Załącznik nr 4

Do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego

## Autoreferat

wersja polskojęzyczna

### dr inż. Agnieszka Kącka-Zych

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Katedra Chemii i Technologii Organicznej Kraków (2024)



Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

#### 1. Imię i Nazwisko:

#### AGNIESZKA BARBARA KĄCKA-ZYCH

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej

Doktor inżynier	Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej					
	<b>Dziedzina:</b> nauki chemiczne					
	Dyscynling: chemia					
	<b>Dyscyphila</b> . Chemia <b>Tomot</b> : Toopotyozno studia nad mochanizmom oliminacii lavaców					
	karboksylowych z ostrów nitroalkoholi"					
	Promotor: dr hab, inż Radomir Jasiński, prof PK					
	Recenzent: dr hab. Oleg M. Demchuk					
	Recenzent: dr hab, inż Marcin Sobczak					
	Data: 18.04.2018					
Magister inżynier	Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki					
с <b>.</b>	Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej					
	Kierunek: technologia chemiczna					
	Specjalność: lekka technologia organiczna					
	<b>Temat:</b> " <i>Reakcja</i> [2+3] <i>cykloaddycji dipodstawionych analogów</i>					
	diazometanu do wybranych sprężonych nitroalkenów"					
	Promotor: dr hab. inż. Radomir Jasiński					
	Data: 10.07.2014					
Inżynier	Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki					
	Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej					
	Kierunek: inżynieria chemiczna i procesowa					
	Specjalność: inżynieria odnawialnych źródeł energii					
	<b>Temat:</b> "Materiałowy recykling srebra w procesie Meyera"					
	Promotor: dr hab. inż. Radomir Jasiński					
	Data: 08.02.2013					

#### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

01.2019 - obecnie	Adiunkt badawczo-dydaktyczny
	Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
	Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
	Instytut Chemii i Technologii Organicznej
10.2017 -12.2018	Asystent naukowo-dydaktyczny
	Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
	Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
	Instytut Chemii i Technologii Organicznej
10.2016 - 06.2017	Centrum Pedagogiki i Psychologii Politechniki Krakowskiej - Kurs
	Pedagogiczny Politechnika Krakowska.
10.2014 - 09.2017	Starszy Referent Techniczny
	Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
	Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
	Instytut Chemii i Technologii Organicznej

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnieć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dzielem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

#### 4a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Przedłożone osiągnięcie naukowe ma postać monotematycznego cyklu publikacji naukowych pod zbiorczym tytułem:

"Wybrane aspekty fizykochemii estrów kwasów nitronowych".

Szczegółowe zestawienie cyklu publikacji zawiera punkt 4b.

Syntetyczne omówienie uzyskanych wyników zawiera punkt 4c.

#### 4b) Wykaz publikacji naukowych składających się na monotematyczny cykl

"Wybrane aspekty fizykochemii estrów kwasów nitronowych"

Nr	Publikacja	Impact factor (w roku opublikowania)*	Wkład habilitantki	Autor korespon- dencyjny
H1	Kącka-Zych A. (⊠) Understanding of the stability of acyclic nitronic acids in the light of molecular electron density theory. J. Mol. Graph. Model., <b>129</b> , 108754 (2024)	IF <sub>2023</sub> = 2.9	100%	tak
H2	Woliński P., <b>Kącka-Zych A.</b> (⊠), Wróblewska A., Wielgus E., Dolot R., Jasiński R. Fully selective synthesis of spirocyclic-1,2- oxazine N-oxides via non-catalysed Hetero Diels- Alder reactions with the participation of cyanofunctionalysed conjugated nitroalkenes. <i>Molecules</i> , <b>28</b> , 4856 (2023)	IF <sub>2022</sub> = 4.6	40%	tak
	Mój wkład w powstanie pracy: sformułowanie problemu naukc współudział w przeprowadzeniu badań, wykonanie obliczeń k tekstu, przygotowanie odpowiedzi na recenzje.	wego, współudział w wantowochemiczny	w opracowaniu ko ch, współudział v	ncepcji badań, v opracowaniu
H3	<ul> <li>Woliński P., Kącka-Zych A. (⊠), Mirosław B.,</li> <li>Wielgus E., Olszewska A., Jasiński R.</li> <li>Green, one-pot synthesis of 1,2-oxazine-type herbicides via non-catalyzed Hetero Diels-Alder reactions involving (2E)-3-aryl-2-nitroprop-2-enenitriles.</li> <li>J. Clean. Prod., 356, 131878 (2022)</li> <li>Mój wkład w powstanie pracy: sformułowanie problemu nauko wykonanie obliczeń kwantowochemicznych, współudział w</li> </ul>	IF <sub>2022</sub> = 11.1 wego, współudział opracowaniu tekstu	35% w opracowaniu ko , przygotowanie o	tak ncepcji badań, odpowiedzi na
H4	<ul> <li>Recenzje.</li> <li>Kącka-Zych A. (⊠), Jasiński R.</li> <li>Mechanistic aspects of the synthesis of seven- membered internal nitronates via stepwise [4+3]</li> </ul>	$IF_{2022} = 3.0$	65%	tak

	cycloaddition involving conjugated nitroalkenes:			
	MEDT computational study.			
	J. Comput. Chem., 43, 1221 (2022)			
	Mój wkład w powstanie pracy: sformułowanie problemu r	naukowego, opracov	vanie koncepcji	badań, wybór
	metodyki badań, przeprowadzenie badań i analiza wynik	ów, wykonanie oł	oliczeń kwantow	ochemicznych
TT5	opracowanie tekstu i przygotowanie do druku, przygotowanie	odpowiedzi na recer	izje.	
HS	Kącka-Zych A. (🖂)			
	The molecular mechanism of the formation of	IE 4.027	1000/	4 a 1 a
	Tour-membered cyclic infronties and their fetro $(2 + 2)$ such addition. A DET mask suistic study	$I\Gamma_{2021} = 4.927$	100%	lak
	(5+2) cycloaddition. A DFT mechanistic study. Molecules <b>26</b> (786 (2021))			
<b>U</b> 6	$\frac{1}{10000000000000000000000000000000000$			
по	<b>Linderstanding the molecular machanism of the</b>			
	stereoselective conversion of N trialkylsilylovy	$IE_{max} = 3.025$	65%	tak
	nitronatas into higualia isovazolina darivativas	$11^{\circ}_{2021} - 5.923$	0370	lak
	New I Cham <b>45</b> 9491 (2021)			
	Mói wkład w powstanie pracy: sformułowanie problemu r	aukowego opracov	vanie koncencii	hadań wybór
	metodyki badań, przeprowadzenie badań i analiza wynik	ów, wykonanie ob	liczeń kwantowo	chemicznych,
	opracowanie tekstu i przygotowanie do druku, przygotowanie	odpowiedzi na recer	nzje.	
H7	Kącka-Zych A. (🖂), Jasiński R.			
	Understanding the molecular mechanism of $\gamma$ -			
	elimination of nitrous acid in the framework of the	$IF_{2021} = 3.672$	65%	tak
	Molecular Electron Density Theory.			
	<i>J. Comput. Chem.</i> , <b>42</b> , 1195 (2021)			
	Moj wkład w powstanie pracy: stormułowanie problemu r matodyki badań przeprowadzenie badań i analiza wymik	aukowego, opracov	vanie koncepcji	badań, wybór
	opracowanie tekstu i przygotowanie do druku, przygotowanie	odpowiedzi na recer	nzie.	chennezhyen,
<b>H8</b>	Kacka-Zych A. (🖂)		3	
	Understanding the uniqueness of the stepwise			
	[4+1] cycloaddition reaction between conjugated			
	nitroalkenes and electrophilic carbene systems	$IF_{2021} = 2.437$	100%	tak
	with a molecular electron density theory			
	perspective.			
	Int. J. Quantum Chem., 121, e26440 (2021)			
H9	Kącka-Zych A. (🖂), Jasiński R.			
	Molecular mechanism of Hetero Diels-Alder			
	reactions between (E)-1,1,1-trifluoro-3-nitrobut-	$IE_{2020} - 2.518$	65%	tak
	2-enes and enamine systems in the light of	$11_{2020} - 2.510$	0570	un
	Molecular Electron Density Theory.			
	<i>J. Mol. Graph. Model.</i> , <b>101</b> , 107714 (2020)			
	Moj wkład w powstanie pracy: stormułowanie problemu r metodyki badań przeprowadzenie badań i analiza wynik	iaukowego, opracov ów wykonanie ob	vanie koncepcji liczeń kwantowo	badań, wybór
	opracowanie tekstu i przygotowanie do druku, przygotowanie	odpowiedzi na recer	nezen kwantowe izje.	ventenniežných,
H10	Kacka-Zych A. (🖂)		5	
	Push-pull nitronates in the [3+2] cycloaddition			
	with nitroethylene: Molecular Electron Density	$IF_{2020} = 2.518$	100%	tak
	Theory study.			
	J. Mol. Graph. Model., 97, 107549 (2020)			
H11	Kula K., Dobosz J., Jasiński R., Kącka-Zych A.			
	(⊠), Łapczuk-Krygier A., Mirosław B., Demchuk			
	O.M.			
	[3+2] Cycloaddition of diaryldiazomethanes with	$IF_{2020} = 3.196$	25%	tak
	(E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-ene: An			
	experimental, theoretical and structural study.			
	J. Mol. Struct., 1203, 127473 (2020)			

	Mój wkład w powstanie pracy: współudział w sformułowaniu koncepcji badań, współudział w wykonaniu obliczeń kwantow przygotowanie odpowiedzi na recenzje.	problemu naukoweg ochemicznych, wsp	;o, współudział w ółudział w opraco	opracowaniu waniu tekstu,	
H12	Woliński P., <b>Kącka-Zych A.</b> (⊠), Dziuk B., Ejsmont K., Łapczuk-Krygier A., Dresler E. The structural aspects of the transformation of 3- nitroisoxazoline-2-oxide to 1-aza-2,8- dioxabicyclo[3.3.0]octane derivatives: experimental and MEDT theoretical study. J. Mol. Struct., <b>1192</b> , 27 (2019)	IF <sub>2019</sub> = 2.463	40%	tak	
	Mój wkład w powstanie pracy: sformułowanie problemu nauko wykonanie obliczeń kwantowochemicznych, współudział w recenzje.	wego, współudział w opracowaniu tekstu,	v opracowaniu ko przygotowanie o	ncepcji badań, odpowiedzi na	
H13	Kącka-Zych A. (⊠) Understanding the Molecular Mechanism of the Rearrangement of Internal Nitronic Ester into Nitronorbornene in Light of the MEDT Study. <i>Molecules</i> , 24, 462 (2019)	IF <sub>2019</sub> = 3.267	100%	tak	
H14	Kącka-Zych A. (⊠), Jasiński R.Unexpected molecular mechanism of trimethylsilyl bromide elimination from 2- (trimethylsilyloxy)-3-bromo-3-methyl- isoxazolidines.Theor. Chem. Acc., 138, 81 (2019)	IF <sub>2019</sub> = 1.498	70%	tak	
Mój wkład w powstanie pracy: sformułowanie problemu naukowego, opracowanie koncepcji badań, wybór metodyki badań, przeprowadzenie badań i analiza wyników, wykonanie obliczeń kwantowochemicznych, opracowanie tekstu i przygotowanie do druku, przygotowanie odpowiedzi na recenzje.					
*) dla p poniew składar	vaż wartość IF <sub>2024</sub> nie była znana w momencie <b>Łącznie:</b> nia wniosku	52,021	Śr. 69,3%		

Pięć spośród wymienionych publikacji to publikacje monoautorskie (H1, H5, H8, H10, H13). W przypadku pozostałych dziewięciu prac, jestem autorem do korespondencji. Oświadczenia autorów wraz z określeniem indywidualnego wkładu każdego z nich w powstanie poszczególnych prac znajdują się w załączniku 9.

#### 4c) Omówienie celu naukowego przedłożonego cyklu publikacji i osiągniętych wyników

Cykl czternastu prac ([H01-H14] – p. 4b) pod tytułem "*Wybrane aspekty fizykochemii estrów kwasów nitronowych"* stanowi podsumowanie moich kilkuletnich badań nad otrzymywaniem i właściwościami estrów kwasów nitronowych.

Kwasy nitronowe możemy zaszeregować jako tautomery grupy nitrowej. Są to związki wyjątkowo nietrwałe o słabo poznanej strukturze i fizykochemii. Dlatego też w pierwszej kolejności postanowiłam przeanalizować strukturę elektronową, stabilność i reaktywność modelowych acyklicznych kwasów nitronowych (Schemat 1) [H1]. Badana teoretyczne w tym obszarze przeprowadziłam w ramach Teorii Molekularnej Gęstości Elektronowej (Molecular Electron Density Theory, MEDT), zaproponowanej w 2016 roku przez *Domingo* [1]. Przeanalizowałam struktury kwasów nitronowych zawierających w swojej strukturze grupy elektronoakceptorowe (EWG) i elektronodonorowe (EDG) w różnej względnej konfiguracji (Schemat 1).



Szczegółowa analiza Funkcji Lokalizacji Elektronów (Electron Localization Function, ELF) modelowych kwasów nitronowych zawierających w swojej strukturze podstawniki EWG (1, 2, 5-8) pozwala zaliczyć te związki do kwasów nitronowych o strukturze *pseudo(mono)rodnikowej* z centrami *pseudorodnikowymi* przy atomie węgla C1 (Rysunek 1a). W przypadku kwasów nitronowych posiadających w swojej strukturze podstawniki EDG (3, 4, 9, 10), analiza ELF wykazała obecność wiązania podwójnego pomiędzy atomami węgla oraz ze względu na brak centrów *pseudorodnikowych* możemy je zaliczyć do kwasów nitronowych o strukturze zwitterionowej (Rysunek 1b). Dodatkowo bazując na podstawie analizy NBO (Natural Bond Orbital) możemy stwierdzić, że kwasy nitronowe zawierające w swojej strukturze podstawniki EDG są bardziej stabilne, niż inne kwasy nitronowe. Z kolei kwasy nitronowe zawierające w swojej strukturze podstawniki z grupy EWG charakteryzują się wyższą reaktywnością w reakcjach chemicznych [H1].



**Rysunek 1.** Reprezentacje atraktorów ELF wraz z najważniejszymi populacjami basenów walencyjnych, naturalne ładunki atomowe, zaproponowane struktury typu Lewisa oraz analiza MEP dla modelowych acyklicznych kwasów nitronowych (1) i (2).

Zdecydowanie trwalszymi formami są estry kwasów nitronowych (nitronaty, *nitronates*). Moją uwagę przykuły zwłaszcza nitronaty cykliczne. Kwantowochemiczne studia reakcji [4+3] cykloaddycji (43CA) pomiędzy (E)-2-arylo-1-cyjano-1-nitroetenem (**11a**) i Z-C-arylo-N-metylonitronem (**12**) sugerują, że w środowisku nitrometanu, reakcje prowadzące do 7-członowych nitronatów (**13**) realizują się poprzez polarny, dwustopniowy mechanizm przechodzący poprzez zwitterionowy związek pośredni [**H4**]. Analiza Teorii Ewolucji Wiązania (Bonding Evolution Theory, BET) [2] modelowej reakcji

wykazała, że w toku tej reakcji możemy wyróżnić dziewięć różnych faz związanych ze zmianą kierunku i charakteru przemieszczenia gęstości elektronowej (Schemat 2).



Schemat 2. Zaproponowany molekularny mechanizm otrzymywania 7-członowych nitronatów (13).

Utworzenie pierwszego wiązania pojedynczego O1-C7 następuje w fazie szóstej przy długości d(O1-C7) wynoszącej 1.70 Å, w wyniku depopulacji regionu wiązania C6-C7 oraz basenów monosynaptycznych zlokalizowanych na atomie tlenu V(O1) i V'(O1). Drugie wiązanie pojedyncze pomiędzy atomami C3-O4 formuje się w końcowym etapie reakcji, przy długości d(O3-O4)=1.68 Å. Przeprowadzone analizy MEDT potwierdziły zaproponowany mechanizm otrzymywania 7-członowych nitronatów (**13**) (Schemat 2).

W osobnym wątku realizowałam prace badawcze dotyczące reakcji Hetero Dielsa-Aldera (HDA) pomiędzy analogami (2E)-3-arylo-1-cyjano-1-nitroetenów (**11a-g**) i izobutenem (**14**) [**H3**]. Rozważałam dwie teoretycznie możliwe ścieżki reakcji, prowadzące do dwóch regioizomerycznych N-tlenków [1,2]-oksazyny (**15a-g**) i (**16a-g**) (Schemat 3):



Schemat 3. Teoretycznie możliwe ścieżki cykloaddycji pomiędzy pochodnymi (2E)-3-arylo-1-cyjano-1-nitroetenów (11a-g) i izobutenem (14).

Analiza struktur elektronowych jak również indeksów reaktywności addentów sugeruje, że transfer gęstości elektronowej będzie następował od izobutenu (14) do analogów (2E)-3-arylo-1-cyjano-1nitroetenów (11a-g). Analiza właściwości elektronowych substratów wykazała, że analogi nitroetenów charakteryzują się wysokimi wartościami indeksu globalnej elektrofilowości ( $\omega$ =3.42 eV), dlatego w zaproponowanej przez *Domingo* skali [3] należy zaliczyć je do grupy silnych elektrofili. Z kolei elektrofilowość globalna izobutenu jest znacznie niższa ( $\omega$ =0.54 eV) i dlatego będzie on w analizowanej reakcji pełnił rolę nukleofila. Wartość globalnej nukleofilowści dla izobutenu wynosi N=2.60 eV [H3].

Szczegółowa analiza profili energetycznych wykazała, że w pierwszym etapie cykloaddycji następuje utworzenie kompleksu przedreakcyjnego ( $MC_A$  i  $MC_B$ ) (Rysunek 2). Jego utworzenie wymaga nieznacznych nakładów energii. Dalsza konwersja wzdłuż współrzędnej analizowanych reakcji (IRC) prowadzi do stanu przejściowego (TS). Utworzenie stanu przejściowego prowadzącego do produktu poprzez ścieżkę A ( $TS_A$ ), związane jest ze wzrostem energii swobodnej Gibbsa do 24.7 kcal/mol. Z kolei utworzenie stanu przejściowego prowadzącego do drugiego produktu (ścieżka B - $TS_B$ ) wymaga znacznie większego nakładu energii około 39.1 kcal/mol. Na tym etapie obliczenia kwantowochemiczne pozwalają nam ścieżkę B uznać za zabronioną z kinetycznego punktu widzenia.



**Rysunek 2.** Profile energii swobodnej Gibbsa reakcji HDA pomiędzy analogiem nitroetenu (**11a**) i izobutenem (**14**) według danych obliczeń ωB3LYP(PCM)/6-311+G(d).

Obliczenia kwantowochemiczne doskonale korelują z przeprowadzonymi pracami eksperymentalnymi. Badania eksperymentalne rozpoczęłam od reakcji najprostszego E-2-fenylo-1-cyjano-1-nitroetenu (**11a**) z izobutenem (**14**). Reakcje prowadziłam w szczelnie zamkniętych ampułach. Warunki przeprowadzonych reakcji testowych przedstawiłam w Tabeli 1. Analiza HPLC mieszaniny poreakcyjnej wykazała, że we wszystkich przypadkach w rozważanym procesie powstaje tylko jeden produkt (**15a-g**). Otrzymane produkty zostały zidentyfikowane pełnym pakietem technik spektroskopowych (IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HRMS) oraz RTG (Rysunki 3 i 4).

ANE	Ar	t [°C]	T [h]	Rozpuszczalnik	Wydajność [%]
		25	8		0
			0	CHCl	24,5
11a	Ph		24	Chief3	35,2
			48		60,1
				CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	52,7
	4-F-Ph	60	8		16,7
11b			24	CHCl <sub>3</sub>	39,6
			48		63,8
	4-Cl-Ph		8		23,0
11c			24		43,1
			48		67,5
			8		11,6
11d	4-Br-Ph		24		31,3
			48		52,4
11e	4-Me-Ph		8		8,5

**Tabela 1.** Wydajności i kluczowe warunki reakcji HDA pomiędzy analogami nitroetenów (11a-g)i izobutenem (14).

			24		20,7
			48		36,2
			8		3,5
11£	4-MeO-Ph		24		9,8
111			48		14,2
			48	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	25,1
			8		28,9
11g	4-COOMe-Ph		24	CHCl <sub>3</sub>	41,9
			48		65,1







**Rysunek 4.** Struktury elektrostatyczna, dyspersyjna i energii całkowitej dla skupiska cząsteczek w produkcie **15a**.

W rezultacie tych prac opracowałam nową, w pełni ekologiczną metodę otrzymywania N-tlenków (1,2)oksazyny (**15a-g**). Tytułowe reakcje realizują się bez udziału katalizatora Lewisa, w łagodnych warunkach i przy pełnej selektywności co istotnie różni się od zdecydowanej większości reakcji HDA z udziałem sprzężonych nitroalkenów które wymagają obecności katalizatorów w postaci kwasów Lewisa (SnCl<sub>4</sub> [4,5], BF<sub>3</sub> [6], Ti(Oi-Pr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [7]). Dodatkowo ustaliłam, że analizowane reakcje należy traktować, zgodnie z terminologią *Domingo* [8], jako procesy *"two-stage one-step"*. Szczegółowa analiza BET modelowej reakcji HDA wykazała, że w toku reakcji daje się wyróżnić szereg faz, związanych ze zmianami kierunku i charakteru przemieszczenia gęstości elektronowej. Reakcja rozpoczyna się od depopulacji obszarów wiązań podwójnych oraz utworzeniu dwóch centrów *pseudorodnikowych* przy atomach węgla C4 i C5. Utworzenie pierwszego wiązania pojedynczego C4-C5 obserwujemy w fazie VIII, poprzez połączenie centrów *pseudorodnikowych*. Tworzenie drugiego wiązania pojedynczego O1-C6 rozpoczyna się w ostatniej fazie XI poprzez połączenie niewiążącej gęstości elektronowej O1 z C6 (Rysunki 5 i 6).



**Rysunek 5.** Graficzne przedstawienie zmian populacji basenów wraz z postępem reakcji HDA pomiędzy **11a** i **14**.



Rysunek 6. Główne populacje basenów walencyjnych ELF dla punktów P5-P10 uczestniczących w reakcji HDA pomiędzy 11a i 14.

Podobne prace eksperymentalne i kwantowochemiczne przeprowadziłam w odniesieniu do reakcji HDA z udziałem (2E)-3-arylo-1-cyjano-1-nitroetenów (**11a-g**) i metylenocyklopentanu (**17**) [**H2**]. Również w tym przypadku reakcje realizują się w łagodnych warunkach, prowadzą do jednego regioizomeru (**18a-g**) (Schemat 4) i nie wymagają obecności katalizatora.



Schemat 4. Teoretycznie możliwe ścieżki reakcji HDA pomiędzy arylo-cyjano-nitroetenami (11a-g) i metylenocyklopentanem (17).



Rysunek 7. Struktura molekularna oraz rozmieszczenie kryształów w otrzymanym produkcie (18a).

Badania rozpoczęłam od reakcji z udziałem E-2-fenylo-1-cyjano-1-nitroetenu (**11a**). W tym celu zbadałam szereg próbek reakcyjnych, stosując różne rozpuszczalniki, czasy reakcji i proporcje odczynników. Stwierdziłam, że reakcja przebiega najlepiej w roztworze chloroformowym, w temperaturze 60°C z 10% nadmiarem molowym alkenu (**11a**). Postęp reakcji monitorowałam za pomocą technik chromatograficznych (TLC i HPLC). W mieszaninie poreakcyjnej wykryłam tylko jeden produkt (**18a-g**). Struktury otrzymanych produktów potwierdziłam technikami spektroskopowymi (IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HRMS) oraz RTG (Rysunek 7).

Kompleksowe studia teoretyczne dla serii reakcji cykloaddycji arylo-cyjano-nitroetenów (**11ag**) różniących się naturą podstawników z metylenocyklopentanem (**17**) wykazały, że procesy te realizują się według jednoetapowego mechanizmu polarnego. Szczegółowa analiza BET modelowego układu pozwoliła na wyznaczenie trzynastu różnych faz związanych ze zmianą gęstości elektronowej. Najbardziej istotne zmiany zauważamy w fazie VII które związane są z utworzeniem pierwszego wiązania C4-C5, poprzez połączenie dwóch centrów pseudorodnikowych. Z kolei, utworzenie drugiego wiązania O1-C6 odbywa się na końcu reakcji, gdy pierwsze wiązanie jest w pełni utworzone (Rysunek

8). Na podstawie przeprowadzonych analiz tytułowe reakcje możemy zaliczyć do procesów "*two-stage* one-step".



**Rysunek 8.** Główne populacje basenów walencyjnych ELF dla punktów **P6', P7, P11' i P12** uczestniczących w reakcji HDA pomiędzy E-2-fenylo-1-cyjano-1-nitroetenu (**11a**) i metylenocyklopentanem (**17**).

Równolegle przeprowadziłam teoretyczne studia dotyczące reakcji HDA z udziałem (E)-1,1,1trifluoro-3-nitrobut-2-enu (**20**) i 3,3-dimetylo-2-morfolinobutenu (**21**) [**H9**]. Jak wynika z danych literaturowych [9], reakcja ta przebiega z pełną regio- i stereoselektywnością i prowadzi do jednego z czterech możliwych produktów HDA (Schemat 5). W mieszaninie oprócz wewnętrznego 6-członowego nitronatu (**22**) autorzy potwierdzili obecność acyklicznego adduktu (**26**).



Schemat 5. Teoretycznie możliwe i obserwowane eksperymentalnie ścieżki reakcji HDA pomiędzy (E)-1,1,1-trifluoro-3-nitrobut-2-enem (20) i 3,3-dimetylo-2-morfolinobutenem (21).

Obliczenia kwantowochemiczne B3LYP(PCM)/6-31++G(d,p) wykazały, że w pierwszym etapie analizowanej reakcji następuje utworzenie zwitterionowego intermediatu (I). W zależności od orientacji substratów, powstaje nie jeden (I) lecz trzy stereoizometrycznie możliwe zwitteriony (Z1, Z2 i Z3) (Schemat 6). Ścieżki tworzenia zwitterionów Z1, Z2 i Z3 rozpoczynają się od utworzenia kompleksów przedreakcyjnych. Utworzeniu kompleksów MC1, MC2 i MC3 towarzyszy nieznaczne obniżenie entalpii układu reakcyjnego. Dalszy postęp reakcji wzdłuż współrzędnej reakcji prowadzi do odpowiedniego stanu przejściowego (TS1, TS2 lub TS3). Utworzeniu stanu przejściowego towarzyszy wzrost energii układu reakcyjnego ( $\Delta$ H>6.5 kcal/mol,  $\Delta$ G>20 kcal/mol) [H9].



Schemat 6. Ścieżki reakcji pomiędzy (E)-1,1,1-trifluoro-3-nitrobut-2-enem (20) i 3,3-dimetylo-2morfolinobutenem (21) prowadzące do zaobserwowanych eksperymentalnie produktów 22 i 26.

Szczegółowa analiza struktury adduktu **26** [9], ukazuje, że utworzenie tego produktu bezpośrednio z **Z1** jest całkowicie niemożliwe. Jest ono możliwe jedynie w procesie etapowym wychodząc od zwitterionu **Z2**. W pierwszym etapie tej transformacji obserwujmy rotacje wokół wiązania C5-C6 przebiegająca przez stan przejściowy **TS8**. Transformacja ta wymaga stosunkowo małej energii aktywacji ( $\Delta$ H= 7.6 kcal/mol,  $\Delta$ G = 10.3 kcal/mol). W kolejnym etapie obserwujmy transfer protonu z pozycji C6 do pozycji C2.

Szczegółowa analiza BET potwierdziła stopniowy, zwitterionowy mechanizm tytułowych reakcji HDA. Tylko jeden z trzech możliwych związków pośrednich można uznać za wyjściowy układ molekularny do otrzymania końcowego, 6-członowego nitronatu (22). Jest to inny zwitterion niż ten na ścieżce tworzenia adduktu 26. Analiza BET wskazuje, że reakcje HDA pomiędzy 20 i 21 możemy podzielić na trzy różne grupy. W pierwszy etapie reakcji obserwujemy rozerwanie podwójnego wiązania C5-C6 w substracie 21. W kolejnej grupie następuje pęknięcie drugiego wiązania podwójnego C1-C2 w substracie 20. Ostatnia grupa związana jest z utworzeniem wiązania pojedynczego C1-C6 poprzez połączenie dwóch pseudorodników V(C2) i V'(C2). Utworzenie tego wiązania ma charakter heterolityczny.

 Tabela 2. Molekularny mechanizm oraz zmiany zachodzące podczas reakcji tworzenia zwitterionu Z1.



Grupa	Fazy	d1 (C1-C2) d2 (C5-C6) d3 (C1-C6)	ΔΕ	Topologiczna zmiana ELF	Proces chemiczny
A	I-11	$\begin{array}{l} 1.34 \leq d_1 < 1.37 \\ 1.36 \leq d_2 < 1.39 \\ 3.23 \geq d_3 > 2.41 \end{array}$	0.4	Zanik basenu disynaptycznego V'(C5,C6) i utworzenie nowego V(C5,C6) basenu disynaptycznego w wyniku połączenia dwóch basenów disynaptycznych V(C5,C6) i V'(C5,C6)	Rozerwanie wiązania podwójnego C5-C6 w <b>21</b>
В	III	$\begin{array}{l} 1.37 \leq d_1 < 1.38 \\ 1.39 \leq d_2 < 1.40 \\ 2.41 \geq d_3 > 2.36 \end{array}$	5.9	Zanik basenu disynaptycznego V'(C1,C2) i utworzenie nowego basenu disynaptycznego V(C1,C2) w wyniku połączenia dwóch basenów disynaptycznych V(C1,C2) i V'(C1,C2).	Rozerwanie wiązania podwójnego C1-C2 w <b>20</b>
С ( <b>TSI</b> )	IV-VIII	$\begin{array}{l} 1.38 \leq d_1 < 1.51 \\ 1.40 \leq d_2 < 1.52 \\ 2.36 \geq d_3 > 1.60 \end{array}$	-6.0	Utworzenie czterech nowych basenów monosynaptycznych: V(C6), V(C1), V(C2) i V'(C2) oraz nowego basenu disynaptycznego V(C1,C6) poprzez depopulacje basenów monosynaptycznych V(C1) i V(C6).	Utworzenie wiązania pojedynczego C1-C6 i dwóch pseudorodników V(C2) i V'(C2)

W przypadku konwersji zwitterionu **Z1** do produktu **22** również możemy wyróżnić trzy różne fazy transformacji. Pierwsza grupa związana jest z zanikiem dwóch centrów pseudorodnikowych V(C2) i V'(C2) w cząsteczce zwitterionu **Z1**. W kolejny fazach obserwujemy utworzenie dwóch wiązań: pojedynczego O4-C5 i podwójnego C2-N3. Utworzenie wiązania pojedynczego O4-C5 następuje w wyniku depopulacji dwóch basenów monosynaptycznych V(O4) i V'(O4), z kolei tworzenie wiązania podwójnego C2-N3 następuje poprzez rozszczepienie basenu disynaptycznego V(C2,N3) na dwa nowe baseny disynaptyczne V(C2,N3) i V'(C2,N3) (Rysunek 9, Tabela 3).



**Rysunek 9.** Najważniejsze pozycje atraktorów ELF definiujące fazy II-V, biorące udział w tworzeniu wiązań: pojedynczego O4-C5 i podwójnego C2-N3 wzdłuż ścieżki konwersji zwitterionu **Z1** do produktu **22**.

Tabela 3. Molekularny mechanizm oraz zmiany zachodzące w konwersji zwiterionu Z1 do produktu22.



Grupa	Fazy	d <sub>1</sub> (C2-N3) d <sub>2</sub> (O4-C5)	ΔΕ	Topologiczna zmiana ELF	Proces chemiczny
A ( <b>TS7</b> )	I-III	$\begin{array}{c} 1.32 \geq d_1 > 1.30 \\ 2.06 \geq d_2 > 1.65 \end{array}$	-2.7	Zanik dwóch basenów monosynaptycznych V(C2) i V'(C2)	Zanik dwóch centrów pseudorodnikowych V(C2) i V'(C2)
В	IV	$\begin{array}{c} d_1 = 1.30 \\ 1.65 \geq d_2 \! > \! 1.52 \end{array}$	-4.1	Utworzenie nowego basenu disynaptycznego V(O4,C5)	Utworzenie nowego wiązania pojedynczego O4-C5
С	V	$\begin{array}{c} d_1 = 1.30 \\ 1.52 \geq d_2 \! > \! 1.49 \end{array}$	-5.0	Utworzenie nowego basenu disynaptycznego V'(C2,N3)	Utworzenie wiązania podwójnego C2=N3

W osobnym wątku badawczym [H8] zajęłam się mechanistycznymi aspektami transformacji halogenonitroalkenów (27a,b) do 5-członowych nitronatów, która została opisana w pracy [10]. Autorzy tej pracy nie badali mechanizmu reakcji, wskazując jedynie na różne możliwe jej mechanizmy. Spośród istniejących wariantów, mnie zainteresował schemat realizujący się przez stadium addycji nitroalkenu do elektrofilowego karbenu aktywowanego dwiema grupami COOR, ponieważ powinien on zachodzić wg schematu cykloaddycji, które to reakcje są obiektem moich systematycznych studiów. Oprócz reakcji [4+1] cykloaddycji (41CA) halogenonitroalkenów (27a.b) z karbenem (28) rozważyłam również konkurencyjną ścieżkę reakcji, reakcję [2+1] cykloaddycji (21CA) prowadzącą do nitrocyklopropanu (30a,b) (Schemat 7).



Schemat 7. Dwie konkurencyjne ścieżki reakcji halogenonitroalkneów (27a,b) z karbenem (28).

Topologiczna analiza ELF α-bomonitroalkenu (**27a**) w najbardziej istotnym obszarze potwierdziła obecność trzech basenów disynaptycznych: V(O1,N2), V(N2,C3) i V(C4,C5) związanych z trzema wiązaniami pojedynczymi O1-N2, N2-C3 oraz C4-C5; dwóch basenów disynaptycznych V(C3,C4) i V'(C3,C4) związanych z wiązaniem podwójnym pomiędzy atomami węgli C3 i C4; oraz dwóch

basenów monosynaptycznych V(O1) i V'(O1) związanych z wolnymi parami elektronowymi na atomie tlenu O1 (Rysunek 10). Analiza ELF α-chloronitroalkenu (**27b**) prezentuje się bardzo podobnie do obrazu ELF α-bromonitroalkenu (**27a**) (Rysunek 10). Z kolei analiza ELF karbenu (**28**) wykazała obecność dwóch basenów disynaptycznych V(C6,C7) i V(C7,C8) o populacji odpowiednio 2.28e i 2.27e. W cząsteczce (**28**) obserwujemy również basen monosynaptyczny (C7) o populacji 1.94e, dlatego też na podstawie podziału zaproponowanego przez Domingo [11], basen ten możemy sklasyfikować jako centrum karbenowe.



**Rysunek 10.** Analiza ELF substratów **27a**, **27b** oraz **28** wraz z najbardziej istotnymi populacjami basenów oraz zaproponowane struktury Lewisa wraz z ładunkami atomowymi. Populacje basenów ELF i ładunki podane są w e.

Obliczenia kwantowochemiczne wskazują, że reakcja 41CA zachodzi według mechanizmu dwuetapowego, podczas gdy reakcja 21CA przebiega według mechanizmu jednoetapowego. Reakcja pomiędzy 27a i 28 rozpoczyna się od utworzenia kompleksu przedreakcyjnego  $MC1_A$ ,  $\Delta E=-0.6$  kcal/mol. Konwersja  $MC1_A$  następuje do stanu przejściowego ( $TS1_A$ ). Przejściu temu towarzyszy nieznaczny wzrost energii aktywacji do 1.1 kcal/mol. W obrębie  $TS1_A$  powstaje jedno pojedyncze wiązanie pomiędzy atomami O1 i C7. Stan przejściowy  $TS1_A$  posiada polarny, zwitterionowy charakter co potwierdza wartość GEDT dla  $TS1_A$  (GEDT=0.33e). Następnie reakcja prowadzi do intermediatu INT<sub>A</sub>. Końcowy etap reakcji to konwersja INT<sub>A</sub> poprzez stan przejściowy  $TS2_A$ , która prowadzi do 5-członowego nitronatu (29a) (Tabela 4).  $TS1_A$ , INT<sub>A</sub>,  $TS2_A$  wykazują silnie polarny charakter, co potwierdzają również momenty dipolowe, odpowiednio 11.633 D, 15.874 D i 11.936 D (Rysunek 11).

**Tabela 4.** Kluczowe parametry kinetyczne i termodynamiczne reakcji 41CA i 21CA pomiędzy **27a** i **28** według obliczeń MPWB1K(PCM)/6-311G(d,p) (ΔΕ, ΔΗ i ΔG podane są w kcal/mol, ΔS w kcal/molK).

ΔE ΔH ΔG  $\Delta S$  $27a+28 \rightarrow MC1_A$ -1.2 11.2 -45.2 -0.6 -40.7 $27a+28 \rightarrow TS1_A$ 0.5 12.6 1.1  $27a+28 \rightarrow INT_A$ -37.2 -36.6 -20.6 -55.5

27a+28→TS2 <sub>A</sub>	-23.3	-22.7	-18.9	-61.7
27a+28→29a	-86.4	-87.0	-69.8	-57.5
27a+28→MC2 <sub>A</sub>	3.2	2.6	15.1	-42.0
27a+28→TS3 <sub>A</sub>	4.3	3.7	18.8	-50.5
27a+28→30a	-81.6	-82.2	-65.5	-55.8



pomiędzy 27a i 28.

Jak wykazały obliczenia MPWB1K(PCM)/6-311G(d,p), reakcja 21CA pomiędzy **27a** i **28** rozpoczyna się od utworzenia kompleksu przedreakcyjnego (**MC2**<sub>A</sub>). W konsekwencji utworzenie kompleksu **MC2**<sub>A</sub> wymaga entalpii aktywacji, która wynosi 2,6 kcal/mol. Dalsza konwersja układu reakcyjnego wzdłuż współrzędnej reakcji prowadzi do struktury stanu przejściowego (**TS3**<sub>A</sub>). Jak wskazują obliczenia MPWB1K(PCM)/6-311G(d,p), wiąże się to ze wzrostem entalpii o ponad 3,7 kcal/mol. Analizując procesy [2+1] i [4+1] cykloaddycji należy zauważyć, że wartości swobodnej entalpii aktywacji nakazują traktować pierwszą z wymienionych transformacji jako zabronioną z kinetycznego punktu widzenia ( $\Delta$ G>6kcal/mol).

Na podstawie analizy BET molekularny mechanizm reakcji 41CA możemy podzielić na cztery grupy A-D (Tabela 5). Grupa A jest związana z rozerwaniem podwójnego wiązania C3-C4 w cząsteczce **27a**. W kolejnej grupie B obserwujemy utworzenie nowego pojedynczego wiązania O1-C7 w **INT**<sub>A</sub>. Tworzenie drugiego pojedynczego wiązania C4-C7 i dwóch pseudorodnikowych centrów C3 przy atomie węgla C3 jest powiązane z kolejną grupą C. Ostatnia grupa D związana jest utworzeniem podwójnego wiązania N2-C3 w produkcie **29a**.

Tabela 5. Zmiany zachodzące w dwuetapowej reakcji 41CA pomiędzy 27a i 28 oraz zaproponowany<br/>molekularny mechanizm otrzymywania 5-członowych nitronatów (29a).



Grupa	Fazy	d1 (C3-C4) d2 (O1-C7) d3 (N2-C3) d4 (C4-C7)	ΔE	Topologiczna zmiana ELF	Proces chemiczny
$\begin{array}{c} A \\ (TSI_A) \end{array}$	I-II	$\begin{array}{c} 1.34 \leq d_1 < 1.36 \\ 2.43 \geq d_2 > 1.72 \end{array}$	0.8	Zanik basenu disynaptycznego V'(C3,C4) oraz utworzenie nowego basenu disynaptycznego V(C3,C4).	Rozerwanie wiązania podwójnego C3-C4 w <b>27a</b>
В	III-IV	$\begin{array}{c} 1.36 \leq d_1 < 1.37 \\ 1.72 \geq d_2 > 1.44 \end{array}$	-36.6	Utworzenie nowego basenu disynaptycznego V(O1,C7). Połączenie dwóch basenów monosynaptycznych V'(O1) i V(O1) w jeden nowy V(O1).	Utworzenie wiązania pojedynczego O1-C7 w <b>INT</b> A
C ( <b>TS2</b> <sub>A</sub> )	I-V	$\begin{array}{c} 1.37 \geq d_3 > 1.30 \\ 2.06 \geq d_4 > 1.98 \end{array}$	-41.6	Utworzenie trzech basenów monosynaptycznych V(C3,), V'(C3) i V(C4) i jednego basenu disynaptycznego V(C4,C7)	Utworzenie wiązania pojedynczego C4-C7 i dwóch pseudorodników na atomie węgla C3
D	VI-VII	$\begin{array}{c} 1.30 \geq d_3 > 1.29 \\ 1.98 \geq d_4 > 1.55 \end{array}$	-86.4	Utworzenie nowego basenu disynaptycznego V'(N2,C3) i zanik basenu monosynaptycznego V'(C3)	Utworzenie wiązania podwójnego N2-C3 w <b>29a</b>

Najbardziej istotne zmiany zachodzące wzdłuż ścieżki reakcji 21CA pomiędzy **27a** i **28** możemy zaklasyfikować do trzech grup A-C. W grupie A obserwujemy rozerwanie podwójnego wiązania C3-C4 w cząsteczce **27a**. Następna grupa B jest związana z utworzeniem nowego pojedynczego wiązania C4-C7 i pseudorodnikowego centrum przy atomie węgla C3. Ostatnia grupa C to utworzenie drugiego nowego pojedynczego wiązania C3-C7 w cząsteczce **30a** (Tabela 6).

Tabela 6. Zmiany zachodzące w reakcji [2+1] cykloaddycji pomiędzy 27a i 28 oraz zaproponowanymolekularny mechanizm prowadzący do nitrocyklopropanu (30a).



Grupa	Fazy	d1 (C3-C4) d2 (C3-C7) d3 (C4-C7)	ΔE	Topologiczna zmiana ELF	Proces chemiczny
$\begin{array}{c} A \\ (TS3_A) \end{array}$	I-II	$\begin{array}{c} 1.36 \leq d_1 < 1.42 \\ 3.39 \geq d_2 > 2.38 \\ 3.23 \geq d_3 > 1.97 \end{array}$	0.7	Zanik basenu disynaptycznego V'(C3,C4) oraz utworzenie nowego basenu disynaptycznego V(C3,C4).	Rozerwanie wiązania podwójnego C3-C4 w <b>27a</b>
В	III-V	$\begin{array}{c} 1.42 \leq d_1 < 1.46 \\ 2.38 \geq d_2 > 2.09 \\ 1.97 \geq d_3 > 1.59 \end{array}$	-15.1	Utworzenie nowego basenu monosynaptycznego V(C3) i disynaptycznego V(C4,C7)	Utworzenie wiązania pojedynczego C4-C7 i pseudorodnika na atomie C3
С	VI-VII	$\begin{array}{c} 1.46 \leq d_1 < 1.49 \\ 2.09 \geq d_2 > 1.52 \\ 1.59 \geq d_3 > 1.57 \end{array}$	-70.4	Utworzenie nowego basenu monosynaptycznego V(C7) i nowego basenu disynaptycznego V(C3,C7) poprzez połączenie dwóch basenów monosynaptycznych V(C3) i V(C7).	Utworzenie drugiego wiązania pojedynczego C3-C7

W osobnym wątku brałam udział w pracach badawczych dotyczących reakcji [3+2] cykloaddycji (32CA) diafenyloodiazmetanu (**31**) z (E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-enem (**32**) [**H11**]. Teoretycznie badane reakcji 32CA mogę prowadzić do dwóch regioizomerycznych cykloadduktów (**33**) i (**34**) (Schemat 8).



Schemat 8. Teoretycznie możliwe ścieżki reakcji 32CA difenylodiazometanu (31) z (E)-3,3,3trichloro-1-nitroprop-1-enem (32) i eksperymentalnie obserwowany przebieg reakcji prowadzący do 5-członowego nitronatów (36).

Okazało się, że w tym przypadku powstaje tylko jeden produkt ulegający spontanicznej eliminacji HCl. To co zwróciło moją szczególną uwagę to fakt, że produkt ten w protycznym środowisku ulega łatwo nawet w temperaturze pokojowej powolnej konwersji do 5-członowego nitronatów (**36**) (Rysunek 12).



Rysunek 12. RTG otrzymanego produktu 36.

Kolejno przeanalizowałam również eliminację bromotrimetylosilanu z 2-(trimetylosilyloksy)-3-bromo-3-metylo-izoksazoliny (**37**) [**H14**]. Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem eliminacji bromotrimetylosilanu jest mechanizm jednoetapowy (ścieżka A) który może być realizowany przez synchroniczny lub asynchroniczny stan przejściowy. Zbadałam również teoretycznie możliwe mechanizmy jonowe typu E1 (ścieżka B) lub E1-cb (ścieżka C) (Schemat 9).



Schemat 9. Teoretycznie możliwe mechanizm eliminacji bromotrimetylosilanu z 2-(trimetylosilyloksy)-3-bromo-3-metylo-izoksazolidyny (**37**).

Obliczenia kwantowochemiczne rozpoczęłam od analizy profilu reakcji eliminacji BrSiMe<sub>3</sub> z 2-(trimetylosilyloksy)-3-bromo-3-metylo-izoksazolidyny (**37**). Symulacje DFT ukazują, że pomiędzy dolinami cząsteczki wyjściowej i produktów istnieją nie jeden lecz trzy punkty krytyczne, które można

powiązać z dwoma stanami przejściowymi ( $TS1_B$  i  $TS2_B$ ) i produktem pośrednim ( $IP_B$ ). Konwersja cząsteczki rozpoczyna się od utworzenia stanu przejściowego  $TS1_B$ , co jest związane ze wzrostem energii swobodnej Gibbsa do około 7 kcal/mol. W obrębie  $TS1_B$  wiązanie C1-Br2 zostaje zerwane. Dalsza konwersja prowadzi do produktu pośredniego  $IP_B$ . Produkt ten, z termodynamicznego punktu widzenia jest niestabilny ponieważ jego energia swobodna Gibbsa jest wyższa o około 6 kcal /mol niż w przypadku cząsteczki wyjściowej. Dalsza konwersja przebiega przez stan przejściowy  $TS2_B$ , co wymaga zwiększenia energii swobodnej Gibbsa do około 21,1 kcal/mol. W obrębie  $TS2_B$  wiązanie Si3-O4 zostaje rozerwane oraz jednocześnie utworzone zostaje wiązanie Br2-Si3 (Rysunek 13).



**Rysunek 13.** M06-2X/6-31+G(d) Geometrie stanów przejściowych **TS1**<sub>B</sub>, **TS2**<sub>B</sub> i produktu pośredniego **IP**<sub>B</sub> związanych z eliminacją BrSiMe<sub>3</sub> z 2-(trimetylosilyloksy)-3-bromo-3-metyloizoksazolidyny (**37**).

Przeanalizowałam również wpływ polarności rozpuszczalnika na przebieg reakcji. Stwierdziłam, że niezależnie od polarności rozpuszczalnika, we wszystkich przypadkach zidentyfikowałam trzy punkty krytyczne pomiędzy dolinami substratu i produktów (Tabela 7). W szczególności, energie swobodne Gibbsa stanów przejściowych w bardziej polarnym rozpuszczalniku są nieznacznie niższe niż w roztworze benzenu. Z drugiej strony, bardziej polarne rozpuszczalniki, znacząco stabilizują produkt pośredni **IP**<sub>B</sub>, i tak energia swobodna Gibbsa w nitrometanie jest o 1,3 kcal/mol niższa niż w roztworze benzenu.

**Tabela 7.** M06-2X(PCM)/6-31+G(d) kluczowe parametry energetyczne eliminacji BrSiMe<sub>3</sub> z izoksazolidyny (**37**).

Rozpuszczalnik		∆H [kcal/mol]	ΔS [cal/molK]	∆G [kcal/mol]
Demman	$37 \rightarrow TS1_B$	6.0	-3.8	7.1
$(\omega = 2.271)$	$37 \rightarrow IP_B$	5.8	-0.3	5.8
$(\omega - 2.2/1)$	$37 \rightarrow TS2_B$	20.3	-2.6	21.1

	37→38+BrSiMe <sub>3</sub>	12.5	44.7	-0.9
	$37 \rightarrow TS1_B$	7.6	-0.4	7.7
Acaton	$37 \rightarrow IP_B$	2.7	2.3	2.1
$(\omega = 20.403)$	$37 \rightarrow TS2_B$	20.5	1.2	20.1
(0-20.493)	37→38+BrSiMe <sub>3</sub>	11.3	41.1	-0.9
	$37 {\rightarrow} TS1_B$	7.7	-1.4	8.1
Nitromatan	$37 \rightarrow IP_B$	2.4	2.4	1.7
$(\omega = 36.562)$	$37 \rightarrow TS2_B$	20.3	1.9	19.8
(0-30.302)	37→38+BrSiMe <sub>3</sub>	11.2	40.8	-1.0
	$37{\rightarrow}TS1_B$	7.7	-2.0	8.3
Woda	$37 \rightarrow IP_B$	2.1	2.5	1.4
(ω=78.355)	$37 \rightarrow TS2_B$	20.2	2.6	19.5
	37→38+BrSiMe <sub>3</sub>	11.0	42.0	-1.5

Szczegółowa analiza BET wykazała, że reakcje eliminacji BrSiMe<sub>3</sub> z analogów izoksazolidyny (**37**) przebieg według mechanizmu dwuetapowego typu E1. W reakcjach tych możemy wyróżnić siedem różnych faz związanych ze zmianą gęstości elektronowej. Reakcja rozpoczyna się od rozerwania wiązania C1-Br2 i utworzenia dwóch basenów monosynaptycznych V(C1) i V'''(Br) (punkt P2, Rysunek 14). W kolejnych punktach obserwujemy zanik basenów monosynaptycznych, w punkcie **TS1**<sub>B</sub> V(C1) oraz w punkcie P3 V(N5). Zmiany te są związane z utworzeniem wiązania podwójnego pomiędzy atomami N5 i C1. Kolejne istotne zmiany obserwujemy w punkcie P4, które związane są z utworzeniem wiązania Br2-Si3 oraz w punkcie **TS2**<sub>B</sub> związane z rozerwaniem wiązania Si3-O4 (Rysunek 14).



# **Rysunek 14.** Pozycje atraktorów ELF dla najbardziej istotnych punktów wzdłuż ścieżki reakcji dla eliminacji BrSiMe<sub>3</sub> z analogów izoksazolidyny (**37**).

Moje dalsze badania dotyczyły reakcji otrzymywania 4-członowych nitronatów na drodze transformacji wybranych sprzężonych nitroalkenów (Schemat 10) [**H5**]. Obliczenia kwantowochemiczne wskazuja, że powstawanie 4-członowych nitronatów (39a-c) zachodzi według mechanizmu jednoetapowego charakterystycznego dla procesu 1,4-elektrocyklizacji. Wartość energii swobodnej Gibbsa dla stanu przejściowego tej reakcji wynosi 17.1 kcal/mol. Możliwa jest teoretycznie dalsza transformacja 4-członowego nitronatu: reakcja retro-(2+2) cykloaddycji (retro-22CA) (Rysunek 15). Jednakże, szczegółowe obliczenia kwantowochemiczne wykazały, że utworzenie stanu przejściowego w reakcji retro-(2+2) cykloaddycji wymaga znacznych nakładów energii swobodnej Gibbsa (38 kcal/mol), dlatego też reakcję retro-22CA w tym przypadku należy uznać za zabronioną z kinetycznego punktu widzenia.



Schemat 10. Otrzymywanie 4-członowych nitronatów (40a-c) i dalsza konwersja w reakcji retro-22CA.



**Rysunek 15.** Profil energii swobodnej Gibbsa (ΔG, kcal/mol) według obliczeń MPWB1K/6-311G(d,p) dla reakcji powstawania 4-członowych nitronatów (**40a**) (lewa strona) i reakcji retro-22CA **40a** (prawa strona).

Szczegółowa analiza BET wykazała, że molekularny mechanizm otrzymywania 4-członowych nitronatów można scharakteryzować siedmioma topologicznie różnymi fazami. Molekularny mechanizm rozpoczyna się od rozerwania wiązania podwójnego pomiędzy atomami węgla C1 i C2. W kolejnych etapach obserwujemy utworzenie dwóch centrów *pseudorodnikowych* przy atomie węgla C2. Utworzenie wiązań O4-C1 i C2-N3 następuje w końcowej fazie procesu (Rysunek 16).



**Rysunek 16.** Najważniejsze pozycje atraktorów basenów ELF wraz z zaproponowanym mechanizmem powstawania 4-członowych nitronatów (**40a**).

Równolegle do studiów nad ścieżkami syntezy estrów kwasów nitronowych badałam ich transformacje chemiczne. W pierwszej kolejności przeanalizowałam mechanizm transformacji wewnętrznych estrów kwasów nitronowych (43) w nitronorborneny (44) [H13]. Takie transformacje były obserwowane eksperymentalnie na kilku przypadkach. Jeden z nich przeanalizowałam na gruncie teorii MEDT. Jak wynika z analizy BET reakcja rozpoczyna się od asynchronicznego rozerwania wiązania O9-C1. W dalszych etapach obserwujemy synchroniczne rozerwanie wiązania C2-C3 i kolejno w końcowym etapie utworzenie dwóch nowych wiązań: podwójnego C1-C2 i pojedynczego pomiędzy atomami C7-C3 (Tabela 8).

Tabela 8. Zmiany zachodzące podczas [3,3]-sigmatropowego przegrupowania wewnętrznych estrówkwasów nitronowych (43) do nitronorbornenu (44).





Grupa	Faza	d1(09-C1) d2(C7-C3)	GEDT	$\Delta \mathbf{E}$	Topologiczna zmiana ELF	Proces chemiczny
Α	I-II	$\begin{array}{l} 1.53 \leq d_1 < 1.93 \\ 3.28 \geq d_2 > 3.17 \end{array}$	0.32	3.6	Zanik basenu disynaptycznego V(O9,C1)	Rozerwanie wiązania O9-C1
В	III-IV	$\begin{array}{l} 1.93 \leq d_1 < 2.93 \\ 3.17 \geq d_2 > 2.31 \end{array}$	0.34	13.7	Zanik basenów: disynaptycznego V'(C2,C3) i monosynaptycznych V(C1) i V'(C7). Połączenie dwóch basenów monosynaptycznych V(O4) i V'(O4) w jeden nowy basen monosynaptyczny V(O4).	Rozerwanie wiązania podwójnego C2-C3
С	V	$\begin{array}{l} 2.93 \leq d_1 < 2.78 \\ 2.31 \geq d_2 > 2.27 \end{array}$	0.17	6.8	Utworzenie nowego basenu monosynaptycznego V(C3). Podział basenu disynaptycznego V(C1,C2) na dwa nowe baseny disynaptyczne V(C1,C2) i V'(C1,C2).	Utworzenie wiązania podwójnego C1-C2
D	VI-VII	$\begin{array}{c} 2.78 \leq d_1 < 3.70 \\ 2.27 \geq d_2 > 1.57 \end{array}$	0.12	1.0	Zanik dwóch basenów monosynaptycznych V(C7) i V(C3) i utworzenie nowego basenu disynaptycznego V(C7-C3).	Utworzenie wiązania C7-C3

Podobne studia teoretyczne wykonałam w odniesieniu do konwersji N-trialkilosililoksynitronatów (**45**) w bicykliczne pochodne izoksazoliny (**46**) [**H6**]. W przypadku tych reakcji należy rozważyć dwie konkurencyjne ścieżki reakcji: ścieżka A – rozpoczynająca się od wewnątrzcząsteczkowej 32CA z udziałem fragmentu iminoksylowego, a następnie eliminacją trimetylosilanolu (reakcja domino A) lub alternatywnie poprzez eliminację trimetylosilanolu i reakcję 32CA z udziałem N-tlenku nitrylu (reakcja domino B) – ścieżka B (Schemat 11).



Schemat 11. Dwie możliwe ścieżki reakcji domino prowadzące do odpowiednich bicyklicznych pochodnych 2-izoksazoliny (46).

Symulacje WB97XD(PCM)/6-311G(d,p) wykazały [H6], że obydwie ścieżki konwersji przebiegają przez dwa stany przejściowe. W przypadku ścieżki A, cząsteczka wyjściowa początkowo przekształcana jest do stanu przejściowego TS1<sub>A</sub>. Utworzeniu TS1<sub>A</sub> towarzyszy wzrost energii swobodnej Gibbsa do 19.1 kcal/mol. Dalsza transformacja wzdłuż współrzędnej reakcji prowadzi do adduktu 47. Kolejna reakcja przebiega przez stan przejściowy TS2<sub>A</sub>, którego energia swobodna Gibbsa jest wyższa niż energia TS1<sub>A</sub> i wynosi 22.0 kcal/mol. Konwersja przebiegająca według ścieżki B, rozpoczyna się od utworzenia stanu przejściowego TS1<sub>B</sub> i wymaga znacznych nakładów energii swobodnej Gibbsa 45.2 kcal/mol. Dlatego też teoretycznie możliwy mechanizm konwersji N-trialkilosililoksynitronatów (45) w bicykliczne pochodne izoksazoliny (46) przebiegający według ścieżki B należy uznać za kinetycznie niekonkurencyjny.

Szczegółowa analiza BET najważniejszych punktów przebiegających wzdłuż współrzędnej reakcji (IRC) ścieżki A, pozwoliła na wyjaśnienie i zaproponowanie molekularnego mechanizmu tytułowych reakcji (Schemat 12).



Schemat 12. Zaproponowany molekularny mechanizm przekształcenia nitronatu (45) w izoksazolinę (46).

Zmiany gęstości elektronowej wzdłuż faworyzowanej ścieżki A ukazują, że obydwie reakcje domino ścieżki A zachodzą według asynchronicznego jednoetapowego mechanizmu (Schemat 12). Pierwsza reakcja procesu domino charakteryzuje się sześcioma różnymi fazami związanymi z utworzeniem dwóch pojedynczych wiązań C3-C4 i C5-O1. Z kolei w drugiej reakcji możemy wyróżnić pięć różnych faz zwianych z utworzeniem dwóch wiązań pojedynczego O6-H7 i podwójnego N2=C3.

Estry kwasów nitronowych dzięki swojej budowie wykazującej analogię do nitronów, mogą uczestniczyć w reakcjach 32CA. N-tlenki izoksazoliny są przykładem cyklicznych nitoronatów, które należy klasyfikować, zgodnie z terminologią *Domingo* [12], jako trójatomowe składniki typu zw. W ramach moich badań, przeprowadziłam eksperymentalne i kwantowochemiczne studia 32CA pomiędzy 5-członowymi nitronatami (N-tlenek 3-nitroizoksazoliny (**49**)) i monopodstawionymi etenami (**50a,b**) [**H12**]. Teoretycznie reakcje te mogą prowadzić do czterech regio-i stereoizomerycznych produktów (**51a,b-54a.b**) (Schemat 13).



Schemat 13. Teoretycznie możliwe produkty (3+2) cykloaddycji N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (49) z monopodstawionymi etenami (50a,b).

Prace rozpoczęłam od syntezy N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (**49**). Związek ten można otrzymać z 1-bromo-3,3-dinitropropanu (Schemat 14), który z kolei można otrzymać jedynie przy użyciu soli rtęciowej nitroformu. W pierwszej kolejności w reakcji etenu z etanolowym roztworem bic(trinitrometylo)rtęci otrzymałam bis(3,3,3-trinitropropylo)rtęć. Kolejno produkt poddałam reakcji z hydroksyloaminą w celu uśnięcia dwóch grup nitrowych. Wytrąconą sól potasową bis(3,3-dinitropropylo)rtęć dodałam do roztworu kwasu solnego, po czym otrzymałam bis(3,3-dinitropropylo)rtęć. Następnie wytworzoną bis(3,3-dinitropropylo)rtęć poddałam reakcji bromowania w obecności nadtlenku benzoilu. Po odfiltrowaniu wytrąconego bromku rtęci, 1-bromo-3,3-dinitropropan oddzieliłam od mieszaniny poprzez destylację frakcyjną pod próżnią. W ostatniej reakcji 1-bromo-3,3-dinitropropan poddałam reakcji z wodnym roztworem octanu potasu prowadzący do N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (**49**).



Schemat 14. Ścieżka syntezy N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (49).

W dalszych badaniach skupiłam się na doborze warunków reakcji cykloaddycji. Stwierdziłam, że reakcje najlepiej będą przebiegały w środowisku bezwodnego etanolu, w temperaturze pokojowej. W obu przypadkach otrzymałam tylko jeden addukt potwierdzony szeregiem analiz spektralnych (IR, TLC, HPLC, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR) oraz RTG (Rysunek 17).



(b) Rysunek 17. Struktury molekularne otrzymanych produktów 51a i 52b.

Analiza punktów stacjonarnych 32CA N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (**49**) z monopodstawionymi etenami (**50a,b**) wskazuje, że reakcje te zachodzą poprzez mechanizm jendoetapowy. Reakcje rozpoczynają się od utworzenia kompleksu molekularnego (**MC1** i **MC2**) co wiąże się z nieznacznym wzrostem energii swobodnej Gibbsa ( $\Delta G_{MC1}$ =3.6 kcal/mol,  $\Delta G_{MC2}$ =6.3 kcal/mol) (Tabela 9). Dalsza konwersja wzdłuż współrzędnej reakcji prowadzi do stanu przejściowego. Utworzenie stanów przejściowych wymaga większego nakładu energii, i tak  $\Delta G_{TS-1}$ =25.6 kcal/mol oraz  $\Delta G_{TS-2}$ =27.7 kcal/mol. W ostatnim etapie następuje utworzenie produktów reakcji odpowiednio **51a** i **51b**. Obliczenia M06-2X(PCM)/6-31G(d) i M11(PCM)/6-31G(d) dają bardzo podobny obraz przebiegu badanych cykloaddycji (Tabela 9).

**Tabela 9.** Parametry termodynamiczne 32CA N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (49)z monopodstawionymi etenami (50a,b) w etanolu (T=298 K;  $\Delta$ H,  $\Delta$ G w kcal/mol,  $\Delta$ S w cal/mol·K).

Funkcjonał	Przemiana	ΔH	ΔG	ΔS
	49+50a→MC1	-6.7	3.6	-34.5
	49+50a →TS1	11.6	25.6	-47.0
D2I VD D2	49+50a →51a	-23.5	-10.2	-44.3
DSLIF-DS	49+50b→MC2	-2.1	6.3	-28.1
	$49{+}50b \rightarrow TS2$	14.4	27.7	-44.6
	49+50b →51b	-16.2	-2.5	-46.0
	49+50a→MC1	-4.9	6.1	-37.0
	49+50a →TS1	12.0	26.7	-49.3
M06 2V	49+50a →51a	-37.3	-22.3	-50.4
W100-2A	49+50b→MC2	-2.9	6.5	-31.4
	$49+50b \rightarrow TS2$	14.0	27.5	-45.3
	49+50b →51b	-29.8	-15.5	-48.0
	49+50a→MC1	-8.5	2.0	-42.9
	49+50a →TS1	12.5	25.3	-42.9
M11	49+50a →51a	-35.3	-21.8	-45.2
	$49 \overline{+50b} \rightarrow MC2$	-3.1	6.4	-31.6
	$49 \text{+} 50b \rightarrow \text{TS2}$	14.2	27.3	-43.8
	49+50b →51b	-28.3	-14.1	-47.6

Szczegółowa analiza BET w odniesieniu do reakcji 32CA N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (**49**) ze styrenem (**50**a) pozwala na sformułowanie następujących wniosków: (i) molekularny mechanizm analizowanej reakcji można scharakteryzować topologicznie za pomocą ośmiu różnych faz, które pogrupowano w trzy różne grupy A-C (Tabela 10); (ii) W grupie A (zawierająca fazy I-IV) dochodzi do rozerwania podwójnego wiązania C3-C4, zaniku centrum pseudorodnikowego V'(C5) i utworzeniu nowego centrum pseudorodnikowego w pobliżu atomu N1 – V(N1 ); (iii) W grupie B (fazy V i VI), obserwujemy utworzenie centrum pseudorodnikowego V(C4), oraz nowego wiązania pojedynczego C4-C5, poprzez połączenie dwóch basenów monosynaptycznych V(C4) i V(C5). Na początku grupy B znajduje się TS1 (Rysunek 18); (iv) W ostatniej Grupie C, (zawierająca fazy VII i VIII), zostaje utworzone drugie wiązanie O2-C3. (v) Warto zauważyć, że tworzenie wiązania pomiędzy atomami C4 i C5 odbywa się homolitycznie, natomiast wiązanie O2-C3 tworzy się heterolitycznie (Tabela 10).

Tabela 10. Zmiany zachodzące w trakcie reakcji N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (49) ze styrenem (50a).Odległości podano w Å, wartości GEDT w średniej liczbie elektronów, [e], a energie względne<br/>podano w kcal/mol.

Grupa	Fazy	d1(O2-C3) d2(C4-C5)	GEDT	ΔE	Topologiczna zmiana ELF	Proces chemiczny
A	I-IV	$\begin{array}{c} 6.47 \geq d_1 \!\!\!\!> 4.38 \\ 6.51 \geq d_2 \!\!\!\!> 3.94 \end{array}$	0.07	11.1	Zanik basenów: disynaptycznego V'(C3,C4) oraz monosynaptycznego V'(C5) i utworzenie basenu monosynaptycznego V(N1)	Rozerwanie wiązania podwójnego C3-C4
В	V-VI	$\begin{array}{c} 4.38 \geq d_1 \!\!\!\!> 3.90 \\ 3.94 \geq d_2 \!\!\!\!> 3.16 \end{array}$	0.03	2.1	Utworzenie basenów: disynaptycznego V(C4,C5) i	Utworzenie wiązania

					monosynaptycznego V(C4) oraz zanik basenu monosynaptycznego V(C5)	pojedynczego C4-C5
С	VII- VIII	$\begin{array}{c} 3.90 \geq d_1 \!$	0.02	-22.9	Utworzenie basenów monosynaptycznego V(C3) i disynaptycznego V(O2,C3)	Utworzenie wiązania pojedynczego O2-C3





Analiza BET reakcji N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (**49**) z akrylonitrylem (**50b**) pozwala na wyróżnienie dziewięciu różnych faz (Tabela 11). Na podstawie przeprowadzonej analizy możemy stwierdzić, że: (i) grupa A (zawierająca fazy I-IV) związana jest z rozerwaniem wiązania podwójnego C3-C4; (ii) w grupie B (faza V i VI) obserwujemy utworzenie nowego wiązania C4-C5 poprzez połączenie dwóch centrów pseudorodnikowych C4 i C5. Na początku tej grupy odnajdujemy stan przejściowy TS2; (iii) grupa C (zawiera fazy VII-IX) związana jest z utworzeniem wiązania O2-C3 (Rysunek 19).

Tabela 11. Zmiany zachodzące w trakcie reakcji N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (49) z akrylonitrylem
(50b). Odległości podano w Å, wartości GEDT w średniej liczbie elektronów, [e], a energie względne
podano w kcal/mol.

Grupa	Fazy	d1(O2-C3) d2(C4-C5)	GEDT	ΔE	Topologiczna zmiana ELF	Proces chemiczny
Α	I-IV	$\begin{array}{c} 6.04 \geq d_1 \!\!\!\!> 4.31 \\ 6.44 \geq d_2 \!\!\!> 3.80 \end{array}$	0.10	12.2	Zanik basenu disynaptycznego V'(C3,C4) i monosynaptycznego V'(C5) oraz utworzenie	Rozerwanie wiązania podwójnego C3-C4

					nowego basenu monosynaptycznego V(N1)	
В	V-VI	$\begin{array}{c} 4.31 \geq d_1 \!\!\!\!> 3.98 \\ 3.80 \geq d_2 \!\!\!\!> 3.28 \end{array}$	0.09	9.8	Utworzenie nowego basenu disynaptycznego V(C4,C5) i monosynaptycznego V'(C4) oraz zanik basenu monosynaptycznego V(C5)	Utworzenie wiązania C4-C5
С	VII-IX	$\begin{array}{l} 3.98 \geq d_1 \!\!\!\!> 2.70 \\ 3.28 \geq d_2 \!\!\!> \!\!\!\!2.88 \end{array}$	0.02	-15.6	Utworzenie dwóch nowych basenów monosynaptycznych V(C3) i V''(O2) oraz basenu disynaptycznego V(O2,C3)	Utworzenie wiązania pojedynczego O2-C3



**Rysunek 19.** M06-2X(PCM)/6-31G(d) profil energii aktywacji uwzględniający pozycje atraktorów ELF dla najważniejszych punktów reakcji N-tlenku 3-nitroizoksazoliny (**49**) z akrylonitrylem (**50b**).

Równolegle przeprowadziłam kwantowochemiczne studia 32CA nitronatu (**55**) do nitroetylenu (**56**) [**H10**]. Ze względu na charakter push-pull nitronatu rozważyłam szereg teoretycznie możliwych ścieżek reakcji uwzględniając również mechanizm dwuetapowy (Schemat 15).



Schemat 15. Teoretycznie możliwe ścieżki 32CA nitronatu (55) do nitroetylenu (56).

Symulacje B3LYP(PCM)/6-31G(d) wykazały, że analizowana reakcja przebiega przez mechanizm jednoetapowy – ścieżka A. Analiza BET modelowej ścieżki reakcji wskazuje, że powinna ona być zaliczana do nieuzgodnionych procesów "*two-stage one-step*", w których energia aktywacji związana jest głównie z początkowym utworzeniem wiązania pojedynczego O3-C4 (Rysunek 20). Niezależnie do omawianych reakcji 32CA przedstawiłam również konkurencyjny mechanizm powstawania produktu pośredniego [H10].



**Rysunek 20.** Profil IRC reakcji 32CA nitronatu (**55**) z nitroetylenem (**56**) zawierający pozycje atraktorów ELF dla najważniejszych punktów reakcji.

W odrębnym temacie badawczym przeprowadziłam teoretyczne studia dotycząc  $\gamma$ -eliminacji HNO<sub>2</sub> (słabo znanych w odróżnieniu od  $\beta$ -eliminacji HNO<sub>2</sub>) z analogów estrów kwasów nitronowych (**61a-g**) [**H7**]. Analizując możliwe warianty reakcji dehydronitrowania założyłam szereg teoretycznie możliwych mechanizmów. W szczególności: (i) mechanizm jednoetapowy; (ii) stopniowy mechanizm E1-like oraz (iii) stopniowy mechanizm E1 cb-like (Schemat 16).



 $R = NO_2$  (a),  $CF_3$  (b), CI (c), F (d), Me (e), MeO (f),  $Me_2N$  (g)

Schemat 16. Teoretycznie możliwe mechanizmy reakcji dehydronitrowania.

Kompleksowe studia teoretyczne dla serii związków wykazały, że procesy te realizują się według jednoetapowego mechanizmu. W obrębie stanu przejściowego modelowej reakcji analiza BET wykazała, że redystrybucja gęstości elektronowej nie dokonuje się w sposób synchroniczny. Na podstawie tej analizy, możemy wyróżnić w toku reakcji sześć różnych faz. W pierwszym etapie analizowanej reakcji obserwujemy rozerwanie wiązania pojedynczego O3-H4, przy długości d(O3-H4)=1.094Å, i utworzenie dwóch basenów monosynaptycznych V(O3) i V(H6) oraz centrum pseudorodnikowego przy atomie C1. Kolejno zauważamy rozerwanie drugiego wiązania pojedynczego N6-C1, utworzenie basenu monosynaptycznego V(N6) i wzrost populacji basenu monosynaptycznego V(C1). Końcowe etapy reakcji związane są z utworzeniem wiązania H4-O5 w wyniku połączenia dwóch basenów monosynaptycznych V(H4) i V(O3) oraz kolejno wiązania potrójnego C1≡N2 (Rysunek 21).





**Rysunek 21.** Zaproponowany molekularny mechanizm γ-eliminacji HNO<sub>2</sub> z analogów estrów kwasów nitronowych (**61a**).

#### Cytowana literatura:

- 1. Domingo L.R., Molecules, 21(10), 1319 (2016).
- 2. Krokidis K., Noury S., Silvi B., J. Phys. Chem. A, 101, 7277 (1997).
- 3. Domingo L.R., Ríos-Gutiérrez M., Pérez P., Molecules, 21(6), 748 (2016).
- 4. Wade P.A., Pipic A., Zeller M., Tsetsakos P., Beilstein J. Org. Chem., 9, 2137 (2013).
- 5. Denmark S.E., Cramer Ch.J., Sternberg J.A., Helv. Chim. Acta, 69, 1971 (1986).
- 6. Denmark S.E., Sternberg J.A., J. Am. Chem. Soc., 108, 8277 (1986).
- 7. Seebach D., Brook M.A., Helv. Chim. Acta, 68, 319 (1985).
- 8. Domingo L.R., Sáez J.A., Zaragozá R.J., Arnó M., J. Org. Chem., 73(22), 8791 (2008).
- 9. Korotaev V.Y., Barkov A.Y., Slepukhin, P.A., Kodess M.I., Sosnovskikh V.Y., *Mendel. Commun.*, **21**, 112 (2011).
- Motornov V.A., Tabolin A.A., Novikov R.A., Nelyubina Y.V., Nenajdenko V.G., Ioffe S.L., Org. Chem. Front., 5, 2588 (2018).
- 11. Domingo L.R., Ríos-Gutiérrez M, Molecules, 22, 750 (2017).
- 12. Ríos-Gutiérrez M., Domingo L.R., Eur. J. Org. Chem., 2-3, 267 (2019).

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

#### a) Aktywność naukowa w jednostkach zagranicznych

*Universitat de València, Unidad de Investigación Química Orgánica Teórica,* Departamento de Química Orgánica, Hiszpania
 Współpraca z Profesorem Luisem Domingo, Profesor Mar Rios- Gutiérrez
 Staże naukowe: 18.07-25.07.2016, 11.02-20.02.2019

Wspólne publikacje naukowe i wystąpienia konferencyjne:

- Kącka-Zych A., Rios -Gutierrez M., Domingo L.R.
   A Molecular Electron Density Theory study of the Lewis acid catalyzed decomposition reaction of nitroethyl benzoate using aluminium derivatives.
   J. Phys. Org. Chem., 32, e3938 (2019)
- Kącka-Zych A., Domingo L.R., Jasiński R.
   Does a fluorinated Lewis acid catalyst change the molecular mechanism of the decomposition process of nitroethyl carboxylates?
   *Res. Chem. Intermediat*, 44, 325 (2018)
- [3] Kacka-Zych A., Domingo L.R., Rios-Gutierrez M., Jasinski R. Understanding the mechanism of the decomposition reaction of nitroethyl benzoate through the Molecular Electron Density Theory. *Theor. Chem. Acc.*, **136**, 129 (2017)
- [4] Kącka-Zych A., Domingo L.R., Jasiński R.
   Influence of Lewis-acid catalyst on the molecular mechanism of thermal decomposition of nitroalkyl carboxylates.
   XXI International conference "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. P-001, Łódź (2018)
- Kącka-Zych A., Domingo L.R., Rios- Gutiérrez M., Jasiński R.
   A modern view on decomposition reaction of 2-nitroethyl benzoate using ELF and MEDT theory.
   XX International conference "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. P-012 Łódź (2017).
  - *ii. Universidad Andreas Bello, Facultad de Ciencias Exactas, Chile* Współpraca z <u>Profesor Patricia Pérez</u>

Staż naukowy: 08.03-22.03.2020 w ramach projektu nr PPI/PRO/2019/1/00018 międzynarodowej wymiany stypendialnej doktorantów i kadry akademickiej, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój – POWER.

Wspólne publikacje naukowe i wystąpienia konferencyjne:

[1] Kącka-Zych A., Pérez P.

Perfluorobicyclo[2.2.0]hex-1(4)-ene as unique partner for Diels-Alder reactions with benzene: a density functional theory study.

*Theor. Chem. Acc.*, **140**, 17 (2021)

- [2] Kącka-Zych A., Pérez P.
   A molecular mechanism of unique example of benzene in Diels-Alder reaction in the light of MEDT study.
   63 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego mat. s. 611, S10 P006, Łódź (2021)
  - iii. Institute of Biology, Chemistry and Bioresources, Chernivtsi National University Współpraca z Profesorem Dmytro Babyuk

Wspólne publikacje naukowe:

- [1] Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A., **Kącka A.**, Demchuk O., Jasiński R. Regiospecific formation of the nitromethyl-substituted 3-phenyl-4,5-dihydroisoxazole via [3+2] cycloaddition.
  - Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly, **149**, 1877 (2018)
- [2] Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Jasiński R. Regioselectivity of [3+2] cycloaddition between benzonitrile N-oxide and 3-nitroprop-1-ene. XXI International conference "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. P-002, Łódź (2018)

#### b) Aktywność naukowa w jednostkach krajowych

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia"
 Współpraca z dr Ewą Dresler

Wspólne publikacje naukowe i wystąpienia konferencyjne:

- [1] Woliński P., Kącka-Zych A. (⊠), Dziuk B., Ejsmont K., Łapczuk-Krygier A., Dresler E. The structural aspects of the transformation of 3-nitroisoxazoline-2-oxide to 1-aza-2,8dioxabicyclo[3.3.0]octane derivatives: experimental and MEDT theoretical study. J. Mol. Struct., 1192, 27 (2019)
- [2] Jasiński R., Kubik M., Łapczuk-Krygier A., Kącka A., Dresler E., Boguszewska-Czubara A. An experimental and theoretical study of the hetero Diels-Alder reactions between (E)-2-aryl-1cyano-1-nitroethenes and ethyl vinyl ether: one-step or zwitterionic, two-step mechanism? *React. Kinet. Mech. Cat.*, **113**, 333 (2014)
- [3] Dresler E., Kącka-Zych A., Kwiatkowska M., Jasiński R.
   A MEDT computational study on the [3+2] cycloaddition reactions of (Z)-diarylnitrones with 2methyl-1-nitroprop-1-ene.
   XXI International conference "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. P-041, Łódź (2018)
- [4] Jasiński R., Kubik M., Łapczuk-Krygier A., Kącka A., Dresler E., Boguszewska-Czubara A. Experimental and theoretical study of the polar D-A reaction between (E)-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes and vinyl-ethyl ether: mechanistic aspects.
   XVII International conference "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. P-019, Łódź (2014)
  - ii. Uniwersytet Marii Skłodowskiej-Curie, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

Współpraca z dr Barbarą Mirosław

Wspólne publikacje naukowe i wystąpienia konferencyjne:

- [1] Woliński P., Kącka-Zych A. (⊠), Mirosław B., Wielgus E., Olszewska A., Jasiński R. Green, one-pot synthesis of 1,2-oxazine-type herbicides via non-catalyzed Hetero Diels-Alder reactions involving (2E)-3-aryl-2-nitroprop-2-enenitriles. J. Clean. Prod., 356, 131878 (2022)
- [2] Kula K., Dobosz J., Jasiński R., Kącka-Zych A. (⊠), Łapczuk-Krygier A., Mirosław B., Demchuk O.M.
  [3+2] Cycloaddition of diaryldiazomethanes with (E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-ene: An experimental, theoretical and structural study. *J. Mol. Struct.*, **1203**, 127473 (2020)
- [3] Fryźlewicz A., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Mirosław B., Woliński P., Jasiński R. Green synthesis of nitrocyclopropane-type precursors of inhibitors for the maturation of fruits and vegetables via domino reactions of diazoalkanes with 2-nitroprop-1-ene. *J. Clean. Prod.*, 292, 126079 (2021)
- [4] Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A., Kącka A., Demchuk O., Jasiński R.
   Regiospecific formation of the nitromethyl-substituted 3-phenyl-4,5-dihydroisoxazole via [3+2] cycloaddition.
   Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly, 149, 1877 (2018)
- [5] Jasiński R., Kula K., Kącka A., Mirosław B.
   Unexpected course of reaction between (E)-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes and diazafluorene: why is there no 1,3-dipolar cycloaddition?
   Monatsh. Chem. Chemical Monthly, 148, 909 (2017)
- Kula K., Kącka A., Mirosław B., Jasiński R.
   Pochodne hydrazyny jako nieoczekiwany produkt reakcji diazafluorenu z wybranymi komponentami elektrofilowymi.
   VI Ogólnopolska konferencja "Pomiędzy naukami" mat. str. 38, Chorzów (2017)
- [7] Woliński P., Kącka-Zych A., Mirosław B., Wielgus E., Jasiński R.
   Regioselectivity and molecular mechanism of non-catalysed HAD reactions between 2-aryl-1cyano-1-nitroethenes and isobutene.
   XXIII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. s. 31, P-017, Łódź (2022)
- [8] Kula K., Kącka-Zych A., Łapczuk A., Mlostań G., Mirosław B., Demchuk O.M., Nowak A., Wzorek Z., Jasiński R.
   Understanding the (3+2)-Cycloaddition Reaction Between Diphenyl Diazomethane and (E)-3,3,3-Trichloro-1-nitroprop-1-ene: An Experimental, Theoretical and Structural Study. HALCHEM X, 10<sup>th</sup> International Meeting on Halogen Chemistry mat. S04 PC-12, Łódź (2022)
- [9] Woliński P., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Łapczuk-Krygier A., Mirosław B., Jasiński R. Clean and molecularly programmable protocol for preparation of bisheterobiarylic systems via a domino pseudocyclic reaction as a valuable alternative for TM-catalyzed cross-couplings. 63 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego mat. s. 386, S01 P030, Łódź (2021)
- [10] Woliński P., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Łapczuk-Krygier A., Mirosław B., Jasiński R. Czysty i molekularnie programowalny protokół otrzymywania bisheterobiarylowych systemów poprzez pseudocykliczną reakcję domino jako cenna alternatywa dla reakcji sprzęgania krzyżowego katalizowanych metalami przejściowymi. XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie Organizowane przez Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu mat. S. 90, Toruń (2021)
- [11] Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Jasiński R. Regioselectivity of [3+2] cycloaddition between benzonitrile N-oxide and 3-nitroprop-1-ene. XXI International conference "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. P-002, Łódź (2018)

- [12] Jasiński R., Kula K., Kącka-Zych A., Mirosław B.
   Zwitterionic mechanism of reactions between diazaluorene and selected conjugated nitroalkenes: comprehensive experimental and theoretical study.
   ОТ СИНТЕЗА ПОЛИЭТИЛЕНА ДО СТЕРЕОДИВЕРГЕНТНОСТИ: РАЗВИТИЕ ХИМИИ ЗА 100 ЛЕТ mat. s. 43, Rosja (2018)
- [13] Demchuk O.M., Kącka-Zych A., Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A. Jasiński R. Eksperymentalne i teoretyczne studia nad regiochemią reakcji 3-nitroprop-1-enu z N-tlenkiem benzonitrylu. XI Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej Warszawa (2017)
   [14] Kula K. Kacka A. Mirosław B. Jasiński R A.
- [14] Kula K., Kącka A., Mirosław B., Jasiński R.A. Diazofluorene as 1,3-dipole in reactions with conjugated systems of alkenes functionalized electrophile groups. The 4-th Interantional Summer School, International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials Chernivtsi, Ukraina (2017)
- [15] Kula K., Kącka A., Mirosław B., Jasiński R.
   Diazafluorene as 1,3-dipole in reactions with conjugated nitroalkenes.
   XIX International conference "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. P-014, Łódź (2016)

#### iii. Katolicki Uniwersytet Lubelski im. Jana Pawła II, Wydział Medyczny

Współpraca z dr hab. Oleh Demchuk, prof. KUL

Wspólne publikacje naukowe i wystąpienia konferencyjne:

- [1] Kula K., Dobosz J., Jasiński R., Kącka-Zych A. (⊠), Łapczuk-Krygier A., Mirosław B., Demchuk O.M.
  [3+2] Cycloaddition of diaryldiazomethanes with (E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-ene: An experimental, theoretical and structural study. *J. Mol. Struct.*, **1203**, 127473 (2020)
- [2] Jasiński R., Łapczuk-Krygier A., Kącka-Zych A., Kula K., Demchuk O.M. Elementy preparatyki organicznej i heteroorganicznej, wyd. 2 rozszerz., Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Składowskiej, Lublin (2018)
- Jasiński R., Łapczuk-Krygier A., Kącka A., Kula K., Demchuk O.M. Elementy preparatyki organicznej ISBN: 978-83-88100-78-9, RTN, Radom (2016)
- [4] Fryźlewicz A., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Mirosław B., Woliński P., Jasiński R. Green synthesis of nitrocyclopropane-type precursors of inhibitors for the maturation of fruits and vegetables via domino reactions of diazoalkanes with 2-nitroprop-1-ene. J. Clean. Prod., 292, 126079 (2021)
- [5] Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A., Kącka A., Demchuk O., Jasiński R.
   Regiospecific formation of the nitromethyl-substituted 3-phenyl-4,5-dihydroisoxazole via [3+2] cycloaddition.
   Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly, 149, 1877 (2018)
- [6] Demchuk O.M., Kapłon K., Kącka A., Pietrusiewicz K.M
   Utilisation of chiral phosphorus ligands in atroposelective cross-coupling reactions.
   *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 191, 180 (2016)
- Kula K., Kącka-Zych A., Łapczuk A., Mlostań G., Mirosław B., Demchuk O.M., Nowak A., Wzorek Z., Jasiński R.
   Understanding the (3+2)-Cycloaddition Reaction Between Diphenyl Diazomethane and (E)-3,3,3-Trichloro-1-nitroprop-1-ene: An Experimental, Theoretical and Structural Study.

HALCHEM X, 10<sup>th</sup> International Meeting on Halogen Chemistry mat. S04 PC-12, Łódź (2022)

- [8] Woliński P., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Łapczuk-Krygier A., Mirosław B., Jasiński R. Clean and molecularly programmable protocol for preparation of bisheterobiarylic systems via a domino pseudocyclic reaction as a valuable alternative for TM-catalyzed cross-couplings. 63 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego mat. s. 386, S01 P030, Łódź (2021)
- [9] Woliński P., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Łapczuk-Krygier A., Mirosław B., Jasiński R. Czysty i molekularnie programowalny protokół otrzymywania bisheterobiarylowych systemów poprzez pseudocykliczną reakcję domino jako cenna alternatywa dla reakcji sprzęgania krzyżowego katalizowanych metalami przejściowymi. XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie Organizowane przez Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu mat. S. 90, Toruń (2021)
- [10] Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A., Kącka-Zych A., Demchuk O.M., Jasiński R. Regioselectivity of [3+2] cycloaddition between benzonitrile N-oxide and 3-nitroprop-1-ene. XXI International conference "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds" mat. P-002, Łódź (2018)
- [11] Demchuk O.M., Kącka-Zych A., Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A. Jasiński R. Eksperymentalne i teoretyczne studia nad regiochemią reakcji 3-nitroprop-1-enu z N-tlenkiem benzonitrylu. XI Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej Warszawa (2017)
  - 6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

#### 6a) Działalność dydaktyczna

#### i. Zajęcia dydaktyczne

Od roku akademickiego 2021/2022 jestem kierownikiem modułu "Chemia Organiczna" realizowanego jako przedmiot obowiązkowy na I stopniu studiów dla kierunku "Inżynieria Chemiczna i Procesowa". Ponadto w roku akademickim 2017/2018, 2018/2019, 2019/2020 oraz 2020/2021 prowadziłam w ramach tego modułu ćwiczenia audytoryjne.

Od roku akademickiego 2018/2019 prowadzę ćwiczenia audytoryjne w ramach modułu "Chemia organiczna" realizowanego jako przedmiot obowiązkowy na I stopniu studiów dla kierunku "Biotechnologia".

Od roku akademickiego 2017/2018 prowadzę zajęcia laboratoryjne w ramach modułu "Chemia organiczna" realizowanego jako przedmiot obowiązkowy na I stopniu studiów dla kierunku "Inżynieria Chemiczna i Procesowa".

Od roku akademickiego 2017/2018 prowadzę zajęcia laboratoryjne w ramach modułu "Chemia organiczna związków azotowych" realizowanego jako przedmiot obowiązkowy na I stopniu studiów dla kierunku "Inżynieria Chemiczna i Procesowa".

Od roku akademickiego 2020/2021 prowadzę zajęcia laboratoryjne w ramach modułu "Chemia organiczna" realizowanego jako przedmiot obowiązkowy na I stopniu studiów dla kierunku "Technologia Chemiczna".

Od roku akademickiego 2017/2018 prowadzę zajęcia laboratoryjne w ramach modułu "Wybrane Działy Chemii Organicznej" realizowanego jako przedmiot wybieralny na I stopniu studiów dla kierunku "Technologia Chemiczna".

Od roku akademickiego 2017/2018 prowadzę zajęcia laboratoryjne w ramach modułu "Ciecze jonowe" realizowanego jako przedmiot wybieralny na II stopniu studiów dla kierunku "Inżynieria Chemiczna i Procesowa".

Od roku akademickiego 2017/2018 prowadzę zajęcia laboratoryjne w ramach modułu "Chemia" realizowanego jako przedmiot obowiązkowy na I stopniu studiów dla kierunku "Inżynieria Biomedyczna".

#### ii. Prace dyplomowe

Tabela 1. Promotorstwo prac dyplomowych.

Droco		Laarnia		
Flace	2020	2021	2022	Lączine
inżynierskie	2 <sup>(a),(b)</sup>	$2^{(c),(d)}$		4
magisterskie			1 <sup>(d)</sup>	1

(a) kierunek "Technologia Chemiczna", specjalność "Lekka Technologia Organiczna"

(b) kierunek "Technologia Chemiczna", specjalność "Chemia i Technologia Kosmetyków"

(c) kierunek "Inżynieria Chemiczna i Procesowa"

(d) prace dyplomowe obronione z wyróżnieniem

**Tabela 2.** Recenzje prac dyplomowych inżynierskich zrealizowanych na kierunku Technologia Chemiczna, specjalność "Lekka Technologia Organiczna" oraz "Chemia i Technologia Kosmetyków".

Droco		Looznio		
Prace	2020	2021	2022	Lącznie
inżynierskie	1		3	4

#### iii. Opieka nad studenckim kołem naukowym

Od początku zatrudnienia na Politechnice Krakowskiej aktywnie uczestniczę w opiece nad studenckim kołem naukowym. Zrealizowane pod moim kierunkiem badania naukowe zaowocowały szeregiem wspólnych publikacji, prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych (moja podopieczna zdobyła stypendium konferencyjne Santander) oraz wystąpień na Uczelnianej Sesji Kół Naukowych (moi podopieczni zdobywali wyróżnienia). Realizowane przez moich studentów prace we wszystkich przypadkach zaowocowały pracami dyplomowymi – niektóre z nich zostały obronione z wyróżnieniem, jak również moja podopieczna dwukrotnie otrzymała stypendium dla aktywnych naukowo studentów z Własnego Funduszu Stypendialnego Politechniki Krakowskiej.

Od 2019 roku pełnię funkcję opiekuna sekcji Chemii i Technologii Organicznej (C-2) Koła Naukowego Chemików przy Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej PK.

#### iv. Inne informacje

Czterokrotnie pełniłam rolę opiekuna praktyk studentów Politechnik Krakowskiej.

Pełniłam rolę opiekuna praktyk (czterokrotnie) uczniów Techniku Chemicznego i Ochrony Środowiska nr 3 w Krakowie.

#### 6b) Działalność organizacyjna

#### 6c) Działalność popularyzująca naukę

Oprócz mojej działalności naukowej i dydaktycznej, uczestniczyłam aktywnie w projektach, których celem była popularyzacja nauki. W ramach licznych warsztatów poruszałam tematykę chemii, starając się przedstawić ją w sposób jak najbardziej przystępny. Poniżej przedstawiłam niektóre projekty w ramach których organizowałam warsztaty:

Projekt	Data	Tytuł warsztatów	
		Zrób to sam, czyli doświadczenie	
		Ktore wykonasz w domu	
"Jestem ZA wiedzą" POWR.03.01.00-	04 2019-11 2021	Podrož w krainę niskich temperatur	
00-T117/18	01.2019 11.2021	Konsultacje indywidualne:	
		Termokurczliwe breloczki/Suchy	
		lód, ciekły azot	
Małopolska Chmura Edukacyjna –		Otrzymywanie mydła oraz jego	
nowy model nauczania" realizowany	27 28 04 2010	działanie	
w ramach Regionalnego Programu	27-20.04.2019	Otrzymywanie i zastosowanie gazów	
Operacyjnego			
"Małopolska Chmura Edukacyjna –			
nowy model nauczania" realizowany	24 28 06 2010	Lekarstwa z domowej apteczki -	
w ramach Regionalnego Programu	24-28.00.2019	synteza oraz ich uwalnianie	
Operacyjnego			

- 7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.
- [1] Konkurs na najlepszą pracę doktorską organizowany przez Akademickie Centrum Komputerowe CYFRONET AGH – nagroda główna 19.11.2018
- [2] Konkurs LIDER nagroda dla najlepszych pracowników badawczych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej 2019-2022

(podpis wnioskodawcy)