

Autoreferat

Magdalena Urbala

Rozprawa habilitacyjna

**Synteza fotoreaktywnych monomerów O-1-propenylowych
w warunkach homogenicznej katalizy kompleksami rutenu**

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie przewodu habilitacyjnego

1. Imię i Nazwisko:

Magdalena Urbala

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

1992 – technik chemik

Technikum Przemysłu Spożywczego w Krajence

Specjalność: analiza środków spożywczych

Promotor: mgr Danuta Kitowska

Tytuł pracy dyplomowej: „Badanie związków organicznych występujących w cytrynie”

1997 – magister inżynier

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Kierunek: technologia chemiczna,

Specjalność: technologia chemiczna organiczna,

Promotor: dr hab. inż. Miłka Antoszczyszyn, prof. PS

Tytuł pracy dyplomowej: „Ocena jakościowa przebiegu eteryfikacji butan-1,4-diolu, cis-2-buten-1,4-diolu, 2-butyln-1,4-diolu chlorkiem allilu. Identyfikacja oraz analiza produktów syntezy”

2001 – doktor nauk technicznych

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Dziedzina: Technologia Chemiczna,

Specjalność: Technologia Chemiczna Organiczna

Promotor: dr hab. inż. Miłka Antoszczyszyn, prof. nadzw. PS

Tytuł pracy: „Izomeryzacja eterów allilowych dioli C₄ do eterów 1-propenylowych”

2001 – dyplom kwalifikacji pedagogicznych do pracy nauczycielskiej

Politechnika Szczecińska,

Kurs Doskonalenia Pedagogicznego dla Nauczycieli Akademickich

2011 – świadectwo ukończenia studiów podyplomowych „Chemia kosmeceutyczna”

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Promotor: prof. dr hab. Grzegorz Schroeder

Tytuł pracy dyplomowej: ‘Dobór składników kremów dla różnych grup wiekowych konsumentów’

2016 – certyfikat Tutora

Collegium Wratislaviense, Szkoła Tutorów I stopnia

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

- 01.10.1997 – 31.12.2000** **doktorant**
Studium Doktoranckie,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Szczecińska
- 01.01.2001 - 30.09.2003** **asystent**
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Szczecińska
- 01.10.2003 – 31.12.2008** **adiunkt**
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Szczecińska
- 01.01.2009 – obecnie** **adiunkt**
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Długotrwałe przerwy w pracy naukowo-dydaktycznej (w sumie 496 dni):

- 13.01.2000 – 01.06.2000 urlop macierzyński (140 dni),
09.02.2005 – 20.03.2005 zwolnienie lekarskie, 21.03.2005 – 24.07.2005 urlop macierzyński
(w sumie 165 dni),
13.03.2005 – 04.05.2007 zwolnienie lekarskie, 06.05.2007 – 22.09.2007 urlop macierzyński
(w sumie 191 dni).

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.):

Podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest monotematyczny cykl publikacji dotyczący nowych aspektów syntezy monomerów O-1-propenylowych, reaktywnych w procesach polimeryzacji inicjowanej promieniowaniem UV. Opis osiągnięcia naukowego odnosi się także do niektórych wyników z nieopublikowanego sprawozdania merytorycznego dołączonego do raportu końcowego z realizacji kierowanego przeze mnie projektu badawczego nr N N209 106537, w latach 2009-2012 (zgodnie z art. 16, ust. 2 pkt 1 i 3 ustawy).

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Synteza fotoreaktywnych monomerów O-1-propenylowych w warunkach homogenicznej katalizy kompleksami rutenu

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

- [H-1] M. Urbala, N. Kuźnik, S. Krompiec, M. Antoszczyszyn, D. Martysz, *Synteza monomerów O-(1-propenylowych) przez katalizowaną kompleksami rutenu izomeryzację odpowiednich układów allilowych*, **Przemysł Chemiczny** 82, nr 8-9, 642-644 (2003).
- [H-2] S. Krompiec, N. Kuźnik, M. Urbala, J. Rzepa, *Isomerization of alkyl allyl and allyl silyl ethers catalyzed by ruthenium complexes*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 248, 198-209 (2006).
- [H-3] M. Urbala, *The effectiveness of ruthenium(II) complexes and ruthenium trichloride as pre-catalysts in solvent-free isomerization of model alkyl allyl ether*, **Applied Catalysis A: General** 377, 27-34 (2010).
- [H-4] M. Urbala, *Solvent-free [Ru]-catalyzed isomerization of allyl glycidyl ether: The scope, effectiveness and recycling of catalysts, and exothermal effect*, **Applied Catalysis A: General**, 505, 382-393 (2015).
- [H-5] M. Urbala, N. Kuźnik, S. Krompiec, J. Rzepa, *Highly selective isomerization of allyloxyalcohols to cyclic acetals or 1-propenyloxyalcohols*, **Synlett** 7 1203-1206 (2004).
- [H-6] M. Urbala, *The study on the reaction of 4-allyloxybutane-1-ol with ruthenium (II) complexes*, **Polish Journal of Chemical Technology** 7, 4, 48-50 (2005).
- [H-7] M. Urbala, S. Krompiec, M. Penkala, W. Danikiewicz, M. Grela, *Solvent-free Ru-catalyzed isomerization of allyloxyalcohols: methods for highly selective synthesis of 1-propenyloxyalcohols*, **Applied Catalysis A: General** 451, 101-111(2013).

- [H-8] M. Szypa, M. Urbala, Z. Rozwadowski, T. Dziembowska, *New Schiff base complexes of ruthenium(III) and their use as catalyst for O-allyl systems isomerization*, **Transition Metal Chemistry** 33, 855-860 (2008).
- [H-9] M. Urbala, Technologia selektywnej syntezy 4-alliloksybutan-1-olu, IX Konferencja „Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemśle i Rolnictwie”, publikacja pokonferencyjna, s 433-436, Międzyzdroje (2013) (ISBN 978-83-60917-64-0).
- [H-10] M. Urbala, M. Antoszczyszyn, *The synthesis of allyl ether functionalized siloxane monomers under ultrasonic irradiation at ambient conditions*, **Ultrasonics Sonochemistry** 11, 409-414 (2004).
- [H-11] M. Urbala, *Sposób syntezy eterów 1-propenylowych i ich funkcyjnie podstawionych pochodnych*, patent **PL 211066, Polska**, opubl. **30.04.2012**, **WUP 04/12** (zgłoszenie patentowe P.381141 z dnia 26.05.2008, BUP 11/08).
- [H-12] M. Urbala, *Sposób otrzymywania eteru glicydylowo-1-propenylowego*, patent **PL 399503, Polska**, opubl. **31.05.2012**, **WUP 05/12** (zgłoszenie patentowe P.399503 z dnia 06.06.2011, BUP 12/11).
- [H-13] M. Urbala, *Sposób syntezy 1-propenyloksyalkoholu*, patent **PL 210041, Polska**, opubl. **30.11.2011**, **WUP 11/11** (zgłoszenie patentowe P.384700 z dnia 28.09.2009, BUP 20/09).
- [H-14] M. Urbala, *Sposób selektywnej syntezy eterów 1-propenylowych zawierające grupy hydroksylowe*, patent **PL 211541, Polska**, opubl. **31.05.2012**, **WUP 05/12** (zgłoszenie patentowe P.389654 z dnia 06.06.2011, BUP 12/11).
- [H-15] M. Urbala, *Sposób otrzymywania monomerów eterów nienasyconych funkcjonalizowanych grupą trimetylosiloksanową*, patent **PL 223897, Polska**, opubl. **30.11.2016**, **WUP 11/16** (zgłoszenie patentowe P.399503 z dnia 22.06.2015, BUP 13/15).
- [H-16] M. Urbala, *Sposób otrzymywania eterów 1-propenylowych zawierających grupę siloksanową*, patent **PL 224224, Polska**, opubl. **30.11.2016**, **WUP 11/16** (zgłoszenie patentowe P.3406565 z dnia 22.06.2015, BUP 13/15).
- [H-17] Sprawozdanie merytoryczne z realizacji projektu badawczego własnego pt. „Nowe monomery 1-propenoksyłowe: nowe układy katalityczne, aspekty technologiczne, nowe polimery kompozytowe”, nr N N209 106537, kierownik projektu: dr inż. Magdalena Urbala, okres realizacji projektu: 23.09.2009 r. – 22.03.2013 r.

Sumaryczny IF z roku wydania publikacji: 19.716;

z roku 2015: 22.28;

Suma punktów MNiSW (12.12.2016r): 275.

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

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna obejmuje monotematyczny cykl 17 publikacji, poświęconych syntezie fotoreaktywnych monomerów O-1-propenyłowych z zachowaniem zasad zrównoważonego rozwoju. Badania własne zrealizowałam w dużej części, w ramach projektu badawczego finansowanego przez MNiSW nr N N209 106537, w latach 2009-2012, którego byłam kierownikiem, a także w ramach czterech grantów przyznanych przez dziekana w konkursie ogólnowydziałowym (badania własne w latach 2003, 2006, 2007, 2008). Synteza tytułowych monomerów realizowana była nowoczesną metodą izomeryzacji odpowiednich substratów allilowych katalizowaną przez rozpuszczalne kompleksy rutenu w warunkach katalizy homogenicznej. Ponadto prace badawcze obejmują również syntezę nowych substratów allilowych funkcjonalizowanych grupą siliolową lub siloksanową, a także znaczące modyfikacje znanych metodologii syntezy np. eterów allilowych dioli otrzymywanych w warunkach *Phase Transfer Catalysis*.

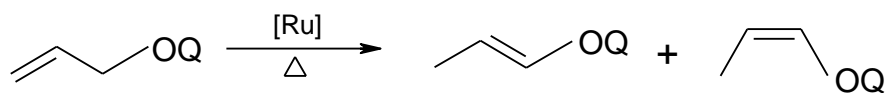
c1) Wstęp i cel rozprawy habilitacyjnej

Innowacyjność i rozwój nowych technologii oraz szerokie stosowanie nowoczesnych materiałów o specjalnych właściwościach (tzw. *fine chemicals* i *chemical specialties*) od lat są podstawą wspierania rozwoju gospodarki narodowej (Krajowe i Unijne Programy Ramowe). Priorytetowymi kierunkami badań naukowych lub prac rozwojowych jest m.in. poszukiwanie takich materiałów i ich metod syntetycznych (głównie procesów katalitycznych), które odpowiadają na potrzeby współczesnej cywilizacji i jednocześnie spełniają kryteria zrównoważonego rozwoju (idea „zielonej chemii”), zgodnie z coraz bardziej restrykcyjnymi wymogami ochrony środowiska naturalnego.

Materiały polimerowe o dużym stopniu usieciowania są szeroko stosowane w przemyśle i życiu codziennym. Najnowocześniejsze technologie ich wytwarzania, należące do tzw. „czystych” technologii wykorzystują procesy polimeryzacji inicjowanej promieniowaniem ultrafioletowym (UV). Z uwagi na dużą szybkość procesu (nawet rzędu kilku sekund), małe zużycie energii, stosowanie kompozycji bezrozpuszczalnikowych oraz możliwość otrzymania materiałów o założonych właściwościach są one coraz częściej wdrażane do praktyki przemysłowej w wielu ważnych dziedzinach np. mikroelektronice, optoelektronice, poligrafii, kosmetykologii czy stomatologii, głównie przy bardzo szybkim otrzymywaniu cienkich filmów polimerowych, tj. powłok, lakierów, klejów, atramentów, pigmentów, farb drukarskich, nanoszonych na różnego rodzaju materiały.

Głównymi składnikami kompozycji fotoutwardzalnych są monomery epoksydowe i winylowe (metakrylany, akrylany, etery winylowe), polimeryzujące według mechanizmu rodnikowego lub jonowego [1,2]. Zapoczątkowane w latach 70 XX wieku, szybko wzrastające zainteresowanie rynku chemicznego procesami fotopolimeryzacji determinowało poszukiwania innych monomerów fotoreaktywnych i przyczyniło się do zaproponowania w latach 90 (głównie przez Crivello i wsp.) nowej grupy monomerów *O*-(1-propenylowych) typu $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{Q}$, strukturalnych pochodnych znanych eterów winylowych typu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Q}$. Z licznych badań wynika, że reaktywność eterów 1-propenylowych i ich funkcjonalizowanych pochodnych w procesach fotopolimeryzacji kationowej jest porównywalna, a w niektórych przypadkach nawet wyższa niż analogicznych eterów winylowych [2].

Jednakże, na korzyść eterów 1-propenylowych przemawia atrakcyjna metoda ich otrzymywania *via* katalityczna izomeryzacja odpowiadających im układów allilowych, której istotą jest migracja wiązania podwójnego (Schemat 1). Reakcja izomeryzacji jest słabo egzotermiczna i często przebiega wysoce wydajnie w kierunku wyłącznie eterów 1-propenylowych, co zasadniczo ułatwia otrzymywanie bardzo czystych produktów na drodze destylacji. Należy dodać, iż migracji wiązania podwójnego często towarzyszy izomeryzacja *Z-E* lub *E-Z* z powstaniem kontrolowanej termodynamicznie lub kinetycznie mieszaniny stereoizomerów *Z*- i *E*-1-propenylowych, przy czym termodynamicznie faworyzowany jest izomer *E* [3]. W literaturze naukowej i patentowej przedstawiono wiele różnego rodzaju katalizatorów, zarówno homo-, jak i heterogenicznych, katalizujących transformacje układów allilowych (2-propenylowych) do układów 1-propenylowych (m.in. kwasy protonowe, kwasy Lewisa, kompleksy metali przejściowych, zasady organiczne i nieorganiczne, metale na nośnikach), jednakże, jak dotychczas, największe znaczenie aplikacyjne mają rozpuszczalne w środowisku reakcji kompleksy metali przejściowych [4]. Spośród wielu znanych kompleksów metali efektywnie promujących reakcje izomeryzacji układów allilowych, do najczęściej stosowanych należą kompleksy rutenu ze względu na ich wysoką stabilność, dużą tolerancję grup funkcyjnych, stosunkowo wysoką odporność na wilgoć i tlen oraz niską cenę w porównaniu do pozostałych metali przejściowych VIII grupy tj. Ir, Os, Pd czy Rh. Najpopularniejszym w tej grupie jest handlowo dostępny i najtańszy $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [3-4].



Schemat 1

W tym miejscu warto zaznaczyć, że w katalizie homogenicznej wyjściowe kompleksy metali są **prekursorami katalizatorów** (pre-katalizatorami), a właściwe katalizatory generowane są *in situ* w warunkach reakcji głównie z prostych kompleksów metali o znanej strukturze (np. $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$) lub z układów katalitycznych typu: prekursor rutenu (trwały nieaktywny lub mało aktywny kompleks rutenu) + aktywatory (tj. zasada nieorganiczna lub organiczna, donor liganda hydrydowego, ligand „zewnętrzny”). Zasadniczo, najkorzystniejsze z punktu widzenia katalizy jest użycie prostych kompleksów o znanej strukturze i o stałej, lecz czasem niskiej efektywności. Dlatego pierwszym sposobem na poprawę efektywności katalizatora jest określenie zależności pomiędzy strukturą nowego kompleksu a jego aktywnością i modyfikacja struktury dobrze poznanych katalizatorów z wykorzystaniem podejścia zwanego inżynierią ligandów. Alternatywną metodą jest użycie niezmodyfikowanych, handlowo dostępnych kompleksów i poszukiwanie optymalnych warunków prowadzenia procesu (np. poprzez zmianę rozpuszczalnika, stężenia pre-katalizatora, temperatury, sposobu dostarczenia energii, kolejności i/lub sposobu wprowadzania reagentów i katalizatora, użycie dodatków do reakcji, itp.), którą wykorzystałam w swoich badaniach, ponieważ doskonale wpisuje się w paradygmat technologii organicznej.

W literaturze przedmiotu dominowały i nadal przeważają badania podstawowe, polegające na poszukiwaniu nowych pre-katalizatorów lub układów katalitycznych na bazie kompleksów metali przejściowych, pozwalających na efektywne przeprowadzenie reakcji chemo-, regio-, stereo- czy enancjokontrolowanych w łagodnych warunkach reakcji, a także na odkrywaniu nowych typów reakcji (np. tandemowych), czy wreszcie badaniu mechanizmów i kinetyki reakcji. Wiele grup badawczych skupia się na poszukiwaniu katalizatora uniwersalnego czy zależności pomiędzy strukturą katalizatora a jego aktywnością. Ponadto, reakcja migracji wiązania podwójnego i izomeryzacja *Z-E* lub *E-Z* jest także badana jako reakcja uboczna, towarzysząca innym katalizowanym przez kompleksy metaloorganiczne ważnym reakcjom z udziałem alkenów takim, jak uwodornienie, oligomeryzacja, hydroformylacja czy metateza, bardzo intensywnie badana w ostatnim czasie. Są to badania bardzo istotne z punktu widzenia rozwoju katalizy homogenicznej z udziałem związków metaloorganicznych i syntezy organicznej, które doprowadziły m.in. do szczegółowego poznania ogólnych mechanizmów izomeryzacji alkenów i ich pochodnych. Należy jednak zaznaczyć, że w przeciwieństwie do np. alkoholi allilowych, izomeryzacja eterów allilowych nie jest poznana w stopniu wystarczającym, zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i technologicznych. Nadal badania najczęściej prowadzone są w skali mikro, dla bardzo zróżnicowanych układów reakcyjnych oraz przy stosunkowo wysokich stężeniach pre-katalizatorów (np. dla $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ w zakresie 0,1–2 % mol.), co pozwala, co prawda,

uzyskać wysokie wydajności głównych produktów, ale jednocześnie maskuje wpływ wielu czynników na przebieg izomeryzacji takich, jak: temperatury, gazowej atmosfery reakcji, trucizn katalizatora. Co najważniejsze z punktu widzenia technologicznego, wiele prekursorów i/lub ligandów jest niedostępnych handlowo lub bardzo drogich. Zdarza się także, że wyniki dotyczące podobnych układów reakcyjnych są niespójne, a nawet sprzeczne (np. efekt nadtlenu organicznych czy amin dla $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, *vide infra*).

Z drugiej strony w chemii polimerów, główny nacisk kładzie się na badania fotopolimeryzacji monomerów eterów 1-propenylowych i ich pochodnych. Niestety, jak dotychczas, poza prostymi eterami 1-propenyłowymi (np. eter metylo-1-propenylowy, eter etylo-1-propenylowy) monomery O-1-propenylowe nie są produkowane na skalę handlową, co wymusza konieczność ich syntezy w większej skali według znanych metod. Większość badaczy całkowicie pomija podstawowe aspekty technologiczne stosowanych przez siebie metodologii. Skutkami takiego podejścia jest słaba powtarzalność metod z udziałem kompleksów metali przejściowych (z wydajnościami głównych produktów różniących się nawet o 30–40%), czy stosowanie metod niespełniających zasad zielonej chemii (np. katalizatorów zasadowych tj. *i*-BuOK/DMSO, jak w syntezie eterów 1-propenylowych zawierających niezabezpieczone grupy OH [5]), co w konsekwencji ogranicza rozwój tej dziedziny chemii polimerów.

Dodatkową przesłanką uzasadniającą podjęcie tego tematu jest fakt, że mimo iż znacząca większość procesów realizowana w przemyśle prowadzona jest z udziałem katalizatorów heterogenicznych (ponad 80%), przyszłość może należeć do nowoczesnej katalizy homogenicznej. Już dziś do najbardziej spektakularnych procesów *fine chemistry*, w których wykorzystano izomeryzację układów allilowych (alkoholi, eterów czy amin) należą m.in.:

- izomeryzacja alkoholi allilowych – efektywna, alternatywna metoda otrzymywania odpowiednich ketonów i aldehydów (np. ketonu metylo-etylowego MEK, butanalu), która może być realizowana na skalę przemysłową,
- (E)-stereoselektywna izomeryzacja funkcjonalizowanych alkenów katalizowana handlowo dostępnymi kompleksami rutenu(II) – alternatywna metoda przemysłowej syntezy niektórych terpenów, znanych środków zapachowych stosowanych w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym, np. izomeryzacja metylochawikolu do *E*-anetolu,
- enancjoselektywna izomeryzacja układów allilowych – izomeryzacja układów *N*-allilowych katalizowana przez kompleks rodu z udziałem chiralnego liganda BINAP jest kluczowym

etapem syntezy (-)-mentolu na skalę przemysłową, opracowaną i wdrożoną przez Takasago Int. Co., już w 1983 roku,

- tandemowa reakcja izomeryzacja-metateza z zamknięciem pierścienia (RCM) prowadząca do syntezy interesujących związków karbo- i heterocyklicznych,
- tandemowa reakcja izomeryzacja-przegrupowanie Claisena eterów bis(allilowych) (ICR) – synteza funkcjonalizowanych aldehydów lub ketonów,
- izomeryzacja eterów allilowych do eterów 1-propenyłowych – intensywnie badana jako kluczowy etap uwalniania grup hydroksylowych zabezpieczonych grupami allilowymi w chemii cukrów i leków, a także jako metoda otrzymywania fotoreaktywnych funkcjonalizowanych monomerów 1-propenyłowych [4].

Badaniami nad reakcją izomeryzacji wybranych eterów allilowych zajmowałam się już w ramach swojej pracy doktorskiej. Substratami reakcji były etery mono- i bisallilowe dioli C₄ takie, jak butan-1,4-diol, but-2-en-1,4-diol i but-2-yn-1,4-diol. Jako katalizatory tej reakcji przetestowałam układ zasadowy *t*-BuOK/DMSO oraz kompleksy rutenu(II), głównie [RuCl₂(PPh₃)₃] oraz wytypowany przez mnie [RuClH(CO)(PPh₃)₃]. Wykazałam m.in., że metodyka z użyciem katalizatora zasadowego mimo uzyskiwania praktycznie ilościowej (*Z*)-stereoselektywności jest niekorzystna technologicznie (niska efektywność katalityczna, dodatkowo silnie uzależniona od struktury substratu allilowego, konieczność stosowania bardzo wysokiego stężenia katalizatora, drogiego rozpuszczalnika, całkowicie bezwodnego środowiska, szeregu operacji jednostkowych oraz duża ilość ścieków poreakcyjnych o nieprzyjemnym zapachu). Z drugiej strony [RuClH(CO)(PPh₃)₃] wykazywał doskonałą aktywność katalityczną i był dużo bardziej aktywny w badanych reakcjach izomeryzacji niż [RuCl₂(PPh₃)₃], a także mógł być zawracany do kolejnych reakcji. Reakcja zachodziła ilościowo w łagodnych i bezrozpuszczalnikowych warunkach przy stosunkowo niewielkim stężeniu pre-katalizatora, ale tylko gdy substratami były etery mono- i bisallilowe butan-1,4-diolu lub 1,4-bisalliloksybut-2-en (**Zał. 3 pkt. IIA poz. 1**).

Pomimo tego, że [RuClH(CO)(PPh₃)₃] wydawał się być atrakcyjnym z punktu widzenia technologicznego pre-katalizatorem reakcji izomeryzacji eterów allilowych, szereg pojawiających się podczas prac badawczych problemów nie zostało wówczas rozwiązanych. Mianowicie konieczne było m.in. opracowanie metod zwiększenia jego stosunkowo niskiej produktywności w izomeryzacji eterów allilowych butan-1,4-diolu, rozwiązanie problemu braku chemoselektywności w wyższych temperaturach w przypadku 4-alliloksybutan-1-olu, a także znalezienie przyczyn niepowtarzalności wyników jego recyklingu. Niezbędne było również opracowanie metod syntezy nowych funkcjonalizowanych substratów allilowych,

które mogą być efektywnie izomeryzowane do odpowiednich eterów 1-propenyłowych w większej skali w celu rozszerzenia gamy monomerów 1-propenyłowych o funkcjonalności interesującej w punktu widzenia dalszych aplikacji w kompozycjach polimerowych.

Powyższe fakty, a także moje zainteresowania badawcze związane z aplikacją eterów 1-propenyłowych jako wysoce reaktywnych monomerów (**Zał. 3 pkt. IIA poz. 2-3 i 5-8, pkt. IIC poz. 1-2, pkt. IIE poz. 5, 10-14**) skłoniły mnie do podjęcia systematycznych i szczegółowych badań nad izomeryzacją wybranych eterów allilowych katalizowaną przez rozpuszczalne kompleksy rutenu i ich weryfikacji w warunkach zbliżonych do technologicznych (w skali co najmniej preparatywnej) **w celu opracowania nowych efektywnych i „zielonych” metodologii syntezy wybranych monomerów O-1-propenyłowych z praktycznie ilościową wydajnością.**

Uznałam, że najkorzystniejszymi rozwiązaniami z punktu widzenia przewidywanej aplikacji przemysłowej, zgodnymi z zasadami zrównoważonego rozwoju, będzie realizowanie doskonale znanej zasady umiaru technologicznego, co jest ogólnie światowym trendem w ostatnich latach („*Simplicity is the ultimate sophistication*”, *Leonardo da Vinci*). Zatem, moje badania z założenia obejmowały projektowanie procesów syntezy produktów 1-propenyłowych na bazie tanich, dostępnych handlowo lub łatwych w syntezie substratów allilowych i prostych kompleksów rutenu, zachodzących w możliwie łagodnych i, co ważne, bezrozpuszczalnikowych warunkach, z minimalną liczbą operacji jednostkowych, tak aby proces był technologicznie i ekonomicznie uzasadniony. Spodziewałam się, że przy badaniach powiększania skali konieczne będzie ponowne przeanalizowanie wyników badań podstawowych, nawet pod kątem poszukiwania nowych katalizatorów reakcji. Moim oczywistym i priorytetowym założeniem było także stosowanie jak najniższego stężenia kompleksu rutenu, pozwalającego na osiągnięcie możliwie najwyższej (najlepiej ilościowej) wydajności głównego produktu eteru 1-propenyłowego. Wynikało to z tego, że cena katalizatorów rutenowych jest kluczowym elementem w bilansie ekonomicznym (więc zmniejszenie ilości użytego katalizatora w syntezie wielkoskalowej, nawet w ułamku części procenta, ma znaczący wpływ na cenę finalnego produktu) i dodatkowo – z toksyczności rutenu oraz wyśrubowanych norm zawartości tego pierwiastka w finalnym produkcie. Dlatego też, ważnymi technologicznie aspektami było także wydzielanie i odzyskiwanie cennego katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, a także jego recykling do kolejnych reakcji.

Podsumowując, realizacja głównego celu badawczego dotyczącego reakcji izomeryzacji substratów allilowych obejmowała:

- screening substratów allilowych o różnej funkcjonalności i określenie ich reaktywności w reakcji izomeryzacji katalizowanej kompleksami rutenu,

- screening aktywności katalitycznej znanych prostych kompleksów rutenu lub poszukiwaniu nowych efektywnych i selektywnych układów katalitycznych dla danej reakcji izomeryzacji,
- przeprowadzenie kompleksowych badań nad wpływem podstawowych parametrów procesowych i skali procesu na przebieg reakcji izomeryzacji, w tym także niekonwencjonalnych źródeł energii, tj. ultradźwięków i promieniowania mikrofalowego,
- wyznaczenie realnej efektywności katalizatorów, znalezieniu metod ich wydzielenia z mieszaniny poreakcyjnej oraz możliwości ich recyklingu (problemy stabilności i wrażliwości katalizatorów),
- opracowanie warunków procesowych wybranych reakcji izomeryzacji o możliwie najwyższej selektywności i produktywności głównego produktu 1-propenyłowego, powtarzalnych w większej skali syntezy (w zakresie skali od 4-5 mmola do 1 mola substratu allilowego).

Niemniej istotnym kierunkiem moich badań była synteza substratów allilowych. W tym zakresie opracowałam nowatorskie metody otrzymywania nowych eterów allilowych funkcjonalizowanych grupą siliolową lub siloksanową w warunkach sonochemicznych, a także znacząco zmodyfikowałam znane metodologie syntezy eterów allilowych oraz alliloksyalkoholi w warunkach *Phase Transfer Catalysis* pod kątem zwiększenia selektywności i wydajności procesu oraz czystości produktów. Ten ostatni warunek wynika z wymogów, jakie stawia substratom reakcja izomeryzacji katalizowana przez kompleksy metali przejściowych, w tym także rutenu.

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

Początkowo, zachęcona dobrymi wynikami $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ w reakcji izomeryzacji niektórych eterów allilowych dioli C_4 , uzyskanymi w ramach doktoratu, postanowiłam przetestować jego aktywność w izomeryzacji innych układów *O*-allilowych. Badania te prowadziłam we współpracy z prof. S. Krompcem oraz dr inż. N. Kuźnikiem, a wyniki zostały przedstawione w pracach [H-1] i [H-2]. Swoje zainteresowania badawcze skierowałam także w stronę wykorzystania w syntezie fotoreaktywnych monomerów 1-propenyłowych promieniowania mikrofalowego (synteza mikrofalowa) i fal akustycznych (sonochemia) [H-11]. Promieniowanie mikrofalowe, fale dźwiękowe i ultradźwiękowe od lat

badane są jako niekonwencjonalne źródło energii w syntezie chemicznej i obok reakcji elektrochemicznych, fotochemicznych, stanowią jeden z nurtów zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju w projektowaniu i rozwijaniu procesów z udziałem czystych i oszczędnych metod prowadzenia reakcji [6].

W komunikacie [H-1] bezspornie wykazałam, że $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ jest bardzo efektywnym pre-katalizatorem w badanych układach reakcyjnych (konwersja układu allilowego była zawsze ilościowa, a warunki reakcji łagodne – niska temperatura 60-120°C i krótkie czasy reakcji 1-2 h). Ze względu na fakt, iż jednym z praktycznych ograniczeń katalizy homogenicznej są trudności związane z wydzielaniem i regeneracją cennego katalizatora rutenowego, niezmiernie ważne było przetestowanie różnych metod wydzielania produktu i określenie stopnia wydzielenia rutenu z mieszaniny poreakcyjnej. Najlepsze rezultaty (brak Ru w produkcie reakcji) otrzymałam metodą destylacji próżniowej (0,1 – 100 mmHg) i chromatografii kolumnowej z użyciem żelu krzemionkowego, natomiast stosując sorpcję katalizatora na ziemi okrzemkowej lub węgla aktywnym odzysk Ru wynosił >99,99%. Metody sorpcyjne, dedykowane produktom wysokowrzącym, prowadzone były z roztworów w pentanie jako rozpuszczalniku niepolarnym wytrącającym katalizator. Warto także podkreślić, że metoda destylacji może być wykorzystana do bezpośredniego recyklingu katalizatora rutenowego (*vide infra*), natomiast metody sorpcyjne pozwalają na uniknięcie strat drogiego rutenu, który w ogólnie znany sposób może być przetworzony do $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

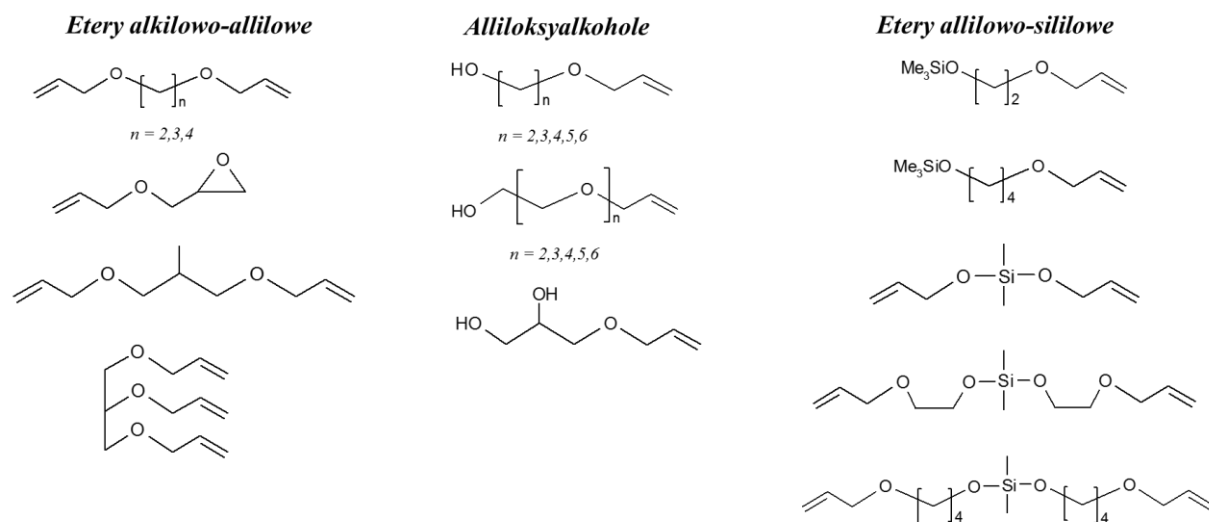
Pre-katalizator ten wykazywał również doskonałą aktywność w izomeryzacji eterów allilowych inicjowanej zarówno promieniowaniem mikrofalowym, jak i ultradźwiękami, przy czym zdecydowanie korzystniejsze pod względem ekologicznym i ekonomicznym jest stosowanie mikrofal. Użycie promieniowania MW o mocy 1000W skutkowało skróceniem czasu trwania reakcji, obniżeniem stężenia katalizatora $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, co ciekawe nawet bez konieczności stosowania atmosfery ochronnej (argonu) podczas przebiegu reakcji. Wyniki badań nie wskazywały jednoznacznie, czy przyspieszenie reakcji spowodowane jest przez tzw. nietermiczny efekt mikrofalowy lub specyficzny efekt aktywacji mikrofalowej (choć zdania na temat istnienia tego efektu są obecnie podzielone w literaturze [7]). Interesujące były również wyniki badań reakcji prowadzonej w obecności ultradźwięków. Dzięki kawitacji akustycznej możliwe było otrzymanie eterów 1-propenylo-wych z ilościową wydajnością w niskiej temperaturze (35°C), pod warunkiem stosowania odpowiedniego rozpuszczalnika. Takie rozwiązanie może być atrakcyjne w przypadku związków wrażliwych na wysoką temperaturę [H-11].

Z kolei, publikacja [H-2] przedstawia szerokie badania podstawowe dotyczące reakcji izomeryzacji eterów mono- i poliallilowych takich, jak eterów alkilowo-allilowych i allilowo-sililowych katalizowanych przez $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ oraz badania mechanizmu reakcji. Zostało potwierdzone, że reaktywność substratów allilowych istotnie zależy od ich struktury, w tym nie tyle od ilości grup allilowych w cząsteczce, co od budowy reszty cząsteczki, tj. obecności dodatkowych grup funkcyjnych np. pierścienia aryłowego czy długości i stopnia rozgałęzienia łącznika węglowego pomiędzy atomami tlenu w przypadku eterów bisallilowych (prawdopodobnie efekt chelatacji czy zawady sterycznej atomu Ru). Co ważne, okazało się także, że można wpłynąć na stereoselektywność reakcji, zmieniając sferę koordynacyjną metalu za pomocą dużych sterycznie ligandów, ale stereoselektywność zasadniczo zależy także od efektów sterycznych grupy Q w substracie allilowym. W badaniach nad mechanizmem reakcji izomeryzacji modelowych eterów allilowych katalizowanej przez hydrydowe kompleksy rutenu (generowane *in situ* z $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ lub w układach katalitycznych $[\text{Ru}] + \text{donor liganda hydrydowego}$, gdzie $[\text{Ru}] = [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ lub $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$) z udziałem deuterowanych reagentów wykazano, że mechanizm hydrydowy jest dominujący oraz wykluczono *orto*-metalację jako źródło liganda hydrydowego.

Otrzymane wyniki przedstawione powyżej pozwoliły mi wyróżnić kilka oczywistych zalet i ograniczeń tej metody oraz wysnuć najważniejsze wnioski, które determinowały sposób realizacji moich dalszych badań:

- $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ może być uniwersalnym, choć niekoniecznie najefektywniejszym prekatalizatorem izomeryzacji szeregu funkcjonalizowanych eterów allilowych,
- zaproponowana metoda z udziałem $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, destylacją próżniową produktów reakcji i bezpośrednim recyklingiem katalizatora może być technologicznie atrakcyjną metodą syntezy szeregu monomerów *O*-(1-propenylowych),
- stosowanie rozpuszczalników (THF, DCM, benzen) oraz stosunkowo wysokich stężeń kompleksu (0.33–1% mol) mogą stanowić istotne ograniczenia technologiczne,
- warunki procesowe otrzymania 100% wydajności produktu 1-propenyłowego oraz wysoka stereoselektywność reakcji w kierunku *Z* lub *E* izomeru ściśle zależą od struktury substratu allilowego,
- należy odstąpić od poszukiwania katalizatora uniwersalnego, a strategia planowanych badań technologicznych nad zwiększeniem produktywności procesu powinna w założeniu obejmować konkretny układ reakcyjny substrat allilowy/kompleks rutenu, najlepiej w warunkach bezrozpuszczalnikowych,
- należy stworzyć takie warunki reakcji, aby zachodziła ona wg mechanizmu hydrydowego, gwarantującego wysoką efektywność reakcji izomeryzacji eterów allilowych.

Stało się zatem oczywiste, że wiodącą rolę w dalszych badaniach odgrywać będzie m.in. budowa substratu allilowego. Takie podejście pozwoliło mi na **wytypowanie substratów allilowych różniących się funkcjonalnością** (ważną także z punktu widzenia przyszłych zastosowań monomerów 1-propenyłowych w chemii polimerów), które podzieliłam na trzy główne grupy tj. **etry allilowo-alkilowe, alliloksyalkohole (nowość naukowa) oraz etery allilowo-sililowe (nowość naukowa)** (Schemat 2):



Schemat 2. Stosowane substraty allilowe.

c2.1. Izomeryzacja eterów alkilowo-allilowych

Wyniki moich pierwszych badań nad efektywnością kompleksów rutenu, opublikowane w czasopiśmie *Applied Catalysis A: General* [**H-3**] dotyczą modelowego substratu alkilowo-allilowego tj. 1,4-bisalliloksybutanu, testowanego już w ramach doktoratu. Wybór tego związku modelowego podyktowany był przede wszystkim łatwością jego syntezy w warunkach PTC. Ważnym nierozwiązanym dotychczas problemem było znalezienie przyczyn obserwowanej wówczas niepowtarzalności wyników izomeryzacji katalizowanej przez $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ i $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, gdy ich stężenie było szczególnie niskie ($<0,05$ % mol.).

Założyłam, że ważną rolę będzie odgrywać tu stabilność katalizatora znana stosunkowo wysoka wrażliwość hydrydowych kompleksów rutenu (także tych powstających *in situ* z niehydrydowych prekursorów, np. z $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$) na czynniki utleniające takie, jak tlen z powietrza czy nadtlenki organiczne [8]. Z drugiej strony Lyons wykazał, że aktywność katalityczna $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ w izomeryzacji alkenów jest warunkowana obecnością nadtlenczków organicznych w stężeniu od ca. 100 ppm lub tlenu z powietrza [9]. Te sprzeczne dane wydały mi się interesujące i ponieważ w literaturze przedmiotu nie znalazłam żadnych dodatkowych

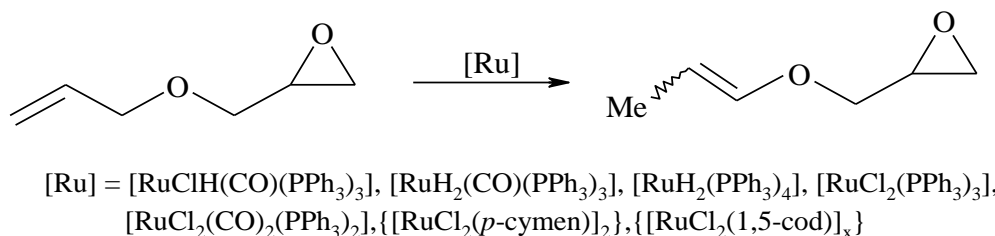
informacji postanowiłam dokładnie zbadać i wyjaśnić **efekt wodoronadtlenków allilowych (WNA)**, tworzących się w reakcji autooksydacji substratu allilowego podczas przechowywania. W pierwszym etapie niezbędne było opracowanie metody wykrywania i oznaczenia stężenia WNA na poziomie ppm oraz ich całkowitego usuwania lub generowania, w zależności od potrzeby ([H-17] str. 23-28). W kolejnym etapie przeprowadziłam szereg eksperymentów, które **wykazały zasadniczy wpływ WNA w śladowych ilościach w zakresie 0 – 25 ppm na efektywność kompleksów rutenu**, co jest nowością naukową i najważniejszym kamieniem milowym moich badań. Stało się oczywiste, że wyniki wcześniejszych badań reakcji izomeryzacji prowadzonych w ramach doktoratu, gdzie obecność WNA określałam klasyczną metodą z roztworem KJ/HCl o niewystarczającej czułości rzędu 40 – 100 ppm należy powtórzyć.

W serii eksperymentów dowiodłam m.in., że efektywność **[RuClH(CO)(PPh₃)₃]** w modelowej reakcji izomeryzacji jest najwyższa, gdy 1,4-bisalliloksybutan jest całkowicie oczyszczony z WNA i, co ciekawe, zastosowanie podwyższonej temperatury (140°C) niweluje niekorzystny wpływ tlenu z powietrza – reakcja zachodzi z taką samą szybkością zarówno w atmosferze gazu obojętnego (argonu), jak i powietrza, osiągając **bardzo wysokie wartości TON (10 000) i TOF (20 000/h)**. Interesujące wyniki uzyskałam także dla **[RuCl₂(PPh₃)₃]**. Wykazałam m.in., że zgodnie z wynikami Loyns'a, WNA już w śladowych ilościach (jedynie 25 ppm) mogą przekształcić pre-katalizator w bardzo aktywne formy, które dodatkowo nie wykazują wrażliwości na tlen z powietrza. Ponadto, biorąc pod uwagę prace Roy'a, który wykazywał całkowitą nieaktywność **[RuCl₂(PPh₃)₃]** bez dodatku amin (głównie *N*-etylo-diizopropylaminy) w izomeryzacji szeregu glikozydów *O*-allilowych [10], przeprowadziłam szereg eksperymentów szczegółowo badając wpływ Et₃N i dodatkowo zasad nieorganicznych (NaHCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃) na przebieg reakcji w zależności od obecności WNA (0 ppm lub 25 ppm), temperatury (120°C lub 140°C), czasu (0,5 h, 1 h lub 2 h) oraz atmosfery (argon, powietrze). Ponownie najważniejszym czynnikiem wpływającym na efektywność **[RuCl₂(PPh₃)₃]** były WNA. I tak, w przypadku izomeryzacji substratu zawierającego 25 ppm WNA dodatek zasad nie miał pozytywnego wpływu na aktywność katalityczną kompleksu – była ona taka sama jak w próbie kontrolnej bez zasady (dla Et₃N i NaHCO₃) (TOF = 2 000/h) lub nawet niższa (dla Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃). Z drugiej strony, otrzymałam **ciekawe nowe układy katalityczne [RuCl₂(PPh₃)₃] + 20 Cs₂CO₃ i [RuCl₂(PPh₃)₃] + 20 Et₃N**, które wykazywały wyższą aktywność (TOF = 4 000/h) w warunkach beztlenowych (substrat oczyszczony z WNA, atmosfera argonu). W układzie reakcyjnym 1,4-bisalliloksybutan/[RuCl₂(PPh₃)₃]/Et₃N zaobserwowałam wytrącanie się Et₃N·HCl. W związku z tym, zasugerowałam, że **zasada może ułatwiać oddysocjowanie liganda chlorkowego**

z kompleksu rutenu, a źródłem wodoru może być 4-allyloksybutan-1-ol (zanieczyszczenie substratu) lub alkohol powstający *in situ* z rozkładu WNA. W konsekwencji, zasada może przyczynić się do generowania *in situ* hydrydowych lub dihydrydowych kompleksów rutenu o wysokiej aktywności, co jest zgodne z danymi literaturowymi prezentowanymi przez innych badaczy np. Bäckvall'a, którzy obserwowali spektakularny wzrost aktywności katalitycznej kompleksów rutenu, w tym $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, w reakcjach przeniesienia wodoru prowadzonych w obecności zasad [11].

Biorąc pod uwagę podstawowe założenia technologii zrównoważonego rozwoju podjęłam także pierwsze w skali światowej próby zastosowania najtańszego, podstawowego substratu do syntezy wszystkich kompleksów rutenu związku tj. $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, jako pre-katalizatora reakcji izomeryzacji eterów allylowych. Wykazałam jego wysoką aktywność katalityczną i, co ważne, wysoką *E*-stereoselektywność rzędu 90% w niskich temperaturach tj. 60°C lub 80°C, w bezrozpuszczalnikowych warunkach reakcji, w atmosferze argonu lub powietrza, o ile substrat allylowy nie zawierał WNA. Przetestowałam ponadto aktywność szeregu układów katalitycznych $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /dodatki tj. alkohole, zasady, PPh_3 , ale próby te nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Zatem, sam $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mógłby być atrakcyjnym katalizatorem izomeryzacji eterów allylowych, ale zaobserwowałam wytrącanie się w reakcji bezpostaciowego związku rutenu, nierozpuszczalnego w wodzie i popularnych rozpuszczalnikach organicznych (prawdopodobnie polimerycznego $\{[\text{RuCl}_2(\text{L}_2)]_x\}$), który był zupełnie nieaktywny katalitycznie w badanej reakcji, co praktycznie wyklucza możliwość recyklingu katalizatora.

W kolejnej pracy [H-4] opisałam wyniki izomeryzacji eteru allylowo-glicydyłowego do odpowiedniego eteru 1-propenyłowego – ciekawego funkcjnie podstawionego pierścieniem oksiranowym monomeru hybrydowego (Schemat 3):



Schemat 3

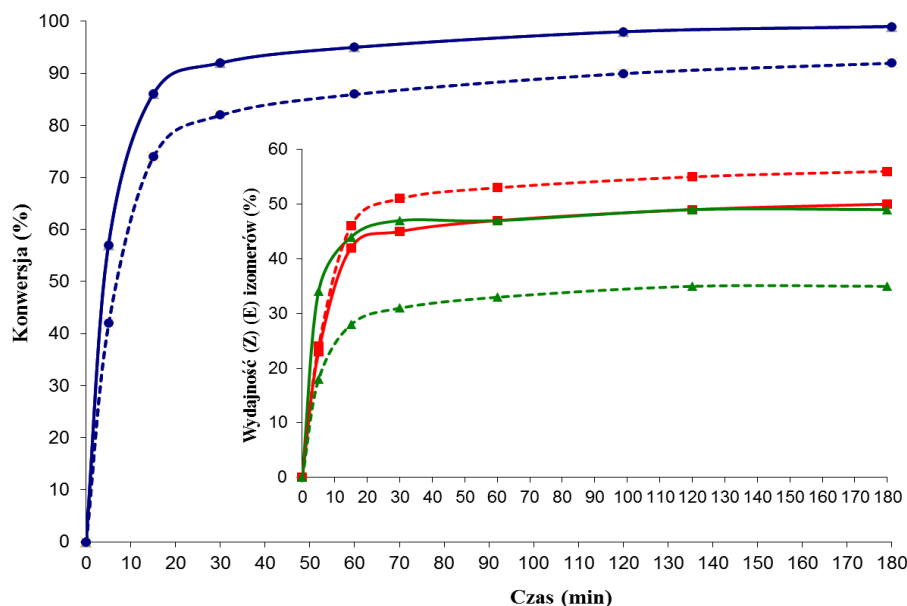
Spodziewałam się, że struktura tego eteru, tj. obecność grupy allylowej i oksiranowej będzie odpowiednia do wykazania różnic w aktywnościach różnych pre-katalizatorów rutenowych oraz zbadania wpływu warunków procesu na jego produktywność. Tym razem zmieniłam koncepcję prowadzenia screeningu aktywności katalitycznej kompleksów rutenu

w zmiennych warunkach reakcji. Mianowicie wykorzystywałam tu metodę **High Throughput Experiment (HTE)**, standardowo stosowaną w chemii kombinatoryjnej [12]. Pozwoliło mi to nie tylko znaleźć dwa aktywne pre-katalizatory badanej reakcji tj. $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ oraz $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-cymen})]_2\}$, ale także **odkryć nowy układ katalityczny, tj. $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-cymen})]_2\}/25$ ppm WNA** (co zostało objęte ochroną patentową [H-12]). Co więcej, uzyskałam bardzo interesujące wyniki dla $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Okazało się, że w przeciwieństwie do prac Loyns'a [9] i moich poprzednich badań nad izomeryzacją 1,4-bisalliloksybutanu [H-3], aktywność tego kompleksu jest hamowana przez WNA. Zatem dowiodłam, że **uzasadnione jest traktowanie każdego układu reakcyjnego substrat allilowy/kompleks rutenu indywidualnie i należy ostrożnie traktować lub nawet unikać wszelkich uogólnień dotyczących aktywności katalitycznej kompleksów rutenu, reaktywności substratów, w tym jego zanieczyszczeń oraz warunków reakcji**.

Teza ta została potwierdzona w dalszych badaniach m.in. nad efektywnością wytypowanych pre-katalizatorów w celu zwiększenia produktywności procesu. Odkryłam, że aktywność katalityczna $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ była zaskakująco niska nawet w warunkach nieutleniających (substrat allilowy całkowicie oczyszczony z WNA, atmosfera argonu). Praktycznie ilościową wydajność eteru glicydylo-1-propenylowego otrzymałam w krótkim czasie (0,5 h), ale przy stosunkowo wysokim stężeniu kompleksu (0,048 %mol lub 0,024 %mol.), rzutującym na niską produktywność procesu (TON = 2 079 lub 4 063, TOF = 4 158/h lub 8 125/h, odpowiednio; dla przypomnienia: w izomeryzacji 1,4-bisalliloksybutanu TON = 10 000 i TOF = 20 000/h w atmosferze argonu lub powietrza [H-3]). Próby zwiększenia efektywności tego pre-katalizatora za pomocą zasad lub donorów liganda hydrydowego (Et_3N , Cs_2CO_3 , NaBH_4 , CaH_2 , and LiAlH_4) zawiodły. Z kolei nowoodkryty układ katalityczny $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-cymen})]_2\}/25$ ppm WNA wykazywał stosunkowo wysoką efektywność, dużo wyższą niż dotychczas znane katalizatory tej reakcji (TON = 8 500 i TOF = 17 000/h w czasie 0.5 h lub TON = 9 750 i TOF = 1 950/h, jeśli wziąć pod uwagę praktycznie ilościową wydajność produktu 1-propenylowego po upływie 5 h reakcji).

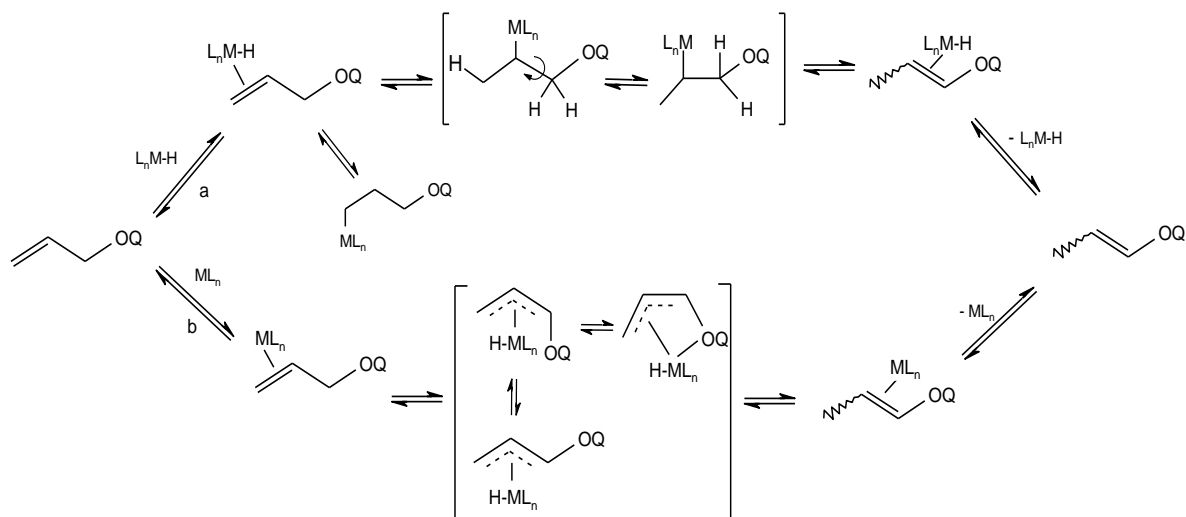
Interesujące były wyniki badań realnego efektu WNA na aktywność $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-cymen})]_2\}$. Zaplanowane eksperymenty pozwoliły mi stwierdzić, że obecność WNA w substracie o stężeniu 25 ppm przyczynia się do podwyższenia wartości wydajności jedynie o ok. 10–15 % (Rys. 1). Dodatkowo zaobserwowałam **istotne zmiany w stereoselektywności reakcji w zależności od obecności WNA**, co jednoznacznie wskazuje na to, że **WNA biorą udział w tworzeniu formy aktywnej katalizatora** oraz, że **możliwa jest także zmiana mechanizmu izomeryzacji** (Schemat 4). Mianowicie, w przypadku użycia substratu wolnego od WNA izomer Z był głównym produktem reakcji, a (Z)-stereoselektywność była stała

praktycznie od początku reakcji (ca. 65%), co wyklucza izomeryzację *Z-E* lub/i *E-Z* w grupie 1-propenyłowej. Z kolei, gdy w układzie reakcyjnym były obecne śladowe ilości WNA, na początku reakcji dominujący był izomer (*E*)-1-propenyłowy, po czym następowała szybka izomeryzacja *E-Z* lub/i *Z-E* aż do osiągnięcia równowagowej mieszanki izomerów (55% *Z* izomeru) (Rys. 1).



Rys. 1. Bezropuszczalnikiowa izomeryzacja eteru allilowo-glicydylowego wolnego od WNA (linia przerywana) lub zawierającego 25 ppm WNA (linia ciągła) katalizowana przez $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-cymen})]_2\}$ do eteru glicydylowo-(*Z*)-i (*E*)-1-propenyłowego (warunki reakcji: skala 50 mmol, stężenie $[\text{Ru}]$ 0.015 %mol, 130°C, atmosfera argonu, mieszanie magnetyczne; selektywność reakcji była ilościowa). Symbole: (—●—) eter allilowo-glicydylowy, (—■—) eter glicydylowo-(*Z*)-1-propenyłowy, (—▲—) eter glicydylowo-(*E*)-1-propenyłowy.

W związku z powyższym, a także biorąc pod uwagę fakt, że kompleksy Ru mogą przyczynić się do rozkładu WNA do alkoholi, które są znanymi donorami liganda hydrydowego zaproponowałam, że WNA odgrywają kluczową rolę w tworzeniu lub odtwarzaniu aktywnej hydrydowej formy katalizatora i izomeryzacja przebiega według mechanizmu hydrydowego (ścieżka *a* na Schemacie 4). Z drugiej strony, gdy w układzie reakcyjnym nie ma WNA, reakcja izomeryzacji katalizowana przez niehydrydowy prekursor $\{[\text{RuCl}_2(\text{p-cymen})]_2\}$ zachodzi zgodnie z mechanizmem π -allilowym (ścieżka *b* na Schemacie 4). Bardzo prawdopodobne jest także, że wysoka (*Z*)-stereoselektywność jest uwarunkowana tworzeniem się kompleksu pośredniego hydrydowo- η^3 -allilowego z jednoczesną koordynacją atomu tlenu i grupy allilowej.



Schemat 4. Uproszczony mechanizm izomeryzacji eterów allilowych katalizowanej przez kompleksy metali przejściowych *via* a) mechanizm alkilowo-hydrydowy i b) hydrydowo- η^3 -allilowy.

Ważnym etapem mojej pracy były badania nad **recyklingiem katalizatora rutenowego** w wybranych układach reakcyjnych. Już w ramach prac badawczych zawartych w moim doktoracie zaproponowałam atrakcyjną technologicznie metodę bezpośredniego recyklingu katalizatora z destylacją głównego produktu 1-propenylowego. Metoda ta polegała na przeprowadzeniu kolejnych cykli reakcja-destylacja w tych samych warunkach, bez dodatkowych promotorów i operacji jednostkowych (np. wytrącania i oczyszczania katalizatora), do momentu istotnego spadku wydajności reakcji, świadczącego o dezaktywacji katalizatora. W modelowym układzie reakcyjnym 1,4-bisalliloksybutan/[RuClH(CO)(PPh₃)₃] przeprowadziłam serię kilku prób recyklingu i ilość cykli zawróceń katalizatora z ilościową wydajnością produktu 1-propenylowego wynosiła od 2 do 5. Zatem metoda okazała się być mało powtarzalna. Wówczas nie udało mi się wyjaśnić przyczyn tak odmiennych wyników.

Dlatego też niezbędne było wykonanie szczegółowych badań recyklingu katalizatora rutenowego w różnych układach reakcyjnych. Przeprowadziłam serie eksperymentów dla takich układów, jak: 1,4-bisalliloksybutan wolny od WNA/[RuClH(CO)(PPh₃)₃], 1,4-bisalliloksybutan zawierający 25ppm WNA/[RuCl₂(PPh₃)₃], (**H-17** str. 37-39) oraz eter allilowo-glicydylowy wolny od WNA/[RuClH(CO)(PPh₃)₃], eter allilowo-glicydylowy zawierający 25ppm WNA/{[RuCl₂(*p*-cymen)]₂}, eter allilowo-glicydylowy wolny od WNA/{[RuCl₂(*p*-cymen)]₂} (**H-4**). Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazywały na zasadnicze obniżenie aktywności katalitycznej katalizatora rutenowego po pierwszym oddestylowaniu produktu z nad katalizatora i następnie powtórzeniu reakcji (zawrócenie 1). Ze względu na fakt, że podczas destylacji nie następowała utrata katalizatora rutenowego (za pomocą metody ICP nie stwierdziłam obecności Ru w destylacie), a także, że operacje chłodzenia mieszaniny reakcyjnej i destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem nie miały wpływu

na przekształcanie katalizatora w mniej aktywne formy (the „second batch” experiments) postawiłam hipotezę, że w powyższych układach reakcyjnych tworzy się *in situ* katalizator hydrydowy, który jest niestabilny i nie odtwarza się w kolejnych cyklach. Zbadałam zatem wpływ donorów liganda hydrydowego (NaBH_4 , CaH_2 , $\text{Li}[\text{AlH}_4]$) oraz aktywatorów katalizatora (zasady Et_3N , Cs_2CO_3) na przebieg reakcji prowadzonych po pierwszym zawróceniu. Hipoteza okazała się słuszna, ponieważ dodatek promotorów, a szczególnie NaBH_4 , podwyższał aktywność katalityczną katalizatorów rutenowych w każdym cyklu recyklingu (jednakże konieczne było wprowadzanie świeżej porcji promotora w każdym kolejnym zawróceniu). Dodatkowo wykazałam, że kluczowa jest ich zdolność do redukcji atomu rutenu – najsilniejszy reduktor $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, być może na drodze redukcji, wręcz hamował reakcję izomeryzacji. Natomiast w obecności Et_3N kompleks rutenu ulegał przemianie do nieaktywnych i nierozpuszczalnych w mieszaninie reakcyjnej form, prawdopodobnie do czerni rutenowej [8]. Bardzo istotne z punktu widzenia technologicznego było wykazanie, że reakcja izomeryzacji może przebiegać z **dużym efektem egzotermicznym, który był zupełnie pomijany w literaturze**. Wydaje się, że jest on związany z aktywnością i stabilnością katalizatora w poszczególnych reakcjach, wpływającą na gwałtowny przebieg słabo egzotermicznej reakcji migracji wiązania podwójnego w eterach allilowych [13] (z moich teoretycznych obliczeń metodą Joback’a i Reid’a [14] wynika, że wartość entalpii izomeryzacji eteru allilowego do eteru 1-propenyłowego wynosi $-8,21\text{kJ/mol}$) [**H-4**].

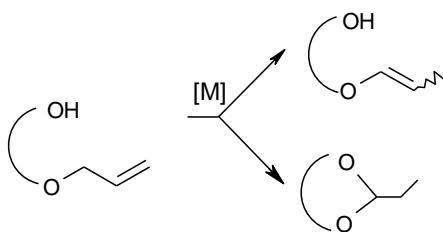
c2.2. Izomeryzacja eterów allilowych zawierających wolną grupę OH (alliloksyalkoholi)

Najistotniejszym problemem w reakcjach izomeryzacji alliloksyalkoholi, który został postawiony i nierozwiązany w moim doktoracie była niska selektywność i stosunkowo niska efektywność tych procesów. Spośród badanych alliloksyalkoholi dioli C_4 , takich, jak 4-alliloksybutan-1-ol, 4-alliloksybut-2-en-1-ol 4-alliloksybut-2-yn-1-ol, jedynie 4-alliloksybutan-1-ol selektywnie izomeryzował do pochodnej 1-propenyłowej z praktycznie ilościową wydajnością, w obecności 0.05%mol. $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ w atmosferze argonu, w temperaturze 80°C i czasie 2 h. Warto podkreślić, że mimo umiarkowanej efektywności reakcji (TON = 2 000, TOF = 1 000/h) były to pierwsze na świecie pozytywne rezultaty zastosowania rozpuszczalnego kompleksu rutenu w syntezie eterów 1-propenyłowych zawierających wolne grupy OH (1-propenyloksyalkoholi) [15]. W innych warunkach, szczególnie, gdy stosowałam $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ jako pre-katalizator, powstawały mieszaniny produktów o różnym udziale, zawierające (Z+E)-4-(1-propenyloksy)butan-1-ol, 2-etylo-[1,3]dioksepan i inne niezidentyfikowane związki.

Z drugiej strony, wyniki badań nad kationową fotopolimeryzacją epoksydów modyfikowanych różnymi monomerami (**Zał. 3 pkt. IIA poz. 2-3 i 4-8, pkt. IIC poz. 1-2, pkt. IIE poz. 5, 10-14**) wskazywały, że 4-(1-propenyloksy)butan-1-ol stosowany jako rozcieńczalnik aktywny żywicy epoksydowej przyczynia się do istotnego zwiększenia szybkości procesu fotopolimeryzacji. Uznałam zatem, że **1-propenyloksyalkohole, dzięki obecności wolnej grupy OH mogą stanowić nową atrakcyjną grupę monomerów dwufunkcyjnych o zwiększonej reaktywności tzw. monofers**, które przyspieszają polimeryzację monomerów heterocyklicznych (np. epoksydów), zachodzącą według tzw. mechanizmu aktywowanego monomeru (ang. *activated monomers polymerization*) [16], proponowanego m.in. przez prof. S. Penczka i prof. P. Kubisę [17]

W związku z tym niezbędne było prowadzenie dalszych szczegółowych badań podstawowych i technologicznych nad selektywną i efektywną syntezą 1-propenyloksyalkoholi. Badania te częściowo prowadziłam we współpracy z zespołem prof. S. Krompca. Były to **badania pionierskie**, bowiem według danych literaturowych syntezę 1-propenyloksyalkoholi, nawet w skali preparatywnej, najczęściej realizowano mało efektywną i ekologicznie niepożądaną metodą izomeryzacji katalizowaną przez duży nadmiar zasady, tj. *t*-BuOK (bardzo łatwo hydrolizującego pod wpływem wody) w środowisku DMSO (bardzo higroskopijnego). W zależności od rodzaju alliloksyalkoholu konwersja substratu allilowego wynosiła 70–90%, ale wydajność produktów reakcji była dużo niższa ok. 60-80%, ze względu na trudną ekstrakcję produktu z mieszaniny poreakcyjnej [18]. Co więcej, praktycznie zastosowanie tej metody jest ograniczone do syntezy jedynie prostych eterów alifatycznych tj. eterów alkilowo-allilowych w tym także alliloksyalkoholi. Zastosowanie dobrze znanego katalizatora heterogenicznego tj. Pd/C dawało gorsze rezultaty, np. izomeryzacja 2-alliloksy-etanolu prowadzona w wysokiej temperaturze 150°C i czasie 2 h, przy 100% selektywności reakcji przebiegała z konwersją substratu jedynie 41%. Autorzy nie podali jednakże wartości wydajności czystego produktu 1-propenyłowego [19].

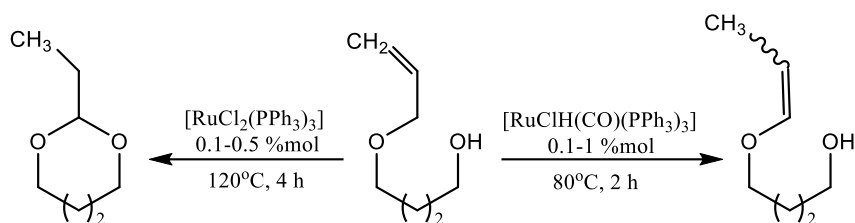
W pierwszym etapie moich badań interesowało mnie czy reakcja izomeryzacji alliloksyalkoholi ma charakter ogólny, jak na Schemacie 5, i czy inne alliloksyalkohole będą selektywnie i wydajnie reagowały z kompleksami rutenu odpowiednio do 1-propenyloksyalkoholi – produktów migracji wiązania podwójnego lub cyklicznych acetalu – produktów wewnątrzcząsteczkowej addycji grupy OH do układu allilowego.



Schemat 5. Alternatywne ścieżki reakcji alliloksyalkoholi z kompleksami rutenu.

Do badań wytypowałam alliloksyalkohole terminalnych dioli C₂–C₆ oraz 3-alliloksypropan-1,2-diol, przy czym 2-alliloksyetanol i 3-alliloksypropan-1,2-diol są dostępne handlowo, a 3-alliloksypropan-1-ol, 5-alliloksyentan-1-ol i 6-alliloksyheksan-1-ol otrzymałam metodą *Phase Transfer Catalysis* w reakcji chlorku allilu i odpowiedniego diolu w środowisku wodnego roztworu NaOH [H-5]. Okazało się, że dobierając pre-katalizator oraz warunki reakcji można selektywnie i wydajnie otrzymać 1-propenyloksyalkohole lub cykliczne 2-etyloacetale i to nawet, w przypadku eterów monoallilowych długołańcuchowych dioli C₅ i C₆. Co ciekawe, 2-alliloksyfenol oraz 2-allilofenol nie ulegały cyklizacji i jedynymi produktami reakcji z kompleksami rutenu były produkty migracji wiązania podwójnego. Z drugiej strony okazało się, że możliwa jest międzycząsteczkowa addycja grupy OH do eteru allilowego, co zapoczątkowało szereg interesujących badań nad nową metodą syntezy niesymetrycznych acetali i ortoestrów oraz izoksazoli w tandemowej reakcji izomeryzacja – addycja lub izomeryzacja – cykloaddycja dipolarna warunkach homogenicznej katalizy kompleksami rutenu, realizowanych w zespole prof. S. Krompca [20].

Natomiast ja swoje badania ukierunkowałam na podwyższenie efektywności reakcji izomeryzacji w warunkach bezrozpuszczalnikowych. W pierwszej kolejności powtórzyłam badania izomeryzacji 4-alliloksybutan-1-olu katalizowanej przez [RuClH(CO)(PPh₃)₃] lub [RuCl₂(PPh₃)₃] o różnym stężeniu, w atmosferze argonu, przy czym stosowałam substrat allilowy całkowicie oczyszczony z WNA [H-6]. Okazało się, że reakcja zachodzi **z wysoką, ale nie ilościową selektywnością (99%)** w kierunku 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu lub 2-etylo-[1,3]dioksepanu w zależności od rodzaju pre-katalizatora i jego stężenia i temperatury prowadzenia reakcji (Schemat 6). Co więcej, wyniki eksperymentów jasno wskazywały, że **reakcja cyklizacji jest reakcją następczą**, co oznacza, że pierwszym etapem jest izomeryzacja wiązania podwójnego, a następnie addycja grupy OH do wiązania podwójnego grupy eteru enolu.

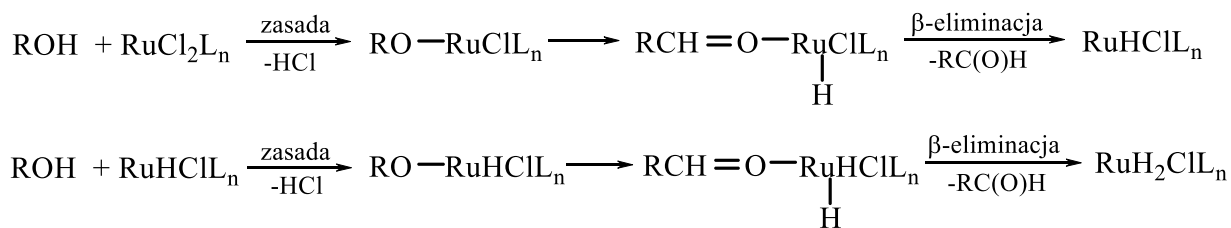


Schemat 6

Oczywiście cykliczny acetal był dla mnie niepożądanym produktem ubocznym, nawet, gdy był produktem głównym reakcji. Co ciekawe, w warunkach optymalnych opracowanych w ramach doktoratu (0.05 %mol. $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, temperatura 80°C , czas 2h, atmosfera argonu) wydajność 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu wynosiła 98%, a obniżenie stężenia kompleksu do 0.02 %mol skutkowało dalszym spadkiem selektywności reakcji do 96%. Zatem wydawało mi się oczywiste, że **należy szukać innych, selektywnych i efektywnych katalizatorów oraz wyjaśnić rolę i wpływ WNA na przebieg tej reakcji**. Planowana strategia powinna w założeniu umożliwiać syntezę 1-propenyloksyalkoholi z jak najwyższą produktywnością, powtarzalną w większej skali, z wykorzystaniem w miarę możliwości handlowo dostępnych i tanich kompleksów rutenu i ich aktywatorów.

Zatem, drugi etap prac badawczych stanowi szczegółowe, obszerne studium nad izomeryzacją alliloksyalkoholi wraz z propozycją mechanizmu tych przemian **[H-7]**. Na początku postanowiłam przeprowadzić szeroki screening aktywności katalitycznej szeregu hydrydowych, dihydrydowych lub chlorkowych lub nie-hydrydowych i nie-chlorkowych kompleksów rutenu takich jak: $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_3]$, $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$, $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]_3\}$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, $\{[\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})]_2\}$, $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ oraz $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ i $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w trzech temperaturach reakcji 80°C , 100°C i 120°C . Dzięki takiemu podejściu odkryłam **nowe pre-katalizatory, pozwalające na selektywne prowadzenie reakcji bez względu na jej warunki**, tj. $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ i $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$, z których $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ wykazywał najwyższą aktywność w izomeryzacji innych alliloksyalkoholi terminalnych dioli typu Allil-O-(CH_2) $_n$ -OH, gdzie $n = 2, 3, 5, 6$ i pochodnych glikolu etylenowego typu Allil-[O- CH_2CH_2] $_n$ -OH, gdzie $n = 2, 3$. Co więcej, wyniki eksperymentów potwierdzały moją wcześniejszą tezę, że cyklizacja jest reakcją następczą i addycja grupy OH następuje do wiązania podwójnego grupy eteru enolu. Zauważyłam również, że wszystkie pre-katalizatory zawierające ligandy chlorkowe w mniejszym (np. $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ lub $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$) lub większym (np. $\{[\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})]_2\}$ lub $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) stopniu katalizują reakcję cyklizacji. Wobec powyższego postawiłam hipotezę, że **ten drugi etap procesu może być katalizowany**

przez inne katalizatory niż etap pierwszy. Biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe, dotyczące transformacji chlorkowych kompleksów metali przejściowych z alkoholami [11] oraz doskonale znanej syntezy acetalu w obecności silnych kwasów, wydawało mi się oczywiste, że katalizatorem acetalizacji może być HCl powstający *in situ* w reakcji. Kolejne eksperymenty z udziałem 4-winyloksybutan-1-olu i (*Z*+*E*)-4-(1-propenyloksy)butan-1-olu potwierdziły tę tezę. Zatem naturalną konsekwencją było sprawdzenie, czy wyeliminowanie HCl przyczyni się do całkowitego zahamowania reakcji cyklizacji. Przetestowałam szereg zasad organicznych lub nieorganicznych (NaHCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃, Et₃N, Et(*i*-Pr)₂N, Pr₃N, Bu₃N, pirydyna, 2,4,6-trimetylopirydyna, 4-amino(*N,N*-dimetylo)pirydyna, 1,4-diazobicyklo-[2,2,2]oktan (DABCO), 1,5-diazobicyklo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1-butylo-imidazol oraz CaH₂, Na[BH₄] i Li[AlH₄]) w wybranych układach reakcyjnych [Ru]/alliloksyalkohol, gdzie [Ru] stanowił [RuClH(CO)(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃], lub {[RuCl₂(COD)]_x}. Hipoteza okazała się być słuszna. Zastosowanie zasad, poza pirydyną, 4-amino(*N,N*-dimetylo)pirydyną i 1-butylo-imidazolem, silnie kompleksującymi atomy Ru, przyczyniło się do otrzymania praktycznie ilościowej selektywności reakcji w kierunku 1-propenyloksyalkoholu. Co więcej, już przy niewielkich stężeniach zasady (stosunek molowy zasada/[Ru] = 5) rezultaty te były trwałe nawet po upływie 24 h prowadzenia reakcji. Warto podkreślić, że w porównaniu z czystym [RuCl₂(PPh₃)₃], układy katalityczne z aminami alkilowymi, np. [RuCl₂(PPh₃)₃] + Bu₃N, wykazywały nawet 20-stokrotnie wyższą aktywność katalityczną w reakcjach migracji wiązania podwójnego i izomeryzacji *E-Z*, istotnie zmieniając stereoselektywność reakcji w pierwszym etapie reakcji (*Z*/*E*_{3min} = 40/60 *vs.* *Z*/*E*_{15min} = 53/47, *Z*/*E*_{rown} = 58/42). To wskazuje, że zasada nie tylko wiąże HCl, ale także bierze udział w powstawaniu aktywnej formy katalizatora, prawdopodobnie hydrydowych lub dihydrydowych kompleksów rutenu (Schemat 7), co proponował także J.-E. Bäckvall dla układu katalitycznego [RuCl₂(PPh₃)₃] + K₂CO₃ w reakcjach przeniesienia wodoru w obecności propan-2-olu, pełniącego rolę donora wodoru i rozpuszczalnika [21]:



Schemat 7. Rola zasady w transformacji chlorkowych kompleksów rutenu do kompleksów hydrydowych lub dihydrydowych w reakcji z alkoholami *via* kompleksy alkoksylowe.

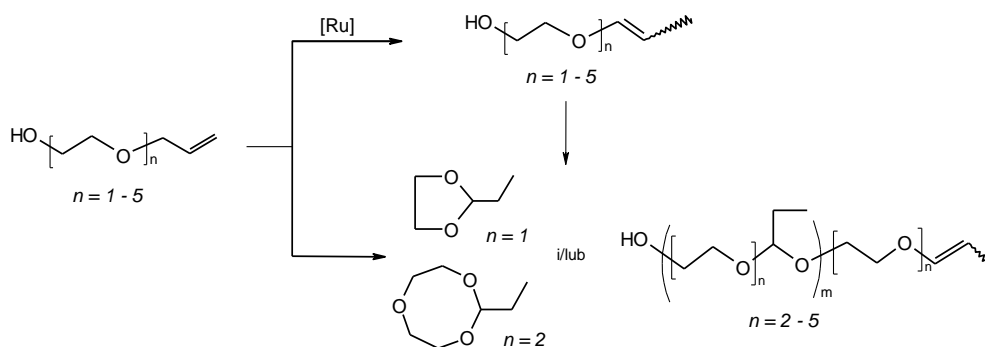
W swoich badaniach stwierdziłam również, że izomer *Z*-1-propenyłowy szybciej ulega następcej cyklizacji niż izomer *E*. Zatem interesujące było, czy poprzez kontrolę stereoselektywności izomeryzacji za pomocą (*E*)-stereoselektywnych prostych pre-katalizatorów (np. kompleksów rutenu z dużymi sterycznie ligandami) lub katalizatorów typu $[Ru] + L$ generowanych *in situ* z prekursora rutenowego i ligandów zewnętrznego o różnych właściwościach sterycznych i elektronowych (donorowo-akceptorowych) można ukierunkować reakcję do pożądaných 1-propenyloksyalkoholi. Okazało się, że zastosowanie (*E*)-stereoselektywnych kompleksów rutenu z różnymi zasadami Schiffa prowadzi głównie do reakcji cyklizacji alliloksyalkoholu [H-8]. Podobnie, wprowadzenie do układów katalitycznych $\{[RuCl_2(1,5-COD)]_x\} + L$ lub $\{[RuCl_2(1,5-COD)]_x\} + L + K_2CO_3$ różnych fosfin o zmiennej wartości kąta stożkowego θ , a także $AsPh_3$, $SbPh_3$, , nie ma zasadniczego wpływu na przebieg migracji wiązania podwójnego i izomeryzacji *Z-E* lub *E-Z* ([H-17] str. 46-49). Jednakże, co ciekawe, zauważyłam, że zastosowanie $SbPh_3$ w stosunku molowym $[Ru]/SbPh_3 = 2$ hamuje następczą reakcję cyklizacji w początkowym okresie reakcji, a przy dwukrotnym zwiększeniu stężenia tego ligandu, tj. dla układu katalitycznego $\{[RuCl_2(1,5-COD)]_x\} + 4 SbPh_3$, produktami reakcji mogą być praktycznie wyłącznie etery (*Z + E*) 1-propenyłowe (wydajność 98%) [H-7]. Wydaje się, że w tych warunkach reakcji tworzą się formy aktywne, w których dysocjacja liganda chlorkowego i tym samym tworzenie się HCl zachodzi bardzo wolno.

Podobnie intrygujące i trudne do wyjaśnienia były wyniki dla $[Ru_3(CO)_{12}]$, nie-chlorkowego i nie-hydrydowego kompleksu rutenu. Oczekiwałam, że będzie on wykazywał wysoką selektywność w migracji wiązania podwójnego podobnie, jak $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$. Jednakże okazało się, że przy ilościowej konwersji substratu allilowego w temperaturze 120°C głównym produktem reakcji był 2-etylo-[1,3]dioksepan (wydajność reakcji po upływie 2 h wynosiła 77%, a po 3 h – 100%). Rezultaty te wskazują, że wewnątrz- i międzycząsteczkowa addycja grupy OH do wiązania podwójnego może być katalizowana nie tylko przez kwasy Brønsteda (HCl), ale także może zachodzić również w warunkach katalizy homogenicznej kompleksami rutenu, o ile możliwy jest π -allilowy mechanizm tej reakcji. Niewykluczony jest również trzeci mechanizm tej przemiany, tj. tandem kataliza kompleksem rutenu–kataliza kwasem Lewisa, gdzie pierwszym etapem jest izomeryzacja grupy allilowej do 1-propenyłowej [H-7].

Zatem na podstawie wszystkich powyższych badań wysnułam wniosek, że **selektywna i wydajna izomeryzacja alliloksyalkoholi możliwa jest tylko w warunkach homogenicznej katalizy kompleksami rutenu, w których migracja wiązania podwójnego przebiega według mechanizmu hydrydowego**. Opracowane przeze mnie sposoby syntezy

1-propenyloksyalkoholi metodą izomeryzacji alliloksyalkoholi katalizowaną przez proste kompleksy rutenu lub układy katalityczne typu kompleks rutenu/zasada zostały objęte ochroną patentową ([H-13], [H-14]).

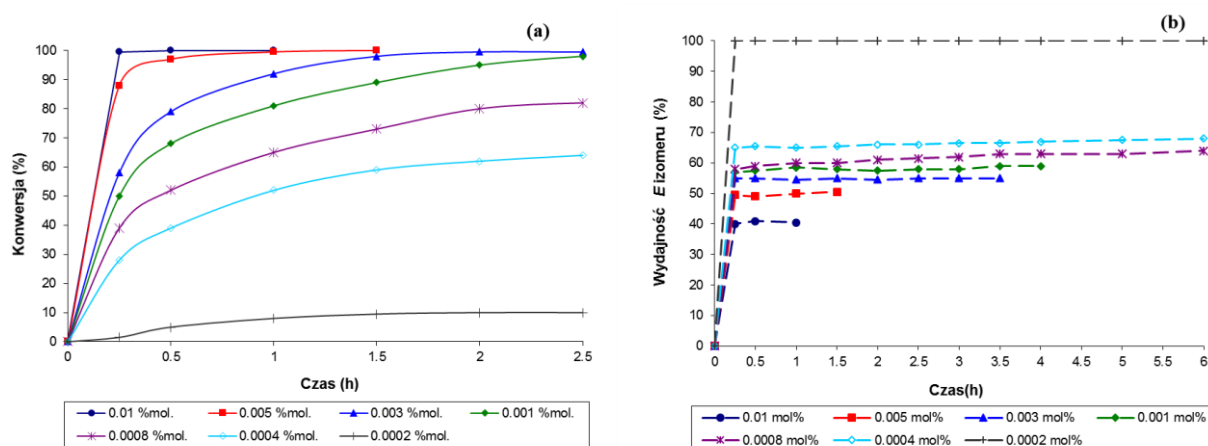
Co ważne z praktycznego punktu widzenia, dowiodłam, że mogą one być także stosowane w **większej skali procesu** (1 mol substratu allilowego): w obecności 0.1 %mol $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ lub 0.05%mol $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3] + 5 \text{ K}_2\text{CO}_3$ lub 0.05%mol $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3] + 5 \text{ Bu}_3\text{N}$ wydajność 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu, oczyszczonego metodą destylacji próżniowej (czystość GC >99%) wynosiła aż 97–98%, co potwierdza ich przydatność technologiczną [H-7]. Jednakże niezbędne było podwyższenie produktywności tej reakcji. Dlatego w dalszych badaniach przeanalizowałam wpływ innych warunków reakcji (głównie obecności i stężenia WNA oraz stężenia prekursora rutenowego) na jej przebieg. W tym celu ponownie wykorzystałam metodę High Throughput Experiment (HTE), a badania przeprowadziłam dla modelowego 4-alliloksybutan-1-olu oraz eterów monoallilowych glikolu etylenowego typu Allil-(O-CH₂CH₂)_n-OH, gdzie $n = 1, 2, 3, 5$ ([H-17] str. 49-56). Produktami reakcji były etery 1-propenylowe lub acetale cykliczne lub proste (oligomery) (Schemat 8), przy czym w przypadku 2-alliloksyetan-1-olu selektywnie powstawał cykliczny 2-etylo[1,3]dioksofan (podobnie jak dla 4-alliloksybutan-1-olu), natomiast gdy substratem był 2-[2-(alliloksy)etoksy]etanol – 2-etylo[1,3,6]trioksan powstawał jedynie w nieznacznych ilościach (do 5%, GC-MS). Dla wyższych homologów ($n = 2-5$), szczególnie w reakcjach katalizowanych przez chlorkowe kompleksy rutenu i w wyższej temperaturze (120°C), produktami reakcji były głównie oligomery 2-etyloacetalowe. Dlatego też do monitorowania przebiegu tych reakcji (jakościowego i ilościowego) zastosowałam metodę ¹H NMR, a ponieważ sygnały pochodzących od protonów grupy 2-etyloacetalowej były równocenne dla produktów wewnątrz- lub międzycząsteczkowej addycji, stąd ilość tych produktów była obliczana łącznie.



Schemat 8. Izomeryzacja eterów monoallilowych glikolu polietylenowego katalizowana przez rozpuszczalne kompleksy rutenu.

Metoda HTE okazała się być przydatna nie tylko do screeningu aktywności katalitycznej prekursorów rutenowych w zależności od warunków reakcji, ale także do **porównania reaktywności substratów allilowych**. Najbardziej reaktywnym substratem był 4-alliloksybutanol, nieco mniej 2-[2-(alliloksy)etoksy]etanol, a najmniej – 2-alliloksyetan-1-ol. Być może jest to związane z efektem chelatacji atomów Ru poprzez atomy tlenu i tworzenie się nietrwałych, mniej labilnych struktur. Najefektywniejszym pre-katalizatorem, pozwalającym na wysoce selektywną transformację wszystkich substratów allilowych w kierunku 1-propenoksyalkoholi był $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Ilościową konwersję alliloksyalkoholi uzyskałam także dla $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ i to już w temperaturze 80°C . Jednakże w obu przypadkach, niezbędne było zachowanie całkowicie nieutleniających warunków reakcji, a szczególnie usunięcie WNA, które już w śladowych ilościach (25 ppm) mocno inhibitowały reakcję.

W kolejnej serii eksperymentów ustaliłam, że w temperaturze 80°C w atmosferze argonu w zakresie stężeń $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 0.001 – 0.01% mol reakcja zachodzi ilościowo w kierunku eteru 1-propenylowego w stosunkowo krótkim czasie do 3h (Rys. 2a), a najwyższe wartości TON i TOF wynoszą odpowiednio 100 000 i 33 333/h ([H-17] str. 56-58). Stwierdziłam także, że praktycznie równowagowy skład stereoizomerów *Z* i *E* 1-propenylowych ustalał się już po upływie ok 15 min., a na wartość stosunku izomerów *Z/E* istotnie wpływało stężenie [Ru] (Rys. 2b), co związane jest prawdopodobnie z stopniem dysocjacji labilnych ligandów trifenylfosfinowych (PPh_3) w roztworze.



Rys. 2. Wpływ stężenia $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ na przebieg bezrozpuszczalnikowej reakcji izomeryzacji 4-alliloksy-butan-1-olu wolnego od wodoronadtlenków allilowych na a) konwersję substratu b) stereoselektywność reakcji do izomeru *E*-1-propenylowego (warunki reakcji: skala 50 mmoli, 80°C , argon, mieszanie magnetyczne).

Nie było dla mnie zaskakującym również to, że w zakresie tak niskich stężeń pre-katalizatora, już śladowe ilości WNA 5-10 ppm istotnie hamowały reakcję, przekształcając katalizator w mniej aktywne formy, które katalizowały także następczą reakcję cyklizacji.

Zatem wydłużanie czasu reakcji skutkowało wyższymi wartościami konwersji substratu, ale jednocześnie niższą selektywnością reakcji. Tym niemniej, możliwe było uzyskanie ilościowej selektywności reakcji dla substratu zawierającego nawet 25 ppm WNA, o ile reakcję prowadzi się przy wyższym stężeniu kompleksu (0.03 i 0.05 % mol.), w wyższej temperaturze (120°C) i w obecności zasady (np. Bu₃N) (TON = 29 700, TOF = 5 940/h). Analogiczne badania prowadziłam dla drugiego pre-katalizatora [RuCl₂(PPh₃)₃] – wyniki były praktycznie takie same jak dla [RuClH(CO)(PPh₃)₃], co sugeruje, że w warunkach reakcji powstają te same lub bardzo zbliżone strukturalnie formy aktywne katalizatora ([H-17] str. 58-61).

Dalsza optymalizacja warunków badanej reakcji dla obu układów katalitycznych, tj. [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] + 50 Bu₃N oraz [RuCl₂(PPh₃)₃] + 50 Bu₃N doprowadziła do uzyskania **spektakularnie wysokich wartości ca. TON = 197 000 i TOF = 394 000/h** w zaskakująco krótkim czasie reakcji 0.5 h i w temperaturze 140°C (Tabela 1, lp. 3 i lp. 8). Reakcja zachodziła praktycznie ilościowo przy stężeniu [Ru] jedynie 5·10⁻⁴ % mol (5 ppm Ru) i jest to jak dotychczas **najlepszy znany wynik izomeryzacji eterów allilowych**, świadczący o wysokiej efektywności tych katalizatorów, porównywalnej do [Rh(-)-BINAP(COD)]ClO₄ (kompleksu rodzaju stosowanego w przemyśle w syntezie (-)-mentolu do izomeryzacji układu *N*-allilowego do *N*-1-propenyłowego; TON = 400 000, TOF = 1 300/h po odpowiednim przygotowaniu substratu i recyklingu katalizatora [22]). Warto także podkreślić, że uzyskane wartości TON i TOF, nawet w warunkach utleniających, były dużo wyższe niż w przypadku izomeryzacji eterów alkilowo-allilowych (dla 1,4-bisalliloksybutanu TON = 10 000 i TOF = 20 000/h), co wskazuje wyraźnie na udział grupy OH z cząsteczki alliloksyalkoholu w powstawaniu lub odtwarzaniu aktywnej hydrydowej formy katalizatora.

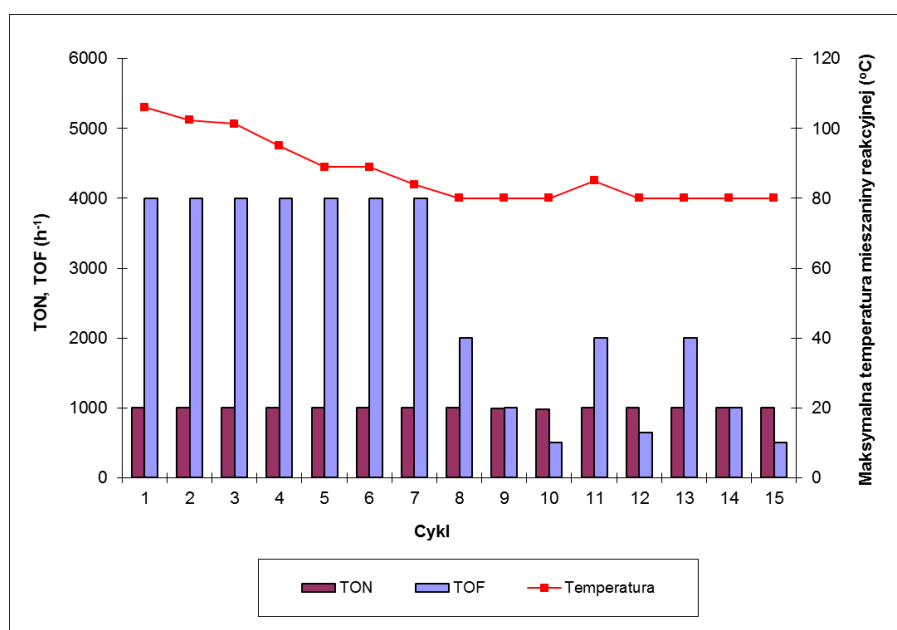
Tabela 1. Efektywność [RuClH(CO)(PPh₃)₃] ([Ru-1]) i [RuCl₂(PPh₃)₃] ([Ru-2]) w bezrozpuszczalnikowej izomeryzacji 4-allyloksybutan-1-olu to 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu: optymalizacja warunków reakcji.^a

Lp.	Pre-katalizator	<i>t</i> (°C)	czas (h)	α (%)	S (%) (% <i>E</i>)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	[Ru-1]	120	9	98	8 (51)	15 680	1 742
2	[Ru-1] + 50 Bu ₃ N	120	9	99.5	99.5 (31)	198 000	22 000
3	[Ru-1] + 50 Bu ₃ N	140	0.5	98.5	100 (45)	197 000	394 000
4			1	99.3	99.5 (45)	197 607	197 607
5 ^b	[Ru-2]	120	3	94	13 (76)	2 444	815
6 ^b	[Ru-2] + 50 Bu ₃ N	120	3	97.5	99 (43)	19 305	6 435
7	[Ru-2] + 50 Bu ₃ N	140	0.5	98.3	100 (50)	196 000	392 000
8			1	99.5	99.9 (48)	198 801	198 801

^a warunki reakcji: skala: 50 mmola, c_[Ru] = 5·10⁻⁴ % mol., brak WNA, atmosfera argonu, mieszadło magnetyczne;

^b c_[Ru] = 5·10⁻³ % mol.;

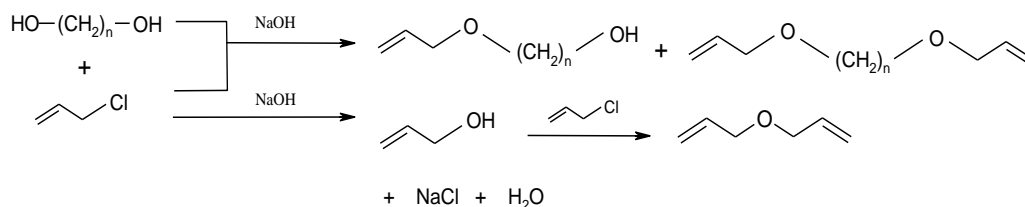
Jak poprzednio, interesowały mnie także aspekty stabilności i możliwości recyklingu katalizatora generowanego z $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Osiągnęłam bardzo dobre rezultaty, świadczące o dużej aktywności katalizatora w izomeryzacji modelowego 4-allyloksybutan-1-olu, gdyż możliwe było aż 14-krotne zawrócenie go do kolejnych reakcji (Rys. 3) ([H-17] str. 61-62). W przeciwieństwie do recyklingu katalizatora do izomeryzacji eterów alkilowo-allilowych, nie obserwowałam utraty jego aktywności po pierwszym zawróceniu – katalizator zachowywał swoją wysoką aktywność aż do 6 zawróceń (w sumie w 7 cyklach reakcyjnych). Dodatek Et_3N (cykl 11) znacznie przyspieszał szybkość reakcji, jednak utworzony katalizator okazał się niestabilny (cykl 12) i konieczne było wprowadzanie świeżych porcji aminy do kolejnych zawróceń (cykl 13–15) i wydłużenie czasu osiągnięcia ilościowej konwersji substratu allilowego. Sumaryczna wartość TON (TTN) całym procesie recyklingu wynosiła ca. 15 000 (TTN = 14 964). Ponadto, zaobserwowałam występowanie stosunkowo dużego efektu egzotermicznego, który powodował wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej nawet o 26°C . Jego wartość systematycznie obniżała się w kolejnych cyklach wraz ze wzrastającym stopniem homogenizacji pre-katalizatora (aż do 7 cyklu obserwowałam obecność nierozpuszczonego, stałego kompleksu). Powyższe wyniki potwierdzają stawianą wcześniej hipotezę, że efekt termiczny jest związany z aktywnością katalizatora (w tym udziałem grupy OH oraz aminy w tworzeniu/odtworzeniu formy aktywnej), a także jego stabilnością.



Rys. 3. Recykling katalizatora powstałego z 0,1% mol. $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ do bezrozpuszczalnikowej reakcji izomeryzacji 4-allyloksybutan-1-olu wolnego od wodoronadtlenków allylowych (warunki reakcji: skala 50 mmoli, 80°C , atmosfera argonu, mieszanie magnetyczne, cykl 11 i 13-15: dodatek świeżej porcji Et_3N w stos. mol. $\text{Et}_3\text{N}:[\text{Ru}] = 7$).

W badaniach nad izomeryzacją allyloksyalkoholi terminalnych dioli typu Allyl-O- $(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$, gdzie $n = 2-6$, stwierdziłam, że, poza WNA, bardzo istotny wpływ na przebieg

reakcji mają inne zanieczyszczenia substratu (ich rodzaj i stężenie), pochodzące z syntezy tego związku, m.in. produkt bisallilowania, diol, alkohol allilowy lub eter diallilowy oraz woda (Schemat 9). Dlatego też dopełnieniem moich zasadniczych badań było zaproponowanie nowej, bardziej selektywnej i wydajnej metody syntezy tych substratów, a szczególnie 4-alliloksybutan-1-olu, którego reaktywność w izomeryzacji była największa ([H-9] i [H-17] str. 8-14).



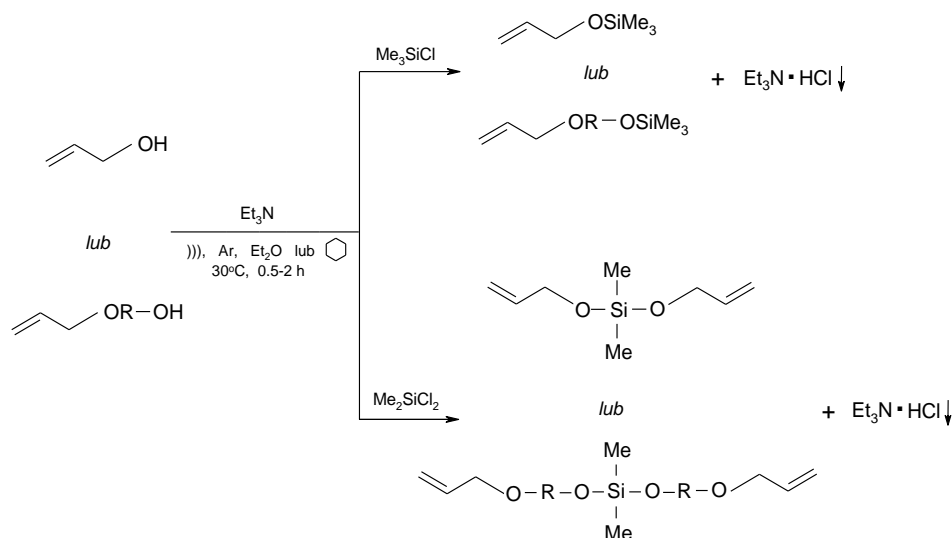
Schemat 9. Produkty reakcji terminalnych dioli C_n (n = 2–6) z chlorkiem allilu w środowisku zasadowym.

Reakcję *O*-allilowania prowadziłam w **rozpuszczalnikowych warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego (PTC) oraz w warunkach bezrozpuszczalnikowych (nowość naukowa)**. Najważniejszym moim osiągnięciem w zakresie pierwszej metody (PTC) była zasadnicza modyfikacja warunków prowadzenia reakcji (50% NaOH_{aq} i równomolowy stosunek NaOH do diolu, cykloheksan jako rozpuszczalnik) oraz odkrycie **nowego, bardziej selektywnego i efektywnego katalizatora PT tj. Me(*n*-Oct)₃N⁺Br⁻ (MTOB)**. W efekcie, 4-alliloksybutan-1-ol otrzymałam z wydajnością 86% i selektywnością aż 98% w łagodnych warunkach reakcji przy minimalnym powstawaniu produktów ubocznych ≤ 1% (vs. poprzednia metoda syntezy: wydajność 80%, selektywność 95%, ilość produktów ubocznych ok 15% [23]). W drugiej metodzie, poza wysoką selektywnością i wydajnością reakcji, planowana strategia syntezy obejmowała przede wszystkim korzystne rozwiązania technologiczne zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju, w tym m.in. brak lub ograniczenie stosowania rozpuszczalników, możliwość zawracania nieprzereagowanych substratów oraz jak najmniejsze ilości ścieków. Dlatego zmieniałam stosunek molowy substratów organicznych i zastosowałam nadmiar diolu do chlorku allilu oraz użyłam NaOH w postaci stałej, a reakcję prowadziłam w warunkach bezrozpuszczalnikowych przy stałym monitoringu temperatury i wartości pH mieszaniny reakcyjnej. **Uzyskałam doskonale rezultaty wydajności głównego alliloksybutanolu (99%), w stosunkowo krótkim czasie reakcji (ok. 3.5 h), przy śladowych ilościach produktów ubocznych – selektywność mono-*O*-allilowania wynosiła 99%, a ilość produktów ubocznych: ≤ 0,1%.** Z sukcesem przeprowadziłam także proces zawracania nieprzereagowanego diolu, co zwiększa atrakcyjność technologiczną tej metody.

Warto podkreślić, że obie opracowane metody nadają się doskonale również do otrzymania produktów pełnego O-allilowania, tj. pochodnej bisallilowej w przypadku dioli, także w powiększonej skali (3 – 4 mola substratu kluczowego).

c2.3. Izomeryzacja eterów allilowo-sililowych

Początkowo, reakcja sililowania – znana i szeroko stosowana w chemii organicznej metoda zabezpieczania bardzo reaktywnych grup OH w cząsteczce – miała rozwiązywać problem chemoselektywności reakcji izomeryzacji alliloksyalkoholi, poprzez wyeliminowanie niepożądanego addycji grupy OH do podwójnego wiązania grupy 1-propenyłowej. Jednakże, otrzymane przeze mnie modelowe etery allilowo-trimetylosililowe butan-1,4-diolu i Z-but-2-en-1,4-diolu, a szczególnie ich pochodne 1-propenyłowe okazały się być także interesującymi rozcieńczalnikami aktywnymi i modyfikatorami epoksydowych kompozycji polimerowych [24] (*vide infra*). Postanowiłam zsyntetyzować szereg innych eterów allilowo-trimetylosililowych typu Allil-O-Si(CH₃)₃ i Allil-O-(CH₂)_n-O-Si(CH₃)₃ oraz dimetylosililowych typu Allil-O-(CH₂)_n-O-Si(CH₃)₂-O-(CH₂)_n-O-Allil, gdzie $n = 2-6$ i poddać je reakcjom izomeryzacji katalizowanym przez kompleksy rutenu. Po raz pierwszy na świecie opracowałam **nowatorską, sonochemiczną metodę syntezy tych związków, wykorzystującą reakcję O-sililowania alkoholu allilowego lub alliloksyalkoholu z odpowiednim chlorkiem sililowym w obecności aminy** (Schemat 10) [H-10]. Stwierdziłam, że zastosowanie ultradźwięków o częstotliwości 40kHz umożliwiło prowadzenie reakcji O-sililowania w łagodnych warunkach (temperatura otoczenia, ciśnienie normalne) i przyczyniło się do znaczącego przyspieszenia szybkości reakcji oraz wzrostu wydajności głównych produktów reakcji (do ca. 89 – 96%). Metoda ta znalazła uznanie w syntezie sonochemicznej i została przedstawiona w książce D. Chen'a i.in pt. „*Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*” [25].



Schemat 10. Sonosililowanie alkoholu allilowego lub alliloksyalkoholi chlorkami sililowymi

(R = $-(\text{CH}_2)_n-$, gdzie $n = 2-6$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-$).

Jednym z ważnych ograniczeń powyższej metody jest m.in. konieczność stosowania rozpuszczalników (do syntezy i procesu ekstrakcji), generowanie stosunkowo dużych ilości trudnego do zagospodarowania odpadu (osad $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$) oraz praktycznie brak możliwości zawrócenia nadmiaru substratów tj. chlorku sililowego i Et_3N . Uznałam, że rozwiązaniem tych problemów może być **zastosowanie innego, łatwo dostępnego w handlu i taniego czynnika sililującego tj. heksametylodysilazanu (HMDS)**, za pomocą którego można otrzymać pochodne trimetylosililowe. Produktem ubocznym jest tu głównie gazowy amoniak, który można łatwo usunąć z mieszaniny reakcyjnej. Badania prowadziłam w środowisku rozpuszczalników i w warunkach bezrozpuszczalnikowych, w obecności katalizatorów zwiększających reaktywność HMDS lub bez katalizatorów, w warunkach konwencjonalnych i sonochemicznych, w różnych temperaturach w zakresie od 30°C do 90°C , a substratami były zarówno alliloksyalkohole, jak i 1-propenyloksyalkohole. W wyniku niezbędnych doświadczeń optymalizacyjnych stwierdziłam, że najlepsze rezultaty osiąga się, gdy reakcję prowadzi się bez rozpuszczalnika i bez katalizatora, przy użyciu ultradźwięków, które, jak poprzednio, umożliwiają uzyskanie ilościowej wydajności eterów sililowych w odpowiednim czasie, w zależności od reaktywności użytego substratu ([H-17] str. 19-22). Opracowana przez mnie nowatorska metoda syntezy eterów allilowo-trimetylosililowych oraz eterów 1-propenyloowo-trimetylosililowych za pomocą HMDS, atrakcyjna z punktu widzenia syntetycznego i ekologicznego, została objęta ochroną patentową [H-15].

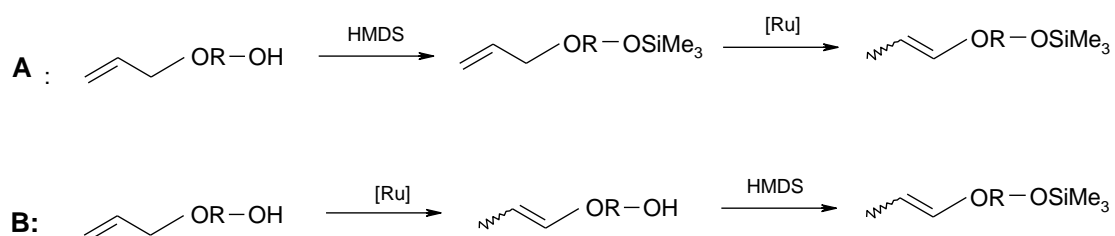
Z moich kolejnych badań wynika, że etery allilowo-sililowe łatwo ulegają wysoce selektywnej i wydajnej izomeryzacji katalizowanej przez kompleksy rutenu, a szczególnie przez kompleksy hydrydowe, głównie $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ([H-2], [H-17] str. 63-68).

Wysoka aktywność tego rodzaju pre-katalizatorów związana jest m.in. z tym, że substraty te nie ulegają autooksydacji do wodoronadtlenków allilowych. Można jednakże zauważyć, że **wprowadzenie grupy siliilowej zasadniczo obniża reaktywność tych substratów**, zarówno w reakcji migracji wiązania podwójnego, jak i izomeryzacji *E-Z* lub/i *Z-E*, prawdopodobnie z powodu dużej zawady sterycznej grupy trimetylosiliilowej. Niezbędne jest stosowanie stosunkowo wysokich stężeń pre-katalizatorów i ostrzejszych warunków prowadzenia reakcji, niż w przypadku eterów alkilowo-allilowych, czy tym bardziej alliloksyalkoholi. Silny efekt siliilowej grupy funkcyjnej uwidaczniał się szczególnie podczas reakcji kompleksów rutenu z eterem (2-alliloksyetylowo)-trimetylosiliilowym. W tym przypadku, ilościową wydajność odpowiedniego eteru 1-propenylowego otrzymałam tylko w obecności $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ i nieoczekiwanie $\{[\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})]_2\}$, w temperaturze 120°C i czasie 2 h. Inne kompleksy rutenu były bardzo mało aktywne, jak $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (65%), $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (36%) $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_3]$ (36%) lub zupełnie nieaktywne, jak $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$ i $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Z kolei użycie strukturalnie podobnego substratu o dłuższym o dwie jednostki łańcuchu węglowym, tj. eteru (4-alliloksybutylo)-trimetylosiliilowego skutkowało zwiększoną aktywnością wszystkich pre-katalizatorów, poza $\{[\text{RuCl}_2(1,5\text{-COD})]_x\}$, zupełnie nieaktywnym w tej reakcji. Powyższe wyniki ponownie wskazują, jak **bardzo uzasadnione jest traktowanie każdej reakcji indywidualnie i ostrożne podchodzenie do uogólnień dotyczących reaktywności katalizatorów i substratów allilowych, nawet związków strukturalnie podobnych**.

Ciekawe były również wyniki dotyczące stereoselektywności izomeryzacji. W przypadku hydrydowych kompleksów rutenu faworyzowane było tworzenie się izomeru *Z* (mechanizm hydrydowy), natomiast dla $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ obserwowalam zaskakująco wysoką (*E*)-stereoselektywność reakcji. Udział faworyzowanego kinetycznie i termodynamicznie izomeru (*E*)-1-propenylowego był bardzo duży: aż 92% przy $\alpha_{\text{EA}} = 96\%$ w czasie 30 min. i 85% dla $\alpha_{\text{EA}} = 100\%$ po upływie 2 h. Wyniki te potwierdzają wcześniejszą hipotezę, że **wysoka (*E*)-stereoselektywność reakcji eterów allilowych z kompleksami Ru zależy w większym stopniu od budowy substratu allilowego, a w mniejszym – od rodzaju układu katalitycznego typu $[\text{Ru}] + \text{L}$** . Mianowicie, że związana jest ona bardziej z obecnością w cząsteczce substratu allilowego dużej sterycznej grupy funkcyjnej, która blokowałaby tworzenie się izomeru *Z* i izomeryzację *E-Z*, niż z wprowadzeniem do układu katalitycznego przestrzennie rozbudowanych ligandów (**[H-2]**).

W badaniach nad poprawą efektywności kompleksów rutenu najlepsze rezultaty otrzymałam dla $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (0,02%mol.), ale wartości TON i TOF były stosunkowo niskie (ca. 5 000 i 2 500/h odpowiednio). W celu osiągnięcia wyższej produktywności procesu,

zapropnowałam nową metodę syntezy eterów 1-propenylo-sililowych z odwróceniem kolejności etapów sililowanie–izomeryzacja (ścieżka B), która uzyskała ochronę patentową [H-16]. Zatem, w przeciwieństwie do poprzedniej metody (ścieżka A), pierwszy etap obejmuje izomeryzację alliloksyalkoholi, a kolejny – sililowanie otrzymanych eterów 1-propenylowych, jak na Schemacie 11:



Schemat 11. Alternatywne ścieżki syntezy eterów 1-propenylo-sililowych.

c3) Podsumowanie – elementy nowości naukowej

Otrzymane wyniki badań wchodzące w zakres rozprawy habilitacyjnej stanowiły próbę usunięcia kilku ważnych z punktu widzenia technologicznego ograniczeń znanych dotychczas kompleksów rutenu jako katalizatorów reakcji migracji wiązania podwójnego oraz rozszerzenia spektrum zastosowań tych reakcji. Pozwalają one na sformułowanie wniosków natury ogólnej, które poszerzyły wiedzę w zakresie katalizy homogenicznej z udziałem kompleksów rutenu i nowoczesnej syntezy chemicznej i stanowią moje **najważniejsze osiągnięcia naukowe**.

1. Po raz pierwszy opracowałam atrakcyjne technologicznie metodologie syntezy funkcyjnie podstawionych substratów allilowych, w tym nową selektywną i wydajną, bezrozpuszczalnikową metodę syntezy alliloksyalkoholi terminalnych dioli oraz eterów allilowo-sililowych w warunkach sonochemicznych (nowość naukowa).
2. Dla szeregu różnych układów allilowych wykazałam, że ich izomeryzacja katalizowana przez kompleksy rutenu może być atrakcyjną technologicznie, wysoko produktywną metodą otrzymywania funkcyjnie podstawionych monomerów *O*-1-propenyłowych (nowość naukowa).
3. Wykazałam zasadniczy wpływ rodzaju substratu allilowego (rodzaj grup funkcyjnych, zawada sferyczna) i jego zanieczyszczeń (głównie śladowych ilości wodoronadtlenków allilowych, nowość naukowa) oraz warunków reakcji na tworzenie się formy aktywnej katalizatora i, w konsekwencji, na przebieg reakcji.
4. Udowodniłam, że zasadne jest traktowanie każdego układu reakcyjnego indywidualnie, tzw. tuning substratu z pre-katalizatorem i szeroko rozumianymi warunkami reakcji, nawet w przypadku strukturalnie podobnych substratów allilowych.
5. Zdefiniowałam podstawowe czynniki procesowe warunkujące wysoką powtarzalność opracowanych metodologii izomeryzacji, związane najczęściej ze stabilnością katalizatora rutenowego generowanego *in situ* w konkretnym układzie reakcyjnym (nowość naukowa).
6. Odkryłam nowe, wysoce aktywne i selektywne pre-katalizatory lub układy katalityczne odpowiednie do izomeryzacji konkretnych substratów allilowych, w tym $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ dla alliloksyalkoholi lub $\{[\text{RuCl}_2(p\text{-cymen})]_2\}$ /wodoronadtlenki allilowe w izomeryzacji eterów allilowo-alkilowych.
7. Zaproponowałam nowe zastosowanie metody High Throughput Experiment (HTE) do screeningu aktywności katalitycznej kompleksów rutenu w różnych warunkach reakcji i do porównywania reaktywności substratów allilowych.
8. Po raz pierwszy wykazałam, że reakcje izomeryzacji eterów allilowych katalizowane przez świeży pre-katalizator mogą zachodzić z dużym egzotermicznym efektem cieplnym, co jest związane z powstawaniem bardzo aktywnej formy katalizatora podczas

homogenizacji prekursora rutenowego i gwałtownym przebiegiem słabo egzotermicznej reakcji migracji wiązania podwójnego (nowość naukowa). Z kolei brak efektu termicznego i niższa aktywność katalityczna podczas recyklingu katalizatora (szczególnie w izomeryzacji eterów alkilowo-allilowych) może sugerować zmiany w strukturze rzeczywistego katalizatora (katalizatorów) w trakcie reakcji i tworzenie się form o zróżnicowanej aktywności katalitycznej (i tym samym niską stabilność rzeczywistego katalizatora).

9. Wykazałam, że produkty O-1-propenyłowe można selektywnie i wydajnie otrzymać tylko w warunkach katalizy kompleksami rutenu, które zapewniają hydrydowy mechanizm przebiegu reakcji (efekt zasady, efekt wodoronadtlenków allilowych, donorów liganda hydrydowego, w tym grupy hydroksylowej substratu allilowego).

W ostatnich latach obserwuje się burzliwy rozwój reakcji z udziałem alkenów i ich pochodnych z kompleksami metali przejściowych. Jak dotychczas, reakcja izomeryzacji eterów allilowych należy do mniej spektakularnych transformacji w nowoczesnej chemii organicznej niż np. metateza alkenów. Nie ulega wątpliwości, że przedstawione tu wyniki badań stanowią niewielką część problemów związanych z izomeryzacją eterów allilowych i zastosowaniem tej metody na większą skalę do syntezy atrakcyjnych, wysoce fotoreaktywnych monomerów O-1-propenyłowych. Wydaje mi się, jednak, że udało mi się wytyczyć obiecujący kierunek badań, który zamierzam kontynuować w najbliższej przyszłości.

Literatura

- [1] J.K. Fink, *Reactive polymers fundamentals and applications. A concise guide to industrial polymers*, 2nd edition, William Andrew Inc., New York, 2013.
- [2] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D.A. Wicks, *Organic Coatings: Science and Technology*, 3th edition, John Wiley & Sons, 2007.
- [3] K. Tanaka, *C-H Bond Formation: Thorough isomerization*, in: D.M.P. Mingos, R.H. Crabtree (Eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, 2007, vol. 10, p.71-100.
- [4] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCh, Verlag, 2012.
- [5] S.J. Li, Y. He, J. Nie, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 3388-3394.
- [6] P.T. Anastas (Series Editor), *Handbook of Green Chemistry*, Wiley-VCH; 2013.
- [7] C.O. Kappe, B. Pieber, D. Dallinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1088-1094.
- [8] P.W.N.M. van Leeuwen, J.C. Chadwick, *Homogeneous Catalysts Activity-Stability-Deactivation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [9] J.E. Lyons, *J. Chem. Org.* 36 (1971) 2497-2505.
- [10] Y.-J. Hu, R. Dominique, S.K. Das, R. Roy, *Can. J. Chem.* 78 (2000) 838-845.
- [11] J-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* 652 (2002) 105-111.
- [12] Ch. Jäkel, R. Paciello. *Chem. Rev.* 106 (2006) 2912-2942.
- [13] E. Taskinen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 1824 – 1834.
- [14] K.G. Joback, R.C. Reid, *Chem. Eng. Commun.* 57 (1987) 233-243.
- [15] S. Krompiec, M. Antoszczyszyn, M. Urbala, T. Bieg, *Polish J. Chem.* 74 (2000) 737-739.
- [16] D. Martysz, M. Urbala, M. Antoszczyszyn, R. Pilawka, *Polimery* 47, nr 11-12 (2002) 849-851.
- [17] P. Kubisa, S. Penczek, *Prog. Polym. Sci.* 24, 10 (1999) 1409-1437.
- [18] S.J. Li, Y. He, J. Nie, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 3388-3394.
- [19] K. Ota, K. Kai, H. Uchida, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (2000), JP 2000143567 A 20000523.
- [20] S. Krompiec, M. Penkala, K. Szczubiałka, E. Kowalska, *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 2057-2095.
- [21] J.S.M. Samec, J.-E. Bäckvall, P.G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 237-248.
- [22] S. Akutagawa, *Topics Catal.* 4 (1997) 271-274.
- [23] E. Janus, M. Antoszczyszyn, M. Urbala, *Polish J. Appl. Chem.* 43 (1999) 77-83.
- [24] D. Martysz, *Badania nad zastosowaniem eterów allilowych i 1-propenylowych alkoholi wielowodorotlenowych w oparciu o fotopolimeryzację*, rozprawa doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2003.
- [25] D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo, *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, CRC Press, Taylor&Francis Group, 2012 (str. 226).

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

W roku 1992 w Technikum Przemysłu Spożywczego im. St. Staszica w Krajence wykonałam i obroniłam pracę dyplomową na temat „Badanie związków organicznych występujących w cytrynie”, uzyskując tytuł zawodowy technik chemik o specjalności analiza środków spożywczych. W tym samym roku rozpoczęłam 5-letnie studia dzienne na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej na kierunku technologia chemiczna. W roku 1997 zostałam zakwalifikowana do udziału w „VI Zimowej Szkole Nowoczesnej Chemii Organicznej” w Szczyrku, organizowanej przez Polską Akademię Nauk w Warszawie dla wybranych studentów ostatnich semestrów studiów chemicznych organicznych. Tytuł magistra inżyniera uzyskałam 19 czerwca 1997 roku na podstawie pracy dyplomowej pt. „Ocena jakościowa przebiegu eteryfikacji butan-1,4-diolu, (Z)-2-buten-1,4-diolu, 2-butyn-1,4-diolu chlorkiem allilu. Identyfikacja oraz analiza produktów syntezy” wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Miłki Antoszczyszyn, prof. PS. Badania te były finansowane z grantu KBN 7 S203 033 07 pt. „Technologia syntezy eterów allilowych na bazie alkoholi wielowodorotlenowych i chlorku allilu”, którego kierownikiem była prof. Miłka Antoszczyszyn. Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w dwóch artykułach w *Polish Journal of Applied Chemistry* oraz *Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences* (**Zał. 3 pkt. IIE poz. 1-2**) oraz były przedstawione na konferencjach międzynarodowych (**Zał. 3 pkt. IIIB poz. 1-3**) i krajowych (**Zał. 3 pkt. IIIB poz. 5**).

Dnia 1 października 1997 roku zostałam przyjęta na dzienne Studium Doktoranckie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Pracę badawczą prowadziłam w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej. Promotorem mojej pracy doktorskiej była dr hab. inż. Miłka Antoszczyszyn, prof. PS. Moje osiągnięcia i zaangażowanie w pracy naukowej zostało docenione przez Komitet Badań Naukowych, który przyznał mi grant promotorski PB Nr 3 TO9B 014 18 pt. „Technologia otrzymywania eterów 1-propenyłowych stosowanych w kompozycjach polimerowych” na realizację pracy doktorskiej. Badania realizowane w ramach pracy doktorskiej wpisywały się w tematykę badawczą zespołu prof. M. Antoszczyszyn obejmującą opracowywanie syntez monomerów allilowych i ich pochodnych, a także ich wykorzystanie w procesie fotopolimeryzacji, np. do otrzymania powłok czy klejów fotoutwardzalnych. Stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna, specjalność technologia organiczna uzyskałam 19 grudnia 2001 roku na podstawie pracy pt. „Izomeryzacja eterów allilowych dioli C₄ do eterów 1-propenyłowych”. Rezultaty przeprowadzonych badań, stanowiące podwaliny do moich rozszerzonych badań własnych przedstawionych w mojej rozprawie habilitacyjnej (*vide supra*, **Zał.2 pkt 4c**),

były opublikowane w *Polish Journal Chemistry* (**Załącznik 3, pkt. IIA poz. 1**) oraz w recenzowanych czasopiśmie i wydawnictwach zbiorowych (**Załącznik 3, pkt. IIE poz. 3-4**) oraz komunikaty ustne i postery na konferencjach międzynarodowych (**Załącznik 3, pkt. IIIB poz. 10-11**) oraz krajowych (**Załącznik 3, pkt. IIIB poz. 4, 6-9**).

W czasie trwania studiów doktoranckich, z dniem 01 stycznia 2001r zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta i po ukończeniu Kursu Doskonalenia Pedagogicznego dla nauczycieli akademickich (15.02.2001–30.09.2001), poza pracą naukowo-badawczą, realizowałam również działalność dydaktyczną dla studentów na kierunku ochrona środowiska i technologia chemiczna. Prowadziłam wówczas nowe wykłady i ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu „Technologia ochrony powietrza i oczyszczanie gazów przemysłowych”, ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotów „Technologie mało- i bezodpadowe”, „Laboratorium prac przejściowych” i „Laboratorium dyplomowe” i zajęcia projektowe, do których opracowałam nowe konspekty i pomoce dydaktyczne. Byłam także zaangażowana w opiekę nad studentami wykonującymi badania w ramach prac magisterskich, których promotorami były prof. Miłka Antoszczyszyn oraz dr hab. inż. Ewa Janus. W 2003 roku wygrałam ogólnowidziałowy konkurs na stanowisko adiunkta i od dnia 1 października 2003 roku kontynuowałam zatrudnienie w macierzystym Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Politechniki Szczecińskiej, a po zmianach organizacyjnych dnia 1 stycznia 2009 roku Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Od 2004 roku prowadziłam dwa nowe wykłady z przedmiotów „Biorozkładalne produkty przemysłowe” i „Inżynieria innowacji technologicznych” oraz nowe zajęcia projektowe (Projekt Technologiczny II) i seminaria dyplomowe.

Z kolei w ramach prac naukowo-badawczych aktywnie uczestniczyłam jako wykonawca w realizacji dwóch kolejnych projektów badawczych nr PB Nr 3 TO9B 032 15 pt. „*Nowe środki pomocnicze na bazie eterów allilowych alkoholi wielowodorotlenowych*” w latach 1998 – 2001 oraz PB Nr 4 TO9B 040 24 pt. „*Technologia syntezy monomerów na bazie układów bi- i wielocyklicznych naturalnych i syntetycznych*” w latach 2003–2006, pod kierunkiem prof. M. Antoszczyszyn, przyznanych przez Komitet Badań Naukowych. Badania te skupiały się m.in. na (i) opracowaniu syntezy monomerów allilowych (estrów, esto-eterów lub eterów) na bazie kwasów i bezwodnika maleinowego, oleju lnianego i rzepakowego, kwasów żywiczych oraz alkoholi wielowodorotlenowych, takich jak sorbitol, gliceryna, dalej (ii) reakcji izomeryzacji nowych monomerów allilowych do odpowiednich pochodnych 1-propenyłowych metodą katalizowaną przez kompleksy rutenu (moje główne zadanie badawcze), a także (iii) procesach fotopolimeryzacji syntezowanych monomerów.

Badania nad zastosowaniem monomerów allilowych i 1-propenylowych w procesach polimeryzacji inicjowanej promieniowaniem *UV* były ważnym etapem mojego rozwoju naukowego. Prace te łączyły aspekt badawczy z aplikacyjnym, a ich wyniki badań wykorzystywałam na bieżąco przy realizacji moich badań, które miały na celu opracowanie związków o funkcjonalności pozwalającej na otrzymanie nowoczesnych materiałów polimerowych o założonych właściwościach. Początkowo badania prowadzone były w zespole prof. Miłki Antoszczyszyn, a następnie we współpracy z prof. Zbigniewem Czechem (m.in. w ramach projektu badawczego „*Technologia syntezy klejów poliakrylanowych nowej generacji sieciowanych promieniowaniem ultrafioletowym i ich zastosowanie do produkcji wysokowartościowych samoprzylepnych produktów technicznych i medycznych*”, MNiSW, PB Nr 1 T09B 008 30, kierownik projektu prof. Z. Czech, 2006-2009). Co ważne, we wszystkich badanych układach polimerowych aktywność monomerów 1-propenylowych zasadniczo przewyższała reaktywność monomerów allilowych, z których zostały one otrzymane, co uzasadniało prowadzenie badań nad ich syntezą metodą izomeryzacji katalizowaną przez kompleksy rutenu. Ponadto, zastosowaniem eterów 1-propenylowych do różnych kompozycji polimerowych interesowały się wówczas Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie.

Otrzymane przeze mnie monomery 1-propenyłowe okazały się być bardzo reaktywnymi rozcieńczalnikami aktywnymi w procesie fotopolimeryzacji kationowej i rodnikowej handlowych żywic epoksydowych i poliestrowych i dodatkowo dobrymi modyfikatorami właściwości użytkowych otrzymanych lakierów. Ponadto warto podkreślić, iż eter 1-propenyłowy mógł zawierać rozpuszczony kompleks rutenu, który pełnił rolę aktywnego ko-inicjatora fotopolimeryzacji, prowadzonej w obecności fotoinicjatorów kationowych (tj. soli triarylosulfoniowych, zawierających aniony halogenków metali SbF_6^- , PF_6^-). Zatem, mieszanina po reakcji izomeryzacji mogła być bezpośrednio przekazana do procesu fotopolimeryzacji (bezodpadowy proces izomeryzacji). Wyniki badań zostały opisane w publikacjach w prestiżowym czasopiśmie *Progress in Organic Coatings* oraz *Polish Journal of Chemical Technology* (**Zał.3, pkt. IIA poz. 3 oraz pkt IIE poz. 5**). Ważnym odkryciem naukowym (dr D. Martysz i moim) był fakt, że 1-propenyloksyalkohole, znacznie przyspieszają proces kationowej fotopolimeryzacji epoksydów dzięki obecności grupy OH i w związku z tym mogą być zaliczone do nowej grupy monomerów, tzw. monomerów aktywujących (ang. *Activated Monomers, AM*), inaczej zwanych *monofers*, (**Zał.3, pkt. IIA poz. 2**). Interesującym zastosowaniem monomerów 1-propenyłowych z grupy zarówno alkilowo-1-propenyłowych, jak i 1-propenyloksyalkoholi, było także otrzymanie nowej klasy barwionych klejów epoksydowych sieciowanych za pomocą promieniowania *UV*. Okazało się,

że monomery 1-propenyłowe nie tylko polepszają właściwości użytkowe otrzymywanych klejów, czy też przyspieszają proces polimeryzacji żywicy epoksydowej (dzięki obecności grupy OH), ale są także dobrymi rozpuszczalnikami stosowanych barwników (produktów handlowych firmy Ciba, Niemcy). W bardzo krótkim czasie naświetlania (do 5 min.) otrzymywano intensywnie zabarwione, transparentne kleje dobrej jakości, charakteryzujące się bardzo dobrą adhezją do szkła oraz wysoką kohezją w temperaturze pokojowej (**Załącznik 3, pkt. IIA poz. 4**). Dodatkowo badałam fotopolimeryzację epoksydowych kompozycji polimerowych o zróżnicowanym składzie na bazie handlowych produktów takich, jak żywice epoksydowe (żywica na bazie bisfenolu A oraz żywica epoksydowo-nowolakowa), monomery epoksydowe (eter diglicydyłowy bisfenolu A i F), monomery winylowe (eter diwinyłowy glikolu trietylenowego i eter diwinyłowy 1,4-cykloheksanodimetanolu) oraz trzech soli sulfoniowych jako fotoinicjatorów kationowych. Wyznaczano lepkość wyjściowych kompozycji oraz właściwości mechaniczne (twardość, wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości, wydłużenie przy zerwaniu) usieciowanych powłok. Stwierdzono m.in., że czynniki kontrolujące właściwości mechaniczne są złożone i zależą od rodzaju i ilości użytych komponentów, szczególnie bazowych żywic, rodzaju i stężenia fotoinicjatora oraz czasu naświetlania kompozycji (publikacja w czasopiśmie *Polymers for Advanced Technologies* – **Załącznik 3, pkt. IIA poz. 6**).

Nowym i pionierskim obszarem badań aplikacyjnych monomerów allilowych i 1-propenyłowych były prace z układami poliakrylowymi sieciowanymi za pomocą promieniowania UV w celu otrzymania nowych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych (ang. *Pressure-Sensitive Adhesives, PSAs*). Szczególnie interesującymi właściwościami wykazywały się etery allilowe i 1-propenyłowe funkcjonalizowane grupą trimetylosililową (-SiMe₃) lub dimetylosililową (-Si(Me)₂-). Bazowe poliakrylany zawierające grupy oksiranowe, otrzymane w procesie terpolimeryzacji akrylanu 2-etyloheksylu z kwasem akrylowym oraz z akrylanem lub metakrylanem glicydyłu, modyfikowano nienasyconym eterem sililowym i w obecności fotoinicjatora kationowego (Irgacure 261) i sieciowano w temperaturze pokojowej, w atmosferze powietrza za pomocą lampy UV emitującej promieniowanie UV-A o długości fali 315-380 nm. Stwierdzono, że monomery 1-propenyłowe wykazują dobre właściwości sieciujące, a optymalne wartości adhezji do szkła i kohezji klejów uzyskano dla minimalnego stężenia ok. 3% wag. eteru. Opracowane kleje PSA przeznaczone są do stosowania jako szybko schnące, wysoko usieciowane kleje samoprzylepne nanoszone na papier, plastik, szkło lub ceramikę (czasopismo *Polimery* – **Załącznik 3, pkt. IIA poz. 7**). W kolejnych badaniach porównano UV-reaktywność i właściwości modyfikujące handlowo dostępnych eterów winylowych, tj. eteru diwinyłowego glikolu trietylenowego i eteru

diwinylowego 1,4-cykloheksanodimetanolu z zsyntetyzowanymi strukturalnie podobnymi eterami allilowymi i 1-propenyłowymi, w warunkach fotopolimeryzacji kationowej. Okazało się, że monomery 1-propenyłowe wykazują podobnie wysoką UV-reaktywność jak analogiczne etery winylowe. Otrzymane nowe PSAs, modyfikowane tymi monomerami w ilości jedynie 2 %wag. wykazywały się dobrymi właściwościami użytkowymi, tj. odpowiednią kleistością (ang. *tack*) i wysokimi wartościami adhezji do szkła i kohezji, warunkującymi ich dobrą odporność mechaniczną (czasopismo *Polimery* – **Załącznik 3, pkt. II A poz. 8**).

Poszukując nowych zastosowań monomerów allilowych i 1-propenyłowych jako efektywnych rozcieńczalników aktywnych i modyfikatorów żywic epoksydowych nawiązałam współpracę z dr inż. Ryszardem Pilawką z Instytutu Polimerów w macierzystej uczelni, w ramach której opracowane zostały nowe materiały kompozytowe. Część badań była realizowana w ramach kierowanego przez mnie projektu badawczego pt. „*Nowe monomery 1-propenoksyłowe: nowe układy katalityczne, aspekty technologiczne, nowe polimery kompozytowe*” (PB Nr N N209 106537, w latach 2009–2013), przyznanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Stwierdzono m.in., że etery allilowe i 1-propenyłowe funkcjonalizowane grupami epoksydowymi, hydroksylowymi lub silylowymi charakteryzują się dużą zdolnością rozcieńczania dianowych żywic epoksydowych na bazie bisfenolu A i bardzo dobrą z nimi mieszalnością. Co więcej, stosując zmienne ilości eterów w zakresie od 1 – 10 %wag. można otrzymać nowe reaktywne żywice eterowo–epoksydowe o obniżonej i jednocześnie regulowanej lepkości, nadające się do otrzymania materiałów kompozytowych sieciowanych termicznie. Z kolei kompozyty eterowo-epoksydowe, otrzymane w postaci odlewów, cechowały się wysoką wytrzymałością mechaniczną na zginanie i rozciąganie, porównywalną, wyższą lub znacznie przewyższającą (jak w przypadku eterów glicydyłowych i 1-propenyloksyalkoholi) wytrzymałość kompozytów otrzymanych z samej żywicy epoksydowej Epidian 6. Warto także podkreślić, że nowe modyfikatory, szczególnie etery 1-propenyłowe, okazały się być lepszymi modyfikatorami żywic epoksydowych niż znane, handlowe etery glicydyłowe typu Epodil. Szczególnie interesującym nowym rozcieńczalnikiem aktywnym i modyfikatorem żywic epoksydowych przeznaczonych do sieciowania termicznego jest 4-(1-propenyloksy)-butan-1-ol. Wyniki w tych badań były opublikowane w czasopiśmie *Przetwórstwo Tworzyw* (**Załącznik 3, pkt. III E poz. 11,13-14**), recenzowanych wydawnictwach zbiorowych (**Załącznik 3, pkt. III E poz. 10,12**) oraz prezentowane na konferencjach międzynarodowych i krajowych (**Załącznik 3, pkt. III B poz. 17-20, 23,24**), a nowatorskie rozwiązania technologiczne zostały opatentowane (**Załącznik 3, III C poz. 1-2**).

Chciałabym podkreślić, że nadal realizuję badania nad efektywną syntezą monomerów 1-propenyłowych i ich zastosowaniem jako rozcieńczalników aktywnych i modyfikatorów

Towaroznawstwo (**Załącznik 3, pkt. IIIJ poz. 5**). Dodatkowo ukończyłam kurs tutoringu I stopnia (edukacji spersonalizowanej) w ramach Szkoły Tutorów Collegium Wratislaviense (2016). Organizowałam wyjazdy naukowo-poznawcze studentów i doktorantów do zakładów przemysłowych tj. Zakłady Chemiczne „Zachem” w Bydgoszczy (2009), Kopalnia Ropy Naftowej i Gazu Ziarnego Dębno w Zielinie (2013), Beiersdorf Manufacturing Poznań (2013), Oczyszczalnia Ścieków Pomorzany w Szczecinie (2017), Elektrownia Dolna Odra w Nowym Czarnewie (2017) (**Załącznik 3, pkt. III I poz. 3**).

Byłam członkiem zespołu na rzecz promocji uczelni oraz wydziału pod kierunkiem prof. M. Tomaszewskiej. Brałam aktywny udział w spotkaniach informacyjnych oraz w ramach Dni Otwartych uczelni dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych Szczecina i okolic (**Załącznik 3, pkt. IIII poz. 1**). Z kolei, w ramach Europejskiej Nocy Naukowców - Researchers' Night, 2014 przygotowałam i prowadziłam warsztaty laboratoryjne pt. „Mydlane sekrety” wzbogacone wykładem o chemii mydła i surfaktantów (**Załącznik 3, pkt. III I poz. 2**). Należę do Polskiego Towarzystwa Chemicznego (**Załącznik 3, pkt. IIIH, poz. 1**).

Wielokrotnie wchodziłam w skład Wydziałowej Komisji Egzaminacyjnej, obecnie jestem członkiem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej (2016/2017). Brałam udział w pracach Komisji Wydziałowej ds. programów kierunku studiów w systemie dwustopniowym dla kierunku Towaroznawstwo, powołanej przez Radę Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, w której pełniłam funkcję sekretarza (**Załącznik 3, pkt. IIIQ poz. 2**).

Mój dorobek naukowy obejmuje łącznie 79 publikacji, z czego 62 przypada na okres po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Na dotychczasowy dorobek składa się 24 oryginalnych prac twórczych (w tym 19 z bazy JCR), 7 artykułów pełnotekstowych w materiałach konferencyjnych z konferencji krajowych, 36 doniesień i komunikatów na konferencjach krajowych i zagranicznych, 1 rozdział w monografii popularno-naukowej, 8 patentów, 3 zgłoszenia patentowe, w tym:

- suma punktów za publikacje wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 12 grudnia 2016 r.: 471,
- sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: 25,763 (z roku 2015 – 34,332),
- liczba cytowań publikacji według bazy ICI Web of Science: 131 (bez autocytaowań: 89),
- indeks Hirscha według bazy ICI Web of Science: 7.

Magdalena
Urbala