

Dr Grzegorz Hreczycho

Autoreferat

Katalityczne reakcje addycji i sprzęgania związków zawierających wiązanie heteroatom – wodór z nienasyconymi związkami krzemio- i germanoorganicznymi

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Osiągnięcia naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego przedstawiają cykl publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań, 2015 r.

1. Imię i Nazwisko	3
2. Wykształcenie	3
3. Miejsca zatrudnienia i zajmowane stanowiska	3
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
4.1 Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe	4
4.2 Omówienie najistotniejszych osiągnięć zawartych w przedstawionych pracach	6
4.3 Cel i wprowadzenie do rozprawy habilitacyjnej	6
4.4 Synteza siloksanów oraz germasiloksanów na drodze procesów O-metalacji	8
4.5 Synteza funkcjonalizowanych związków krzemu na drodze procesów sprzęgania oraz addycji	18
4.6 Podsumowanie wyników i wnioski	26
4.7 Literatura cytowana	29
5. Wykaz pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	32
5.1 Przebieg pracy naukowo-badawczej	32
5.2 Lista artykułów naukowych	35
5.3 Udział w konferencjach naukowych	45
5.4 Udział w projektach badawczych	49
5.5 Nagrody i wyróżnienia za działalność naukowo-badawczą	50
5.6 Staże zagraniczne	51
5.7 Działalność dydaktyczna	51
5.8 Działalność organizacyjna	52

1. Imię i Nazwisko

Grzegorz Hreczycho

2. Wykształcenie

Czerwiec 2002 r. - Magister chemii, praca magisterska pt: „Kompleksy CT TCNQ z alkaloidami kory chinowej”
Promotor pracy: prof. dr hab. Jerzy Langer, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Luty 2007 r. - Doktor nauk chemicznych, rozprawa doktorska pt: „Reaktywność dwuwinylopodstawionych związków krzemu w procesach cyklizacji katalizowanych kompleksami rutenu oraz zastosowanie ich produktów w syntezie nienasyconych związków krzemoorganicznych”
Promotor pracy: prof. dr hab. Bogdan Marciniec, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

3. Miejsca zatrudnienia i zajmowane stanowiska

Październik 2007-obecnie Adiunkt na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

2007-2011 Zakład Chemii Metaloorganicznej

2011-obecnie Pracownia Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych

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.)

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl publikacji naukowych zatytułowany: „Katalityczne reakcje addycji i sprzęgania związków zawierających wiązanie heteroatom – wodór z nienasyconymi związkami krzemio- i germanoorganicznymi”

4.1 Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe

H-1 Bogdan Marciniec, Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Anna Macina, Martyna Madalska

„Silylation of silanols with vinylsilanes catalyzed by a ruthenium complex”

Tetrahedron Letters, 2008, 49, 1310-1313

Wkład osobisty = 50%

IF = 2.391/2.538/2.295

P-1 Bogdan Marciniec, **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Anna Macina, Martyna Madalska

„Nowy katalityczny sposób syntezy niesymetrycznych siloksanów”

2012; PL 211901 B1

Wkład osobisty = 50%

H-2 **Grzegorz Hreczycho**, Marcin K. Chmielewski, Hieronim Maciejewski, Tomasz Ratajczak, Bogdan Marciniec

„Immobilization of biomolecules via ruthenium-catalyzed functionalization of the surface of silica with a vinylsilane”

Tetrahedron Letters, 2013, 54, 3605-3608

Wkład osobisty = 65%

IF = 2.391/2.397/2.295

Autor do korespondencji

- H-3 Grzegorz Hreczycho, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec**
„A new selective approach to unsymmetrical siloxanes and germasiloxanes via O-metalation of silanols with 2-methylallylsilanes and 2-methylallylgermanes”
New Journal of Chemistry, 2011, 35, 2743-2746
Wkład osobisty = 80%
IF = 3.159/2.605/2.837
Autor do korespondencji
- H-4 Grzegorz Hreczycho, Krzysztof Kuciński, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec**
„Catalytic synthesis of linear oligosiloxanes and germasiloxanes mediated by scandium trifluoromethanesulfonate”
Organometallics, 2013, 32, 5001-5004
Wkład osobisty = 65%
IF = 4.253/4.253/3.817
Autor do korespondencji
- H-5 Grzegorz Hreczycho**
„An efficient catalytic approach for the synthesis of unsymmetrical siloxanes”
European Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 1, 67-72
Wkład osobisty = 100%
IF = 2.965/2.965/2.959
Autor do korespondencji
- H-6 Krzysztof Kuciński, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec, Grzegorz Hreczycho**
„Highly selective hydrothiolation of unsaturated organosilicon compounds catalyzed by Sc(OTf)₃”
Chemistry - A European Journal, 2015, 21, 4940-4943
Wkład osobisty = 65%
IF = 5.696/5.696/5.608
Autor do korespondencji
Hot paper w Chemistry - A European Journal, wyróżnione w Synfacts

H-7 Grzegorz Hreczycho, Emilia Frydrych-Tomczak, Karolina Sterzynska, Joanna Budna, Agnieszka Malinska, Hieronim Maciejewski, Maciej Zabel

„Novel organosilicon dendrons as effective linkers for biomolecules binding on a glass surface”

Applied Organometallic Chemistry, 2015, 29, 216-220

Wkład osobisty = 55%

IF = 2.017/2.017/2.051

Autor do korespondencji

Impact factor (IF) publikacji naukowych podano: bieżący/zgodnie z rokiem ich opublikowania/ z okresu ostatnich pięciu lat.

Sumaryczny impact factor : IF = 22.872/22.516/21.862

Średni IF dla 7 publikacji (**H1-H7**): 3.267/3.217/3.123

4.2 Omówienie najistotniejszych osiągnięć zawartych w przedstawionych pracach

Przedstawiony autoreferat, zatytułowany „Katalityczne reakcje addycji i sprzęgania związków zawierających wiązanie heteroatom – wodór z nienasyconymi związkami krzem- i germanoorganicznymi” jest zbiorem siedmiu prac naukowych (**H1-H7**) oraz patentu (**P-1**) będących podstawą postępowania habilitacyjnego. Pięć publikacji (**H1-H5**) oraz patent opierają się na badaniach poświęconych nowym katalitycznym metodom syntezy funkcjonalizowanych siloksanów oraz germasiloksanów na drodze procesów *O*-metalacji nienasyconych związków krzemu oraz germanu, natomiast w artykułach **H6-H7** przedstawiono wyniki badań dotyczących reakcji addycji silanów oraz tioli do nienasyconych związków krzemu.

4.3 Cel i wprowadzenie do rozprawy habilitacyjnej

Siloksany to grupa związków metaloorganicznych, w których atomy krzemu połączone są wiązaniami kowalencyjnymi z atomami tlenu. Pierwsze prace naukowe poświęcone syntezie i charakterystyce tych związków pochodzą z XIX wieku, kiedy to znani na całym świecie naukowcy (F.S. Kipping, C. Friedel i J. Crafts) otrzymali prawdopodobnie jako pierwsi etylopodstawiony polisiloksan [1]. Jednak dopiero

opracowanie niezależnie od siebie, przez E. Rochowa w Stanach Zjednoczonych oraz przez R. Millera w Niemczech tzw. „metody bezpośredniej” syntezy metylochlorosilanów zapoczątkowało lawinowy rozwój chemii związków krzemoorganicznych, w tym również siloksanów [2]. Ogromne znaczenie jakie odgrywają te związki we współczesnym świecie wiąże się z ich unikatowymi właściwościami takimi jak: hydrofobowość, stabilność w szerokim zakresie temperatur, przepuszczalność par i gazów czy też inertność chemiczna oraz biologiczna, dzięki czemu znalazły one szereg zastosowań w wielu gałęziach przemysłu (farmacja, medycyna, kosmetyka, budownictwo itd.) [3]. Laboratoria naukowe i przemysłowe na całym świecie nieustannie poszukują nowych, selektywnych i wydajnych metod syntezy i modyfikacji siloksanów oraz ich pochodnych (w tym również związków germanoorganicznych), jako materiałów, bądź prekursorów materiałów hybrydowych o wyjątkowych właściwościach i szerokim spektrum zastosowań [3].

W konwencjonalnych metodach syntezy tych związków polegających na kondensacji silanoli z chloro-, amino-, alkoksylsilanami (germananami) bądź ko-hydrolizie chloro-, alkoksylsilanów (germananów) powstającym produktom towarzyszą wysoce reaktywne produkty uboczne (HCl, H₂O), które pozwalają na syntezę (germa)siloksanów tylko z prostymi grupami funkcyjnymi [4]. Z tego powodu duże znaczenie odgrywać zaczęły katalityczne metody modyfikacji oraz syntezy tych związków, pozwalające uniknąć tworzenia się tego rodzaju produktów ubocznych. W doniesieniach literaturowych odnotowano jedynie kilka przykładów katalitycznych metod syntezy siloksanów. Są nimi dehydrogenujące sprzęganie silanoli z wodorosilanami katalizowane kompleksami rodu(I) [5], dealkanujące sprzęganie alkoksylsilanów z wodorosilanami [6], alkoksylilowanie alkoksylsilanów chlorodialkoksylsilanami [7] oraz poprzez redukcję amidów wodorosilanami [8]. Katalityczne metody syntezy germasiloksanów ograniczają się do reakcji katalizowanych B(C₆F₅)₃, takich jak dealkanujące sprzęganie alkoksylgermananów z wodorosilanami i wodorogermananów z alkoksylsilanami [9] oraz *O*-germylowanie silanoli winylogermananami katalizowane [Ru₃(CO)₁₂] [10]. Reakcje te charakteryzują się zazwyczaj dobrą wydajnością oraz selektywnością, choć nie są pozbawione wad, takich jak konieczność stosowania wysokiej temperatury prowadzenia procesu w niektórych przypadkach czy wysoka cena katalizatorów (B(C₆F₅)₃, Ru₃(CO)₁₂). Na uwagę zasługuje również fakt, że żadna z opisanych powyżej metod nie pozwala na syntezę

niesymetrycznych siloksanów bądź germasiloksanów zawierających w swojej budowie wiązania nienasycone, których to obecność pozwala na dalszą ich modyfikację w takich procesach katalitycznych jak hydrosulfidowanie, hydrosililowanie, czy też sililujące sprzęganie [3, 11].

Katalityczne reakcje nienasyconych związków krzemoorganicznych stanowią od wielu lat wiodącą tematykę badawczą Zakładu Chemii Metaloorganicznej i Pracowni Chemii i Technologii Polimerów Nieorganicznych na Wydziale Chemii UAM. W ostatnich latach zainteresowania badawcze obu zespołów koncentrowały się między innymi na modyfikacji silseskwioxanów oraz polisiloksanów na drodze procesu hydrosililowania polegającego na addycji wiązania Si-H do szerokiego spektrum związków nienasyconych, przebiegającego głównie w obecności kompleksów platyny i rodu [11, 12]. Ponadto odkryta przez Profesora Bogdana Marcińca i intensywnie badana reakcja sililującego sprzęgania winylosilanów z olefinami [13] została w ostatnich latach także zastosowana dla innych winylometaloidów (winyloborany [14] i winylogermanany [15]), prowadząc do nowych monomerów i polimerów o dużym znaczeniu w chemii materiałów [16].

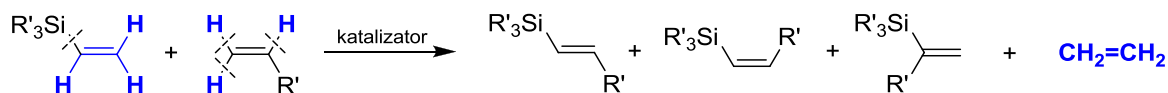
Celem naukowym przedstawionej rozprawy habilitacyjnej było zastosowanie nienasyconych związków krzemu i germanu w procesach addycji i sprzęgania ze związkami zawierającymi wiązanie heteroatom – wodór w obecności kompleksów metali przejściowych. Zaowocowało to opracowaniem nowych i efektywnych metod syntezy zarówno funkcjonalizowanych siloksanów, germasiloksanów jak i nowych organofunkcyjnych związków krzemu. Opracowano również nową katalityczną metodę funkcjonalizacji powierzchni krzemionki.

4.4 Synteza siloksanów oraz germasiloksanów na drodze procesów O-metalacji

Badania prowadzone w ramach pracy habilitacyjnej były skupione na poszukiwaniu nowych selektywnych metod syntezy funkcjonalizowanych siloksanów oraz zastosowaniu wybranych produktów w dalszych procesach katalitycznych (reakcje sililującego sprzęgania i hydrosililowania).

Odkryta przez Profesora Marcińca reakcja sililującego sprzęgania to proces chemiczny katalizowany kompleksami metali przejściowych ($M = Ru, Rh, Co, Ir$),

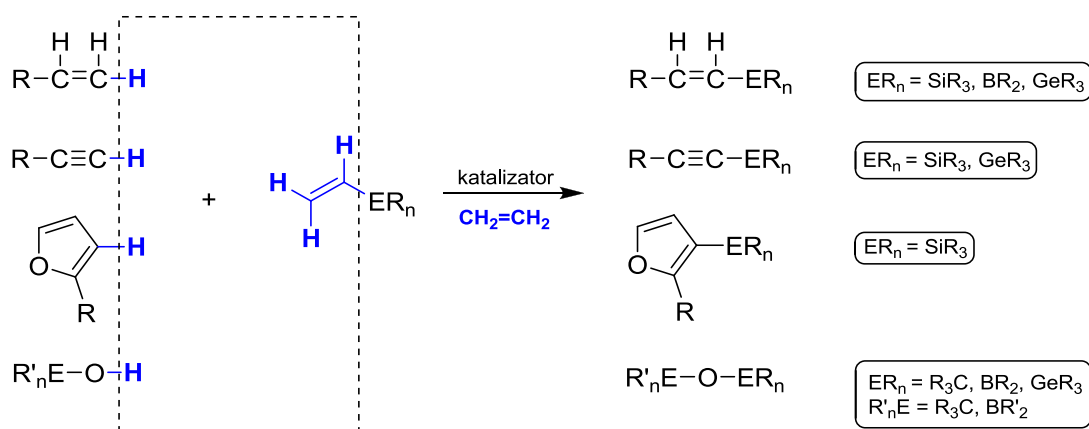
zawierających lub zdolnych do generowania w trakcie reakcji wiązania M-H oraz M-Si i pozwala na syntezę szerokiej gamy funkcjonalizowanych winylopodstawionych związków krzemu. Przebiega on na drodze aktywacji wiązania węgiel - wodór przy α i β atomie węgla grupy winylowej oraz wiązania węgiel-krzem C_{winył}-Si w cząsteczce winylosilanu, z jednoczesną eliminacją cząsteczki etylenu.



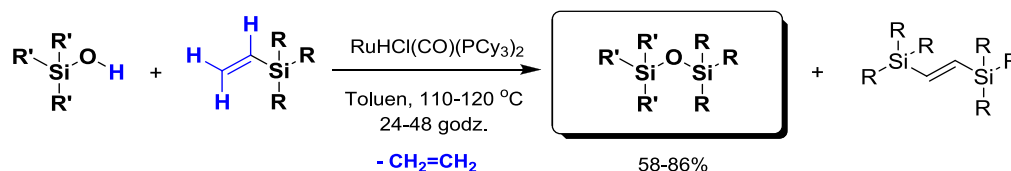
R' = alkil, aryl, alkoksyl, siloksyl

R = aryl, alkil, NR₂, N(R)COR'', OR'', boryl

Prowadzone w ostatnich latach intensywne badania w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM pozwoliły rozszerzyć odkrytą wcześniej reakcję sililującego sprzęgnięcia również na inne winylometaloidy (winyloborany [14] i winylogermanany [15]) jak i alkiiny [17], kwasy boronowe [18] oraz zastosowane przez inne grupy badawcze związki aromatyczne [19] oraz alkohole [20] i były podstawą do określenia przez Profesora Bogdana Marcińca typu ogólnego procesu, tj. metalacji za pomocą winylometalooidów. Szereg oryginalnych badań mechanistycznych i stechiometrycznych potwierdził, iż w każdym przypadku proces przebiegał na drodze aktywacji wiązań węgiel - wodór oraz wiązania węgiel-heteroatom w cząsteczce winylometaloиду.

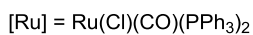
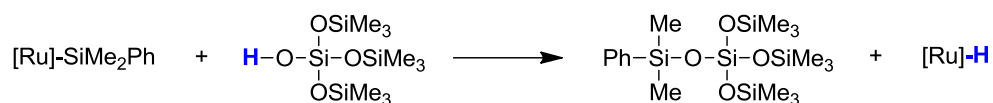


Rozszerzeniem koncepcji Profesora Marcińca były badania nad zastosowaniem silanoli w reakcjach sprzęgania z winylometaloidami. Wyniki badań przeprowadzonych na silanolach z winylosilanami wykazały jednoznacznie, że hydrydowe kompleksy rutenu(II), a w szczególności $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ są aktywnymi katalizatorami nieopisanego do tej pory w literaturze procesu *O*-sililowania silanoli nienasyconymi związkami krzemu i prowadzą do syntezy niesymetrycznych siloksanów z eliminacją cząsteczki etylenu (**H-1** i **P-1**). W większości przypadków maksymalną konwersję silanoli osiągnięto stosując nadmiar olefiny w stosunku do silanolu (1:2 do 1:4) wskutek czego oprócz pożądanego siloksanu obserwowano także tworzenie się 1,2-bis(sililo)etenu jako ubocznego produktu konkurencyjnej reakcji sililującego sprzęgania. Nadmienić należy, iż produkty homospzęgania winylosilanów nie nastroczały problemów podczas izolacji i były łatwo usuwane wraz z rozpuszczalnikiem w trakcie odparowywania mieszaniny poreakcyjnej lub podczas rozdziału chromatograficznego. W przypadku reakcji pomiędzy silanolami a alkoksypodstawionymi winylosilanami proces przebiegał niemalże ze 100% selektywnością i nie obserwowano produktów konkurencyjnej reakcji sililującego sprzęgania.

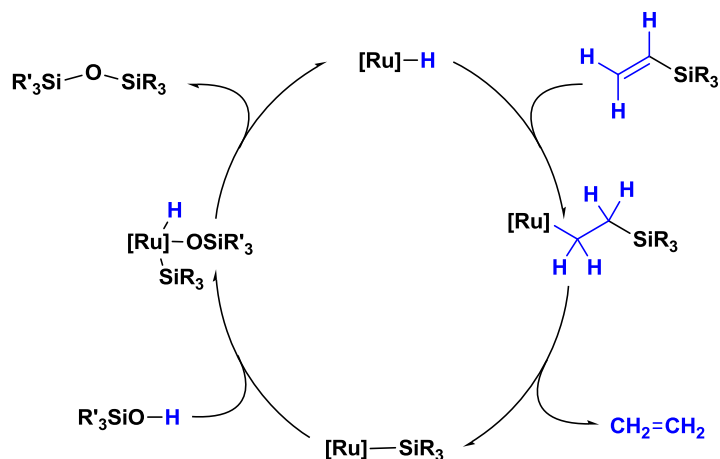


R, R' = Me, Ph, *i*-Pr, OSiMe₃, OEt

W ramach pracy **H-1** przeprowadzono również badania stechiometryczne w celu określenia mechanizmu reakcji sprzęgania winylosilanów z silanolami w obecności hydrydowego kompleksu rutenu(II). W pierwszym etapie otrzymano sililowy kompleks rutenu - $\text{Ru}(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ na drodze insercji cząsteczki winylosilanu do wiązania ruten-wodór kompleksu $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, oraz eliminacji etylenu, zgodnie z danymi literaturowymi [13]. Następnie przeprowadzono reakcję pomiędzy otrzymanym sililowym kompleksem, a tris(trimetylosiloksy)silanołem w stosunku równomolowym. Analizując widma spektroskopowe (¹H NMR oraz GC/MS) zaobserwowano zarówno tworzenie się pożądanego produktu, jak i odtworzenie hydrydowego kompleksu rutenu.



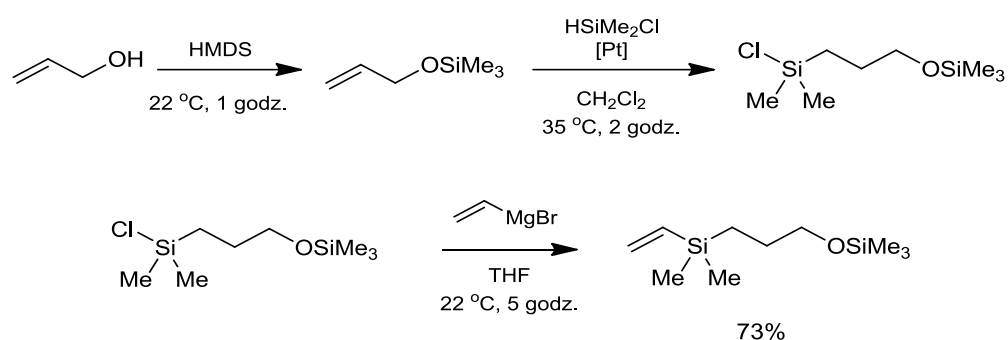
Wyniki badań stechiometrycznych pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu reakcji *O*-silylowania silanoli winylosilanami. W pierwszym etapie reakcji w wyniku insercji grupy winylowej cząsteczki silanu do wyjściowego kompleksu $[\text{Ru}]\text{-H}$, tworzy się kompleks β -silyloetylowy. Następnie wygenerowany zostaje pośredni kompleks silylowy wskutek β -przeniesienia grupy silylowej na atom metalu z jednoczesną eliminacją cząsteczki etylenu, zgodnie z mechanizmem reakcji silylującego sprzęgania [16]. W kolejnych etapach mechanizmu omawianej reakcji na drodze procesów utleniającej addycji silanolu i redukującej eliminacji obserwuje się tworzenie pożądanego produktu oraz wyjściowego kompleksu hydrydowego.



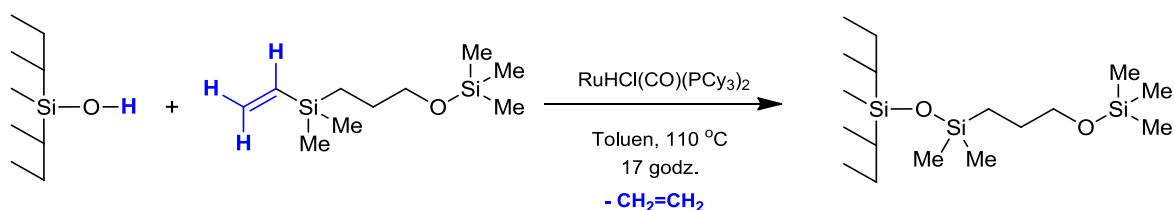
Opracowana metoda pozwala w prosty sposób, z handlowo dostępnych reagentów otrzymać szeroką gamę niesymetrycznych siloksanów. Jest też pierwszą katalityczną metodą syntezy alkoksysiloksanów, ważnych reagentów w chemii materiałowej, niezwykle trudnych do otrzymania innymi sposobami.

Odkrycie reakcji *O*-silylowania silanoli nienasyconymi związkami krzemu (w tym również alkoksypodstawionymi) przebiegającej efektywnie w obecności kompleksu

rutenu(II) było inspiracją do zaadaptowania opracowanej metodologii w celu modyfikacji krzemionki na drodze katalitycznej reakcji *O*-silylowania grup hydroksylowych obecnych na powierzchni. W pracy **H-2** przedstawiono wyniki badań reakcji silanizacji krzemionki CPG winylosilanem przebiegającej efektywnie w obecności kompleksów rutenu, która następnie posłużyła jako matryca do syntezy kwasu deoksyrybonukleinowego na fazie stałej. Do realizacji tego zadania zsyntezowano silan zawierający w swojej budowie zarówno podstawnik winylowy jak i trimetylosiloksylowy.

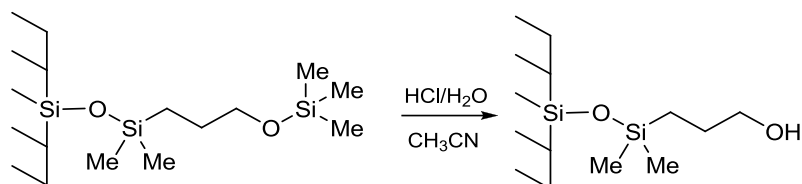


W drugim etapie przeprowadzono szereg testów katalitycznych z użyciem różnych kompleksów rutenu(0) i rutenu(II) znanych z aktywności w procesach sprzęgania winylosilanów [16], mających na celu wybór optymalnych warunków reakcji *O*-silylowania grup hydroksylowych zsyntezowanym winylosilanem. Najaktywniejszym katalizatorem badanego procesu okazał się hydrydowy kompleks rutenu - $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$. W temperaturze 110 °C w toluenie w czasie 17 godzin otrzymano zmodyfikowaną krzemionkę zawierającą 48.8 $\mu\text{mol/g}$ przyłączonych grup sililowych.



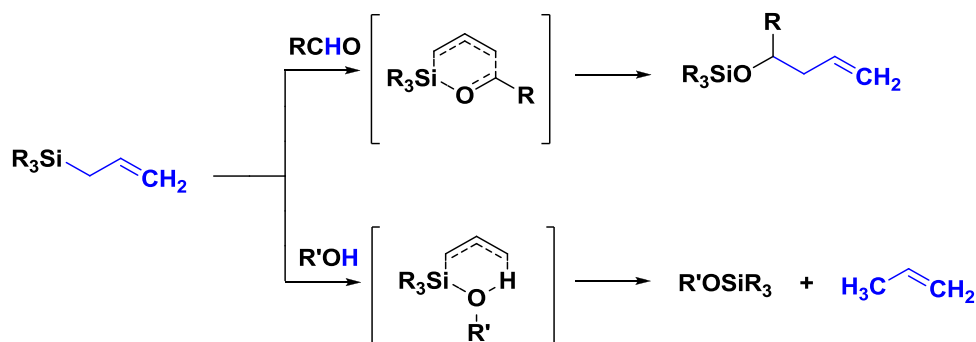
Otrzymana krzemionka po odblokowaniu grup trimetylosiloksylowych posłużyła jako podłoże do syntezy kwasu nukleinowego na fazie stałej. Poprzez odsunięcie grupy

hydroksylowej alkilowym łącznikiem od powierzchni podłoża zwiększono jej dostępność i tym samym reaktywność w stosunku do grup OH z powierzchni krzemionki [21].

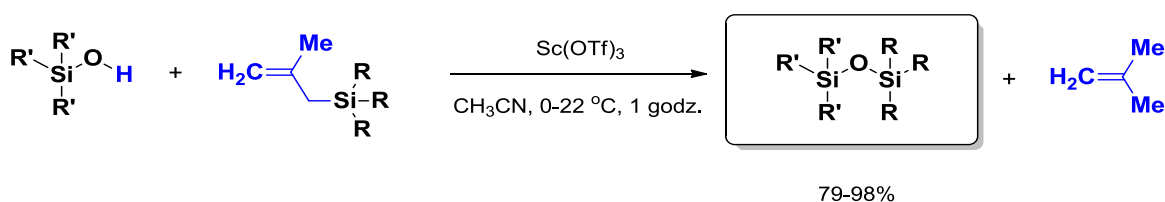


Efektom prowadzonych badań było opracowanie nowej metody silanizacji powierzchni krzemionki. Dzięki tolerancji hydrydowego kompleksu rutenu(II) wobec grupy trimetylosiloksylowej w procesie *O*-sililowania grup OH obecnych na krzemionce winylosilanem możliwe było zastosowanie krzemionki (z łatwo usuwalnymi podstawnikami OSiMe₃), w syntezie kwasów nukleinowych trwale złączonych z podłożem stałym. Badania z wykorzystaniem sfunkcjonalizowanej krzemionki wykonano w Instytucie Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, we współpracy z grupą dr hab. Marcina K. Chmielewskiego.

Odkrycie nowej katalitycznej reakcji *O*-sililowania grup hydroksylowych winylosilanami prowadzącej do syntezy niesymetrycznych siloksanów było impulsem do poszukiwania innych krzemoorganicznych reagentów pozwalających na opracowanie nowych, selektywnych i wydajnych metod syntezy tej grupy związków przebiegających w łagodnych warunkach z pominięciem reaktywnych, nastęrczających problemów w trakcie syntezy i izolacji produktów ubocznych. Spośród szerokiej gamy związków krzemu wybrano allilosilany, powszechnie wykorzystywane w syntezie organicznej (głównie w procesie allilowania aldehydów) [22] ale także, choć znacznie rzadziej w syntezie pochodnych krzemoorganicznych na drodze reakcji sprzęgania allilosilanów, co obrazuje poniższy schemat:

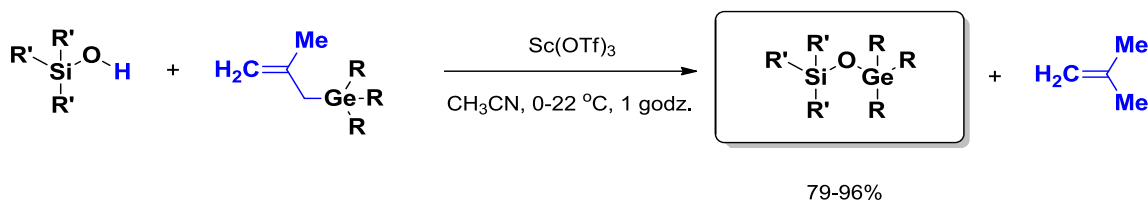


Jednym z nielicznych przykładów wykorzystania allilosilanów w procesach sprzęgania jest *O*-silylowanie alkoholi a także grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki w obecności jodu oraz kwasów trifluorometanosulfonowego *p*-toluenosulfonowego lub trifluorometanosulfonianu skandu [23], natomiast nie odnotowano w literaturze naukowej przykładów zastosowania kwasów Lewisa w syntezie siloksanów na drodze procesu *O*-silylowania silanoli allilosilanami. Z tego powodu podjęto próbę wykorzystania 2-metyloallilosilanów oraz silanoli do syntezy siloksanów. Przeprowadzone testy katalityczne w układzie tris(trimetylosiloksy)silanol, 2-metyloallilodimetylowinylosilan oraz $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, jak i analiza widm spektroskopowych GC/MS i NMR otrzymanego produktu w jednoznaczny sposób wykazały, iż badany proces przebiega na drodze sprzęgania olefiny krzemoorganicznej i silanolu z eliminacją cząsteczki izobutenu i prowadzi do syntezy pożądanego siloksanu. Zoptymalizowane warunki badanego procesu zaadaptowano następnie do pozostałych substratów. Wszystkie przeprowadzone reakcje przebiegały selektywnie w łagodnych warunkach w czasie nie dłuższym niż jedna godzina. Jedynie w przypadku silanoli zawierających podstawniki etylowe oraz fenylowe obserwowano produkty homokondensacji, jednakże obniżenie temperatury prowadzonego procesu pozwoliło skutecznie ograniczyć ilości produktów ubocznych.



R, R' = Me, Ph, *i*-Pr, Et, CH=CH₂, OSiMe₃,

W kolejnym etapie wykorzystano opracowaną metodę do syntezy germasiloksanów. Okazało się, że proces *O*-germylowania 2-metyloallilotrietylgermananu silanolami również przebiega wydajnie oraz selektywnie.

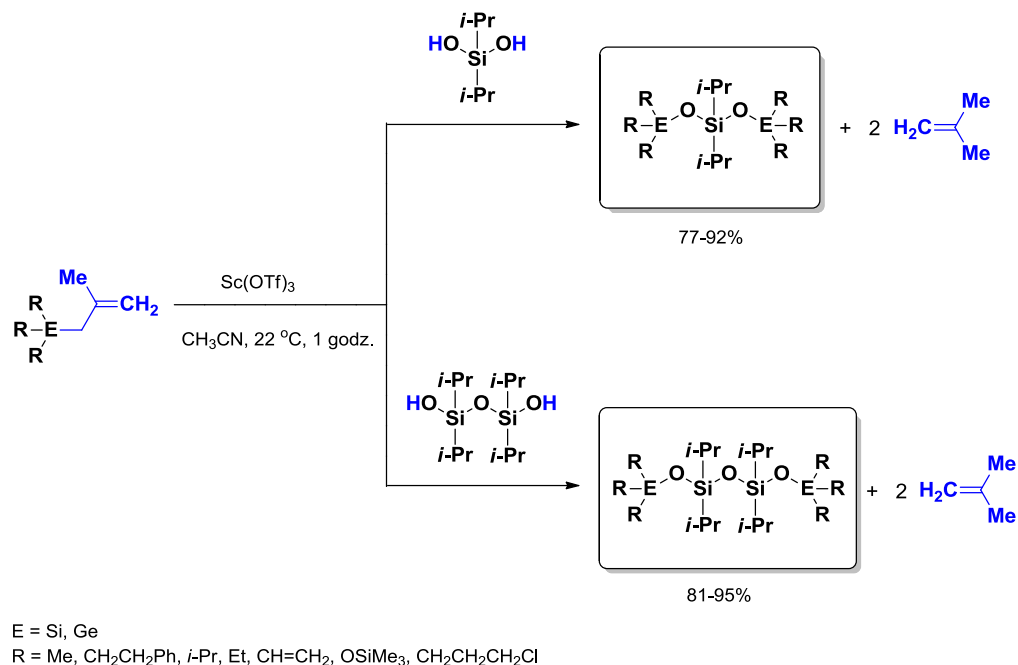


R, R' = Me, Ph, *i*-Pr, Et, OSiMe₃,

Przedstawione badania zawarte w publikacji **H-3** stanowią pierwszy przykład wykorzystania trifluorometanosulfonianu skandu w syntezie (germa)siloksanów na drodze procesu *O*-metalacji silanoli. W obydwu przypadkach reakcje przebiegały w łagodnych warunkach i pozwalały na selektywną i wydajną syntezę zaplanowanych produktów. Do niewątpliwych zalet opisanych reakcji zaliczyć można również chemiczną bierność wobec grup winylowych, co pozwoliło otrzymać nienasycone siloksany, cenne substraty w innych procesach chemicznych.

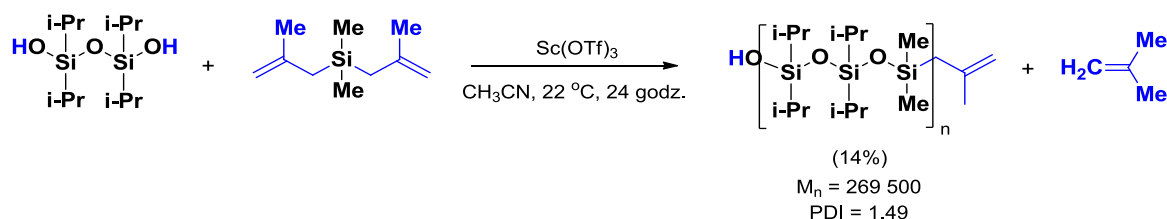
Opracowanie prostej, selektywnej i wydajnej metody syntezy (germa)siloksanów na drodze procesu *O*-metalacji silanoli wzbudziło zainteresowanie także silanodiolami jako potencjalnymi reagentami w badanym procesie katalizowanym kwasami Lewisa. W publikacji **H-4** przedstawiono wyniki badań syntezy oligosiloksanów oraz germasiloksanów na drodze procesu *O*-metalacji silanodioli z 2-metyloallilosilanami oraz 2-metyloallilogermananami w obecności Sc(OTf)₃ przebiegającego analogicznie jak we wcześniejszej pracy (**H-3**) na drodze aktywacji wiązania krzem-węgiel (german-węgiel) w cząsteczce allilosilanu (allilogermananu) oraz wiązania O-H w cząsteczce silanodiolu. W pierwszym etapie badań skupiono się na wyselekcjonowaniu trwałych dioli w środowisku słabych kwasów Lewisa. Wszystkie handlowo dostępne związki ulegały reakcji homokondensacji a dopiero zsyntezowane diizopropylsilanodiol oraz tetraizopropylodihydroksydisiloksan, okazały się być trwałe w obecności Sc(OTf)₃. Mając wyselekcjonowane substraty zoptymalizowano warunki procesu sprzęgania izopropylpodstawionych silanodioli z allilowymi związkami krzemu oraz germanu.

Reakcje prowadzono w mieszaninie rozpuszczalników (acetonitryl/tetrahydrofuran), co podyktowane było słabą rozpuszczalnością niektórych otrzymywanych produktów w acetonitrylu.

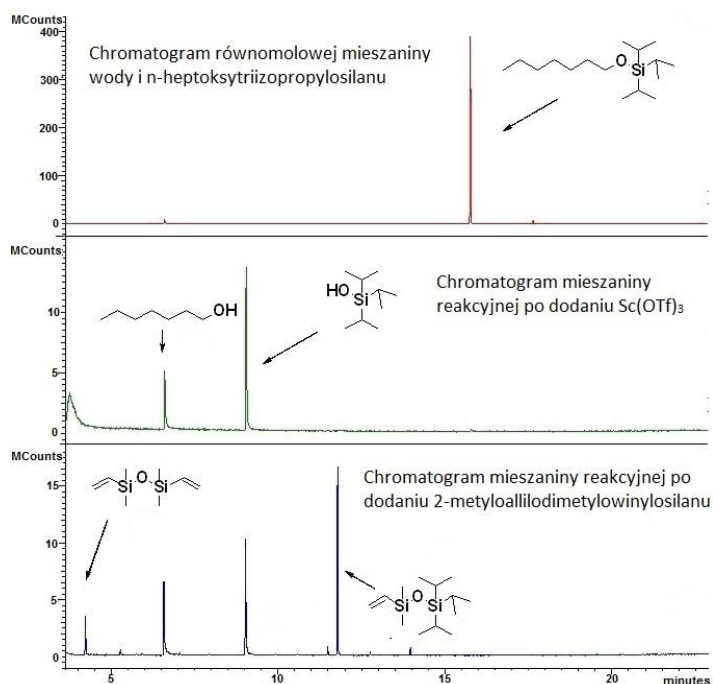


Opracowana metoda stanowi pierwszy przykład opisany w literaturze zastosowania silanodioli w selektywnej syntezie siloksanów oraz germasiloksanów. Na uwagę zasługuje również fakt, iż wszystkie reakcje przebiegały efektywnie przy niskim stężeniu katalizatora (3 mol%) w temperaturze pokojowej, w czasie nie dłuższym niż jedna godzina.

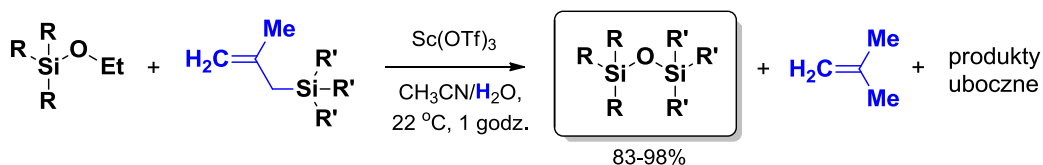
W pracy **H-4** zaprezentowano również wstępne wyniki badań syntezy polimerów krzemoorganicznych na drodze sprzęgania izopropylpodstawionych silanodioli z dwuallilopodstawionymi związkami krzemu oraz germanu. Niestety pomimo przeprowadzenia wielu testów katalitycznych, z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników i substratów tylko w reakcji tetraizopropylodihydroksydisiloksanu z di(2-metyloallilo)dimetylosilanem otrzymano wysokocząsteczkowy polisiloksan.



Ważnym aspektem pracy habilitacyjnej było również opracowanie efektywnej metody syntezy funkcjonalizowanych siloksanów na drodze katalitycznego procesu sprzęgania allilosilanów z komercyjnie dostępnymi i stabilnymi alkoksylsilanami. W pierwszym etapie badań przeprowadzono szereg testów mających na celu znalezienie optymalnego układu, w którym zachodzi proces hydrolizy alkoksypodstawionych silanów w obecności kwasów Lewisa oraz stechiometrycznej ilości wody, a następnie reakcja *O*-sililowania wytworzonego *in-situ* silanolu po dodaniu allilosilanu. Zauważono, że reakcja z udziałem mieszaniny równomolowej ilości wody i *n*-heptoksytriizopropylsilanu (produkty hydrolizy można łatwo monitorować za pomocą GC/MS) w acetonitrylu w obecności Sc(OTf)_3 prowadzi wyłącznie w kierunku produktów hydrolizy alkoksylsilanu. Natomiast dodając w kolejnym etapie do mieszaniny reakcyjnej jeden ekwiwalent 2-metyloallilodimetylowinylosilanu zaobserwowano syntezę oczekiwanego produktu przy 60% konwersji silanolu oraz minimalnym udziale produktów konkurencyjnych reakcji.



Stosując 2,5-krotny nadmiar olefiny względem etoksylanu osiągnięto maksymalną konwersję silanolu we wszystkich przypadkach z zastosowaniem allilosilanów zawierających podstawniki izopropylowe, tris(trimetylosililowe) oraz etylowe. Także alkoksylany nie zawierające tak dużych objętościowo podstawników okazały się przydatnymi reagentami w syntezie niesymetrycznych siloksanów omawianą metodą. Związki te jednakże wymagały stosowania czterokrotnego nadmiaru alkoksylanu w stosunku do olefiny, gdyż pożądanym produktem *O*-sililowania powstającego *in-situ* silanolu z allilosilanem towarzyszyły niskowrzące disiloksany pochodzące z procesu homokondensacji etoksylanów.



R, R' = Me, Ph, *i*-Pr, Et, CH=CH₂, OSiMe₃, *n*-Bu

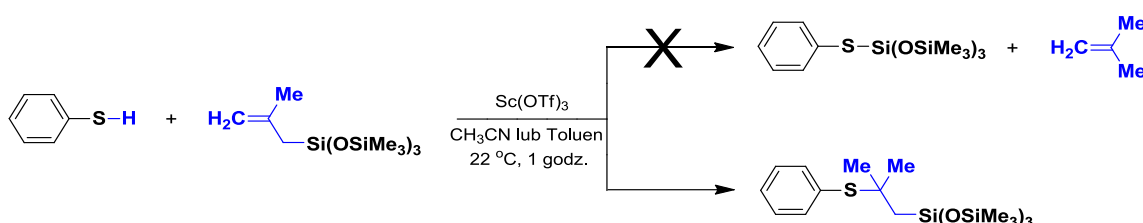
Wyniki badań poświęconych syntezie siloksanów na drodze następczych procesów hydrolizy i *O*-sililowania bez izolacji produktów pośrednich (metodą *one-pot*) są przedmiotem publikacji **H-5**.

4.5 Synteza funkcjonalizowanych związków krzemu na drodze procesów sprzęgania oraz addycji

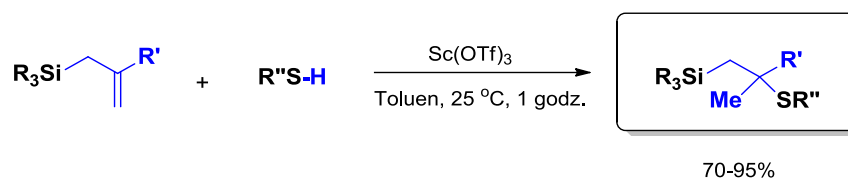
Ważnym aspektem pracy habilitacyjnej było wykorzystanie potencjału procesów hydrosililowania, sililującego sprzęgania oraz hydrosulfidowania w selektywnej syntezie organofunkcyjnych związków krzemu, modyfikacji otrzymanych we wcześniejszym etapie siloksanów oraz syntezie alkoksypodstawionych dendronów krzemoorganicznych do modyfikacji powierzchni szkła.

Odkrycie nowej metody syntezy siloksanów na drodze reakcji *O*-sililowania silanoli 2-metyloallilosilanami zachęciło do rozszerzenia gamy substratów także o tiole jako źródło

wodoru, które mogło doprowadzić do opracowania procesu sprzęgania nienasyconych związków krzemu z merkaptanami prowadzącego w kierunku związków zawierających wiązanie Si-S, wykorzystywanych między innymi jako reagenty w chemii organicznej [24]. We wstępnych testach, w reakcji pomiędzy tiofenolem a 2-metyloallilotris(trimetylosiloksy)silanem w obecności $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ zaobserwowano tylko jeden produkt. Wnikliwa analiza widm ^1H i ^{13}C NMR oraz MS dostarczyła dowodów, iż otrzymany związek nie jest produktem sprzęgania tiolu z allilosilanem jak początkowo zakładano, lecz addycji wiązania S-H do wiązania podwójnego zgodnie z regułą Markownikowa.



Produkty addycji tioli do allilosilanów znalazły szereg zastosowań: w biologii, medycynie czy też nanotechnologii [25], w leczeniu rozwarstwienia siatkówki oka, w litografii, w funkcjonalizacji materiałów paramagnetycznych i hydrofilowych [26]. W literaturze naukowej nie ma przykładów na wykorzystanie kwasów Lewisa jako katalizatorów procesu hydrosulfidowania krzemoorganicznych olefin tiolami, znane są tylko metody oparte na reakcjach wolnorodnikowych zachodzących niezgodnie z regułą Markownikowa [27]. W związku z powyższym przeprowadzono badania na szerszej gamie substratów z wykorzystaniem różnych kwasów Lewisa. Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie pierwszej katalitycznej, wydajnej i selektywnej metody addycji aromatycznych i alifatycznych tioli do nienasyconych związków krzemu.

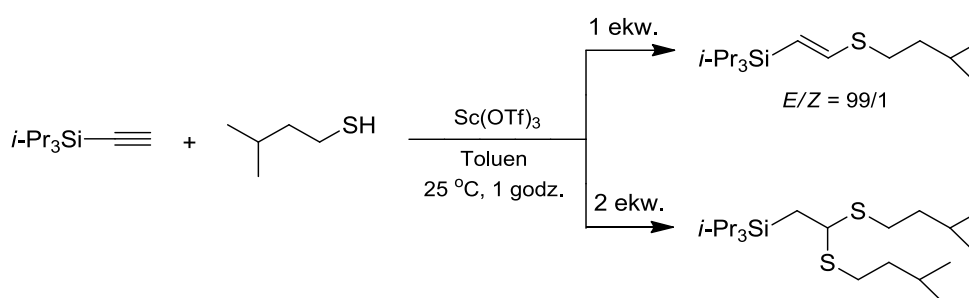


R = Me, *i*-Pr, *n*-Bu, 4-MeOC₆H₄, OSiMe₃

R' = H, CH₃

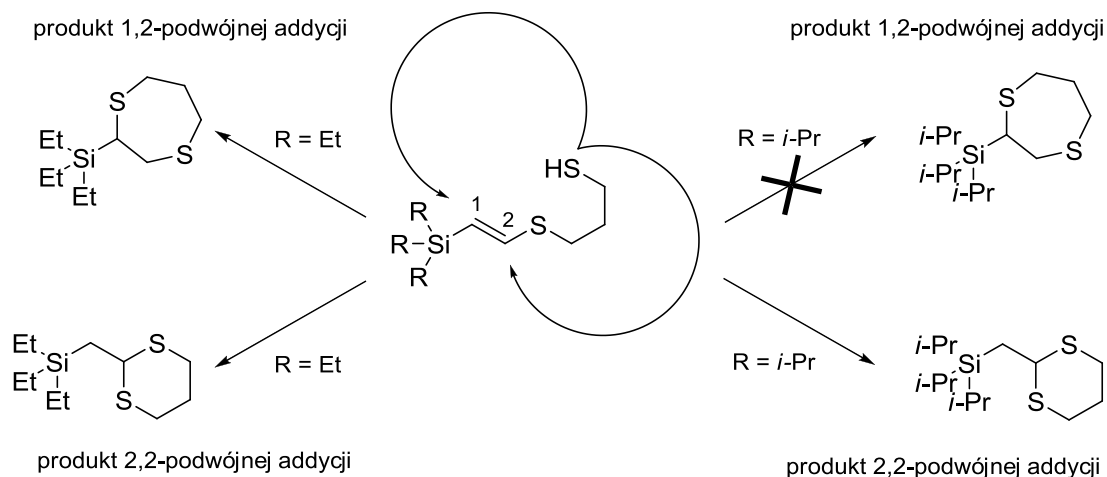
R'' = Ph, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, (CH₃)₂CHCH₂CH₂

Rozszerzeniem prowadzonych badań było zastosowanie Sc(OTf)₃ w procesie addycji tioli do etynylopodstawionych silanów. Szereg testów przeprowadzonych z wykorzystaniem izopropyl- i etylopodstawionych sililoacetylenów z alifatycznymi merkaptanami oraz analiza spektroskopowa NMR oraz GC/MS pozwoliły zauważyć wpływ wielkości podstawników przy atomie krzemu oraz stosunku molowego substratów na selektywność procesu i rodzaj otrzymywanych produktów. W wyniku addycji 3-metylobutanotiolu do etynylotriizopropylsilanu użytych w ilościach równomolowych w obecności trifluorometanosulfonianu skandu obserwowano w głównej mierze produkt mono-addycji natomiast przy dwukrotnym nadmiarze tiolu w stosunku do nienasyconego związku krzemu otrzymano produkt podwójnej addycji.



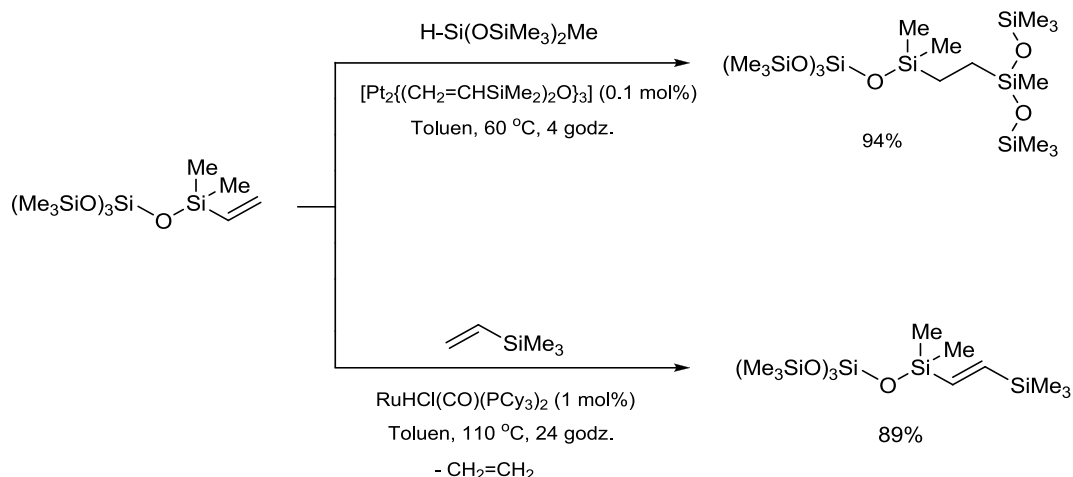
Na selektywność addycji tioli do sililoacetylenów wpływa także wielkość podstawników przy atomie krzemu. Zauważono, że w reakcji 1,3-propanoditiolu z etynylotrietylosilanem powstaje mieszanina produktów 1,2- oraz 2,2-podwójnej addycji, natomiast w analogicznej reakcji z izopropylpodstawionym sililoacetylenem otrzymujemy selektywnie tylko produkt 2,2-podwójnej addycji, co interpretować można

jako wynik zawady przestrzennej dużych objętościowo grup izopropylowych, które uniemożliwiają tworzenie się produktu 1,2-podwójnej addycji.

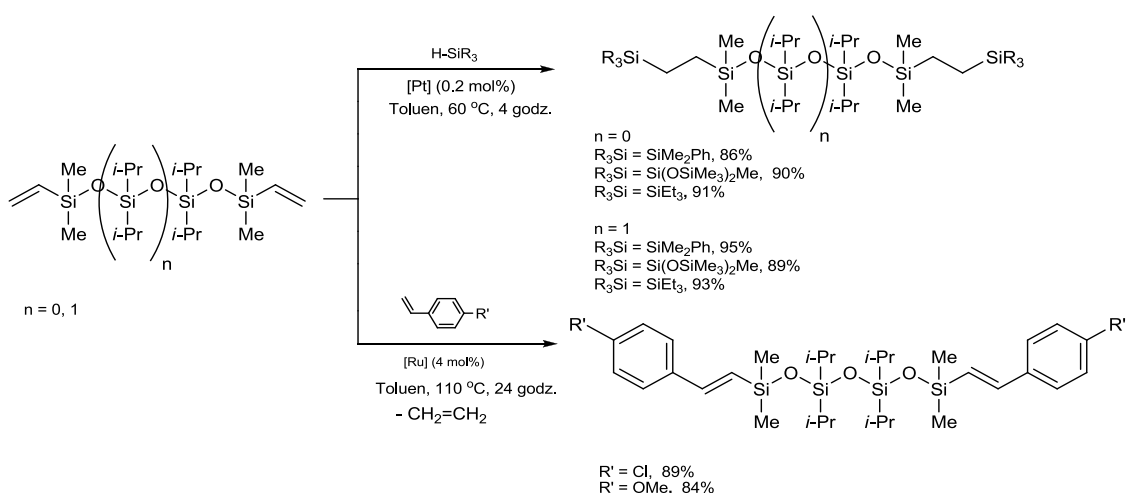


Wyniki badań reakcji addycji alifatycznych i aromatycznych tioli do allilo- oraz etynylopodstawionych silanów zamieszczono w publikacji **H-6**.

W publikacjach **H-3**, **H-4** i **H-5** przedstawiono nowe metody syntezy siloksanów na drodze procesów *O*-silylowania 2-metyloallilosilanów silanolami, silanodiolami oraz alkoksylsilanami w obecności trifluorometanosulfonianu skandu. We wszystkich trzech publikacjach otrzymano szereg siloksanów, w tym także zawierających grupy winylowe w swojej budowie, co pozwala na ich dalszą modyfikację w znanych procesach katalitycznych prowadzących do otrzymania nowych pochodnych krzemooorganicznych. W pracy **H-3** przeprowadzono reakcje hydrosilylowania 1,1,1,5,5-pentametylo-5-winylo-3,3-bis(trimetylosiloksy)trisiloksanu z 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanem w obecności katalizatora Karstedta oraz reakcje silylującego sprzęgania 1,1,1,5,5-pentametylo-5-winylo-3,3-bis(trimetylosiloksy)trisiloksanu z trimetylowinylosilanem katalizowaną hydrydowym kompleksem rutenu(II).

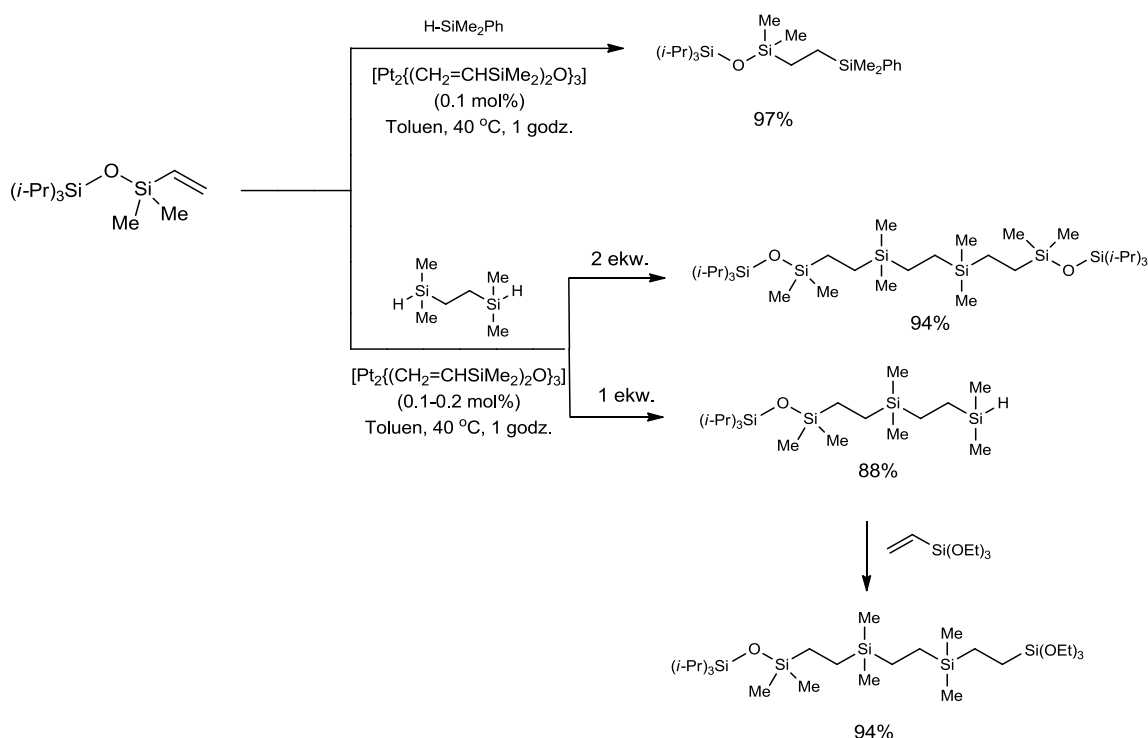


W analogiczny sposób w pracy **H-4** przeprowadzono reakcję hydrosylilowania i silylującego sprzężenia winylopodstawionych tri- oraz tetrasiloksanów z szeroką gamą olefin oraz wodorosilanów, uzyskując z wysokimi wydajnościami osiem nowych funkcjonalizowanych związków krzemu.



W pracy **H-5** otrzymany natomiast we wcześniejszym etapie triizopropylodimetylowinylo-disiloksan zastosowano jako substrat w syntezie dwufunkcyjnych związków krzemoorganicznych na drodze procesu hydrosylilowania. Stwierdzono, że w zależności od stosunku molowego olefiny krzemoorganicznej do 1,2-bis(dimetylosililo)etanu można otrzymać produkty podwójnej jak i pojedynczej addycji. Synteza zwłaszcza tej drugiej grupy związków wydaje się być atrakcyjna, gdyż pozwala, w kolejnym etapie zaplanować reakcję addycji z praktycznie dowolną olefiną, także

na drodze procesu hydrosililowania. Otrzymano w ten sposób pochodną trietoksylilową, jako przykład syntezy związków stosowanych do modyfikacji powierzchni szkła i krzemionek analogicznych do konkurencyjnie dostępnych organofunkcyjnych silanów [28].

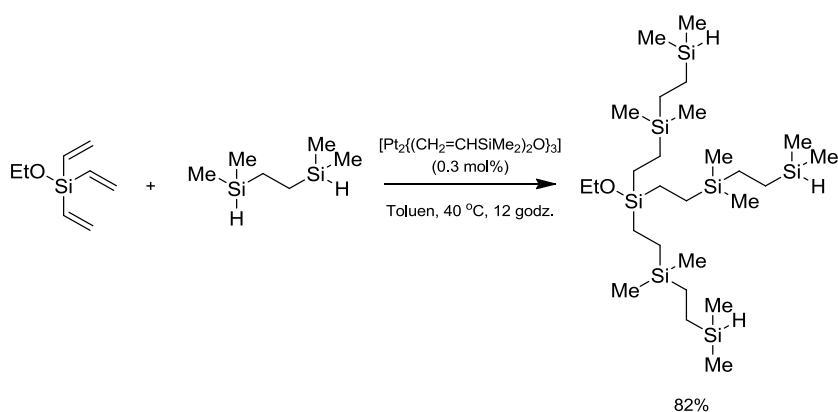


Wysoka efektywność przeprowadzonych procesów hydrosililowania, a także doświadczenie nabyte w trakcie prowadzenia niniejszych badań zostały wykorzystane w dalszej części pracy mającej na celu wykonanie syntez nowych dwufunkcyjnych dendronów krzemooorganicznych zawierających w swojej budowie zarówno podstawniki alkoksylowe jak i epoksydowe lub aminowe. Tego typu pochodne miały zostać wykorzystane w sondach przeciwciał (w diagnostyce medycznej do stwierdzania czy w krwiobiegu znajdują się antyciała, świadczące o przerzutach nowotworów). Wyniki badań dotyczące funkcjonalizacji krzemionek i ich dalszego zastosowania do immobilizacji kwasów nukleinowych (opisane w publikacji **H-2**), były punktem wyjścia do realizacji tego etapu. Biorąc pod uwagę, że przeciwciała są dużymi cząsteczkami, to aby efektywnie związać je z podłożem konieczne było zwiększenie ilości grup funkcyjnych (reagujących z przeciwciałami) w zewnętrznej warstwie modyfikowanego podłoża, przy jednoczesnym

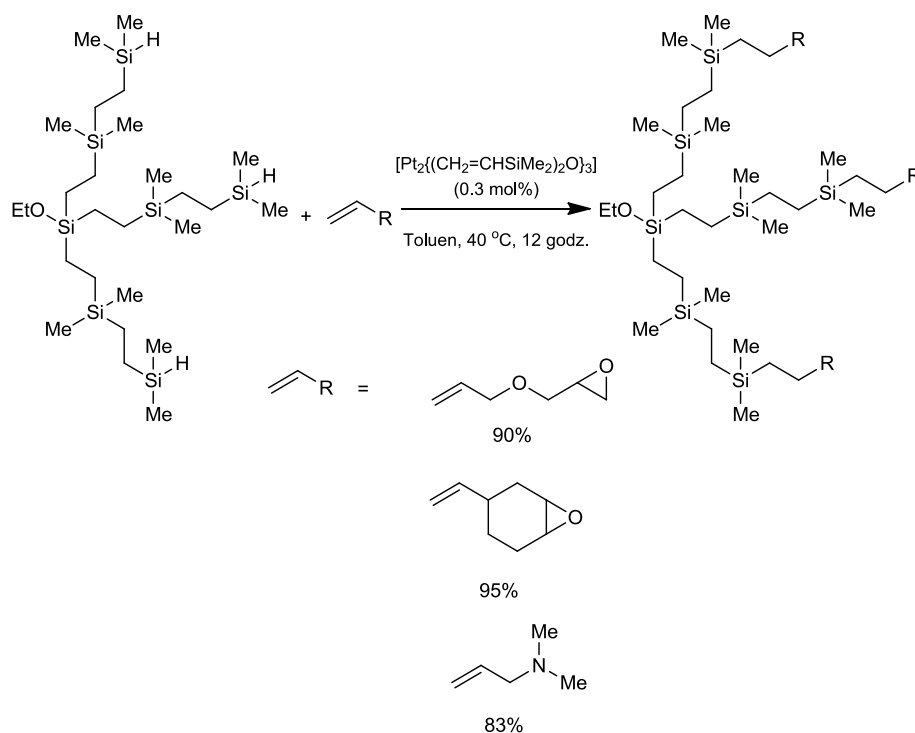
największym upakowaniu modyfikatora na powierzchni. Taką możliwość stwarzają dendrony, które poprzez jedną grupę łączą się z podłożem (co zapewnia największe upakowanie powierzchni) i następnie z głównego łańcucha (z pnia) wychodzą rozgałęzienia (kolejne generacje) zakończone odpowiednią, reaktywną grupą funkcyjną. Dobór tych grup był poprzedzony badaniami efektywności wiązania przeciwciał przez różnorodne organofunkcyjne silany i w konsekwencji stwierdzono, że najlepsze efekty wykazują grupy aminowe i epoksydowe [29]. Dlatego syntezowane dendrony posiadały właśnie te grupy a oprócz tego grupy alkoksylowe, umożliwiające łatwe łączenie z podłożem (płytką szklaną) poprzez hydrolityczną kondensację. Na tak zmodyfikowane płytki szklane były наносzone roztwory zawierające przeciwciała a następnie były analizowane za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej.

Otrzymanie dendronów krzemoorganicznych jest jednak skomplikowanym procesem. Występowanie reaktywnych ugrupowań chemicznych wyklucza stosowanie większości powszechnie wykorzystywanych reagentów w syntezie dendronów czy dendrymerów krzemoorganicznych takich jak odczynniki Grignarda czy też tetrahydroglinian litu [30].

W pracy **H-7** przedstawiono wyniki badań syntezy dwufunkcyjnych dendronów, gdzie kluczowym etapem była selektywna reakcja hydrosililowania etoksytriwinylsilanu z 1,2-bis(dimetylosililo)etanem.



Otrzymany etoksylsilan zawierający ugrupowania Si-H posłużył w kolejnym etapie jako reagent w syntezie dendronów z podstawnikami epoksydowymi i aminowymi na drodze procesu hydrosililowania w obecności katalizatora Karstedta.



Zsyntezowane w ten sposób związki dzięki obecności grup alkoksylowych zostały następnie osadzone na powierzchni płytek szklanych na drodze procesu hydrolytycznej kondensacji i posłużyły jako podłoże do chemicznego wiązania biocząsteczek.

Badania dotyczące łączenia przeciwciał do zmodyfikowanych dendronami płytek szklanych wykonano w Katedrze Histologii i Embriologii na Uniwersytecie Medycznym w Poznaniu pod kierownictwem Prof. dr hab. Macieja Zabła. Badania są w dalszym ciągu kontynuowane.

Największą zaletą przedstawionej metody syntezy dwufunkcyjnych dendronów krzemoorganicznych było opracowanie warunków selektywnej addycji 1,2-bis(dimetylosililo)etanu do etoksytriwinylosilanu. Pozwoliło to w prosty sposób, z wysoką wydajnością otrzymać trzy nowe etoksypodstawione dendrony z grupami aminowymi i epoksydowymi, choć wysoka tolerancja katalizatora platynowego w procesie hydrosililowania pozwala na syntezę tego typu związków z praktycznie dowolną olefiną.

4.6 Podsumowanie wyników i wnioski

Program badawczy przedstawionej rozprawy habilitacyjnej zatytułowanej „**Katalityczne reakcje addycji i sprzęgania związków zawierających wiązanie heteroatom – wodór z nienasyconymi związkami krzemo- i germanoorganicznymi**” obejmuje zarówno opracowanie nowych, wydajnych, selektywnych i nierzadko przebiegających w łagodnych warunkach metod syntezy związków krzemo- i germanoorganicznych, jak i zastosowanie znanych procesów katalitycznych, takich jak hydrosililowanie czy sililujące sprzęganie, w syntezie pożądaných produktów krzemoorganicznych. Badania przedstawione w niniejszej pracy w znaczny sposób poszerzają wiedzę na temat możliwości zastosowania nienasyconých związków krzemu i germanu w selektywnej i wydajnej syntezie metaloorganicznej na drodze znanych, jak i nowo opracowanych procesów katalizowanych związkami metali przejściowych.

Zaadaptowanie reakcji sililującego sprzęgania odkrytej w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM w procesie *O*-sililowania winylosilanów pozwoliło na opracowanie selektywnej i wydajnej metody syntezy zarówno siloksanów jak i modyfikacji powierzchni krzemionki. Opisany proces jest pierwszym przykładem syntezy tego typu związków z szeroką gamą podstawników w tym również alkoksylowych, co wykorzystano w pracy **H-2** do otrzymania krzemionki z łatwo usuwalnymi grupami -OSiMe₃. Pozwoliło to zastosować zmodyfikowane podłoże jako matrycę w syntezie kwasów nukleinowych.

Opracowano również szereg nowych, selektywnych, przebiegających w łagodnych warunkach metod syntezy funkcjonalizowanych siloksanów i germasiloksanów na drodze procesów sprzęgania allilosilanów oraz allilogermananów z silanolami, silanodiolami oraz alkoksylanami. Istotą opisanych procesów było zastosowanie trifluorometanosulfonianu skandu jako selektywnego katalizatora *O*-sililowania grup hydroksyloowych. Pozwoliło to otrzymać szeroką gamę siloksanów zawierających także podstawniki winylowe, które następnie wykorzystano jako reagenty w procesach sililującego sprzęgania jak i hydrosililowania.

Trifluorometanosulfonian skandu okazał się również aktywnym i selektywnym katalizatorem procesu addycji tioli do allilo- oraz etynylopodstawionych silanów, dzięki

czemu opracowano pierwszą katalityczną metodę syntezy związków zawierających grupy siarko- oraz krzemoorganiczne.

Program badawczy obejmował również zastosowanie procesu hydrosililowania w syntezie niezwykle trudnych do otrzymania dwufunkcyjnych dendronów krzemoorganicznych. Otrzymanie tak skonstruowanych związków pozwoliło na trwałą modyfikację powierzchni szkła z wielokrotnie większą ilością grup funkcyjnych w stosunku do płytek zmodyfikowanych prostymi silanami.

Najważniejsze osiągnięcia pracy:

1. Opracowanie nowej metody syntezy niesymetrycznych siloksanów na drodze procesu *O*-sililowania silanoli winylosilanami zachodzącej w obecności hydrydowego kompleksu rutenu – $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ z eliminacją cząsteczki etylenu, pozwalającej między innymi na selektywną syntezę alkoksypodstawionych siloksanów.
2. Zastosowanie $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ jako efektywnego katalizatora procesu *O*-sililowania grup hydroksylowych z powierzchni krzemionki 1-trimetylosiloksy-3-dimetylowinylosilopropanem i zastosowanie otrzymanego podłoża jako matrycy do syntezy DNA.
3. Synteza i charakterystyka funkcjonalizowanych siloksanów oraz germasiloksanów na drodze nowej katalitycznej metody *O*-metalacji silanoli i silanodioli allilosilanami i allilogermananami w obecności trifluorometanosulfonianu skandu. Łagodne warunki prowadzenia procesu, tolerancja wobec szerokiej gamy podstawników (w tym grup winylowych) stanowią o atrakcyjności opracowanej metody.
4. Zastosowanie alkoksypodstawionych związków krzemu jako reagentów w syntezie siloksanów. Sekwencja reakcji hydrolizy alkoksylsilanów jak i *O*-sililowania powstałych silanoli przebiegających selektywnie w obecności

$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ były podstawą opracowanej nowej, dwuetapowej metody syntezy siloksanów bez izolacji produktów pośrednich (metoda *one-pot*).

5. Wykorzystanie nowo zsyntezowanych nienasyconych siloksanów jako prekursorów w procesach hydrosililowania oraz sililującego sprzęgania.
6. Opracowanie nowej, efektywnej metody syntezy trudnych do otrzymania innymi sposobami dwufunkcyjnych dendronów, w której kluczową rolę odgrywa selektywny proces hydrosililowania etoksytriwinylosilanu 1,2-bis(dimetylosililo)etanem w obecności kompleksu platyny. Prowadzone badania obejmowały również immobilizację na powierzchni szkła otrzymanych związków a następnie zastosowanie modyfikowanych podłoży jako matryc do wiązania biocząsteczek.
7. Zastosowanie trifluorometanosulfonianu skandu w syntezie związków zawierających grupy siarko- i krzemoorganiczne na drodze addycji aromatycznych i alifatycznych tioli do allilo- oraz etynylopodstawionych silanów. Jest to pierwszy przykład zastosowania kwasów Lewisa w selektywnym hydrosulfidowaniu nienasyconych związków krzemu przebiegającym w łagodnych warunkach.

4.7 Literatura cytowana

- [1] S. Patai, Z. Rappoport, „*The Chemistry of Organic Silicon Compounds*”, John Wiley and Sons, **1989**.
- [2] L. Rösche, P. John, R. Reitmeier, „*Organic Silicon Compounds*” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley and Sons, **2003**.
- [3] R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, „*Silicon-Containing Polymers*”, Kluwer Academic Publ., Dordrecht **2000**.
- G. Kickelbick, „*Hybrid Materials*”, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- P. Gomez-Romero, C. Sanchez, „*Functional Hybrid Materials*”, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- M. A. Brook: „*Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*”, John Wiley and Sons, **2000**.
- J. E. Mark, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 946.
- J. Chruściel, E. Leśniak, M. Fejdys, *Polimery*, **2008**, 53, 817.
- [4] J. F. Hyde, *U.S. Patent 2,449,940*, **1948**.
- J. F. Hyde, *U.S. Patent 2,444,555*, **1948**.
- A. Goldschmidt, J. R. Wright, *U.S. Patent 2,758,126*, **1956**.
- C. Krüger, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 2132.
- R. J. Klinger, T. R. Krause, J. W. Rathke, *J Organomet. Chem.*, **1988**, 81, 325.
- H. Puff, M. P. Bockmann, T. R. Kok, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 268, 197.
- A. Mazzah, A. Haoudi-Mazzah, M. Noltemeyer, H. W. Z. Roesky, *Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 604, 93.
- H. Schmidbaur, H. Hussek, *J. Organomet. Chem.*, **1964**, 1, 235.
- H. Schmidbaur, M. Schmidt, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 1138.
- R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2205.
- [5] Z. M. Michalska, *Transition Met. Chem.*, **1980**, 5, 125.
- [6] J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J. A. Cella, W. Fortuniak, M. Cypryk, J. Kuriata, K. Kazmierski, *Organometallics*, **2005**, 24, 6077.
- D. B. Thompson, M. A. Brook, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 32.
- [7] R. Wakabayashi, K. Kawahara, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5273.
- [8] H. K. Sharma, R. Arias-Ugarte, D. Tomlinson, R. Gappa, A. J. Metta-Maganna, H. Ito, K. H. Pannell, *Organometallics*, **2013**, 32, 3788.
- [9] L. Ignatovich, V. Muravenko, S. Grinberga, E. Lukevics, *Chem. Heterocycl. Comp.*, **2006**, 42, 268.
- [10] G. Hreczycho, D. Frąckowiak, P. Pawluć, B. Marciniak, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 74.
- [11] B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, „*Hydrosilylation – A Comprehensive Review on Recent Advances*”, Springer, **2009**.
- [12] H. Maciejewski, A. Wawrzyńczak, M. Dutkiewicz, R. Fiedorow, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 257, 141.
- H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniak, *Polimery*, **2009**, 626.
- M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniak, J. Karasiewicz, *Organometallics*, **2011**, 30, 2149
- H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniak, *Catalysis Commun.*, **2012**, 24, 1.

- [13] B. Marciniak, C. Pietraszuk, *Organometallics*, **1997**, 16, 4320.
B. Marciniak, E. Walczuk-Guściora, P. Błażejewska-Chadyniak, *J. Mol. Catal.*, **2000**, 160, 165.
B. Marciniak, I. Kownacki, D. Chadyniak, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 581.
B. Marciniak, I. Kownacki, M. Kubicki, *Organometallics*, **2002**, 21, 3263.
- [14] B. Marciniak, J. Walkowiak, *Chem. Commun.*, **2008**, 2695.
- [15] B. Marciniak, H. Ławicka, B. Dudziec, *Organometallics*, **2007**, 26, 5188.
- [16] B. Marciniak, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 943.
B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2374.
- [17] B. Marciniak, B. Dudziec, I. Kownacki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 8180.
B. Dudziec, B. Marciniak, *Organometallics*, **2008**, 27, 5598.
- [18] B. Marciniak, J. Walkowiak, *Chem. Commun.*, **2008**, 2695.
B. Marciniak, J. Walkowiak, *Synlett*, **2009**, 2433.
J. Walkowiak, B. Marciniak, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 6177.
- [19] F. Kakiuchi, M. Matsumoto, M. Sonoda, T. Fukuyama, N. Chatani, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *Chem. Lett.*, **2000**, 750.
- [20] J. W. Park, H. J. Chang, C. H. Jun, *Synlett*, **2006**, 771.
J. W. Park, C. H. Jun, Park, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 4073.
- [21] S. L. Beaucage, R. P. Iyer, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 2223.
- [22] I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2063.
L. Chabaud, P. James, Y. Landais, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173.
- [23] T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 835.
T. Veysoglu, L. A. Mitscher, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 1299.
Y. R. Yeon, Y. J. Park, J. S. Lee, J. W. Park, S. G. Kang, C. H. Jun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 109.
- [24] M. A. Fernandez-Rodriguez, Q. Shen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2180.
D. J. Harrison, D. R. Edwards, R. McDonald, L. Rosenberg *Dalton Trans.*, **2008**, 3401.
M. Kreis, S. Brase, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 47, 313.
M. A. Fernandez-Rodriguez, J. F. Hartwig, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 2355.
- [25] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2081.
J. Zhang, Y. Chen, M. A. Brook, *Langmuir*, **2013**, 29, 12432.
H. Yang, M. Liu, Y. Yao, P. Tao, B. Lin, P. Keller, X. Zhang, Y. Sun, L. Guo, *Macromolecules*, **2013**, 46, 3406.
- [26] S. N. Pawar, T. W. Smith, *Polym. Prepr.*, **2008**, 49, 1079.
O. T. Mefford, R. C. Woodward, J. D. Goff, T. P. Vadala, T. G. St. Pierre, J. P. Dailey, J. S. Riffle, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 311, 347.
B. J. Sparks, E. F. T. Hoff, L. Xiong, J. T. Goetz, D. L. Patton, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 1811.
L. M. Campos, T. T. Truong, D. E. Shim, M. D. Dimitriou, D. Shir, I. Meinel, J. A. Gerbec, H. T. Hahn, J. A. Rogers, C. J. Hawker, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 5319.
A. K. Tucker-Schwartz, R. A. Farrell, R. L. Garrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11026.

[27] C. Rissing, D. Y. Son, *Main Group Chem.*, **2009**, 8, 251.

E. L. Tyson, M. S. Ament, T. P. Yoon, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 2046.

[28] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, C. Vrancken, „*Studies in Surface Science and Catalysis*”, Elsevier, Amsterdam, **1995**; Vol. 93, Part II.

[29] K. Sterzynska, J. Budna, E. Frydrych-Tomczak, G. Hreczycho, A. Malinska, H. Maciejewski, M. Zabel, *Folia Histochem Cyto*, **2014**, 52, 250

[30] D. Y. Son, „*Silicon-based dendrimers and hyperbranched polymers*” in „*Chemistry of Organic Silicon Compounds*”, John Wiley and Sons, **2001**, Vol. 3.

5. Wykaz pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1 Przebieg pracy naukowo-badawczej

Studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu rozpocząłem w roku 2002 w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Marcińca. Tematyka badawcza, którą realizowałem w ramach pracy doktorskiej związana była z opracowaniem nowych, stereoselektywnych metod syntezy cyklicznych, nienasyconych związków krzemu na drodze procesów metatezy i sililującego sprzęgania jako reagentów w syntezie 1,1-bis(sililo)etenów, 1,1-bis(sililo)-2-aryloetenów oraz 1,1-bis(sililo)-1,3-butadienów. Wyniki moich badań przedłożone zostały Radzie Wydziału Chemii UAM w formie rozprawy doktorskiej pt: „Reaktywność dwuwinylopodstawionych związków krzemu w procesach cyklizacji katalizowanych kompleksami rutenu oraz zastosowanie ich produktów w syntezie nienasyconych związków krzemoorganicznych”, której obrona odbyła się w lutym 2007 roku. Wymiernym efektem tych badań jest 5 publikacji (2-6) o wysokiej randze międzynarodowej. Pracę doktorską realizowałem w ramach grantu promotorskiego „Reakcje cyklizacji dwualkenylopodstawionych związków krzemu katalizowane kompleksami metali” (nr 3 TO9A 009 29) przyznanego przez Komitet Badań Naukowych. W trakcie studiów doktoranckich odbyłem trzymiesięczny staż naukowy w ramach programu Socrates w grupie badawczej prof. Alfreda Noelsa w Liege (2003), gdzie brałem udział w badaniach poświęconych przemianom metatetycznym związków krzemoorganicznych.

Od 1 października 2007 jestem zatrudniony na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu na stanowisku adiunkta. Kontynuując i rozwijając wcześniejszą tematykę badań zaangażowany jestem w poszukiwanie stereoselektywnych metod syntezy nienasyconych związków organicznych (alkeny, dieny i enyny), na drodze sekwencyjnych procesów sililującego sprzęgania oraz desililującego sprzęgania.

Odrębną a zarazem główną tematyką badawczą realizowaną przeze mnie od ośmiu lat jest poszukiwanie nowych, katalitycznych dróg syntezy siloksanów oraz germasiloksanów na drodze procesów *O*-sililowania silanoli oraz silanodioli

nienasyconymi związkami krzemu i germanu. Obszarem moich zainteresowań badawczych jest także modyfikacja powierzchni krzemionek i szkła oraz synteza funkcjonalizowanych związków krzemoorganicznych na drodze procesów katalitycznych (sililującego sprzęgania, hydrosililowania, hydrosulfidowania).

Efektom badań prowadzonych przeze mnie w latach 2007-2015 jest 21 publikacji, w renomowanych czasopismach naukowych, jeden patent oraz 5 zgłoszeń patentowych.

Jako adiunkt na Wydziale Chemii UAM, odbyłem miesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Bayreuth (listopad 2014) gdzie zaangażowany byłem w poszukiwanie nowych pincerowych kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów procesu hydrosililowania. Odbyłem również cztery krótkie staże naukowo-dydaktyczne, w ramach programu LLP Erasmus na Uniwersytetach: w Lille (grudzień 2009), w Tarragonie (maj 2012), w Strasburgu (czerwiec 2014) oraz na Uniwersytecie w Katanii (wrzesień 2012).

W trakcie swojej pracy badawczej związanej z rozprawą habilitacyjną kierowałem dwoma grantami naukowymi przyznanymi przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, pt.: „Katalityczne reakcje sprzęgania allilosilanów oraz allilogermananów ze związkami zawierającymi wiązanie heteroatom – wodór” (luventus Plus IP2010 013070) oraz „Nowa katalityczna metoda syntezy funkcjonalizowanych siloksanów” (luventus Plus IP2011 017771). Obecnie realizuję projekt badawczy OPUS zatytułowany: „Synteza i charakterystyka nowych organofunkcyjnych związków krzemu jako czynników do funkcjonalizacji krzemionek” (UMO-2013/09/B/ST5/00293) przyznany przez Narodowe Centrum Nauki. Brałem również aktywny udział jako wykonawca w licznych projektach naukowych kierowanych przez prof. dr hab. Bogdana Marcińca i dr hab. Piotra Pawlucia (lista projektów badawczych poniżej). Zaangażowany byłem także w projekty naukowe związane z poszukiwaniem nowych blokad krzemoorganicznych nukleozydów (badania kierowane przez prof. dr hab. Wojciecha T. Markiewicza z Instytutu Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu), syntezą dendronów krzemoorganicznych do łączenia przeciwciał (badania kierowane przez prof. dr hab. Macieja Zabla z Katedry Histologii i Embriologii UM w Poznaniu) oraz w projektach naukowych finansowanych przez przemysł (koncern W.R. Grace & Co).

Jako adiunkt prowadziłem zajęcia dydaktyczne ze studentami Wydziału Chemii: proseminaria i ćwiczenia laboratoryjne z podstaw chemii nieorganicznej, ćwiczenia

laboratoryjne w ramach przedmiotu „Silikony”. Uczestniczyłem również w prowadzeniu zajęć wspomagających dla studentów chemii oraz zajęć promocyjnych dla uczniów szkół średnich, realizowanych w ramach projektów „Poczuj chemię do chemii” i „Chemia warta Poznania”, współfinansowanych ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki.

Opiekowałem się również 4 studentami przygotowującymi prace magisterskie w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM oraz studentami Wydziału Chemii UAM realizującymi indywidualny tok nauki.

Byłem również członkiem komitetu organizacyjnego konferencji naukowych: 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) oraz 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis (Poznań, lipiec 2010)

Mój obecny dorobek naukowy obejmuje: 27 publikacji o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. *impact factor*, IF) równym **82.798/80.163/77.867** (*Impact factor* (IF) publikacji naukowych podano: bieżący/zgodnie z rokiem ich opublikowania/z okresu ostatnich pięciu lat), 1 patent, 5 zgłoszeń patentowych (w tym jedno międzynarodowe), 5 wystąpień ustnych oraz 24 komunikatów prezentowanych na sympozjach krajowych i międzynarodowych.

Łączna liczba cytowań wg. bazy Scopus wynosi 160 (bez autocytowań 114): **indeks Hirscha $H = 8$**

Dwukrotnie otrzymałem nagrodę Rektora UAM za wybitne osiągnięcia naukowe (w roku akademickim 2007/2008 oraz 2009/2010).

5.2 Lista artykułów naukowych

Opublikowane artykuły naukowe wymieniono w kolejności chronologicznej. *Impact factor* (IF) czasopism podano według danych z 2014 roku/ z roku publikacji/ z 5 lat.

Wykaz artykułów naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora

1. Piotr Pawluć, Bogdan Marciniak, **Grzegorz Hreczycho**, Beata Gaczewska, Yujiro Itami, „A facile synthesis of 1,1-bis(silyl)ethenes”

Journal of Organic Chemistry, 2005, 70, 370

IF = 4.638/3.675/4.176

Udział własny: wykonanie testów katalitycznych reakcji sililującego sprzęgania 1,2-bis(dimetylowinylosiloksy)etanu. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

2. Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniak, „Highly efficient and regioselective synthesis of 1,1-bis(alkoxydimethylsilyl)ethenes”

Synlett, 2005, 7, 1105

IF = 2.463/2.693/2.23

Udział własny: wykonanie testów katalitycznych reakcji sililującego sprzęgania *N,N'*-dimetylo-*N,N'*-bis(dimetylowinylosililo)etano-1,2-diaminy oraz synteza alkoksypodstawionych 1,1-bis(sililo)etenów. Udział w niniejszej pracy wynosił 30%.

3. Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniak, „A new selective approach to 1,1-bis(silyl)-2-arylethenes and 1,1-bis(silyl)-1,3-butadienes via sequential silylative coupling – Heck coupling reactions”

Journal of Organic Chemistry, 2006, 71, 8676

IF = 4.638/3.790/4.176

Udział własny: wykonanie testów katalitycznych i optymalizacja reakcji sprzęgania Hecka 1,1-bis(trimetylosililo)etenu z jodobenzenem oraz synteza i izolacja 1,1-bis(sililo)-2-aryloetenów. Udział w niniejszej pracy wynosił 30%.

4.**Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniak, „An Efficient Synthesis of Unsymmetrical 1,1-Bis(silyl)ethenes”

Synthesis, 2006, 8, 1370

IF = 2.443/2.333/2.301

Udział własny: synteza 1,2,2,4,4-pentametylo-3-metyleno-1-aza-5-oks-2,4-disilacykloheptanu na drodze procesu sililującego sprzęgania, synteza niesymetrycznych 1,1-bis(sililo)etenów, analiza wybranych widm NMR oraz częściowo napisanie manuskryptu. Udział w niniejszej pracy wynosił 50%.

5.Piotr Pawluć, Bogdan Marciniak, Beata Dudziec, **Grzegorz Hreczycho**, Maciej Kubicki, „Novel Highly Stereoselective Approach toward (Z)-1,2-Bis(silyl)ethenes”

Synthesis, 2006, 21, 3739

IF = 2.443/2.333/2.301

Udział własny: wykonanie testów katalitycznych reakcji sililującego sprzęgania 1,2-bis(difenyłowinylosiloksy)etanu. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

6.**Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak, „New cyclic and macrocyclic silaolefins via ring-closing metathesis of 1,1-bis(silyl)ethene-tethered dienes”

Journal of Organometallic Chemistry 2007, 692, 2575

IF = 2.302/2.168/2.109

Udział własny: synteza cyklicznych karbosilanów na drodze procesu metatezy, analiza wybranych widm NMR oraz częściowo napisanie manuskryptu. Udział w niniejszej pracy wynosił 50%.

Wykaz artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora

7.Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Jędrzej Walkowiak, Bogdan Marciniak, „A new facile synthesis of 1,1-dibromo-2-arylethenes”

Synlett, 2007, 13, 2061

IF = 2.463/2.763/2.23

Udział własny: synteza wybranych prekursorów krzemoorganicznych - 1,1-bis(sililo)alkenów. Udział w niniejszej pracy wynosił 5%.

8.(H-1) Bogdan Marciniak, Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Martyna Madalska, Anna Macina, „Silylation of silanols with vinylsilanes catalyzed by a ruthenium complex“

Tetrahedron Letters, 2008, 49(8), 1310

IF = 2.391/2.538/2.295

Udział własny: zaplanowanie i wykonanie badań dotyczących optymalizacji procesu O-sililowania winylosilanów silanolami, synteza niesymetrycznych siloksanów, wykonanie badań stechiometrycznych interpretacja większości widm NMR oraz częściowe napisanie manuskryptu. Udział w niniejszej pracy wynosił 50%.

9.Piotr Pawluć, Martyna Madalska, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniak, „New Stereoselective Synthesis of (Z)- α -Iodovinylsilanes via *One-Pot* Iododesilylation/Isomerization of 1,1-Bis(silyl)alk-1-enes“

Synthesis, 2008, 22, 3687

IF = 2.443/2.470/2.301

Udział własny: wykonanie testowych reakcji jododesililowania 1,1-bis(sililo)etenów w obecności IPy_2BF_4 . Udział w niniejszej pracy wynosił 10%

10.Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Justyna Szudkowska, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak, „New One-Pot Synthesis of (E)- β -Aryl Vinyl Halides from Styrenes“

Organic Letters, 2009, 11(15), 3390

IF = 6.324/5.420/5.720

Udział własny: wykonanie testowych reakcji sililującego sprzęgania i halodesililowania oraz analiza wybranych widm NMR otrzymanych produktów. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

11.Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Andrzej Suchecki, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak, „Cyclic 1,1-bis(silyl)alkenes—new building blocks for the stereoselective synthesis of unsymmetrical (E)-stilbenes and (E,E)-1,4-diarylbuta-1,3-dienes“

Tetrahedron, 2009, 28(65), 5497

IF = 2.817/3.219/2.772

Udział własny: synteza wybranych cyklicznych 1,1-bis(sililo)alkenów, wykorzystanych jako substraty w dalszej syntezie. Udział w niniejszej pracy wynosił 5%.

12. Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Martyna Madalska, Justyna Szudkowska, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniec, „An improved synthesis of 2-aryl-1,1-bis(trimethylsilyl)ethenes”

Synthesis, 2009, 22, 3843

IF = 2.443/2.572/2.301

Udział własny: wykonanie syntez wybranych arylopodstawionych 1,1-bis(sililo)etenów. Udział w niniejszej pracy wynosił 5%.

13. Piotr Pawluć **Grzegorz Hreczycho**, Justyna Szudkowska, Adrian Franczyk, Bogdan Marciniec „(Z)-1,2-bis(ethoxydimethylsilyl)arylethenes as new building blocks for organic synthesis”

Applied Organometallic Chemistry, 2010, 24(12), 853

IF = 2.017/2.062/2.051

Udział własny: wykonanie testów katalitycznych reakcji Hecka i optymalizacja warunków syntezy (Z)-1,2-bis(etoksydimetylosililo)etenu. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

14. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Dawid Frąckowiak, Bogdan Marciniec, „A new catalytic approach to germasiloxanes”

Tetrahedron Letters, 2011, 52(1), 74

IF = 2.391/2.683/2.295

Udział własny: wykonanie testów katalitycznych reakcji *O*-germylowania, optymalizacja warunków syntezy i izolacja germasiloksanów. Opracowanie wyników badań oraz analiza widm spektroskopowych produktów. Udział w niniejszej pracy wynosił 20%.

15. Piotr Pawluć, Adrian Franczyk, Jędrzej Walkowiak, **Grzegorz Hreczycho**, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniec „(E)-9-(2-iodovinyl)-9H-carbazole: A new coupling reagent for the synthesis of π -conjugated carbazoles”

Organic Letters, 2011, 13(8), 1976

IF = 6.324/5.862/5.720

Udział własny: optymalizacja warunków prowadzenia procesu silylującego sprzęgania N-winylokarbazolu z trimetylowinylosilanem. Udział w niniejszej pracy wynosił 5%.

16. Piotr Pawluć, Justyna Szudkowska, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniec „One-pot synthesis of (E)-styryl ketones from styrenes”

Journal of Organic Chemistry, 2011, 76, 6438

IF = 4.638/4.450/4.176

Udział własny: wykonanie testów katalitycznych reakcji silylującego sprzęgania i acylowania oraz analiza wybranych widm NMR uzyskanych produktów. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

17.(H-3) **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec „A new selective approach to unsymmetrical siloxanes and germasiloxanes via O-metalation of silanols with 2-methylallylsilanes and 2-methylallylgermanes”

New Journal of Chemistry, 2011, 35, 2743

IF = 3.159/2.605/2.837

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie większości badań, interpretacja widm NMR oraz napisanie manuskryptu, korespondencja z edytorem i dyskusja z recenzentami. Udział w niniejszej pracy wynosił 80%.

18. Piotr Pawluć, Maciej Zaranek, **Grzegorz Hreczycho**, Ryszard Fiedorow, Hieronim Maciejewski „Piryliowe ciecze jonowe jako kokatalizatory procesu arylowania winylosilanów”

Przemysł Chemiczny, 12/2012

IF = 0.340/0.414/0.356

Udział własny: wykonanie testów katalitycznych reakcji sprzęgania oraz analiza wybranych widm NMR uzyskanych produktów. Udział w niniejszej pracy wynosił 15%.

19. Piotr Pawluć, Adrian Franczyk, Jędrzej Walkowiak, **Grzegorz Hreczycho**, Maciej Kubicki, Bogdan Marciniak „Highly stereoselective synthesis of N-substituted π -conjugated phthalimides”

Tetrahedron, 2012, 68, 3545

IF = 2.817/2.803/2.772

Udział własny: wykonanie testowych reakcji sililującego sprzęgania i jododesililowania w syntezie (*E*)-N-2-(jodowinylo)ftalimidu. Udział w niniejszej pracy wynosił 15%.

20. **(H-2) Grzegorz Hreczycho**, Marcin K. Chmielewski, Hieronim Maciejewski, Tomasz Ratajczak, Bogdan Marciniak „Immobilization of biomolecules via ruthenium-catalyzed functionalization of the surface of silica with a vinylsilane”

Tetrahedron Letters, 2013, 54, 3605

IF = 2.391/2.397/2.295

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie badań dotyczących syntezy winylosilanu oraz modyfikacji krzemionki, interpretacja widm NMR oraz częściowe napisanie manuskryptu. Korespondencja z edytorem i dyskusja z recenzentami. Udział w niniejszej pracy wynosił 65%.

21. **(H-4) Grzegorz Hreczycho**, Krzysztof Kuciński, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniak „Catalytic Synthesis of Linear Oligosiloxanes and Germasiloxanes Mediated by Scandium Trifluoromethanesulfonate”

Organometallics, 2013, 32, 5001

IF = 4.253/4.253/3.817

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie większości badań, interpretacja widm NMR oraz napisanie manuskryptu, korespondencja z edytorem i dyskusja z recenzentami. Udział w niniejszej pracy wynosił 65%.

22. Dawid Frąckowiak, Jędrzej Walkowiak, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniec
„RuO-catalyzed coupling of vinylboronates with silanols, disilanols, and disiloxanediols:
A selective route to borasiloxanes”

European Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 20, 3216

IF = 2.965/2.965/2.959

Udział własny: synteza izopropylopodstawionych silanodioli, wykonanie testów katalitycznych reakcji O-borylowania oraz analiz wybranych widm spektroskopowych. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

23. Karolina Sterzynska, Joanna Budna, Emilia Frydrych-Tomczak, **Grzegorz Hreczycho**, Agnieszka Malinska, Hieronim Maciejewski, Maciej Zabel „Silane-modified surfaces in specific antibody-mediated cell recognition”

Folia Histochemica et Cytobiologica, 2014, 52, 250

IF = 1.000/1.000/1.008

Udział w publikacji polegał na syntezie funkcjonalizowanych trietoksylanów na drodze procesu hydrosililowania jako czynników do modyfikacji powierzchni płytek szklanych. Udział w niniejszej pracy wynosił 5%.

24. **(H-5) Grzegorz Hreczycho** „An efficient catalytic approach for the synthesis of unsymmetrical siloxanes”

European Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 1, 67

IF = 2.965/2.965/2.959

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie badań, interpretacja widm NMR oraz napisanie manuskryptu, korespondencja z edytorem i dyskusja z recenzentami. Udział w niniejszej pracy wynosił 100%.

25. **(H-6)** Krzysztof Kuciński, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec, **Grzegorz Hreczycho** „Highly selective hydrothiolation of unsaturated organosilicon compounds catalyzed by Sc(OTf)₃”

Chemistry - A European Journal, 2015, 21, 4940

IF = 5.696/5.696/5.608

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie większości badań, interpretacja widm NMR oraz napisanie manuskryptu, korespondencja z edytorem i dyskusja z recenzentami. Udział w niniejszej pracy wynosił 65%.

26.(H-7) **Grzegorz Hreczycho**, Emilia Frydrych-Tomczak, Karolina Sterzynska, Joanna Budna, Agnieszka Malinska, Hieronim Maciejewski, Maciej Zabel „Novel organosilicon dendrons as effective linkers for biomolecules binding on a glass surface”

Applied Organometallic Chemistry, 2015, 2015, 29, 216

IF = 2.017/2.017/2.051

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie badań poświęconych syntezie dendrymerów, interpretacja widm NMR oraz częściowe napisanie manuskryptu, korespondencja z edytorem i dyskusja z recenzentami. Udział w niniejszej pracy wynosił 55%.

27. Justyna Szudkowska-Frątczak, Maciej Zaranek, **Grzegorz Hreczycho**, Maciej Kubicki, Tomasz Grabarkiewicz, Piotr Pawluć „A silicon-assisted synthesis of (*E*)- β -haloenamides from *N*-vinylamides”

Applied Organometallic Chemistry, 2015, DOI: 10.1002/aoc.3284

IF = 2.017/2.017/2.051

Udział własny w publikacji polegał na wykonaniu testowych reakcji sililującego sprzęgania i halogenodesililowania w syntezie (*E*)- β -halogenoamidów. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

Impact factor (IF) publikacji naukowych podano: bieżący/zgodnie z rokiem ich opublikowania/z okresu ostatnich pięciu lat.

Sumaryczny impact factor : **IF = 82.798/80.163/77.867**

Łączna liczba publikacji – **27** (w tym **21** po doktoracie)

Patenty:

(P-1) Bogdan Marciniak, **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Anna Macina, Martyna Madalska

„Nowy katalityczny sposób syntezy niesymetrycznych siloksanów”

2012; PL 211901 B1

Udział własny: zaplanowanie i wykonanie badań dotyczących optymalizacji procesu O-sililowania winylosilanów silanolami, synteza niesymetrycznych siloksanów, wykonanie badań stechiometrycznych interpretacja większości widm NMR oraz częściowe napisanie manuskryptu. Udział w niniejszej pracy wynosił 50%.

Zgłoszenia patentowe:

Wojciech T. Markiewicz, Sylwia Musiał, **Grzegorz Hreczycho**, Hieronim Maciejewski, Marcin K. Chmielewski

„Sposób ochrony funkcji hydroksylowych lub aminowych lub tiolowych, nowe związki do realizacji tego sposobu oraz sposób otrzymywania nowych związków”

Zgłoszenie patentowe PL399003; 2012.

Udział własny: synteza izopropylopodstawionego disilanu oraz analiza wybranych widm spektroskopowych. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

Wojciech T. Markiewicz, Sylwia Musiał, **Grzegorz Hreczycho**, Hieronim Maciejewski, Marcin K. Chmielewski

„Sposób ochrony funkcji hydroksylowych lub aminowych lub tiolowych, nowe związki do realizacji tego sposobu oraz sposób otrzymywania nowych związków”

Międzynarodowe zgłoszenie patentowe PCT / P-391468PL; 2013.

Udział własny: synteza izopropylopodstawionego disilanu oraz analiza wybranych widm spektroskopowych. Udział w niniejszej pracy wynosił 10%.

Grzegorz Hreczycho, Krzysztof Kuciński, Bogdan Marciniec

„Związki siarko-krzemoorganiczne zawierające ugrupowanie Si-C-C-S oraz nowy selektywny sposób otrzymywania związków siarko-krzemoorganicznych zawierających ugrupowanie Si-C-C-S”

Zgłoszenie patentowe PL410043; 2014.

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie większości badań, interpretacja widm NMR oraz napisanie manuskryptu. Udział w niniejszej pracy wynosił 65%.

Grzegorz Hreczycho, Krzysztof Kuciński, Bogdan Marciniec

„Związki siarko-krzemoorganiczne zawierające ugrupowanie Si-C=C-S oraz nowy selektywny sposób otrzymywania związków”

Zgłoszenie patentowe PL410044; 2014.

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie większości badań, interpretacja widm NMR oraz napisanie manuskryptu. Udział w niniejszej pracy wynosił 65%.

Grzegorz Hreczycho, Krzysztof Kuciński, Bogdan Marciniec

„Związki siarko-krzemoorganiczne oraz nowy selektywny sposób otrzymywania związków siarko-krzemoorganicznych”

Zgłoszenie patentowe PL410045; 2014.

Udział własny: koncepcja pracy, zaplanowanie i wykonanie większości badań, interpretacja widm NMR oraz napisanie manuskryptu. Udział w niniejszej pracy wynosił 65%.

5.3 Udział w konferencjach naukowych

Wygłoszone wykłady i komunikaty:

1. **Grzegorz Hreczycho**, Krzysztof Kuciński

„Katalityczne metody syntezy siloksanów”

Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości –
Lublin 2014, Polska

2. **Grzegorz Hreczycho**, Krzysztof Kuciński, Bogdan Marciniec

„Catalytic synthesis of functional siloxanes and germasiloxanes mediated by scandium trifluoromethanesulfonate”

12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials –
Auckland 2013, Nowa Zelandia

3. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec

„Highly Regioselective Synthesis of 1,1-Bis(silyl)ethenes”

4th German-Polish Workshop – Hamburg 2006, Niemcy

4. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec

„Cyclization of dialkenyl-substituted silicon compounds catalyzed by transition metal complexes”

5th International School on Molecular Catalysis – Rosnówko 2005, Polska

5. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Beata Gaczewska, Bogdan Marciniec

„Cyclization of dialkenyl-substituted silicon compounds catalyzed by transition metal complexes”

IX Regional Seminar of PhD-Students on Organometallic and Organophosphorous
Chemistry – Szklarska Poręba 2005, Polska

Postery:

1. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec, Yujiro Itami
„Cyklizacja dienów krzemooorganicznych katalizowana kompleksami rutenu”
III Konferencja - Postępy w laboratoryjnej i przemysłowej syntezie organicznej - Ustroń
2003, Polska
2. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Adam Pawełczyk, Mariusz Majchrzak, Yujiro Itami,
Bogdan Marciniec
„Cyklizacja dienow krzemooorganicznych katalizowana kompleksami rutenu”
XII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemooorganicznych - Dymaczewo 2003, Polska
3. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec, Yujiro Itami
„Ring-closing of organosilicon dienes catalyzed by ruthenium complexes”
Summer School on Coordination Chemistry – Szklarska Poręba 2004, Polska
4. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec
„Cyklizacja dienów krzemooorganicznych katalizowana kompleksami rutenu”
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej - Warszawa 2004, Polska
5. Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec, **Grzegorz Hreczycho**, Beata Gaczewska, Yujiro Itami
„Ruthenium-catalyzed regioselective cyclization of organosilicon dienes”
14th International Symposium on Homogeneous Catalysis – Monachium 2004, Niemcy
6. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec
„Cyklizacja dienów krzemooorganicznych katalizowana kompleksami rutenu”
XLVIII PTChem – Poznań 2005, Polska
7. Beata Gaczewska, Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniec
„Ruthenium-Catalyzed Highly Selective Synthesis of 1,1-Bis(silyl)ethenes and (Z)-1,2-
Bis(silyl)ethenes”
5th International School on Molecular Catalysis – Rosnówko 2005, Polska

8. Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Beata Gaczewska, Bogdan Marciniec

„Silylative Coupling – universal route for selective synthesis of 1,1-Bis(silyl)ethenes”

The 16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry – Poznań
2005, Polska

9. Bogdan Marciniec, Beata Gaczewska, Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**

„Highly Selective Synthesis of 1,1-Bis(silyl)ethenes and (Z)-1,2-Bis(silyl)ethenes”

14th Inter. Symp. Organosilicon Chem. and 3 European Organosilicon Days – Wurzburg
2005, Niemcy

10. Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniec

„Synteza i zastosowanie 1,1-Bis(sililo)-1-alkenów”

IV Konferencja "Postępy w laboratoryjnej i przemysłowej syntezie organicznej, Ustroń-
Jaszowiec, Polska

11. Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniec

„Synteza i zastosowanie 1,1-Bis(sililo)-1-alkenów”

XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemooorganiczne, Chmielno-Gdańsk 2007, Polska

12. Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Martyna Madalska, Bogdan Marciniec

„Synthesis and Application of 1,1-Bis(silyl)alkenem”

4 European Silicon Days – Bath 2007, Wielka Brytania

13. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec

„Synthesis and application of 1,1-Bis(silyl)alkenes for Organic Synthesis”

XXIII International Conference on Organometallic Chemistry, Rennes 2008, Francja

14. Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec, **Grzegorz Hreczycho**, Wiesław Prukala, Martyna
Madalska

„1,1-Bis(silyl)alkenes - new Versatile Building Blocks for Organic Synthesis”

The 15th Int. Symposium on Organosilicon Chemistry – Jeju 2008, Korea

15. Piotr Pawluć, Bogdan Marciniec, **Grzegorz Hreczycho**, Wiesław Prukata

„Application of the Silylative Coupling Reaction in Organic Synthesis”

The 5th European Silicon Days – Wiedeń 2009, Austria

16. Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniec

„New Selective Synthesis of (E)-Alkenyl Halides”

IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis – Shanghai 2009, Chiny

17. **Grzegorz Hreczycho**, Piotr Pawluć, Adrian Franczyk, Jędrzej Walkowiak, Bogdan Marciniec

„Highly selective synthesis of (E)- β -Iodoenamides and their applications”

17th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-17) - Poznań 2010, Polska

18. Justyna Szudkowska, Piotr Pawluć, **Grzegorz Hreczycho**, Bogdan Marciniec

„New Catalytic Route to (E)-Styryl Halides and Ketones”

17th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-17) - Poznań 2010, Polska

19. Sylwia Musiał, **Grzegorz Hreczycho**, Marcin K. Chmielewski, Wojciech T. Markiewicz

„Poszukiwanie nowych blokad krzemoorganicznych nukleozydów”

IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej - Warszawa 2011, Polska

20. **Grzegorz Hreczycho**, Krzysztof Kuciński, Bogdan Marciniec

„Nowa katalityczna metoda syntezy sfunkcjonalizowanych siloksanów oraz germasiloksanów”

Misja chemo-, bio- i nanotechnologii w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii – Materiały i Biomateriały - Poznań 2011, Polska

21. **Grzegorz Hreczycho**, Krzysztof Kuciński, Bogdan Marciniec

„Synthesis of functional siloxanes and germasiloxanes by activation of OH bond in silanols catalyzed by Sc(OTf)₃”

19th Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis - Shanghai 2011, Chiny

22. Sylwia Musiał, **Grzegorz Hreczycho**, Hieronim Maciejewski, Marcin K. Chmielewski, Wojciech T. Markiewicz

„Tetraisopropyldisilane- 1,2-diyl- a new bifunctional protecting group in nucleoside chemistry”

XX International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids- Montreal 2012 Kanada

23. **Grzegorz Hreczycho**, Krzysztof Kuciński, Bogdan Marciniak

„A novel catalytic method of the synthesis of functionalized siloxanes and germasiloxanes”

Conference on Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry and Catalysis - Metabief 2012, Francja

24. Sylwia Musiał, **Grzegorz Hreczycho**, Hieronim Maciejewski, Marcin K. Chmielewski, Wojciech T. Markiewicz

„Tetraizopropylo-disilano-1,2-diyl - nowa bifunkcyjna grupa ochronna w chemii nukleozydów”

55 PTChem i SiTPChem - Białystok 2012, Polska.

5.4 Udział w projektach badawczych

Projekt badawczy własny OPUS UMO-2013/09/B/ST5/00293 „Synteza i charakterystyka nowych organofunkcyjnych związków krzemu jako czynników do funkcjonalizacji krzemionek” planowane zakończenie w lutym 2017 r. UAM, charakter udziału – **kierownik projektu**

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Projekt badawczy w ramach programu luventus Plus IP2011 017771 „Nowa katalityczna metoda syntezy funkcjonalizowanych siloksanów”, zakończony w kwietniu 2014 r. UAM, charakter udziału – **kierownik projektu**

Projekt badawczy w ramach programu luventus Plus IP2010 013070 „Katalityczne reakcje sprzężania allilosilanów oraz allilogermananów ze związkami zawierającymi wiązanie heteroatom – wodór”, zakończony w grudniu 2011 r. UAM, charakter udziału – **kierownik projektu**

Grant Promotorski 3 TO9A 009 29 „Reakcje cyklizacji dwualkenylopodstawionych związków krzemu katalizowane kompleksami metali”, zakończony w styczniu 2007 r. UAM, charakter udziału – **główny wykonawca**

Projekt badawczy OPUS 2011/03/B/ST5/01034 „Nowa metoda funkcjonalizacji sprzężonych dienów i dwupodstawionych etenów” planowane zakończenie we wrześniu 2015 r. UAM, charakter udziału – **główny wykonawca**

Projekt badawczy własny N N204 238734 „Bis(sililo)eteny w selektywnej syntezie multifunkcjonalizowanych alkenów i dienów” zakończony w kwietniu 2011 r. UAM, charakter udziału – **główny wykonawca**

Zadanie badawcze w ramach projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-118/T09/2004/17 „Opracowanie nowych dróg syntez związków metaloorganicznych (głównie Si, B, Ge) w oparciu o katalityczne reakcje aktywacji wiązań =C-H i –C=C- oraz ich zastosowanie w syntezie organicznej i jako prekursorów materiałów o specjalnych właściwościach (optoelektronicznych)” zakończone w maju 2009. UAM, charakter udziału – **wykonawca**

5.5 Nagrody i wyróżnienia za działalność naukowo-badawczą

Nagrody Rektora UAM za wybitne osiągnięcia naukowe (zespołowe) w roku akademickim 2007/2008 oraz 2009/2010.

5.6 Staże zagraniczne

2003; trzymiesięczny staż naukowy w ramach programu Socrates w grupie badawczej prof. Alfreda Noelsa na Uniwersytecie w Liege (Belgia)

2009 – 2014; tygodniowe staże naukowo-dydaktyczne w ramach programu LLP Erasmus na Uniwersytecie w Lille (Francja), Tarragonie (Hiszpania) oraz w Instytucie Chemii i Inżynierii Supramolekularnej w Strasburgu (Francja)

2012; tygodniowy staż naukowy na uniwersytecie w Katanii (Włochy) w grupie dr. Giuseppe Consiglio

2014; miesięczny staż naukowy w ramach programu wymiany naukowej DAAD w grupie badawczej prof. Rhetta Kempe na Uniwersytecie w Bayreuth (Niemcy)

5.7 Działalność dydaktyczna

- Proseminaria dla studentów Wydziału Chemii UAM z podstaw chemii nieorganicznej (I rok studiów stacjonarnych I stopnia)
- Ćwiczenia laboratoryjne dla studentów Wydziału Chemii UAM z podstaw chemii nieorganicznej (I rok studiów stacjonarnych I stopnia)
- Ćwiczenia laboratoryjne dla studentów Wydziału Chemii UAM z silikonów (fakultet)

Opieka nad dyplomantami

- Opieka merytoryczna i techniczna nad studentami przygotowującymi prace magisterskie w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM – 4 prace
- Opieka nad studentami chemii studiów I i II stopnia realizującymi indywidualny tok nauki

5.8 Działalność organizacyjna

Członek komitetu organizacyjnego konferencji naukowych:

- 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis (Poznań, lipiec 2010)
- 5th International School on Molecular Catalysis "Organic and Polymer Synthesis and Catalysis" (Poznań-Rosnówko, sierpień 2005)
- 16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (Poznań, sierpień 2005),

Udział w projekcie „Poczuj chemię do chemii” w latach 2010 - 2012 – prowadzenie zajęć wspomagających i promocyjnych dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych oraz studentów chemii I stopnia Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki.

Udział w projekcie „Chemia warta Poznania” w latach 2010 - 2012 – prowadzenie zajęć wspomagających dla studentów chemii II stopnia. Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki.

