

Załącznik 2

AUTOREFERAT

Ewa Katarzyna Janus

Rozprawa habilitacyjna

**Chemia i technologia wybranych reakcji Dielsa-Aldera w cieczach
jonowych**

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

1. Imię i nazwisko

Ewa Katarzyna Janus

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/~~artystyczne~~ – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.**23.06.1994 - magister inżynier**

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Technologia Chemiczna, specjalność - Technologia Chemiczna Organiczna
Promotor: dr hab. inż. Regina Dobrzeńska
Tytuł pracy: „Synteza D(+)-pantotenu wapnia“

05.07.1999 - doktor nauk technicznych

Dziedzina: Nauki Techniczne
Dyscyplina: Technologia Chemiczna
Specjalność: Technologia Chemiczna Organiczna
Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Promotor: dr hab. inż. Miłka Antoszczyszyn, prof. PS
Tytuł pracy: „Synteza eterów allilowych wybranych dioli C₄“

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/~~artystycznych~~

01.10.1994 – 30.09.1997	Doktorant – studia doktoranckie Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
01.10.1997 - 30.09.1999	Asystent Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
01.10.1999 – obecnie	Adiunkt Politechnika Szczecińska/Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

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

a) tytuł osiągnięcia naukowego

cykl publikacji na temat:

Chemia i technologia wybranych reakcji Dielsa-Aldera w cieczech jonowych

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

- [H-1]. A. Mazurkiewicz, **E. Janus**, M. Antoszczyszyn, *Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and dimethyl maleate in ionic liquids*, **Polish Journal of Chemical Technology**, 2004, 6, 2, 31-34.
- [H-2]. **E. Janus**, I. Goc-Maciejewska, M. Łożyński, J. Pernak, *Diels-Alder reaction in protic ionic liquids*, **Tetrahedron Letters**, 2006, 47, 4079-4083.
- [H-3]. **E. Janus**, M. Łożyński, J. Pernak, *Protic imidazolium ionic liquids as media for (Z)- to (E)-alkene isomerization*, **Chemistry Letters**, 2006, 35, 2, 210-211.
- [H-4]. A. Dramska, M. Antoszczyszyn, **E. Janus**, *Reakcja Dielsa i Aldera w cieczech jonowych z dodatkiem trifluorometanosulfonianów skandiu i litu jako katalizatorów*, **Przemysł Chemiczny**, 2006, 85, 1, 47-49.
- [H-5]. A. Dramska, **E. Janus**, *Ionic liquids as powerful media in lanthanides triflate catalyzed Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and dimethyl maleate*, **Polish Journal of Chemical Technology**, 2006, 8, 2, 9-11.
- [H-6]. **E. Janus**, W. Stefaniak, *The Diels-Alder reaction in phosphonium ionic liquid catalysed by metal chlorides, triflates and triflimides*, **Catalysis Letters**, 2008, 124, 105-110.
- [H-7]. **E. Janus**, W. Stefaniak, *Study on recycling of the ionic liquid with metallic catalysts in the synthesis of functionalized norbornene*, **Czasopismo Techniczne, Seria-Chemia, z. 2-Ch**, 2008, 16, 229-237.
- [H-8]. **E. Janus**, A. Syguda, K. Materna, *Ionic liquids – Deanol derivatives as the Diels-Alder reaction solvents*, **Central European Journal of Chemistry**, 2010, 8(5), 1138-1144.
- [H-9]. **E. Janus**, *Ciecze jonowe w aspekcie praktycznej przydatności w reakcji Dielsa-Aldera*, **Przemysł Chemiczny**, 2010, 89/11, 1189-1193.
- [H-10]. **E. Janus**, B. Bittner, *Triethylsulfonium Bistriflimide as the Reaction Medium in Catalyzed and Uncatalyzed Cycloaddition [4 + 2]*, **Catalysis Letters**, 2010, 134, 147-154.
- [H-11]. **E. Janus**, *Acidic ionic liquids based on phosphonium chloride metal chlorides – recyclable media and catalysts in Diels-Alder reaction*, **Polish Journal of Chemical Technology**, 2010, 12, 2, 33-37.
- [H-12] B. Bittner, E. Milchert, **E. Janus**, *Mg(OTf)₂ + ionic liquid – recyclable catalytic system in Diels-Alder reaction*, **Polish Journal of Chemical Technology**, 2010, 12, 3, 3-5.

- [H-13]. B. Bittner, **E. Janus**, E. Milchert, *N-hexylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Lewis acids – catalytic systems for Diels–Alder reaction*, **Central European Journal of Chemistry**, 2011, 9(1), 192–198.
- [H-14]. W. Stefaniak, **E. Janus**, E. Milchert, *Diels–Alder Reaction of Cyclopentadiene and Alkyl Acrylates in the Presence of Pyrrolidinium Ionic Liquids with Various Anions*, **Catalysis Letters**, 2011, 141, 742–747.
- [H-15]. B. Bittner, R. Pelech, **E. Janus**, E. Milchert, *Synthesis of 2-Propanoyl-5-Norbornene in Pyridinium Ionic Liquids Catalyzed by Yttrium Salts*, **Catalysis Letters**, 2012, 142, 332–337.
- [H-16]. **E. Janus**, E. Wróblewska, *Zależności pomiędzy stereoselektywnością i szybkością reakcji a polarnością cieczy jonowych*, **Przemysł Chemiczny** 2013, 92(9), 1610–1614.
- [H-17]. **E. Janus**, J. Pernak, *Sposób otrzymywania produktu reakcji Dielsa-Aldera*. Polska. Opis patentowy. **PL 209276 B1**. Opubl. 31.08.2011 WUP 08/2011.
- [H-18]. **E. Janus**, A. Syguda, J. Pernak, *Sposób otrzymywania produktu reakcji Dielsa-Aldera w amoniowych cieczeniach jonowych – pochodnych deanolu*. Polska. Opis patentowy. **PL 210989 B1**. Opubl. 30.03.2012 WUP nr 03/2012.
- [H-19]. **E. Janus**, W. Stefaniak, E. Milchert, B. Bittner, *Sposób otrzymywania pochodnej norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera*. Polska. Opis patentowy. **PL 211024 B1**. Opubl. 30.03.2012 WUP nr 03/12.
- [H-20]. **E. Janus**, B. Bittner, W. Stefaniak, *Sposób otrzymywania pochodnej norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera*. Polska. Opis patentowy. **PL 211023 B1**. Opubl. 30.03.2012 WUP nr 03/12.
- [H-21]. **E. Janus**, B. Bittner, E. Milchert, *Sposób otrzymywania pochodnych norbornenu*. Polska. Opis patentowy. **PL 213609 B1**. Opubl. 30.04.2013, WUP nr 04/2013.
- [H-22]. W. Stefaniak, **E. Janus**, E. Milchert, *Sposób otrzymywania pochodnej norbornenu zawierającej grupę ketonową w reakcji Dielsa-Aldera*. Polska. Opis patentowy **PL 214051 B1**. Opubl. 28.06.2013 WUP nr 06/2013.
- [H-23]. B. Bittner, **E. Janus**, W. Stefaniak, E. Milchert, *Sposób otrzymywania pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera*. Polska. Opis patentowy. **PL 214064 B1**. Opubl. 28.06.2013, WUP nr 06/2013.
- [H-24]. **E. Janus**, W. Stefaniak, B. Bittner, *Kwaśne cieczeni jonowe i sposób wytwarzania kwaśnych cieczy jonowych*, **Zgłosz. Nr P.389115** z 24.09.2009. Opubl. 28.03.2011, BUP nr 07/2011. Prawo wyłączne udzielone 21.03.2013.
- [H-25]. B. Bittner, **E. Janus**, E. Milchert, *Sposób otrzymywania 2,3-di(2-metoksykarbonylo)-5-norbornenu*. Polska. Opis patentowy. **PL 214904 B1**. Opubl. 30.09.2013, WUP nr 09/2013.

Sumaryczny *impact factor*: IF (z roku publikacji) = 16,296

Ewa Janus

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

c1) Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej

Badania wchodzące w zakres niniejszej habilitacji inspirowane były intensywnie rozwijanym, od początku lat 90. XX wieku do dziś, nowym nurtem chemii określanym jako „zielona chemia” [1,2]. Podstawowymi narzędziami projektowania technologii, zgodnych z tym nurtem, jest eliminowanie z użycia lotnych rozpuszczalników organicznych i stosowanie alternatywnych, bezpieczniejszych reagentów. Ponadto ważnymi elementami nowych technologii jest wdrażanie bardziej aktywnych i selektywnych katalizatorów, jak i sposobów prowadzenia procesów, umożliwiających wielokrotne użycie katalizatora, z niezmienną aktywnością, w jak największej ilości cykli reakcyjnych [3].

Mając na uwadze zaznaczające się tendencje rozwoju technologii, a także kierując się coraz to liczniejszymi doniesieniami literaturowymi o cieczech jonowych, swoje zainteresowania badawcze, po ukończeniu doktoratu, skierowałam na wykorzystanie cieczy jonowych, jako rozpuszczalników i katalizatorów, a także mediów służących do immobilizowania kwasów Lewisa, w wybranych, istotnych przemysłowo procesach i reakcjach syntezy organicznej. Ciecze jonowe ujawniły się pod koniec XX wieku, jako nowe rozpuszczalniki, znakomicie wpisujące się w paradygmat zielonej chemii i projektowanie nowych technologii [4,5].

Potencjał cieczy jonowych wynika z ich budowy. Ogromna ilość struktur kationów, anionów i ich kombinacji, przekłada się na szerokie spektrum właściwości fizykochemicznych. Wiele z cieczy jonowych występuje w postaci płynnej już w temperaturze pokojowej lub niższej i pozostaje w stanie ciekłym w szerokim zakresie temperatur. Przy tym, ciecze jonowe charakteryzuje niepalność oraz w większości przypadków, szczególnie niska lotność w porównaniu do powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych. Ponadto odpowiedni dobór kationu i anionu stwarza możliwość otrzymania cieczy jonowych wykazujących aktywność katalityczną. Oprócz wymienionych właściwości cieczy jonowych, równie interesującymi i stanowiącymi inspirację dla moich badań, były pierwsze doniesienia o zwiększonej aktywności katalizatorów metalicznych w cieczech jonowych, w porównaniu do aktywności tychże katalizatorów, uzyskiwanych w tradycyjnych rozpuszczalnikach organicznych oraz informacje dotyczące możliwości recyklingu zarówno cieczy jonowych, jak i układów katalitycznych otrzymanych z cieczy jonowych i katalizatorów metalicznych [6]. Ciecze jonowe stworzyły więc możliwość projektowania nowych technologii, nieobarczonych problemem emisji rozpuszczalnika do atmosfery, a więc bardziej bezpiecznych dla środowiska oraz projektowania procesów katalitycznych bardziej wydajnych i selektywnych, z wielokrotnym wykorzystaniem katalizatora.

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna obejmuje 25 publikacji, w tym 16 artykułów i 9 patentów i dotyczy chemii oraz technologii wybranych reakcji Dielsa-Aldera w cieczech jonowych. Reakcja Dielsa-Aldera wydawała mi się jedną z najbardziej godnych uwagi, gdyż posiada duże praktyczne

znaczenie w syntezie związków cyklicznych, które niejednokrotnie są niemożliwe lub trudne do otrzymania na innej drodze. Często jest jednym z etapów wieloetapowych syntez, w tym także w syntezie produktów naturalnych i substancji biologicznie aktywnych. Wiele związków otrzymywanych w tego typu procesach znalazło szerokie zastosowanie w takich gałęziach przemysłu, jak petrochemia, budownictwo, czy farmacja. Z tego powodu poszukiwane są metody zwiększenia szybkości i wydajności tych reakcji, a także ich regio-, stereo- i enancjoselektywności. Wiadomo, że rezultaty prowadzonych procesów w dużym stopniu zależą od środowiska reakcji oraz użytego katalizatora. W roku 1980 wykazano pozytywny wpływ wody na przebieg reakcji Dielsa-Aldera [7]. Jonowa budowa cieczy jonowych sugerowała, że mogą być one jeszcze lepszymi rozpuszczalnikami dla tej reakcji niż woda. Wskazywały na to także pierwsze doniesienia literaturowe, które ukazały się u schyłku XX wieku. Stwierdzono w nich między innymi, że reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i ketonem metyloowo-winylowym przebiega znacznie szybciej w cieczy jonowej niż w wodzie, metanolu czy chlorku metylenu [8]. Z kolei Howarth i współpracownicy [9] wykazali katalityczny wpływ soli dialkiloimidazoliowych na reakcje cyklopentadienu z aldehydem krotonowym lub metakroleiną, prowadzone w środowisku chlorku metylenu. Bez dodatku soli dialkiloimidazoliowych produkty reakcji Dielsa-Aldera nie tworzyły się. W wydanej w 1999 roku publikacji zespołu Seddona [10], na przykładzie reakcji cyklopentadienu z akrylanem etylu ustalono, że obecność cieczy jonowej z anionem PF_6 pozwala uzyskać taką samą stereoselektywność *endo:egzo*, jak przy udziale powszechnie wówczas stosowanego katalizatora litowego - $\text{LiClO}_4\text{-Et}_2\text{O}$. Wydajność produktu w tej cieczy jonowej była porównywalna do uzyskiwanej w środowisku wody.

Jednak wachlarz cieczy jonowych, które stosowano pod koniec XX i na początku XXI wieku był niewielki. W roku 2002, gdy zaczynałam pracę z cieciami jonowymi były one syntezowane wyłącznie w skali laboratoryjnej, a ich ceny były bardzo wysokie. Rozszerzenie produkcji cieczy jonowych w kolejnych latach przez firmy: Merck, BASF, CYTEC (Kanada) i IoLiTec znacząco zwiększyło do nich dostęp i spowodowało intensywny rozwój badań nad ich zastosowaniem. Istotne dla przebiegu moich badań były także ciecze jonowe otrzymane w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, w zespole profesora Juliusza Pernaka. Syntezowane tam ciecze jonowe umożliwiły mi przebadanie wpływu wielu nowych struktur kationów i anionów na procesy Dielsa-Aldera. Badania przedstawione w rozprawie habilitacyjnej zrealizowałam w dużej części, w ramach projektu badawczego N205 055 31/2491, finansowanego przez MNiSW, w latach 2006-2009, którego byłam kierownikiem.

Celem moich badań było **określenie wpływu różnych elementów budowy cieczy jonowej na przebieg wybranych reakcji Dielsa-Aldera, w obecności i bez obecności kwasów Lewisa**. Na tej podstawie zamierzałam **wytypować ciecze jonowe oraz układy katalityczne złożone z cieczy jonowej i kwasu Lewisa**, pozwalające uzyskiwać produkty reakcji Dielsa-Aldera z wysoką wydajnością i stereoselektywnością oraz możliwe do odzyskiwania po reakcji i do ponownego użycia

w kolejnych syntezach. W badaniach zastosowałam dostępne handlowo kwasy Lewisa, z grupy przede wszystkim chlorków i trifluorometanosulfonianów metali oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidków metali. Kluczem do uzyskania wysokiej aktywności kwasów Lewisa przy jednoczesnej możliwości ich recyklingu wydawał się być wybór odpowiedniej cieczy jonowej.

Badania, które pozwoliły mi na osiągnięcie zamierzonego celu obejmowały:

- ustalenie zależności pomiędzy strukturą cieczy jonowej, a wydajnością, szybkością i stereo- lub regioselektywnością wybranych reakcji Dielsa-Aldera, prowadzonych bez obecności kwasu Lewisa,
- ustalenie zależności pomiędzy wynikami reakcji (wydajnością, stereo- lub regioselektywnością) a składem układu katalitycznego, w tym budową kwasu Lewisa i strukturą cieczy jonowej oraz stężeniem kwasu Lewisa w cieczy jonowej,
- ustalenie wpływu na przebieg reakcji najistotniejszych parametrów technologicznych, takich jak: temperatura, czas reakcji, ilość układu katalitycznego (kwas Lewisa + ciecz jonowa) względem reagentów,
- opracowanie metod oddzielania najefektywniejszych układów katalitycznych od produktu reakcji oraz ustalenie stabilności katalizatora w kolejnych cyklach reakcyjnych.

Oczekiwałam, że ustalenie korelacji pomiędzy budową kwasu Lewisa, jego aktywnością i siłą immobilizowania, a strukturą cieczy jonowej może mieć bardziej uniwersalny charakter, tzn. może być wykorzystane w innych reakcjach, w których kwasy Lewisa pełnią rolę katalizatorów. W tym kontekście wybrane układy katalityczne wykorzystałam z powodzeniem w syntezie acetai [11].

Chciałabym podkreślić, że nadal prowadzę badania związane z reakcją Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych, w oparciu o inne surowce. Dotyczą one opracowania efektywnej metody syntezy produktu reakcji Dielsa-Aldera, z wysokim nadmiarem enancjomerycznym. Jeden z wariantów tych prac obejmuje zastosowanie chiralnych cieczy jonowych, w tym protonowych oraz ustalenie wpływu struktury chiralnego podstawnika w kationie cieczy jonowej, na stosunek diastereomerycznych produktów i ich nadmiary enancjomeryczne. Drugi z wariantów uwzględnia użycie cieczy jonowych w połączeniu z chiralnymi katalizatorami typu kompleksów salenu. Tematykę tą realizuję w ramach, kierowanego przeze mnie projektu badawczego 2012/05/B/ST5/01689 (2013-2016), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

c2) Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu publikacji, składających się na rozprawę habilitacyjną

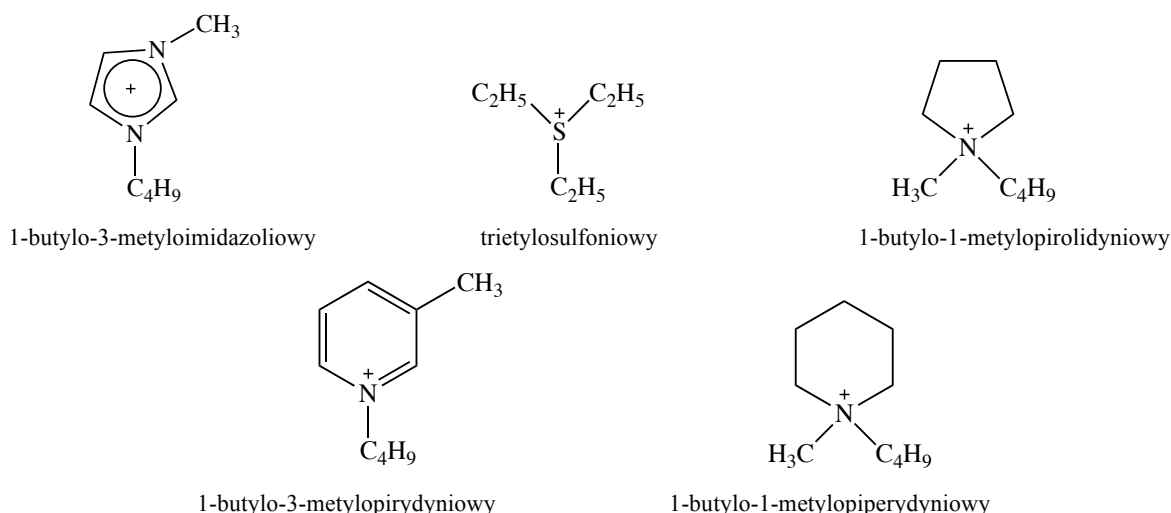
Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń stosowanych w autoreferacie

[NTf ₂] ⁻ = [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy
[Lact] ⁻	anion mleczanowy
[Sal] ⁻	anion salicylanowy
DMAE	2-(dimetyloamino)etanol, deanol
[OTf] ⁻ = [CF ₃ SO ₃] ⁻	anion trifluorometanosulfonianowy
[FAP] ⁻ = [(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ⁻	anion tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowy
[Aces] ⁻	anion acesulfamowy
[Sach] ⁻	anion sacharynianowy
TON	(ang. <i>Turnover Number</i>) – sprawność katalizatora określająca ilość substratu ulegającego reakcji w przeliczeniu na jednostkę ilości katalizatora
TOF	(ang. <i>Turnover Frequency</i>) – sprawność katalizatora w przeliczeniu na jednostkę czasu
MALDI/TOF	(ang. <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation/ Time Of Flight</i>) – jonizacja laserowa z udziałem matrycy/analizator czasu przelotu

c2.1. Reakcje Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych, bez dodatku kwasu Lewisa

Badania wchodzące w zakres rozprawy habilitacyjnej dotyczą reakcji Dielsa-Aldera w normalnym układzie elektronowym reagentów. Jako dieny stosowałam głównie cyklopentadien, cykloheksadien oraz niepodstawiony i podstawiony 1,3-butadien. Z kolei, jako dienofile wykorzystywałam α,β-nienasycone związki karbonylowe, takie jak estry, ketony i aldehydy. W reakcji otrzymywałam odpowiednie pochodne bicyklo[2.2.1]hept-2-enu (norbornenu), bicyklo[2.2.2]okt-2-enu i cykloheksenu. Ocenę wpływu budowy cieczy jonowej na przebieg reakcji Dielsa-Aldera przeprowadzałam na podstawie szybkości reakcji, wydajności produktu, a także stereoselektywności lub regioselektywności, wyrażonej stosunkiem powstających diastereomerycznych produktów *endo* i *egzo* dla pochodnych bicyklo[2.2.1]hept-2-enu i bicyklo[2.2.2]okt-2-enu lub stosunkiem regioizomerów dla pochodnych cykloheksenu.

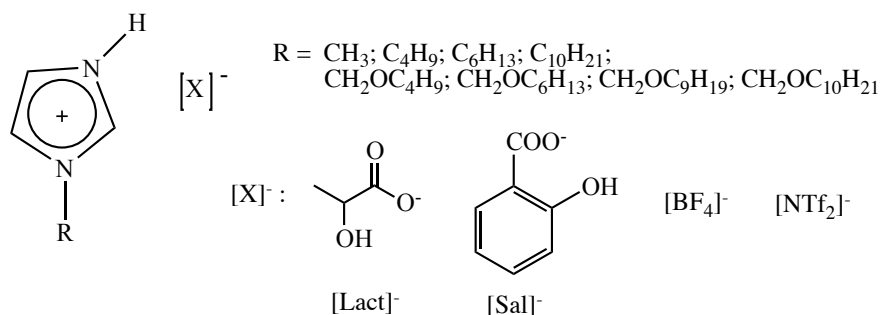
Zgodnie z założeniami zielonej chemii, ciecze jonowe stanowiły bezpieczniejszy zamiennik lotnych rozpuszczalników organicznych. Zalety zastosowania cieczy jonowych wyrażały się także w wyższych szybkościach i stereoselektywnościach w porównaniu do uzyskiwanych w tradycyjnych rozpuszczalnikach protonowych i aprotonowych. W początkowej fazie badań zaplanowałam doświadczenia porównujące przebieg reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w środowisku tetrafluoroboranów 1-alkoksymetylo-3-metyloimidazoliowych oraz chlorku metylenu i metanolu [**H-1**]. Przebieg tej samej reakcji badałam także w środowisku etanolu i toluenu oraz cieczy jonowych zbudowanych z anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego [NTf₂]⁻ i różnych kationów (rys. 1) – imidazoliowego, sulfoniowego, piroolidyniowego, pirydyniowego i piperydyniowego [**H-10**]. Ciecze jonowe z anionem [NTf₂]⁻ najliczniej występowały w postaci płynnej już w temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Kationy cieczy jonowych stosowanych w pracy [H-10].

Na przykładzie reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu, w której produktami były 2,3-*endo,endo*-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornen (w skrócie *endo*) i 2,3-*egzo,egzo*-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornen (w skrócie *egzo*), wykazałam, że stałe szybkości reakcji w cieczach jonowych były większe niż w tradycyjnych rozpuszczalnikach organicznych, przy czym wartości osiągnięte w cieczach jonowych były bliższe uzyskiwanym w rozpuszczalnikach polarnych niż niepolarnych [H-1], [H-10]. Przedstawiłam koncepcję, że podobnie jak w wodzie, tak i w rozpuszczalnikach polarnych oraz w cieczach jonowych, mamy do czynienia z oddziaływaniami solwofobowymi. W wyniku dążenia reagentów do zminimalizowania kontaktu z rozpuszczalnikiem, następuje ich asocjacja co znajduje odzwierciedlenie w większych wartościach stałej szybkości reakcji. Jednak, stereoselektywności *endo:egzo* w cieczach jonowych były niższe niż w metanolu i etanolu, a zbliżone do uzyskiwanych w toluenie. Wyniki te sugerowały, że wiązanie wodorowe może mieć wpływ na stereoselektywność. Zwrócono na to także uwagę w badaniach zespołu Weltona [12]. Wskazywały one na udział wiązania wodorowego pomiędzy protonem przy węglu C2 pierścienia imidazoliowego cieczy jonowej a dienofilem w kontroli stereoselektywności *endo:egzo*.

Zważywszy na dominujący wpływ protonu i wiązania wodorowego, swoją uwagę skierowałam na **protonowe imidazoliowe ciecze jonowe** (rys.2), licząc na uzyskanie jeszcze większej stereoselektywności *endo:egzo* niż w stosowanych dotychczas solach aprotonowych. W zastosowanych przeze mnie cieczach jonowych, proton połączony był z jednym z atomów azotu pierścienia imidazoliowego, podczas, gdy przy drugim z atomów azotu znajdował się podstawnik alkilowy lub alkoksymetylowy. Różne aniony – mleczanowy [Lact]⁻, salicylanowy [Sal]⁻, tetrafluoroboranowy [BF₄]⁻ i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy [NTf₂]⁻, pozwoliły mi dodatkowo porównać wpływ tego elementu struktury cieczy jonowych na wynik reakcji Dielsa-Aldera [H-2].



Rys. 2. Protonowe imidazoliowe cieczy jonowe stosowane w pracach [H-2] i [H-3].

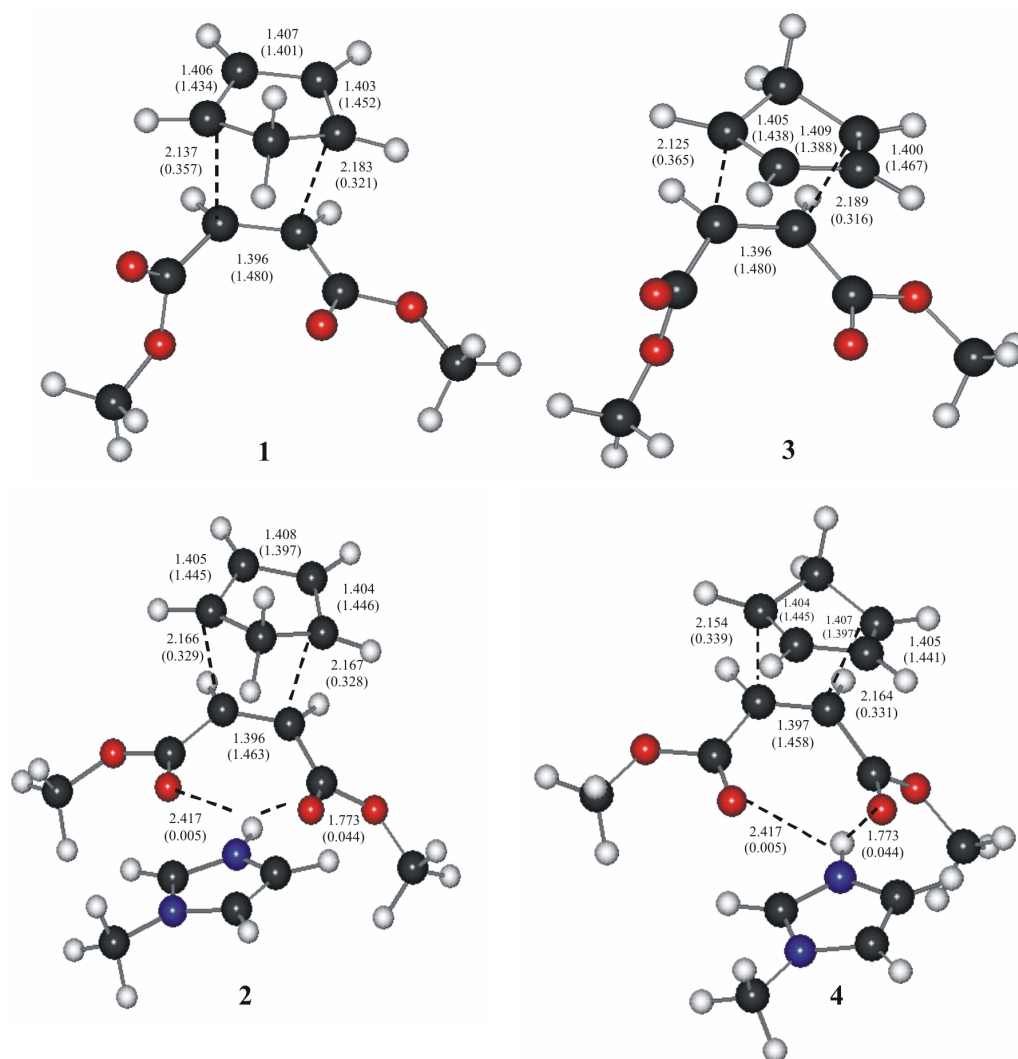
Badając przebieg reakcji cyklopentadienu z akrylanem metyłu i maleiną dimetylu, wykazałam, że w protonowych cieczach jonowych, bez względu na budowę kationu i anionu, powstają odpowiednio 2-metoksykarbonylo-5-norbornen lub 2,3-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornen już w temperaturze pokojowej (25°C) i z wydajnością ponad 90%. **Rodzaj anionu okazał się decydujący w kontroli stereoselektywności. Stosunek izomerów *endo:egzo* produktu osiągał ponad 1,5 razy wyższe wartości, w protonowych cieczach jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym – [NTf₂]⁻, niż z anionami: mleczanowym, salicylanowym oraz tetrafluoroboranowym.** Oznaczało to, że anion [NTf₂]⁻ w mniejszym stopniu niż pozostałe aniony koordynuje kation cieczy jonowej, umożliwiając silniejsze oddziaływanie protonu z dienofilem [H-2].

Równocześnie stwierdziłam wzrost szybkości reakcji, z jednoczesnym obniżeniem stereoselektywności, podczas zwiększania temperatury reakcji lub stężenia reagentów w cieczy jonowej. W przypadku reakcji cyklopentadienu z maleiną dimetylu w wyższych temperaturach, oprócz dwóch diastereoizomerów - 2,3-*endo,endo*-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornenu i 2,3-*egzo,egzo*-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornenu, dodatkowo powstawał 2,3-*egzo,endo*-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornen [H-2]. Było to wynikiem cykloaddycji fumaranu dimetylu do cyklopentadienu. Udowodniłam, że protonowe cieczy jonowe katalizują izomeryzację maleiną dimetylu do fumaranu dimetylu, przy czym rodzaj produktu przejściowego zależy od anionu protonowej cieczy jonowej [H-3].

Szczególnym osiągnięciem tego etapu moich badań jest postawienie hipotez odnośnie mechanizmu reakcji Dielsa-Aldera w protonowych cieczach jonowych i udowodnienie ich słuszności metodami modelowania komputerowego w połączeniu z analizą spektroskopową NMR [H-2]. Wykazałam, że reakcja jest katalizowana poprzez utworzenie w etapie pośrednim kompleksu maleiną dimetylu z kationem imidazoliowym. (rys. 3). Istnienie takich oddziaływań potwierdziłam, porównując przesunięcia chemiczne protonów w widmie ¹H NMR tetrafluoroboranu 1-metylo-3H-imidazoliowego oraz jego mieszaniny z maleiną dimetylu w stosunku równomolowym. W tym drugim przypadku analiza NMR wykazała, że proton przy azocie pierścienia imidazoliowego jest dużo

bardziej ekranowany niż proton przy atomie węgla C2 tego pierścienia, a więc w znacznie większym stopniu oddziałuje z grupami elektroakceptorowymi dienofila.

Półempiryczne obliczenia dowiodły, że struktura stanu przejściowego *endo* tworzony z udziałem kationu 1-metylo-3H-imidazoliowego jest o 2,2 kcal/mol bardziej stabilna niż struktura stanu przejściowego dla reakcji bez udziału tego kationu. Ponadto obliczenia pozwoliły udowodnić, że **synchroniczność tworzenia obu wiązań C-C, w reakcji katalizowanej protonowymi cieczeniami jonowymi jest większa niż dla reakcji niekatalizowanej**. Odnosiło się to zarówno do izomeru *endo*, jak i *egzo*. (rys. 3) [H-2].



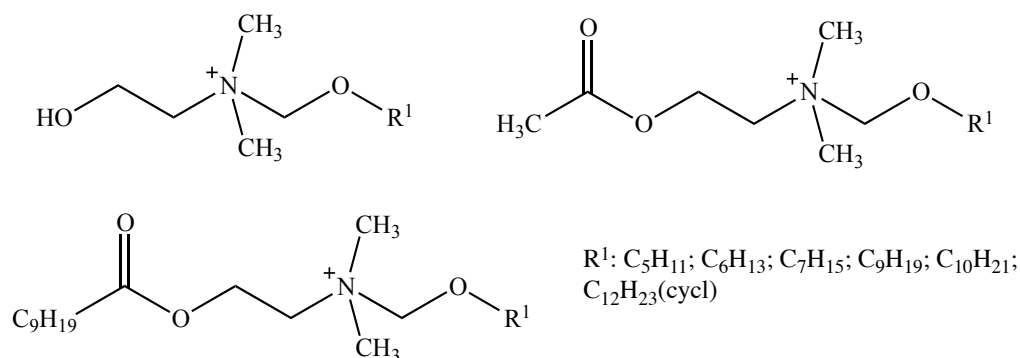
Rys. 3. Geometria stanów przejściowych w reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu, niekatalizowanej (struktury 1 i 3) i katalizowanej kationem 1-metylo-3H-imidazoliowym (struktury 2 i 4); struktury 1, 2 przedstawiają izomer *egzo*; struktury 3 i 4 – izomer *endo*. Podane liczby oznaczają długości wiązań, a wartości w nawiasach - rząd wiązań (bond order - odzwierciedla ilość elektronów uwspólnionych przez atomy w stanie przejściowym) [H-2].

W przedstawionych pracach poza protonowymi cieczeniami jonowymi, najliczniej przebadaną przeze mnie grupę cieczy jonowych, stanowiły **aprotonowe ciecze jonowe**. Znalazły się wśród nich zarówno sole imidazoliowe, a także – **amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe, piroolidyniowe,**

piperydyniowe, pirydyniowe, morfoliniowe. Badałam nie tylko wpływ rodzaju kationu, ale także wpływ podstawników w kationie i rodzaju anionu na przebieg reakcji Dielsa-Aldera.

Wykazałam, że wraz z wydłużaniem łańcucha alkoksylogowego w tetrafluoroboranach 1-alkoksymetylo-3-metyloimidazoliowych następuje wzrost stałej szybkości reakcji Dielsa-Aldera, z równoczesnym nieznacznym obniżeniem stosunku ilościowego diastereoizomerów *endo:egzo* [H-1].

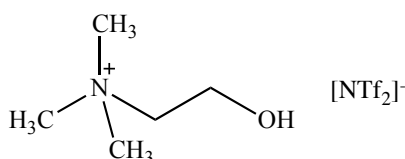
Wpływ rodzaju podstawników w kationie szerzej zbadalam na przykładzie cieczy jonowych, z grupy bis(trifluorometylosulfonyl)imidków amoniowych, będących pochodnymi 2-(dimetyloamino)etanolu (deanolu, DMAE) [H-8]. Deanol jest bardziej dostępnym i tańszym substratem do syntezy cieczy jonowych niż podstawiony imidazol. Ponadto, występująca w nim grupa hydroksyetylowa jest zdolna do tworzenia wiązania wodorowego. Zastosowane w reakcji Dielsa-Aldera sole amoniowe, otrzymane na bazie DMAE, zawierały oprócz dwóch podstawników metylowych oraz grupy hydroksyetylowej przy czwartorzędowym atomie azotu, także różnej długości podstawniki alkoksymetylowe. Ponadto były wśród nich ciecze jonowe, w których grupa hydroksylowa została zestryfikowana (rys. 4).



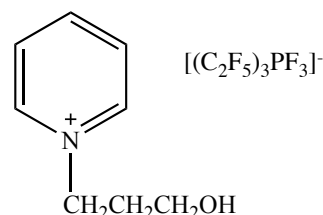
Rys. 4. Struktury kationów amoniowych cieczy jonowych - pochodnych deanolu [H-8].

Ciecze te zastosowałam w reakcji Dielsa-Aldera cyklopentadienu z następującymi dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem metylu i ketonem metylowo-winylowym. Selektywność *endo:egzo* i szybkość reakcji Dielsa-Aldera uzyskiwana w cieczach jonowych zależała od rodzaju dienofila. Reaktywność dienofili w reakcji z cyklopentadienem, wyrażona stałą szybkości reakcji, malała w następującej kolejności: keton metylowo-winylowy > akrylan metylu > maleinian dimetylu. Jednak ogólne zależności stałej szybkości i stereoselektywności *endo:egzo* od struktury cieczy jonowej przedstawiały się tak samo dla każdego z dienofili. Uzyskane wyniki badań pokazały, że **korzystniejsze dla uzyskania wyższych stereoselektywności *endo:egzo* i stałych szybkości reakcji, jest użycie cieczy jonowych zawierających przy atomie azotu krótszy podstawnik alkoksymetylowy oraz podstawnik hydroksyetylowy, zamiast 2-etanoiloksyetylowego** (rys. 4). Jeszcze większy wpływ podstawnika hydroksyalkilowego przy heteroatomie kationu, na zwiększenie stereoselektywności *endo:egzo* i stałej szybkości reakcji zaobserwowałam w środowisku

bis(trifluorometylosulfonylo)imidku choliny [**H-9**] oraz tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanu 1-(hydroksypropylo)pirydyniowego [**H-23**].



bis(trifluorometylosulfonylo)imidku choliny

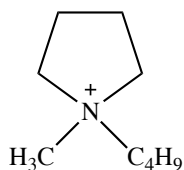


tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-(hydroksypropylo)pirydyniowy

Selektywności *endo:egzo* w cieczach jonowych – solach amoniowych, pochodnych deanolu były takie same lub większe niż uzyskane w protonowych cieczach jonowych - mleczanach i salicylanach 1-alkoksymetylo-3H-imidazoliowych lub 1-alkilo-3H-imidazoliowych. Sposób otrzymywania produktu reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych, pochodnych deanolu uzyskał ochronę patentową [**H-18**].

Kolejnym nowatorskim aspektem moich badań było **ustalenie wpływu anionu aprotonowych cieczy jonowych na przebieg reakcji Dielsa-Aldera**. W tym celu zaplanowałam serię reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu, w środowisku cieczy jonowych zbudowanych z kationu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego i anionów: trifluorometanosulfonianowego [CF_3SO_3^-], w skrócie [OTf]⁻, tetrafluoroboranowego [BF_4^-], metylosiarczanowego(VI) [$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$] i 2-(2-metoksyetoksy)etylosiarczanowego(VI) [$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3^-$] [**H-4**]. Doświadczenia wykazały, że ciecze z anionem tetrafluoroboranowym lub anionami siarczanowymi(VI) prowadzą do wyższych wydajności i stereoselektywności *endo:egzo* niż ciecz zawierająca anion trifluorometanosulfonianowy, który jest słabszą od nich zasadą. Efekt ten był przeciwny do uzyskanego w protonowych cieczach jonowych, gdzie anion [NTf₂]⁻, będący słabszą zasadą prowadził do wyższych stereoselektywności tworzenia izomeru *endo*. Wzrost stężenia reagentów w cieczy jonowej skutkowało uzyskiwaniem wyższych wydajności produktu reakcji Dielsa-Aldera w tym samym czasie, jednak z mniejszą stereoselektywnością w kierunku izomeru *endo*.

Porównanie wpływu innego zestawu anionów: bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego [NTf₂]⁻, trifluorometanosulfonianowego [OTf]⁻, tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowego [(C₂F₅)₃PF₃]⁻ (w skrócie [FAP]⁻), związanych z kationem 1-butylo-1-metylopirolidyniowym wykonałam w oparciu o reakcje cyklopentadienu z estrami kwasu akrylowego (metylowym, etylowym, butylowym i 2-hydroksypropylowym) [**H-14**].



kation 1-butylo-1-metylopirolidyniowy

Wykazały one, że najwyższe stereoselektywności *endo:egzo* odpowiednich produktów osiąga się w cieczy z anionem [OTf]⁻, gdy dienofilem był ester metylowy lub etylowy kwasu akrylowego lub w cieczy z anionem [NTf₂]⁻, gdy dienofilem był akrylan butylu. W przypadku zaś reakcji cyklopentadienu z akrylanem 2-hydroksypropylu w każdej cieczy jonowej powstawał produkt wyłącznie w postaci izomeru *endo*. Ciecz z anionem [OTf]⁻ gwarantowała także uzyskanie najwyższych wydajności produktów [H-14].

Uzyskane wyniki pozwoliły mi stwierdzić, że **połączenie aprotonowych kationów z anionami będącymi silniejszymi zasadami (silniej koordynującymi kation) sprzyja wyższym wydajnościom i stereoselektywnościom *endo:egzo* w reakcji Dielsa-Aldera. W przypadku protonowych cieczy jonowych (zawierających proton przy heteroatomie) oraz cieczy jonowych zawierających w kationie podstawniki zdolne do tworzenia wiązań wodorowych (np. hydroksyalkilowy), wyższe wydajności i stereoselektywności uzyskuje się, gdy anion jest słabszą zasadą.**

Wpływ budowy anionu na przebieg reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu szeroko przebadalam na przykładzie cieczy jonowych zbudowanych z kationów: fosfoniowego, amoniowego i imidazoliowego, zawierających różnej długości podstawniki alkilowe, a także łańcuchy alkilowe sfunkcjonalizowane takimi grupami, jak grupa hydroksylowa, alkoksylowa, benzykowa, estrowa [H-9]. Stosowane ciecze jonowe zawierały aniony – [Cl]⁻, [NTf₂]⁻, [(CN)₂N]⁻, [BF₄]⁻, [NO₃]⁻, [Aces]⁻ (acesulfamowy), [Sach]⁻ (sacharynianowy), [OTf]⁻. Przeprowadzone badania pozwoliły mi sprecyzować najważniejsze kryteria, którymi należy się kierować przy wyborze cieczy jonowej stosowanej do prowadzenia reakcji Dielsa-Aldera. Wyniki uzyskane w tych badaniach [H-9] wraz z wcześniejszymi rezultatami [H-1], [H-2], [H-4], [H-8], pozwoliły mi na zestawienie najważniejszych osiągnięć w zakresie badań wpływu budowy cieczy jonowych na przebieg reakcji Dielsa-Aldera.

Mnogość struktur cieczy jonowych oraz ich właściwości sprawiły, że celowym stała się wieloparametryczna analiza i korelacja podstawowych właściwości fizykochemicznych cieczy jonowych i ich skuteczności, określonej wynikiem reakcji Dielsa-Aldera. Poza temperaturą topnienia, lepkością i stabilnością termiczną szczególne znaczenie, dla określenia potencjalnego zastosowania cieczy jonowych, uznałam ich właściwości solwatacyjne, które można opisać za pomocą różnych empirycznych skal polarności. Takie podejście było znane dla tradycyjnych rozpuszczalników protonowych i aprotonowych i wielokrotnie pozwalało wyjaśnić oddziaływania pomiędzy reagentami a rozpuszczalnikiem, odpowiedzialne za wynik reakcji. Poszczególne parametry charakteryzujące rozpuszczalniki odzwierciedlają bowiem specyficzne oddziaływania (kulombowskie, dipolowe, wiązanie wodorowe) rozpuszczalników z substancjami wzorcowymi (barwnikami solwatochromowymi). W przypadku cieczy jonowych opis właściwości solwatacyjnych jest bardziej skomplikowany niż dla tradycyjnych rozpuszczalników, gdyż zarówno kation, jak i anion mogą

wpływać na rodzaj i siłę oddziaływań.

Badania reakcji cyklopentadienu z ketonem etylowo-winylovym, pozwoliły mi stwierdzić, że wzrost polarności cieczy jonowej, wyrażonej w skali polarności $E_T(30)$ znajduje tylko częściowo odzwierciedlenie we wzroście stałej szybkości reakcji i stereoselektywności tej reakcji [H-15]. W przypadku tego samego anionu $[NTf_2]^-$, a różnych kationów, podobnie jak inni badacze [13], zaobserwowałam wzrost stereoselektywności i szybkości reakcji wraz ze wzrostem parametru $E_T(30)$ cieczy jonowej. Natomiast, zastosowanie cieczy jonowych zbudowanych z różnych anionów - $[OTf]^-$, $[NTf_2]^-$, $[FAP]^-$, $[BF_4]^-$, sprawiło, że nie zaznaczały się takie tendencje zmian. Te wyniki ponownie udowodniły, że zarówno kation, jak i anion cieczy jonowej odpowiadają za specyficzne oddziaływania z substratami reakcji w stanie przejściowym, stąd porównując ciecze jonowe zbudowane z różnych anionów, można stwierdzić pewne rozbieżności w tendencjach zmian szybkości i stereoselektywności reakcji wraz ze wzrostem polarności cieczy jonowej [H-15].

W kolejnych badaniach [H-16] posłużyłam się już kilkoma parametrami polarności Kamleta-Tafta, wyznaczonymi z użyciem barwników solwatochromowych, w celu ustalenia ich korelacji z wartościami stałej szybkości i stereoselektywności *endo:egzo* reakcji Dielsa-Aldera. Uwzględniłam parametr dipolarności/polaryzowalności (π^*), parametry α i β , opisujące odpowiednio właściwości protonodonorowe i protonoakceptorowe cieczy jonowych. Ponadto wzięłam pod uwagę lepkość cieczy jonowych. Wstępną ocenę wpływu lepkości cieczy jonowej na przebieg reakcji Dielsa-Aldera przedstawiłam także w pracy [H-9]. Badania przeprowadziłam dla cieczy zbudowanych z tego samego anionu – bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego i różnych kationów. Zastosowanie wielowymiarowej regresji liniowej pozwoliło mi ustalić, że **właściwości protonodonorowe, związane z parametrem polarności α , oraz lepkość cieczy jonowej mają największy wpływ na szacowanie stałej szybkości reakcji**. Natomiast **polaryzowalność, związana z parametrem π^* w dużym stopniu pozwala oszacować stereoselektywność**, podczas gdy zdolności do donacji i akceptacji protonu są w tym względzie mniej istotne. Warto jednak podkreślić, że polaryzowalność cieczy jonowych znacząco wzrasta, gdy w kationie znajdują się grupy zdolne do tworzenia wiązania wodorowego. Wyprowadzone zależności i dobre dopasowanie wartości obliczonych, wg wyprowadzonych równań, do wartości wyznaczonych eksperymentalnie udowodniły, że określenie parametrów polarności i lepkości cieczy jonowej może stanowić szybki sposób oszacowania przydatności cieczy jonowych do prowadzenia reakcji Dielsa-Aldera i przewidywania ich wyników.

c2.2. Reakcje Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych, w obecności kwasów Lewisa

Kwasy Lewisa od dawna były skutecznym narzędziem, wykorzystywanym, do zwiększenia reaktywności substratów oraz selektywności nie tylko w reakcji Dielsa-Aldera. Zasadniczy problem technologiczny stwarzało jednak oddzielenie kwasu Lewisa od produktu z zachowaniem jego aktywności, a tym samym nie było możliwości wielokrotnego ich wykorzystania. Ciecze jonowe, zapowiadały się obiecująco, jako rozpuszczalniki do immobilizowania kwasów Lewisa.

Pierwszym istotnym aspektem moich badań było poznanie wpływu struktury cieczy jonowej na aktywność kwasów Lewisa, w reakcjach Dielsa-Aldera.

Wiedząc, że aktywność kwasu Lewisa w dużym stopniu jest zdeterminowana jego kwasowością, a kwasowość zależy od związku metalu, a więc zarówno jonu metalu jak i przeciwjonu, oraz mając na uwadze jonową budowę cieczy jonowych przypuszczałam, że przede wszystkim jej anion będzie miał istotny wpływ na aktywność kwasu Lewisa w reakcji Dielsa-Aldera. Przypuszczenia te potwierdziły badania porównawcze, przeprowadzone na szerokiej grupie soli imidazoliowych i fosfoniowych.

W początkowym etapie badań, zaplanowałam więc doświadczenia z wykorzystaniem trifluorometanosulfonianu skandu (triflan skandu, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$) [H-1], [H-4], gdyż należy on do mocnych kwasów Lewisa [14], a jego aktywność została potwierdzona nawet w wodzie i w obecności amin. W literaturze [15] istniały również informacje o znacznie wyższej aktywności tego kwasu w środowisku cieczy jonowych niż w chlorku metylenu.

Przeprowadzone doświadczenia [H-1] dostarczyły mi ważnych informacji odnośnie porównania przebiegu reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i maleinanem dimetylu, w obecności $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, jako katalizatora, w cieczy jonowej - tetrafluoroboranie 1-metylo-3-pentyloksymetyloimidazoliowym i w tradycyjnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: chlorek metylenu, eter dietylowy oraz metanol. Okazało się, że w zastosowanej cieczy jonowej stała szybkości i stereoselektywność *endo:egzo* są mniejsze niż w obecności tego samego kwasu Lewisa, stosowanego w środowisku chlorku metylenu lub eteru dietylowego. Poza tym, nie ulegają one znaczącym zmianom w stosunku do reakcji prowadzonej w samej cieczy jonowej, bez dodawania triflanu skandu. Dlatego zwróciłam uwagę na inne aniony i stwierdziłam [H-4], że spośród cieczy jonowych 1-butylo-3-metyloimidazoliowych z czterema różnymi anionami: trifluorometanosulfonianowym $[\text{OTf}]^-$, tetrafluoroboranowym $[\text{BF}_4]^-$, metylosiarczanowym(VI) i 2-(2-metoksyetoksy)etylosiarczanowym(VI), dodatek triflanu skandu spowodował ponad dwukrotny wzrost stereoselektywności (*endo:egzo* 8,1) i wydajności tej samej reakcji, gdy ciecz jonowa zawierała anion trifluorometanosulfonianowy $[\text{OTf}]^-$. Warto podkreślić, że zwiększenie stężenia kwasu Lewisa i reagentów (dienu i dienofila) w cieczy jonowej, zahamowało zachodzącą w układzie reakcyjnym uboczną reakcję oligomeryzacji cyklopentadienu i pozwoliło w temperaturze 25°C, w czasie 24 h uzyskać produkt - 2,3-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornen - z ilościową wydajnością i jeszcze wyższą stereoselektywnością izomeru *endo,endo* (*endo:egzo* 14,7). W połączeniu z tą samą cieczą jonową – trifluorometanosulfonianem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym – stwierdziłam aktywność także innych kwasów Lewisa: $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ [H-4], triflanu itru - $\text{Y}(\text{OTf})_3$ i iterbu – $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ [H-5] oraz znacznie mniej kwaśnych soli litu – LiOTf i LiNTf_2 [H-4].

Rodzaj anionów cieczy jonowej rozszerzyłam znacząco w dalszych badaniach, przeprowadzonych w ramach projektu badawczego MNiSW nr N205 055 31/2491, a wyniki

podsumowujące opublikowałam w pracy [H-9]. Przedstawiłam je na przykładzie reakcji pomiędzy cyklopentadienem i maleinianem dimetylu, w obecności triflanu itru, w 13 różnych cieczech jonowych. Wyniki dostarczyły mi ważnych informacji, które można wykorzystać także dla innych reagentów i kwasów Lewisa. Wykazałam, że kwasy Lewisa posiadają największą aktywność w cieczech jonowych zbudowanych z takich anionów jak bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy [NTf₂]⁻ heksafluorofosforanowy [PF₆]⁻, tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowy [FAP]⁻, trifluorometanosulfonianowy [OTf]⁻, nawet gdy ich stężenie w tych cieczech jest niewielkie i wynosi kilka setnych mola na 1 dm³ cieczy jonowej. Kwasy Lewisa w połączeniu z tymi cieciami powodowały znaczące przyspieszenie reakcji, zwiększenie wydajności i stereoselektywności. Charakterystyczną, wspólną cechą tych anionów jest obecność silnie elektroujemnego atomu fluoru, który obniża zasadowość anionu, a tym samym zdolność koordynacji atomu metalu kwasu Lewisa. Na przykładzie modelowej reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu stwierdziłam, że tylko w cieczech jonowych z wymienionymi anionami, dodatek Y(OTf)₃, spowodował wzrost wydajności i stereoselektywności *endo:egzo*, w porównaniu do reakcji prowadzonej bez dodatku kwasu Lewisa. Po 1 h uzyskiwałam produkt 2,3-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornen z wydajnością 88–100%, a stosunek diastereoizomerów *endo:egzo* wynosił 7,6:1–10,0:1. Bez obecności Y(OTf)₃ stereoselektywności były ponad trzykrotnie mniejsze, a wydajności rzędu 80% uzyskiwałam dopiero po 24 h. W cieczech jonowych zbudowanych z takich anionów, jak: chlorkowy, tetrafluoroboranowy, azotanowy(V), dicyjanoimidkowy, acesulfamowy, sacharynianowy i metylosiarczanowy(VI), kwas Lewisa nie wykazywał aktywności [H-9].

Uzyskane wyniki ukierunkowały moje badania reakcji Dielsa-Aldera, w obecności kwasów Lewisa, na cieczy jonowe wyłącznie z anionami: bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym [NTf₂]⁻, tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowym [FAP]⁻ i trifluorometanosulfonianowym [OTf]⁻. Aniony [NTf₂]⁻ i [FAP]⁻ z uwagi na słabą koordynację kationu nadawały cieczechom jonowym szereg pozytywnych cech. Ich hydrofobowość zapewniała łatwość usunięcia jonów chlorkowych i kwaśnych zanieczyszczeń po syntezie oraz zapewniała małą zawartość wody. Zanieczyszczenia mogły wpływać na aktywność kwasów Lewisa, dlatego tak ważna była ich kontrola. Poza tym cieczy te były trwałe w obecności powietrza i wilgoci, a tym samym stabilne w trakcie przechowywania i oczyszczania. Cechowały się wysoką stabilnością termiczną i znacznie mniejszą lepkością niż cieczy z innymi anionami i z tym samym kationem. Anion [OTf]⁻, tylko w kombinacji z niektórymi kationami dawał sole będące cieciami. Hydrofobowość cieczy z anionem [OTf]⁻ zależała od komponenta kationowego, a mieszalność z wodą utrudniała oczyszczenie. Jednak były one interesujące z uwagi na to, że stosowane kwasy Lewisa zawierały identyczny przeciwjon, przez co kwasy Lewisa znacznie łatwiej rozpuszczały się w tych cieczech. Niestabilne hydrolytycznie, rozkładające się z wydzieleniem fluorowodoru cieczy jonowe z anionami [BF₄]⁻ i [PF₆]⁻ uznałam za mniej godne uwagi.

Spośród cieczy jonowych, w których kwasy Lewisa wykazywały największą aktywność,

szczególną uwagą objęłam te zbudowane z anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego [NTf₂]⁻. Stanowiły one najliczniejszą, dostępną grupę cieczy jonowych, które także można łatwo otrzymać z prekursorów chlorkowych. Na ich przykładzie zbadalam szeroką gamę kationów – imidazoliowy, amoniowy, fosfoniowy, sulfoniowy, piroolidyniowy, pirydyniowy - z różnymi podstawnikami: alkiłowymi, alkoksylowymi, hydroksyalkiłowymi, alkanoiloksyalkiłowymi. Należy podkreślić, że kluczowym celem moich badań było znalezienie najbardziej skutecznych układów ciecz jonowa – kwas Lewisa pozwalających prowadzić reakcje Dielsa-Aldera z udziałem różnych reagentów oraz kwasów Lewisa.

Porównawcze badania [H-14] reakcji cyklopentadienu z akrylanem butylu w środowisku cieczy jonowych z kationem 1-butylo-1-metylopirolidyniowym i anionami [NTf₂]⁻, [OTf]⁻ i [FAP]⁻ i w obecności chlorków oraz triflanów Sc, Y i Yb pozwoliły mi, wykazać że najwyższe wydajności i stereoselektywności *endo:egzo* zapewnia połączenie cieczy zawierającej anion [NTf₂]⁻, z chlorkami Sc, Y lub Yb. W przypadku zaś triflanów tych metali, znaczący udział oligomeryzacji cyklopentadienu, uniemożliwiał przebieg reakcji głównej lub znacząco obniżał jej wydajność, zwłaszcza w piroolidyniowych cieczach z anionem [OTf]⁻ i [FAP]⁻. Zmniejszenie temperatury prowadzenia reakcji i zmniejszenie stężenia katalizatora nie polepszały wyników reakcji.

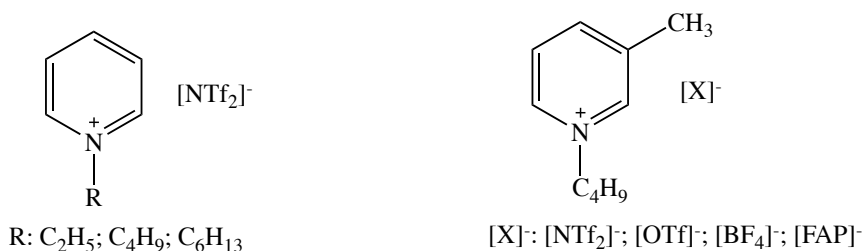
Na podstawie tych badań [H-14] opracowałam korzystne warunki syntezy pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy akrylanami metylu, etylu, butylu i 2-hydroksypropylu i cyklopentadienem w środowisku bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego oraz chlorków Sc, Y i Yb, jako kwasów Lewisa. Gwarantowały one uzyskanie odpowiednich 2-alkoksykarbonylo-5-norbornenów, z wydajnością ponad 90%, w czasie od 15 do 240 minut, w temperaturze 25°C, ze stosunkiem odpowiednich diastereomerycznych produktów *endo:egzo*, wynoszącym od 9,0 do 15,7.

Na bazie bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego opracowałam układy katalityczne zawierające kwasy Lewisa, które pozwoliły uzyskać wysokie wydajności i stereoselektywności w reakcji cyklopentadienu z innymi dienofilami: maleinianem dimetylu [H-7], [H-19] oraz α,β -nienasyconymi ketonami [H-22] i wykazywały możliwość wielokrotnego recyklingu.

Problem wyboru sposobu oddzielania produktu od układu katalitycznego rozwinęłam w badaniach, porównujących wydajność i stereoselektywność reakcji Dielsa-Aldera w kolejnych cyklach reakcyjnych [H-7]. Produkt oddzielany był na drodze destylacji lub ekstrakcji rozpuszczalnikiem. Wykazałam, że wybór sposobu oddzielania produktu zależy od rodzaju kwasu Lewisa, tworzącego układ katalityczny z cieczą jonową - bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem 1-butylo-1-metylopirolidyniowym. W przypadku kwasów Lewisa o większej kwasowości (triflany Y i Yb), ekstrakcja produktu rozpuszczalnikiem jest bardziej odpowiednia niż oddestylowanie produktu, dla utrzymania właściwości katalitycznych układu. Dla kwasów Lewisa o mniejszej kwasowości,

zwłaszcza soli (chlorków, triflanów) Li i Mg a także chlorków innych metali (Y, Yb), w połączeniu z cieczą - bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem 1-butylo-1-metylopirolidyniowym, oddestylowanie produktu umożliwia zachowanie wysokiej aktywności katalitycznej kwasu Lewisa, rozpuszczonego w cieczy jonowej, w większej ilości recykli.

Na przykładzie pirydyniowych cieczy jonowych (rys. 5) przeprowadziłam porównawcze badania wpływu najbardziej interesujących anionów – $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{OTf}]^-$, $[\text{FAP}]^-$ i $[\text{BF}_4]^-$ na aktywność katalizatorów - $\text{Y}(\text{OTf})_3$ i YCl_3 , w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i ketonem etyloowo-winylowym **[H-15]**.



Rys. 5. Pirydyniowe cieczy jonowe stosowane w badaniach **[H-12]** **[H-13]** **[H-15]** **[H-21]**.

Pozwoliły mi one wykazać, że większe stereoselektywności *endo:egzo* zapewnia połączenie cieczy, zawierającej anion $[\text{OTf}]^-$ lub $[\text{NTf}_2]^-$ z chlorkiem itru podczas, gdy w cieczy zbudowanej z anionu $[\text{BF}_4]^-$ lub $[\text{FAP}]^-$, to triflan itru prowadził do wyższych stereoselektywności izomeru *endo*, ale uzyskiwane wydajności 2-propanoilo-5-norbornenu były wówczas niższe z uwagi na konkurencyjną reakcję oligomeryzacji cyklopentadienu. Katalizator ten jednocześnie przyspiesza bowiem reakcję oligomeryzacji. Badania recyklingu układów katalitycznych złożonych z chlorku itru i cieczy jonowej, zawierającej ten sam kation 1-butylo-3-metylopirydyniowy, lecz różne aniony pozwoliły mi udowodnić, że w cieczy z anionem $[\text{OTf}]^-$ sprawność katalityczna chlorku itru w kolejnych recykłach jest większa niż w cieczy z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ **[H-15]**.

Opracowałam układy katalityczne zawierające pirydyniową ciecz jonową – bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem N-heksylopirydyniowy i kwasy Lewisa dla syntezy 2,3-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornenu **[H-12]**, a także innych pochodnych norbornenu **[H-13]**. Sposób ich otrzymywania przedstawiłam w patencie **[H-21]**. Układy te stosunkowo łatwo ulegały oddzieleniu od produktu i zachowywały aktywność katalityczną w kilku kolejnych cyklach reakcyjnych.

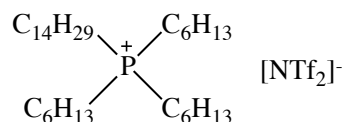
Istotnych informacji dostarczyły mi badania reakcji prowadzonych w cieczach jonowych, które zawierały w kationie podstawniki sfunkcjonalizowane grupą estrową, alkoksylową i hydroksylową (rys. 4) **[H-8]**. Pokazały one, że triflany metali, o różnej kwasowości Lewisa są aktywne w połączeniu z wymienionymi typami cieczy jonowych, chociaż teoretycznie można było oczekiwać, że obecność grupy estrowej w kationie spowoduje osłabienie oddziaływania kwasu Lewisa z dienofilem a tym samym obniżenie wydajności produktu i stereoselektywności. Ustaliłam, że triflany metali w tych

cieczech (pochodnych DMAE (rys. 4)) są stabilne i mogą być wielokrotnie stosowane. W reakcji cyklopentadienu z ketonem metyloowo-winylowym, praktycznie nie obserwowalam obniżenia wydajności po czwartym cyklu reakcyjnym. Natomiast stereoselektywność *endo:egzo* zmniejszyła się zaledwie o ok. 5% w obecności Y(OTf)₃ i o 11% dla Cu(OTf)₂ w porównaniu do wartości uzyskiwanych w pierwszej reakcji cyklu. Opracowany sposób syntezy produktu w reakcji Dielsa-Aldera w tych cieczech uzyskał ochronę patentową [H-18].

Zważywszy na fakt, że zastosowanie destylacji jako metody oddzielania produktu od układu katalitycznego, jest korzystniejsze niż zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikiem, gdyż całkowicie eliminuje z procesu lotne rozpuszczalniki organiczne, jednak wymaga wysokiej stabilności termicznej cieczy jonowej, swoje zainteresowania skierowałam na fosfoniowe ciecze jonowe. Ciecze jonowe z kationem fosfoniowym cechuje bowiem znacznie większa stabilność termiczna niż odpowiednich soli imidazoliowych, amoniowych i pirydyniowych.

W badaniach wykorzystałam fosfoniowe ciecze jonowe zbudowane z różnych anionów i zawierające różne podstawniki w kationie fosfoniowym. Porównałam przebieg reakcji Dielsa-Aldera cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w obecności wybranego kwasu Lewisa –Y(OTf)₃ w fosfoniowych cieczech jonowych, z przebiegiem reakcji w cieczech jonowych zawierających kationy amoniowe i imidazoliowe [H-9].

Do szczegółowych badań reakcji Dielsa-Aldera z udziałem różnych dienów i dienofili zastosowałam handlowo dostępny i stosunkowo tani **bis(trifluorometylosulfonylo)imidek triheksyloctetradecylofosfoniowy** [H-6], [H-9].



bis(trifluorometylosulfonylo)imidek triheksyloctetradecylofosfoniowy

Zaobserwowałam, że stałe szybkości reakcji uzyskiwane w obecności różnych kwasów Lewisa: LiOTf, Mg(OTf)₂, YCl₃, Y(OTf)₃, La(OTf)₃ lub Nd(OTf)₃, rozpuszczonych w tej cieczy, wzrastały od kilku do ponad kilkaset razy w porównaniu do reakcji prowadzonej bez kwasu Lewisa, przy czym wzrost ten był odzwierciedleniem różnej ich kwasowości. Początkowa szybkość reakcji zależała od stężenia kwasu Lewisa w zastosowanej cieczy jonowej, przy czym dla każdego kwasu Lewisa określiłam minimalne stężenie, przy którym osiągałam najwyższe wartości stałej szybkości w momencie początkowym [H-9].

Na podstawie badań aktywności różnych kwasów Lewisa w środowisku bis(trifluorometylosulfonylo)imidku triheksyloctetradecylofosfoniowego opracowałam uniwersalne układy katalityczne. Umożliwiają one prowadzenie reakcji Dielsa-Aldera z udziałem różnych reagentów [H-6]. Jako dien stosowałam cyklopentadien, a dienofilami były: maleinian dimetylu, metakroleina i keton metyloowo-winylowy. W ocenie przebiegu procesu uwzględniałam przede

wszystkim wysoką wydajność i stereoselektywność. Najkorzystniejsze układy tworzyła wymieniona fosfoniowa ciecz jonowa z triflanem itru lub iterbu lub bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem iterbu. Stwierdziłam, że aktywność związków (triflanów i bistriflimidków) innych metali (Sc, Li, Zn, Mg i In), jako katalizatorów zależała od struktury dienofila. Dowiodłam, że trifluorometanosulfoniowy i bis(trifluorometylosulfonylo)imidki tego samego metalu wykazują zbliżoną aktywność. Znacznie mniejszą aktywnością cechowały się natomiast układy złożone z fosfoniowej cieczy jonowej i chlorków metali. **Opracowałam warunki recyklingu kwasu Lewisa $Y(OTf)_3$, rozpuszczonego w fosfoniowej cieczy jonowej - bis(trifluorometylosulfonylo)imidku triheksyloctetradecylofosfoniowym**. Stwierdziłam, że jedyną metodą oddzielenia produktu reakcji - 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu, otrzymanego w reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu, od układu katalitycznego utworzonego na bazie fosfoniowej cieczy jonowej jest jego oddestylowanie. Ustaliłam, że katalizator rozpuszczony w fosfoniowej cieczy jonowej (układ katalityczny) jest stabilny w warunkach destylacji i w kolejnych siedmiu cyklach reakcyjnych zapewnia uzyskanie produktu z niezmienną stereoselektywnością i wydajnością. Sprawność katalityczna (TON), wyrażona w molach dienofila (maleinianu dimetylu), który uległ przemianom w przeliczeniu na 1 mol katalizatora ($Y(OTf)_3$) wyniosła 672 [H-6].

Sposób otrzymywania 2-etanoilo-5-norbornenu, 2-metoksykarbonylo-5-norbornenu, 2,3-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornenu, etanoilo-metylocykloheksenu, 4-etanoilo-1,2-dimetylocykloheksenu i 5-etanoilobicyclo[2.2.2]okt-2-enu, w obecności bis(trifluorometylosulfonylo)imidków: triheksyloctetradecylofosfoniowego i (alkoksymetylo)-triheksylofosfoniowych (metoksymetylo-, butyloksymetylo- oktyloksymetylo-, dodecyloksymetylo-) oraz w obecności kwasów Lewisa rozpuszczonych w fosfoniowej cieczy jonowej - bis(trifluorometylosulfonylo)imidku triheksyloctetradecylofosfoniowym jest również przedmiotem wynalazku [H-17].

Nowatorskim aspektem moich badań było ponadto opracowanie nowych, kwaśnych cieczy jonowych zawierających aniony typu $[MX_{n+1}]^-$, gdzie M – atom metalu, X – atom chlorowca, n – wartościowość metalu). Otrzymałam je w reakcji odpowiedniego **halogenku tetraalkilofosfoniowego: chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego, chlorku tributylotetradecylofosfoniowego lub bromku tributylotetradecylofosfoniowego, z sześcioma różnymi chlorkami metali – YCl_3 , $YbCl_3$, $CuCl_2$, $InCl_3$, $MgCl_2$ i $ZnCl_2$** . Ciecze te, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie w odniesieniu do reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i różnymi dienofilami – akrylanem metylu, ketonem etylowo-winylowym, ketonem metylowo-winylowym, maleinianem dimetylu, metakroleiną zostały objęte ochroną patentową [H-24]. Badania te zostały także opisane w pracy [H-11]. Wykazałam ponadto wysoką stabilność termiczną nowych, otrzymanych cieczy jonowych w atmosferze powietrza do temperatur 375 – 400°C oraz zidentyfikowałam na podstawie widm masowych (MALDI/TOF), aniony cieczy jonowych. Kwaśne

ciecze jonowe otrzymane z chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego i wymienionych chlorków metali katalizowały reakcje Dielsa-Aldera z udziałem różnych reagentów. Badania wykazały, że profil kinetyczny reakcji oraz stosunek diastereoizomerów zależy od ułamka molowego metalu w cieczy jonowej. Ustaliłam, że przy ułamku molowym wynoszącym 0,3 obserwuje się znaczące przyspieszenie i zwiększenie stereoselektywności. Najbardziej uniwersalnymi cieczeniami jonowymi, wykazującymi aktywność w odniesieniu do różnych dienofili (akrylanu metylu, ketonu etylowo-winylowego, ketonu metylowo-winylowego, maleinianu dimetylu, metakroleiny) okazały się ciecze otrzymane z udziałem chlorków Y, Yb i Mg. Wykazałam, że niektóre z kwaśnych cieczech jonowych były skuteczne w reakcji Dielsa-Aldera jedynie w przypadku wybranych dienofili. Na przykład ciecze jonowe otrzymane z chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego i $ZnCl_2$ - w reakcji cyklopentadienu z α,β -nienasyconymi ketonami, natomiast z $CuCl_2$ - w reakcji cyklopentadienu z metakroleiną. Przeprowadzone badania dowiodły także, że produkt może być oddzielony od kwaśnej cieczy jonowej na drodze destylacji, a kwaśna ciecz jonowa, pozostała jako niedogon destylacyjny, może być użyta w kilku kolejnych cyklach reakcyjnych. Porównałam sprawność katalityczną (TOF, wyrażoną w molach powstającego produktu na mol katalizatora i na jednostkę czasu) w kolejnych cyklach reakcji pomiędzy cyklopentadienem i maleinianem dimetylu, dla trzech kwaśnych cieczech jonowych, otrzymanych w reakcji chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego i YCl_3 , $YbCl_3$ lub $MgCl_2$. Ustaliłam, że największe obniżenia sprawności katalitycznej występują po pierwszym cyklu reakcyjnym. Ponadto wykazałam, że sprawność katalityczna dla cieczy zawierających Y i Yb, po czterech kolejnych cyklach reakcyjnych, zmniejszyła się o niespełna 30%. Natomiast dla cieczy zawierającej Mg, obniżenie sprawności katalitycznej po czterech cyklach reakcyjnych było większe i wynosiło 88% [H-11], [H-24].

Niska lepkość, gwarantująca lepszy transport masy i ciepła oraz mniejsze nakłady energetyczne na mieszanie, zdecydowały z kolei o wyborze **bis(trifluorometylosulfonylo)imidku trietylosulfonyowego** jako środowiska reakcji Dielsa-Aldera prowadzonej w obecności kwasów Lewisa [H-10]. Badania dotyczyły reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem a różnymi dienofilami: ketonem metylowo-winylowym, ketonem etylowo-winylowym, 4-heksen-3-onem, akrylanem metylu, etylu, butylu, metakroleiną i maleinianem dimetylu. W bis(trifluorometylosulfonylo)imidku trietylosulfonyowym, nawet w obecności słabych kwasów Lewisa, takich jak $LiOTf$, $Mg(OTf)_2$, $Ca(OTf)_2$, [H-10] uzyskiwałam wysokie wydajności produktu reakcji (2,3-bis(metoksykarbonylo)-5-norbornenu) w krótszym czasie niż w innych cieczech jonowych z tym samym anionem i różnymi kationami (triheksyloctetradecylofosfoniowym [H-6], 1-butylo-1-metylopirolidyniowym [H-7], N-heksylopirydyniowym [H-12], etanoiloksyetylo-heptyloksymetylo-dimetyloamoniowym [H-8]). Wykazałam przy tym możliwość stosowania hydratu triflanu iterbu zamiast bezwodnej postaci tego katalizatora [H-10]. Stwierdziłam, że wzrost stężenia kwasu Lewisa w cieczy jonowej, w przedziale wartości, które gwarantowały jego rozpuszczalność,

przyspiesza reakcję, przy czym największe stereoselektywności *endo:egzo* uzyskiwałam dla niektórych kwasów Lewisa, w zakresie mniejszych stężeń. Ustaliłam także wpływ stężeń wybranych kwasów Lewisa względem ilości reagentów, przy niezmiennym stężeniu kwasu w cieczy jonowej na przebieg reakcji. Pozwoliło to opracować układy katalityczne złożone z bis(trifluorometylosulfonylo)imidku trietylosulfoniowego i kwasu Lewisa, zachowujące niezmienną aktywność w kilku cyklach reakcyjnych. Dowiodłam, że do oddzielenia produktu od układu katalitycznego może być zastosowana zarówno metoda ekstrakcji rozpuszczalnikiem jak i oddestylowania produktu, przy czym jej wybór zależy od rozpuszczonego kwasu Lewisa. Sposób otrzymywania produktu reakcji Dielsa-Aldera w środowisku bis(trifluorometylosulfonylo)imidku trietylosulfoniowego i w obecności kwasu Lewisa otrzymał ochronę patentową [**H-20**].

c3) Podsumowanie – elementy nowości naukowej

Wyniki uzyskane podczas realizacji badań wchodzących w zakres rozprawy habilitacyjnej pozwalają na sformułowanie wniosków natury ogólnej, dotyczących **chemii i technologii reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych** i zależności wyniku tej reakcji od struktury cieczy jonowej, w obecności i bez obecności katalizatorów typu kwasu Lewisa. Elementy nowości naukowej można sformułować następująco:

Dla reakcji Dielsa-Aldera bez dodatku kwasu Lewisa:

- Po raz pierwszy zastosowałam protonowe imidazoliowe ciecze jonowe w reakcji Dielsa-Aldera. Wykazałam, że są one skutecznymi katalizatorami tej reakcji.
- Sformułowałam hipotezę dotyczącą mechanizmu reakcji Dielsa-Aldera w protonowych cieczach jonowych. Zakłada ona, że w stanie przejściowym reakcji proton, przy azocie pierścienia imidazoliowego oddziałuje z tlenami grup karbonylowych dienofila, a synchroniczność tworzenia obu wiązań C-C, w przypadku reakcji katalizowanej protonowymi cieczami jonowymi jest większa niż dla reakcji niekatalizowanej.
- Udowodniłam, że obecność atomu wodoru przy azocie lub podstawnika hydroksyalkilowego, w kationie cieczy jonowej zwiększa jej właściwości protonodonorowe, oraz polaryzowalność. Wykazałam, że połączenie takich kationów z anionami, będącymi słabymi zasadami (pochodzącymi od mocnych kwasów) prowadzi do największych stałych szybkości, wydajności i stereoselektywności *endo:egzo*. Najlepsze w tym względzie okazały się ciecze z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym – [NTf₂]⁻ i tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowym [FAP]⁻.
- Wykazałam, że aprotonowe ciecze jonowe, zawierające kationy fosfoniowe, amoniowe, imidazoliowe, pirydyniowe, piperidyniowe, piperydyniowe i morfoliniowe są słabymi donorami protonu. Udowodniłam, że w przypadku takich kationów większe wydajności i stereoselektywności *endo:egzo* uzyskuje się wprowadzając anion, będący silniejszą zasadą, np. anion sacharynianowy, acesulfamowy, azotanowy(V), metylosiarczanowy(VI).
- Wykazałam, że sfunkcjonalizowanie podstawników alkilowych w aprotonowych cieczach jonowych, grupami estrowymi lub alkoksylowymi zwiększa szybkość reakcji i stereoselektywność *endo:egzo* w takich cieczach.
- Udowodniłam, że lepkość oraz parametry polarności cieczy jonowych, wyznaczone z użyciem barwników solwatochromowych, mogą być podstawą wyboru cieczy jonowej jako środowiska reakcji Dielsa-Aldera. Pozwalają też określić najważniejsze oddziaływania, wpływające na wynik reakcji.

- Wykazałam, że z szerokiej gamy przebadanych cieczeni jonowych, najwyższe stałe szybkości reakcji i stereoselektywności *endo:egzo* w reakcji Dielsa-Aldera, w normalnym układzie elektronowym reagentów, bez obecności kwasu Lewisa gwarantuje użycie następujących cieczeni jonowych: bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-metylo-3H-imidazoliowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imidek hydroksyetylotrimetyloamoniowy i tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-(3-hydroksypropylo)-pirydyniowy.

Dla reakcji Dielsa-Aldera w obecności kwasu Lewisa:

- Wykazałam, że kwasy Lewisa cechuje największa aktywność w reakcji Dielsa-Aldera, w połączeniu z cieczeniami jonowymi, zawierającymi słabo koordynujące aniony, takie jak $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$, $[\text{OTf}]^-$.
- Ustaliłam, że struktura kationu w mniejszym stopniu niż anionu wpływa na aktywność kwasów Lewisa. Triflany metali ($\text{M}(\text{OTf})_n$, gdzie M- metal, n- wartościowość metalu) wykazują wysoką aktywność w cieczeniach jonowych, zawierających w kationie takie grupy jak hydroksylowa, alkoksylowa, estrowa, np. etaniloksyetyloheptyloksymetylodimetyloamoniowy bis(trifluorometylosulfonylo)imidek
- Ustaliłam, że istotne dla przebiegu reakcji (wydajności, stereoselektywności) jest stężenie kwasu Lewisa w cieczy jonowej a celowe jest także określenie jego stężenia względem reagentów (diena i dienofila). Optymalne stężenia katalizatora w cieczy jonowej wynoszą od 0,01 do 0,1 mol/dm³ i zależą od rozpuszczalności związku metalu. Większe znaczenie dla ustalenia wzrostu szybkości reakcji i stereoselektywności ma określenie stężenia katalizatora względem dienofila, które w zależności od jego struktury wynosi od 0,1 do 5%mol.
- Wykazałam, że kwasy Lewisa rozpuszczone w cieczy jonowej mogą być wielokrotnie wykorzystane w reakcji. Do oddzielenia produktu reakcji od układu katalitycznego można wówczas zastosować zarówno metodę ekstrakcji produktu rozpuszczalnikiem jak i bezpośrednią destylację.
- Przy zastosowaniu metody ekstrakcji ważny jest dobór odpowiedniego rozpuszczalnika. Najskuteczniejsze okazały się węglowodory aromatyczne (toluen), cykloalifatyczne (cykloheksan) oraz etery dialkylowe (eter dietylowy oraz dibutyłowy).
- Ustaliłam, że w przypadku kwasów Lewisa, wrażliwych na obecność wody, jak chlorki metali, lub triflany Li lub Mg metoda odzyskiwania układu katalitycznego przez oddestylowanie produktu, pozwala przeprowadzić większą ilość recykli katalizatora. Zastosowanie bezpośredniej destylacji wymaga wysokiej stabilności termicznej cieczeni jonowej. W tym przypadku najlepsze rezultaty uzyskano z cieczeniami jonowymi

zawierającymi anion $[\text{NTf}_2]$, takimi jak: bis(trifluorometylosulfonyl)imidek triheksyloctetradecylofosfoniowy, trietylosulfonyowy, 1-butylo-1-metylopirolidyniowy.

- Opracowałam sposób otrzymywania nowych kwaśnych cieczech jonowych z chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego oraz YCl_3 , YbCl_3 , CuCl_2 , InCl_3 , MgCl_2 i ZnCl_2 i wykazałam ich katalityczną aktywność w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i szeregiem dienofili (maleinian dimetylu, akrylany metylu, etylu, butylu, keton metylo- i winylo-owy, keton etylo- i winylo-owy, metakroleina).
- Opracowałam układy katalityczne, złożone z kwasów Lewisa i cieczech jonowych, umożliwiające prowadzenie reakcji Dielsa-Aldera z udziałem różnych dienów i dienofili. Zastosowanie opracowanych układów katalitycznych i warunków prowadzenia procesów pozwoliło uzyskać następujące korzyści technologiczno-ekonomiczne:
 - zwiększenie wydajności produktu i selektywności tworzenia jednego z izomerów,
 - możliwość prowadzenia reakcji w łagodnych warunkach: temperatura 273 – 328 K, ciśnienie atmosferyczne, atmosfera powietrza;
 - skrócenie czasu prowadzenia procesu;
 - łatwe oddzielenie produktu od katalizatora immobilizowanego w cieczy jonowej;
 - możliwość wielokrotnego zawracania katalizatora z cieczą jonową.

Ewa Janus

Literatura

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, 1998.
- [2] P.T.Anastas, M.M. Kirchhoff, *Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry*, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 686-694.
- [3] P.T.Anastas, L.B. Bartlett, M.M Kirchhoff, T.C. Williamson, *The role of catalysis in the design, development and implementation of green chemistry*, Catal. Today 2000, 55, 11-22.
- [4] H. Olivier, *Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis*, J. Mol. Catal. A: Chem. 1999, 146, , 285–289.
- [5] a) K.R. Seddon, *Ionic liquids for clean technology*, J. Chem. Tech. Biotech, 1997, 68 (4), 351–356; b) J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *Ionic liquids*, Clean Products and Processes 1999, 1, 232-236.
- [6] T. Welton, *Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis*, Chem. Rev. 1999, 99, 2071–2084.
- [7] D.C. Rideout, R. Breslow, *Hydrophobic acceleration of Diels-Alder reactions*, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 7816.
- [8] a) H. Olivier, A. Hirschauer, 1996, French Pat. Appl. 96 1692 (Institut Francais du Petrole); b) H. Olivier, F. Favre, 2003, UK Patent GB2337754B.
- [9] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P. McCormac, *Moisture Stable Dialkylimidazolium Salts as Heterogeneous and Homogeneous Lewis Acids in the Diels-Alder Reaction*, Tetrahedron Lett. 1997, 38, 17, 3097-3100.
- [10] M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures*, Green Chem. 1999, 23-25.
- [11] E. Janus, *Lewis acids immobilized in ionic liquid - application for the acetal synthesis*, Pol. J. Chem Tech. 2013, 15, 3, 78-80.
- [12] a) T. Fisher, A. Sethi, T.Welton, J. Woolf, *Reactions in room-temperature ionic liquids*, Tetrahedron Lett. 1999, 40, 793-796; b) A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, T. Welton, *The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels–Alder reactions in room-temperature ionic liquids*, Green Chem. 2002, 4, 517–520.
- [13] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *Expanding the polarity range of ionic liquids*, Tetrahedron Lett. 2002, 43, 4657.
- [14] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Fluorescence Maxima of 10-Methylacridone-Metal Ion Salt Complexes: A Convenient and Quantitative Measure of Lewis Acidity of Metal Ion Salts*, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 10270-10271.
- [15] Ch.E. Song, W.H. Shim, E.J. Roh, S. Lee, J.H. Choi, *Ionic liquids as powerful media in scandium triflate catalysed Diels–Alder reactions: significant rate acceleration, selectivity improvement and easy recycling of catalyst*, Chem. Commun. 2001, 1122–1123.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (~~artystycznych~~)

W roku 1989, po zakończeniu nauki i uzyskaniu matury w I Liceum Ogólnokształcącym w Słupsku, rozpoczęłam 5-letnie studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, na kierunku technologia chemiczna. Studiując na piątym roku studiów byłam jednocześnie zatrudniona, jako pomoc techniczna w Zakładzie Chemii Analitycznej PS, podczas prowadzenia zajęć laboratoryjnych z Chemii Analitycznej. Tytuł magistra inżyniera uzyskałam 23.06.1994 na podstawie pracy pt. „Synteza D(+)-pantotenianu wapnia“, wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Reginy Dobrzeńkiej.

Od października 1994 podjęłam naukę na 3-letnich studiach doktoranckich na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. W czasie trwania studiów doktoranckich ukończyłam kurs doskonalenia pedagogicznego i w październiku 1997 roku zostałam zatrudniona w Katedrze Technologii Organicznej na stanowisku asystenta z możliwością kontynuowania badań w ramach pracy doktorskiej. Promotorem mojej pracy doktorskiej była dr hab. inż. Miłka Antoszczyszyn, prof. PS. Głównym tematem moich prac badawczych była wówczas technologia syntezy eterów allilowych alkoholi diwodrotlenowych. Badania te były finansowane z grantu KBN 7 S203 033 07, *Technologia syntezy eterów allilowych na bazie alkoholi wielowodorotlenowych i chlorku allilu*, którego kierownikiem była prof. Miłka Antoszczyszyn. W syntezie tych pochodnych stosowałam katalizę przeniesienia międzyfazowego. Badałam wpływ różnych parametrów technologicznych na przebieg procesu. W rezultacie opracowałam optymalne warunki syntezy i oczyszczania eterów monoallilowych i diallilowych butan-1,4-diolu, but-2-en-1,4-diolu i but-2-yn-1,4-diolu. Ponadto opracowałam matematyczny model przebiegu procesu eteryfikacji. Zsyntezowane etery allilowe zostały także pozytywnie ocenione w Fabryce Zapachów i Aromatów „Mrowna“ w Grodzisku Mazowieckim, jako składniki kompozycji zapachowych mydeł i płynów detergentowych. Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w trzech artykułach (*Zał. 3 pkt. IIA, przed dokt. poz. 1 i pkt. IIE, przed dokt. poz. 1-2*) oraz były przedstawione na konferencjach międzynarodowych (*Zał. 3 pkt. IIIB, przed dokt. poz. 1-4*) i krajowych (*Zał. 3 pkt. IIIB, przed dokt. poz. 5-11*) w postaci komunikatów ustnych i posterów. Pracę doktorską zatytułowaną „Synteza eterów allilowych wybranych dioli C₄“ obroniłam 5 lipca 1999 roku w Politechnice Szczecińskiej i uzyskałam stopień doktora w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie technologia chemiczna – specjalność technologia organiczna.

W czasie trwania studiów doktoranckich, a następnie w ramach zatrudnienia na stanowisku asystenta poza pracą naukowo-badawczą realizowałam również działalność dydaktyczną. Prowadziłam ćwiczenia laboratoryjne i zajęcia projektowe. Byłam także zaangażowana w opiekę nad studentami wykonującymi badania, w ramach prac magisterskich, pod kierunkiem prof. Miłki Antoszczyszyn.

Od października 1999 roku pracuję na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Organicznej, a po zmianach organizacyjnych 1 kwietnia 2000 roku i 1 stycznia 2009 roku w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Po obronie pracy doktorskiej moja aktywność naukowa przez kolejne lata była nadal związana z badaniami nad syntezą monomerów allilowych, które były prowadzone w zespole prof. Miłki Antoszczyszyn. Badania te skupiały się na opracowaniu recyklingu katalizatora przeniesienia międzyfazowego dla syntezy eterów allilowych, opracowaniu technologii syntezy monomerów allilowych na bazie kwasów żywicznych oraz alkoholi wielowodorotlenowych, takich jak sorbitol, gliceryna oraz izomeryzacji eterów allilowych do 1-propenylowych, a także fotopolimeryzacji syntezowanych monomerów. Badania były realizowane w ramach dwóch projektów badawczych *Nowe środki pomocnicze na bazie eterów allilowych alkoholi wielowodorotlenowych* (KBN Nr 3 T09B 032 15) w latach 1998-2001 i *Technologia syntezy monomerów na bazie układów bi- i wielocyklicznych naturalnych i syntetycznych* (KBN 4 T09B 040 24) w latach 2003-2006. W obu projektach byłam wykonawcą. Rezultatem przeprowadzonych badań były publikacje w recenzowanych czasopiśmie i wydawnictwach zbiorowych (*Zał.3, pkt. IIA, po dokt. poz. 1-2; Zał.3, pkt. IIE, po dokt. poz. 1-7*) oraz komunikaty ustne i postery na konferencjach międzynarodowych (*Zał.3, pkt. IIIB, po dokt. poz. 1, 3-6, 9*) oraz krajowych (*Zał.3, pkt. IIIB, po dokt. poz. 36-43 i 45-46*)

W tym czasie, w ramach mojej aktywności naukowej wyłoniły się także inne kierunki badawcze. Jeden dotyczył syntezy eterów glicydolowych w reakcji epoksydacji odpowiednich eterów allilowych, z zastosowaniem katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. W badaniach nad tą tematyką, w latach 2003 – 2008, we współpracy z prof. dr hab. inż. Eugeniuszem Milchertem sprawowałam opiekę nad rozprawą doktorską mgr inż. Elżbiety Kaczmarczyk. Wyniki badań zostały opublikowane w postaci artykułów w czasopiśmie znajdujących się w bazie JCR (*Zał.3, pkt. IIA, po dokt. poz. 3-7, 9*), były przedstawione na konferencjach (*Zał. 3, pkt. IIIB, po dokt. poz. 8, 11-13, 47*), a nowatorskie rozwiązania technologiczne zostały opatentowane (*Zał. 3, pkt. IIC, poz. 2, 3, 5-9*).

Drugi kierunek badawczy, obejmował zastosowanie cieczy jonowych, jako nowych mediów reakcji. Wyniki badań nad zastosowaniem cieczy jonowych w wybranych reakcjach Dielsa-Aldera, prowadzonych w obecności lub bez kwasu Lewisa stały się podstawą mojej rozprawy habilitacyjnej i omówione zostały w *punkcie 4c* niniejszego załącznika.

Nadal rozwijam własne zainteresowania badawcze związane z cieczeniami jonowymi. W tym zakresie współpracuję z naukowcami z innych instytutów naszego wydziału oraz innych uczelni – Politechniki Poznańskiej, Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz Politechniki Wrocławskiej. Obecnie realizuję badania dotyczące enancjoselektywnej reakcji Dielsa-Aldera, w ramach kierowanego przeze mnie projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Ponadto jestem promotorem pomocniczym pracy doktorskiej dotyczącej syntezy i zastosowania cieczy jonowych na bazie aminokwasów. Pierwsze wyniki tych badań zostały opublikowane w *Molecules* (Załącznik 3, pkt. IIA, po dokt. poz. 11) oraz *Przemysle Chemicznym* (Załącznik 3, pkt. IIA, po dokt. poz. 12), a także przedstawione na konferencjach międzynarodowych i krajowych w postaci komunikatów i posterów (Załącznik 3, pkt. IIIB, po dokt. poz. 29, 34, 35, 65-67, 69-71). Nowe ciecze jonowe – pochodne aminokwasów oraz sposób ich wytwarzania są tematem zgłoszeń patentowych (Załącznik 3, pkt. IIC, poz. 5-8).

Za pracę naukową byłam pięciokrotnie uhonorowana nagrodami indywidualnymi, II i III stopnia, przez JM Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (wcześniej Politechniki Szczecińskiej).

Współpracuję również z przemysłem i biorę udział w projekcie realizowanym we współpracy z przedsiębiorcami. Od września 2013 r. podjęłam prace przygotowawcze i badawcze dotyczące opracowania biopłynu, jako alternatywnego paliwa energetycznego. Projekt, zatytułowany „Przygotowanie i analizy fizykochemiczne biomasy ciekłej do testu w TAURON Wytwarzanie S.A. Oddział Elektrownia Siersza” jest realizowany na zlecenie Grupy Energetycznej TAURON. Całością projektu kieruje firma Bestchem Consulting.

Jestem także mocno zaangażowana w działalność dydaktyczną i promowanie macierzystej uczelni oraz wydziału. Obecnie prowadzę wykłady i ćwiczenia laboratoryjne dla studentów II stopnia kierunku technologia chemiczna, z przedmiotów: **Chemia i technologia kosmetyków** oraz **Środki uszlachetniające w technologii chemicznej** oraz wykłady z przedmiotu **Produkcja i zastosowanie surfaktantów**. Ponadto przez 7 lat prowadziłam także wykłady i laboratoria z przedmiotu **Analiza zanieczyszczeń gleby** dla studentów kierunku Ochrona Środowiska oraz wykłady i laboratoria z przedmiotu **Towaroznawstwo kosmetyków** na kierunku Towaroznawstwo.

Byłam promotorem **34 prac magisterskich** i **5 prac inżynierskich**. Tematyka 18 z tych prac jest związana z cieczami jonowymi. W latach 2008-2010 opiekowałam się dwoma studentami w trakcie ich badań naukowych w ramach indywidualnego toku studiów oraz podczas ich pracy w Kole Naukowym Technolog na naszym wydziale.

Od kilku lat czynnie uczestniczę w promowaniu naszego Wydziału wśród uczniów szkół ponadgimnazjalnych. Brałam udział w spotkaniach z uczniami w szkołach, a także w ramach Dni Otwartych, organizowanych przez naszą uczelnię, prowadziłam zajęcia laboratoryjne i pokazowe dla uczniów. W roku 2012 dwie licealistki przygotowały pod moją opieką projekt nt. „*Nasi chemicy przyjaciele - ciecze jonowe. Synteza i właściwości*”, który w ogólnopolskim finale 25. Konkursu Prac Młodych Naukowców Unii Europejskiej zajął trzecie miejsce.

Moje doświadczenie znalazło uznanie zarówno w polskim, jak i międzynarodowym środowisku naukowym. Świadczy o tym zaproszenie do wykonania recenzji wydawniczej skryptu przeznaczonego dla studentów, zatytułowanego „*Technologia chemiczna organiczna – ćwiczenia laboratoryjne*”, pod

red. Moniki Stasiewicz, wyd. Politechniki Poznańskiej, a także szereg zaproszeń do wykonania recenzji publikacji w takich czasopismach, jak: *Molecules*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *Central European Journal of Chemistry*, *Journal of Hazardous Materials*, *Philippine Journal of Science*.

Mój dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia doktora obejmuje 46 publikacji, w tym 29 publikacji w czasopismach znajdujących się aktualnie na liście filadelfijskiej (**łącznie IF z roku publikacji = 34,859; Σ IF(2012) = 39,949, wg JCR**) oraz 5 publikacji w innych czasopismach i 12 publikacji w wydawnictwach zbiorowych, pokonferencyjnych. Ponadto jestem współtwórcą 18 patentów i 8 zgłoszeń patentowych (*Załącznik 4*). Według bazy *Web of Science* liczba cytowań wszystkich artykułów z moim udziałem wynosi 95 (bez autocytowań 78), a indeks Hirscha wynosi 6 (*Załącznik 4*). Wyniki swojej pracy naukowej prezentowałam na 16 konferencjach międzynarodowych oraz na 15 konferencjach krajowych.

