

Streszczenie rozprawy doktorskiej

pt. „Izomeryzacja związków allilowych katalizowana przez układy eter koronowy-zasada”

autor: mgr Beata Marcol-Szumilas

promotor: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec

Głównym przedmiotem zainteresowania w rozprawie doktorskiej były innowacyjne wykorzystanie układów katalitycznych typu eter koronowy-zasada, w reakcjach izomeryzacji związków allilowych. Etery koronowe selektywnie kompleksują kationy metali I i II grupy tworząc pary jonowe z silnie skoordynowanym kationem i odsłoniętym anionem. Gdy anionami są alkoksylany, jony hydroksylowe lub amidkowe uzyskuje się atrakcyjne układy katalityczne dla reakcji biegnących *via* deprotonowanie. Badano układy eter koronowy zasada: 12-korona-4/LiOH, 15-korona-5/NaOH, 18-korona-6/KOH lub *t*-BuOK, dibenzo-18-korona-6/*t*-BuOK i inne. Analiza literatury dowiodła, że w odniesieniu do super-zasadowych układów typu eter koronowy-zasada, reakcja izomeryzacji jest stosunkowo słabo zbadana i opisana. Zatem prowadzone badania miały na celu poszerzenie wiedzy na ten temat.

Wiodącym celem pracy było otrzymanie szeregu związków 1-propenylowych, bis(1 propenylowych) oraz – na drodze regioselektywnej migracji wiązania podwójnego – allilowo-(1-propenylowych), w możliwie łagodnych warunkach i rozpuszczalnikach przyjaznych dla środowiska. Analizowano wpływ rodzaju i stężenia eteru koronowego oraz zasady, rodzaju i ilości rozpuszczalnika, a także czasu reakcji i efektu ultradźwięków na wydajność, regio- i stereoselektywność izomeryzacji. Otrzymano szereg związków *Z*-, *E*- lub (*E* + *Z*)-(1-propenylowych) *via* izomeryzacja prekursorów allilowych. Opracowano dogodną metodykę otrzymywania skoniugowanego układu wiązań w łańcuchu glicerydu kwasu linolowego oraz estrze metylowym kwasu linolowego. Wykazano, które spośród badanych układów *Q*-allilowych nie ulegają reakcji izomeryzacji i podjęto próbę wyjaśnienia takiego stanu rzeczy. Porównano aktywności stosowanych katalizatorów zasadowych – zarówno samych zasad, jak i kompleksów typu korona-zasada; najaktywniejszym okazał się układ 18-korona-6/*t*-BuOK. Opracowano warunki w pełni regioselektywnej izomeryzacji wybranych układów bis(allilowych). Metodą reakcji konkurencyjnych (izomeryzowano równomolowe mieszaniny dwóch różnych układów allilowych) porównano reaktywność szeregu związków allilowych. Wykazano, iż wyniki uzyskane dla układów (mieszanin) modelowych w pełni korespondują z wynikami indywidualnie izomeryzowanych związków bis(allilowych). Opracowano także procedury recyklingu całego układu katalitycznego oraz (i recyklingu) samego eteru koronowego ze wszystkich zużytych układów katalitycznych.

W ramach dysertacji próbom reakcji izomeryzacji poddało łącznie 61 układów *Q*-allilowych (*Q* = *O*, *S*, *N*, *P* lub *C*, 10 zsyntezowano), 8 układów typu Q^1 -allil + Q^2 -allil (metoda reakcji konkurencyjnych) oraz 7 zsyntezowanych układów typu allil- Q^1 -*Z*- Q^2 -allil. Budowę otrzymanych substratów i produktów potwierdzono za pomocą: ^1H i ^{13}C NMR (dla wybranych pochodnych ^1H - ^1H COSY i ^1H - ^{13}C HMQC), HRMS, lub analizy elementarnej. Innowacyjne rozwiązania odnośnie do zastosowania układów eter koronowy-zasada stały się podstawą 9 patentów.