

Reakcje [2+3] cykloaddycji sprzężonych nitroalkenów w świetle teorii indeksów elektrofilowości

Ewa DRESLER* – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle; Ewa JASIŃSKA – Centrum Technologii i Rozwoju, Grupa Azoty S.A., Tarnów; Ewa NOWAKOWSKA-BOGDAN – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle; Radomir JASIŃSKI – Zakład Chemii Organicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 3, 146–153

Wstęp

Istnieją różne podejścia pozwalające interpretować regioselektywność (4+2)- π -elektronowych cykloaddycji oraz reaktywność komponentów tych reakcji [1÷8]. Z uwagi na stosunkowo niewielką czasochłonność niezbędnych obliczeń kwantowochemicznych, bardzo rozpowszechnione są obecnie metody oparte na opisie stanów stacjonarnych addentów. Wykorzystuje się do tego celu m.in. charakterystyki frontalnych orbitali molekularnych addentów (FMO) [1÷3], indeksy globalnej i lokalnej miękkości (HSAB) [3÷6], mapy rozkładu ładunków na centrach reakcyjnych [7]. W ostatnich latach coraz większą popularność zdobywają indeksy globalnej i lokalnej elektrofilowości [8]. Indeksy te skutecznie zastosowano do objaśnienia regioselektywności i kinetycznych aspektów szeregu reakcji (4+2)- π -elektronowych cykloaddycji [8÷10]. Niestety nie istnieje obecnie syntetyczne opracowanie przeglądowe, które pozwoliłoby wnioskować o ich przydatności do interpretacji przebiegu [2+3] cykloaddycji sprzężonych nitroalkenów, zaliczanych do najbardziej reaktywnych dipolarofili. Zagadnienia te są przedmiotem niniejszego studium. Mieliśmy nadzieję, że w ten sposób uda nam się przybliżyć możliwości wykorzystania indeksów elektrofilowości w projektowaniu syntez pięcioczłonowych nitroheterocykli.

Reaktywność nitroalkenów w reakcjach [2+3] cykloaddycji

Indeks globalnej elektrofilowości (ω) wprowadził do kanonu współczesnej fizycznej chemii organicznej Parr [11]. Jest od definiowany w funkcji chemicznej twardości (η) i chemicznego potencjału elektronowego (μ):

$$\omega = \mu^2 / 2\eta$$

Stosowaną obecnie skalę elektrofilowości zbudował Domingo [12] na bazie indeksów ω obliczonych z wykorzystaniem funkcjonatu Becka, Lee i Younga (B3LYP) w bazie funkcyjnej 6–31g(d). Podzielił on elektrofile na trzy grupy: silne elektrofile ($\omega > 1,50$ eV), umiarkowane elektrofile (0,80 eV $> \omega > 1,50$ eV) oraz słabe elektrofile ($\omega < 0,80$ eV). Domingo zaproponował także indeks $\Delta\omega$, znajdujący zastosowanie do opisu reakcji dwucząsteczkowych [12÷14]. Indeks ten charakteryzuje siłę oddziaływań między reagentem silniej elektrofilowym, a komponentem słabiej elektrofilowym:

$$\Delta\omega = \omega_s - \omega_w$$

gdzie:

ω_s – indeks elektrofilowości komponentu silniej elektrofilowego

ω_w – indeks elektrofilowości komponentu słabiej elektrofilowego

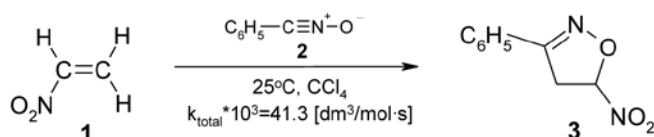
Postuluje się [8], że reaktywność komponentów cykloaddycji powinna być proporcjonalna do wartości indeksu $\Delta\omega$.

W literaturze odnaleźć można wartości indeksów elektrofilowości globalnej szeregu nitroalkenów i 1,3-dipoli. Wiele reakcji z udziałem takich komponentów było przedmiotem studiów eksperymentalnych.

Autor do korespondencji:

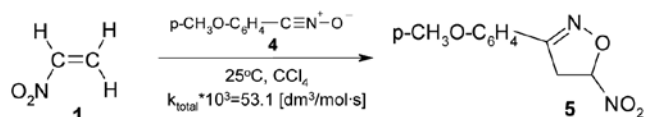
Mgr Ewa DRESLER, e-mail: dresler.e@icso.com.pl

I tak, reakcja nitroetenu (1) z N-tlenkiem benzonitrylu (2) biegnie już w temperaturze pokojowej prowadząc z dużą wydajnością do 3-fenylo-5-nitro- Δ^2 -izoksazoliny (3) [15]:

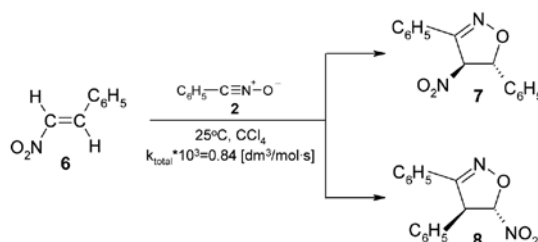


Wysoką reaktywność nitroetenu można łatwo wyjaśnić analizując charakter oddziaływań między cząsteczkami addentów. Nitroeten 1 ($\omega = 2,61$ eV [14]) wg klasyfikacji Domingo należy do grupy silnych elektrofilów. Z kolei N-tlenek 2 należy do grupy umiarkowanych elektrofilów ($\omega = 1,46$ eV) [16]. Różnica elektrofilowości globalnych obu tych związków jest znaczna ($\Delta\omega = 1,15$ eV), co sprzyja zbliżeniu cząsteczek addentów.

Modyfikacja struktury N-tlenku benzonitrylu na drodze wprowadzenia doń elektronodonorowej grupy metoksylowej powoduje zmniejszenie wartości indeksu ω do 1,16 eV, a w konsekwencji zwiększenie wartości indeksu $\Delta\omega$. Ponieważ stopień ekranowania centrów reakcyjnych N-tlenków 2 i 4 jest praktycznie taki sam, to cykloaddycja 1+4 powinna zachodzić szybciej niż 1+2. Badania kinetyczne w pełni to potwierdzają [17].

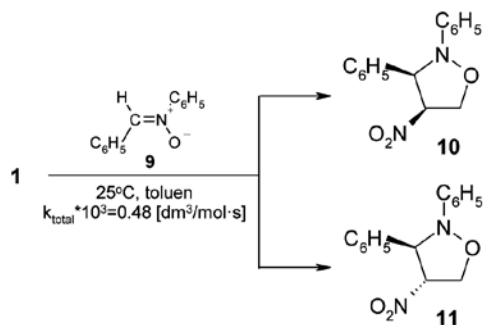


(E)-2-Fenylnitroeten (6) jest nieco silniejszym elektrofilem ($\omega = 2,67$ eV [18]) niż nitroeten 1 i podobnie jak nitroeten reaguje z N-tlenkiem 2 już w temperaturze pokojowej [19].

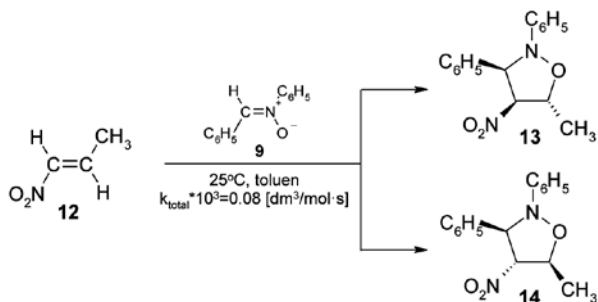


Porównanie wartości stałych szybkości cykloaddycji 1+2 i 6+2 wyznaczonych w tych samych warunkach, pozwala jednak zauważyć, że reakcja z udziałem nitroalkenu 6 biegnie wolniej [17, 20]. Jest to spowodowane ekranowaniem nitrowinyloвого fragmentu dipolarofila przez duży objętościowo podstawnik.

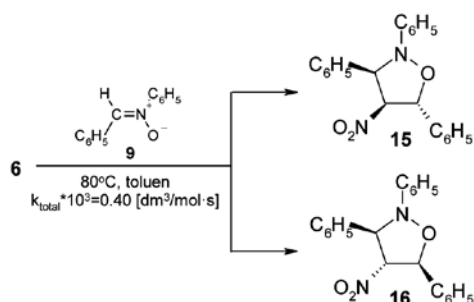
Na gruncie teorii indeksów elektrofilowości można także interpretować reakcje z udziałem N-tlenków imin. Często testowanym w roli 1,3-dipola połączeniem tej grupy jest N-tlenek difenyluiminy (9). Jego globalna elektrofilowość jest nieco większa niż N-tlenku benzonitrylu i wynosi 1,67 eV [21]. Oznacza to, że wartość indeksu $\Delta\omega$ dla pary addentów 1/9 będzie mniejsza, niż w przypadku pary 1/2. Cykloaddycja 1+9 powinna zatem zachodzić wolniej niż 1+2, co istotnie ma miejsce [20, 22].



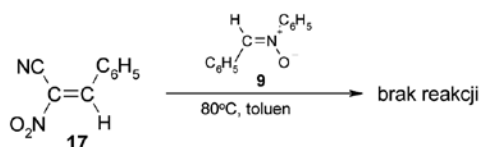
W przypadku podobnej cykloaddycji z udziałem (E)-1-nitropropenu-1 (**12**) wartość indeksu $\Delta\omega$ jest mniejsza (2.51 eV), ponieważ nitroalken ten jest słabszym elektrofilem niż nitroeten. Reakcja **12**+**9** zgodnie z oczekiwaniami realizuje się wolniej niż cykloaddycja **1**+**9** [23].



W przypadku obecności większych objętościowo podstawników w cząsteczce nitroalkenu, na jego reaktywność istotny wpływ mogą zyskiwać efekty steryczne. Tak np. reakcja N-tlenku **9** z 2-fenylonitroetylenem **6** ($\Delta\omega = 0,96$ eV) w temperaturze pokojowej praktycznie nie zachodzi. Do jej przeprowadzenia potrzebne są temperatury rzędu 70–90°C [24].



2-Fenylonitroetylenem **6** można zatem rozważać w kategoriach umiarkowanie reaktywnego dipolarofila. Do tego stopnia, że zwiększenie – nawet nieznaczne – ekranowania centrów reakcyjnych nitroalkenu powoduje drastyczny spadek jego reaktywności. I tak np. (E)-2-fenyl-1-cyjanonitroeten (**17**), będąc silniejszym elektrofilem niż nitroalkeny **1**, **6** i **12** ($\omega = 3,42$ eV [25]) w temperaturze 80°C z N-tlenkiem difenyliminy **7** nie reaguje w ogóle, mimo znaczącej różnicy globalnych elektrofilowości ($\Delta\omega = 1,72$ eV) [26].



Regioselektywność nitroalkenów w reakcjach [2+3] cykloaddycji

Do interpretowania regioelektywności cykloaddycji zastosowanie znalazł indeks ω_k . Definiuje on lokalną reaktywność na centrach elektrofilowego komponentu cykloaddycji [14]. Wyznacza się go w oparciu o indeks elektrofilowości globalnej:

$$\omega_k = f^+ \cdot \omega$$

gdzie:

ω_k – lokalna elektrofilowość na atomie k

f^+_k – indeks Fukui na atomie k komponentu elektrofilowego reakcji

Indeks f^+_k [27] wyprowadza się z zależności:

$$f^+_k = C_{LUMO}^2$$

gdzie:

C_{LUMO} – współczynnik atomowy dla atomu k na orbitalu LUMO

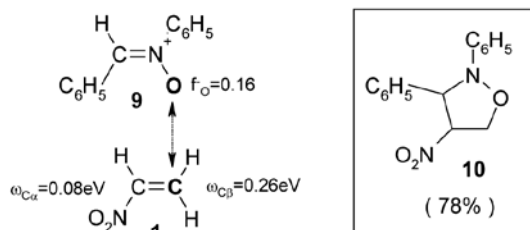
Z kolei siłę centrów reakcyjnych nukleofilowego komponentu cykloaddycji opisuje się za pomocą indeksów Fukui f_k [27]:

$$f_k = C_{HOMO}^2$$

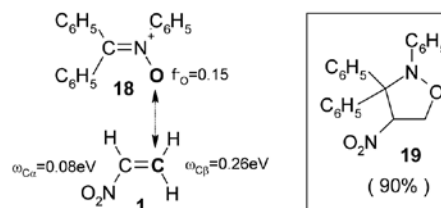
gdzie:

C_{HOMO} – współczynnik atomowy dla atomu k na orbitalu HOMO

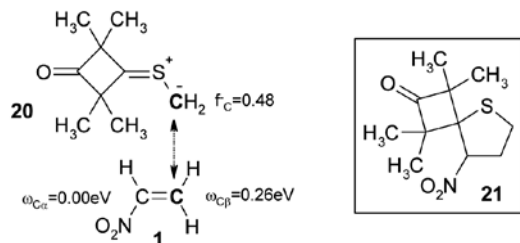
Przyjmuje się, że uprzywilejowaną ścieżką reakcji jest ta, która realizuje się w konsekwencji oddziaływań silniej elektrofilowego centrum nitroalkenu z najsilniej nukleofilowym centrum reakcyjnym 1,3-dipola. Takie podejście pozwoliło objaśnić m.in. regiochemię reakcji nitroetenu z N-tlenkiem difenyliminy **9**. Silniej elektrofilowym centrum reakcyjnym nitroetenu jest atom węgla β ($\omega_\beta = 0,26$ eV [21]). Oddziaływanie tego centrum z silnie nukleofilowym atomem tlenu fragmentu $>C=N(O)-$ nitronu **9** ($f_O = 0,16$ [21]) sprzyjają formowaniu się izoksazolidyny (**10**) z grupą nitrową w położeniu C4. Jak wykazały eksperymenty, produkt taki jest jedynym powstającym w analizowanej cykloaddycji [28].



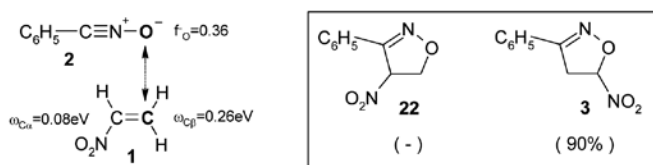
Podobnie objaśnić można regioelektywność reakcji nitroetenu z C,C,N-trifenylonitronem (**18**), która z ilościową wydajnością prowadzi do 2,3,3-trifenyl-4-nitroizoksazolidyny (**19**) [29].



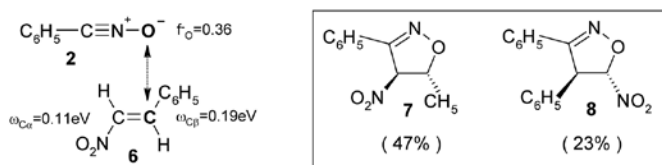
Innym przykładem zastosowania indeksów lokalnej elektrofilowości jest reakcja nitroetenu **1** z 2,2,4,4-tetrametylo-2-oksocyklobutylo-tiokarbonyloxydem (**20**). Przebieg tej reakcji zdeterminowany powinien być atakiem nukleofilowego centrum na terminalnym atomie węgla fragmentu $>C=S-C<$ **20** ($f = 0,48$) [30] na β atomie węgla nitroetenu **1**, co implikuje przebieg reakcji wg ścieżki prowadzącej do tianu **21**. Istotnie, taki właśnie addukt jest jedynym produktem cykloaddycji **1**+**20** [31]. Autorzy przywołanego doniesienia nie podają niestety wydajności reakcji.



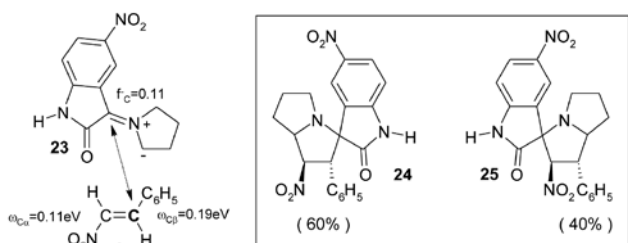
Do nieprawidłowych wniosków prowadzi natomiast próba interpretacji regioselektywności [2+3] cykloaddycji nitroetenu **1** do N-tlenku benzonitrylu **2**. Najsilniej nukleofilowym centrum reakcyjnym N-tlenku **7** jest atom tlenu fragmentu CNO ($f_{\text{O}}=0,545$ [16]). Oddziaływania tego centrum reakcyjnego z elektrofilowym β-atorem węgla nitroetenu sprzyjają tworzeniu się 4-nitroisoxazolini **22**. Tymczasem obecności takiego cykloadduktu w masie poreakcyjnej nie stwierdzono [15].



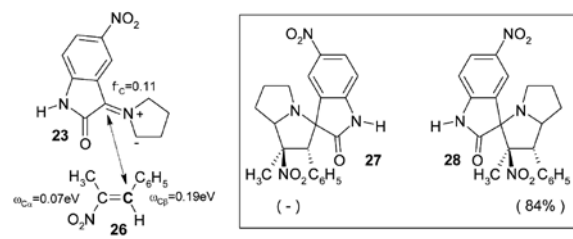
Analiza indeksów lokalnej elektrofilowości sugeruje, że 4-nitroaddukty powinny być faworyzowanymi produktami również w toku [2+3] cykloaddycji 2-fenylnitroetenu **6** z tym samym N-tlenkiem **2**. W tym przypadku prognozy oparte na teorii indeksów elektrofilowości lokalnej zadowalająco oddają przebieg reakcji. W jej toku bowiem, jako główny produkt powstaje oczekiwana 4-nitroisoxazolina **7** obok powstającej w mniejszej ilości 5-nitroisoxazolini **8** [19].



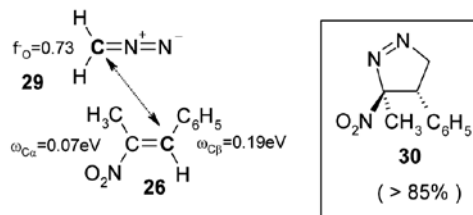
Rozbieżne rezultaty dają również próby objaśnienia regioselektywności reakcji z udziałem azometynolidów. Na przykład reakcja azometynolidu **23** z 2-fenylnitroetenem **6** w świetle teorii indeksów elektrofilowości powinna być zdeterminowana atakiem najsilniej nukleofilowego centrum reakcyjnego ylidu **23** na β pozycję fragmentu nitrowinyloвого nitroalkenu. Oddziaływania takie faworyzują tworzenie się azolidyny **24**. Istotnie, jest ona głównym produktem cykloaddycji, jakkolwiek, obok niej w toku cykloaddycji powstają również znaczne ilości regioizomerycznej azolidyny **25** [18].



Próba interpretacji regiochemii cykloaddycji na bazie indeksów elektrofilowości globalnej nie sprawdza się natomiast w odniesieniu do podobnej reakcji z udziałem (E)-2-fenyl-1-metylnitroetenu (**26**). W tym bowiem przypadku oddziaływania nukleofil-elektrofil powinny sprzyjać reakcji wiodącej do azolidyny **27**, której w masie poreakcyjnej nie zidentyfikowano. Zamiast tego wydzielono z dużą wydajnością regioizomeryczną azolidynę **28** [18].



Bazując na indeksach lokalnej elektrofilowości, można z kolei poprawnie zinterpretować regioselektywność [2+3] cykloaddycji nitroalkenu **26** z diazometanem (**29**). Najkorzystniejszymi są w tym przypadku oddziaływania nukleofilowego atomu węgla fragmentu CNN 1,3-dipola z β atomem węgla nitroalkenu [32]. Sprzyjają one tworzeniu się pirazolini **30**, która – jak wykazano – tworzy się w toku analizowanej reakcji [33] z wydajnością powyżej 85%.



Podsumowanie

Opublikowane w ostatnich latach prace przeglądowe [8, 34] wskazują na uniwersalny charakter teorii indeksów elektrofilowości. Okazuje się jednak, że w odniesieniu do reakcji [2+3] cykloaddycji nitroalkenów filozofia ta nie zawsze się sprawdza. Analiza indeksów elektrofilowości pozwala zadowalająco objaśnić reaktywność nitroalkenów w procesach [2+3] cykloaddycji jedynie tam, gdzie mamy do czynienia z seriami reagentów o porównywalnym stopniu sterycznego ekranowania centrów reakcyjnych. Jeszcze trudniej formułować wnioski o charakterze ogólnym w aspekcie regioselektywności [2+3] cykloaddycji nitroalkenów. Zarówno w przypadku nitroetenu, jak i jego analogów o silnie ekranowanym fragmencie >C=C< , odnaleźć można w literaturze przykłady reakcji, których przebieg daje się poprawnie zinterpretować na gruncie indeksów lokalnej elektrofilowości, jak i takie, w przypadku których nie jest to możliwe. Tak więc, chcąc wiarygodnie prognozować wymienione aspekty reakcji cykloaddycji, zalecanym byłoby oparcie się na więcej niż jednym podejściu teoretycznym. Inne wiodące do tego celu drogi zostały przywołane na wstępie niniejszego przeglądu.

W podsumowaniu należy nadmienić, że indeksy globalnej i lokalnej elektrofilowości cieszą się w ostatnim czasie rosnącym zainteresowaniem [35]. Pozwala to przypuszczać, że zasób danych pozwalających na interpretację przebiegu [2+3] cykloaddycji nitroalkenów zostanie w najbliższej przyszłości znacznie poszerzony i pozwoli na dokonanie głębszych studiów. Zagadnienia te będą obiektem dalszych intensywnych studiów.

Literatura

- Houk K.N., Sims J., Watts C.R., Luskus L.J.: *The Origin of Reactivity, Regioselectivity, and Periselectivity in 1,3-Dipolar Cycloadditions*. J. Am. Chem. Soc. 1973, **95**, 7301.
- Fleming I.: *Frontiers Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley J. London 1976.
- Jasiński R., Markowska A., Barański A.: *Kwantowochemiczne metody prognozowania selektywności [2+3] cykloaddycji*. Wiad. Chem. 2002, **56**, 9.
- Chandra A.K., Michalak A., Nguyen M.T., Nalewajski R.F.: *On Regional Matching of Atomic Softnesses in Chemical Reactions: Two-Reactant Charge Sensitivity Study*. J. Phys. Chem. A. 1998, **102**, 10182–10188.

5. Ponti A.: *DFT-Based Regioselectivity Criteria for Cycloaddition Reactions*. J. Phys. Chem. A 2000, **104**, 8843–8846.
6. Damoun S., van de Woude G., Mendez F., Geerlings P.: *Local Softness as a Regioselectivity Indicator in [4+2] Cycloaddition Reactions*. J. Phys. Chem. A. 1997, **101**, 886–893.
7. Sadlej A.: *Elementarne metody chemii kwantowej*. PWN Warszawa 1966.
8. Perez P., Domingo L.R., Aizman A., Contreras R.: *Theoretical and Computational Chemistry*. 2007, **19** (Ed.: A. Toro-Labbé), Elsevier, Amsterdam.
9. Kaplon K., Demchuk O.M., Wiczorek M and Pietrusiewicz K. M.: *Brønsted acid catalyzed direct oxidative arylation of 1,4-naphthoquinone*. Current Chem. Lett. 2014, **3**, 23–36.
10. Jasiński R.: *Searching for zwitterionic intermediates in Hetero Diels-Alder reactions between methyl α,β dinitrocinnamate and vinyl-alkyl ethers*. Comp. Theor. Chem. 2014, **1046**, 93–98.
11. Parr R.G., von Szentpály L., Liu S.: *Electrophilicity Index*. J. Am. Chem. Soc., 1999, **121**, 1922–1924.
12. Domingo L.R., Aurell M.J., Pérez P., Contreras R.: *Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene dienophile pairs in Diels-Alder reactions*. Tetrahedron 2002, **58**, 4417–4423.
13. Pérez P., Domingo L.R., Aurell M.J., Contreras R.: *Quantitative characterization of the global electrophilicity pattern of some reagents involved in 1,3-dipolar cycloaddition reactions*. Tetrahedron 2003, **59**, 3117–3125.
14. Domingo L.R., Pérez P., Contreras R.: *Reactivity of the carbon-carbon double bond towards nucleophilic additions. A DFT analysis*. Tetrahedron 2004, **60**, 6585–6591.
15. Shvakhgeimer G.A., Barański A., Grzegożek M.: *Reaction of benzonitrile oxides with conjugated nitroalkenes*. Synthesis 1976, **612**.
16. Domingo L.R., Chamorro E., Peréz P.: *An analysis of the regioselectivity on 1,3-dipolar cycloadditions of benzonitrile N-oxides based on global and local electrophilicity and nucleophilicity indices*. Eur. J. Org. Chem. 2009, **18**, 3036–3044.
17. Barański A., Cholewka E.: *Synthesis and properties of azoles and their derivatives. Part XXVI. Substituent effect on the [2+3] cycloadditions of benzonitrile N-oxides to nitroethene and 3-nitro-1-propene*. Polish J. Chem. 1991, **65**, 319–331.
18. Alimohammadi K., Saraffi Y., Tajbakhsh M., Yeganegi S.: *An experimental and theoretical investigation of the regio- and stereoselectivity of the polar [3+2] cycloaddition of azomethine*. Tetrahedron 2011, **67**, 1589–1597.
19. Barański A.: *Regio and stereochemistry in [2+3] cycloaddition reactions of β -nitrostyrenes with benzonitrile N-oxide*. Polish J. Chem. 1986, **60**, 107.
20. Barański A., Cholewka E.: *Synthesis and properties of azoles and their derivatives. Part XXXII. Kinetics of the [2+3] cycloaddition of E-beta-nitrostyrene to benzonitrile N-oxides*. Polish J. Chem. 1991, **65**, 2061–2067.
21. Jasiński R., Koifman O., Barański A.: *A DFT study on the regioselectivity and molecular mechanism of nitroethene [2 + 3] cycloaddition to (Z)-C,N-diphenylnitrone and C,C,N-triphenylnitrone*. Mendeleev Commun. 2011, **21**, 262–263.
22. Jasiński R.: *Reakcje [2+3] cykloaddycji C,C,N-trifenylo- i Z-C,N-difenylnitronu z wybranymi β -podstawionymi etylenami*. Ph.D. Thesis, Cracow 2004.
23. Jasiński R., Barański A.: *Mechanistic study on the [2+3] Cycloaddition of Z-C,N-diphenylnitrone with trans-1-nitropropene-1 and trans-3,3,3-trichloro-1-nitropropene-1*. Polish. J. Chem. 2006, **80**, 1493–1502.
24. Barański A.: *Synthesis and Properties of Azoles and Their Derivatives. Part XLII. Stereoselectivity and Kinetic Study of the [2+3] Cycloaddition of E- β -Nitrostyrene to Z-C,N-Diphenylnitrone*. Polish J. Chem. 1999, **73**, 1711–1717.
25. Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A.: *A competition between carbo and hetero Diels-Alder reactions of E-2-phenyl-1-cyano-1-nitroethene to cyclopentadiene in the light of B3LYP/6–31G(d) computational study*. J. Mol. Struct. (TheoChem) 2009, **910**, 80.
26. Jasiński R.: *Termodynamiczne aspekty [2+3] cykloaddycji Z-C,N-difenylnitronu z 2-fenylo-1-R-nitroetylenami*. Czasopismo Techniczne PK (Chemia) 2006, **4-Ch**, 37–39.
27. Aizman A., Contreras R.: *Back to basics: modern reactivity concepts within the HMO theory Framework*. J. Chil. Chem. Soc. 2004, **49**, 107–111.
28. Jasiński R.: *Regio- and stereoselectivity of [2+3] cycloaddition of nitroethene to (Z)-N-aryl-C-phenylnitrones*. Coll. Czech. Chem. Commun. 2009, **74**, 1341–1349.
29. Jasiński R.: *The question of the regiodirection of the [2+3] cycloaddition reaction of triphenylnitrone to nitroethene*. Khim. Geterotsikl. Soedin., 2009, 932–934 [Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.) 2009, **45**, 748–749].
30. Domingo L.R., Picher M.T.: *A DFT study of the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition between hindered thiocarbonyl ylides and tetracyanoethylene*. Tetrahedron 2008, **64**, 1–6.
31. Huisgen R., Penelle J., Mloston G., Padias A.B., Hall H.K.: *Can polymerization trap intermediates in 1,3-dipolar cycloadditions?* J. Am. Chem. Soc. 1992, **114**, 266–274.
32. Benchouk W., Mekelleche S.M.: *Theoretical study of the mechanism and regioselectivity of the 1,3-dipolar cycloaddition of diazomethane with methyl acrylate using theoretical approaches*. J. Mol. Struct. (TheoChem) 2008, **862**, 1–6.
33. Parham W.E., Bleasdale J.L.: *Reactions of Diazo Compounds with Nitroolefins. I. The Preparation of Pyrazoles*. J. Am. Chem. Soc. 1950, **72**, 3843–3846.
34. Domingo L.R., Saéz J.A.: *Understanding the mechanism of polar Diels-Alder reactions*. Org. Biomol. Chem. 2009, **7**, 3576–3583.
35. Chattaraj P.K., Giri S., Duley S.: *Update 2 of Electrophilicity Index*. Chem. Rev. 2011, **111**, 43–75.

*Mgr Ewa DRESLER ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego (2007). Obecnie pracuje na stanowisku asystenta w Zakładzie Analitycznym w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność chromatografia gazowa, synteza organiczna.
e-mail: dresler.e@icso.com.pl, tel. 77 487 3477

Mgr Ewa JASIŃSKA ukończyła magisterskie studia na Wydziale Chemii UMCS (2002) oraz studia podyplomowe na Wydziale Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego (2003). Obecnie jest pracownikiem Centrum Technologii i Rozwoju w Grupie Azoty S.A.

Dr Ewa NOWAKOWSKA-BOGDAN ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego (1990). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w 1998 r. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – chromatografia gazowa w układzie GC/MS, synteza organiczna.

Dr hab. inż. Radomir JASIŃSKI, prof. nadzwyczajny PK ukończył studia na wydziale Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia Politechniki Radomskiej (2000) oraz studia doktoranckie przy Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN (2004). W 2014 r. decyzją Rady Wydziału Politechniki Śląskiej otrzymał stopień naukowy doktora habilitowanego. Pracuje w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej (obecnie na stanowisku profesora nadzwyczajnego). Jest kierownikiem zespołu fizycznej chemii organicznej i organokatalizy. Specjalność: fizyczna chemia organiczna, synteza połączeń heterocyklicznych, kwantowo-chemiczne modelowanie reakcji chemicznych, organokataliza.