

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko

Agnieszka Bukowska

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

1988	Magister inżynier Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny Kierunek: chemia Specjalność: chemia i technologia organiczna Tytuł pracy magisterskiej: Reakcje wielofunkcyjne – autokatalityczne i sprzężone Promotor: Dr inż. Edward Rokaszewski
1991	Doktor nauk chemicznych Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Dyscyplina: nauki chemiczne Specjalność: Kinetyka chemiczna i kataliza Tytuł rozprawy doktorskiej: „Kinetyka i mechanizm reakcji α -tlenków z kwasami karboksylowymi” Promotor: prof. V. F. Shvets Recenzenci: prof. G.K. Shestakov, M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies Doc. V.G. Sharykin, The State Research and Design Institute of Paint and Varnish Industry, Moscow

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

Data	Miejsce pracy
07.1988 – 01.1992	Asystent, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
1992 – do chwili obecnej	Adiunkt, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

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

a) autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa:

Tytuł osiągnięcia:

„ŻELE POLIMEROWE DO CELÓW SORPCYJNYCH I KATALITYCZNYCH”

Podstawą do ubiegania się przeze mnie o uzyskanie stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych w dyscyplinie chemia jest cykl 16 publikacji, z czego 12 prac znajdujących się w bazie JRC oraz 1 patent. Z tematyką osiągnięcia naukowego związane jest również 8 prac, powstałych w ramach współpracy z zespołami prof. Alicji Drelinkiewicz z IKiFP PAN oraz prof. Józefa Ziółkowskiego i prof. Anny Trzeciak z WCh UWr, dla których zsyntezowałam i scharakteryzowałam nośniki polimerowe, stanowiące podstawę katalizatorów palladowych dla reakcji uwodornienia 2-butyn-1,4-diolu oraz kwasów maleinowego i fumarowego (IKiFP PAN), a także reakcji Suzuki-Miyaura (WCh UWr).

Wykaz obejmujący prace stanowiące jednotematyczny cykl publikacji, ułożony wg roku ich wydania z określeniem procentowanego udziału habilitanta w powstaniu każdej z prac

Impact Factor (IF) – odpowiedni do roku publikacji

H1	Bukowska A. , Bukowski W., Noworól J., New 2-Hydroxyethyl Methacrylate Resins with Good Swelling Characteristics, <i>J. Appl. Polym. Sci.</i> , 2006, 101, 1487-1493.	IF – 1,306 Mój udział – 40%
H2	Bukowski W., Bukowska A. , Noworól J., Myśliwiec B., Wbudowanie chelatującego układu iminowego w terpolimery metakrylanu glicydylu, <i>Polimery (Warsaw)</i> , 2006, 51(11-12), 787- 793.	IF – 1,137 Mój udział – 45%
H3	Bukowska A. , Bukowski W., Glycidyl Methacrylate Copolymers Modified of Diamines as Effective Nucleophilic Scavengers, <i>Polish J. Chem. Technol.</i> , 2006, 8(3), 73-75	Mój udział – 70%
H4	Bukowska A. , Bukowski W., Noworól J., Glycidyl Methacrylate Microbeads with Good Swelling Characteristics, <i>J. Appl. Polym. Sci.</i> , 2007, 106, 3800-3807.	IF – 1,008 Mój udział – 40%
H5	Bukowska A. , Bukowski W., Synthesis Co(salen) Complexes Immobilized onto the HEMA-Resin and their Catalytic Activity in the Reaction of Epoxides with Carboxylic acids, <i>React. Funct. Polym.</i> , 2008, 68, 657-670.	IF – 2,039 Mój udział – 50%
H6	Bukowska A. , Bukowski W., Noworól J., Catalytic Activity of Schiff Base Cobalt(III) Complexes Immobilized on Terpolymers of Glycidyl Methacrylate in the Addition of Carboxylic Acids to Terminal Epoxides, <i>J. Appl. Polym. Sci.</i> , 2010, 117, 655–663.	IF – 1,24 Mój udział – 45%
H7	Bukowska A. , Bukowski W., Machowski D., Chemosorpcja aldehydów na żelach metakrylanowo-styrenowych z	Mój udział – 70%

	pierwszorzędowymi funkcjami aminowymi, <i>Polimery</i> , 2010, 55 (7-8), 29-38.	
H8	Matkiewicz K., Bukowska A. , Bukowski W., Hydroxyl Functionalized Methacrylic Terpolymers as Supports for Mn(III)Salen Catalysts and Their Application in Asymmetric Epoxidation, <i>J. Inorg. Organometal. Polym. Mat.</i> , 2012, 22, 332-341.	IF – 1,174 Mój udział – 40%
H9	Bukowska A. , Bukowski W., Polyamine Functionalized Glycidyl Methacrylate Terpolymers as Scavengers for Metal Ions Uptake from Organic Solutions, <i>J. Appl. Polym. Sci.</i> , 2012, 124(2), 904-912.	IF – 1,395 Mój udział – 70%
H10	Bester K., Bukowska A. , Bukowski W., Synthesis of Gel-type Imino-Amino Functionalized Methacrylate-Styrene Terpolymers as Supports for Palladium Catalysts for the Suzuki-Miyaura Reaction, <i>Appl. Catal. A: General</i> , 2012, 443-444, 181-190.	IF – 3,41 Mój udział – 45%
H11	Matkiewicz K., Bukowska A. , Bukowski W., Novel Highly Active Polymer Supported Chiral Co(III)-Salen Catalysts for Hydrolytic Kinetic Resolution of Epichlorohydrin, <i>J. Mol. Catal. A-Chem.</i> , 2013, 368–369, 43–52.	IF – 3,679 Mój udział – 40%
H12	Bester K., Bukowska A. , Bukowski W., Palladium Catalysts Supported on Amine-Functionalized Glycidyl Methacrylate Gel-Type Terpolymers. Synthesis, Characteristics and Study of Catalytic Activity in Suzuki-Miyaura Reactions, <i>J. Mol. Catal. A-Chem.</i> , 2013, 378, 124-134	IF – 3,679 Mój udział – 45%
H13	Bukowska A. , Bukowski W., Bester K., Flaga S., Linkage of the PAMAM type dendrimer with the gel type resin based on glycidyl methacrylate terpolymer as a method of preparation of the polymer support for the recyclable palladium catalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions, <i>RSC Adv.</i> , 2015, 5, 49036-49044.	IF – 3,84 Mój udział – 60%
H14	Bukowska A. , Bukowski W., Pytel M.: Scavenging Properties of the Polyamine Functionalized Gels Based on the Glycidyl Methacrylate Terpolymers, <i>Open J. Polym. Chem.</i> , 2015, 5, 63-73.	Mój udział – 70%
H15	Bukowska A. , Bukowski W., Kleczyńska S., Dychtoń K., Drajewicz M., Hydroxy functionalized porous polymer particles derived from mixtures of hydrophilic and hydrophobic monomers, <i>Polimery</i> , 2016, 9, 10-18.	IF – 0,63 Mój udział – 50%
H16	Bukowska A. , Bukowski W., Kleczyńska S., Matkiewicz K., Hydrolityczny kinetyczny rozdział racemicznych estrów glicydylowych wobec chiralnego kompleksu kobaltu na nośniku polimerowym, <i>Chemik</i> , 2016, 70, 262-265.	Mój udział – 45%
Sumaryczny IF – 24,537		
H17	Bester K., Bukowska A. , Bukowski W., 2015, Heterogeniczny prekatalizator palladowy dla reakcji	Mój udział – 55%

Oświadczenia współautorów, określające ich wkład w powstanie wspólnych publikacji znajdują się w załączniku nr 4, zaś mój wkład został określony w załączniku nr 5. Pełne teksty wymienionych publikacji znajdują się w załączniku nr 6.

4.1. Lista dodatkowych publikacji powiązanych z tematyką osiągnięcia naukowego

- HD1** Knapik A., Drelinkiewicz A., Waksmundzka-Góra A., **Bukowska A.**, Bukowski W., Noworól J., Hydrogenation of 2-butyn-1,4-diol in the Presence of Functional Crosslinked Resin Supported Pd Catalyst. The Role of Polymer Properties in Activity/Selectivity Pattern, *Catal. Lett.* 2008, 122, 155-166. IF – 1,867.
-
- HD2** Knapik A., Drelinkiewicz A., Szaleniec M., Makowski W., Waksmundzka-Góra A., **Bukowska A.**, Bukowski W., Noworól J., Hydrogenation of Unsaturated Carboxylic Acids on Functional Gel-type Resin Supported Pd Catalysts: The Effect of Reactant Structure, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2008, 279, 47–56. IF – 2,814.
-
- HD3** Drelinkiewicz A., Knapik A., Waksmundzka-Góra A., **Bukowska A.**, Bukowski W., Noworól J., Functional Gel-type Resin Based Palladium Catalysts: The Role of Polymer Properties in the Hydrogenation of the C=C Bond of Maleic and Fumaric Acids, the Isomers of Dicarboxylic Acids, *React. Funct. Polym.*, 2008, 68, 1059-1071. IF – 2,029.
-
- HD4** Drelinkiewicz A., Knapik A., Stanuch W., Sobczak J., **Bukowska A.**, Bukowski W., Diamine Functionalized Gel-type Resin as a Support for Palladium Catalysts: Preparation, Characterization and Catalytic Properties in Hydrogenation of Alkynes, *React. Funct. Polym.*, 2008, 68, 1650–1662. IF – 2,039.
-
- HD5** Drelinkiewicz A., Stanuch W., Knapik A., Ghanem A., Kosydar R., **Bukowska A.**, Bukowski W., Amine Groups Functionalized Gel-type Resin Supported Pd Catalysts: Physicochemical and Catalytic Properties in Hydrogenation of Alkynes, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2009, 300, 8–18. IF – 3,135.
-
- HD6** Duraczyńska D., Drelinkiewicz A., Serwicka E.M., Rutkowska-Zbik D., Bielańska E., Socha R., **Bukowska A.**, Bukowski W., Preparation and Characterization of RuCl₃ – Diamine Group Functionalized Polymer, *React. Funct. Polym.*, 2010, 70, 382-391. IF – 2,546.
-
- HD7** Trzeciak A.M., Mieczyska E., Ziółkowski J.J., Bukowski W., **Bukowska A.**, Noworól J., Okal J., Palladium(0) Nanoparticles Encapsulated in Diamine-modified Glycidyl Methacrylate Polymer (GMA-CHDA) Applied as Catalyst of Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reaction, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 1124 – 1130. IF – 2,942.
-
- HD8** Borkowski T., Trzeciak A.M., Bukowski W., **Bukowska A.**, Tylus W., Kępiński L., Palladium(0) Nanoparticles Formed in situ in the Suzuki-Miyaura Reaction: The Effect of a Palladium(II) Precursor, *Appl. Catal. A: General*, 2010, 378, 83-89. IF – 3,383.

Mój wkład w postanie publikacji **HD1-8**: zsyntezowałam i wykonałam podstawową charakterystykę fizykochemiczną żeli polimerowych stanowiących nośniki dla katalizatorów. Swój wkład w powstanie tych publikacji oceniam na 5-10%.

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

Moje zainteresowania naukowe i badania prowadzone w ciągu ostatnich 10 lat pracy na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej koncentrowały się głównie na syntezie i wykorzystaniu reaktywnych żeli polimerowych. Zaprojektowałam i zsyntezowałam serie reaktywnych żeli, które można było zastosować do szybkiego usuwania substancji o charakterze elektrofilowym (np. aldehydów, chlorków kwasowych i izocyjanianów) oraz niektórych jonów metali przejściowych (np. Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Pd(II)) z roztworów organicznych, a także użyć jako nośniki dla katalizatorów reakcji otwarcia pierścienia epoksydowego (włączając hydrolityczny kinetyczny rozdział terminalnych racemicznych epoksydów), asymetrycznej epoksydacji, uwodornienia, krzyżowego sprzęgania C-C oraz C-N, a także sprzęgania typu A3. Badania były finansowane częściowo z projektu badawczego „Nowe polifunkcyjne reagenty polimerowe do selektywnego usuwania wybranych cząsteczek i kompleksów metali z roztworów poreakcyjnych (N205 015234), którego byłam kierownikiem. Uczestniczyłam również w realizacji następujących projektów badawczych: „Synteza katalizatorów metalokompleksowych immobilizowanych na nośnikach polimerowych, (3 T09B 090 26), „Chiralne kompleksy kobaltu(III) i manganu(III) heterogenizowane na terpolimerach metakrylanowo-styrenowych w wybranych zastosowaniach katalitycznych” (N N204 131737) oraz „Nowe materiały katalityczne jako podstawa procesów chemicznych przyjaznych dla środowiska – Pd zdyspergowany w matrycach polimerowych – nowe układy katalityczne dla procesów uwodorniania węglowodorów nienasyconych” (K124/T09/2005), co umożliwiło mi sfinansowanie części prac eksperymentalnych.

Kariera reaktywnych materiałów polimerowych w syntezie organicznej rozpoczęła się na dobre na początku lat 1960-tych, kiedy to Merrielfield opublikował pracę dotyczącą możliwości wykorzystania funkcjonalizowanych kopolimerów styrenu i diwinylobenzenu w syntezie peptydów [1]. Praca ta zainicjowała intensywny rozwój syntezy reaktywnych materiałów polimerowych i przyczyniła się do rozpowszechnienia ich wykorzystania, początkowo w syntezie peptydów (*solid phase peptide synthesis, SPPS*), a następnie jako nowa metoda syntezy związków organicznych (*solid phase organic synthesis, SPOS*) [2-9]. W kolejnych latach pojawiły się dalsze możliwości zastosowań reaktywnych żywic polimerowych w syntezie organicznej, a w szczególności wykorzystywanie w charakterze nośników dla specyficznych reagentów i katalizatorów, czy jako sorbenty do szybkiego usuwania zanieczyszczeń z produktów reakcji (np. niektórych produktów ubocznych lub nadmiaru reagentów) [7-18].

Badania wykazały, że z punktu widzenia wykorzystywania reaktywnych żywic polimerowych w zastosowaniach syntetycznych ich ziarna nie powinny być mniejsze od 100 i większe od 400 mesh (komercyjnie dostępne żywice sprzedawane są na ogół w postaci sferycznych ziaren (perełek) o rozmiarze z przedziału 100-200 lub 200-400 mesh). W praktyce zbyt małe perełki utrudniają operowanie żywicami. Ponadto, wraz ze wzrostem rozmiaru ziaren obserwuje się niekorzystny stosunek ilości grup funkcyjnych do powierzchni polimeru, a także zmniejsza się również ich wytrzymałość mechaniczna [19, 20].

Oferowane w handlu żywice bazują najczęściej na kopolimerach styrenu (S) i diwinylobenzenu (DVB), otrzymywanych metodą polimeryzacji suspensyjnej, które poddawane są następnie odpowiedniej modyfikacji chemicznej w celu ich dalszej funkcjonalizacji [7, 9, 20-24]. Alternatywną metodą syntezy reaktywnych żeli polimerowych jest użycie, na etapie polimeryzacji, odpowiednio sfunkcjonalizowanych pochodnych styrenu.

Chcąc stworzyć pewną alternatywę dla komercyjnych żywic polimerowych, do syntezy reaktywnych żeli postanowiliśmy w naszym zespole wykorzystać jako monomery funkcyjne łatwo dostępne estry kwasu metakrylowego – metakrylan glicydylu (GMA) oraz metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA), a także metakrylany 2-hydroksypropylu i 2-hydroksy-3-fenoksypropylu. Monomery te poddawano polimeryzacji suspensyjnej ze styrenem i różnymi monomerami sieciującymi, (np. diwinylobenzenem (DVB) lub dimetakrylanem glikolu dietylenowego (DMGDE)). Otrzymano w ten sposób nieporowate żele o zróżnicowanym stopniu usieciowania i funkcjonalizacji (zawartości grup epoksydowych lub hydroksylowych wyrażonej w mmol/g żywicy). Optymalizując skład mieszaniny monomerów oraz warunki polimeryzacji udało nam się stworzyć żywice kompatybilne z wieloma rozpuszczalnikami polarnymi i niepolarnymi, stabilne termicznie, które można było relatywnie łatwo poddawać dalszej modyfikacji chemicznej w celu wprowadzenia nowych funkcjonalności.

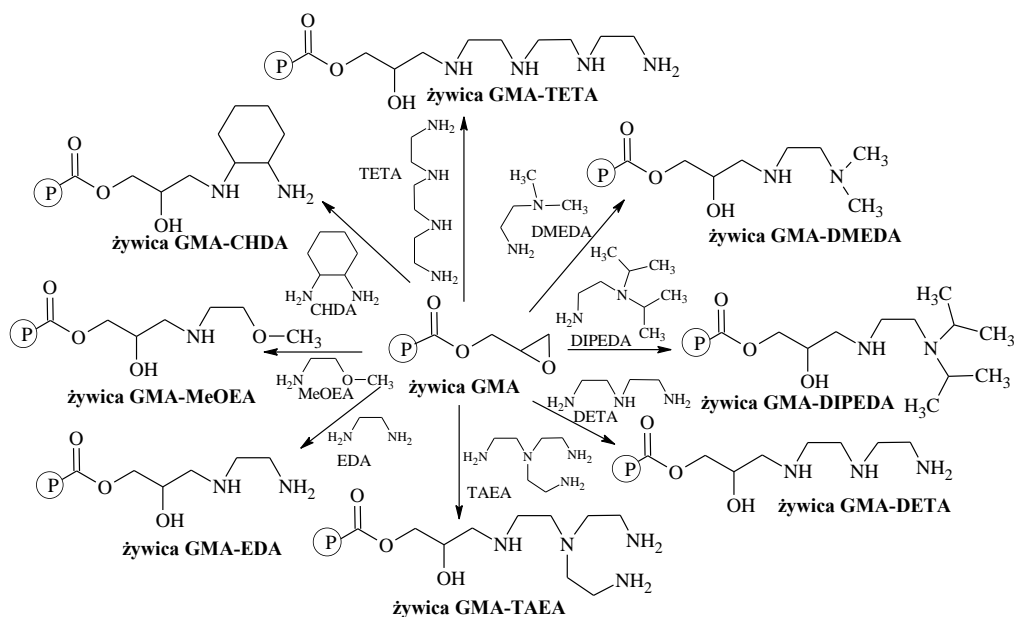
Pomysłodawcą wykorzystania sfunkcjonalizowanych metakrylanów do syntezy żywic z reaktywnymi funkcjami epoksydowymi lub hydroksylowymi był prof. W. Bukowski. Moim zadaniem było dopracowanie szczegółów dotyczących warunków syntezy, jak i opracowanie metodyki charakteryzacji otrzymywanych materiałów polimerowych. Prace w tym zakresie realizowano w ramach grantu MNI [25], którego byłam głównym wykonawcą. Wyniki prac opisano w dwóch artykułach, opublikowanych w *J. Appl. Polym. Sci.*, **H1**, **H4**.

Wyjątkowo dobre pęcznienie otrzymanych żeli polimerowych obserwowane w różnych rozpuszczalnikach organicznych stwarzało warunki dogodne dla ich dalszej modyfikacji chemicznej w kierunku otrzymania reaktywnych materiałów polimerowych o różnej funkcjonalności. Otrzymane w ten sposób żywice można było zastosować z powodzeniem do

celów sorpcyjnych i katalitycznych. To zagadnienie stało się wiodącym tematem moich dalszych badań.

Planując prace nad syntezą polifunkcyjnych reagentów polimerowych dokonałam gruntownego przeglądu dotychczasowych osiągnięć z zakresu preparatyki i wykorzystania tzw. reaktywnych żywic czyszczących (*scavenging resins*). Informacje zgromadzone przy tej okazji zostały wykorzystane z jednej strony do opracowania artykułu przeglądowego, opublikowanego w *Wiadomościach Chemicznych* [26], z drugiej zaś zainspirowały mnie do wykorzystania żywic z funkcjami epoksydowymi do syntezy reagentów polimerowych z funkcjami poliaminowymi, które jak się okazało w następstwie dalszych badań, mogły być wykorzystane bezpośrednio do oczyszczania produktów reakcji z niepożądanymi zanieczyszczeniami, np. z nadmiaru reagentów o charakterze elektrofilowym, włączając chlorki kwasowe, izocyjaniany, aldehydy, a także do sorpcji jonów metali przejściowych.

W ten sposób, wykorzystując zdolność grup epoksydowych w żywicach **GMA** do reakcji z aminami, otrzymałam żywice o charakterze nukleofilowym zawierające funkcje etylenodiaminy (EDA), dietylenotriaminy (DETA) i tris-(2-aminoetylo)aminy (TAEA). W trakcie dalszych prac analogicznie zsyntezowano także żywice z wbudowanymi jednostkami *trans*-1,2-diaminocykloheksanu (CHDA), trietylenotetraaminy (TETA), N,N-dimetyloetylenodiaminy (DMEDA), N,N-diizopropyletylenodiaminy (DIPEDA), 2-metoksyetyloaminy (MeOEA) (Schemat 1), które wykorzystano następnie w preparatyce katalizatorów palladowych.



Schemat 1. Uproszczony schemat syntezy żywic z funkcjami poliaminowymi.

Optymalizując warunki syntezy żywic z układem poliaminowym przebadalam wpływ nadmiaru aminy oraz środowiska reakcji na przebieg modyfikacji żywic **GMA** o różnym stopniu funkcjonalizacji i usieciowania. Badania pokazały, że w celu zmaksymalizowania konwersji grup epoksydowych w żywicach **GMA** oraz zminimalizowania wtórnego sieciowania, przebiegającego pod wpływem ugrupowań aminowych już immobilizowanych, niezbędne było użycie dużego nadmiaru poliaminy, minimum 5-krotnego. Optymalnym środowiskiem dla modyfikacji żywic **GMA** aminami okazał się toluen. Prowadząc modyfikację w tym rozpuszczalniku, w temperaturze 70-80°C, możliwe było uzyskanie żywic **GMA-EDA** i **GMA-TAEA**, zawierających odpowiednio do ok. 3,7 i 6,4 %-wag. N.

Analiza termiczna wyjściowych i zmodyfikowanych żywic pokazała, że wprowadzenie układów poliaminowych w strukturę pierwotnych żywic **GMA** skutkowało wzrostem temperatury zeszklenia (T_g) żywicy o 20-40°C, co świadczyło o usztywnieniu sieci polimerowej w ziarnach żywic uzyskanych po immobilizacji amin. Mogło to wynikać, z jednej strony z częściowego wtórnego sieciowania zmodyfikowanych żywic, z drugiej zaś z wzajemnych oddziaływań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi obecnymi w zmodyfikowanych żywicach (grupy OH, grupy aminowe o różnej rzędowości, i ugrupowania estrowe). Immobilizacja jednostek poliaminowych nie wpływała na odporność termiczną żywic. Rozkład żywic nadal był obserwowany dopiero powyżej 300°C.

Testując przydatność żywic z funkcjami poliaminowymi jako reaktywnych sorbentów dla aldehydów, chlorków kwasowych (zarówno acylowych, jak i sulfonowych) i diizocyjanianów, zbadalam ich reaktywność w środowisku kilku rozpuszczalników organicznych, monitorując przebieg sorpcji metodami chromatograficznymi (GC, TLC). Chemiczną naturę sorpcji potwierdzono wykonując widma FTIR próbek żywic uzyskanych po sorpcji.

Zauważyłam, że zsyntezowane żywice, użyte w odpowiednim nadmiarze, pozwalają na ogół na efektywne usunięcie modelowych elektrofilów z ich roztworów już w temperaturze pokojowej. W wypadku aldehydów efektywność sorpcji i aktywność żywic zależała jednakże nie tylko od ilości grup NH_2 w jednostce masy żywicy oraz natury chemicznej rozpuszczalnika (np. reakcji tworzenia imin sprzyjało środowisko alkoholi), ale także od szeregu innych czynników, w tym struktury samego aldehydu oraz wzajemnego powinowactwa rozpuszczalnik-żywica, decydującego o stopniu spęcznienia żywicy. Uzyskane wyniki związane z badaniem sorpcji aldehydów wykorzystano przy opracowaniu prac **H2, H3, H7**.

Zdolność żywic z układami poliaminowymi do reakcji z chlorkami i bezwodnikami kwasowymi oraz izocyjanianami zbadalam zarówno na przykładzie roztworów modelowych, jak i dla realnych mieszanin poreakcyjnych uzyskanych po przeprowadzeniu serii reakcji

acylowania i sulfonylowania przy nadmiarze reagenta elektrofilowego. Obserwowałam wyraźną poprawę czystości otrzymanych produktów po potraktowaniu mieszanin poreakcyjnych żywicą z funkcjami aminowymi (co potwierdziłam metodami chromatograficznymi i $^1\text{H-NMR}$). W większości przypadków następowało ilościowe usunięcie nadmiaru chlorku z mieszaniny poreakcyjnej, co czyni zsyntezowane żywice skutecznymi sorbentami do szybkiego oczyszczania produktów reakcji z niektórych zanieczyszczeń o charakterze elektrofilowym. W przypadku chlorków acylowych szybkość ich reakcji z otrzymanymi żywicami była tak duża, że proces oczyszczania można było przeprowadzać w warunkach przepływowych, wykorzystując kolumnienki *SPE* zawierające odpowiednie naważki żywicy. Szczegółowe wyniki sorpcji chlorków kwasowych omówiono w pracach **H3**, **H14**.

Techniki szybkiego i selektywnego oczyszczania produktów reakcji z niepożądanych zanieczyszczeń za pomocą reaktywnych sorbentów mają szczególne znaczenie z punktu widzenia tzw. *medicinal chemistry*, ukierunkowanej na syntezę bibliotek związków o potencjalnej aktywności biologicznie czynnej [9, 26, 27].

Żywice **GMA-EDA**, **GMA-DETA** i **GMA-TAEA** okazały się być również efektywnymi sorbentami w stosunku do szeregu jonów metali przejściowych. Potwierdziły to oddzielne badania, które przeprowadziłam wykorzystując modelowe roztwory soli Cu(II), Fe(III), Co(II), Mn(II) i Ni(II) w metanolu i jego mieszaninach z chlorkiem metylenu oraz roztwory soli Pd(II) w tetrahydrofuranie i w mieszaninach THF-woda.

Prowadząc badania w środowisku metanolu, który spęczniał żywice aminowe słabo, zauważyłam wyjątkowo duże powinowactwo żywicy **GMA-EDA** do jonów Cu(II), które były usuwane z roztworu praktycznie ilościowo w ciągu 10 minut. W tych samych warunkach żywice **GMA-DETA** i **GMA-TAEA** pozostawały praktycznie nieaktywne.

Wyraźnie mniejsza aktywność żywica **GMA-EDA** w metanolu w stosunku do jonów Fe(III), Co(II), Mn(II) i Ni(II), mogła być wykorzystana do selektywnego usuwania jonów miedzi(II) z wieloskładnikowych roztworów.

Reaktywność wszystkich żywic w stosunku do badanych jonów metali wzrastała po dodaniu chlorku metylenu do metanolu, który to rozpuszczalnik wpływał korzystnie na pęcznienie żywic.

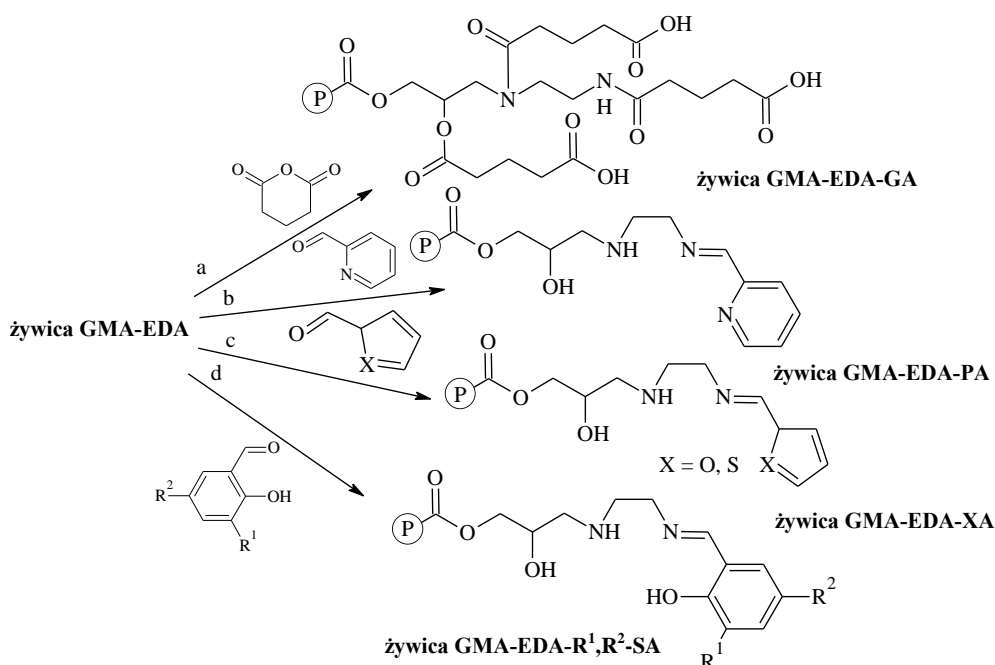
Wyniki badań nad sorpcją jonów Cu(II), Co(II), Mn(II) i Fe(III) były szczegółowo dyskutowane w pracy opublikowanej w *J. Appl. Polym. Sci.*, **H9**.

Badając powinowactwo żywic aminowych o nominalnym 3% stopniu usieciowania (monomer sieciujący: DVB lub DMGDE) do jonów palladu(II) zauważyłam, że żywica **GMA-EDA** użyta w ok. 3-krotnym nadmiarze powoduje praktycznie ilościowe usunięcie jonów

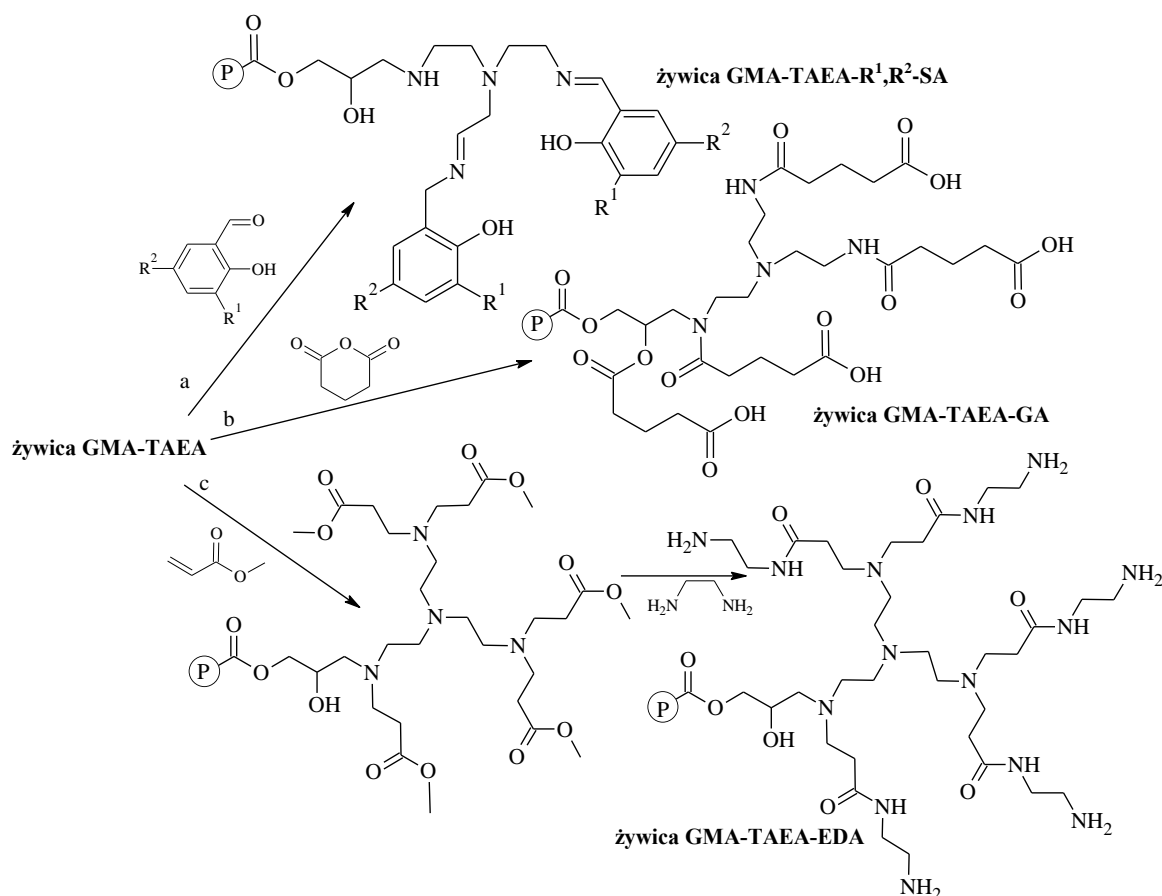
metalu z roztworu w THF, w czasie krótszym niż 5 minut. W tych samych warunkach skuteczność wychwytu jonów Pd(II) przez analogiczne żywice z funkcjami **DETA** i **TAEA** była niska. Żywice **GMA-TAEA** uaktywniały się silnie po dodaniu niewielkiej (kilkuprocentowej) ilości wody do THF, umożliwiając całkowity wychwyt jonów Pd(II) już po ok. 5 min. W obecności wody wzrastała również, choć nie tak znacząco, aktywność żywicy **GMA-DETA**. Nadmiar wody w stosunku do tetrahydrofuranu wpływał jednakże bardzo niekorzystnie na właściwości sorpcyjne słabo usieciowanych żeli polimerowych. Osobliwości sorpcji jonów Pd(II) na żelach metakrylanowo-styrenowych z funkcjami **EDA**, **DETA** i **TAEA** w środowisku THF-woda zostały przedyskutowane w pracy **H14**.

Prace z zakresu wykorzystania żywic z funkcjami poliaminowymi, jako tzw. żywic czyszczących realizowałam w ramach grantu badawczego „*Nowe polifunkcyjne reagenty polimerowe do selektywnego usuwania wybranych cząsteczek i kompleksów metali z roztworów poreakcyjnych*” [28], którego byłam kierownikiem.

Równoległe do testów sorpcyjnych z udziałem żywic poliaminowych prowadziłam badania nad modyfikacją chemiczną tych żywic w kierunku wytworzenia układu iminowego (reakcja grup NH_2 z heterocyklicznymi aldehydami i aldehydami salicylowymi), czy poliamidowo-polikarboksylowego (reakcja grup aminowych i hydroksylowych z bezwodnikiem glutarowym) (Schemat 2 i 3).



Schemat 2. Uproszczony schemat modyfikacji chemicznej żywicy **GMA-EDA**.

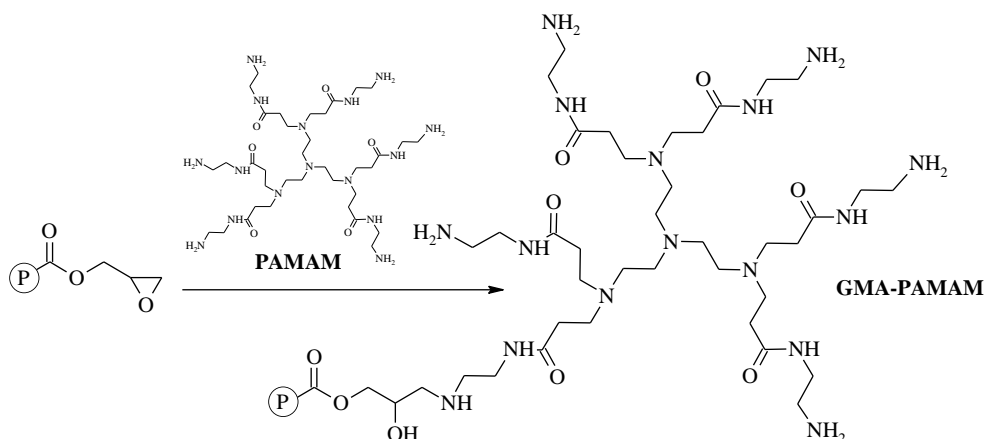


Schemat 3. Uproszczony schemat modyfikacji chemicznej żywicy **GMA-TAEA**.

Dodatkowo, wykorzystując dwustopniową przemianę żywicy **GMA-TAEA** w reakcji z akrylanem etylu i etylenodiaminą otrzymałam żywicę z hiperrozgałęzionym układem aminowo-amidowo-aminowym (Schemat 3, ścieżka c) zawierającą aż 13,5%-wag. N.

Żywice otrzymane w następstwie przeprowadzonych modyfikacji posiadały grupy funkcyjne, które można było wykorzystać do koordynacji jonów metali przejściowych. Przykładowo, żywica z funkcjami aminowo-salicylaldehydowymi (**GMA-EDA-SA**), wykorzystana została, m.in. do immobilizacji jonów kobaltu(II). Jej zdolność do koordynowania jonów metalu była uwarunkowana obecnością rozpuszczalnika o właściwościach spęczniających, np. chlorku metylenu, DMF, THF lub toluenu. Szybkość sorpcji jonów Co(II) wyraźnie wzrastała ze wzrostem stopnia spęcznienia żywicy. Żywica była nieaktywna w niekompatybilnych rozpuszczalnikach, np. silnie polarnym metanolu. Badania nad syntezą i właściwościami sorpcyjnymi żywic z funkcjami aminowo-salicylaldehydowymi prowadziłam w ramach grantu MNiI [28], a wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Polimery* **H2**.

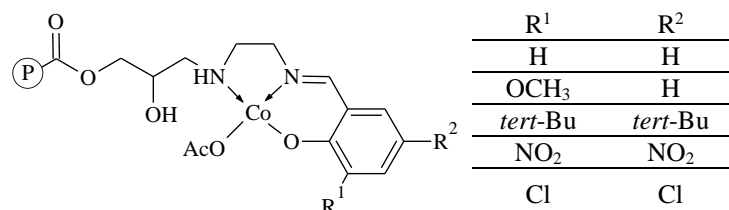
Żywice zawierające wbudowany silnie rozgałęziony układ aminowo-amidowo-aminowy zsyntezowałam również w wyniku jednoetapowej przemiany wybranych żywic **GMA** pod wpływem dendrymeru typu PAMAM (Schemat 4). Otrzymane w ten sposób żywice charakteryzowały się bardzo wysokim powinowactwem do jonów Pd(II), Ru(III) i Au(III).



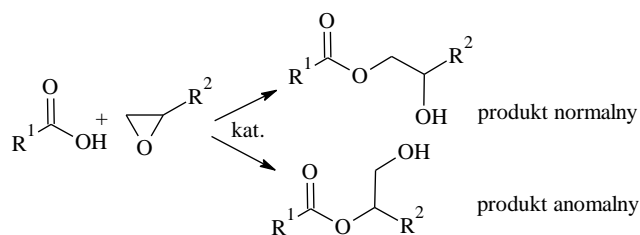
Schemat 4. Uproszczony schemat modyfikacji chemicznej żywicy **GMA** pod wpływem dendrymeru typu PAMAM.

Prostota otrzymywania reaktywnych materiałów polimerowych na osnowie sfunkcjonalizowanych metakrylanów, a także możliwość ich wielokierunkowej modyfikacji z wytworzeniem układów łatwo koordynujących jony metali sprawiła, że postanowiono wykorzystać otrzymywane w ten sposób żywice w preparatyce katalizatorów.

Jako pierwsze wykorzystano żywice z układem aminowo-salicylaldiminowym, które zastosowano do syntezy katalizatorów kobaltowych (Schemat 5) dla reakcji kwasów karboksylowych z terminalnymi epoksydami.



Schemat 5. Kobaltowe katalizatory polimerowe z jednostkami aminowo-salicylaldiminowymi.



$R^1 = \text{CH}_3\text{-}, \text{CH}_2=\text{CH-}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$; $R^2 = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$

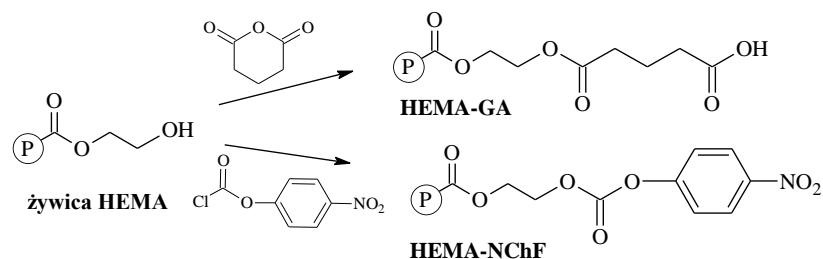
Schemat 6. Schemat reakcji kwasów karboksylowych z terminalnymi epoksydami.

Tego typu reakcje stanowią źródło estrów hydroksyalkilowych o licznych zastosowaniach przemysłowych [29]. Przykładowo, akrylany hydroksyalkilowe są powszechnie stosowane jako składniki materiałów powłokowych, stosowanych w przemyśle samochodowym, zaś reakcja kwasu metakrylowego z żywicami epoksydowymi prowadzi do uzyskania żywic winyloestrowych, stosowanych do otrzymywania materiałów kompozytowych o bardzo dobrej odporności chemicznej i mechanicznej.

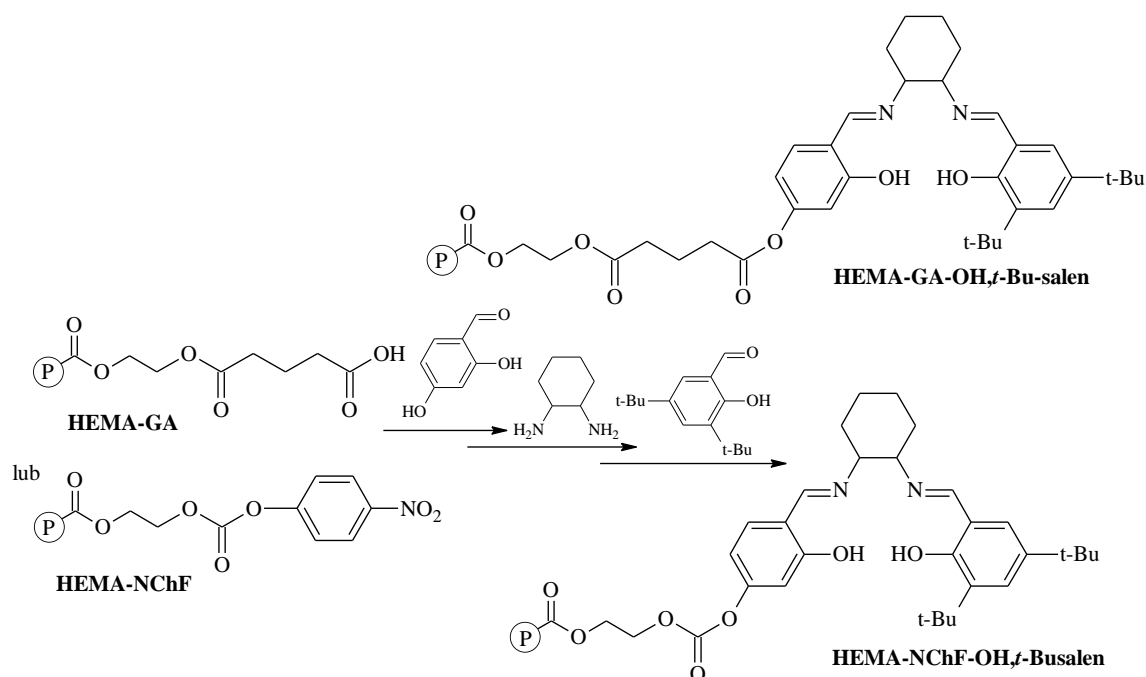
Jako nośniki dla katalizatorów kobaltowych posłużyły żywice różniące się podstawnikami w jednostce aldehydu salicylowego ($R^1, R^2 = \text{H}, t\text{-Bu}, \text{NO}_2, \text{Cl}$ lub $R_1=\text{OCH}_3, R^2=\text{H}$) skondensowanymi z jednostkami etylenodiaminy.

Jako modelowe związki w testach katalitycznych wykorzystano epichlorohydrynę, tlenek propylenu i eter fenylowo-glicydyłowy oraz kwasy octowy, akrylowy i metakrylowy. Stwierdzono, że spośród zsyntezowanych katalizatorów zdecydowanie największą aktywnością katalityczną charakteryzował się ten zawierający jednostki 3,5-di-*t*-butylo-2-hydroksybenzaldehydu, zaś najmniejszą 3,5-dinitro-2-hydroksybenzaldehydu. Dwa silnie akceptorowe podstawniki wpływały niekorzystnie na aktywność jonów kobaltu(III). Amino-salicylaldiminowe kompleksy kobaltu(III) immobilizowane na żelu polimerowym zapewniały wysoką regioselektywność reakcji otwarcia pierścienia epoksydowego; obserwowano tworzenie w przeważającej mierze produktów addycji normalnej. Badania wykazały, że wzrost temperatury reakcji niekorzystnie wpływał na stabilność katalizatorów w warunkach reakcji, nasilając migrację jonów kobaltu z nośnika polimerowego do roztworu reakcyjnego. W efekcie katalizator stopniowo tracił swoją aktywność po ponownym jego użyciu. Niemniej jednak, katalizator z układem salicylaldiminowym można było użyć co najmniej 3-krotnie w temperaturze 25°C bez straty aktywności. Wyniki badań nad aktywnością katalityczną kompleksów Co(III) immobilizowanych na żywicach salicylaldiminowych w reakcjach kwasów karboksylowych ze związkami epoksydowymi opisano szczegółowo w pracach **H4**, **H6**.

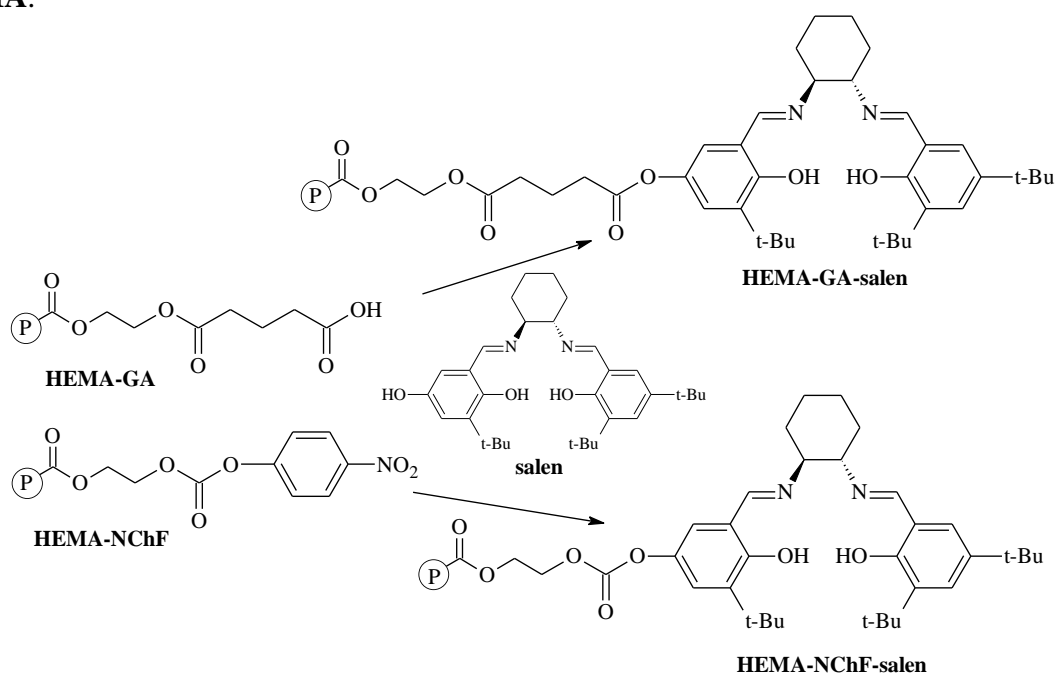
Wysoka regioselektywność reakcji otwarcia pierścienia terminalnych epoksydów pod wpływem kwasów karboksylovych zaobserwowana dla katalizatorów kobaltowych z układami monosalicylaldiminowymi sprawiła, że rozszerzono badania o katalizatory polimerowe z wbudowanym układem salenowym. Takie katalizatory otrzymano na osnowie żywic z grupami hydroksylowymi. W tym celu zmodyfikowano najpierw wybrane żywice **HEMA** w reakcji z chloromrówczanem *p*-nitrofenylu lub bezwodnikiem glutarowym zgodnie ze Schematem 7. Wprowadzone w ten sposób w strukturę żywic odpowiednio ugrupowania 4-nitrofenylowęglanowe (żywica **HEMA-NChF**) i glutarowe (żywica **HEMA-GA**) ułatwiły dalszą immobilizację jednostek salenowych. Przeprowadzono to w dwojaki sposób, poprzez wielostopniowe nabudowanie układu salenowego (Schemat 8) lub metodą jednoetapową, z wykorzystaniem odpowiednio sfunkcjonalizowanego ligandu salenowego (Schemat 9). Ta druga metoda wymagała syntezy ligandu salenowego z dodatkową grupą funkcyjną umożliwiającą jego immobilizację na żywicach **HEMA-NChF** i **HEMA-GA**. Syntezę takiego ligandu, a także jego immobilizację przeprowadziłam wzorując się na opublikowanych wcześniej pracach Jacobsena [30] i Jandy [31].



Schemat 7. Uproszczony schemat wstępnej modyfikacji żywicy **HEMA**.



Schemat 8. Wielostopniowe nabudowanie układu salenowego na zmodyfikowanej żywicy **HEMA**.

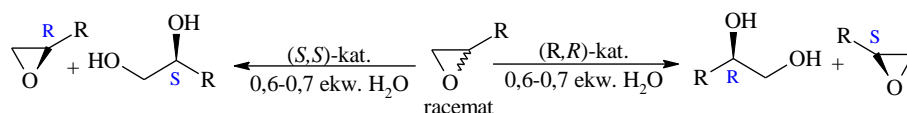


Schemat 9. Immobilizacja niesymetrycznie podstawionego salenu na zmodyfikowanych żywicach **HEMA**.

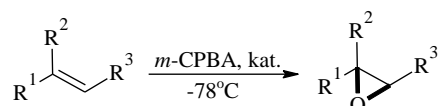
Żywice z immobilizowanymi ligandami salenowymi wykorzystano jako nośniki dla katalizatorów kobaltowych, które zastosowano w reakcji wybranych kwasów karboksylowych z epichlorohydryną. Spośród otrzymanych czterech typów katalizatorów salenowych najbardziej aktywnym, w badanej reakcji, okazał się być ten, w preparatyce którego wykorzystano nośnik polimerowy wytworzony w wyniku bezpośredniej immobilizacji ligandu

salenowego na żywicy **HEMA-NChF**. Aktywność tego katalizatora była porównywalna z aktywnością odpowiedniego homogenicznego katalizatora salenowego [32]. Aktywność katalizatorów salenowych immobilizowanych na nośnikach polimerowych okazała się być wyższa niż aktywność wspomnianych wcześniej układów monoiminowych. Szczegółowe warunki syntezy katalizatorów polimerowych z wbudowanym układem salenowym oraz wyniki testów katalitycznych z ich udziałem opisano w pracy **H5**.

Zastosowanie, na etapie syntezy niesymetrycznie podstawionego liganda salenowego, w miejsce racemicznego *trans*-1,2-diaminocykloheksanu jednego z jego enancjomerów (*R,R*- lub *S,S*) umożliwiło otrzymanie nośników polimerowych z centrami chiralnymi. Tak otrzymane nośniki wykorzystano następnie do syntezy salenowych katalizatorów kobaltowych i manganowych, które badano odpowiednio w procesie hydrolitycznego kinetycznego rozdziału (HKR) terminalnych racemicznych epoksydów (Schemat 12) oraz w reakcji asymetrycznej epoksydacji podstawionych olefin (Schemat 13).



Schemat 12. Ogólny schemat HKR terminalnych *rac*-epoksydów.



Schemat 13. Uproszczony schemat asymetrycznej epoksydacji olefin.

Hydrolityczny kinetyczny rozdział epoksydów katalizowany przez homogeniczne salenowe kompleksy kobaltu został odkryty przez Jacobsena przypadkowo podczas prac nad reakcjami epoksydów z kwasami karboksylowymi [33]. Obecnie HKR racemicznych epoksydów jest najlepszym sposobem otrzymywania enancjomerycznie czystych terminalnych epoksydów oraz 1,2-dioli, również na skalę przemysłową [34-37].

Metody asymetrycznej epoksydacji rozwinęły się w szczególności dzięki odkryciom Sharplessa, Katsuki i Jacobsena [38-40]. Wykorzystanie odpowiednio zaprojektowanych chiralnych kompleksów metali jako katalizatorów umożliwia uzyskanie z achiralnych substratów produktów wzbogaconych w jeden enancjomer.

Chiralne epoksydy są jednymi z najbardziej pożądanymi blokami budulcowymi wykorzystywanymi w przemyśle farmaceutycznym. Ich względnie duża reaktywność w reakcjach z różnorodnymi czynnikami nukleofilowymi i innymi reagentami, takimi jak rodniki i kwasy Lewisa, związana z obecnością trójczłonowego pierścienia, stwarza możliwość wykorzystania związków epoksydowych do syntezy wielu pochodnych organicznych [41].

Chiralne salenowe kompleksy Co(III) immobilizowane na żelach polimerowych, **HEMA-NChF-salenCo(III)** i **HEMA-GA-salenCo(III)**, okazały się być aktywnymi katalizatorami procesu hydrolitycznego kinetycznego rozdziału terminalnych racemicznych epoksydów i stabilnymi w warunkach reakcji (Schemat 12). Testy katalityczne przeprowadzone na przykładzie procesu HKR *rac*-epichlorohydryny, pokazały, że aktywność katalizatora zależała od stopnia funkcjonalizacji nośnika, a także sposobu połączenia kompleksu salenowego z matrycą polimerową. Ze zwiększeniem stopnia funkcjonalizacji nośnika zwiększało się prawdopodobieństwo przebiegu reakcji hydratacji według korzystniejszej, bimolekularnej ścieżki cyklu katalitycznego [42]. Jednakże, nadmierny wzrost stopnia funkcjonalizacji skutkował ponownym spadkiem aktywności katalitycznej kompleksów. Poprzez odpowiedni dobór stopnia funkcjonalizacji nośnika udało się zsyntezować katalizator, który może być zaliczony do najaktywniejszych heterogenicznych katalizatorów procesu HKR *rac*-epoksydów opisanych dotychczas w literaturze naukowej. Zawierał on salenowy kompleks Co(III) połączony z matrycą polimerową łącznikiem węglanowym (**HEMA-NChF-salenCo(III)**). Katalizator ten był także zdecydowanie aktywniejszy od klasycznego, homogenicznego kompleksu salenowego, proponowanego przez Jacobsena [33]. Jego dodatkową zaletą była możliwość ponownego użycia w tych samych warunkach, w kolejnych 10-ciu cyklach reakcyjnych bez znaczącej straty aktywności.

Testy recyklingu katalizatora przeprowadzono w dwóch wariantach: bez regeneracji katalizatora pomiędzy kolejnymi cyklami, jak i stosując przemywanie katalizatora kwasem octowym pomiędzy każdym kolejnym cyklem. Dodatkowa operacja przemywania odzyskanego katalizatora kwasem octowym miała na celu uzupełnienie przeciwjonów AcO^- w immobilizowanych salenowych kompleksach Co(III)). Stwierdzono, że katalizator był w stanie zachować bardzo wysoką aktywność, nawet w warunkach braku dodatkowego etapu jego reaktywacji pomiędzy cyklami reakcyjnymi. Zauważono jednakże, że dodatkowa regeneracja katalizatora przed ponownym użyciem w procesie HKR wpływała korzystnie na jego aktywność. Wyniki badań nad procesem HKR *rac*-epichlorohydryny wobec zsyntezowanych katalizatorów zostały opisane w artykule opublikowanym w *J. Mol. Catal. Chem.-A*, **H11**.

Chiralne katalizatory kobaltowe okazały się być również przydatne w procesie HKR kilku innych terminalnych *rac*-epoksydów. Wykazały to badania katalityczne z udziałem epoksyheksanu, epoksyoktanu, a także estrów glicydylowych (octanu, propionianu, czy maślanu). Przy okazji tych badań zaobserwowano, że szybkość HKR wobec katalizatorów salenowych immobilizowanych na nieporowatych żelach polimerowych zależała od struktury związku epoksydowego oraz natury rozpuszczalnika użytego do rozcieńczenia układu reakcyjnego. Część uzyskanych wyników wykorzystano do opracowania kolejnej publikacji, opublikowanej w czasopiśmie *Chemik* **H16**.

Reakcje asymetrycznej epoksydacji wobec salenowych kompleksów Mn(III) immobilizowanych na zmodyfikowanych żywicach **HEMA (HEMA-NChF i HEMA-GA)**, przeprowadzono w temperaturze -78°C , wykorzystując jako układ utleniający kwas *m*-chloronadbenzoesowy (*m*-CPBA) z dodatkiem N-tlenku N-metylomorfoliny (Schemat 13). Stosując zsyntezowane katalizatory zaobserwowano tworzenie się produktu epoksydacji wzbogaconego w jeden z enancjomerów. Wydajność epoksydacji oraz nadmiar tworzącego się enancjomerycznego produktu zależały od stopnia usieciowania nośnika oraz sposobu połączenia kompleksu z matrycą polimerową. Również w tym przypadku korzystniejsze okazało się użycie żeli słabiej usieciowanych oraz immobilizacja ligandu poprzez łącznik węglanowy. Dla najlepszego z katalizatorów, zawierającego kompleks manganu(III) o konfiguracji (*R,R*), stosując styren jako substrat uzyskano ok. 46% nadmiar enancjomeryczny (*S*)-epoksystyrenu, co było wynikiem porównywalnym do opisanego w literaturze, np. w publikacji [31, 43]. Wyraźnie gorszy wynik uzyskano dla epoksydacji *trans*- β -metylostyrenu - 9% ee *1S,2R-trans*- β -metyloepoksystyrenu. Epoksydacja indenu skutkowała natomiast otrzymaniem odpowiedniego epoksydu - (*1R,2S*)-epoksyindenu z 73% nadmiarem enancjomerycznym.

Niestety, chiralne katalizatory manganowe otrzymane na osnowie żeli metakrylanowo-styrenowych cechowały się mniejszą aktywnością, niż klasyczny, homogeniczny salenowy kompleks manganu(III) zaproponowany pierwotnie przez Jacobsena [44], a także ulegały częściowej dezaktywacji w zastosowanych warunkach reakcji, co skutkowało zmniejszoną aktywnością przy próbie ponownego ich użycia w reakcji epoksydacji. Szczegółowe wyniki badań nad procesem asymetrycznej epoksydacji podstawionych olefin wobec chiralnych katalizatorów manganowych immobilizowanych na żelach polimerowych zawierających jednostki HEMA przedstawiono w pracy **H8**.

Prace w zakresie preparatyki chiralnych katalizatorów salenowych immobilizowanych na żelach polimerowych były częściowo finansowane z grantu badawczego [45].

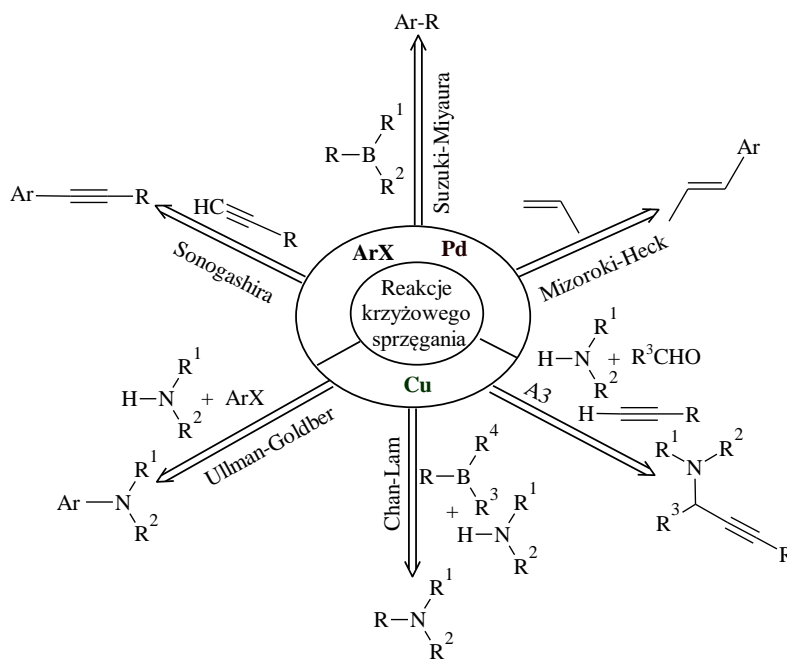
Odpowiednio sfunkcjonalizowane żele metakrylanowo-styrenowe okazały się przydatnymi materiałami nośnikowymi także dla szeregu innych metali przejściowych wykorzystywanych w zastosowaniach katalitycznych. Wyjątkowa zdolność żywicy z funkcjami poliaminowymi i polikarboksyłowymi do wiązania jonów metali szlachetnych wzbudziła zainteresowanie prof. A. Drelinkiewicza i dr D. Duraczyńskiej z IKiIF PAN oraz [prof. J. Ziółkowskiego](#) i prof. A. Trzeciaka z WCh UW. Wykorzystując zsyntezowane przeze mnie żywice **GMA-EDA** i **HEMA-GA** w zespole prof. Drelinkiewicza otrzymano katalizatory palladowe aktywne w reakcjach uwodornienia pochodnych acetyleny, 2-butyne-1,4-diolu oraz nienasyconych kwasów karboksylowych. Wyniki uzyskane przy okazji preparatyki, charakteryzacji i wykorzystania katalizatorów palladowych opublikowano w sumie w 5-ciu pracach [**HD1-5**], w których byłam współautorem. Naniesienie jonów palladu(II) na żywicę **GMA-EDA** i **GMA-CHDA** umożliwiło zespołowi [prof. Ziółkowskiego](#) i prof. Trzeciaka otrzymanie katalizatorów dla reakcji Suzuki-Miyaura. Powstały w ten sposób dwie dalsze publikacje **HD7-8**, w których byłam jednym ze współautorów. W końcu, naniesienie jonów Ru(III) na żywicę z jednostkami etylenodiaminy umożliwiło dr Duraczyńskiej otrzymanie katalizatora aktywnego w reakcji uwodornienia acetofenonu. Powstała w ten sposób wspólna praca opublikowana w *React. Funct. Polym.* **HD6**.

Niesłabnące zainteresowanie reakcjami krzyżowego sprzężenia, zintensyfikowane dodatkowo po przyznaniu A. Suzuki, R. Heck i E. Negishi nagrody Nobla z chemii w 2010 r. za „Katalizowane palladem krzyżowe sprzężenie w syntezie organicznej” [46-58] skłoniło mnie do podjęcia własnych prac nad preparatyką katalizatorów palladowych i miedziowych immobilizowanych na nośnikach polimerowych na potrzeby reakcji krzyżowego sprzężenia.

Katalityczne reakcje krzyżowego sprzężenia uznawane są obecnie za najbardziej wydajne metody tworzenia wiązań C-C oraz C-N [58-60]. Tego typu reakcje są często jednym z kluczowych etapów w syntezach substancji biologicznie czynnych, wykorzystywanych do wytwarzania produktów leczniczych, w tym leków przeciwnowotworowych, a także przy produkcji środków ochrony roślin. Reakcje krzyżowego sprzężenia C-C są również źródłem zaawansowanych materiałów dla przemysłu elektronicznego, np. stosowanych przy produkcji świecących diod organicznych wykorzystywanych w super cienkich monitorach OLED.

Reakcje krzyżowego sprzężenia zachodzą pomiędzy organicznym elektrofilem, którym najczęściej jest halogenek arylowy oraz organicznym nukleofilem, który jest różny w zależności od typu reakcji. Aktywnymi składnikami katalizatorów reakcji sprzężenia są najczęściej związki Pd i Cu (Schemat 14), choć znane są również liczne przypadki wykorzystania innych metali przejściowych [61]. Wymienione metale przejściowe

odpowiadają za aktywację halogenku aryłowego lub innego elektrofila organicznego. Początkowo w reakcjach sprzęgania wykorzystywano głównie homogeniczne układy katalityczne [46]. Jednakże koszt katalizatorów, w szczególności palladowych, a także trudności napotymane przy oczyszczaniu produktów z pozostałości katalizatora sprawiły, że obecnie główną uwagę poświęca się preparatyce katalizatorów heterogenicznych.

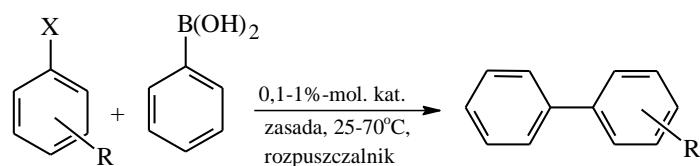


Schemat 14. Wybrane reakcje krzyżowego sprzęgania.

Już pierwsze próby naniesienia jonów palladu(II) na żywicę z funkcjami karboksylowymi (**HEMA-GA**), prowadzone przeze mnie jeszcze w ramach własnego grantu badawczego [28], potwierdziły duży potencjał odpowiednio sfunkcjonalizowanych polimerów jako nośników dla katalizatorów reakcji krzyżowego sprzęgania C-C. Otrzymałam katalizator umożliwiającą sprzęganie kwasu fenyloboronowego z bromkami oraz jodkami aryłowymi (reakcja Suzuki-Miyaura, S-M) już w temperaturze 25°C, w czasie od godziny do kilkunastu godzin, przy stężeniu katalizatora rzędu 0,1%-mol Pd. Sposób syntezy katalizatorów palladowych na osnowie żywic z grupami karboksylowymi został zastrzeżony w patencie **H17**. Dalsze, szczegółowe badania z udziałem katalizatorów palladowych z ugrupowaniami karboksylowymi ujawniły niestety, że wysokiej aktywności towarzyszy stosunkowo mała stabilność chemiczna i mechaniczna katalizatorów. W warunkach reakcji (DMF jako rozpuszczalnik i K₂CO₃ jako czynnik zasadowy) obserwowano intensywne tworzenie się czerni palladowej, co znacząco zmniejszało aktywność katalizatora w kolejnych cyklach reakcyjnych. Dodatkowo zbyt duże powinowactwo rozpuszczalnika do nośnika polimerowego i związane z

tym nadmierne pęcznienie ziaren żywicy prowadziło do osłabienia ich odporności mechanicznej.

W następnej kolejności w preparatyce katalizatorów palladowych zastosowano żywice z funkcjami aminowymi (EDA, DETA, TAEA, TETA, DMEDA, DIPEDA, MeOEA) oraz aminowo-iminowymi. W tym drugim przypadku wykorzystano żywice zawierające jednostki 2-pirydynokarboaldehydu, 2-tiofenokarboaldehydu i 2-furfuralu połączone z jednostkami EDA i TAEA. Katalizatory zsyntezowane na podstawie wymienionych powyżej żywic badano w modelowych reakcjach krzyżowego sprzęgania Suzuki-Miyaura (Schemat 15).



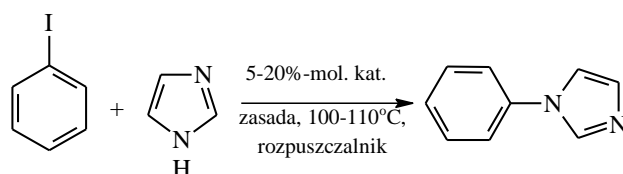
X=Br, I; R=H, CH₃, F, OCH₃, OH, CHO

Schemat 15. Reakcja Suzuki-Miyaura.

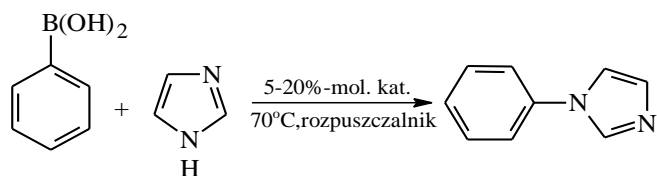
Analizowano wpływ warunków reakcji (reagentów, zasady, rozpuszczalnika i temperatury) na aktywność, selektywność i stabilność poszczególnych katalizatorów. Stwierdzono, że na aktywność katalizatorów mają wpływ zarówno natura jednostki aminowej, jak i aldehydowej, współuczestniczących w koordynacji jonów pallad(II). Największą aktywność wykazywały katalizatory ze strukturalnie rozbudowanymi jednostkami TAEA i modyfikowane 2-pirydynokarboaldehydem. Zdecydowanie mniej aktywnym okazał się katalizator z jednostką 2-tiofenokarboaldehydu. Nieco odmiennie zachowywały się katalizatory palladowe immobilizowane na żywicach z funkcjami poliaminowymi. Najaktywniejszymi okazały się te z najmniej rozbudowaną jednostką aminową (otrzymane na bazie żywicy **GMA-EDA**). Katalizatory palladowe z funkcjami poliaminowymi i aminowo-iminowymi okazały się być w efekcie mniej aktywne niż te bazujące na żywicach z funkcjami amidowo-karboksyłowymi, ale otrzymywane w ich obecności produkty reakcji sprzęgania kwasu fenyloboronowego z bromkami aryłowymi były w mniejszym stopniu zanieczyszczone tworzącą się czernią palladową. Niestety aktywność tej grupy katalizatorów także malała stopniowo w trakcie kolejnych cykli reakcyjnych. Szczegółowe wyniki badań nad preparatyką oraz wykorzystaniem katalizatorów palladowych z funkcjami aminowymi i aminowo-iminowymi opisano w pracach **H10**, **H12**.

Kontynuując badania nad preparatyką katalizatorów palladowych heterogenizowanych na nośnikach polimerowych postanowiłam w dalszej kolejności wykorzystać żywice z funkcjami dendrytycznymi (aminowo-amidowo-aminowymi) otrzymane w ramach wcześniej wspomnianego grantu badawczego [28], którego byłam kierownikiem. Przesłanki literaturowe [62] wskazywały, że małowczątkowe kompleksy PAMAM-Pd(II) mogą być efektywnymi katalizatorami reakcji krzyżowego sprzęgania. Ich zasadniczą wadą była jednakże znacząca utrata aktywności przy próbach ponownego wykorzystania w reakcji sprzęgania. Połączenie układu dendrytycznego typu PAMAM z niskousieciowaną żywicą **GMA** okazało się bardzo korzystne. Immobilizacja jonów palladu(II) na takich nośnikach prowadziła do uzyskania katalizatorów nie tylko bardzo aktywnych, ale również stabilnych w warunkach reakcji S-M. Stosując stężenie katalizatora 0,5 %-mol. Pd, temperaturę 50-70°C oraz mieszaninę alkoholu izopropylowego z wodą jako rozpuszczalnik dla reagentów możliwe było co najmniej 10-krotne użycie katalizatora bez istotnej utraty aktywności. Dalsze badania z udziałem tych katalizatorów pokazały, że są one również aktywne w reakcji Mizoroki-Heck pomiędzy halogenkami aryłowymi a styrenem, jego pochodnymi oraz estrami kwasu akrylowego. Były one też aktywne w reakcji Sonogashira, pomiędzy jodobenzenem i fenyloacetylenem. Badania w tym zakresie są kontynuowane. Część wyników otrzymanych dla katalizatorów palladowych z układem dendrytycznym opisano w pracy, opublikowanej w *RSC Adv.*, **H13**.

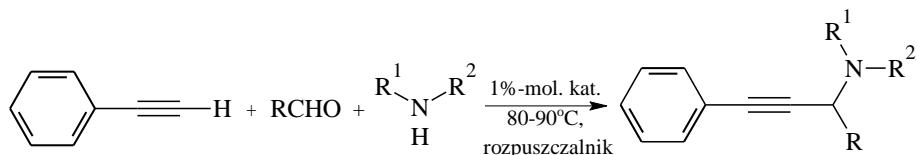
Równoległe z pracami nad preparatyką katalizatorów palladowych dla reakcji krzyżowego sprzęgania C-C prowadziłam badania nad otrzymywaniem immobilizowanych na nośnikach polimerowych katalizatorów miedziowych na potrzeby reakcji krzyżowego sprzęgania C-N. Zsyntezowane katalizatory, w pierwszej kolejności badałam w modelowych reakcjach sprzęgania jodobenzenu z imidazolem (reakcja Ullmanna-Goldberg) (Schemat 16) oraz imidazolu z kwasem fenyloboronowym (reakcja Chan-Lam) (Schemat 17). Następnie poszerzyłam badania o reakcje typu sprzęgania A3 (Schemat 18).



Schemat 16. Reakcja Ullmanna-Goldberg.



Schemat 17. Reakcja Chan-Lama.



Schemat 18. Reakcja sprzęgania A3.

Już pierwsze próby przeprowadzone na przykładzie reakcji sprzęgania jodobenzenu z imidazolem pokazały, że immobilizacja jonów miedzi(II) na żywicach z funkcjami poliaminowymi i amino-salicylaldiminowymi (Tabela 1) umożliwia otrzymanie materiałów polimerowych katalitycznie aktywnych w tworzeniu wiązania C-N. Z dwóch grup katalizatorów, układy z funkcjami aminowymi charakteryzowały się niższą aktywnością. Dla reakcji jodobenzenu z imidazolem praktycznie nie zaobserwowałam różnic w aktywności użytych w badaniach kompleksów aminowo-salicylaldiminowych, mimo modyfikacji struktury ligandu poprzez wprowadzenie podstawników elektronodonorowych lub akceptorowych w pozycji 3 i/lub 5. Niestety w zastosowanych dość drastycznych warunkach reakcji (DMSO jako rozpuszczalnik, KOH jako zasada i temperatura 110°C) katalizatory polimerowe wykazywały niewystarczającą odporność chemiczną (Tabela 2). Zamiana jodobenzenu na kwas fenyloboronowy umożliwiła tworzenie wiązania C-N wobec tych samych katalizatorów, w zdecydowanie łagodniejszych warunkach. Obniżenie temperatury do 70°C, zastosowanie etanolu jako „przyjaznego” rozpuszczalnika, a także zastosowanie słabej zasady – K₂CO₃ lub jej całkowite wyeliminowanie umożliwiło mi otrzymanie produktu sprzęgania (N-fenyloimidazolu) z prawie 100% wydajnością już po 3-5 godzinach. Zaobserwowałam wyjątkowo korzystny wpływ podstawników elektroakceptorowych (NO₂ i F), obecnych w układzie salicylowym w pozycji 3 lub 3 i 5, na aktywność katalizatora miedziowego w reakcji sprzęgania imidazolu z kwasem fenyloboronowym. Obecność grupy CH₃ w poz. 3 w jednostce aldehydu czyniła natomiast odpowiedni kompleks miedzi(II) immobilizowany na żywicy metakrylanowo-styrenowej praktycznie nieaktywnym katalitycznie w badanej reakcji (Tabela 3).

Tabela 1. Polimerowe katalizatory miedziowe.

Uproszczony wzór kompleksów Cu(II)	Zawartość Cu				
	mmol/g	%			
<p>GMA-EDA-Cu(II) AcO OAc</p>	0,91	5,8			
<p>GMA-TAEA-Cu(II)</p>	0,79	5,0			
<p>GMA-EDA-R¹R²SA-Cu(II)</p>	Skrót jednostki aldehydowej	R¹	R²		
	SA	H	H	0,80	5,1
	3-MeOSA	OCH₃	H	0,66	4,2
	3,5-di- <i>t</i> -BuSA	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	0,64	4,1
<p>GMA-TAEA-R¹R²SA-Cu(II)</p>	SA	H	H	0,91	5,8
	3-MeOSA	OCH₃	H	0,64	4,1
	3-MeSA	CH₃	H	0,64	4,1
	5-FSA	H	F	0,91	5,8
	3,5-di-FSA	F	F	0,81	5,2
	5-NO₂SA	H	NO₂	0,54	3,4
	3,5-di-NO₂SA	NO₂	NO₂	0,60	3,8

Tabela 2. Wyniki reakcji jodobenzenu (1 ekw.) z imidazolem (1,5 ekw.) w obecności różnych katalizatorów miedziowych; KOH (2 ekw), DMSO, 110°C.

Katalizator	Czas, godz.	Wydajność,* %
GMA-EDA- Cu(II)	5	97
GMA-TAEA-Cu(II)	9	94
GMA-EDA-R¹R²SA-Cu(II)	R¹ H R² H	5 94
	OCH₃ H	9 (24) 94 (99)
	<i>t</i> -Bu <i>t</i> -Bu	8 (24) 91 (98)
GMA-TAEA-R¹R²SA-Cu(II)	H H	5 (9) 96 (99)
	OCH₃ H	5 (24) 90 (99)
	CH₃ H	4 (24) 85 (97)
	NO₂ H	24 93

*Wydajność określona chromatograficznie

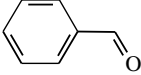
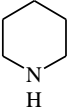
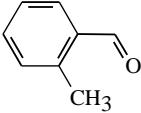
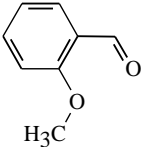
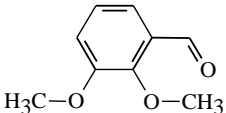
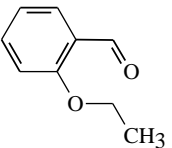
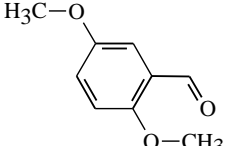
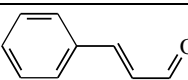
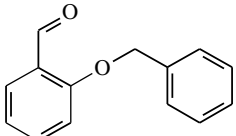
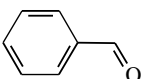

Tabela 3. Wyniki reakcji kwasu fenyloboronowego (1 ekw.) z imidazolem (1,5 ekw.) w obecności różnych katalizatorów miedziowych; rozpuszczalnik - etanol, 70°C.

Katalizator		Zasada	Czas, godz.	Wydajność,* %	
GMA-EDA- Cu(II)		K ₂ CO ₃	24	27	
		-	8	99	
GMA-TAEA-Cu(II)		K ₂ CO ₃	24	22	
		-	24	99	
GMA-EDA-R¹R²SA-Cu(II)	R ¹	R ²			
	H	H			
GMA-TAEA-R¹R²SA-Cu(II)			K ₂ CO ₃	24	38
			-	10	99
			K ₂ CO ₃	24	99
			-	24	32
			K ₂ CO ₃	24	41
			-	24	40
			K ₂ CO ₃	24	9
			-	24	-
			K ₂ CO ₃	12 (24)	87 (99)
			K ₂ CO ₃	8 (24)	77 (99)
			-	8	99
			K ₂ CO ₃	12 (24)	88 (99)
		-	5	99	
		K ₂ CO ₃	12 (24)	90 (99)	
		-	3 (7)	77 (99)	

*Wydajność określona chromatograficznie

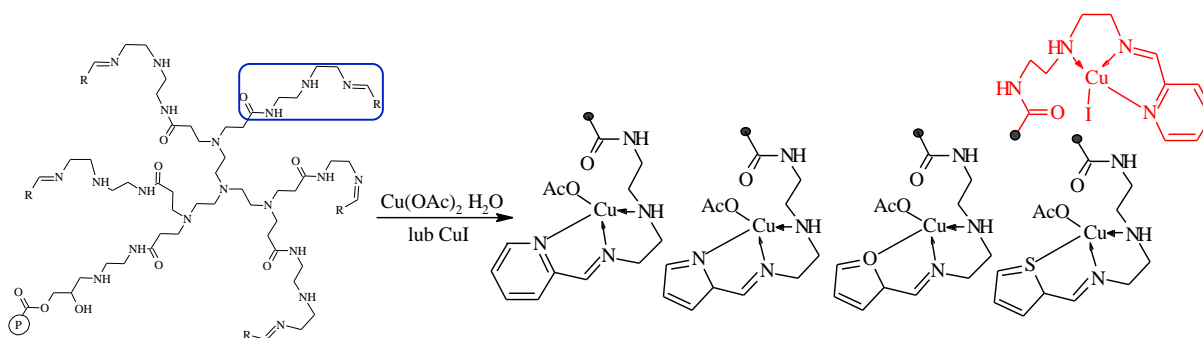
Kompleks miedzi(II) na nośniku polimerowym z układem aminowo-salicylaldiminowym (**GMA-EDA-SA-Cu(II)**) okazał się być również aktywnym katalizatorem w reakcjach sprzęgania typu A3 pomiędzy aldehydem, aminą i terminalnym alkinem. Te wieloskładnikowe reakcje są źródłem propargiloamin, które stanowią ważne półprodukty w syntezie substancji biologicznie czynnych [63-65]. Badając modelową reakcję A3 wobec wspomnianego kompleksu miedzi(II) zauważyłam, że obok propargiloaminy, w zastosowanych warunkach reakcji, powstaje ubocznie także pewna ilość, produktu homosprzęgania fenyloacetyleny. Udział tego produktu można było jednakże zminimalizować po zoptymalizowaniu warunków reakcji. Katalizator miedziowy z układem aminowo-salicylaldiminowym był z powodzeniem zastosowany 5-krotnie w reakcji fenyloacetyleny, benzaldehydu i piperydiny w środowisku dioksanu, w temperaturze 80°C. Nie zaobserwowano przy tym znaczącego spadku jego aktywności. Katalizator mógł być użyty także w reakcjach z udziałem szeregu mono- lub dipodstawionych pochodnych aldehydu benzoowego, a także kilku innych amin II-rzędowych, gwarantując wysoką wydajność odpowiednich propargiloamin (Tabela 4).

Tabela 4. Wyniki badań nad reakcją A3 (aldehyd, amina, fenyloacetylen), w środowisku dioksanu, w temperaturze 80°C wobec **GMA-EDA-SA-Cu(II)** (1%-mol.).

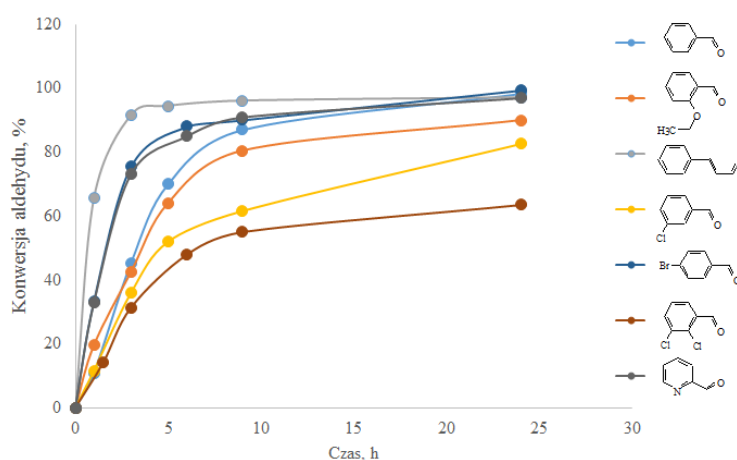
Aldehyd	Amina	Czas, h	Konwersja aldehydu, %
		10 (24)	82 (99)
		24	89
		10 (24)	92 (97)
		24	88
		24	77
		24	89
		3	99
		24	94
		24	96

*Określona chromatograficznie

Obiecujące wyniki uzyskałam również po zastosowaniu w reakcji sprzęgania typu A3 katalizatorów uzyskanych przez immobilizację jonów miedzi(II) immobilizowanych na żywicy z funkcjami dendrytycznymi (Schemat 19, Rys. 1). Obecnie kontynuowane są badania z wykorzystaniem różnych reagentów aminowych i aldehydowych.



Schemat 19. Synteza miedziowych polimerowych katalizatorów z układem dendrytycznym.



Rys. 1. Wyniki badań nad reakcją pomiędzy wybranymi aldehydami, morfoliną i fenyloacetylenem, w środowisku dioksanu, w temperaturze 90°C wobec dendrytycznego katalizatora miedziowego (1%-mol.).

Wyniki dotychczasowych badań nad syntezą katalizatorów miedziowych na nośnikach polimerowych, ich charakterystyki oraz testów katalitycznych w reakcjach sprzężania C-N i A3 są aktualnie opracowywane jako podstawa manuskryptów 2 publikacji, poświęconych tej tematyce.

Poszukując nowych nośników polimerowych na potrzeby zastosowań katalitycznych w ostatnim okresie postanowiłam nieco zmodyfikować morfologię polimerów metakrylanowo-styrenowych wytwarzanych na osnowie metakrylanu glicydylu lub metakrylanu 2-hydroksyetylu. W tym celu podjęto, m.in. próby wykorzystania emulsji woda-w-oleju (w/o) oraz toluenowej dyspersji nanocząstek Fe₃O₄ jako modyfikatorów fazy zdyspergowanej w procesie polimeryzacji suspensyjnej.

Wykorzystując emulsje uzyskane przez zmieszanie wodnego roztworu emulgatora Tween-80 z mieszaniną metakrylanu 2-hydroksyetylu, styrenu i diwinylobenzenu

rozpuszczoną w mieszaninie cykloheksanolu i oktanolu udało się uzyskać cząstki polimerowe o powierzchni właściwej dochodzącej do 146 m²/g. Szczegółowe wyniki tych zostały opublikowane w czasopiśmie *Polimery* **H15**.



Zdjęcie 1. Obraz SEM żywicy **GMA** otrzymanej przy udziale toluenowej dyspersji nanocząstek Fe₃O₄.

Nanocząstki Fe₃O₄ wytworzono metodą współstrącania jonów Fe²⁺ i Fe³⁺ pod wpływem stężonego roztworu amoniaku i poddano hydrofobizacji kwasem oleinowym w celu uzyskania trwałej dyspersji w toluenie. Zastosowanie toluenowej dyspersji Fe₃O₄ do rozcieńczenia mieszaniny monomerów umożliwiło uzyskanie cząstek polimerowych charakteryzujących się ciekawą architekturą typu multi-hollow (Zdjęcie 1). Zsyntezowane materiały polimerowe są aktualnie badane pod kątem ich wykorzystania jako nośniki dla katalizatorów reakcji krzyżowego sprzęgania. Badania są prowadzone w ramach dwóch prac doktorskich, których

jestem promotorem pomocniczym. Uzyskane wyniki będą wykorzystane do opracowania manuskryptów kolejnych publikacji.

Podsumowanie

Otrzymane terpolimery metakrylanowe z grupami epoksydowymi lub hydroksylowymi, po modyfikacji chemicznej okazały się być bardzo interesującymi, reaktywnymi sorbentami, które można wykorzystać z jednej strony do oczyszczania produktów reakcji, np. z nadmiaru niektórych elektrofilowych reagentów lub homogenicznych katalizatorów, z drugiej zaś strony jako nośniki dla katalizatorów, bazujących na metalach przejściowych. Na ich podstawie otrzymano katalizatory aktywne w reakcjach otwarcia pierścienia epoksydowego, w tym w procesie HKR terminalnych epoksydów, epoksydacji, uwodornienia (współpraca z IKiFP PAN), krzyżowego sprzęgania C-C (częściowo przy współpracy z WCh UW) i C-N, a także w reakcjach sprzęgania typu A3.

Wyniki uzyskane w zakresie preparatyki, charakterystyki i wykorzystania zsyntezowanych reaktywnych materiałów polimerowych zostały dotychczas opisane w 24 publikacjach (w tym 16 przedkładanych jako osiągnięcie naukowe w postępowaniu habilitacyjnym) oraz zastrzeżone 1 patentem, a także były wielokrotnie prezentowane na konferencjach naukowych.

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (artystycznych)

Bezpośrednio po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk chemicznych i rozpoczęciu w 1992 r. pracy na stanowisku adiunkta w Zakładzie Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej kontynuowałam badania związane z tematyką pracy doktorskiej. Szczególne zainteresowanie naszej grupy badawczej budził fakt wykorzystania związków chromu(III) w charakterze katalizatorów otwarcia pierścienia epoksydowego. Prace początkowo dotyczyły poznania istoty działania soli chromu(III) – octanu na kinetykę i regioselektywność otwarcia pierścienia epoksydowego kwasami karboksylowymi w układzie bezrozpuszczalnikowym. Badania były prowadzone, m.in., w ramach projektu pt. „Opracowanie technologii modyfikatorów żywic epoksydowych i poliestrowych” realizowanego w Zakładzie Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, w latach 1992-1994, na zlecenie Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie oraz grantu celowego pt. „Nienasycone żywice poliestrowe o zmniejszonej zawartości styrenu”. Kierownikiem obu tych projektów był prof. H. Galina. Stosując katalizator chromowy otrzymaliśmy addukty kwasu metakrylowego z żywicą epoksydową EPIDIAN 6 o stosunkowo małej lepkości, co pozwoliło na obniżenie niezbędnego dodatku styrenu. Opracowany sposób syntezy niskostyrenowej żywicy winyloestrowej został zastrzeżony w patencie [66]. Niestety, ze względu na obostrzenia ekologiczne nie udało się nam się wdrożyć opracowanej technologii w skali przemysłowej.

Badania nad reakcjami kwasów karboksylowych ze związkami epoksydowymi zostały następnie poszerzone o szerszą gamę substratów oraz na reakcje w rozpuszczalnikach, zarówno w polarnych, jak i niepolarnych, a także inne układy katalityczne, zawierające jony chromu(III), żelaza(III) i kobaltu(III). Prace w tym zakresie były, m.in., realizowane w ramach grantu KBN pt. „Badania nad wykorzystaniem kompleksów chromu, kobaltu i żelaza w wybranych przemianach związków epoksydowych”, którego byłam głównym wykonawcą [67].

Wyniki uzyskane w ramach prac nad reakcjami kwasów karboksylowych ze związkami epoksydowymi w obecności homogenicznych katalizatorów na osnowie wybranych metali przejściowych, prowadzonych z moim udziałem, opisane zostały w 11 pracach opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym [68-78] i były prezentowane na szeregu konferencjach naukowych.

W latach 1998-2000 współpracowałam dodatkowo z prof. A. Szymańskim z Katedry Fizyki Politechniki Rzeszowskiej, zajmując się opracowaniem metodyki pomiarów sieciowania

żywic epoksydowych metodami elektrycznymi, co zaowocowało dwoma wspólnymi publikacjami [79, 80].

W latach 2000-2008 razem z innymi pracownikami Katedry Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego brałam udział w realizacji grantów badawczych, dotyczących, m.in., syntezy związków hiperrozgałęzionych [81], tworzeniu kompozytów ceramiczno-polimerowych [82] oraz syntezy chiralnych pochodnych propranololu [83].

W ostatnim okresie, obok głównej tematyki badawczej dotyczącej syntezy i wykorzystania reaktywnych żeli polimerowych opisanych powyżej prowadziłam również badania nad układami typu *core-shell* z cząstkami magnetycznymi. Współpraca z dr hab. Magdaleną Parlińską-Wojtan z Uniwersytetu Rzeszowskiego (obecnie zatrudniona w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie), specjalistką od technik mikroskopowych (SEM i TEM), zaowocowała powstaniem manuskryptu publikacji dotyczącej syntezy i charakteryzacji nanokompozytów nieorganiczno-polimerowych otrzymywanych dwoma technikami – zarodkowaną polimeryzacją emulsyjną mieszaniny styrenu, diwinylobenzenu i metakrylanu glicydyłu i zarodkowaną polimeryzacją destylacyjno-strąceniową mieszaniny metakrylanu glicydyłu z diwinylobenzenem [84].

W przyszłości planuję kontynuować prace nad syntezą i wykorzystaniem nanokompozytów nieorganiczno-polimerowych. Tego typu materiały są w szczególności interesujące z punktu widzenia ich zastosowaniach w katalizie.

Literatura

1. Merrifield R. B. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2149.
2. Hermkens P. H. H., Ottenheijm H. C. J., Rees D., *Tetrahedron*, 1996, 52(13), 4527.
3. James I. W., *Tetrahedron*, 1999, 55, 4855.
4. Vaino A. R., Janda K. D., *J. Comb. Chem.*, 2000, 2, 579.
5. Guillier F., Orain D., Bradley M., *Chem. Rev.*, 2000, 100, 2091.
6. Dörwald F. Z., *Organic Synthesis on Solid Phase*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
7. Buchmaister M. R., *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis* (1st Edition), Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
8. Ed. Bannwarth W., Hinzen B., *Combinatorial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
9. Ed. Tulla-Puche J., Albericio F., *The power of Functional Resins in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
10. Kaldor S. W., Siegel M. G., Fritz J. E., Dressman B. A., Hahn P. J., *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 7193.
11. Booth R. J., Hodges J. C., *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32, 18.
12. Ley S. V., Baxendale I. R., Bream R. N., Bream R. N., Jackson P. S., Leach A. G., Longbottom D. A., Nesi M. N., Scott J. S., Storer R. I., Taylor S. J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 3815.
13. Clapham B., Reger T. S., Janda K. D., *Tetrahedron*, 2001, 57, 4637.

14. Eames J., Watkinson M., *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 1213.
15. Fan Q.-H., Li Y.-M., Chan A.S.C., *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3385.
16. Leadbeater N. E., Marco M., *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3217.
17. Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F., *Chem. Rev.*, 2003, 103, 3400.
18. Haag R., Roller S., *Top. Curr. Chem.*, 2004, 242, 1.
19. Advanced ChemTech Handbook of Combinatorial&Solid Phase Organic Chemistry, Katalog firmy Advanced ChemTech, 1998.
20. Combinatorial Chemistry, Katalog firmy Sigma-Aldrich 2001-2002.
21. Martin G. E., Sambhu M., Shakhshir S. R., Digenes G. A. *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 4571.
22. Sparrow J. T., *J. Org. Chem.* 1976, 41, 1350
23. Wang S. S., *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 1328.
24. Toy P. H., Janda K. D., *Tetrahedron*, 1999, 40, 6329.
25. Grant MNiI, 3 T09B 090 26, Synteza katalizatorów metalokompleksowych immobilizowanych na nośnikach polimerowych, 2004-2007.
26. Bukowska A., Bukowski W., *Wiad. Chem.*, 2009, 11-12, 1003.
27. Rosso V. W., Lust D. A., Bernot P. J., Grosso J. A., Modi S. P., Rusowicz A., Sedergran T. C., Simpson J. H., Srivastava S. K., Humora M. J., Anderson N. G., *Org. Process Res. Dev.*, 1997, 1, 311.
28. Grant MNiI, N205 015234, Nowe polifunkcyjne reagenty polimerowe do selektywnego usuwania wybranych cząsteczek i kompleksów metali z roztworów poreakcyjnych, 2008-2011.
29. Bukowska A., Bukowski W., Galina H., *Wiad. Chem.*, 1997, 51 (3-4), 217.
30. Annis D. A., Jacobsen E. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 4147.
31. Reger T. S., Janda K. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 6929.
32. Bukowska A., Bukowski W., Noworól J., *J. Mol. Catal., A-Chem.*, 2005, 225, 7.
33. Tokunaga M., Larrow J. F., Kakiuchi F., Jacobsen E. N., *Science*, 1997, 277, 936.
34. Jacobsen E. N., *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 421.
35. Schaus S. E., Brandes B. D., Larrow J. F., Tokunaga M., Hansen K. B., Gould A. E., Furrow M. E., Jacobsen E. N., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 1307.
36. Larrow J. F., Jacobsen W. N., *Top. Organomet. Chem.*, 2004, 6, 123.
37. Blaser H. U., Schmidt E., *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions (Chemistry) (First Edition)*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
38. Katsuki, T., Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 5974.
39. Irie R., Noda K., Ito Y., Matsumoto N., Katsuki T., *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 7345.
40. Zhang W., Loebach J. L., Wilson S. R., Jacobsen E. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 2801.
41. Ed. Yudin A.K., *Aziridine and Epoxides in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
42. Nielsen L. P. C, Zuend S. J., Ford D. D., Jacobsen E. N., *J. Org. Chem.*, 2012, 77, 2486.
43. Song Y., Yao X., Chen H., Pan G., Hu X., Zheng Z., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2002, 870.
44. Palucki M., Pospisil P. J., Zhang W., Jacobsen E. N., *J. J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 9333.
45. Grant MNiSW, N N204 131737, Chiralne kompleksy kobaltu(III) i manganu(III) heterogenizowane na terpolimerach metakrylanowo-styrenowych w wybranych zastosowaniach katalitycznych, 2009-2012.
46. Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457.
47. Littke A. F., Fu G. C., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 4176.
48. Farina V., *Adv. Synth. Catal.*, 2004, 346, 1553.
49. Phan N. T. S., Van Der Sluys M., Jones C. W., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 609.

50. Yin L., Liebscher J., *Chem. Rev.*, 2007, 107, 133.
51. Wu X.-F., Anbarasan P., Neumann H., Beller M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 9047.
52. Molnár Á., *Chem. Rev.*, 2011, 111, 2251.
53. Wu X.-F., Neumann H., Beller M., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 4986.
54. Fihri A., Bouhrara M., Nekoueishahraki B., Basset J.-M., Polshettiwar V., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5181.
55. Selander N., Szabó K., *Chem. Rev.*, 2011, 111, 2048.
56. Lennox A. J. J., Lloyd-Jones G. C., *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 412.
57. Deraedt Ch., Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47, 494.
58. Seechurn C. C. C. J., Kitching M. O., Colacot T. J., Snieckus V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 5062.
59. Osterich M., *The Mizoroki-Heck Reaction*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2009.
60. Evamp G., Blanchard N., *Copper-Mediated Cross-coupling Reaction*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.
61. Han F. S., *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 5270.
62. Borkowski T., Subik P., Trzeciak A. M., Wołowicz S., *Molecules*, 2011, 16, 427.
63. Yoo W.-J., Zhao L., Li Ch.-J., *Aldrichim. Acta*, 2011, 44, 43.
64. Zani L., Bolm C., *Chem. Commun.*, 2006, 41, 4263.
65. Naeimi H., Moradian M., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2013, 467, 400
66. Bukowska A., Bukowski W., Galina H., Patent polski P-321921, 2004, Sposób wytwarzania żywicy winyloestrowej.
67. Grant KBN, 3 T09B 078 19, Badania nad wykorzystaniem kompleksów chromu, kobaltu i żelaza w wybranych przemianach związków epoksydowych, 2000-2003.
68. Guskov A.K., Sushen Yu., Makarow M.G., Svets V.F., Bukowska A., Kozlovski R. A., *Kinet. Katal.*, 1994, 35(6), 873.
69. Bukowska A., Guskov A.K., Makarow M.G., Rokaszewski E., Svets V.F., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1995, 63, 379.
70. Bukowska A., Guskov A.K., Makarow M.G., Rokaszewski E., Svets V.F., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1995, 63, 374.
71. Bukowska A., Bukowski W., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1996, 67, 176.
72. Bukowska A., Bukowski W., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1998, 73(4), 341.
73. Bukowska A., Bukowski W., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1999, 74, 675.
74. Bukowska A., Bukowski W., *Org. Proc. Res. Develop.*, 1999, 3(6), 432.
75. Bukowska A., Bukowski W., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 2001, 76(9), 966.
76. Bukowska A., Bukowski W., *Org. Proc. Res. Develop.*, 2002, 6, 234.
77. Bukowska A., Bukowski W., Noworól J., *J. Mol. Catal., A-Chem.*, 2003, 203, 95.
78. Bukowska A., Bukowski W., Noworól J., *J. Mol. Catal., A-Chem.*, 2005, 225, 7.
79. Szymański A. B., Bukowska A., Bukowski W., *J. Mol. Liquid*, 2000, 86(1-3), 279.
80. Szymański A. B., Bukowska A., Bukowski W., *Proceeding of SPIE*, 1999, 4017, 125.
81. Grant KBN, 3 T09A 069 19, Synteza i przemiany polimerów hiperrozgałęzionych. Modelownie i weryfikacja eksperymentalna, 2000-2002.
82. Grant KBN, 4 T09B 125 22, Zastosowanie hydrożeli polimerowych do procesu formowania proszków ceramicznych metodą odlewania z gęstwy żelującej, 2002- 2004.
83. Grant MNiI, 2 P05F 010 28, Struktura a aktywność adrenolityczna chiralnych pochodnych 1-(1-H-indol-4-yloksy)-3-[[2-(2-metoksy-fenoksy)etylo]amino]-propan-2-olu i jego analogów, 2005-2008.
84. Bukowska A., Bukowski W., Hus K., Depciuch J., Parlińska-Wojtan M., *eXPRESS Polym. Lett.*, 2017, 11, x-x, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2017.?

Agnieszka Bukowska