością pierwsze, nieodnotowane w literaturze przykłady sprzężone układów krzemooorganicznych. Tak zoptymalizowane parametry reakcji sililującego sprzęgania (SC) dały podstawy do opracowania metody syntezy stereo-regularnych materiałów polimerowych typu $(-\text{A}=\text{B}=\text{A}=\text{B}-)_n$ separowanych fragmentami winylenowymi o stałych sprzężeniach $J_{HH}=19.2\text{Hz}$ odpowiadającymi izomerii *trans*.

Bardzo pozytywne wyniki badań zachęciły do dalszego stosowania reakcji SC, która stała się dogodnym narzędziem katalitycznym do projektowania szerokiej gamy związków krzemooorganicznych. W pracy **H5** przedstawiono wyniki badań syntezy *E,E*-sililo-pochodnych związków krzemooorganicznych. Wstępne eksperymenty obejmowały reakcję pomiędzy 4,4'-diwinylobifenylem a winylotrimetylosilanem katalizowaną sprawdzonym już hydrydowym kompleksem $[\text{Ru}(\text{CO})\text{H}(\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2]$ w ilości 0.25-2 mol%, w toluenie w przedziale temperaturowym 70-95°C. Nadmiar stosowanego winylosilanu podyktowany był jego niską temperaturą wrzenia a tym samym dużą lotnością. Pomimo prowadzenia reakcji z zastosowaniem układu zamkniętego techniką Schlenka w optymalnych warunkach, podczas przygotowywania mieszanin reakcyjnych część substratu uwalniała się do atmosfery. Jednak w ten sposób otrzymałem szereg nowych skoniugowanych *E,E*-bis[(dimetylosililo)winylene]arenów z wysoką wydajnością i prawie 100% selektywnością, schemat (12):



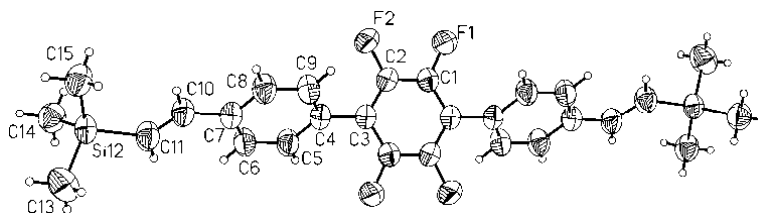
(12)

Wyjątek stanowiła pochodna tiofenu, dla której uzyskano maksymalną wydajność izolacyjną 55%. Prawdopodobnie główny wpływ na niską, w porównaniu z innymi olefinami, wydajność ma zdolność siarki do łatwej koordynacji i jednocześnie stabilizacji aktywnego siliowego kompleksu rutenu oraz wysokiej adhezji do szkła na etapie izolacji.



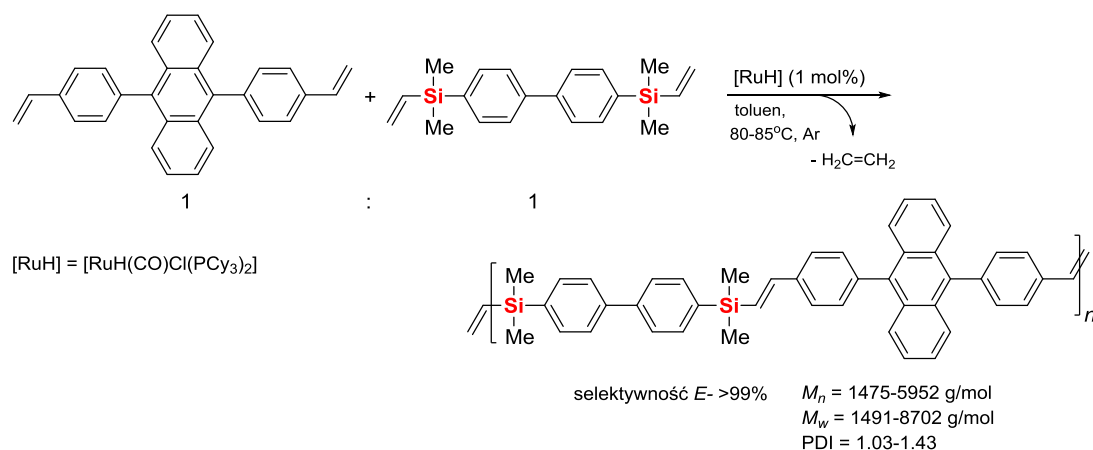
Selektywność reakcji sprzęgania i czystość produktu końcowego pokazuje przykładowe widmo protonowe ¹H NMR w CDCl₃ w temperaturze 25°C. Przyłączenie grupy trimetylosililowej do β-atому węgla jednoznacznie pozwala na rozróżnienie sygnałów dubletów o stałej sprzężenia 19.2Hz pochodzących od fragmentu winylnowego.

Spśród wspomnianych produktów, dla pochodnej tetrafluorobenzenu wykonano analizę rentgenostrukturalną potwierdzającą *E,E*-strukturę produktu zgodnie z rysunkiem 4



Rysunek 4. Struktura krystaliczna 1,4-bis(4-((*E*)-2-(trimetylosilil)winyleno)fenyleno))tetrafluorobenzenu

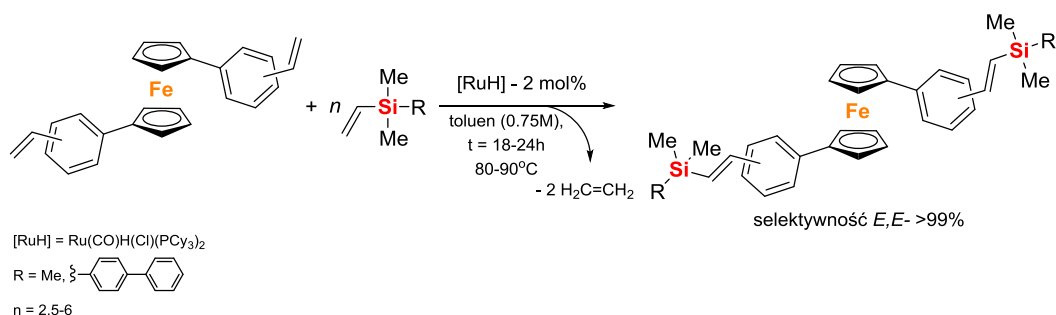
Opracowana metoda pozwoliła na zsyntezowanie pierwszego przykładu oligomeru z wbudowanym regularnie 9,10-distyryloantracenenem w konfiguracji z 4,4'-bis(winyłodimetylosililo)bifenylem, zgodnie ze schematem 13:



(13)

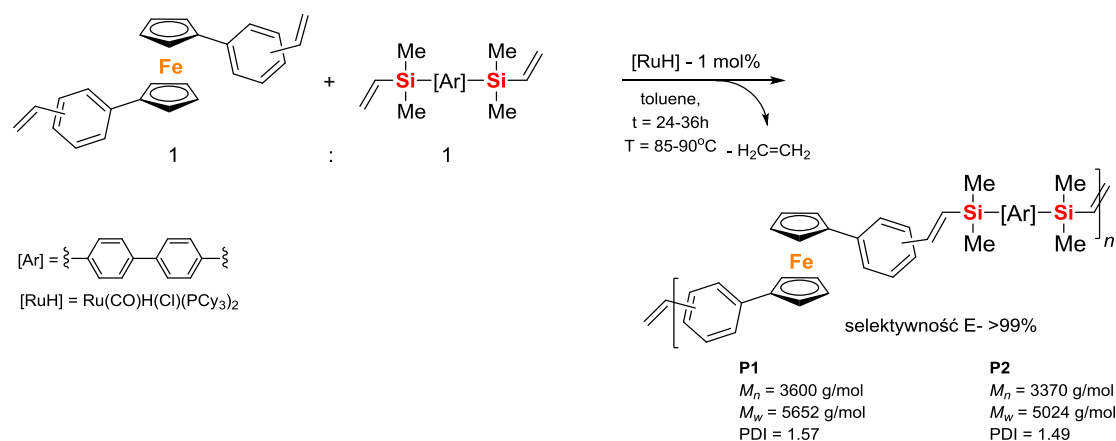
Zakresy masowe oraz polidispersję określono w przedziałach, ponieważ chromatogram GPC w kształcie był 'poszarpany' w obszarze niskich mas, co może wskazywać na niejednorodną formę oligomerów. W przypadku dużych, złożonych strukturalnie olefin, aby reakcja polikondensacji zachodziła w układzie homogenicznym, wymagane jest znacznie niższe stężenie roztworów (rzędu 0.125-0.250 M) aniżeli dla układów molekularnych - modelowych (0.5 M). Ponieważ, zastosowany typ polimeryzacji nie należy do procesów zachodzących szybko z wysokim stopniem postępu, dlatego czas trwania wydłużono do 48 godzin. Z analizy widma protonowego ^1H NMR wynikało, że grupy końcowe zanikły po 26 godzinach.

W pracy **H4** w podobny sposób przeprowadziłem dwa etapy badań: testy katalityczne i syntezę nieznaną w literaturze molekularnych i makromolekularnych *E,E*-krzemooorganiczno-ferrocenylo pochodnych. Aby sprawdzić reaktywność nowych 3- i 4-winylopodstawionych olefin zastosowałem układ z najbardziej aktywnym, monordzeniowym kompleksem hydrowym rutenu(II) - $[\text{Ru}(\text{CO})\text{H}(\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2]$ w toluenie ogrzewając mieszaninę reakcyjną w 80-90°C w czasie 18-24 godzin, schemat (14):



(14)

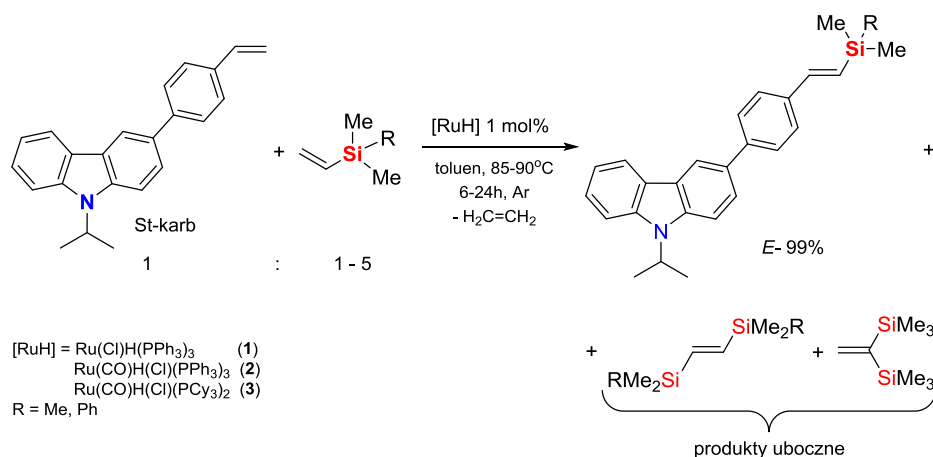
Pochodne metallocenu zawierające części styrylowe są mniej reaktywne w porównaniu z omawianymi przykładami organicznymi i wymagają 1 mol% katalizatora w przeliczeniu na grupę winylową. Podczas testów okazało się, że z winylotrimetylosilanem już po 18 godzinach w 80°C osiągnięto 100% przereagowanie substratów przy 98-99% wydajności izolacyjnej. Natomiast z pochodną winyloдимetylosililobifenylową należało wydłużyć czas do 24 godzin i podnieść temperaturę do 90°C, aby osiągnąć konwersję bliską 100% i wyizolować z wydajnością odpowiednio 81 i 87%. W kolejnym etapie, przy zachowaniu stosunku molowego [olefina] : [winylosilan] = 1:1 i 1 mol% katalizatora zsyntezowałem nieodnotowane w literaturze kopolimery, zgodnie z równaniem (15):



(15)

Wnikliwa analiza widm 1H i ^{13}C oraz ^{29}Si NMR dostarczyła dowodów na perfekcyjną, naprzemienną i stereo-regularną budowę polimerów. Wszystkie związki są dobrze rozpuszczalne w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach chlorowcopochodnych ($CHCl_3$, CH_2Cl_2 , $Cl_2C_2H_4$) oraz THF, co stwarza duże możliwości w badaniach elektroluminescencyjnych oraz elektrochemicznych.

Kontynuując prace w publikacjach **H2** i **H3** omówiłem nową grupę związków krzemokarbazolo pochodnych zsyntezowanych na drodze silylującego sprzęgania winylosililo-pochodnych z wcześniej otrzymanymi w reakcji Suzuki styrylokarbazolami. Modelowe przykłady związków posłużyły do badań nad inwersją wzbudzonych stanów singletowych omówionych w pracy **H2**. Na wstępie, stosując winylodimetylofenylosilan oraz winylotrimetylosilan i 3-styrylo-*N*-iPr-karbazolem przeprowadziłem na modelowej reakcji testy katalityczne obrazujące reaktywność substratów, według schematu (16):



(16)

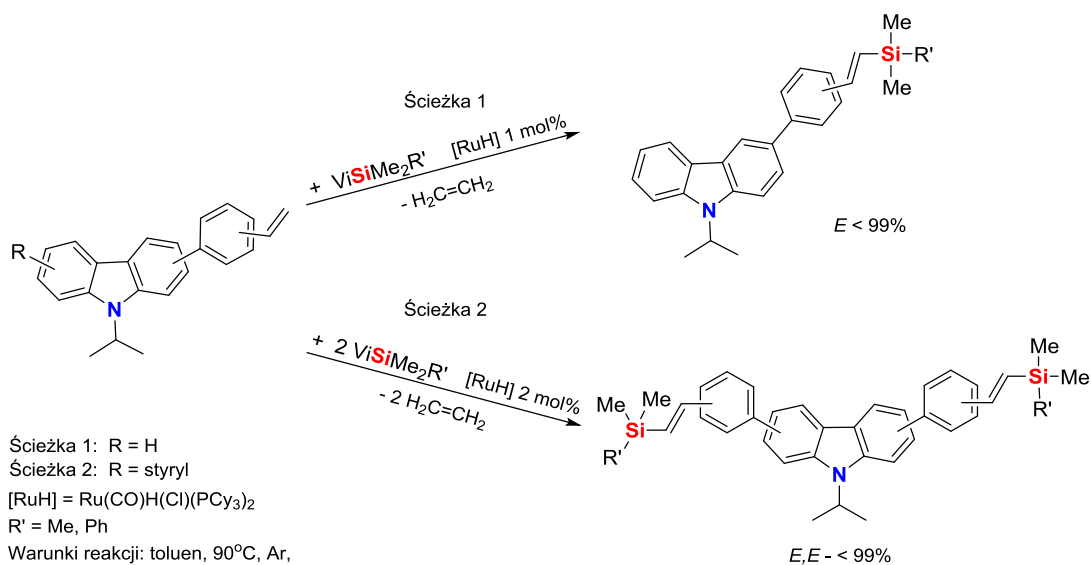
Każdy z hydrydowych kompleksów rutenu był na tyle aktywny, że dobrze lub bardzo dobrze katalizował przemianę. Jednakże dla $[Ru(Cl)H(PPh_3)_3]$ (**1**) i $Ru(CO)H(Cl)(PPh_3)_3$ (**2**) zaobserwowano tworzenie się śladowych ilości bis(sililo)etenów od 1 do 10% (Tabela 2), które na etapie wstępnej izolacji należało usunąć z zastosowaniem techniki wysokiej próżni w podwyższonej temperaturze. Z danych zebranych w tabeli 2 można wnioskować, że w obecności kompleksu z tricykloheksylofosiną (**3**) w przypadku układu z pierwszym silanem (winylotrimetylosilanem) należy stosować jego trzykrotny nadmiar w stosunku do olefiny, natomiast z drugim silanem (winylodimetylofenylosilanem) wystarczy użyć dokładnie stechiometryczną ilość.

Tabela 2. Optymalizacja warunków reakcji silylującego sprzęgania 3-(4winylofenylo)-N-iPr-9H-karbazolu z winylsilanami.

Kat. No	Winylosilan	Stosunek mol. [ViSi]:[St-Karb.]	Konwersja St-karb. (%) ^b	Selektywność / produkt uboczny (%) ^b	Wydajność (%) ^b
1		1.1 : 1	31 ^c 36 ^d 48 ^e	99 : 1	48
		3.0 : 1	42 ^c 50 ^d 61 ^e	---	61
		5.0 : 1	49 ^c 55 ^d 60 ^e	---	60
2		1 : 1	24 ^d 36 ^e	90 : 10	36
		1 : 1.05	26 ^d 40 ^e	90 : 10	40
		1.1 : 1	53 ^c 72 ^d 81 ^e	90 : 10	80
3		3.0 : 1	74 ^c 90 ^d 95 ^e	---	95
		5.0 : 1	78 ^c 90 ^d 94 ^e	---	94
		1 : 1	87 ^d 95 ^e	98 : 2	95
3		1 : 1.05	89 ^d 97 ^e	97 : 3	97
		1.1 : 1	79 ^c 84 ^d 87 ^e	98 : 2	87
		3.0 : 1	91 ^c 98 ^d	---	98
3		5.0 : 1	96 ^c 99 ^d	---	99 (96) ^f
		1 : 1	92 ^d 99 ^e	99 : 1	92
		1 : 1.05	87 ^c 99 ^d	100 : 0	99 (95) ^f

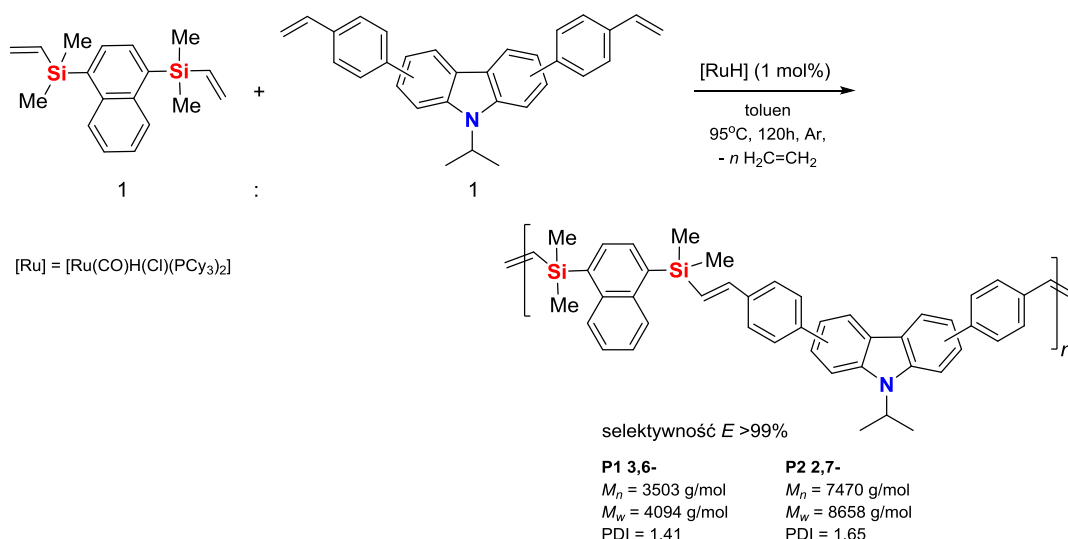
^a Warunki reakcji: [St-karb.]:[Ru] = 1:0.01; T = 85-90°C; układ zamknięty; argon; ^b obliczono na podstawie analiz GC i GCMS; t = ^c 4h; ^d 12h; ^e 24h; ^f wydajność izolacyjna.
 1 [Ru(CO)H(PPh₃)₃]; 2 [Ru(CO)H(Cl)(PPh₃)₃]; 3 [Ru(CO)H(Cl)(PCy₃)₂];

Wówczas zarówno silany jak i olefina przereagowują w 100% dając pożądany produkt *E*-silylenowinyleno-styrylokarabazolo pochodny. Stosując wyselekcjonowany układ katalityczny otrzymano serię nowych krzemoorganicznych związków o liniowej budowie, schemat (17).



(17)

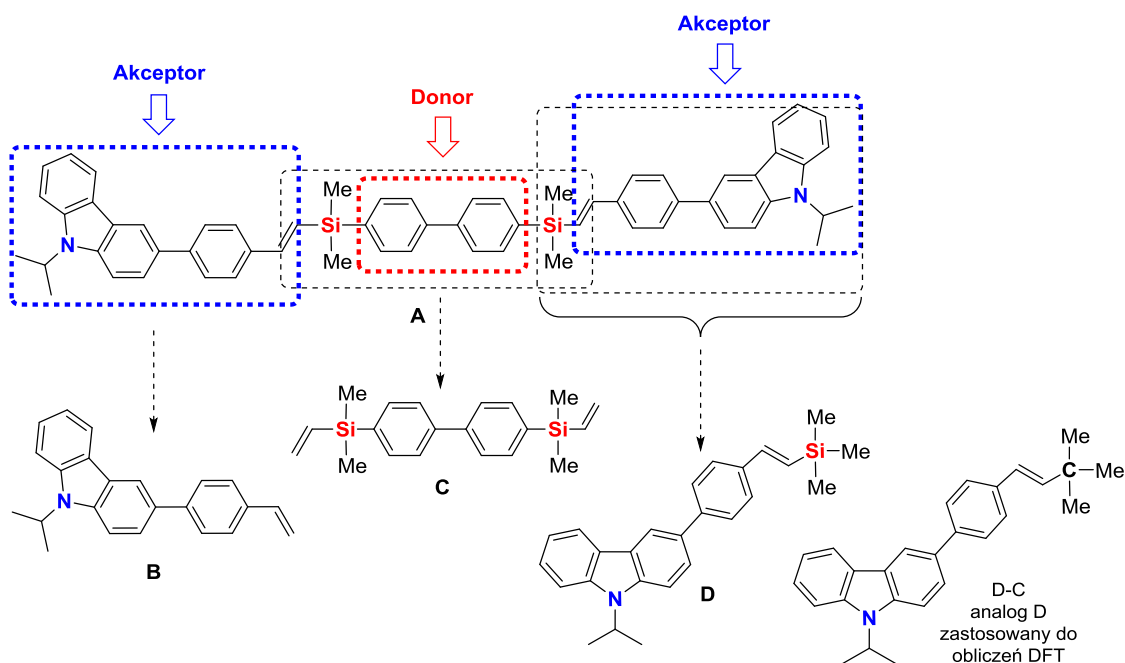
Opracowana metodologia optymalizująca proces sprzęgania pozwoliła na wybór warunków reakcji do syntezy nowych, sprzężonych oligomerów i polimerów o *E*-regularnej strukturze w całym łańcuchu, według schematu (18). Standardowo użyto 16 elektronowego kompleksu rutenu(II), który na poziomie >99% efektywnie i selektywnie katalizuje proces SC do żądanych produktów.



(18)

Postęp reakcji kopolikondensacji był monitorowany za pomocą ¹H NMR i czas trwania ulegał wydłużeniu do momentu pełnej konwersji monomerów oraz przyrostu łańcucha kopolimeru. Wszystkie grupy związków wydają się być bardzo atrakcyjne z punktu widzenia badań w zakresie właściwości fotofizycznych, fotochemicznych, elektroluminescencyjnych czy chociażby elektropolimeryzacji.

Przykładem prowadzonych badań fotofizycznych jest praca **H2**, do której zaprojektowałem i zsyntezowałem związki organiczne i krzemorganiczne z grupy karbazoli (schemat 19). Opisano w niej właściwości spektroskopowe i fotofizyczne przedstawionych związków, dla których zaobserwowano zmiany we właściwościach emisyjnych spowodowane obecnością atomu krzemu.



(19)

Zaprojektowany związek **A** jest układem 'akceptor-donor-akceptor' a substraty **B**, **C** i związek modelowy **D** są odnośnikami strukturalnymi odwzorowującymi odpowiednie jego fragmenty, schemat 19. Dla wszystkich związków wykonano pomiary absorpcyjno-emisyjne w niepolarnym heksanie i polarnym acetonitrylu. Dla wybranych związków przeprowadzono obliczenia teoretyczne

metodą DFT. Na podstawie różnych wartości stałych radiacyjnych w *n*-heksanie i acetonitrylu dla związków krzemooorganicznych, wykazano, że emisja w tych rozpuszczalnikach pochodzi z różnych stanów emisyjnych. Wniosek ten został potwierdzony przy pomocy obliczeń DFT, które wykazały, że emisja związku **D** w *n*-heksanie zachodziła ze stanu HOMO-LUMO+1 (o niskim momencie dipolowym), podczas gdy emisja w acetonitrylu nastąpiła z poziomu HOMO-LUMO, który charakteryzuje się wyższym momentem dipolowym. Zmiana rozpuszczalnika z niepolarnego heksanu na polarny acetonitryl dla związków krzemooorganicznych skutkowała inwersją najniższych stanów wzbudzonych. Inwersji najniższych stanów wzbudzonych nie zaobserwowano dla związku węglowego **B**. Nasunęło się, więc pytanie, w jaki sposób obecność atomu krzemu przyczyniła się do inwersji stanów S_1 ? Powszechnie wiadomo, że wprowadzenie krzemu obniża energię LUMO.[48a] Również w naszych eksperymentach zaobserwowaliśmy, że energia LUMO była niższa dla związku **D** (4,29 eV) niż dla związku **D-C** (4,40 eV) w próżni. Ta sama tendencja występowała w acetonitrylu i heksanie. Warto wspomnieć, że wprowadzenie atomu krzemu zmienia polaryzację w grupie trimetylosililowej w porównaniu z grupą tert-butyłową. W szczególności ładunek naturalny na atomie krzemu wynosi +1,7 e, natomiast ładunek naturalny na centralnym atomie węgla grupy tert-butyłowej wynosi tylko -0,1 e. Co więcej, ładunki naturalne na atomach węgla grup metylowych są znacząco różne, wynoszące -1,2 e dla SiMe₃ oraz -0,7 e dla tert-butyłowych. W rezultacie wiązanie C-Si jest silnie spolaryzowane w porównaniu do wiązania węgiel-węgiel C-C. Główny wniosek wyciągnięty na podstawie wyników przedstawionych w pracy **H2** jest taki, że obecność atomów krzemu w **A** i **D** indukowała inwersję najniższych wzbudzonych stanów singletowych poprzez obniżenie energii poziomu LUMO, w konsekwencji prowadząc do odmiennych właściwości emisyjnych. Badania porównawcze przeprowadzone dla analogu węglowego **D-C** wykazały, że zastąpienie atomu krzemu atomem węgla spowodowało brak występowania tego zjawiska, co znacząco podkreśla kluczową rolę grupy sililowej.

W *n*-heksanie dla związku **A** zachodzi całkowity transfer energii poprzez mostek sililowy. Donorem energii jest chromofor bifenyłowy (**C**) a akceptorem energii jest chromofor styrylokarbazolowy (**B**). W rozpuszczalniku polarnym wszystkie właściwości fotofizyczne związku **A** pochodzą od chromoforu styrylokarbazolowego, a chromofor bifenyłowy nie odgrywa istotnej roli w jego właściwościach absorpcyjno-emisyjnych.

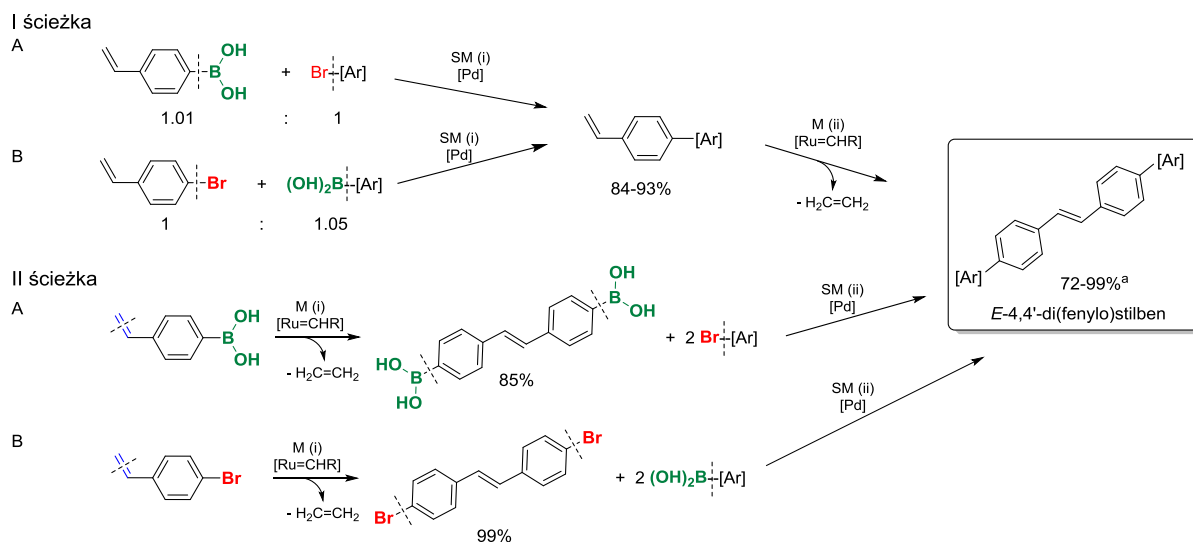
Przedstawione dotychczas w pracy pochodne krzemooorganiczne zawierające w strukturach fragmenty trimetylosililowe mogą być z powodzeniem stosowane do otrzymywania na drodze halodesililowania odpowiednich 1-jodków- lub 1-bromkówarylowch. Monobromo- i dibromoalkeny aromatyczne stanowiąc będą cenne substraty w syntezie organicznej i chemii materiałów.

4.5.3. Synteza stilbeno-areno pochodnych na drodze reakcji metatezy (M)

Pochodne stilbenów zaliczane są do jednych z ważniejszych grup sprzężonych związków organicznych (CHCs). Stają się one coraz ważniejsze ze względu na ich biologiczną aktywność w zwalczaniu komórek rakowych czy chorób sercowo-naczyniowych.[63] Są także ważną rodziną bloków budulcowych do projektowania sprzężonych materiałów o właściwościach optycznych.[64, 65] Zbadano wiele dróg otrzymywania stilbenów, które zostały zastosowane w totalnej syntezie. Jedną z nich jest reakcja sprzęgania redukcyjnego McMurry'ego, w której grupy ketonowe lub aldehydowe ulegają przemianie w sprzężone alkeny w obecności chlorku tytanu (III lub IV) - TiCl₃ lub TiCl₄ i środka redukującego.[66] Inne powszechnie stosowane reakcje, to Wittig lub Wittig-

Horner[67], które charakteryzują się dobrymi parametrami syntezy pochodnych stilbenów, ale generują stechiometryczne ilości tlenku fosfiny, co wymaga dodatkowego etapu oczyszczania. Równie ciekawym narzędziem jest reakcja sprzęgania Hecka stosowana zarówno do syntezy pochodnych, symetrycznych[68] jak i niesymetrycznych *E*-stilbenów.[69] Dla tych ostatnich bardziej wydajną i częściej stosowaną jest reakcja Hiyamy.[70]

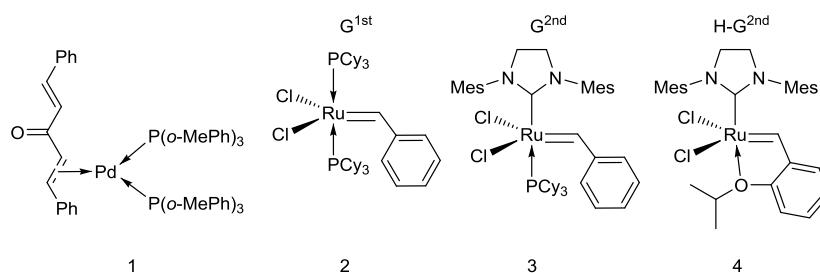
Mając na uwadze dotychczasowe bardzo dobre wyniki sprzęgania styrylo-pochodnych kwasów boronowych z bromkami aryłowymi postanowiłem opracować sposób uzyskania nowych dotąd nieznanych w literaturze stilbenów. Głównym założeniem było zbadanie reaktywności otrzymanych monostyryloarenów w reakcji metatezy (M) przebiegającej w obecności alkilidynowych kompleksów rutenu(II) typu Grubbsa. Połączenie w pełni kontrolowanych reakcji Suzuki i metatezy doprowadziło do opracowania metodologii syntezy molekularnych *E*-stilbenoarenów. W pracy **H1** opisano bardzo efektywny sposób syntezy omawianych związków natomiast w pracy **H7** na wybranych przykładach omówiono podstawowe właściwości optyczne i elektrochemiczne. Testy katalityczne przeprowadzono zgodnie z poniższym schematem 20, obrazującym dwie ścieżki: pierwsza z nich zakładała najpierw syntezę styryloarenu na drodze Suzuki a potem docelowego produktu *E*-stilbenu za zastosowaniem reakcji metatezy.



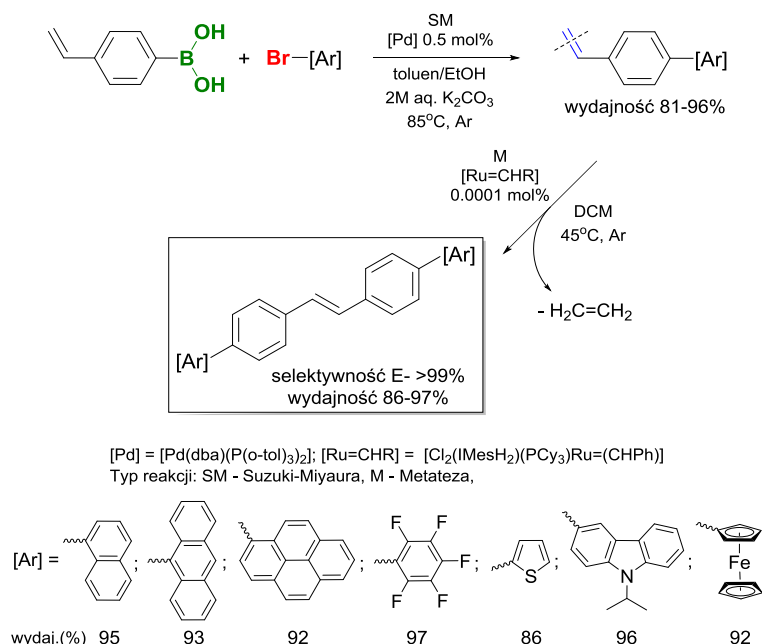
Typ reakcji: SM - Suzuki-Miyaura, M - Metateza; [Ru=CHR] = katalizator Grubbsa; [Ar] = fenyl. **Warunki reakcji:** **Pierwsz ścieżka:** SM - i) toluen/etanol/2M q.a. zasada, [4-(Br- or -B(OH)₂)styren] : [[Ar]-X lub [Ar]-B(OH)₂] : [kat.] = 1:1.01:0.005-0.01, T = 70-85°C; M - ii) DCM, [4-ViBiPh]:[kat.] = 1:0.0001-0.01, T = 25-45°C. **Druga ścieżka:** M - i) DCM, [4-(Br- or -B(OH)₂)styren]:[kat.] = 1:0.0001-0.001, T = 25-45°C; SM - ii) toluen/etanol/2M q.a. zasada, [4,4'-di(Br- or -B(OH)₂)stilben]:[(Ar)-X or -B(OH)₂]:[kat.] = 1:2.01:0.01, T = 70-85°C; (%) wydajność izolacyjna; ^a w zależności od rodzaju katalizatora Grubbs'a.

(20)

Drugą z nich zaprojektowano w taki sposób, że w pierwszym etapie przeprowadzono syntezę 4,4'-di(bromo)stilbenu lub 4,4'-di(kwas boronowy)stilbenu na drodze metatezy a później sprzęganie z bromo-arenami za pomocą reakcji Suzuki-Miyaura (SM). W pracy **H1** wykorzystano następujące katalizatory:

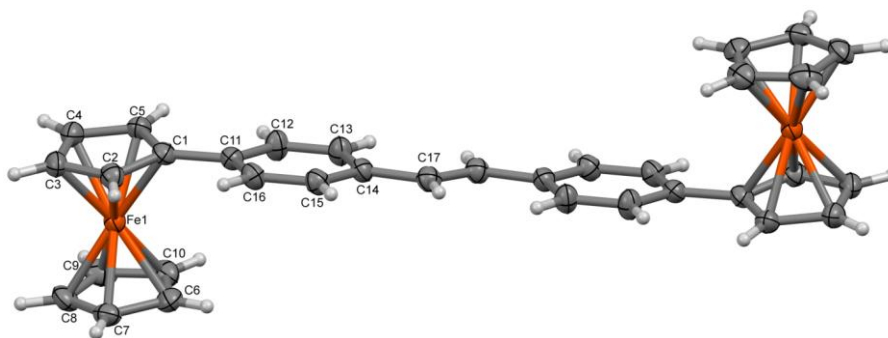


Obie drogi prowadzą do jednego rodzaju produktu, czyli (*E*)-4,4'-di(fenyl)stilbenu. Na podstawie zebranych danych eksperymentalnych wybrano najlepsze rozwiązanie, w którym zastosowano już dobrze poznany w pracach **H3** i **H4** katalizator palladu(0) - [Pd((η^2 -dba)(P(*o*-tolilol)₃)₂)] do reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura (SM) oraz przetestowany w pracy **H1** katalizator rutenu(II) Grubbsa drugiej generacji [(Cl₂)(IMesH₂)(PCy₃)Ru(CHPh)] - G² w reakcji metatezy, zgodnie ze schematem (21):



(21)

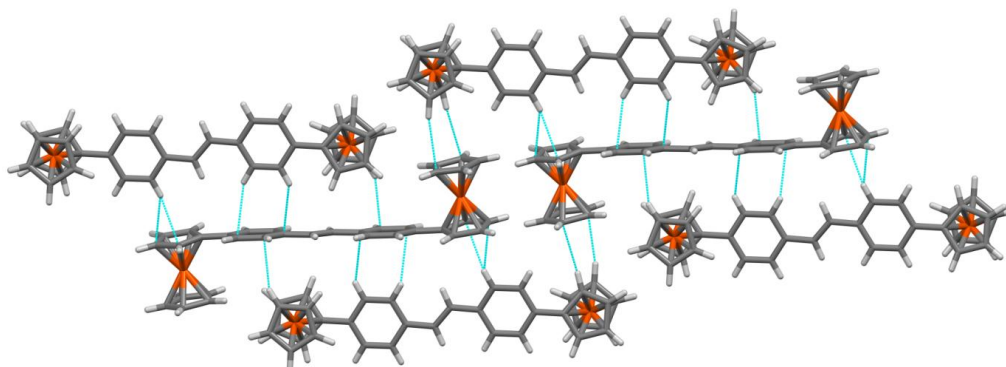
W zoptymalizowanej procedurze SM stosunek molowy pochodnej kwasu boronowego do bromku arylowego wyniósł 1.01:1 przy 0.5 mol% ilości kompleksu Pd(0) (w przeliczeniu na bromopochodną). Tak jak w poprzednich przykładach w pracach (**H6**, **H5**, **H4**, **H3**) układ był dwu fazowy: toluen/etanol/zasada o stężeniu od 0.25 do 0.5M w zależności od rozpuszczalności obu substratów. Wszystkie olefiny były wyizolowane a następnie przeniesione do osobnego reaktora z chlorkiem metylenu w obecności kompleksu Grubbs G² (0.0001 mol%), w temperaturze 45°C poddane reakcji metatezy. Postęp przemiany kontrolowano za pomocą GCMS i ¹H NMR. W trakcie badań zaobserwowałem, że wraz z przyrostem aromatycznego, sprzężonego fragmentu wolniej postępuje reakcja i należy wydłużyć czas do pełnego przereagowania olefin. Z punktu widzenia aplikacji metody należy zaznaczyć, że stężenia mieszanin były tak dobierane, aby reakcja metatezy rozpoczynała się w układzie homogenicznym a kończyła, po schłodzeniu, wytrąceniem produktu. W ten sposób bardzo łatwo wyizolowano wszystkie arylostilbenu z wysokimi wydajnościami rzędu 86-97% i scharakteryzowano metodami spektroskopowymi.



Rysunek 5. Struktura krystaliczna (*E*)-4,4'-bis(1-ferrocenyl)stilbenu.

Charakterystyczny singlet pochodzący od dwóch protonów w wiązaniu winylenowym $-HC=CH-$ identyfikowano w zakresie od 7.17-7.31 ppm na widmach protonowych. Dla pochodnej ferrocenylostilbenu określono strukturę analizą rentgenostrukturalną (rysunek 5), która jednoznacznie potwierdziła izomerię powstałego produktu metatezy.

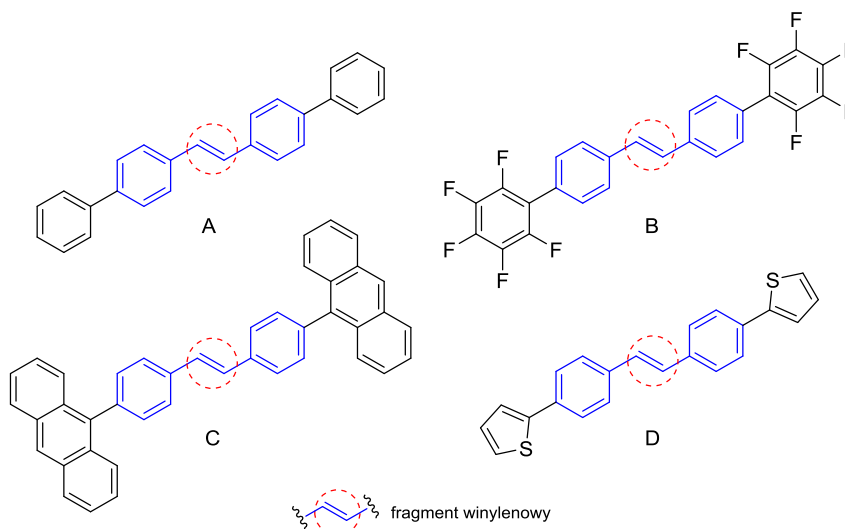
W układzie krystalicznym zaobserwowano oddziaływania wodorowe umożliwiające łączenie się cząsteczek w struktury typu warstwowego, rysunek 6.



Rysunek 6. Fragment struktury krystalicznej (*E*)-4,4'-bis(1-ferrocenyl)stilbenu, gdzie niebieskie linie oznaczają słabe oddziaływania C-H... π .

Jak widać, jedna z warstw może być umieszczona prawie prostopadle do dwóch pozostałych warstw. Za rozmieszczenie cząsteczek ferrocenyl-stilbenu w systemie warstwowym odpowiedzialne są interakcje wodorowe z pierścieniami aromatycznymi. Opracowana selektywna procedura syntezy może być zastosowana w przyszłości do innych olefin o podobnej budowie, które stanowią będą nową klasę E - π -skoniugowanych materiałów organicznych o dedykowanym przeznaczeniu. Właściwości absorpcyjno-emisyjne omawianych powyżej związków silnie zależą od ich struktury chemicznej. Dlatego należy dokładnie określić poziomy energii HOMO i LUMO[71], a także ich podstawowe i wzbudzone stany energetyczne[72]. W niektórych przypadkach mogą wystąpić różne układy geometryczne i spowodować dodatkowo reakcje w stanie wzbudzonym.[73] Arylo-podstawione alkeny są obiecującymi materiałami o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice i ogniwach fotowoltaicznych.

W pracy **H7** na serii czterech wybranych przykładów pochodnych stilbenu z symetrycznie podstawionymi grupami aromatycznymi (schemat 22) omówiono badania fotochemiczne i elektrochemiczne.



(22)

Pomiary UV-vis i fluorescencji przeprowadzono w chlorku metylenu. Badania wykazały, że istnieje pełna koniugacja przez ugrupowanie winylenowe w całej cząsteczce dla związków **A** i **D**, co związane jest bezpośrednio z geometrią plenarną. Natomiast w przypadku **C** niesymetryczność widma emisyjnego wzbudzenia tłumaczy się tym, że π -koniugacja jest rozbita w cząsteczce z powodu zawady przestrzennej w stanie podstawowym. Na podstawie zebranych danych stwierdzono, że wszystkie badane związki są fluoroforami. Analiza widm fluorescencji, wzbudzenia i emisji ujawnia ich złożony charakter z ledwo rozpoznawalnymi pasmami wibracyjnymi, bardziej widocznymi w widmach emisyjnych, dzięki większej płaskiej i sztywnej strukturze sprzężonych układów. Podczas gdy widmo wzbudzenia związku **C** jest analogiczne do widma antracenu, jego widmo fluorescencji jest wyraźnie różne. Sygnał emisji jest niesymetryczny i nie przypomina pasma antracenu w szerokim zakresie widma. Dużym przesunięciem Stokesa (160 nm) wskazuje na znaczną różnicę między strukturami stanu podstawowego i wzbudzonego. Wniosek jest taki, że rodzaj końcowych pierścieni ma bardzo duży wpływ na optyczne właściwości omawianych układów.

Ponadto odkryto, że właściwości optyczne zależą od kąta dwuściennego i delokalizacji orbitalnej między podstawnikami a rdzeniem stilbenowym, a także relaksacji geometrii stanu wzbudzonego. Szczególnie pochodna antracenu (**C**) ma inną geometrię i właściwości stanu wzbudzonego niż pozostałe badane związki. Wnioski poparte są obliczeniami teoretycznymi DFT. W zależności od rodzaju aromatycznych podstawników, orbital HOMO jest zlokalizowany głównie na centralnym fragmencie winylenowym lub fragmentach arylowych. Takie rozłożenie ładunków ma bezpośredni wpływ na reaktywność tychże związków w reakcjach elektrochemicznych oraz rodzaj tworzących się produktów utlenienia. Wyniki badań elektrochemicznych potwierdziły, że pochodna tiofenu (**D**) ulega podczas utleniania reakcji polimeryzacji z otrzymaniem sprzężonego materiału polimerowego. Natomiast pochodne antracenu (**C**), bifenyłu (**A**) i pentafluorobenzenu (**B**) ulegają nieodwracalnemu utlenianiu z wytworzeniem niesprzężonych produktów końcowych.

4.6. Podsumowanie

Program badawczy przedstawionej rozprawy habilitacyjnej wpisuje się w aktualne trendy nowoczesnej kontrolowanej syntezy organicznej i krzemooorganicznej, zawierającej aspekty chemii koordynacyjnej i katalizy homogenicznej. Bardzo ważną ideą moich badań było powiązanie wielu katalitycznych reakcji, które znacznie rozszerza możliwości aplikacyjne i przyczynia się do wzbogacenia wiedzy na temat stereokontrolowanych transformacji nienasyconych związków aromatycznych oraz związków krzemu, a także umożliwiała opracowanie nowych selektywnych dróg funkcjonalizacji materiałów. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy obejmują dopracowane, oryginalne katalityczne metody syntetyczne wykorzystywane do projektowania zdefiniowanych nowych związków organicznych i organicznych krzemu. Odpowiednie połączenie zoptymalizowanych przemian katalitycznych takich jak: reakcja sprzęgania Suzuki-Miyaura z reakcją sililującego sprzęgania czy z reakcją metatezy pozwala na syntezę dowolnej ilości związków o ściśle określonych strukturach.

Głównym założeniem opracowanych procedur jest umiejętne zastosowanie w pierwszym etapie reakcji Suzuki-Miyaura mono- i dibromoarenów z winylofenylo pochodnymi kwasami boronowymi w obecności dobrze zdefiniowanych kompleksów palladu(0) oraz wykorzystanie nowych, prostych i rozbudowanych, aromatycznych olefin, jako platform budulcowych w syntezie molekularnych i makromolekularnych sprzężonych związków organicznych (w połączeniu z reakcją metatezy) oraz związków krzemooorganicznych (w połączeniu z reakcją sililującego sprzęgania).

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionej pracy habilitacyjnej należy zaliczyć:

1. Po raz pierwszy, zastosowanie i zbadanie reaktywności w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura dobrze zdefiniowanych, wysoko wydajnych oraz selektywnie katalizujących proces 16 elektronowych katalizatorów palladu(0)
2. Syntezę monordzeniowych, trójkoordynacyjnych kompleksów palladu(0) z jednym ligandem dibenzylidenoacetonyowym i dwiema fosfinami o różnej zawadzie przestrzennej. Pełne rozwiązanie ich struktur na podstawie analizy widm spektroskopowych oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej.
3. Opracowanie warunków efektywnej reakcji otrzymywania nowych mono- i distyryloarenów pochodnych benzenu, naftalenu, antracenu, pyrenu, fluorobenzenów, tiofenu, karbazolu i ferrocenu z halogenów arylowych i winylofenylo pochodnych kwasów boronowych.
4. Zastosowanie olefin, jako jednostek budulcowych w stereo-selektywnej reakcji sililującego sprzęgania z alkilo- arylowinilosilanami w obecności hydrydowych kompleksów rutenu(II). Synteza i charakterystyka szerokiej gamy nowych molekularnych π -sprzężonych (*E*)-sililo- i (*E,E*)-bis(sililo)arenów.
5. Zastosowanie nowych distyryloarenów jako monomerów w kontrolowanej stereo-selektywnej reakcji polikondensacji z bis(dimetylowinilosililo)arenami w obecności pięciokoordynacyjnego kompleksu rutenu(II) - $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})(\text{PCy}_3)_2]$. Synteza i charakterystyka (*E*)-stereoregularnych z perfekcyjną, naprzemienną strukturą typu $-(\text{A}=\text{B}=\text{A}=\text{B})_n$ - materiałów polimerowych.

6. Synteza i charakterystyka właściwości fotochemicznych pierwszych przykładów silylostyrylo-pochodnych karbazoli, jako układów '*akceptor-donor-akceptor*'. Zbadanie wpływu atomu krzemu na zmiany właściwości absorpcyjno-emisyjnych. Określenie kierunku przeniesienia ładunku w obrębie cząsteczki oraz wpływu rodzaju środowiska rozpuszczalnika.
7. Wykorzystanie monostyryloarenów w opracowanie katalitycznej, selektywnej metody syntezy *E*-stilbenów oraz charakterystyka ich właściwości foto- i elektrochemicznych. Prowadzone badania obejmowały optymalizację warunków reakcji katalizowanych kompleksami palladu(0) i alkilidynowymi rutenu(II) oraz zbadanie zależności właściwości optycznych od wielkości aromatycznych podstawników a także kąta dwuściennego i delokalizacji orbitalnej między podstawnikami a rdzeniem stilbenowym.

4.7. Literatura cytowana

1. M. Beller (Ed.), *Transition Metals for Organic Synthesis; Building Blocks and Fine Chemicals*, VCH, Weinheim, **2004**.
2. B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, VCH, Weinheim, **1996**.
3. F. Diederich, P. J. Stang (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, VCH, Weinheim, **1997**.
4. A. M. Trzeciak, J. J. Ziótkowski, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2308.
5. H. Yamamoto, K. Oshima (Ed.), *'Main Group Metals in Organic Synthesis'*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
6. E. Negishi, (Ed.), *'Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis'*, Wiley-Interscience, New York, **2002**.
7. V. B. Phapalea, D. J. Cardenas, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1598-1607.
8. Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 918-.
9. J. Tsuji, *'Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis'*, John Wiley, Chichester, **1995**.
10. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95* (7), 2457-2483.
11. A. de Meijere, F. Diederich (Ed.), *'Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions'*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
12. R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37* (14), 2320-2322.
13. a) B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 943-952; b) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2374-2390.
14. a) P. Pawluć, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Organic Letters*, **2011**, *13*, 1976-1979; b) P. Pawluć, A. Franczyk, J. Walkowiak, G. Hreczycho, M. Kubicki, B. Marciniak, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 3545-3551; c) P. Pawluć, J. Szudkowska, G. Hreczycho, B. Marciniak, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 6438-6441.
15. A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, *63* (3), 419-422; A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95* (7), 2457-2483; A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *576* (1-2), 147-168.
16. N. Miyaura, A. Suzuki, K. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3437-3440.
17. J.H. Kirchhoff, M.R. Netherton, I.D. Hills, G. C. Fu., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124* (46), 13662-13663.
18. G. Altenhoff, R. Goddard, C.W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3690-3693.
19. C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1363-1365.
20. G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15195-15201.
21. N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1440-1449.
22. E. Assen, B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2768-2813.
23. C. S. Linninger, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Mol. Struct.*, **2008**, *890*, 192-197.
24. S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1871-1876.
25. J. P. Stambuli, M. Buhl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9346-9347.
26. F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6944-6945.
27. L. J. Goossen, D. Koley, H. L. Hermann, W. Thiel, *Organometallics*, **2006**, *25*, 54-67.
28. C. J.-C. Lee, F.-E. Hong, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5686-5695.
29. M. Ahlquist, P.-O. Norrby, *Organometallics*, **2007**, *26*, 550-553.
30. Z. Li, Y. Fu, Q.-X. Guo, L. Liu, *Organometallics*, **2008**, *27*, 4043-4049.
31. J. N. Harvey, J. Jover, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, P. Murray, J. S. Renny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7612-7615.
32. U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 366-374.
33. T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4685-4696.

34. a) N. Ikeda, T. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2005**, 1886; b) T. X. Lav, i inni, *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 7223.; c) C. Dridi, i inni, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 375201.
35. V. Barlier i inni, *Synthetic Metals.*, **2009**, 159, 508.
36. a) J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals.*, **1986**, 13, 193; b) X. Tang, J. Yu, L. Li, L. Zhang, Y. Jiang, *Displays*, **2009**, 123.
37. a) N. Agarwal, P. K. Nayak, Farman Ali, M. P. Patankar, K. L. Narasimhan, N. Periasamy, *Synthetic Metals*, **2011**, Vol. 161, *Issues 5–6*, 466-473; b) H. Xia i inni, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 1757.
38. a) J. F. Ambrose, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci.*, **1967**, 115, 1159; b) J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Techn.*, **1975**, 122, 876.
39. a) R. Knapp, M. Rehahn, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 235-240; b) C. Imrie, P. Engelbrecht, C. Loubser, C. W. McClelland, V. O. Nyamori, R. Bogardi, D. C. Levendis, N. Tolom, J. Van Rooyen, N. J. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 645, 65-81; c) T. L. Choi, K. H. Lee, W. J. Joo, S. Lee, T. W. Lee, M. Y. Chae, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9842-9843; d) H. Zhang, F. Liu, J. Cao, L. Ling, R-F Sun, *Chinese Journal of Polymer Science*, **2016**, 34 (2), 242-252.
40. a) P. Żak, B. Dudziec, M. Kubicki and B. Marciniak, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 9387–9393; b) P. Żak, M. Majchrzak, G. Wilkowski, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, B. Marciniak, *RSC Advances*, **2016**, 6, 10054–10063; c) P. Żak, B. Dudziec, M. Dutkiewicz, M. Ludwiczak, B. Marciniak, M. Nowicki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2016**, 54, 1044–1055.
41. M. Walczak, R. Januszewski, M. Majchrzak, M. Kubicki, B. Dudziec, B. Marciniak, *New J. Chem.*, **2017**, 41, 3290-3296.
42. a) Z. Kuang, K. Yanga, Q. Song, *Org. Chem. Front.*, **2017**, 4, 1224-1228; b) K. Yang, Q. Song, *Org. Lett.* **2016**, 18(21), 5460-5463
43. V. Hirschbeck, P. H. Gehrtz, I. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 16794-16799.
44. Sunirmal Pal, Priyadarsi De, *Polymer*, **2013**, vol. 54, Issue 11, 2652-2657.
45. M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allcock, *Inorganic and Organometallic Polymers: Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus and Other Inorganic Elements*, ACS Symposium Series 368, American Chemical Society, Washington, D.C., **1988**.
46. a) J. M. Zeigler, F. W. G. Fearon, *Silicon-Based Polymer Science, Advances in Chemistry Series 224*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1990**; b) C. Kim, M. Kim, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 43–51.
47. a) R. M. Chen, K.-M. Chien, K. T. Wong, B. Y. Jin, T.-Y. Luh, J.-H. Hsu, W. Fann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11321–11322; b) K. L. Paik, N. S. Baek, H. K. Kim, J.-H. Lee, Y. Lee, *Macromolecules*, **2002**, 35, 6782–6791; c) L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 875–962; d) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 897–1091.
48. a) Z.-K. Chen, W. Huang, L.-H. Wang, E.-T. Kang, B. J. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9015–9025; b) S.-H. Jin, M.-S. Jang, H.-S. Suh, H.-N. Cho, J.-H. Lee, Y.-S. Gal, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 643–650; c) S.-H. Jung, H. K. Kim, S.-H. Kim, Y. H. Kim, S. C. Jeoung, D. Kim, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9277–9288.
49. E. Ohta, T. Ogaki, T. Aoki and H. Ikeda, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 755–757.
50. a) Y.-C. Dzung, C.-L. Huang, Y.-H. Liu, T.-S. Lim, I.-C. Chen, T.-Y. Luh, *Macromolecules*, **2015**, 48, 8708–8717; b) F. Wang, B. R. Kaafarani and D. C. Neckers, *Macromolecules*, **2003**, 36, 8225–8230; c) Y. Wang, D. Wang, C. Xu, R. Wang, J. Han, S. Feng, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 3000–3005; d) H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno, *Molecules*, **2012**, 17, 5108–5125.
51. a) A. Mori, E. Takahisa, H. Kajiro, Y. Nishihara, *Macromolecules*, **2000**, 33, 1115–1116; b) A. Mori, E. Takahisa, Y. Yamamura, T. Kato, A. P. Mudalige, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Organometallics*, **2004**, 23, 1755-1765.
52. a) D. S. Kim, S. C. Shim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 2263; b) D. S. Kim, S. C. Shim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 2933.

53. a) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics* **1997**, *16*, 4320-4326; b) B. Marciniak, E. Walczuk-Guściora, P. Błażejewska-Chadyniak, *J. Mol. Catal.* **2000**, *160*, 165-171; c) B. Marciniak, I. Kownacki, D. Chadyniak, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 581; d) B. Marciniak, I. Kownacki, M. Kubicki, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3263-3270.
54. a) B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2374-2390; b) B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 943-952; (materiały przeglądowe omawiające reakcję silylującego sprzężenia).
55. a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Nakano, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 703-704; b) B. Marciniak, C. Pietraszuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 2003-2004.
56. B. Marciniak, M. Kujawa, C. Pietraszuk, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1677-1681.
57. B. Marciniak, M. Majchrzak, W. Pukała, M. Kubicki, D. Chadyniak, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 8550-8555.
58. a) M. Majchrzak, Y. Itami, B. Marciniak, P. Pawluć, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 10303-10307; b) M. Majchrzak, Y. Itami, B. Marciniak, P. Pawluć, *Macromolec. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 202-205; c) B. Marciniak, E. Małecka, M. Ścibiorek, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 5545-5550; d) M. Majchrzak, M. Ludwiczak, M. Bayda, B. Marciniak, B. Marciniak, *J. Polym. Sci., Pol. Chem.* **2008**, *46*, 127-137.
59. a) Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3717-3722; b) B. Marciniak, J. Waehner, P. Pawluć, M. Kubicki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *265*, 25-31; c) J. Waehner, B. Marciniak, P. Pawluć, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2975-2980; d) Y. Itami, B. Marciniak, M. Kubicki, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1239-1248; e) P. Żak, M. Skrobańska, C. Pietraszuk, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1903-1906.
60. W. Pukała, B. Marciniak, M. Majchrzak, M. Kubicki, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 1107-1115.
61. a) W. Pukała, M. Majchrzak, C. Pietraszuk, B. Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *254*, 58-63; b) W. Pukała, M. Majchrzak, K. Posała, B. Marciniak, *Synthesis*, **2008**, *19*, 3047-3052.
62. W. Pukała, P. Pawluć, K. Posała, B. Marciniak, *Synlett*, **2008**, *1*, 41-44.
63. D. Simoni, M. Roberti, F. P. Invidiata, E. Aiello, S. Aiello, P. Marchetti, R. Baruchello, M. Eleopra, A. Di Cristina, S. Grimaudo, N. Gebbia, L. Crosta, F. Dielli, M. Tolomeo, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3245-3248, (oraz odnośniki literaturowe w niej zawarte).
64. A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 402-428.
65. B. Nohra, S. Graule, C. Lescop, R. R. Au, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3520-3521.
66. a) J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708-4709; b) M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **1998**, 2549-2554.
67. a) O. H. Wheller, N. Battle de Pabon, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 1973-1976; b) P. Rajakumar, M. Dhanaseharan, S. Selvam, *Synthesis*, **2006**, *8*, 1257-1262.
68. a) K. Ferre-Filmont, L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2323-2336; b) S. Saumitra, K. S. Subir, *Organic Syntheses*, **2004**, *10*, 263-268.
69. P. Pawluć, G. Hreczycho, J. Szudkowska, A. Franczyk, B. Marciniak, *Applied Organometallic Chemistry*, **2010**, *24*, 853-857.
70. P. Pawluć, G. Hreczycho, A. Suchecki, M. Kubicki, B. Marciniak, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 5497-5502.
71. A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka and P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2695-2728.
72. U. Salzner, *J. Chem. Theory Comput.*, **2007**, *3*, 1143-1157.
73. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2nd edn, **1999**.

5. Wykaz pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Pracę na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu rozpocząłem 1 lipca 2003 roku. Z Wydziałem Chemii UAM jestem związany od momentu rozpoczęcia studiów magisterskich, a później doktoranckich. Początki mojej działalności naukowej nierozzerwalnie związane są z Zakładem Chemii Metaloorganicznej, gdzie od IV roku studiów, w trybie indywidualnym, rozpocząłem pierwsze badania naukowe pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. W lutym 1996 roku, w ramach Europejskiego Programu *Tempus*, wyjechałem na sześciomiesięczny staż na Uniwersytecie w Bari, Wydział Chemii, gdzie moim opiekunem naukowym był Prof. Michele Aresta. W ramach pracy laboratoryjnej badałem metody analiz i sposoby syntezy karbaminianów z zastosowaniem dwutlenku węgla (CO₂). Po powrocie kontynuowałem pracę w grupie badawczej Profesora Marcińca, uważanej za jeden z najlepszych zespołów naukowych o ugruntowanej pozycji międzynarodowej w Polsce. Praca w tej grupie pozwoliła mi na szybki rozwój naukowy poprzez uczestnictwo w konferencjach naukowych, nawiązanie szerokich kontaktów ze środowiskiem naukowym z najlepszych światowych ośrodków badawczych w dziedzinie chemii metaloorganicznej i katalizy homogenicznej w obecności kompleksów metali przejściowych (TM). Wtedy też rozpocząłem badania w tematyce efektywnej syntezy pochodnych alkoksylanów, które stały się podstawą mojej pracy magisterskiej zatytułowanej '*Alkoksylany jako składniki katalizatorów polimeryzacji olefin*'. Z założenia tytułowe produkty miały mieć zastosowanie, jako ko-katalizatory w systemie katalitycznym Zieglera-Natty w procesie otrzymywania polipropylenu o określonej izotaktyczności w wyniku stereoselektywnej reakcji polimeryzacji addycyjnej propylenu.

We wrześniu 1997 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM. W początkowym okresie doktoratu zajmowałem się badaniem konkurencyjnych reakcji siliowania olefin z winylo- i wodorosilanami katalizowanych fotoaktywowanymi kompleksami żelaza. Efektem prac była pierwsza publikacja w 2000 roku w znanym czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej *Inorganic Chemistry Communication*. Jednakże bardziej interesującym tematem okazało się poszukiwanie przemian katalitycznych dwu(winylo)-podstawionych związków krzemu, prowadzących do syntezy nowych polimerów i kopolimerów krzemoorganicznych, np.: w wyniku reakcji siliującego sprzęgania katalizowanej kompleksami rutenu(0) i rutenu (II). Głównym założeniem pracy było opracowanie efektywnej metody aktywacji wiązań wodór-węgiel H-C_{sp2} olefiny i C_{sp2}-Si winylosilanu. Było to pierwszy etap badań, w którym testowałem aktywność katalityczną różnych katalizatorów rutenu. Wyniki potwierdziły, że w zależności od budowy kompleksu można kontrolować skład mieszaniny izomerów. Zasadniczym celem pracy było zaprojektowanie i optymalizacja metody otrzymywania nowych nienasyconych, molekularnych związków krzemu oraz zastosowanie jej w syntezie związków makromolekularnych. Oprócz syntezy, po raz pierwszy zostały wykonane podstawowe pomiary właściwości fotochemicznych w zakresie absorpcyjno-emisyjnych związków krzemu. Efektem badań była przedłożona na Radzie Wydziału Chemii UAM rozprawa doktorska zatytułowana '*Synteza i właściwości stereoregularnych polimerów aryleno-silileno-winylenowych*', której obrona odbyła się w styczniu 2003 roku. Wyniki zamieszczonych w niej badań stały się przedmiotem trzech publikacji naukowych oraz trzech polskich patentów (zgłoszone w 2002, opublikowane 2006). Podczas studiów doktoranckich czynnie uczestniczyłem w wielu projektach naukowych obejmujących zagadnienia katalizy homogenicznej, kierowanych przez prof. Bogdana Marcińca a finansowanych przez Komitet Badań Naukowych. Ponadto, brałem również udział, jako wykonawca w projekcie współfinansowanym przez NATO zatytułowanym "*Novel Membrane Materials and Membranes for Separation of Hydrocarbons in Natural and Petroleum Gas*" (No.

972638), którego istotnym założeniem było zastosowanie reakcji polihydrosililowania w uzyskaniu polimerów krzemooorganicznych typu polikarbosilany, jako membran do separacji węglowodorów z gazu ziemnego. Zdobyte doświadczenie wykorzystałem jak wykonawca przy kolejnym zagranicznym projekcie badawczym finansowanych przez zagraniczny koncern GE Silicones (Momentive Performance), obejmującym tematykę zastosowania katalizatorów platynowych stabilizowanych ligandami fosforowymi w procesie sieciowania kauczuków silikonowych. Zakres wykonanych prac obejmował optymalizację warunków sieciowania w różnych przedziałach temperatur. Wyniki badań stały się częścią materiału publikacji w renomowanym czasopiśmie *Applied Catalysis A: General*.

Tematyka badawcza projektów realizowanych przeze mnie po uzyskaniu stopnia doktora była związana z poszukiwaniem i opracowaniem nowych, wydajnych i efektywnych dróg syntez nienasyconych sprzężonych mono- i dwupostawionych związków organicznych (głównie olefin aromatycznych) wykorzystując sprzężenie typu Suzuki-Miyaura oraz funkcjonalizacji ich na drodze reakcji sililującego sprzężenia z winylopodstawionymi związkami krzemu. W tym samym czasie rozszerzyłem obszar zainteresowań w kierunku funkcjonalizacji winylogermananów katalizowanej nowymi kompleksami rutenu (II). Wyniki badań zostały przyjęte do druku w znanym czasopiśmie *Chemistry A European Journal* w roku 2006.

Jednakże podstawowym obszarem moich zainteresowań było dopracowywanie i aplikacja wielu reakcji katalitycznych do syntezy zdefiniowanych, molekularnych i makromolekularnych sprzężonych związków organicznych i krzemooorganicznych. Wymiernym efektem mojej pracy w latach 2003-2006 jest 11 artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych.

Od 2 stycznia 2006 do 31 grudnia 2007, w ramach programu Marie Curie Intra European Fellowship finansowanego z 6 Europejskiego Programu (6 EP), odbyłem podoktorski staż naukowy na Wydziale Chemii Materiałów Uniwersytetu w Durham w Wielkiej Brytanii w zespole dr Ezata Koshravi. Celem naukowym badań prowadzonych podczas stażu było zaprojektowanie i synteza układów samonaprawczych zwanych z ang. *Self-healing Polymer Systems*. Wówczas po raz pierwszy zająłem się procesem enkapsulacji związków organicznych i metaloorganicznych oraz kontrolowaną metatetyczną polimeryzacją z otwarciem pierścienia typu ROMP, która stała się podstawowym narzędziem w optymalizacji procesu sieciowania żywic epoksydowych. Jednym z etapów przygotowawczych do stworzenia dobrego systemu '*self-healing*' była synteza dedykowanych monomerów imidów mono- i dinorbordienowych łatwo ulegających reakcji ROMP. W kolejnym etapie przeprowadziłem efektywną modyfikację katalizatorów Grubbsa pierwszej (G^1) i drugiej generacji (G^2). Znaczącym sukcesem badań było opracowanie modelowego systemu pozwalającego na *odbudowę - naprawę* żywicznego materiału na poziomie 33% po trzecim zerwaniu struktury. Opracowane badania stały się podstawą do 2 publikacji, 1 rozdziału (w PMSE Preprints) oraz 2 wykładów i 3 prezentacji posterowych. Będąc członkiem The Polymer Interdisciplinary Research Centre (IRC Polymer), odbyłem na przełomie października i listopada 2006 i 2007 dwa 11 dniowe tematyczne staże-kursy zatytułowane odpowiednio '*Polymer Physics, Polymeric Biomaterials and Polymer Nanotechnology*' i '*Polymer synthesis and characterisation*' na Uniwersytecie w Sheffield pod opieką prof. Johna Ebdon, Prof. A. J. Ryan i dr Barrego Hunt.

Po powrocie ze stażu w Anglii w 2008, kontynuowałem prace w tematyce nowych materiałów polimerowych w projekcie Syntoptomater '*Design and Synthesis of Novel Polymeric Materials by ROMP*', finansowanym z 7 Programu Ramowego 2008-2011 (Marie Curie Reintegration Grant), którego byłem kierownikiem. Równolegle prowadziłem badania związane z rozprawą habilitacyjną jak główny wykonawca i wykonawca w ramach wielu grantów badawczych kierowanych przez prof.

Bogdana Marcińca finansowanych przez Komitet Badań Naukowych, Narodowe Centrum Nauki oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Mając duże doświadczenie w optymalizacji reakcji sprzęgania winylosilanów i winylosiloksanów z winyloarenami opracowywałem selektywną metodologię otrzymywania sprzężonych sililowinylenoarenów, które znalazły zastosowanie, jako półprodukty w reakcjach Hecka i Miyama w syntezie wielu nowych związków organicznych. W tej tematyce prowadzono również badania nad układami reakcji sekwencyjnych zachodzących w jednym reaktorze z zastosowaniem dwóch różnych kompleksów metali przejściowych rutenu i palladu. Wyniki badań stały się podstawą 3 publikacji w czasopiśmie zagranicznych i 4 polskich patentów.

Dodatkowym obszarem moich zainteresowań badawczych była też funkcjonalizacja winylopodstawionych związków krzemu, takich jak poliwinylsiloksanów, monowinylosilsekwioksanów, oktawinylosilsekwioksanów czy di(wodoro)oktafenylo double-deker silsekwioksanu na drodze katalitycznych reakcji sililującego sprzęgania oraz hydrosililowania z olefinami aromatycznymi. Wymiernym efektem mojej pracy naukowej były kolejne 4 artykuły opublikowane w renomowanych czasopiśmie naukowych i 2 patenty.

Moja działalność naukowa z obszaru chemii koordynacyjnej i katalizy homogenicznej poświęcona była również aspektom aplikacyjnym opracowanych dotąd układów katalitycznych w projektowaniu związków krzemoorganicznych o ściśle określonej *E*-strukturach dedykowanych do badań fizykochemicznych. Odzwierciedleniem ciągle rozwijającej się współpracy z grupą prof. Bronisława Marciniaka jest 8 prac w bardzo dobrych czasopiśmie tematycznych o cyrkulacji międzynarodowej.

W czasie mojej wieloletniej pracy na Wydziale Chemii UAM prowadziłem zajęcia dydaktyczne ze studentami I i II roku I stopnia oraz I roku II stopnia: proseminaria i ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej, ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej dla studentów, ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej, ćwiczenia laboratoryjne w ramach przedmiotu „Silikony” oraz Pracownię licencjacką - Ćwiczenia dla III roku I stopnia. Ponadto, jestem współpomysłodawcą i organizatorem ćwiczeń laboratoryjnych z chemii nieorganicznej dla studentów I roku II stopnia (studia magisterskie).

Jestem także współautorem czterech skryptów akademickich: „*Ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej*” (Wydawnictwo UAM, 2017), „*Ćwiczenia laboratoryjne z chemii metaloorganicznej i katalizy kompleksami metali*” (Wydawnictwo UAM, 2002) oraz „*Ćwiczenia z chemii nieorganicznej II*” (Wydawnictwo UAM, w przygotowaniu do druku 2018), który został przetłumaczony na język angielski „*Selected laboratory experiments in inorganic chemistry*” (Wydział Chemii UAM, 2016) dla I roku II stopnia kierunku anglojęzycznego General Chemistry. Aktywnie uczestniczyłem również w prowadzeniu zajęć promocyjnych dla uczniów szkół średnich, realizowanych w ramach Drzwi Otwartych Wydziału Chemii UAM oraz współorganizowałem jednodniowe pokazy i promocję wydziału dla uczniów szkoły średniej klas profilowanych, listopad 2017 na Wydziale Chemii UAM.

Byłem członkiem następujących komitetów organizacyjnych konferencji naukowych: 3rd International Summer School on Environmental Education, Czarniejewo 1997, Polska (TEMPUS Project ECEAPU JEP 8169), 4th International School on Molecular Catalysis, 'Organosilicon Metal Chemistry and Catalysis', sierpień, 2001, Poznań - Dymaczewo, 16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (Poznań, sierpień 2005), 5th International School on Molecular Catalysis "Organic and Polymer Synthesis and Catalysis", (Poznań-Rosnówko, sierpień 2005) i 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis, (Poznań, lipiec 2010).

Mój obecny dorobek naukowy obejmuje: 42 publikacje o łącznym wskaźniku wpływu" (ang. *impact factor*, IF) równym 117.52, 20 patentów, 5 zgłoszeń patentowych, 6 wystąpień ustnych (wykładów i krótkich wykładów) oraz 44 prezentacji posterowych na sympozjach międzynarodowych oraz 11 konferencjach krajowych. Łączna liczba cytowań według bazy Web of Science wynosi 384 i indeksie Hirscha $h = 11$.

Jednocześnie jestem współautorem krótkich czterech monografiach (dwóch anglojęzycznych i dwóch polskich) zatytułowanych: '*New Process for an Autonomous Self Healing System*', American Chemical Society Division of Polymeric Materials: Science and Engineering Spring San Francisco, California, USA 21 March 2010, (PMSE Preprints Volume 102, ISBN:978-1-61738-189-8); '*Stereo-Regularne π -Sprzężone Polimery Krzemoorganiczne Jako Prekursory Materiałów Optoelektronowych*' Materiały Polimerowe (pod redakcją T. Spychaja, S. Spychaja, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin, 2010, ISBN 978-83-7663-046-5); '*Polycarbosilanes as Precursors of Novel Membrane Materials*' in Organosilicon Chemistry V – from Molecules to Materials, Edytorzy: Norbert Auner, Johann Weis, Verlag Chemie, 2003 (online maj 2008), Print ISBN: 9783527306701, Online 9783527619924 oraz '*Synteza i Właściwości Fotofizyczne Stereo-Regularnych Polimerów Aryleno-Silileno-Winylenowych*', Materiały Polimerowe, Szczecin-Międzyzdroje, 2004, wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, PS 2004, ISBN 8388764381 (online 9788388764387).

W 2004 roku zostałem wyróżniony pierwszą nagrodą zespołową Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za serię publikacji w czasopismach zagranicznych propagujących chemię krzemu. W ciągu ostatnich lat dwukrotnie otrzymałem zespołową nagrodę Rektora UAM za wybitne osiągnięcia naukowe (w roku akademickim 2005/2006 oraz 2007/2008).

