



Zuzanna WALKOWIAK

Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej oraz Instytut Materiałów Zaawansowanych Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław



Agnieszka WOJCIECHOWSKA

Instytut Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław. Email: agnieszka.wojciechowska@pwr.edu.pl



Tomasz K. OLSZEWSKI

Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław. Email: tomasz.olszewski@pwr.edu.pl

Kwas tiofeno-2,5-difosfonowy jako efektywny chelator jonów metali

Thiophene-2,5-diphosphonic acid as an effective metal ions chelator

DOI: 10.15199/4.2024.2.5

Zsyntezowano kwas tiofeno-2,5-difosfonowy, a następnie opracowano efektywną procedurę otrzymywania krystalicznych form związków koordynacyjnych zawierających aniony tiofeno-2,5-difosfonowe, pełniące funkcję ligandów, oraz jako centra metaliczne jony kobaltu(II), cynku(II) oraz niklu(II). Otrzymane związki koordynacyjne scharakteryzowano rejestrując widma FT-IR, a obserwowane silne pasma w zakresie 1220–1020 cm^{-1} oraz 975–950 cm^{-1} potwierdziły obecność anionów tiofeno-2,5-difosfonowych w ich strukturach.

Słowa kluczowe: kwasy bisfosfonowe, tiofen, chelator, jony metali

Thiophene-2,5-diphosphonic acid was synthesized, and then an effective procedure was developed to obtain crystalline forms of coordination compounds consisting of thiophene-2,5-diphosphonic anions acting as ligands and cobalt(II), zinc(II) and nickel(II) ions as metal centres. The obtained coordination compounds were characterized by recording the FT-IR spectra. A strong band in the range of 1220–1020 cm^{-1} and 975–950 cm^{-1} was observed as a result of the occurrence of thiophene-2,5-diphosphonic anions in their structure.

Keywords: bisphosphonic acids, thiophene, chelator, coordination compounds, spectroscopy

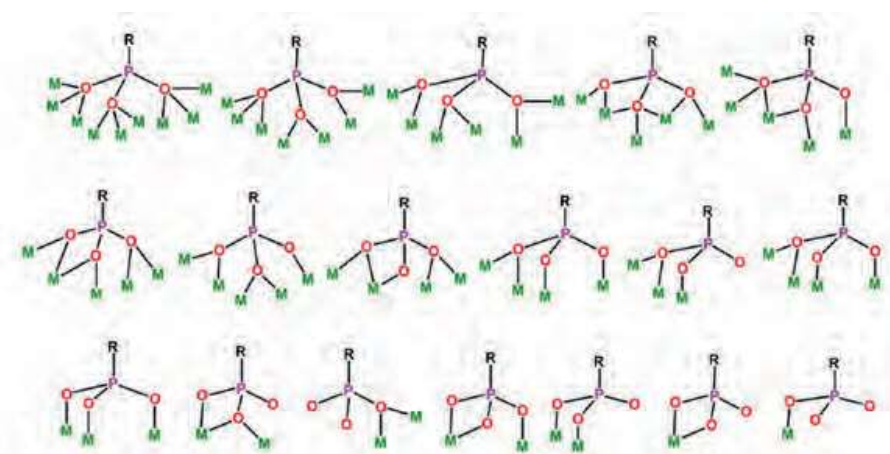
Wstęp

Związki fosforoorganiczne, ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne, znalazły szerokie zastosowanie w wielu kluczowych obszarach przemysłu chemicznego. Stosuje się je w syntezie chemikaliów użytkowych, takich jak środki zmniejszające palność [1], powłoki antykorozyjne i kleje [2] oraz ligandy dla katalizy [3]. Ponadto, odgrywają one istotną rolę w produkcji agrochemikaliów, w tym insektycydów, herbicydów i fungicydów [4], a także związków aktywnych farmaceutycznie [5]. Użyteczność związków fosforoorganicznych jako substancji biologicznie aktywnych wraz z ich zastosowaniem jako ligandów w katalizie uważana jest za najistotniejszą i jednocześnie za najtrudniejszą w projektowaniu nowych struktur, ponieważ w celu kontrolowania procesów biologicznych i chemicznych bardzo często konieczne jest stosowanie cząsteczek o określonej strukturze oraz właściwościach koordynacyjnych.

Do jednych z najważniejszych właściwości kwasów fosfonowych należy ich zdolność do koordynowania jonów metali z uwagi na obecność donorowych atomów tlenu [6–13]. Obecne w cząsteczkach kwasów grupy hydroksylowe ulegają deprotonacji

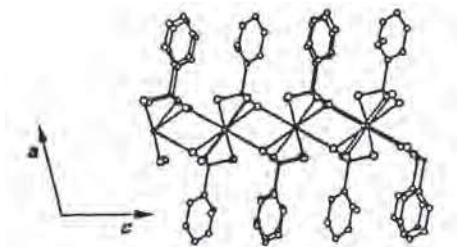
w wodnych roztworach o odpowiednim pH. Produktami reakcji są aniony kwasów fosfonowych $[\text{RPO}_3]^{2-}$ oraz $\{\text{RP}(\text{O})_2(\text{OH})\}^-$. W budowie jonu $[\text{RPO}_3]^{2-}$ wyróżnia się trzy atomy tlenu zawierające po 3 wolne pary elektronowe, dlatego każdy z nich jest zdolny do tworzenia aż trzech wiązań koordynacyjnych z jonami metali. Przykłady możliwych różnorodnych połączeń koordynacyjnych przedstawiono na rys. 1 [8].

Ze względu na zdolność wiązania jednocześnie kilku jonów metali, struktury związków koordynacyjnych na bazie anionów kwasów



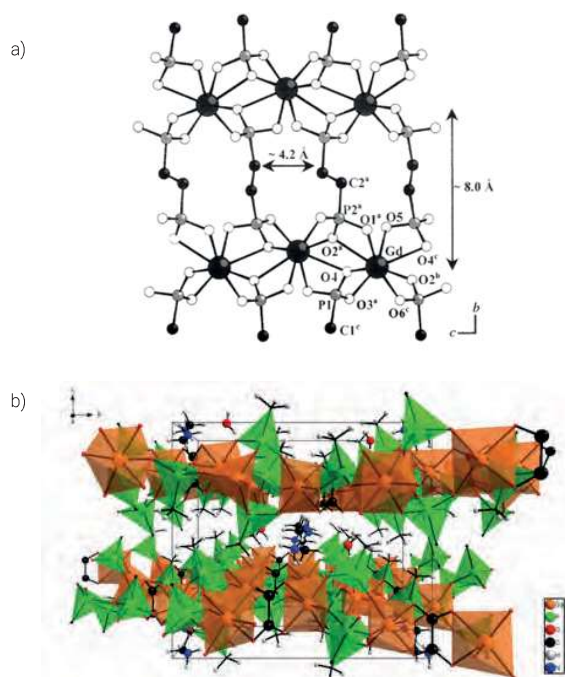
Rys. 1. Możliwe struktury koordynacyjne kwasów fosfonowych z jonami metali [8]

fosfonowych, reprezentujące grupę nieorganiczno-organicznym materiałów hybrydowych MOPs (*hybrid metal organo-phosphate, phosphonate framework materials*), są bardzo rozbudowane. Wśród tego typu materiałów dużą grupę stanowią polimery koordynacyjne [8]. W strukturach $\text{Ba}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)$ oraz $\text{Pb}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)$, fosfonowe atomy tlenu chelatują oraz mostkują ośmiokoordynacyjne centra metaliczne (rys. 2) [14].



Rys. 2. Projekcja struktury związku $\text{Ba}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)$ wzdłuż osi b [14].

Większość prac dotyczy niefunkcjonalizowanych monofosfonianów, których celem była synteza związków warstwowych. Na szczególną uwagę zasługują difosfoniany, ponieważ zastosowanie ich jako ligandów doprowadziło do otrzymania serii struktur trójwymiarowych z jonami lantanowców np. z jonami Gd^{3+} lub Pr^{3+} (rys. 3) [15,16].



Rys. 3. a) Projekcja struktury etylenodifosfonianu gadolinu wzdłuż osi a przedstawiająca kolumnową strukturę warstwową [15], b) wielościenne otoczenie centrów gadolinowych oraz anionów fosfonianowych w strukturze $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]_{0.5}[\text{Ga}_3(\text{PO}_3\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]

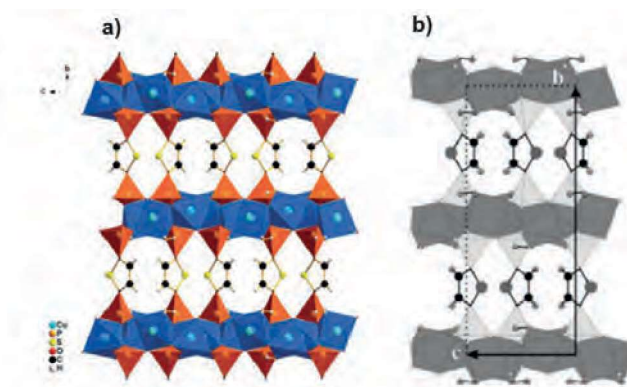
Różnorodność strukturalna związków koordynacyjnych na bazie fosfonianów sprawia, że znajdują one szerokie zastosowanie jako katalizatory, w procesach separacyjnych, podczas oczyszczania wody, jako zaawansowane materiały, a przede wszystkim w medycynie jako leki i inhibitory enzymów [8, 17].

Spośród dużej grupy kwasów difosfonowych, kwas tiofeno-2,5-difosfonowy jest stosunkowo rzadko wykorzystywany jako ligand. W literaturze znane są jedynie dwa doniesienia naukowe, w któ-

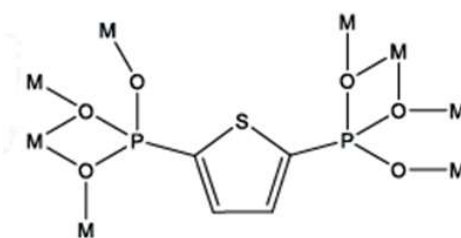
rych można doszukać się opisu syntezy połączeń metal-anion kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego oraz opisu struktur krystalicznych finalnych produktów o wzorach $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3)$ [7] i $\text{Mn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]. W obu strukturach kationy metali są chelatowane przez aniony tiofeno-2,5-difosfonowe (TDF^{4-}) (rys. 4).

Sieci krystaliczne zbudowane są z warstw nieorganicznych $[\text{Cu}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ lub $[\text{MnO}_6\text{H}_2]\text{n}$, które połączone są warstwami organicznymi utworzonymi przez aniony kwasu ($\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3$). Jeden anion TDF^{4-} koordynuje osiem centrów metalicznych, przy czym aż cztery atomy tlenu są bidentnymi atomami donorowymi (rys. 4 i 5).

Uboga ilość danych literaturowych w zakresie tej tematyki zdecydowanie wskazuje na trudności w przeprowadzaniu syntez, które wymagają specyficznych warunków uwzględniających równowagi kwasowo-zasadowe kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego w roztworach wodnych oraz podwyższonych temperatur. Syntezy, mają prowadzić nie tyle do otrzymania samego związku koordynacyjnego, ale dobrej jakości kryształów [6,7]. W sposobie otrzymywania kryształów obu związków, $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3)$ i $\text{Mn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jako rozpuszczalnik zastosowano wodę, a funkcję regulatora pH środowiska pełnił mocznik. Kwasowość środowiska jest jednym z ważniejszych parametrów determinujących sposób koordynacji anionów tiofeno-2,5-difosfonowych. W środowisku o niskim pH, kwas nie jest zdysocjowany i atomy tlenu nie wykazują zdolności koordynacyjnych. Wraz ze wzrostem wartości pH następuje deprotonacja grup $-\text{OH}$ kwasu, a atomy tlenu zyskują zdolności koordynacyjne. Podnoszenie wartości pH możliwe jest dzięki zastosowaniu np. mocznika jako regulatora pH [6,7]. W wodnych roztworach ulega on hydrolizie z wytworzeniem amoniaku, wody oraz ditlenku węgla. Powstały amoniak powoduje wzrost wartości pH [18], a deprotonacja kwasu ułatwia jego rozpuszczanie w wodzie [17]. Dodatkowo temperatura, w jakiej ogrzewano mieszaniny wynosiła 140°C . Różnica związana była przede wszystkim z czasem ogrzewania oraz chłodzenia mieszanin.



Rys. 4. Projekcja struktury a) $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3)]$ – wzdłuż osi a [7]; b) $\text{Mn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – rzut wzdłuż osi a [6].



Rys. 5. Motyw koordynacyjny anionów tiofeno-2,5-difosfonowych (TDF^{4-}) w kryształach $\text{Mn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_4\text{H}_2\text{S-PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]

Celem przeprowadzonych badań było zsyntezowanie kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego oraz zbadanie jego właściwości kompleksotwórczych względem jonów kobaltu(II), cynku(II) oraz niklu(II).

Część doświadczalna

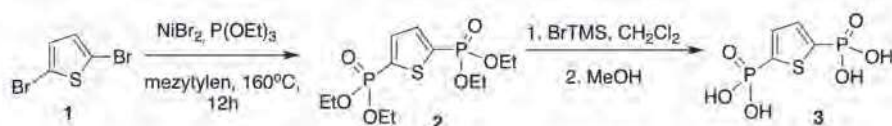
Materiały

Stosowane rozpuszczalniki i reagenty zostały zakupione od standardowych dostawców, ich czystość wynosiła powyżej 99% i były stosowane bez oczyszczania.

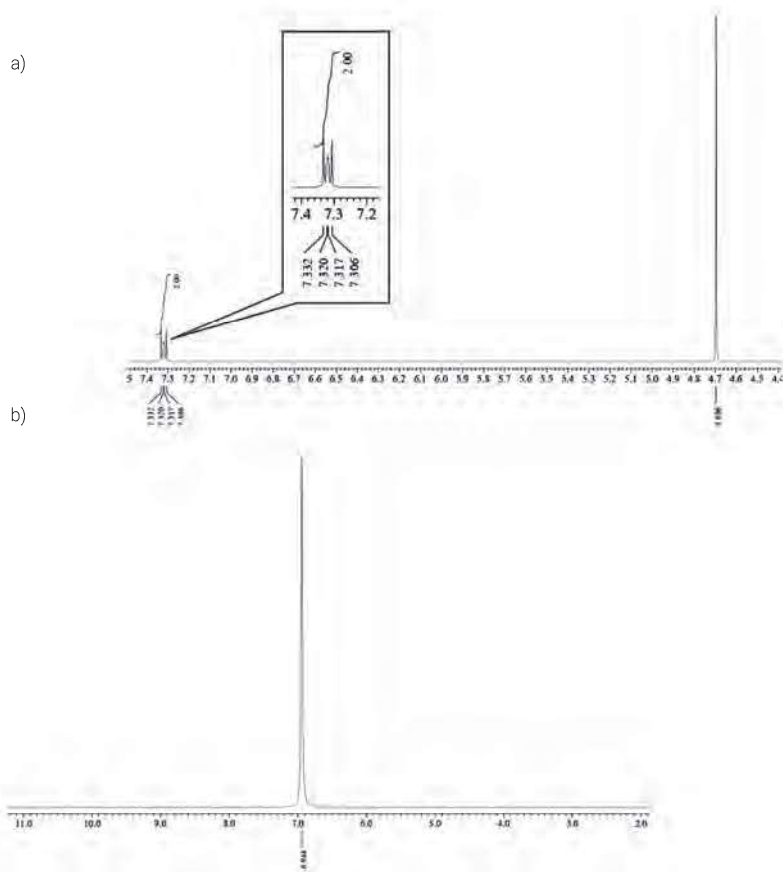
Metodologia i aparatura

Reakcje wymagające ogrzewania przeprowadzono na mieszadło magnetycznym z zewnętrzną kontrolą temperatury i stosując łącznie olejową. Widma ^1H i ^{31}P NMR zostały zarejestrowane na instrumencie Jeol 400yh (400 MHz dla ^1H NMR oraz 162 MHz dla ^{31}P NMR) i do ich obróbki zastosowano oprogramowanie Delta 5.0.5. Widmo masowe o wysokiej rozdzielności zostało zarejestrowane na urządzeniu Waters LCT Premier XE TOF.

Syntezę kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego wykonano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze i bazującą na dwuetapowej sekwencji reakcji (schemat 1) [6].



Schemat 1. Otrzymywanie kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego (3).



Rys. 6. Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) zarejestrowane dla kwasu 3 za pomocą aparatu 400 MHz w D_2O ; a) widmo ^1H NMR, b) ^{31}P NMR.

W pierwszym etapie syntezy, w reakcji Arbusowa katalizowanej bromkiem niklu (NiBr_2) (metoda Tavsza) [19] otrzymano tetraester 2 stosując jako substrat 2,5-dibromtiofen (1). Następnie oczekiwany kwas tiofeno-2,5-difosfonowy 3 otrzymano w reakcji tetraesteru 2 z bromotrimetylosilanem (BrTMS) z wydajnością 90% w postaci beżowego ciała stałego i czystości powyżej 99%. Strukturę finalnego produktu potwierdzono jednoznacznie wykorzystując standardowe techniki spektroskopowe, jądrowy rezonans magnetyczny (NMR) oraz wysokorozdzielczą spektrometrię mas (HR-MS) (Rys. 6).

Na widmie ^1H NMR zarejestrowanym za pomocą aparatu o częstotliwości 400 MHz (rys. 6a) widać wyraźnie w okolicy δ_{H} 7,31 ppm dwa dublety pochodzące od protonów -3 i -4 pierścienia tiofeno-owego. Każdy z sygnałów jest dubletem o stałej sprzężenia $^3\text{JHH} = 5,5$ Hz. Z kolei na widmie ^{31}P NMR (rys. 6b) przy przesunięciu chemicznym równym δ_{P} 6,944 ppm widać ostry singlet pochodzący od dwóch równocennych atomów fosforu.

Ogólna procedura syntez związków koordynacyjnych

Procedury syntez przedstawione w pracach [6,7] zastosowano do otrzymania krystalicznych połączeń koordynacyjnych anionu tiofeno-2,5-difosfonowego z jonami kobaltu(II), cynku(II) oraz niklu(II), których próbę otrzymania podjęto po raz pierwszy. Dodatkowo, w celach porównawczych otrzymano opisane związki z jonami miedzi(II) oraz manganu(II).

Naważkę jednej z soli jonu metalu ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,4$ mmol), kwas tiofeno-2,5-difosfonowy (0,2 mmol) oraz mocznik (0,4 mmol) rozpuszczono w wodzie destylowanej (15 ml). Całość mieszano przez ok. 15 min. w celu rozpuszczenia zawartości. Po dokładnym wymieszaniu zmierzono pH otrzymanego roztworu za pomocą pH-metru. Probówki ogrzewano w suszarce w temp. 140°C przez 48 h. Następnie całość pozostawiono do ochłodzenia w temperaturze pokojowej przez 48 h i ponownie zmierzono pH. We wszystkich przeprowadzonych syntezach produktami końcowymi były mikrokrystaliczne ciała stałe.

Widma FT-IR uzyskanych związków wykonano w zakresie promieniowania elektromagnetycznego w podczerwieni ($4000\text{--}400$ cm^{-1}) za pomocą próżniowego, furierowskiego spektrometru Bruker wyposażonego w moduł Vertex 70v FT-IR. Układ próżniowy zapewniał obniżenie ciśnienia do co najmniej 2 mbar. W trakcie pomiaru zapowietrzana była komora pomiarowa a w pozostałych częściach spektrometru zachowana była próżnia. Pomiar był wykonany techniką osłabionego całkowitego odbicia przy wykorzystaniu jednodobitkowej przystawki ATR z kryształem diamentowym.

Pomiar przeprowadzono na uprzednio odsączonej krysztalach bez jakiegokolwiek ich modyfikacji. Zarejestrowane zostały widma FT-IR otrzymanych związków koordynacyjnych oraz kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego z rozdzielczością 2 cm^{-1} w temperaturze pokojowej. Pomiar

wykonano w Laboratorium Centralnym na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Wyniki badań

Dla przygotowanych mieszanin reagentów w wodzie wykonano dwukrotnie pomiar wartości pH, przed ogrzewaniem oraz po ochłodzeniu. Wyniki przedstawiono w tabeli 1. Wartości pH przed ogrzewaniem były w zakresie 1,5–2,0. Niezależnie od zastosowanego jonu metalu, wartości pH roztworów wzrosły. Dodatkowo przedział uzyskanych wartości był zdecydowanie większy w porównaniu z pierwszym pomiarem i był w zakresie 3,0–7,0. Wzrost wartości pH środowiska, wskazuje na uzyskanie sprzyjających warunków do deprotonacji grup fosfonowych i przeprowadzenie przynajmniej części cząsteczek kwasu w formy jonowe.

Tabela 1. Porównanie wartości pH otrzymanych roztworów

Jon metalu	Wartość pH przed ogrzewaniem	Wartość pH po ochłodzeniu
Mn ²⁺ (d ⁵)	1,81	5,42
Co ²⁺ (d ⁷)	1,65	5,12
Ni ²⁺ (d ⁸)	1,96	5,25
Cu ²⁺ (d ⁹)	1,53	3,12
Zn ²⁺ (d ¹⁰)	1,64	6,85

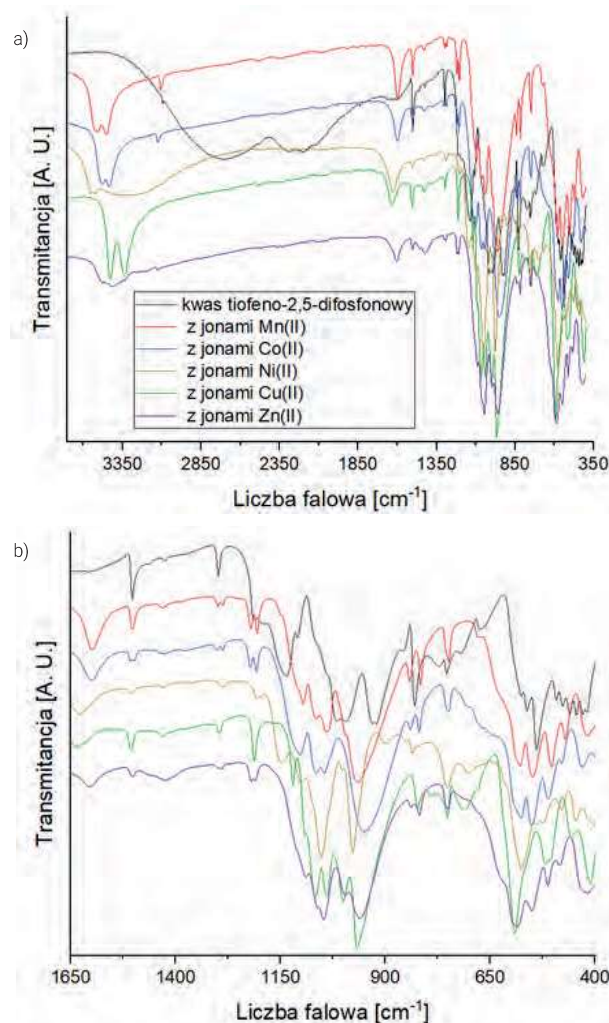
Analiza porównawcza widm FT-IR otrzymanych związków koordynacyjnych

Porównanie widm FT-IR otrzymanych związków koordynacyjnych oraz kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego przedstawiono na rys. 7.

W cząsteczkach kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego, drgania rozciągające $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}})$ oraz drgania deformacyjne C-H generują pasma o średniej intensywności w zakresie 1600–1400 cm⁻¹ (rys. 7). Charakterystyczny obszar absorpcji w zakresie 1220–850 cm⁻¹ jest związany z dwoma typami drgań rozciągających w anionie fosfonowym: P=O oraz P-O. Średniej intensywności pasmo z maksimum przy 829 cm⁻¹ jest związane z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{C}-\text{S})$ w pierścieniu aromatycznym. Drganiom rozciągającym $\nu(\text{P}-\text{C})$ można przypisać serię blisko energetycznych pasm, raczej słabej intensywności, z maksimumami przy 773 cm⁻¹, 753 cm⁻¹ oraz 715 cm⁻¹ [20–22].

W widmach IR wszystkich otrzymanych związków koordynacyjnych obserwuje się charakterystyczne pasma absorpcji w obszarze 1220–850 cm⁻¹, które potwierdzają obecność anionów fosfonowych w strukturach otrzymanych kompleksów (rys 7). Pasma o dużej intensywności, które można przypisać drganiami rozciągającym $\nu(\text{P}=\text{O})$ oraz $\nu(\text{P}-\text{O})$ w anionie fosfonowym obserwuje się odpowiednio w zakresach 1220–1020 cm⁻¹ oraz 975–950 cm⁻¹. Zaangażowanie atomów tlenu anionów tiofeno-2,5-difosfonowych w koordynację jonów metali ma szczególny wpływ na energię drgań $\nu(\text{P}=\text{O})$ oraz $\nu(\text{P}-\text{O})$, ponieważ w widmach związków pasma są wyraźnie przesunięte w kierunku wyższych energii o 20–30 cm⁻¹, a największe przesunięcie obserwuje się dla związku z jonami Ni(II).

Pasma odpowiadające drganiami $\nu(\text{C}-\text{S})$ oraz $\nu(\text{P}-\text{C})$, w widmach kompleksów są mniej intensywne w porównaniu z widmem czystego kwasu najprawdopodobniej ze względu na usztywnienie pierścienia aromatycznego, obserwowane są przy wartościach energii ca. 830 cm⁻¹ oraz 750 cm⁻¹. Efekt kompleksowania anionów kwasu ma nieznaczny wpływ na zmianę energii tych drgań. Drgania $\nu(\text{C}-\text{S})$ w czystym kwasie generują pasmo z maksimum przy 829 cm⁻¹, natomiast w widmach kompleksów obserwuje się



Rys. 7. Porównanie widm FT-IR kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego oraz otrzymanych związków koordynacyjnych w zakresach spektralnych a) 3500–350 cm⁻¹ oraz b) 1650–400 cm⁻¹

słabe przesunięcie w kierunku mniejszych energii czyli do 816 cm⁻¹, 823 cm⁻¹, 821 cm⁻¹, 817 cm⁻¹ oraz 813 cm⁻¹ odpowiednio dla jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) oraz Mn(II). Pasma przypisane drganiami $\nu(\text{P}-\text{C})$ w kwasie występuje przy 753 cm⁻¹, natomiast w widmach związków odpowiednio dla jonów Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) oraz Mn(II) maksima pasm występują przy 749 cm⁻¹, 749 cm⁻¹, 752 cm⁻¹, 750 cm⁻¹ oraz 748 cm⁻¹.

Ciekawy jest fakt, że widma IR literaturowo scharakteryzowanych strukturalnie dwóch związków: Mn₂(O₃P-C₄H₂S-PO₃)·2H₂O [6] oraz Cu₂(O₃P-C₄H₂S-PO₃)(H₂O)₂ [7] zawierających porównywalne ułożenia motywów tiofenowych oraz koordynacyjnych, wykazują jednak duże różnice szczególnie w zakresie pasm generowanych przez drgania $\nu(\text{P}=\text{O})$ oraz $\nu(\text{P}-\text{O})$.

Warto podkreślić, że widma IR nowo otrzymanych kompleksów jonów Co(II) oraz Zn(II) wykazują bardzo dużą korelację z widmem opisanego w literaturze związku Mn₂(O₃P-C₄H₂S-PO₃)·2H₂O [6], co pozwala wnioskować o ich bardzo zbliżonej budowie strukturalnej.

Podsumowanie i wnioski

W pierwszym etapie badań zsyntezowano kwas tiofeno-2,5-difosfonowy. Drugi etap badań obejmował opracowanie efektywnej

procedury otrzymywania krystalicznych form jego związków koordynacyjnych z jonami kobaltu(II), cynku(II) oraz niklu(II). Otrzymane kompleksy scharakteryzowano rejestrując widma FT-IR. Finalnie otrzymano pięć krystalicznych produktów. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że etapy syntezy przeprowadzonej przez J.-M. Rueff i współpr. dla związku koordynacyjnego zawierającego aniony tiofeno-2,5-difosfonowe oraz jony Mn(II) [6], mogą być zastosowane również do otrzymywania związków koordynacyjnych z jonami Zn^{2+} , Ni^{2+} oraz Co^{2+} . Analiza widm FT-IR otrzymanych połączeń koordynacyjnych, szczególnie pasma obserwowane w zakresach 1220–1020 cm^{-1} oraz 975–950 cm^{-1} generowane przez drgania rozciągające P=O oraz P-O w anionach fosfonowych, potwierdza obecność anionów tiofeno-2,5-difosfonowych w ich strukturach. Dalsze badania nad opracowaniem procedur syntezy analogów kwasu tiofeno-2,5-difosfonowego oraz zastosowaniem ich jako efektywnych chelatorów dla jonów metali bloków s- i d- elektronowych są w trakcie realizacji.

Mgr inż. Zuzanna Walkowiak w 2024 roku ukończyła studia II stopnia na kierunku Technologia Chemiczna na specjalności Technology of Fine Chemicals na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Jej badania w ramach pracy magisterskiej i inżynierskiej obejmowały syntezę związków fosforoorganicznych oraz ich zastosowanie w związkach koordynacyjnych. Promotorem pracy magisterskiej i inżynierskiej był dr hab. inż. Tomasz Olszewski, prof. PWr a badania realizowane były we współpracy z dr hab. inż. Agnieszką Wojciechowską, prof. PWr.

Dr hab. inż. Agnieszka Wojciechowska, prof. PWr, jest związana z Wydziałem Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, gdzie ukończyła studia magisterskie oraz uzyskała stopień doktora nauk chemicznych (2002 r.) oraz doktora habilitowanego (2017 r.). Prowadzone badania naukowe koncentrują się na syntezie oraz szerokim zastosowaniu związków koordynacyjnych szczególnie z metalami bloku d.

Dr hab. inż. Tomasz K. Olszewski, prof. PWr ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w 2002 r. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 2006 r., a doktora habilitowanego w 2016 r. na tym samym Wydziale. Odbił szereg staży naukowych w ośrodkach badawczych w Danii, Grecji, Francji i Hiszpanii a także zdobył doświadczenie w pracy w przemyśle chemicznym. Z Politechniką Wrocławską związany jest na stałe od 2012 roku. W zespole dr. Olszewskiego stosowana w pracach eksperymentalnych metodologia wykorzystuje jako narzędzie badawcze klasyczną chemię organiczną z elementami syntezy asymetrycznej oraz katalizy. Aktualnie prowadzone badania koncentrują się na otrzymywaniu nowych związków fosforoorganicznych posiadających zdefiniowaną aktywność biologiczną i/lub ciekawe właściwości fizyczne i chemiczne. Ponadto, prowadzone są badania związane z katalizą a w szczególności katalityczną reakcją metatezy olefin oraz procesami z udziałem katalizatorów uzyskiwanych z biomasy pochodzącej z fitoremediacji terenów skażonych metalami.

LITERATURA

- [1] Wendels S., Chavez T., Bonnet M., Salmeia K. A., Gaan S.: *Recent Developments in Organophosphorus Flame Retardants Containing P-C Bond and Their Applications*, Materials 2017, 10 (11), 784. DOI: 10.3390/ma10070784.
- [2] Wehbi M., Mehdi A., Negrell C., David G., Alaaeddine A., Ameduri B.: *Phosphorus-Containing Fluoropolymers: State of the Art and Applications*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12 (1), 38–59, DOI: 10.1021/acsami.9b16228.
- [3] Cabre A., Riera A., Verdaguer X.: *P-Stereogenic Amino-Phosphines as Chiral Ligands: From Privileged Intermediates to Asymmetric Catalysis*, Acc. Chem. Res. 2020, 53 (3), 676–689, DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00633.
- [4] Zhou Ch., Luo X., Chen N., Zhang L., Gao J.: *C-P Natural Products as Next-Generation Herbicides: Chemistry and Biology of Glufosinate*, J. Agric. Food Chem. 2020, 68 (13), 3344–3353, DOI: 10.1021/acs.jafc.0c00052.
- [5] Abdou M. M.: *Synopsis of recent synthetic methods and biological applications of phosphinic acid derivatives*, Tetrahedron 2020, 76, 131251, DOI: 10.1016/j.tet.2020.131251.
- [6] Rueff J.-M., Perez O., Pautrat A., Barrier N., Hix G. B., Hernot S., Couthon-Gourvès H., Jaffrès P.-A.: *Structural Study of Hydrated/Dehydrated Manganese Thiophene-2,5-diphosphonate Metal Organic Framework, $Mn_2(O_3P-C_4H_2S-PO_3) \cdot 2H_2O$* , Inorg. Chem. 2012, 51 (19), 10251–1026, DOI:10.1021/ic301187y.
- [7] Bloyet C., Roger M., Rueff J.-M., Raveau B., Lohier J.-F., Rogez G., Jaffrès P.-A.: *The Dimeric Pyramidal $Cu_2O_6(H_2O)_2$ Unit – A Structural Invariant of a Homologous Series of Copper-Layered Phosphonates*, Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 28, 4643–4648, DOI:10.1002/ejic.201600613.
- [8] Goura J., Chandrasekhar V.: *Molecular Metal Phosphonates*, Chem. Rev. 2015, 115 (14), 6854–6965, DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00107.
- [9] Clearfield A.: *Coordination chemistry of phosphonic acids with special relevance to rare earths*, J. Alloys Compounds 2006, 418, 128–138, DOI:10.1016/j.jallcom.2005.08.109.
- [10] Schull T. L., Andrew Knight D.: *Organometallic phosphonic acids: synthesis and coordination chemistry*, Coord. Chem. Rev. 2005, 249 (11-12) 1269–1282, DOI:10.1016/j.ccr.2005.02.005.
- [11] Rathore K., Jangir R.: *Insight into Synthesis, properties and applications of metal Phosphonates: Emphasis on catalytic activity*, Inorg. Chim. Acta 2024, 559, 121804, DOI:10.1016/j.ica.2023.121804.
- [12] Kan W.-Q., Xu J.-M., Wen S.-Z., Yang L.: *Metal ions directed assembly of two coordination polymers based on an organic phosphonate anion and a multidentate N-donor ligand*, J. Mol. Struct. 2017, 1128, 513–519, DOI:10.1016/j.molstruc.2016.09.029.
- [13] Kostelnik T. I., Scheiber H., Cappai R., Choudhary N., Lindheimer F., de Guadalupe Jaraquemada-Pelaez M., Orvig Ch.: *Phosphonate Chelators for Medicinal Metal Ions*, Inorg. Chem. 2021, 60 (8), 5343–5361, DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c00290.
- [14] Poojary D. M., Zhang B., Cabeza A., Aranda M. A. G., Bruque S., Clearfield A.: *Synthesis and crystal structures of two metal phosphonates, $M(H_2PC_2H_4)_2$ ($M = Ba, Pb$)*, J. Mater. Chem. 1996, 6 (4), 639–644, DOI:10.1039/JM9960600639.
- [15] Serpaggi F., Ferey G.: *Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 6† Hydrothermal synthesis and X-ray powder ab initio structure determination of MIL-11, a series of lanthanide organodiphosphonates with three-dimensional networks, $LnIII(H_2O)_3(CH_2)_nPO_3$ ($n=1-3$)*, J. Mater. Chem. 1998, 8 (12), 2749–2755, DOI:10.1039/A802715C.
- [16] Dardar F., Day C. S., El Jazouli A., Sebti S., Lachgar A.: *Synthesis and Characterization of a New Layered Gallium Phosphonate Oxalate $[C_2H_10N_2]_0.5[Ga_3(PO_3CH_3)_4(C_2O_4)] \cdot H_2O$* , J. Chem. Crystallogr. 2019, 49 (1), 44–51, DOI:10.1007/s10870-018-00762-5.
- [17] Panja S., Adams D. J.: *Urea-Urease Reaction in Controlling Properties of Supramolecular Hydrogels: Pros and Cons*, Chem. Eur. J. 2021, 27 (1), 1–13, DOI:10.1002/chem.202100490.
- [18] Sevrain C. M., Berchel M., Couthon H., Jaffrès P.-A.: *Phosphonic acid: preparation and applications*, Beilstein J. Org. Chem. 2017, 13, 2186–2213, DOI:10.3762/bjoc.13.219.
- [19] Tavs P.: *Reaction of aryl halides with trialkyl phosphites or dialkyl phenylphosphonites to aromatic phosphonates or phosphinates by nickel salt catalyzed arylation*, Chem. Ber. 1970, 103 (7), 2428–2436.
- [20] Rico M., Orza J. M., Marcillo J.: *Fundamental vibrations of thiophene and its deuterated derivatives*, Spectrochim. Acta 1965, 21, 680–710, DOI:10.1016/0371-1951(65)80026-1.
- [21] Kadac K., Nowaczyk J.: *Polythiophene nanoparticles in aqueous media*, J. Appl. Polym. Sci. 2016, 133 (9), 43495, DOI: 10.1002/APP.43495.
- [22] Tidjane H., Chafai N., Chafaa S., Bensouici Ch., Bengouguerra K.: *New thiophene-derived α -aminophosphonic acids: Synthesis under microwave irradiations, antioxidant and antifungal activities, DFT investigations and SARS-CoV-2 main protease inhibition*, J. Mol. Struct. 2022, 1250, 131853, DOI:10.1016/j.molstruc.2021.131853.