

Dr inż. Paweł Horeglad
Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego

AUTOREFERAT

ZAŁĄCZNIK 2

DO WNIOSKU O PRZEPROWADZENIE POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

Warszawa, 22.02.2017

Spis treści

1. Informacje o kandydacie	3
Imię i nazwisko habilitanta	3
Wykształcenie i stopnie naukowe	3
Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
2. Przebieg kariery naukowej	4
Przed uzyskaniem stopnia magistra	4
Przed uzyskaniem stopnia doktora	5
Po uzyskaniu stopnia doktora	6
3. 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.)	9
Tytuł osiągnięcia naukowego	9
Cykl publikacji powiązanych tematycznie – spis prac	9
Omówienie celu naukowego prac	11
4. Działalność naukowo-badawcza	26
Lista publikacji	26
Zgłoszenia patentowe	29
Udział w konferencjach naukowych	29
Kierowanie projektami badawczymi oraz udział w takich projektach jako główny wykonawca	32
Staże zagraniczne	32
Współpraca naukowa	33
Dorobek naukowy obejmujący lata 2001-2017 – zestawienie	33
5. Działalność dydaktyczna i popularyzatorska	34
Zajęcia dydaktyczne	34
Opieka naukowa nad studentami	35
Opieka naukowa nad doktorantami	35
Wykłady na zaproszenie	35
Zajęcia laboratoryjne dla uczniów szkół średnich	36
6. Działalność organizacyjna i na rzecz środowiska naukowego	36
Członkostwo w krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych	36
Recenzowanie publikacji i grantów	36

Organizacja Konferencji 36

1. Informacje o kandydacie*Imię i nazwisko habilitanta***Paweł Filip Horeglad***Wykształcenie i stopnie naukowe*

Stopień magistra	2001, magister inżynier technologii chemicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
Praca magisterska	<i>Synteza, badanie struktury i reaktywności kompleksów glinu z maltolem i 3-hydroksyflawonem</i>
Kierujący pracą	dr inż. Janusz Lewiński (obecnie Prof. dr hab.)
Master of Science	2001, Master of Science with specialization in environmental engineering and sustainable infrastructure Division of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Sztokholm, Szwecja
Praca magisterska (MSc Thesis - w języku angielskim)	<i>Deammonification – a new process for treatment of ammonium rich wastewater (Deamonifikacja – nowy proces do oczyszczania ścieków bogatych w azot amonowy)</i>
Kierujący pracą	Prof. Bengt Hultman, Dr Józef Trela
Stopień doktora	2006, doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
Rozprawa doktorska	<i>Modelowanie centrów alkoksyglinowych w reakcjach polimeryzacji estrów cyklicznych i tlenków olefin</i>
Promotor	Dr hab. inż. Janusz Lewiński, Politechnika Warszawska (obecnie Prof. dr hab.)
Recenzenci	Prof. dr hab. Piotr Sobota, Uniwersytet Wrocławski Prof. dr hab. inż. Antoni Pietrzykowski, Politechnika Warszawska

Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

03/2006 – 05/2007	Zatrudnienie na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
05/2007 – 05/2009	Zatrudnienie w ramach stażu podoktorskiego w grupie Dr Marinelli Mazzanti na stanowisku Ingénieur chercheur, w Commissariat à

l'Energie Atomique, Grenoble, Francja

- 11/2009 – 09/2013 Zatrudnienie w ramach stażu podoktorskiego realizowanego w grupie badawczej Prof. Karola Greli, w grantie TEAM finansowanym przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej, na stanowisku samodzielny pracownik inżynieryjno-techniczny, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
- od 10/2013 Zatrudnienie na stanowisku adiunkta naukowego (kierownik zespołu: Laboratorium Chemii Metaloorganicznej) w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego

2. Przebieg kariery naukowej

Przed uzyskaniem stopnia magistra

W 1995r. ukończyłem IXIV Liceum Ogólnokształcące im. A. Dobiszewskiego w Warszawie, w klasie o profilu biologiczno-chemicznym. W tym samym roku podjąłem studia na kierunku Technologia Chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Od trzeciego roku studiów realizowałem indywidualny tok nauczania pod opieką dr inż. Janusza Lewińskiego (obecnie Prof. dr. hab.). Plan moich zajęć spoza programu obejmował przede wszystkim przedmioty związane z chemią polimerów, w tym wykład Prof. Witolda Kurana dotyczący polimeryzacji koordynacyjnej, który przybliżył mi różne aspekty wykorzystania katalizatorów opartych na metalach w syntezie polimerów. W tym czasie uczestniczyłem również w pracach naukowych prowadzonych przez dr inż. Janusza Lewińskiego i obejmujących syntezę oraz określenie budowy kompleksów glinoorganicznych i ich aktywności w wybranych reakcjach stechiometrycznych i katalitycznych, między innymi w polimeryzacji tlenków olefin. Prace te obejmowały w dużym stopniu tematykę mojego dyplomu magisterskiego. Mój udział w pracach badawczych zaowocował współautorstwem w jednej publikacji naukowej (**A1**) oraz jednym wystąpieniem konferencyjnym na konferencji doktoranckiej poświęconej chemii metaloorganicznej (**K1**). W marcu 2001 roku obroniłem pracę magisterską pt. "*Synteza, badanie struktury i reaktywności kompleksów glinu z maltolem i 3-hydroksyflawonem*".

W trakcie studiów magisterskich realizowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, po ukończeniu 4-go roku, podjąłem studia magisterskie w Division of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Sztokholm, Szwecja w ramach rocznego urlopu okolicznościowego. W tym samym czasie uczestniczyłem w pracach

naukowych prowadzonych w grupie Prof. Bengta Hultmana dotyczących usuwania azotu ze ścieków w procesach z wykorzystaniem osadu czynnego. Zagadnienia dotyczące możliwości zastosowania procesu deamonifikacji do usuwania azotu ze ścieków o dużym stężeniu azotu amonowego stanowiły później tematykę mojej pracy magisterskiej pt. „*Deammonification – a new process for treatment of ammonium rich wastewater*”. Mój udział w pracach naukowych zaowocował współautorstwem jednej publikacji (A2).

Przed uzyskaniem stopnia doktora

Po powrocie do Polski w październiku 2001 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym PW. Głównym nurtem badań prowadzonych przeze mnie pod kierunkiem dr hab. Janusza Lewińskiego był wpływ budowy kompleksów alkoksyglinowych na ich aktywność w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych takich jak tlenki olefin i estry cykliczne. Rezultatem prowadzonych badań było przede wszystkim wyjaśnienie wpływu wybranych elementów budowy na aktywność badanych związków w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych z otwarciem pierścienia (*ang. Ring-Opening Polymerization - ROP*). Wyniki badań zostały opublikowane w 4 artykułach naukowych (A3, A4, A5 i A7). Część prowadzonych badań została wykonana pod moją opieką przez studentki Annę Rolę¹ i Katarzynę Wójcik², i opisana w realizowanych przez nie pracach magisterskich. Uzyskane przeze mnie wyniki przedstawiłem w rozprawie doktorskiej zatytułowanej "*Modelowanie centrów alkoksyglinowych w reakcjach polimeryzacji estrów cyklicznych i tlenków olefin*", a wyniki badań będące jej podstawą zostały opublikowane w dwóch artykułach naukowych (A5, A7). Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w publikacjach A5 i A7 oraz mojej pracy doktorskiej zaliczyłbym przede wszystkim wykazanie istotnego wpływu efektu chelatowego w kompleksach $[R_2Al(O,X)]_2$ i $[(EDBP)Al(O,X)]_2$ (gdzie O,X to ligandy alkoksylowe posiadające grupę terminalną o właściwościach zasadowych Lewisa; EDBP-H₂ – 2,2' etylenobis(4,6-di-tert-butylofenol)) na aktywność kompleksów tego typu w polimeryzacji ε-kaprolaktonu (ε-CL) i laktydu (LA). Niezwykle istotnym było w tym przypadku wyodrębnienie i określenie budowy kompleksu powstałego w wyniku insercji dwóch cząsteczek laktydu w wiązanie Al–O inicjatora $[R_2Al(O,X)]_2$. W tamtym czasie był on pierwszym w pełni scharakteryzowanym produktem pierwszej insercji laktydu w wiązanie

¹ A. Rola, Praca magisterska pt. „Polimeryzacja tlenku propylenu i tlenku cykloheksenu z wykorzystaniem zdefiniowanych strukturalnie kompleksów alkiloalkoksyglinowych”, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2005.

² K. Wójcik, Praca magisterska pt. „Synteza, budowa i aktywność katalityczna sześciokoordynacyjnych kompleksów glinu w polimeryzacji laktydu”, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2006.

metal-tlen inicjatora (**A7**). Z kolei otrzymanie trwałego kompleksu (EDBP)AlMe(ϵ -CL) pokazało, że wysoka kwasowość Lewisa centrum koordynacji nie jest czynnikiem decydującym o aktywności inicjatora/katalizatora (**A5**).

Równolegle, wraz z mgr inż. Ewą Tratkiewicz, wykonującą w tym czasie pracę doktorską pod kierunkiem dr hab. Janusza Lewińskiego, prowadziłem badania dotyczące mechanizmu alkilowania epoksydów z wykorzystaniem związków trialkiloglinowych (**A6**). Byłem również opiekunem pracy magisterskiej realizowanej przez Annę Grzegdałę w ramach, prowadzonych w grupie dr hab. Janusza Lewińskiego, badań dotyczących syntezy, budowy i aktywności katalitycznej kompleksów alkoksycynkowych w polimeryzacji ϵ -CL.³

Po uzyskaniu stopnia doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych kontynuowałem pracę w Zakładzie Katalizy i Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemicznego PW na stanowisku adiunkta. W tym czasie prowadziłem badania dotyczące syntezy, budowy i aktywności sześciokoordynacyjnych kompleksów alkoksyglinowych. Kontynuowałem również sprawowanie opieki nad badaniami prowadzonymi przez Katarzynę Wójcik w ramach jej pracy magisterskiej², i dotyczących powyższej tematyki.

Rezultaty badań nad właściwościami katalizatorów alkoksyglinowych w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych zainspirowały mnie do zbadania możliwości wykorzystania kompleksów alkoksygalowych jako katalizatorów polimeryzacji estrów cyklicznych, jak się później okazało kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji *rac*-LA. Należy tu podkreślić, że do momentu rozpoczęcia przeze mnie wspomnianych badań nie było żadnych doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania kompleksów alkoksygalowych, jak również alkoksyindowych, jako katalizatorów polimeryzacji estrów cyklicznych. Jak interesujący i nowy był to w tamtym czasie kierunek badań może świadczyć fakt że od 2008 roku ukazało się kilkadziesiąt publikacji, opublikowanych w wiodących naukowych czasopismach chemicznych o zasięgu światowym, dotyczących syntezy, budowy i aktywności kompleksów indowych i galowych w polimeryzacji ϵ -karoplaktonu i laktydu.⁴ Składają się na nie również moje publikacje **H1** – **H6** stanowiące cykl publikacji pt.

³ A. Grzegdała, Praca magisterska pt. „Synteza polimerów biodegradowalnych z zastosowaniem katalizatorów alkoksycynkowych”, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2003.

⁴ Przykłady wspomnianych kompleksów zostały zebrane w pracy przeglądowej - S. Dagorne, M. Normand, E. Kirillov, J-F. Carpentier “Gallium and indium complexes for ring-opening polymerization of cyclic ethers, esters and carbonates” *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1869–1886 – jak również wymienione w publikacjach **A20** – **A22**.

„Kompleksy dialkiloalkoksygalowe – nowe katalizatory do kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji rac-laktydu” będący osiągnięciem naukowym opisanym szczegółowo w rozdziale 3 niniejszego autoreferatu.

Przed zakończeniem badań nad możliwością wykorzystania kompleksów dialkiloalkoksygalowych w polimeryzacji ϵ -CL i LA, w maju 2007 roku rozpocząłem staż podoktorski w Commissariat à l'Energie Atomique (CEA Grenoble) w grupie Dr Marinelli Mazzanti (obecnie Prof. École Polytechnique Fédérale de Lausanne). Podjęcie badań w zupełnie odmiennej tematyce umożliwiło mi zarówno zmierzenie się z nieznanymi mi wcześniej problemami badawczymi, jak również poznanie nowych technik w pracy laboratoryjnej. W ramach stażu podoktorskiego, głównym zadaniem w prowadzonych przeze mnie badaniach była synteza oraz analiza budowy kompleksów uranylowych na +5 stopniu utlenienia. W momencie podjęcia przeze mnie prac znanych było jedynie kilka tego typu kompleksów, w większości otrzymanych w grupie Dr Mazzanti. Jednak wszystkie znane wówczas kompleksy UO_2^+ wykazywały tendencję do dysproporcjonacji prowadzącej do związków UO_2^{2+} i U^{4+} , która następowała, zgodnie z wcześniej opublikowanymi pracami, prawdopodobnie w wyniku oddziaływań $UO_2^+ \dots UO_2^+$. Na podstawie uzyskanych przeze mnie wyników wykazałem, że wyeliminowanie oddziaływań typu $UO_2^+ \dots UO_2^+$ może prowadzić do stabilnych kompleksów UO_2^+ zarówno w ciele stałym jak i w roztworze (**A8**, **A9**, **A11**). Niezwykle istotnym elementem było w tym przypadku otrzymanie kompleksu $[UO_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})K]$ ($(\text{H}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2) = \text{N,N-bis(2-hydroksybenzylo-3,5-di-tert-butyl)-1,2-dimetylaminoetan})$), który jest pierwszym przykładem w pełni scharakteryzowanego kompleksu UO_2^+ nieulegającego dysproporcjonacji (**A9**, **A11**). Pomimo, że zastosowanie ligandów salenowych o mniejszych zawadach sterycznych umożliwiło występowanie oddziaływań $UO_2^+ \dots UO_2^+$ prowadzących do utworzenia układu $(UO_2^+)_4$, to w tym przypadku wysoka trwałość uzyskanych klasterów pozwoliła również na otrzymanie stabilnych kompleksów uranylowych (+5) (**A10**). Z kolei częściowe utlenienie klasteru o szkieletie $(UO_2^+)_4$ doprowadziło do otrzymania pierwszego klasteru zbudowanego z kationów uranylowych zawierających uran na stopniach utlenienia +5 i +6 - $(UO_2^+)_3/(UO_2^{2+})$. Czynniki wpływające na stabilność otrzymanych związków zostały szczegółowo omówione w kolejnej publikacji (**A13**). Równolegle do badań dotyczących kompleksów uranylowych na +5 stopniu utlenienia prowadziłem badania nad kompleksami uranowymi na niskich stopniach utlenienia, które zostały przedstawione w publikacji **A12**.

Po powrocie do Polski w listopadzie 2009 roku dołączyłem do zespołu Prof. Karola Greli w ramach grantu TEAM pt. „N-heterocyclic carbenes as ligands in olefin metathesis and

beyond”, gdzie otrzymałem możliwość samodzielnego prowadzenia badań. W tym czasie zakończyłem wcześniej rozpoczęte badania dotyczące możliwości zastosowania kompleksów dialkiloalkoksygalowych jako katalizatorów do kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji *rac*-LA (**H1**), które rozszerzyłem o badania nad syntezą, budową i właściwościami katalitycznymi kompleksów dialkiloalkoksygalowych stabilizowanych N-heterocyklicznymi karbenami (NHC) (**H2**, **H4** i częściowo **H5**). Równolegle, w ramach kierowanego przeze mnie grantu IUWENTUS PLUS, prowadziłem badania dotyczące wpływu zasad Lewisa, innych niż N-heterocykliczne karbeny, na budowę kompleksów dialkiloalkoksygalowych oraz ich aktywność i stereoselektywność w polimeryzacji *rac*-LA (**H3**).

W 2013 roku zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta naukowego w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego (CeNT UW) gdzie otrzymałem możliwość założenia własnej grupy badawczej jako kierownik Laboratorium Chemii Metalooorganicznej. Obecnie badania realizuję w ramach mojego grantu SONATA BIS, NCN (2013 – 2018) i dotyczą one wpływu silnych zasad Lewisa na budowę kompleksów alkosylowych metali grup 13 i 14 oraz ich właściwości katalitycznych w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych. Do dnia dzisiejszego udało się poszerzyć wiedzę na temat wpływu budowy kompleksów dialkiloalkoksygalowych i dialkiloalkoksyindowych z silnymi zasadami Lewisa na ich aktywność i stereoselektywność w polimeryzacji *rac*-LA i innych estrów cyklicznych (**H5**, **H6**, **A22**) oraz możliwości wykorzystania badanych katalizatorów do otrzymania koniugatów PLA-Lek o różnej mikrostrukturze fragmentu polimerowego (**A19**). W ostatnim czasie prowadziłem również badań dotyczące bezpośredniej syntezy koniugatów polilaktyd-lek beta-adrenolityczny z wykorzystaniem kompleksów dialkiloalkoksygalowych, które realizowałem w ramach grantu IMPULS, FNP (08/2015 – 10/2016). Przeprowadzone badania zaowocowały zgłoszeniem patentowym **P2**. Większość artykułów opublikowanych przeze mnie od powrotu ze stażu podoktorskiego w 2009 roku to publikacje **H1** – **H6** stanowiące cykl publikacji pt. „Kompleksy dialkiloalkoksygalowe – nowe katalizatory do kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji *rac*-laktydu” będący osiągnięciem naukowym opisanym szczegółowo w rozdziale 3.

3. 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.)

Tytuł osiągnięcia naukowego

Kompleksy dialkiloalkoksygalowe – nowe katalizatory do kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji *rac*-laktydu

Cykl publikacji powiązanych tematycznie – spis prac

Przy każdej publikacji opisałem mój wkład w powstanie pracy wraz z udziałem procentowym⁵. Gwiazdką (*) oznaczyłem autora korespondencyjnego.

H1 P. Horeglad*, P. Kruk, J. Pécaut

*"Heteroselective polymerization of *rac*-lactide in the presence of dialkylgallium alkoxides: The effect of Lewis base on polymerization stereoselectivity"*

Organometallics **2010**, 29, 3729–3734; IF₂₀₁₀ = 3,888, IF₂₀₁₅ = 4,186, liczba cytowań - 39⁶

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu eksperymentów, wykonaniu badań, na co składała się: synteza i określenie budowy badanych kompleksów dialkiloalkoksygalowych, określenie aktywności badanych kompleksów w reakcjach polimeryzacji laktydu oraz określenie budowy otrzymanych polimerów, napisaniu i opublikowaniu pracy. Mój udział procentowy szacuję na 90%.

H2 P. Horeglad*, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara

*„The first facile stereoselectivity switch in the polymerization of *rac*-lactide - from heteroselective to isoselective dialkylgallium alkoxides with the help of *N*-heterocyclic carbenes”*

Chem. Commun. **2012**, 48, 1171–1173; IF₂₀₁₂ = 6,378, IF₂₀₁₅ = 6,567, liczba cytowań - 48⁶

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu eksperymentów, wykonaniu prawie wszystkich badań, na co składała się: synteza i określenie budowy badanych kompleksów dialkiloalkoksygalowych, określenie aktywności badanych kompleksów w

⁵ Oświadczenia współautorów publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego w postaci powiązanych tematycznie prac zamieszczone są w załączniku nr 7 wniosku.

⁶ Dane z bazy Web of Science, z dnia 21.02.2017.

polimeryzacji rac-laktydu oraz określenie budowy otrzymanego polilaktydu, napisaniu artykułu, współudziale w redagowaniu manuskryptu i opublikowaniu pracy. Mój udział procentowy szacuję na **80%**.

H3 P. Horeglad*, A. Litwińska, G. Z. Żukowska, D. Kubicki, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara

„The influence of organosuperbases on the structure and activity of dialkylgallium alkoxides in the polymerization of rac-lactide: The road to stereo diblock PLA copolymers”

Appl. Organometal. Chem. **2013**, 27, 328–336; IF₂₀₁₃ = 2,017, IF₂₀₁₅ = 2,452, liczba cytowań - 11⁶

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu eksperymentów, wykonaniu części badań laboratoryjnych (dodatkowo praca w laboratorium ze studentką Anną Litwińską, która wykonywała pracę magisterską pod moją opieką), napisaniu artykułu, współudziale w redagowaniu manuskryptu i opublikowaniu pracy. Mój udział procentowy szacuję na **60%**.

Praca wyróżniona przez Advances in Engineering, Canada
(www.advanceseng.com)

H4 P. Horeglad*, O. Ablialimov, G. Szczepaniak, A. M. Dąbrowska, M. Dranka, J. Zachara

„Dialkylgallium complexes with alkoxide and aryloxy ligands possessing N-heterocyclic carbene functionalities: synthesis and structure”

Organometallics **2014**, 33, 100–111; IF₂₀₁₄ = 4,126, IF₂₀₁₅ = 4,186, liczba cytowań - 10⁶

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu eksperymentów, wykonaniu części badań laboratoryjnych związanych z syntezą badanych kompleksów oraz określeniu ich budowy (dodatkowo praca w laboratorium ze studentką Anną Marią Dąbrowską, która wykonywała pracę licencjacką pod moją opieką), napisaniu artykułu, współudziale w redagowaniu manuskryptu i opublikowaniu pracy. Mój udział procentowy szacuję na **70%**

H5 P. Horeglad*, M. Cybularczyk, B. Trzaskowski, G. Z. Żukowska, M. Dranka, J. Zachara

„Dialkylgallium alkoxides stabilized with N-heterocyclic carbenes: opportunities and limitations for the controlled and stereoselective polymerization of rac-lactide”

Organometallics **2015**, 34, 3480–3496; IF₂₀₁₅ = 4,186, liczba cytowań - 14⁶

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań

i zaplanowaniu eksperymentów, wykonaniu większości badań laboratoryjnych związanych z syntezą badanych kompleksów oraz określeniu ich budowy, napisaniu artykułu, współudziale w redagowaniu manuskryptu i opublikowaniu pracy. Mój udział procentowy szacuję na 70%

H6 P. Horeglad*, M. Cybularczyk, A. Litwińska, A. M. Dąbrowska, M. Dranka, G. Z. Żukowska, M. Urbańczyk, M. Michalak

„Controlling the stereoselectivity of rac-LA polymerization by chiral recognition induced the formation of homochiral dimeric metal alkoxides”

Polym. Chem. **2016**, 7, 2022–2036; IF₂₀₁₅ = 5,687, liczba cytowań – 3⁶

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań i zaplanowaniu eksperymentów, w ramach pracy laboratoryjnej na otrzymaniu i określeniu budowy modelowego kompleksu 3 oraz opiece nad studentkami Anną Litwińską i Anną Marią Dąbrowską, które wykonywały badania w ramach ich prac magisterskich, napisaniu artykułu i opublikowaniu pracy. Mój udział procentowy szacuję na 60%

Publikacja wyróżniona na okładce 11-go zeszytu *Polymer Chemistry* 2016

Omówienie celu naukowego prac

Wstęp

W procesach polimeryzacji koordynacyjnej, budowa kompleksów metali w znaczący sposób wpływa na ich właściwości katalityczne i budowę otrzymywanych polimerów.⁷ Dlatego obok samych właściwości katalitycznych kompleksów metali, interesujących z punktu widzenia możliwości otrzymania nowych materiałów, zrozumienie zależności pomiędzy budową i aktywnością katalizatorów/centrów katalitycznych jest bardzo istotne dla racjonalnego projektowania nowych katalizatorów i układów katalitycznych pozwalających na syntezę polimerów o pożądanej budowie i właściwościach.

W polimeryzacji monomerów heterocyklicznych z otwarciem pierścienia (*ang. Ring-Opening Polymerization - ROP*) ważnym nurtem badań są prace dotyczące katalizatorów, opartych na kompleksach metali do polimeryzacji estrów cyklicznych.^{4,8} Tak otrzymywane poliestry posiadają często interesujące właściwości o szerokim spektrum aplikacyjnym. Godnym uwagi jest polilaktyd (PLA) cechujący się ciekawymi właściwościami

⁷ W. Kuran “Principles of Coordination Polymerisation” Wiley: Chichester, 2001.

⁸ A. Buchard, C. M. Bakewell, J. Weiner, C. K. Williams “Recent Developments in Catalytic Activation of Renewable Resources for Polymer Synthesis” *Top Organomet. Chem.* **2012**, 39, 175–224, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.

fizykochemicznymi, biodegradowalnością i biokompatybilnością.⁹ Właściwości PLA i jego kopolimerów zależą przede wszystkim od jego mikrostruktury, w tym taktyczności.¹⁰ Ogromną zaletą PLA jest możliwość otrzymywania go z surowców odnawialnych, przez co, między innymi, został nazwany polietylenem natury (*ang. nature's polyethylene*).¹¹ Jedną z najbardziej interesujących metod syntezy PLA jest polimeryzacja laktydu z otwarciem pierścienia (ROP) wobec kompleksów metali, głównie kompleksów alkoksylowych.^{4,8,10,12} Z kolei budowa zastosowanych kompleksów/centrów katalitycznych ma istotny wpływ zarówno na aktywność stosowanego katalizatora, przebieg reakcji jak również budowę otrzymywanego PLA, w tym na możliwość (i) prowadzenia polimeryzacji w sposób kontrolowany prowadzący do otrzymania PLA o określonej średniej masie cząsteczkowej (M_n) i niskiej dyspersyjności (\mathcal{D}) (zwanej również polidispersyjnością i oznaczanej jako PDI), (ii) prowadzenia polimeryzacji w sposób żyjący i/lub nieśmiertelny pozwalający między innymi na syntezę kopolimerów laktydu i modyfikację grup końcowych PLA, (iii) prowadzenia reakcji polimeryzacji *rac*-LA ((*R**,*R**)-LA) i/lub *meso*-LA ((*R*,*S*)-LA) w sposób stereoselektywny pozwalający na otrzymanie określonych stereoisomerów PLA różniących się znacząco, między innymi, właściwościami fizykochemicznymi. W związku z tym przez ostatnie 20 lat dużą uwagę poświęcono określeniu wpływu budowy katalizatorów/inicjatorów polimeryzacji laktydu, w tym kompleksów alkoksylowych metali, na ich właściwości katalityczne oraz mikrostrukturę otrzymywanego PLA. W tym przypadku niezwykle istotne jest określenie budowy zarówno katalizatora/inicjatora jak również budowy centrów katalitycznych i powiązanie jej z aktywnością i selektywnością w polimeryzacji laktydu. Takie podejście pozwoliło na lepsze zrozumienie mechanizmu działania katalizatorów, jak również umożliwiło racjonalne projektowanie nowych katalizatorów/układów katalitycznych pozwalających na lepszą kontrolę procesu polimeryzacji, a w konsekwencji syntezę PLA o oczekiwanej mikrostrukturze.

W momencie opublikowania przeze mnie pierwszej pracy dotyczącej kompleksów dialkiloalkoksygalowych i ich aktywności w polimeryzacji laktydu, co miało miejsce w 2010 roku, znanych było już wiele katalizatorów o dobrze zdefiniowanej budowie pozwalających

⁹ R. A. Auras, L-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji (Ed.), Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, John Wiley & Sons, Inc., 2010.

¹⁰ M. J. Stanford, A. P. Dove "Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide" *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 486–494.

¹¹ D. J. Cole-Hamilton "Nature's Polyethylene" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8564 – 8566.

¹² J. Pretula, S. Słomkowski, S. Penczek „Polylactides—Methods of synthesis and characterization” *Advanced Drug Delivery Reviews* **2016**, 107, 3–16.

na prowadzenie polimeryzacji LA w sposób kontrolowany i w wielu przypadkach żyjący. Jednak tylko część dobrze zdefiniowanych katalizatorów/centrów katalitycznych pozwalała na stereoselektywną polimeryzację *rac*-LA, a wpływ budowy katalizatorów/centrów katalitycznych na możliwość prowadzenia reakcji polimeryzacji *rac*-LA¹⁰, jak również *meso*-LA¹³ w sposób stereoselektywny były przedmiotem intensywnych badań. W kolejnych latach zainteresowanie tym tematem doprowadziło do otrzymania wielu nowych katalizatorów opartych na kompleksach metali pozwalających na stereoselektywną polimeryzację laktydu, głównie *rac*-LA. Realizowane przeze mnie badania dotyczące syntezy, budowy i aktywności kompleksów dialkiloalkoksygalowych w polimeryzacji *rac*-LA wpisały się we wspomniany nurt badań i doprowadziły do otrzymania nowych katalizatorów do stereoselektywnej polimeryzacji *rac*-LA (**H1**, **H2**, **H3**, **H5** and **H6**), w tym katalizatorów pozwalających na otrzymanie PLA o nieodnotowanej dotychczas mikrostrukturze (**H3**). Udało mi się również wyjaśnić wpływ budowy wybranych katalizatorów na ich stereoselektywność.

Wyniki własne

Inspiracją do podjęcia badań nad możliwością wykorzystania kompleksów dialkiloalkoksygalowych ($[Me_2GaOR]_2$) jako katalizatorów w polimeryzacji laktydu były badania dotyczące aktywności analogicznych kompleksów glinowych ($[R_2AlOR]_2$) w polimeryzacji ϵ -kapolaktonu (ϵ -CL) i racemicznego laktydu (*rac*-LA), które prowadziłem w ramach mojej pracy doktorskiej¹⁴ i przedstawiłem w publikacji **A7**. Warto w tym miejscu zauważyć, że mimo iż kompleksy glinowe $[Me_2AlOR]_2$ wykazywały wysoką aktywność w polimeryzacji ϵ -CL, nie polimeryzowały *rac*-LA nawet w łagodnych warunkach do 40°C, co wynikało z silnego oddziaływania narastających łańcuchów PLA z glinem. Mimo, że zwiększenie temperatury umożliwiała polimeryzację *rac*-LA z wykorzystaniem $[R_2AlOR]_2$, to zachodzące równoległe do polimeryzacji reakcje transestryfikacji powodowały podwyższenie dyspersyjności otrzymanego PLA jednocześnie uniemożliwiając prowadzenie polimeryzacji *rac*-LA w sposób stereoselektywny. Rozpoczynając badania nad kompleksami dialkiloalkoksygalowymi ($[Me_2GaOR]_2$) spodziewałem się, że niższa kwasowość galu w układach dialkiloalkoksygalowych, w porównaniu z analogicznymi kompleksami

¹³ J-C. Buffet, J. Okuda „Initiators for the stereoselective ring-opening polymerization of *meso*-lactide” *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2758–2763.

¹⁴ P. Horegląd, Rozprawa doktorska pt. „Modelowanie centrów alkoksylglinowych w reakcjach polimeryzacji estrów cyklicznych i tlenków olefin”, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2005.

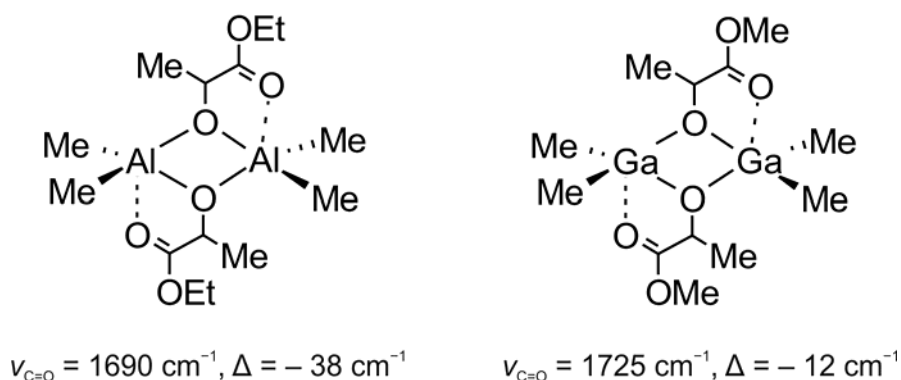
glinowymi,¹⁵ powinna prowadzić do osłabienia oddziaływania narastających łańcuchów PLA z galem. Przypuszczałem, że mogłoby to umożliwić polimeryzację laktydu w łagodnych warunkach, a co za tym idzie kontrolowaną i stereoselektywną polimeryzację *rac*-LA. Jednak, gdy rozpoczynałem te badania nie znane były żadne kompleksy galowe zdolne do katalizowania polimeryzacji laktydu. Ponadto, Chisholm i współpracownicy pokazali, że kompleksy galowe (BDI)GaCl(OSiMe₃), w przeciwieństwie do kompleksów cynkowych – (BDI)ZnOR – aktywnych w polimeryzacji estrów cyklicznych, nie katalizowały ani polimeryzacji L-laktydu (do 60°C) ani polimeryzacji tlenku propylenu.¹⁶ Mimo to, podjęte przeze mnie badania nad syntezą, budową i aktywnością katalityczną kompleksów dialkiloalkoksygalowych pokazały, że związki te wykazują aktywność w polimeryzacji *rac*-LA, a w konsekwencji doprowadziły do otrzymania pierwszych galowych katalizatorów polimeryzacji laktydu. Kompleksy dimetyloalkoksygalowe ([Me₂Ga(μ -OR)]₂) pozwoliły na prowadzenie reakcji polimeryzacji *rac*-LA w sposób kontrolowany, żyjący i heteroselektywny (**H1**, **H6**), a także nieśmiertelny w przypadku układów katalitycznych [Me₂Ga(μ -OR)]₂/ROH (**P2**). W ramach prowadzonych badań wyjaśniłem czynniki wpływające na heteroselektywną polimeryzację *rac*-LA wobec kompleksów dimetyloalkoksygalowych modyfikowanych zasadami Lewisa (**H6**). Z kolei dzięki wykorzystaniu N-heterocyklicznych karbenów (NHC) i organosuperzasad do modyfikacji budowy kompleksów dialkiloalkoksygalowych otrzymałem pierwszy łatwy przełącznik stereoselektywności. W tym przypadku reakcja NHC lub organosuperzasad takich jak DBU (*ang.* 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) lub MTBD (*ang.* 7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) z kompleksami dialkiloalkoksygalowymi wykazującymi heteroselektywność w zakresie $P_r = 0,5 - 0,85$ (P_r = prawdopodobieństwo występowania połączeń *racemo* w PLA), prowadziła do otrzymania wysoce aktywnych i izoselektywnych centrów katalitycznych (**H2**, **H3**, **H5**, **P1**), co pozwoliło między innymi na otrzymanie PLA o nieznannej dotąd mikrostrukturze (**H3**).

W pierwszej kolejności otrzymałem, określiłem budowę i aktywność kompleksów dimetyloalkoksygalowych [Me₂Ga(μ -OR)]₂ w polimeryzacji *rac*-LA (**H1**). Wykorzystanie w badaniach pochodnej mleczanu metylu [Me₂Ga(μ -(*S*)OCH(Me)CO₂Me)]₂ ([Me₂Ga(*S*-*melac*)]₂), naśladującej oddziaływanie narastającego łańcucha PLA z centrum galowym,

¹⁵ C. J. Carmalt, S. J.; King „Gallium(III) and indium(III) alkoxides and aryloxides” *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 682–709.

¹⁶ M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, J. Gallucci „Siloxide and Triflate Gallium(III) Complexes Supported by the BDI Ligand” *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6506-6508.

pozwoiliło mi na wykazanie że kwasowość Lewisa galu w kompleksach dialkiloalkoksyloych jest zdecydowanie niższa niż w przypadku analogicznych kompleksów glinowych¹⁷. Wynika to ze słabszego oddziaływania grupy karbonyloyej ligandu mleczanowego z centrum koordynacji w porównaniu z analogicznymi kompleksami glinowymi (Schemat 1), jak również zdecydowanie wskazuje na słabsze oddziaływanie narastającego łańcucha PLA w przypadku kompleksów $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-O(PLA)})]_2$.



Schemat 1. Porównanie kwasowości Lewisa glinu i galu w kompleksach dialkiloalkoksyloych na przykładzie $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Et})]_2$ ¹⁷ i $(S,S)\text{-}[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me})]_2$ (**H1**). Symbol Δ oznacza różnicę w przesunięciu pasma grupy karbonyloyej w podczerwieni (FTIR) pomiędzy odpowiednimi ligandami mleczanowymi a przedstawionymi kompleksami.

Kompleksy $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ wykazywały umiarkowaną aktywność w polimeryzacji rac-LA już w 40°. W tych warunkach polimeryzacja rac-LA miała charakter żyjący, co jednoznacznie wskazywało na trwałość centrów $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-O(PLA)})]_2$ (O(PLA) – narastający łańcuch polilaktydu). Ponadto brak występowania ubocznych reakcji transestryfikacji pozwolił na otrzymanie PLA o bardzo niskiej dyspersyjności, nawet poniżej 1,1 (**H1**, **H6**). Mimo, że przedstawione powyżej wyniki sugerują możliwość otrzymania PLA o wysokiej średniej masie cząsteczkowej (M_n), badań takich nie prowadziłem ze względu na umiarkowaną aktywność badanych kompleksów.

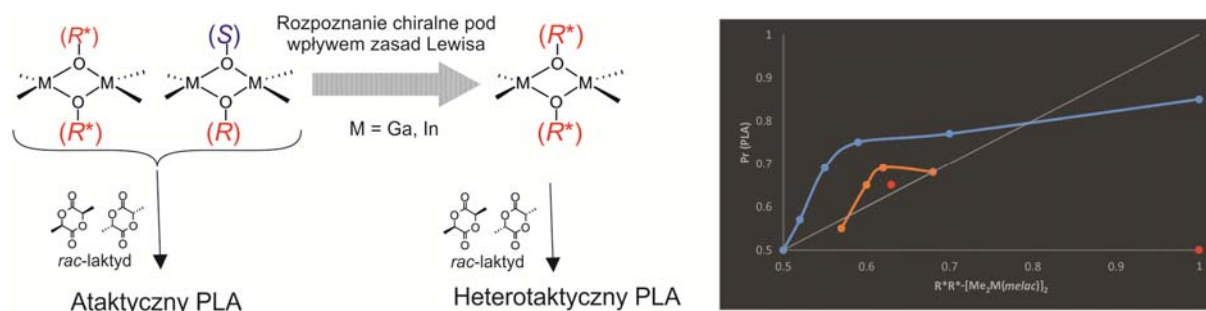
Jeden z najistotniejszych wyników związany był ze stereoselektywną polimeryzacją rac-LA wobec kompleksów dialkiloalkoksygalowych. Podczas gdy same kompleksy $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ nie wykazywały stereoselektywności, w obecności zasad Lewisa takich jak THF lub γ -

¹⁷ J. Lewiński, J. Zachara, I. Justyniak „Structure investigation of a dimethylaluminium derivative of ethyl rac-lactate in the solid state and solution. First evidence for stereoselective association of a dialkylaluminium O,O'-chelate complex” *Chem. Commun.* **1997**, 1519–1520.

pikolina polimeryzowały *rac*-LA prowadząc do otrzymania heterotaktycznego PLA ($0,5 < P_r < 0,78$). W tym przypadku stopień heterotaktyczności PLA powiązałem z efektywnością koordynacji zasady Lewisa do centrum galowego, która zależała zarówno od liczby donorowej zasady Lewisa jak również od nadmiaru zasady Lewisa względem $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ (**H1**). Pomimo występowania reakcji transestryfikacji w podwyższonej temperaturze, kompleksy $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ wykazywały umiarkowaną heteroselektywność nawet w przypadku polimeryzacji *rac*-LA w stopionym laktydzie, w temperaturze 130°C. Jednak wpływ zasady Lewisa na heteroselektywność kompleksów $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ pozostawał niewyjaśniony $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ (**H1**).

Wpływ zasady Lewisa na stereoselektywność katalizatorów w polimeryzacji *rac*-LA był wcześniej obserwowany dla innych katalizatorów. W tych przypadkach wiązało się to z oddziaływaniem zasady Lewisa z centrum koordynacji, co stanowiło konkurencyjne oddziaływanie względem monomeru i powodowało zmniejszenie szybkości reakcji polimeryzacji jak również ograniczenie reakcji transestryfikacji.¹⁸ Jednak w przypadku polimeryzacji *rac*-LA katalizowanej przez $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ w 40°C nie stwierdziłem występowania reakcji transestryfikacji. Natomiast, w przeciwieństwie do wcześniejszych badań,¹⁸ dodatek zasady Lewisa prowadzący do heteroselektywnej polimeryzacji *rac*-LA powodował zwiększenie szybkości polimeryzacji, co wskazywało na nieznaną efekt pozwalający na heteroselektywną polimeryzację *rac*-LA wobec centrów alkoksylowych metali. W celu wyjaśnienia tego zjawiska konieczne było powiązanie budowy centrów dialkiloalkoksygalowych aktywnych w heteroselektywnej polimeryzacji *rac*-LA z ich heteroselektywnością. Centra te były modelowane przez kompleks *rac*- $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{melac})]_2$, występujący w roztworze w postaci równomolowej mieszaniny homochiralnych (*R,R**)- $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{melac})]_2$ i heterochiralnych (*R,S*)- $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{melac})]_2$ dimerów (**H6**). W wyniku przeprowadzonych badań, przedstawionych w artykule **H6**, stwierdziliśmy, że oddziaływanie zasady Lewisa z centrum galowym prowadzi do nadmiaru homochiralnych dimerów (*R,R**)- $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{melac})]_2$, a heteroselektywność dialkiloalkoksygalowych centrów jest powiązana z nadmiarem homochiralnych centrów (*R,R**)- $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{PLA})]_2$ zależnością nieliniową (Schemat 2). Interesującym jest, że analogiczne efekty zaobserwowaliśmy dla kompleksów dialkiloalkoksyindowych (Schemat 2), co zostało również omówione w publikacji **H6**.

¹⁸ M. H. Chisholm, J. Gallucci and K. Phomphrai "Coordination Chemistry and Reactivity of Monomeric Alkoxides and Amides of Magnesium and Zinc Supported by the Diiminato Ligand $\text{CH}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$. A Comparative Study" *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785–2794.



Schemat 2. Wpływ zasady Lewisa (LB) na budowę i stereoselektywność centrów dialkiloalkoksygalowych dla kompleksów $rac-[Me_2M(\mu-OCH(Me)CO_2PLA)_2]$ ($M = Ga, In$) (po lewej); Zależność heterotaktyczności PLA (P_r) od nadmiaru homochiralnych dimerów (R^*, R^*) - $[Me_2M(\mu-OCH(Me)CO_2Me)_2]$ w układach katalitycznych $rac-[Me_2M(\mu-OCH(Me)CO_2PLA)_2]/LB$ ($M = Ga$ (niebieskie punkty), In (pomarańczowe i czerwone punkty)) (po prawej). Punkty zostały połączone liniami wyłącznie dla jasności prezentacji. Czerwonymi punktami oznaczono układy katalityczne oparte na kompleksach indu, które wykazywały podwyższoną tendencję do transestryfikacji w czasie polimeryzacji rac -LA. Do przygotowania Schematu 2 wykorzystano rysunki z publikacji H6.

Jest to pierwsze doniesienie literaturowe, które pokazuje, że rozpoznanie chiralne prowadzące do homochiralnych kompleksów alkoksyloowych metali stanowi metodę generowania stereoselektywnych centrów aktywnych w polimeryzacji rac -LA. Spodziewam się, że metoda ta może zostać rozszerzona w kierunku innych katalizatorów do stereoselektywnej polimeryzacji chiralnych monomerów. Należy również zauważyć, że obserwowana zależność nieliniowa pomiędzy nadmiarem dimerów homochiralnych (R^*, R^*) - $[Me_2Ga(\mu-OCH(Me)CO_2PLA)_2]$ a ich heteroselektywnością w polimeryzacji rac -LA jest dopiero drugim efektem dotyczącym stereoselektywności homo i heterochiralnych dimerów w polimeryzacji.¹⁹ Jest on również w pewnym stopniu analogiczny do nieliniowej zależności pomiędzy nadmiarem enancjomerycznym chiralnego ligandu a nadmiarem enancjomerycznym produktu w enancjoselektywnej syntezie organicznej.²⁰ Należy podkreślić, że w tym ostatnim przypadku obserwowany efekt nieliniowy jest przede wszystkim związany z różnicą w aktywności i stereoselektywności homochiralnych i heterochiralnych dimerycznych centrów katalitycznych opartych na kompleksach metali.

Należy w tym miejscu wspomnieć, że wykazaliśmy również, że kompleksy $[Me_2Ga(\mu-OR)]_2$ mogą być wykorzystane do nieśmiertelnej polimeryzacji rac -LA (*ang.*

¹⁹ K. Nakano, T. Hiyama and K. Nozaki, „Asymmetric amplification in asymmetric alternating copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide” *Chem. Commun.*, **2005**, 1871–1873.

²⁰ T. Satyanarayana, S. Abraham and H. B. Kagan “Nonlinear Effects in Asymmetric Catalysis” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 456–494.

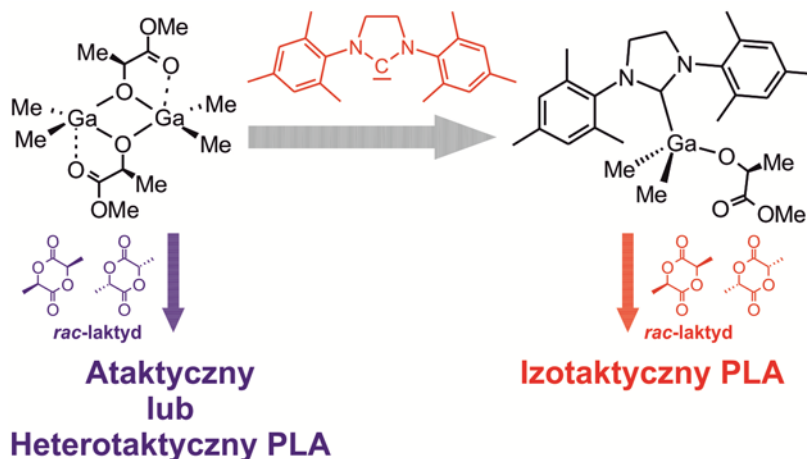
*immortal Ring-Opening Polymerization – iROP*²¹) wobec alkoholi (**P2**). W tym przypadku możliwość wykorzystania kompleksów dialkiloalkoksygalowych wynika z faktu, że w przeciwieństwie do kompleksów dialkiloalkoksyglinowych, kompleksy $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ nie wykazują tendencji do reakcji z alkoholami ($\text{R}'\text{OH}$) z wydzieleniem metanu. W przypadku kompleksów $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ obecność $\text{R}'\text{OH}$ prowadzi do wymiany ligandów alkoksylowych z utworzeniem $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR}')]_2$. Zastosowanie np. leków β -adrenolitycznych, będących alkoholami drugorzędowymi, w nieśmiertelnej polimeryzacji *rac*-LA wobec $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ pozwoliło na otrzymanie koniugatów PLA-lek β -adrenolityczny. Istotnym jest, że w tym przypadku nieśmiertelna polimeryzacja *rac*-LA może być prowadzona w sposób heteroselektywny w obecności zasad Lewisa umożliwiając otrzymanie koniugatów PLA-lek β -adrenolityczny o zróżnicowanej stereobudowie fragmentu polilaktydowego. W przygotowanym zgłoszeniu patentowym zastrzeżliśmy zarówno możliwość wykorzystania kompleksów $[\text{R}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ w nieśmiertelnej polimeryzacji laktydu z otwarciem pierścienia jak również możliwość wykorzystania kompleksów dialkiloalkoksygalowych (i dialkiloalkoksyindowych) do otrzymania koniugatów PLA-lek (**P2**).

Odmienne wpływy na budowę i stereoselektywność kompleksów dialkiloalkoksygalowych w polimeryzacji *rac*-LA miało zastosowanie jako zasady Lewisa N-heterocyklicznych karbenów (NHC) (**H2**). W tym przypadku reakcje N-heterocyklicznego karbenu SIMes (*ang.* *1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-ylidene*) z $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$ doprowadziły do otrzymania monomerycznych kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{SIMes})$, które wykazywały wysoką aktywność w polimeryzacji *rac*-LA już w temperaturze -20°C . W tych warunkach kompleksy $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{SIMes})$ katalizowały polimeryzację *rac*-LA w sposób stereoselektywny prowadząc do dominująco izotaktycznego PLA (prawdopodobieństwo połączeń *mezo* - $P_m = 0,78$). Na podkreślenie zasługuje fakt, że kompleksy $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{SIMes})$ są do dziś jednymi z niewielu znanych izoselektywnych kompleksów wykazujących wysoką aktywność w łagodnych warunkach,²² jak również jednymi z niewielu

²¹ N. Ajellal, J-F. Carpentier, C. Guillaume, S. M. Guillaume, M. Helou, V. Poirier, Y. Sarazin, A. Trifonov “Metal-catalyzed immortal ring-opening polymerization of lactones, lactides and cyclic carbonates” *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8363–8376.

²² W literaturze znanych jest jedynie kilka przykładów wspomnianych katalizatorów. Większość publikacji to najnowsze prace opublikowane w i po 2014 roku. Wszystkie znane przykłady zostały wymienione w odnośniku 3 publikacji **A22**.

przykładów kompleksów alkoksylowych metali grup głównych stabilizowanych NHC.²³ Jednak w tym przypadku najważniejszym moim osiągnięciem było wykazanie, że reakcja NHC z dimerycznymi kompleksami $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})_2]$, zdolnymi do heteroselektywnej polimeryzacji *rac*-LA, prowadzi do izoselektywnych kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{SIMes})$, a w konsekwencji do pierwszego łatwego przełącznika stereoselektywności (Schemat 3) (**H2**).



Schemat 3. Wpływ N-heterocyklicznych karbenów na budowę i stereoselektywność kompleksów dimetyloalkoksygalowych w polimeryzacji *rac*-LA. Schemat 3 jest analogiczny do rysunku w artykule **H2**.

Przed opublikowaniem tego wyniku (**H2**) znajdziemy tylko jedno doniesienie literaturowe wskazujące, że zmiana budowy katalizatora może powodować zmianę jego stereoselektwności w polimeryzacji laktydu, z heteroselektywnego na izoselektywny lub *vice versa*.²⁴ Późniejsze doniesienia literaturowe wskazują na duże zainteresowanie tym tematem w wielu grupach badawczych na świecie. W tym kontekście, badania opisane przeze mnie w publikacji **H2** zostały dostrzeżone, na co wskazuje wysoka liczba 42 niezależnych cytowań artykułu **H2** po około 5 latach.

Uzyskane wyniki, opisane w artykule **H2**, skłoniły mnie do rozwinięcia badań dotyczących kompleksów dialkiloalkoksygalowych z NHC, w tym ich właściwości

²³ Wszystkie znane przykłady kompleksów alkoksylowych metali grup głównych z NHC zostały wymienione w publikacji **A22**. Przykłady kompleksów metali grup głównych z NHC zostały omówione w następujących pracach przeglądowych: (a) Willans, C. E. „Non-transition metal N-heterocyclic carbene complexes” *Organometallic Chemistry*, The Royal Society of Chemistry: London, 2010, 36, 1–28; (b) Hudnall, T.W., Ugarte, R.A. and Perera, T.A., N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools (2), RSC Catalysis Series (2017) 178.

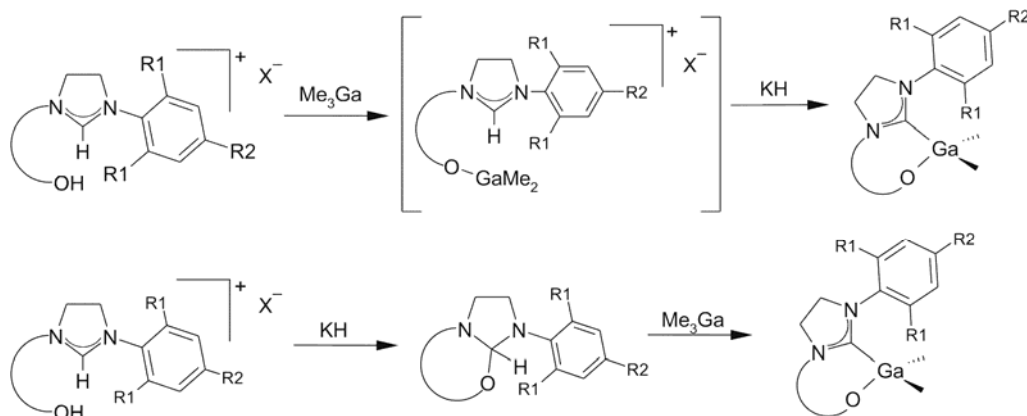
²⁴ P. Hornmirus, E. L. Marshall, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams “Remarkable Stereocontrol in the Polymerization of Racemic Lactide Using Aluminum Initiators Supported by Tetradentate Aminophenoxide Ligands” *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2688–2689.

katalitycznych w polimeryzacji estrów cyklicznych. Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ budowy elektronowej i przestrzennej NHC na możliwość otrzymania kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$ i ich budowę (**H5**). Badania te wykazały istotny wpływ zastosowanego NHC na moc wiązań $\text{Ga}-\text{C}_{\text{NHC}}$, np. w kompleksach $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{SIMes})$ i $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{IMes})$ (IMes - ang. *1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene*), jak również istotny wpływ NHC na oddziaływanie grupy karbonylowej ligandu mleczanowego, naśladującego narastający łańcuch PLA, z galem. To ostatnie znalazło swoje odzwierciedlenie w aktywności kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$ w polimeryzacji *rac*-LA (patrz niżej). Natomiast zastosowanie, zamiast SIMes i IMes , N-heterocyklicznego karbenu o większych zawadach sterycznych, SIPr (ang. *1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolin-2-ylidene*), nie pozwoliło na otrzymanie kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{SIPr})$. Pomimo, że reaktywność kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$ ($\text{NHC} = \text{SIMes}, \text{IMes}$) z kwasami Lewisa, takimi jak Me_3Ga czy CO_2 , prowadziła do reakcji tych ostatnich z NHC z utworzeniem adduktów $\text{Me}_3\text{Ga}(\text{NHC})$ i $(\text{NHC})\text{CO}_2$, to insercja laktydu zachodziła w każdym przypadku tylko w wiązanie $\text{Ga}-\text{O}$ katalizatora. W przypadku polimeryzacji *rac*-LA budowa NHC ($\text{SIMes}, \text{IMes}$) miała nieznaczny wpływ na wysoką izoselektywność kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$. Natomiast, wpływ budowy NHC na oddziaływanie narastającego łańcucha PLA z centrum koordynacji miał istotny wpływ na aktywność $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OCH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{OMe})(\text{NHC})$ i $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O}(\text{PLA}))(\text{NHC})$ w polimeryzacji *rac*-LA oraz średnią masę cząsteczkową (M_n) i dyspersyjność (\mathcal{D}) otrzymanego PLA, co zostało szczegółowo omówione w publikacji (**H5**). Należy jednak w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, że mimo stosunkowo słabego oddziaływania chelatowego obserwowanego w temperaturze pokojowej dla $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me})(\text{NHC})$ ($\text{NHC} = \text{SIMes}, \text{IMes}$), obniżenie temperatury do -20°C w trakcie polimeryzacji miało istotny wpływ na oddziaływanie pomiędzy galem a grupą $\text{C}=\text{O}$ mleczanu metylu lub narastającego łańcucha PLA.

W świetle wyników badań dotyczących syntezy i budowy kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$ (**H5**), interesującym było sprawdzenie możliwości syntezy kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})$, gdzie $\text{O},\text{C}_{\text{NHC}}$ reprezentuje jednorodny ligand alkoksylowy lub aryloksylowy posiadający grupę funkcyjną będącą N-heterocyklicznym karbenem.²⁵ Podejrzałem, że takie badania mogą przyczynić się do poszerzenia wiedzy o tej nowej klasie kompleksów. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymaliśmy szereg kompleksów

²⁵ S. Hameury, P. de Frémont, P. Braunstein "Metal complexes with oxygen-functionalized NHC ligands: synthesis and applications" *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 632–733.

$\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})$ z wykorzystaniem dwóch metod syntetycznych, w tym jednej oryginalnej, opisanych w publikacji **H4** (Schemat 4).



Schemat 4. Metody syntezy kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})$, gdzie X^- oznacza anion halogenkowy.

Schemat 4 zawiera schematy zamieszczone w artykule **H4**.

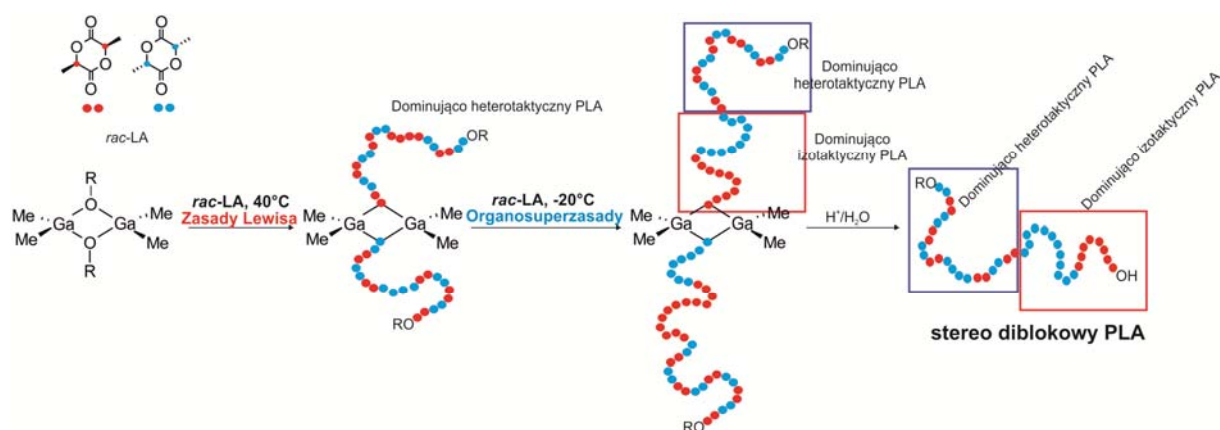
W publikacji **H4** w szczegółowy sposób przedyskutowałem wpływ budowy ligandów $\text{O},\text{C}_{\text{NHC}}$ na budowę otrzymanych kompleksów, w szczególności na moc wiązania $\text{Ga}-\text{C}_{\text{NHC}}$. Warto wspomnieć, że zastosowanie modelu BVV (ang. *Bond Valence Vector Model*)²⁶ pozwoliło na określenie naprężeń w kompleksach $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})$, w porównaniu z $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$, wynikających z obecności ligandu chelatowego $\text{O},\text{C}_{\text{NHC}}$, jak również na określenie wpływu wielkości pierścienia $\text{GaO},\text{C}_{\text{NHC}}$ na obserwowane naprężenia. Z punktu widzenia reaktywności badanych kompleksów, warto podkreślić, że reakcje kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})$ z Me_3Ga , będącym kwasem Lewisa, prowadziły, w przeciwieństwie do reakcji kompleksów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$ z kwasami Lewisa (patrz wyżej), do utworzenia adduktów $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})\cdot\text{GaMe}_3$, w wyniku koordynacji Me_3Ga do tlenu alkoksyłowego lub aryloksyłowego ligandu $\text{O},\text{C}_{\text{NHC}}$.

W związku z uzyskanymi wynikami wskazującymi na łatwą modyfikację stereoselektywności kompleksów dialkiloalkoksygalowych od nioselektywnych ($[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})_2]$) lub heteroselektywnych (np. $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})_2/\gamma\text{-picolina}]$) (**H1**, **H6**) do izoselektywnych $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$ (**H2**, **H5**) podjąłem próbę otrzymania stereodiblokowego PLA składającego się z bloków o różnej taktyczności. Szczególnie interesującym wydawało mi się otrzymanie i określenie właściwości polilaktydu zbudowanego z bloku dominująco heterotaktycznego i dominująco izotaktycznego, co nie

²⁶ J. Zachara „Novel Approach to the Concept of Bond-Valence Vectors” *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9760–9767.

miało precedensu w literaturze. Stosując NHC jako czynnik pozwalający na zmianę stereoselektywności katalizatorów dialkiloalkoksygalowych udało mi się otrzymać (PLA-ataktyczny)₅₀-b-(PLA-izotaktyczny- P_m -0,78)₅₀ w wyniku sekwencyjnej polimeryzacji *rac*-LA (**H5**). Nie udało się jednak uzyskać (PLA-heterotaktyczny- P_m -0,78)₅₀-b-(PLA-izotaktyczny- P_m -0,78)₅₀, co mogło wynikać z trudności w tworzeniu się centrów katalitycznych Me₂Ga(O(PLA))(NHC) w wyniku reakcji [Me₂Ga(μ -OPLA)]₂ z NHC w obecności γ -pikoliny, prawdopodobnie ze względu na reaktywność NHC wobec nadmiaru γ -pikoliny (**H5**). Dlatego podjąłem badania dotyczące możliwości otrzymania izoselektywnych centrów dialkiloalkoksygalowych w wyniku reakcji [Me₂Ga(μ -OR)]₂ z silnymi zasadami Lewisa, innymi niż NHC. W tym przypadku oddziaływanie tzw. organosuperzasad (*ang. organosuperbases*²⁷) – DBU (*ang. 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene*) lub MTBD (*ang. 7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene*) z galem w [Me₂Ga(μ -OR)]₂ doprowadziło do otrzymania wysoce aktywnych i izoselektywnych centrów katalitycznych umożliwiających otrzymanie PLA w wyniku insercji *rac*-LA w wiązanie Ga–OR (**H3**). Mimo że ani oddziaływanie DBU ani MTBD z [Me₂Ga(μ -OR)]₂ nie doprowadziło do otrzymania monomerycznych kompleksów, odpowiednio Me₂GaOR(DBU) i Me₂GaOR(MTBD), wygenerowane centra katalityczne pozwoliły, podobnie jak w przypadku Me₂Ga(OR)(NHC), na izoselektywną polimeryzację *rac*-LA już w –20°C. Budowa dialkiloalkoksygalowych centrów aktywnych tworzących się w przypadku układów katalitycznych [Me₂Ga(μ -OR)]₂/DBU i [Me₂Ga(μ -OR)]₂/MTB została szczegółowo przedyskutowana w publikacji **H3**. Jednak najistotniejszym z punktu widzenia możliwości syntezy pierwszego przykładu polilaktydu zbudowanego z dwóch bloków: dominująco heterotaktycznego i dominująco izotaktycznego - (PLA-heterotaktyczny- P_r = 0,78)₅₀-b-(PLA-izotaktyczny- P_m = 0,79)₅₀ (Schemat 5) okazała się w tym przypadku możliwość zastosowania DBU i MTBD, zamiast NHC, do syntezy izoselektywnych dialkiloalkoksygalowych centrów katalitycznych. W publikacji **H3** wykazaliśmy również, że mikrostruktura otrzymanego stereodiblokowego PLA w istotny sposób wpływa na jego właściwości fizykochemiczne. Warto podkreślić że wstępne badania uzyskane w ramach współpracy z dr hab. Marcinem Sobczakiem i dr Ewą Olędzką z Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego wykazały, że stereobudowa fragmentu PLA w koniugatach PLA-lek wpływa również na zdolności koniugatów do uwalniania leków (**A19**).

²⁷ T. Ishikawa (Ed.) „Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines Phosphazenes and Related Organocatalysts” Wiley, Chichester, 2009.



Schemat 5. Sekwencyjna polimeryzacja *rac*-LA, z wykorzystaniem kompleksów dialkiloalkoksygalowych, prowadząca do blokowego PLA zbudowanego dominująco heterotaktycznych i dominująco izotaktycznych bloków.

Podsumowanie i ewentualne wykorzystanie wyników

Wyniki uzyskane i opisane w ramach cyklu publikacji **H1 – H6** przedstawiają możliwości syntezy i budowę otrzymanych kompleksów dialkiloalkoksygalowych oraz ich właściwości katalityczne w polimeryzacji laktydu. W omówionych badaniach zwróciłem szczególną uwagę na wpływ budowy katalizatorów na ich właściwości katalityczne w polimeryzacji *rac*-LA. Dużo mniejszy nacisk położyłem na określenie wpływu mikrostruktury otrzymanego PLA na jego właściwości i możliwości wykorzystania, chociaż takie badania zostały przeze mnie również zapoczątkowane (**A19**). Jest to niewątpliwie kierunek, który warto rozwijać i który może pokazać czy i jak istotne z aplikacyjnego punktu widzenia są katalizatory dialkiloalkoksygalowe.

Uzyskane przeze mnie wyniki zwracają przede wszystkim uwagę na kompleksy dialkiloalkoksygalowe ze względu na możliwość konstruowania przełączników stereoselektywności w polimeryzacji *rac*-LA. Należy podkreślić, że przełączalne katalizatory polimeryzacji monomerów heterocyklicznych z otwarciem pierścienia (ROP) (nie tylko pod względem stereoselektywności) zostały wskazane jako jeden z nowych kierunków badań, który mógłby pozwolić na syntezę nowych materiałów pod względem zarówno mikrostruktury jak i zastosowania.²⁸ W przypadku badanych układów dialkiloalkoksygalowych przełącznik stereoselektywności można otrzymać poprzez syntezę wysoce aktywnych i izoselektywnych kompleksów R₂GaOR(NHC) ($P_{m \max} = 0,78$) lub

²⁸ S. M. Guillaume, E. Kirillov, Y. Sarazin, J-F. Carpentier “Beyond stereoselectivity, switchable catalysis: some of the last frontier challenges in ring-opening polymerization of cyclic esters.” *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7988-8003.

układów katalitycznych $\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})_2$ /organosuperzasady ($P_{m \text{ max}} = 0,79$) w wyniku koordynacji N-heterocyklicznych karbenów lub organosuperzasad do $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})_2]$, które polimeryzują *rac*-LA w sposób nieselektywny lub heteroselektywny w obecności zasad Lewisa. Zarówno heteroselektywne jak i izoselektywne centra dialkiloalkoksygalowe można otrzymać w czasie polimeryzacji, co może ułatwić/umożliwić syntezę PLA i kopolimerów PLA o nowej mikrostrukturze i właściwościach. Do katalizatorów pozwalających na zmianę (przełączanie) stereoselektywności należy również zaliczyć $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})_2]$ i $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})_2]\text{LB}$ (gdzie LB = zasada Lewisa, np. pirydyny) dające możliwość łatwej modyfikacji heteroselektywności w trakcie polimeryzacji *rac*-LA ($0,5 \leq P_r \leq 0,85$). Dodatkowo, w tym przypadku wyniki badań dotyczące mechanizmu heteroselektywnej polimeryzacji *rac*-LA wobec kompleksów dialkiloalkoksygalowych wskazały istotny wpływ homochiralnych dimerycznych centrów (R^*,R^*)- $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{PLA})_2]$ na heteroselektywność centrów aktywnych. Wyniki te sugerują nowy sposób konstruowania stereoselektywnych katalizatorów w polimeryzacji nie tylko *rac*-LA, ale również innych chiralnych monomerów heterocyklicznych. Wynik ten jest również jednym z pierwszych przykładów wpływu diastereomerów na stereoselektywność w polimeryzacji *rac*-LA.

Wysoka aktywność i izoselektywność kompleksów $\text{R}_2\text{GaOR}(\text{NHC})$ w polimeryzacji *rac*-LA zwróciła moją uwagę zarówno na tę klasę związków, jak również na kompleksy $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})$ z ligandami alkoksyłowymi i aryloksyłowymi posiadającymi grupy funkcyjne będące N-heterocyklicznymi karbenami. Należy podkreślić, że otrzymane w moim zespole kompleksy alkoksy- i aryloksygalowe z NHC są pierwszymi tego typu kompleksami pierwiastków grupy 13. Istotnym jest również fakt, że w przypadku metali grup głównych znanych jest niewiele kompleksów alkoksyłowych lub aryloksyłowych z NHC, co skłoniło mnie do podjęcia badań dotyczących wpływu wiązania $\text{M}-\text{C}_{\text{NHC}}$ na syntezę, budowę i właściwości kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksyindowych z NHC (A22).

Za moje najważniejsze osiągnięcia opisane w przedstawionym cyklu publikacji H1 – H6 uważam:

- Wykazanie, że kompleksy alkoksygalowe są aktywne w polimeryzacji laktydu (LA), a przede wszystkim, że katalizują polimeryzację *rac*-LA w sposób kontrolowany i stereoselektywny.
- Wykazanie, że kompleksy dialkiloalkoksygalowe $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})_2]$ katalizują polimeryzację *rac*-LA w sposób heteroselektywny w obecności zasad Lewisa (LB), a stopień heteroselektywności w zakresie $0,5 < P_r < 0,85$ może być łatwo modyfikowany

poprzez odpowiedni dobór zasady Lewisa (LB) oraz stosunek LB:Ga w układach katalitycznych $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2/\text{LB}$.

- Wykazanie, na podstawie budowy dimerycznych kompleksów $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me})]_2$, że tworzenie heteroselektywnych homochiralnych centrów katalitycznych $(R^*,R^*)\text{-}[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{R})]_2$ w wyniku rozpoznawania chiralnego w obecności zasady Lewisa prowadzi do heteroselektywnych centrów dialkiloalkoksygalowych i może stanowić nową strategię otrzymywania stereoselektywnych katalizatorów polimeryzacji *rac*-laktydu i prawdopodobnie również innych chiralnych monomerów heterocyklicznych.
- Otrzymanie pierwszego łatwego przełącznika stereoselektywności poprzez syntezę wysoce aktywnych i izoselektywnych kompleksów $\text{R}_2\text{GaOR}(\text{NHC})$ ($P_m \leq 0,78$) w wyniku koordynacji N-heterocyklicznych karbenów do $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2$, które polimeryzują *rac*-LA w sposób nioselektywny lub heteroselektywny.
- Określenie możliwości syntezy i budowy nowej klasy związków - kompleksów dialkiloalkoksygalowych stabilizowanych przez N-heterocykliczne karbeny ($\text{R}_2\text{GaOR}(\text{NHC})$ i $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})$) - oraz ich właściwości katalitycznych w polimeryzacji laktydu i innych wybranych estrów cyklicznych.
- Określenie budowy centrów galowych i właściwości katalitycznych izoselektywnych układów katalitycznych $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2/\text{organosuperzasady}$, pozwalających na otrzymanie dominująco izotaktycznego PLA ($P_m \leq 0,79$).
- Otrzymanie stereo diblokowego PLA o nieznanym dotychczas mikrostrukturze - $(\text{PLA-heterotaktyczny-}P_r\text{-}0,78)_n\text{-}b\text{-}(\text{PLA-izotaktyczny-}P_m\text{-}0,79)_m$ - w wyniku sekwencyjnej polimeryzacji *rac*-LA z wykorzystaniem heteroselektywnych układów katalitycznych $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2/\text{pirydyny}$ i izoselektywnych układów katalitycznych $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-OR})]_2/\text{organosuperzasady}$.

Przyszłe cele badawcze

Wspomniane powyżej badania dotyczące wpływu diastomerów kompleksów alkoksylowych metali grup głównych na ich właściwości katalityczne w polimeryzacji chiralnych monomerów heterocyklicznych stanowią interesujący i nowy temat badań, który zamierzam realizować w ramach kierowanej przez mnie grupy badawczej. Natomiast, w obszarze chemii metaloorganicznej chciałbym rozwinąć badania dotyczące wpływu NHC i charakteru wiązania M-C_{NHC} na syntezę, budowę i właściwości kompleksów alkoksylowych i

aryloksylowych metali grup głównych z NHC, które stanowią nową i w dużej mierze niezbadaną klasę związków.

Planuję również realizować badania dotyczące syntezy PLA i jego kopolimerów o nowej mikrostrukturze oraz określenia wpływu mikrostruktury otrzymanego PLA na jego właściwości i możliwości wykorzystania, między innymi jako nośniki leków. Te zadania badawcze będą realizowane w ramach nawiązanej już współpracy z dr hab. Marcinem Sobczakiem i dr hab. Ewą Olędzką z Wydziału Farmaceutycznego WUM oraz dr inż. Andrzejem Plichtą z Wydziału Chemicznego PW.

4. Działalność naukowo-badawcza

Lista publikacji

Prace zamieszczone są w kolejności chronologicznej. Prace stanowiące cykl publikacji powiązanych tematycznie są oznaczone pogrubioną czcionką.

Wykaz artykułów naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora:

- A1 J. Lewiński, J. Zachara, **P. Horeglad**, D. Glinka, J. Lipkowski, I. Justyniak „Structural evidence of the epoxide oxygen propensity to double coordination”
Inorg. Chem. **2001**, 40, 6086–6087; IF₂₀₀₁ = 2,946, IF₂₀₁₅ = 4,820, liczba cytowań - 21⁶
- A2 J. Trela, B. Hultman, E. Płaza, **P. Horeglad**, N. C. La Rocca “New methods for biological treatment of supernatant from digested sludge”
In: Wastewater sludge and solid waste management, Report No 9. M. Hopkowicz, B. Hultman, J. Kurbiel, E. Plaza (Editors), TRITA-AMI REPORT 3088, **2001**, p. 113
- A3 J. Lewiński, I. Justyniak, **P. Horeglad**, E. Tratkiewicz, J. Zachara, Z. Ochal „Alkylaluminum alkoxides derived from donor-functionalized alcohols: Factors controlling the formation and redistribution of products”
Organometallics **2004**, 23, 4430–4437; IF₂₀₀₄ = 3,196, IF₂₀₁₅ = 4,186, liczba cytowań – 14⁶
- A4 J. Lewiński, **P. Horeglad**, M. Dranka, I Justyniak „Simple generation of cationic aluminum alkyls and alkoxides based on the pendant arm tridentate Schiff base”
Inorg. Chem. **2004**, 43, 5789–5791; IF₂₀₀₄ = 3,454, IF₂₀₁₅ = 4,820, liczba cytowań - 75⁶
- A5 J. Lewiński, **P. Horeglad**, E. Tratkiewicz, W. Grzenda, J. Lipkowski, E. Kołodziejczyk „Towards the nature of active sites in polymerization of cyclic esters initiated by aluminium alkoxides: First structurally authenticated aluminium-ε-caprolactone complex”
Macromol. Rapid. Commun. **2004**, 25, 1939–1942; IF₂₀₀₄ = 3,366, IF₂₀₁₅ = 4,638,

liczba cytowań - 36⁶

- A6 J. Lewiński, **P. Horeglad**, E. Tratkiewicz, I. Justyniak, Z. Ochal „Ring-opening of 2,3-epoxy-1-propanol with R₃Al: Unprecedented regiochemical switching simply achieved by changing alkyl substituents of aluminium reagent”
J. Organomet. Chem. **2005**, 690, 3697–3699; IF₂₀₀₅ = 2,025, IF₂₀₁₅ = 2,336, liczba cytowań - 5⁶
- A7 J. Lewiński, **P. Horeglad**, K. Wójcik, I. Justyniak „Chelation effect in polymerization of cyclic esters by metal alkoxides: Structure characterization of the intermediate formed by primary insertion of lactide into the Al-OR bond of an organometallic initiator”
Organometallics **2005**, 24, 4588–4593; IF₂₀₀₅ = 3,473, IF₂₀₁₅ = 4,186, liczba cytowań – 57⁶

Wykaz artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora:

- A8 G. Nocton, **P. Horeglad**, J. Pécaut, M. Mazzanti “Polynuclear Cation-Cation Complexes of Pentavalent Uranyl: Relating Stability and Magnetic Properties to Structure”
J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 16633–16645; IF₂₀₀₈ = 8,091, IF₂₀₁₅ = 13,038, liczba cytowań – 96⁶
- A9 **P. Horeglad**, G. Nocton, Y. Filinchuk, J. Pécaut, M. Mazzanti “Pentavalent Uranyl Stabilized by a Dianionic Bulky Tetradentate Ligand”
Chem. Commun. **2009**, 1843–1845; IF₂₀₀₉ = 5,504, IF₂₀₁₅ = 6,567, liczba cytowań – 33⁶
- A10 V. Mougél, **P. Horeglad**, G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti “Cation-Cation Interactions: an Unforeseen Route to Stable Pentavalent Uranyl and to the Selective Assembly of Polymetallic Mixed-Valent Uranyl Complexes”
Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 8477–8480; IF₂₀₀₉ = 11,829, IF₂₀₁₅ = 11,709, liczba cytowań – 70⁶
- A11 G. Nocton, **P. Horeglad**, V. Vetere, J. Pécaut, L. Dubois, P. Maldivi, N. M. Edelstein, M. Mazzanti “Synthesis, Structure and Bonding of Stable Complexes of Pentavalent Uranyl”
J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132, 495–508; IF₂₀₁₀ = 9,023, IF₂₀₁₅ = 13,038, liczba cytowań – 83⁶
- A12 C. Camp, V. Mougél, **P. Horeglad**, J. Pécaut, M. Mazzanti “Multielectron Redox Reactions Involving C-C Coupling and Cleavage in Uranium Schiff Base Complexes”
J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132, 17374–17377; IF₂₀₁₀ = 9,023, IF₂₀₁₅ = 13,038, liczba cytowań – 26⁶
- A13 V. Mougél, **P. Horeglad**, G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti “Cation-Cation Complexes of Pentavalent Uranyl: From Disproportionation Intermediates to Stable

Clusters”

Chem. Eur. J. **2010**, *16*, 14365–14377; IF₂₀₁₀ = 5,476, IF₂₀₁₅ = 5,771, liczba cytowań – 32⁶

- A14 (H1)** P. Horeglad*, P. Kruk, J. Pécaut "*Heteroselective Polymerization of rac-Lactide in the Presence of Dialkylgallium Alkoxides: The Effect of Lewis Base on Polymerization Stereoselectivity*"

Organometallics **2010**, *29*, 3729–3734; IF₂₀₁₀ = 3,888, IF₂₀₁₅ = 4,186, liczba cytowań – 39⁶

- A15 (H2)** P. Horeglad*, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara „*The first facile stereoselectivity switch in the polymerization of rac-lactide - from heteroselective to isoselective dialkylgallium alkoxides with the help of N-heterocyclic carbenes*”

Chem. Commun. **2012**, *48*, 1171–1173; IF₂₀₁₂ = 6,378, IF₂₀₁₅ = 6,567, liczba cytowań – 48⁶

- A16 (H3)** P. Horeglad*, A. Litwińska, G. Z. Żukowska, D. Kubicki, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara „*The influence of organosuperbases on the structure and activity of dialkylgallium alkoxides in the polymerization of rac-lactide: The road to stereo diblock PLA copolymers*”

Appl. Organometal. Chem. **2013**, *27*, 328–336; IF₂₀₁₃ = 2,017, IF₂₀₁₅ = 2,452, liczba cytowań – 11⁶

- A17** E. Jabłonka-Gronowska, B. Witkowski, P. Horeglad, T. Gierczak, K. Grela „*Testing the 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane linker in olefin metathesis*”

Compt. Rend. Chem. **2013**, *16*, 566–572; IF₂₀₁₃ = 1,483, IF₂₀₁₅ = 1,798, liczba cytowań – 2⁶

- A18 (H4)** P. Horeglad*, O. Abilalimov, G. Szczepaniak, A. M. Dąbrowska, M. Dranka, J. Zachara „*Dialkylgallium complexes with alkoxide and aryloxy ligands possessing N-heterocyclic carbene functionalities: Synthesis and structure*”

Organometallics **2014**, *33*, 100–111; IF₂₀₁₄ = 4,126, IF₂₀₁₅ = 4,186, liczba cytowań – 10⁶

- A19** E. Olędzka, P. Horeglad, Z. Gruszczyńska, A. Plichta, G. Nałęcz-Jawecki, M. Sobczak „*Polylactide conjugates of camptothecin with different drug release abilities*”

Molecules **2014**, *19*, 19460–19470; IF₂₀₁₄ = 2,416, IF₂₀₁₅ = 2,465, liczba cytowań – 6⁶

- A20 (H5)** P. Horeglad*, M. Cybularczyk, B. Trzaskowski, G. Z. Żukowska, M. Dranka, J. Zachara „*Dialkylgallium Alkoxides Stabilized with N-Heterocyclic Carbenes: Opportunities and Limitations for the Controlled and Stereoselective Polymerization of rac-Lactide*”

Organometallics **2015**, *34*, 3480–3496; IF₂₀₁₅ = 4,186, liczba cytowań – 14⁶

- A21 (H6)** P. Horeglad*, M. Cybularczyk, A. Litwińska, A. M. Dąbrowska, M. Dranka, G. Z. Żukowska, M. Urbańczyk, M. Michalak „*Controlling the stereoselectivity of*

rac-LA polymerization by chiral recognition induced the formation of homochiral dimeric metal alkoxides

***Polym. Chem.* 2016, 7, 2022–2036; IF₂₀₁₅ = 5,687, liczba cytowań – 3⁶**

- A22 M. Cybularczyk, M. Dranka, J. Zachara, **P. Horeglad*** „The effect of In–C_{NHC} bond on the synthesis, structure and reactivity of dialkylindium alkoxides - how indium compares to gallium”

Organometallics 2016, 35, 3311–3322; IF₂₀₁₅ = 4,186

Zgłoszenia patentowe

- P1 **P. Horeglad**, G. Szczepaniak (10/P27647PL00; P.395130; 06.06.2011) „*Nowe kompleksy galu, sposób ich wytwarzania oraz zastosowanie w procesie polimeryzacji monomerów heterocyklicznych z otwarciem pierścienia.*” Patent przyznany Wydziałowi Chemii Uniwersytetu Warszawskiego na podstawie decyzji z dnia 23.12.2013, nie opłacono ochrony wynalazku.
- P2. **P. Horeglad**, M. Cybularczyk (10P38641PL00; 23.01.2017) „*Kompleksy dialkylowe galu i indu oraz ich zastosowanie do wytwarzania koniugatów polilaktyd-związków farmaceutycznie aktywny oraz do nieśmiertelnej polimeryzacji monomerów heterocyklicznych z otwarciem pierścienia*” patent zgłoszony.

Udział w konferencjach naukowych

Prace zamieszczone są w kolejności chronologicznej i dotyczą osobiście prezentowanych przeze mnie komunikatów. Tytuły prac powiązanych tematycznie z cyklem publikacji stanowiących dzieło w myśl ustawy zostały zaznaczone pogrubioną czcionką.

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- K1 **P. Horeglad**, J. Lewiński, J. Zachara *Organometallic compounds of Al and Zn derived from maltol (3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone)* Vth Regional Seminar of PhD-Students on Organometallic and Organophosphorous Chemistry, 1999, Seč-Pardubice, Czechy, komunikat ustny.
- K2 **P. Horeglad**, J. Lewiński, W. Grzenda, E. Lewińska, J. Lipkowski, E. Kołodziejczyk *The nature of active species in the ring-opening polymerization of lactones* VIIIth Regional seminar of Ph.D-students on organometallic and coordination chemistry, 2002, Bad Kösen, Niemcy, komunikat ustny.
- K3 **P. Horeglad**, E. Tratkiewicz, J. Lewiński, Z. Ochal, J. Zachara, I. Justyniak, J. Lipkowski *Towards the nature of ring-opening transformations of epoxides* XXIIIrd Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, 2003, Wierzba, Polska, poster.
- K4 **P. Horeglad**, E. Tratkiewicz, J. Lewiński, Z. Ochal, J. Zachara, J. Lipkowski, I. Justyniak *The nature of AlMe₃ mediated ring-opening transformations of 2,3-epoxy-1-alkanols* Organo Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis, 2003,

- Toronto, Kanada, poster.
- K5 **P. Horeglad**, J. Lewiński, E. Tratkiewicz, J. Lipkowski, E. Kołodziejczyk *Nature of Active Sites in the Polymerization of ϵ -Caprolactone and Propylene Oxide* VIIIth Seminar of PhD Students on Organometallic Chemistry, 2003, Hrubá Skála, Czechy, komunikat ustny.
- K6 J. Lewiński, **P. Horeglad**, E. Tratkiewicz, K. Suwała, I. Justyniak, J. Lipkowski, E. Kołodziejczyk *Effect of structure of aluminium active sites on the polymerization activity towards lactones and lactides* III Polish-Ukrainian Conference „Polymers of special applications”, 2004, Radom, Polska, poster.
- K7 **P. Horeglad**, J. Lewiński, I. Justyniak *On the role of chelation effect and coordination number in the ring-opening polymerization initiated by aluminum alkoxides* 5th International School on Molecular Catalysis, 2005, Poznań-Rosnówko, Polska, poster.
- K8 **P. Horeglad**, J. Lewiński, I. Justyniak. *Chelation effect and coordination number – parameters influencing ring-opening polymerization of aluminum alkoxides* XVI FEChem Conference on Organometallic Chemistry, 2005, Budapeszt, Węgry, poster.

Po uzyskaniu stopnia doktora

- K9 **P. Horeglad**, M. Schürmann, J. Lewiński, K. Jurkschat *The competition between $P=O\cdots X$ ($X = I, Br$) interaction and $P=O\cdots H$ hydrogen bond in iodine and bromine compounds containing an O,C,O- coordinating pincer-type ligand* XVIII International Conference on Physical Organic Chemistry, 2006, Warszawa, Polska, poster.
- K10 **P. Horeglad**, J. Lewiński, I. Justyniak *On the role of chelation effect and coordination number in ring-opening of cyclic esters initiated by aluminum alkoxides* Xth International Seminar of Ph.D Students on Organometallic and Coordination Chemistry, 2006, Medlov, Czechy, wykład na zaproszenie (invited lecture).
- K11 **P. Horeglad**, G. Nocton, F. Burdet, J. Pécaut, M. Mazzanti *How to stabilize UO_2^+ species* XXIII International Conference on Organometallic Chemistry, 2008, Rennes, Francja, poster.
- K12 **P. Horeglad**, G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti *Stability and reactivity of pentavalent uranyl complexes* 39èmes Journées des Actinides, 2009, La Grande Motte, Francja, komunikat ustny.
- K13 **P. Horeglad** *Gallium alkoxides – new promising initiators for the well controlled and stereoselective polymerization of lactide?* 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis, 2010, Poznań, Polska, poster.
- K14 **P. Horeglad**, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara *The first facile switch between heteroselective and isoselective gallium alkoxides in the polymerization of rac-lactide* XIX EuChemS Conference on Organometallic Chemistry, 2011, Tuluza, Francja, poster.
- K15 P. Horeglad *Polimeryzacja koordynacyjna – od poliolefin do polimerów biodegradowalnych* XXXVI Ogólnopolska Szkoła Chemii, 2012, Rynia, Polska, wykład na zaproszenie.
- K16 **P. Horeglad** *Gallium alkoxides – new catalysts offering facile stereoselectivity switch in the polymerization of racemic lactide* XXV International Conference on Organometallic Chemistry, 2012, Lizbona, Portugalia, komunikat ustny.

- K17 P. Horeglad *Kompleksy alkoksyalowe – nowe katalizatory pozwalające na łatwą inwersję stereoselektywności w polimeryzacji racemicznego laktydu* 55 Zjazd PTChem i SiTPChem, 2012, Białystok, Polska, komunikat ustny.
- K18 P. Horeglad *Wpływ N-heterocyklicznych karbenów na budowę i właściwości kompleksów dialkiloalkoksyalowych* 57 Zjazd Naukowy PTChem i SiTPChem, 2014, Częstochowa, Polska, komunikat ustny.
- K19 P. Horeglad *Dialkylgallium and indium alkoxides and aryloxides with N-heterocyclic carbenes - from fundamental aspects of M–C_{NHC} bond to stereoselective catalysts for the polymerization of rac-lactide* 21st Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXI) 2015, Bratysława, Słowacja, komunikat ustny.
- K20 P. Horeglad *Heteroselektywna polimeryzacja rac-laktydu wobec kompleksów dialkiloalkoksyalowych – czy mamy do czynienia z nowym mechanizmem stereokontroli?* 58 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2015, Gdańsk, Polska, komunikat ustny.
- K21 P. Horeglad *Dialkylgallium alkoxides - catalysts for the controlled and stereoselective polymerization of rac-LA* POLYMAT 2016 - Silesian Meetings on Polymer Materials, 2016, Zabrze, poster.
- K22 P. Horeglad *How to switch stereoselectivity in the polymerization of rac-LA - a curious case of dialkylgallium and dialkylindium alkoxides* 42nd International Conference on Coordination Chemistry, Brest, Francja, komunikat ustny.

Komunikaty prezentowane przez studentów i doktorantów, wykonujących badania pod moją opieką, na konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Osoby prezentujące zostały zaznaczone podkreśloną czcionką.

- K23 A. Litwińska, G. Z. Żukowska, D. Kubicki, P. Horeglad *The effect of tertiary amines on the structure, activity and stereoselectivity of dialkylgallium alkoxides in the polymerization of rac-lactide* Międzynarodowy Kongres Młodych Chemików YoungChem, 2012, Gdańsk, poster.
- K24 A. M. Dąbrowska, M. Dranka, J. Zachara, P. Horeglad *Dialkylgallium complexes with alkoxide and aryloxide ligands possessing N-heterocyclic carbene functionalities* Frühjahrsymposium – spring symposium, 2014, Jena, Niemcy, poster.
- K25 A. M. Dąbrowska, P. Horeglad *Dialkylgallium complexes with alkoxide and aryloxide ligands possessing N-heterocyclic carbene functionalities* XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, 2014, Świeradów Zdrój, komunikat ustny.
- K26 M. Cybularczyk, P. Horeglad *The reactivity of dialkylindium alkoxides towards N-heterocyclic carbenes (NHC) – How does indium compare to gallium?* XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, 2014, Świeradów Zdrój, komunikat ustny.
- K27 A. M. Dąbrowska, P. Horeglad *Dialkylgalliumj aryloxide complexes with N-heterocyclic carbenes. Synthesis, structure, properties* Frühjahrsymposium – spring symposium, 2015, Münster, poster.

- K28 M. Cybularczyk, P. Horeglad *The influence of structure of dialkylindium alkoxides and aryloxides on its reactivity towards N-heterocyclic carbenes (NHC)* 10th International School of Organometallic Chemistry, 2015, Camerino, Włochy, poster.
- K28 M. Cybularczyk, A. Litwińska, A. M. Dąbrowska, P. Horeglad *Chiral recognition – a new tool to control the stereoselectivity of metal alkoxides in the ring-opening polymerization of rac-LA* POLYMAT 2016 - Silesian Meetings on Polymer Materials, 2016, Zabrze, poster.

Kierowanie projektami badawczymi oraz udział w takich projektach jako główny wykonawca

Przed uzyskaniem stopnia doktora

1. Komitet Badań Naukowych - grant promotorski nr 3 T09B 097 26, *Otrzymywanie biodegradowalnych polimerów na katalizatorach alkoksyglinowych*, realizowany od 01/2004 do 06/2005 na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej – **główny wykonawca**.

Po uzyskaniu stopnia doktora

1. Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego - grant IUVENTUS PLUS (IP2010012970) *Kompleksy alkoksygalowe – nowe katalizatory do kontrolowanej i stereoselektywnej polimeryzacji estrów cyklicznych*, realizowany od 12/2010 do 12/2011 na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego – **kierownik**.
2. Narodowe Centrum Nauki - grant SONATA BIS 2 (DEC-2012/07/E/ST5/02860) *Wpływ silnych zasad Lewisa na budowę kompleksów alkoksyłowych metali grup 13 i 14 oraz ich właściwości katalityczne w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych*, realizowany od 09/2013 do 09/2018 w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego – **kierownik**.
3. Fundacja na rzecz Nauki Polskiej - konkurs IMPULS w ramach projektu SKILLS (150/UD/SKILLS/2015) *Bezpośrednia synteza koniugatów polilaktyd – lek β -adrenolityczny (PLA- β -AD) z wykorzystaniem kompleksów dialkiloalkoksygalowych*, realizowany od 08/2015 do 10/2016 w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego – **kierownik**.

Staż zagraniczne

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- 09/2004 - Krótkoterminowy staż naukowy w grupie badawczej Prof. Klaus Jurkschata
11/2004 (University of Dortmund, Dortmund, Niemcy) - synteza i badanie budowy

bromowych, jodowych i cynkowych związków stabilizowanych przez ligand pincerowy typu O,C,O.

Po uzyskaniu stopnia doktora

05/2007 - Długoterminowy staż podoktorski w grupie badawczej Dr Marinelli Mazzanti
05/2009 (Commissariat à l'Energie Atomique, Grenoble, Francja) - synteza, badanie budowy i reaktywności związków uranowych zawierających uran na piątym stopniu utlenienia.

Współpraca naukowa

1. Od 2010 roku współpraca z dr inż. Maciejem Dranką oraz Prof. Januszem Zacharą z Katedry Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego, Wydziału Chemicznego PW w zakresie określania budowy w ciele stałym badanych przeze mnie kompleksów z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz wykorzystania modelu BVV (*ang. Bond Valence Vector Model*) w badaniach dotyczących budowy badanych kompleksów.
2. Od 2012 roku współpraca z dr inż. Ewą Olędzką oraz dr. hab. Marcinem Sobczakiem z Wydziału Farmaceutycznego WUM w zakresie otrzymywania koniugatów PLA-lek z wykorzystaniem matryc PLA o ściśle określonej mikrostrukturze.
3. Od 2016 roku współpraca z dr inż. Andrzejem Plichtą z Wydziału Chemicznego PW w zakresie możliwości wykorzystania kompleksów dialkiloalkoksygalowych do otrzymania PLA i jego kopolimerów.

Dorobek naukowy obejmujący lata 2001-2017 – zestawienie

liczba publikacji z listy filadelfijskiej:	21 (w 7 jestem autorem korespondencyjnym)
sumaryczny IF publikacji:	101,773 (z roku publikacji) 123,860 (z 2015 r.)
cytowania bez autocytowań:	587 (wg WoS), 628 (wg Scopus)
cytowania (łącznie):	641 (wg WoS), 681 (wg Scopus)
indeks Hirscha:	13 (wg WoS), 14 (wg Scopus)
indeks Hirscha (bez autocytowań):	12 (wg WoS), 12 (wg Scopus)

Przed uzyskaniem stopnia doktora

liczba publikacji z listy filadelfijskiej:	6 (A1, A3-A7)
sumaryczny IF publikacji:	18,460 (z roku publikacji) 24,986 (z 2015 r.)
wystąpienia konferencyjne:	8 (krajowe i międzynarodowe)

Po uzyskaniu stopnia doktora (w 2006 r.)

liczba publikacji z listy filadelfijskiej: **15** (A8-A22)

Spośród tych prac 6 stanowi cykl publikacji powiązanych tematycznie (**H1-H6**), który przedstawiam jako osiągnięcie naukowe w celu otrzymania stopnia doktora habilitowanego, powołując się na 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 zmianami). We wszystkich 6 publikacjach jestem autorem korespondencyjnym.

sumaryczny IF publikacji: **83,313** (z roku publikacji) **98,874** (z 2015 r.)

wystąpienia konferencyjne: **14** (krajowe i międzynarodowe)

w tym wykłady na zaproszenie: **2**

5. Działalność dydaktyczna i popularyzatorska

Zajęcia dydaktyczne

W trakcie moich studiów doktoranckich oraz pracy na Wydziale Chemicznym PW prowadziłem następujące zajęcia dla studentów:

1. Laboratorium – podstawy technologii chemicznej, ćwiczenie pt: „Kataliza związkami kompleksowymi metali” w latach 2001 - 2004 i 2006 - 2007, dla studentów III roku jednolitych studiów magisterskich kierunku Technologia Chemiczna Wydziału Chemicznego PW
2. Laboratorium projektowania technologicznego w roku 2002 dla studentów IV roku jednolitych studiów magisterskich kierunku Technologia Chemiczna Wydziału Chemicznego PW
3. Laboratorium zaawansowanej chemii nieorganicznej, ćwiczenie pt: „Aktywacja tlenu molekularnego z wykorzystaniem związków metaloorganicznych” (semestr III) w latach 2006 – 2007, dla studentów III roku jednolitych studiów magisterskich kierunku Technologia Chemiczna Wydziału Chemicznego PW

W trakcie pracy na Wydziale Chemii UW prowadziłem Indywidualne Dodatkowe Laboratorium (zajęcia fakultatywne dla studentów w wymiarze 45 godzin, zgodnie z moim autorskim programem) w roku akademickim 2010/2011.

Opieka naukowa nad studentami

W trakcie moich studiów doktoranckich oraz pracy na Wydziale Chemicznym PW byłem opiekunem 3 prac magisterskich (Anna Grzegdała – 2003 r., Anna Rola – 2005 r., Katarzyna Wójcik 2006 r.).

W trakcie pracy na Wydziale Chemii UW i w Centrum Nowych Technologii UW byłem opiekunem 3 prac licencjackich (Anna Maria Dąbrowska – 2013 r., Ewa Pindara – 2013 r., Rafał Zaremba – 2016 r.) oraz 2 prac magisterskich (Anna Litwińska – 2012 r., Anna Maria Dąbrowska – 2015 r.). Moi dyplomanci brali udział w badaniach naukowych i są współautorami publikacji z listy filadelfijskiej (**A16 (H3)**, **A18 (H4)**, **A21 (H6)**) oraz kilku wystąpień konferencyjnych.

Obecnie, pod moją opieką, Rafał Zaremba (student studiów II-go stopnia na Wydziale Chemicznym PW) realizuje badania w ramach grantu SONTA BIS.

Opieka naukowa nad doktorantami

W trakcie pracy w Centrum Nowych Technologii UW

Jestem promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgr Martyny Cybularczyk „Synteza i budowa kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksyindowych stabilizowanych silnymi zasadami Lewisa i ich właściwości katalityczne w polimeryzacji estrów cyklicznych”.
Otwarcie przewodu doktorskiego: 29.06.2016, Wydział Chemii UW, promotor – dr hab. Tomasz Bauer Prof. UW. Mgr Martyna Cybularczyk prowadzi badania w ramach kierowanego przeze mnie grantu SONTA BIS i jest współautorem publikacji **A20 (H5)**, **A21 (H6)** i **A22**.

Pod moją opieką mgr inż. Aleksander Hurko (doktorant na Wydziale Chemicznym PW, opiekun naukowy Prof. Janusz Zachara) realizuje badania w ramach grantu SONTA BIS dotyczące kompleksów germanu stabilizowanych N-heterocyklicznymi karbenami.

Wykłady na zaproszenie

Wygłosiłem 3 wykłady na zaproszenie krajowych kół naukowych, w tym wykład w ramach XXXVI Ogólnopolskiej Szkoły Chemii (**K15**):

1. „*Quo vadis chemicus? Czyli o tym jak wybrać dobry problem naukowy i nie przepaść*” w ramach wykładów z cyklu Mam Ochotę na Chemię organizowanych przez koło naukowe Fulleren działające na Wydziale Chemii UW (10.06.2014)

2. „Świadome działanie czy przypadek? Czyli o tym jak otrzymaliśmy katalizatory które dają się przełączać” na zaproszenie koła naukowego Flogiston działającego na Wydziale Chemicznym PW (10.06.2015)

Zajęcia laboratoryjne dla uczniów szkół średnich

Wraz z kierowanym przeze mnie zespołem (Laboratorium Chemii Metaloorganicznej CeNT) dwukrotnie prowadziliśmy zajęcia dla uzdolnionych licealistów we współpracy z Krajowym Funduszem na rzecz Dzieci. Trwające cztery dni warsztaty pt. „Jak „zbudować” polimer, czyli jak działa katalizator”, prowadziliśmy w czerwcu 2015 i 2016 roku.

6. Działalność organizacyjna i na rzecz środowiska naukowego

Członkostwo w krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych

Od 2013 członek zarządu Warszawskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Recenzowanie publikacji i grantów

Recenzje w czasopismach o zasięgu światowym

liczba recenzji	czasopismo, wydawca
23	Synthetic Metals, <i>Elsevier</i>
4	Inorganic Chemistry, <i>American Chemical Society</i>
3	Catalysis Communications, <i>Elsevier</i>
3	European Journal of Inorganic Chemistry, <i>Wiley</i>
1	ACS Catalysis, <i>American Chemical Society</i>
1	Macromolecules, <i>American Chemical Society</i>
1	Organometallics, <i>American Chemical Society</i>
1	Catalysis, Science&Technology, <i>Royal Society of Chemistry</i>
1	Dalton Transactions, <i>Royal Society of Chemistry</i>
1	Polyhedron, <i>Elsevier</i>
1	Chemical Monthly, <i>Springer</i>

łącznie 40

Recenzje grantów

Byłem członkiem zespołu ekspertów oceniających wnioski grantowe NCN w 2015 r.

Organizacja Konferencji

- 2015 członek komitetu organizacyjnego ChemSession'15, XII Warszawskiego Seminarium Doktorantów Chemików, Warszawa
- 2016 członek komitetu naukowego ChemSession'16, XIII Warszawskiego Seminarium Doktorantów Chemików, Warszawa

Załącznik 2. Autoreferat, dr inż. Paweł Horeglad

Paweł Horeglad



Warszawa, 22.02.2017 r.