Dr Marek Stankevič

Autoreferat

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Osiągnięcia naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego składają się na cykl sześciu publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Temat cyklu prac

„Redukcja Bircha w chemii związków fosforoorganicznych"

Lublin, 2013 r.

1. DANE PERSONALNE:

Marek Stankevič

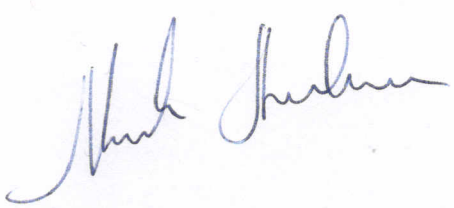
2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE:

25.02.2005 r. – data uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych. Tytuł pracy: *„BH_3 jako odczynnik redukujący w chemii fosforu - nowe syntezy i aplikacje fosfinoboranów i hydroksyfosfinoboranów"*. Promotor pracy: prof. dr hab. Kazimierz Michał Pietrusiewicz. Miejsce: Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk

18.09.2000 r – data uzyskania stopnia magistra inżyniera chemii. Tytuł pracy: *„Nowa metoda syntezy kwasów typu >P(S)OH i >P(S)SH"*. Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Janusz Rachoń. Miejsce: Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH:

Marzec 2006 – obecnie: adiunkt na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Zakład Chemii Organicznej



4. WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ

Impact factor (IF) dla publikacji podano zgodnie z rokiem opublikowania. Główny autor (korespondencyjny) wskazany jest za pomocą gwiazdki (*).

A-1. Stankevič Marek,* Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Birch reduction of aryldialkylphosphine-boranes"
Tetrahedron Letters, **2009**, *50*, 7093-7095
IF (2008) = 2.538

Mój autorski wkład w publikację **A-1** dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 85%.**

A-2. Stankevič Marek,* Włodarczyk Adam, Jaklińska Magdalena, Parcheta Renata, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Sodium in liquid ammonia – a versatile tool in modifications of arylphosphine oxides"
Tetrahedron, **2011**, *67*, 8671-8678
IF (2010) = 3.011

Mój autorski wkład w publikację **A-2** dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

A-3. Stankevič Marek,* Jaklińska Magdalena, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Michael-type addition of secondary phosphine oxides to (1,4-cyclohexadien-3-yl)phosphine oxides"
Journal of Organic Chemistry, **2012**, *77*, 1991-2000
IF (2011) = 4.45

Mój autorski wkład w publikację **A-3** dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

A-4. Stankevič Marek,* Jaklińska Magdalena, Wójcik Karolina, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„In situ dearomatisation-alkylation of arylphosphine derivatives"

European Journal of Organic Chemistry, **2012**, 2521-2534
IF (2011) = 3.329

Mój autorski wkład w publikację **A-4** dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

A-5. Stankevič Marek,* Bazan Jolanta
„Twofold modification of the phenyl substituent in phenylphosphonic acid monoester monoamides"
Journal of Organic Chemistry, **2012**, *77*, 8244-8256
IF (2011) = 4.45

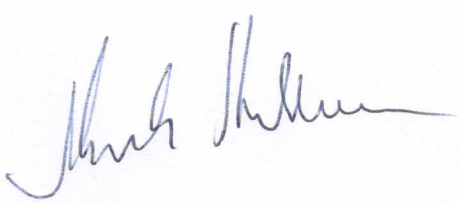
Mój autorski wkład w publikację **A-5** dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 70%.**

A-6. Stankevič Marek,* Włodarczyk Adam, Nieckarz Damian
„The reactivity of arylphosphorus acidamides under Birch reduction conditions"
European Journal of Organic Chemistry, **2013**, 4351-4371
IF (2012) = 3.344

Mój autorski wkład w publikację **A-6** dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 70%.**

Sumaryczny *impact factor*: IF = 21.122

Średni impact factor dla 6 publikacji: IF = 3.52



5. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZEDSTAWIONYCH DO HABILITACJI

Niniejsza praca habilitacyjna zatytułowana *„Redukcja Bircha w chemii związków fosforoorganicznych"* obejmuje sześć publikacji (**A1-A6**). Wszystkie publikacje ukazały się w czasopismach z listy filadelfijskiej. Zawarte są w nich wyniki dotyczące badań nad redukcją Bircha związków fosforoorganicznych zawierających co najmniej jeden podstawnik arylowy związany z atomem fosforu. Publikacja **A-4** została przez edytorów wyróżniona poprzez zaproszenie do umieszczenia własnego projektu graficznego na okładce jednego z zeszytów *European Journal of Organic Chemistry*.

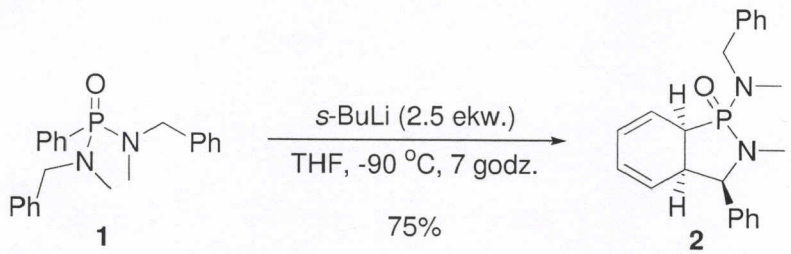
1. Wprowadzenie i cel rozprawy habilitacyjnej

Strategia konstrukcji wiązania fosfor-węgiel w związkach fosforoorganicznych opiera się w zdecydowanej większości przypadków na wykorzystaniu reaktywności atomów fosforu w takich reakcjach jak podstawienie nukleofilowe na elektrofilowym atomie fosforu,[1] podstawienie nukleofilowe z użyciem fosforowego nukleofila,[2] katalizowana kompleksami metali przejściowych reakcja sprzęgania związków typu >P(X)-H z elektrofilami węglowymi[3] czy też reakcja addycji związków typu >P(X)-H do wiązań wielokrotnych.[4] Jednak próba syntezy serii związków o zbliżonej strukturze kończy się z reguły powtórzeniem sekwencji reakcji, każdorazowo z innym substratem, powodując tym samym wzrost ogólnej liczby etapów, a co za tym idzie, generując również wyższe koszty syntezy. Rozsądnym rozwiązaniem tego problemu byłaby modyfikacja podstawników już związanych z atomem fosforu, co pozwoliłoby uzyskać nowe, bardziej sfunkcjonalizowane związki w mniejszej liczbie etapów. Związki fosforoorganiczne posiadające wbudowane grupy funkcyjne można w łatwy sposób przekształcać na drodze transformacji grup funkcyjnych (z ang. *FGI – Functional Group Interconversion*),[5] natomiast modyfikacja związków nieposiadających grup funkcyjnych musi polegać na modyfikacji szkieletu węglowego jednego z podstawników.[6]

Rozważając modyfikacje podstawnika arylowego w związkach fosforoorganicznych to jak dotychczas temat ten nie był obiektem szerszych badań, jeśli wyłączyć oczywiste przekształcenia grup funkcyjnych obecnych we fragmencie arylowym. Ze znanych dotychczas modyfikacji podstawnika arylowego praktycznie użyteczna jest reakcja sulfonowania podstawnika fenylowego w arylofosfinach i ich pochodnych prowadząca do powstania rozpuszczalnych w wodzie ligandów.[7] Znane są również przykłady *orto*-funkcjonalizacji podstawników arylowych w pochodnych arylofosfin na drodze kierowanego przez grupę funkcyjną *orto*-deprotonowania (z ang. *DoM – Directed ortho-Metallation*).[8] W tym względzie ciekawe wydają się być prace Ortiza i współpracowników, którzy przedstawili

wewnątrzcząsteczkową anionową cyklizację połączoną z dearomatyzacją podstawnika arylowego związanego z atomem fosforu (Schemat 1).[9]

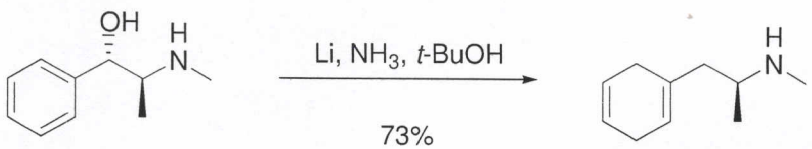
Schemat 1[9a]



1 2

Jedną z ciekawszych reakcji polegających na modyfikacji fragmentu arylowego w cząsteczce jest redukcja Bircha. Polega ona na dearomatyzacji arenu za pomocą roztworów metali alkalicznych w ciekłym amoniaku (Schemat 2).[10]

Schemat 2

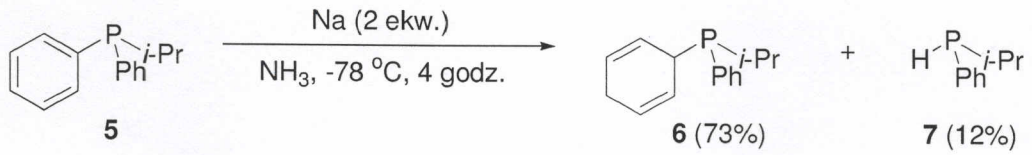


3 4

Badania prowadzone nad redukcją Bircha pozwoliły określić jej wysoką użyteczność w syntezie cykloheksadienów z niepodstawionych arenów,[11] eterów arylowych,[12] amidów[13] czy też z arenów posiadających grupy funkcyjne w łańcuchu bocznym.[14] Dearomatyzacja związków heterocyklicznych na drodze redukcji Bircha również jest możliwa. Podstawione furany,[15] pirolochinoliny,[16] pirole[17] czy pirydyny[18] tworzą odpowiednie dihydropochodne w reakcji z roztworem metalu alkalicznego w ciekłym amoniaku. Tworzący się w trakcie reakcji redukcji karboanion może być poddany reakcji z innymi aniżeli proton elektrofilami tworząc w ten sposób podstawione cykloheksadieny.[19]

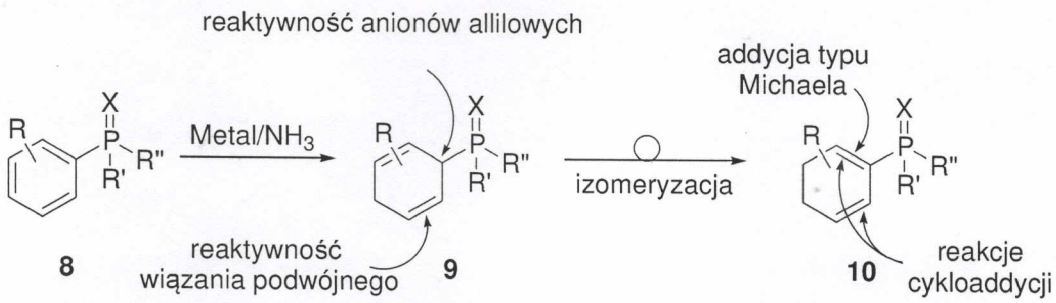
Przedstawione powyżej przykładowe zaledwie wykorzystanie redukcji Bircha w chemii organicznej pozwala jednoznacznie stwierdzić, iż jest to reakcja o dużym potencjale syntetycznym. Pomimo to wykorzystanie tej reakcji w chemii związków fosforoorganicznych było praktycznie nieznane. Wynikało to z faktu, iż reakcja arylofosfin[20] bądź ich pochodnych[21] z metalami alkalicznymi prowadziła głównie do redukcji wiązania fosfor-aryl i tworzenia odpowiednich anionów, niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji (w ciekłym amoniaku (-70 °C) bądź w THF (temp. pok.)). Jedyne wzmianki na temat możliwej redukcji Bircha związków fosforoorganicznych można było znaleźć w pracach van Doorna i współpracowników, którzy zaobserwowali dearomatyzację podstawnika arylowego w nielicznych bogatych w elektrony trzeciorzędowych fosfinach (Schemat 3).[22]

Schemat 3[22a]



Pomimo braku usystematyzowanej wiedzy na temat dearomatyzacji podstawników arylowych związanych z atomem fosforu wydaje się, że reakcja redukcji Bircha związków fosforoorganicznych ma ogromny potencjał syntetyczny wiążący się z reaktywnością otrzymywanych produktów (Schemat 4).

Schemat 4



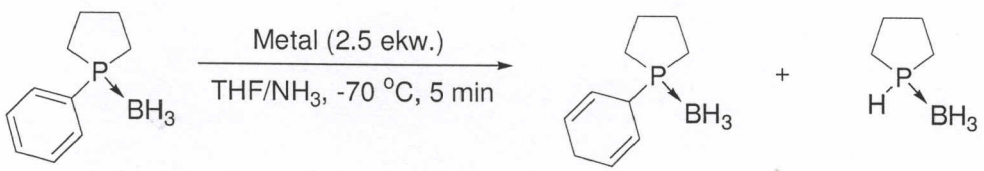
Redukcja Bircha związku **8** powinna doprowadzić do utworzenia produktu **9**, który mógłby ulegać dalszej modyfikacji na drodze addycji elektrofilowej do wiązania podwójnego, reakcji Pausona-Khanda czy też reakcji metatezy. Deprotonowanie węgla α w związku **9** pozwoliłoby wykorzystać reaktywność anionu allilowego. Izomeryzacja jednego z wiązań podwójnych w związku **9** doprowadziłaby do utworzenia związku **10**, który mógłby zostać użyty w reakcji addycji typu Michaela z różnymi nukleofilami bądź też w reakcjach cykloaddycji typu [4+2].

Mając na uwadze powyższe celem naukowym przedkładanej rozprawy habilitacyjnej było zbadanie możliwości zastosowania reakcji Bircha do redukcji związków fosforoorganicznych posiadających przynajmniej jeden podstawnik arylowy związany z atomem fosforu oraz zbadanie możliwości dalszej modyfikacji produktów takiej redukcji.

2. Redukcja Bircha boranów trzeciorzędowych fosfin

W publikacji **A-1** zawarto wyniki dotyczące redukcji Bircha boranów arylodialkilofosfin. Niniejsza praca była pierwszą jak dotąd próbą systematycznego zbadania selektywności reakcji pomiędzy boranami trzeciorzędowych arylofosfin a roztworami różnych metali alkalicznych w ciekłym amoniaku. W badaniach wykorzystano cztery modelowe substraty, które poddawano reakcji z roztworami różnych metali alkalicznych. Badania wykazały, iż selektywność reakcji pomiędzy boranem trzeciorzędowej fosfiny a roztworem solwatowanych elektronów zależy od użytego metalu alkalicznego, a dokładnie od jego potencjału standardowego (Schemat 5).

Schemat 5



11 **12** **13**

Li (E^o = -3.05 V (woda), E^o = -2.24 V (amoniak))	19%	37%
K (E^o = -2.93 V (woda), E^o = -1.98 V (amoniak))	36%	28%
Na (E^o = -2.71 V (woda), E^o = -1.85 V (amoniak))	84%	0%

Użycie litu, posiadającego najniższy potencjał standardowy (E^o = -3.05 V (woda), E^o = -2.24 V (amoniak)), powodowało przesunięcie kierunku reakcji w stronę redukcji wiązania fosfor-aryl i utworzenia anionu boranu drugorzędowej fosfiny. Potas, posiadający nieco wyższy potencjał standardowy (E^o = -2.93 V (woda), E^o = -1.98 V (amoniak)), powodował utworzenie w przewadze produktu redukcji Bircha, natomiast użycie sodu, posiadającego najwyższy z testowanych metali alkalicznych potencjał standardowy (E^o = -2.71 V (woda), E^o = -1.85 V (amoniak)), pozwoliło na selektywne utworzenie wyłącznie produktu redukcji Bircha. Analogiczną reaktywność zaobserwowano również w przypadku pozostałych modelowych boranów z wyjątkiem boranu posiadającego podstawnik benzylowy związany z atomem fosforu. W warunkach reakcji podstawnik ten ulegał preferencyjnie odszczepieniu tworząc odpowiedni anion boranu drugorzędowej fosfiny. W tym przypadku ciekawa okazała się obserwacja zależności wydajności produktu redukcji Bircha od użytego źródła protonów. Dla NH_4Cl, AcOH oraz *p*-TsOH wydajności produktu redukcji Bircha wyniosły odpowiednio 19%, 39% i 53%.

Innym możliwym sposobem na przesunięcie selektywności reakcji boranów benzylofosfin z roztworem solwatowanych elektronów w kierunku redukcji Bircha mogło być użycie metalu o jeszcze wyższym niż sód potencjale standardowym. Spośród dostępnych metali magnez posiadał wyższy potencjał standardowy (E^o = -2.36 V (woda)), i rzeczywiście,

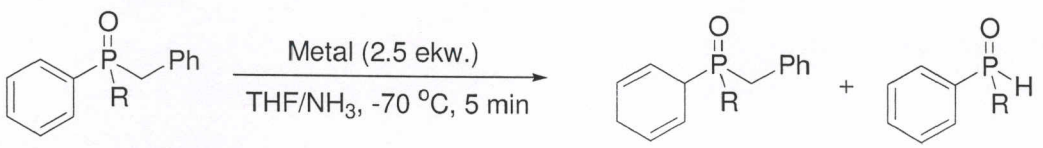
jego użycie pozwoliło uzyskać z dobrą wydajnością produkt redukcji Bircha badanego boranu benzylofosfiny.

3. Redukcja Bircha tlenków fosfin

Dalsza część badań, których wyniki umieszczone zostały w publikacji **A-2**, poświęcona była sprawdzeniu reaktywności tlenków arylofosfin wobec roztworów metali alkalicznych w ciekłym amoniaku. Związki te nie były jak dotąd przedmiotem tego typu badań. Szczególny nacisk położony został na zbadanie możliwości selektywnej dearomatyzacji podstawnika arylowego w tych związkach. Mając w pamięci opisane w publikacji **A-1** wyniki dotyczące aktywności poszczególnych metali alkalicznych, do badań nad dearomatyzacją tlenków arylofosfin został użyty wyłącznie sód.

Przeprowadzone badania wskazywały, iż generalnie reaktywność tlenków arylofosfin względem sodu w ciekłym amoniaku jest bardzo podobna do reaktywności odpowiednich boranów arylofosfin. Tlenki arylodialkilofosfin ulegały redukcji Bircha w sposób selektywny. W przypadku tlenków posiadających podstawnik benzylowy reaktywność związków była mniej klarowna (Schemat 6).

Schemat 6



14 → **15** + **16**

	15	**16**
R = *t*-Bu	59%	-
R = Me	-	47%
R = Bn	-	81%
R = 2-$PyCH_2$	-	29%
R = MOM	24%	36% i 14%

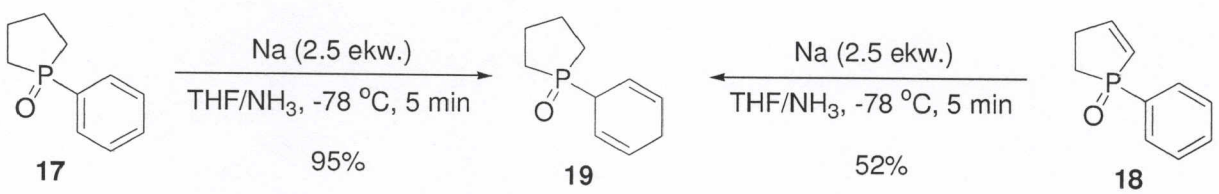
Porównując wyniki reakcji pomiędzy roztworem sodu w ciekłym amoniaku i boranem benzylofosfiny, omawianym powyżej, oraz jego analogiem tlenkowym można stwierdzić, iż obecność ugrupowania P=O w cząsteczce przesuwa w znacznym stopniu selektywność reakcji w kierunku redukcji Bircha. Wynika to najprawdopodobniej z tego, iż ugrupowanie fosforylowe lepiej stabilizuje tworzący się w wyniku jednoelektronowej redukcji anionorodnik, co umożliwia jego dalsze przekształcenia bez rozrywania wiązania fosfor-węgiel. Okazało się również, iż nie tylko obecność wiązania P=O ma wpływ na selektywność dearomatyzacji podstawnika fenylowego ale również obecność dużego podstawnika związanego z atomem fosforu sprzyja przesunięciu selektywności reakcji w kierunku redukcji

Bircha. Z kolei obecność małych podstawników na atomie fosforu (Me, Bn, 2-PyCH$_2$ czy MOM) faworyzuje redukcję wiązania fosfor-benzyl.

Badane tlenki trzeciorzędowych diaryloalkilofosfin oraz tlenki triarylofosfin ulegały wyłącznie redukcji wiązania fosfor-aryl tworząc odpowiednie tlenki drugorzędowych fosfin. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj wysoce efektywne przekształcenie tlenku trifenylofosfiny w tlenek difenylofosfiny za pomocą sodu w ciekłym amoniaku. Wydaje się, iż ta reakcja mogłaby być jedną z metod utylizacji tlenku trifenylofosfiny, będącego produktem ubocznym reakcji Wittiga czy Mitsunobu, i jego „zawracania" do syntezy organicznej. Z kolei tlenek difenylometylofosfiny w reakcji z sodem w ciekłym amoniaku w identyczny sposób tworzył z wysoką wydajnością tlenek fenylometylofosfiny. Dotychczas synteza tego tlenku nastręczała dużo kłopotów, natomiast za pomocą tej reakcji związek ten udało się łatwo otrzymać w gramowych ilościach.

Do badań nad redukcją Bircha wybrano również serię tlenków fosfolanów i fosfolenów. Okazało się, że tlenki fosfolanów ulegają efektywnie redukcji Bircha podstawnika fenylowego z zachowaniem cyklicznej struktury cząsteczki, z kolei tlenki 2-fosfolenów ulegały dodatkowo redukcji wiązania podwójnego (Schemat 7).

Schemat 7



Co ciekawe, izolowane wiązanie podwójne znajdujące się w cząsteczce nie ulegało nasyceniu w warunkach reakcji. Natomiast w niektórych przypadkach obecność wiązania podwójnego w pozycji 3 pierścienia fosfolenu powodowała otwarcie tego pierścienia i utworzenie tlenku drugorzędowej fosfiny posiadającej fragment 2-butenylowy.

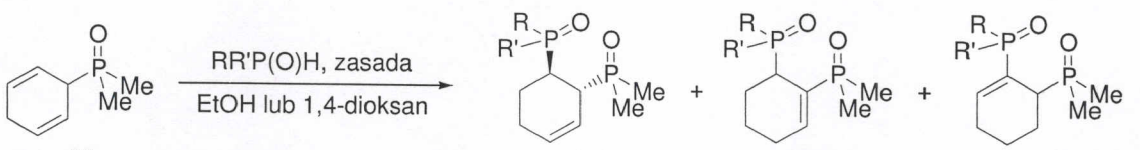
4. Addycja Michaela tlenków drugorzędowych fosfin do produktów redukcji Bircha

Redukcja Bircha niektórych boranów oraz tlenków trzeciorzędowych arylofosfin prowadzi do utworzenia produktu posiadającego podstawnik 1,4-cykloheksadienyl-3-owy związany z atomem fosforu. Obecność dwóch wiązań podwójnych w tym podstawniku stwarza możliwość wykorzystania takich produktów w dalszych przemianach prowadzących do otrzymania bardziej skomplikowanych struktur. Jednym z możliwych przekształceń tego typu związków jest addycja typu Michaela jednak w tym przypadku konieczna jest izomeryzacja jednego z wiązań podwójnych. Izomeryzację wiązania podwójnego w

podstawniku cykloheksadienylowym oraz addycję Michaela można przeprowadzić jednocześnie jeżeli przekształcenie takie będzie zachodziło w obecności odpowiedniej ilości zasady.[23] Próby przyłączenia boranu drugorzędowej fosfiny do boranu (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfiny w obecności zasady nie powiodły się. Wydaje się, że problemem w tym przypadku była niemożność izomeryzacji substratu w warunkach reakcji. Przeprowadzenie syntezy w dwóch etapach, w pierwszym etapie izomeryzację wiązania podwójnego a następnie addycję Michaela boranu drugorzędowej fosfiny, pozwoliło otrzymać pożądany produkt ale jako ditlenek a nie diboran. Z kolei reakcja tlenku (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfiny z tlenkiem drugorzędowej fosfiny w obecności zasady prowadziła utworzenia pożądanego ditlenku difosfiny posiadającego łącznik cykloheksenylowy. Optymalizacja warunków reakcji przeprowadzona na tlenku (1,4-cykloheksadien-3-ylo)dimetylofosfiny i tlenku difenylofosfiny pozwoliła stwierdzić, iż selektywność reakcji zależy od użytej zasady. Poza docelowym 3,4-bis(fosfinoilo)cykloheksenem obserwowane było tworzenie się 2,3-bis(fosfinoilo)cykloheksenu, będącego produktem izomeryzacji wiązania podwójnego pierwotnego produktu, czy też 1,2,3-tris(fosfinoilo)cykloheksanu, będącego produktem podwójnej addycji Michaela tlenku drugorzędowej fosfiny do produktu redukcji Bircha. Spośród badanych zasad najwyższą selektywność reakcji w kierunku 3,4-bis(fosfinoilo)cykloheksenu uzyskano stosując etanolan sodu w etanolu.

W następnym kroku przeprowadzono serię reakcji izomeryzacji-addycji z różnymi związkami typu >P(O)H (Schemat 8).

Schemat 8



	21	22	23
$Ph_2P(O)H$	82%	9%	-
$(1\text{-Np})_2P(O)H$	69%	-	-
Pho-AnP(O)H	70% (54% de)	20% (27% de)	5% (44% de)
Phi-PrP(O)H	43% (15% de)	-	37% (25% de)
$(n\text{-Hex})_2P(O)H$	24%	36%	-
$(EtO)_2P(O)H$		Brak reakcji	
Ph(EtO)P(O)H		Brak reakcji	

Generalnie, reakcja **20** z tlenkami drugorzędowych fosfin prowadzi do powstania bis(fosfinoilo)cykloheksenów z dobrymi wydajnościami, natomiast budowa finalnego produktu wydaje się zależeć od użytego tlenku drugorzędowej fosfiny. Tlenki drugorzędowych fosfin posiadające duże podstawniki na atomie fosforu tworzą głównie produkty **21**, czasami są to wyłączne produkty reakcji. W przypadku tlenków posiadających mniejsze podstawniki zauważalna staje się obecność produktów izomeryzacji pierwotnego produktu reakcji, tj. związków **22** i **23**. Użycie niesymetrycznie podstawionych tlenków

drugorzędowych fosfin powoduje powstawanie mieszanin diastereomerów, przy czym diastereoselektywność omawianej sekwencji reakcji nie była wysoka.

Co ciekawe, inne związki typu >P(O)H niż tlenki drugorzędowych fosfin (drugorzędowe fosforyny i *H*-fosfiniany) nie ulegały reakcji ze związkiem **20**. Późniejsze badania pozwoliły stwierdzić, iż brak reaktywności wynika z niskiej zasadowości anionów $(EtO)_2P\text{-}O^-$ oraz $Ph(EtO)P\text{-}O^-$, które nie są w stanie uruchomić proces izomeryzacji wiązania podwójnego w związku **20**.

Obecność dwóch wiązań podwójnych we fragmencie cykloheksadienylowym tlenku **20** stwarza możliwość wprowadzenia dwóch fragmentów fosfinoilowych co zostało przeprowadzone w reakcji tlenku **20** z nadmiarem tlenku difenylofosfiny.

Synteza bis-(fosfinoilo)podstawionych cykloheksenów oraz tris-(fosfinoilo)podstawionych cykloheksanów z odpowiednich tlenków arylofosfin na drodze dwuetapowej syntezy nie miała jak dotąd precedensów w literaturze. Metoda ta jednak może stanowić bardzo dobre narzędzie w syntezie *P,C*-chiralnych ligandów difosfinowych posiadających sztywny łącznik cykloheksylowy.

5. *In situ* redukcja Bircha-alkilowanie pochodnych trzeciorzędowych fosfin

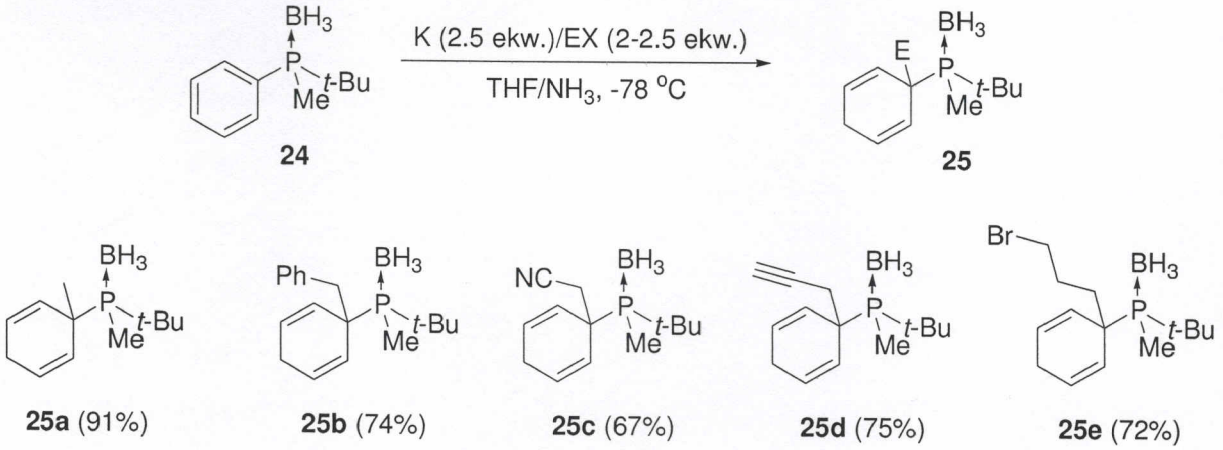
Działanie za pomocą metalu alkalicznego na związek aromatyczny w ciekłym amoniaku powoduje tworzenie się 1,4-cykloheksadienu jako produktu reakcji. Produktem pośrednim redukcji Bircha jest karboanion, który może być poddany działaniu innego niż proton elektrofila dając w ten sposób dostęp do funkcjonalizowanych cykloheksadienów.[24] W przypadku pochodnych trzeciorzędowych fosfin identyczne postępowanie powinno doprowadzić do utworzenia podstawionej w pozycji α pochodnej (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfiny, czyli *de facto* funkcjonalizacja substratu następuje w pozycji *ipso* pierścienia arylowego.

W publikacji **A-4** przeprowadzono badania nad sekwencją reakcji redukcja Bircha-alkilowanie na serii modelowych boranów oraz tlenków trzeciorzędowych fosfin (Schemat 9).

Przeprowadzenie sekwencji reakcji redukcja Bircha-alkilowanie boranów trzeciorzędowych arylodialkilofosfin prowadziło do powstania podstawionych w pozycji α boranów (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfin. Jednak z uwagi na zatłoczenie steryczne wokół atomu węgla α jedynie pierwszorzędowe halogenki alkilowe ulegały reakcji z karboanionem. W przypadku niektórych boranów arylodialkilofosfin posiadających małe podstawniki alkilowe obserwowano również tworzenie się boranów trialkilofosfin. Związki takie mogły powstać wyłącznie wtedy gdy w warunkach reakcji następowało rozerwanie wiązania fosfor-

aryl i utworzenie anionu boranu drugorzędowej fosfiny, który ulegał następnie reakcji alkilowania.

Schemat 9



25a (91%) **25b** (74%) **25c** (67%) **25d** (75%) **25e** (72%)

Borany arylodialkilofosfin posiadające labilną grupę benzylową lub borany alkilodiarylofosfin w identycznej sekwencji reakcji tworzyły w przeważającej części produkty wymiany podstawnika benzylowego lub fenylowego na podstawnik alkilowy. Związki takie powstawały w momencie, gdy reakcja pomiędzy substratem a roztworem solwatowanych elektronów prowadziła do rozerwania wiązania fosfor-aryl a nie do redukcji Bircha. Powstające aniony boranów drugorzędowych fosfin w reakcji z halogenkami alkilowymi tworzyły obserwowane produkty.

Badania przeprowadzone z użyciem serii różnych elektrofili pozwoliły stwierdzić, iż sekwencja reakcji redukcja Bircha-alkilowanie pozwala otrzymać pochodne boranów (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfin posiadające funkcjonalizowane podstawniki na atomie węgla α. W warunkach reakcji halogenki alkilowe posiadające dodatkowe funkcje w szkielecie węglowym, takie jak nitrylowa, alkenylowa, alkynylowa czy estrowa, ulegają reakcji alkilowania z zachowaniem tej funkcji. Użycie halogenków alkilowych posiadających dodatkową funkcję fosforową pozwoliło uzyskać związki posiadające dwie funkcje fosforowe ale tylko w przypadku gdy łącznik węglowy w halogenku alkilowym posiadał co najmniej trzy atomy węgla. Powyższa metoda jest o tyle istotna, że z jej pomocą można otrzymać związki difosforowe zawierające dwa różne fragmenty fosforowe.

Związki difosforowe posiadające dwa identyczne fragmenty fosforowe można teoretycznie otrzymać działając substechiometryczną ilością dihaloalkanu na generowany *in situ* karboanion pochodnej (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfiny. Przeprowadzone próby potwierdziły tę możliwość, jednak wydajności reakcji były raczej niskie.

Dotychczasowa część badań koncentrowała się głównie na przekształceniu podstawnika fenylowego w α podstawiony podstawnik 1,4-cykloheksadienylowy. W tym kontekście interesująca wydawała się również możliwość wymiany podstawnika fenylowego

na podstawnik alkilowy co dałoby w przypadku pochodnych arylodialkilofosfin dostęp do pochodnych trialkilofosfin. Okazało się, iż modyfikacja warunków reakcji pozwala na selektywne rozerwanie wiązania fosfor-fenyl w boranach arylodialkilofosfin i wprowadzenie podstawnika alkilowego w reakcji powstającego anionu boranu drugorzędowej fosfiny z halogenkiem alkilowym.

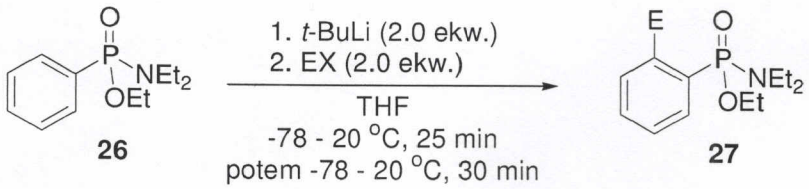
Zebrane w publikacji **A-4** wyniki są pierwszą jak dotąd próbą ekstensywnej modyfikacji podstawnika fenylowego związanego z atomem fosforu w pochodnych arylofosfin. Zastosowana metodologii umożliwiła przekształcenie mało reaktywnego podstawnika arylowego w podstawnik zawierający dwa reaktywne wiązania podwójne węgiel-węgiel oraz, dodatkowo, funkcję w łańcuchu bocznym. Daje to możliwość dalszej intensywnej modyfikacji cząsteczki, prowadzącej do powstawania bardziej skomplikowanych układów.

6. Redukcja Bircha monoestrów monoamidów kwasów arylofosfonowych

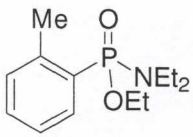
Omawiane dotychczas wyniki dotyczyły przede wszystkim redukcji Bircha pochodnych arylofosfin bądź wykorzystania produktów redukcji Bircha jako substratów w syntezie nowych organicznych związków fosforu. Oczywistym rozszerzeniem zastosowania redukcji Bircha w chemii związków fosforoorganicznych byłoby wykorzystanie pochodnych kwasów arylofosforowych, które ze względu na różny możliwy sposób podstawienia stanowią ogromną klasę związków. W publikacji **A-5** podjęto próbę wykorzystania monoestrów monoamidów kwasów arylofosfonowych jako substratów w redukcji Bircha. Na początku konieczne było rozwiązanie problemu dostępności substratów. Monoestry monoamidy kwasów arylofosfonowych najłatwiej jest otrzymać z dichlorków kwasów arylofosfonowych bądź dichloroarylofosfin, jednak poza $PhP(O)Cl_2$ i $PhPCl_2$ żadne z nich nie są handlowo dostępne. Wydawało się, że problem ten można byłoby częściowo ominąć poprzez modyfikację podstawnika fenylowego w monoestrze monoamidzie kwasu fenylofosfonowego na drodze kierowanego *orto*-deprotonowania (z ang. *DoM – Directed ortho-Metallation*) a następnie reakcji tak powstałego karboanionu z różnymi elektrofilami. W ten sposób można byłoby w łatwy sposób otrzymać serię *orto*-podstawionych pochodnych kwasów arylofosfonowych wychodząc z tego samego substratu. Reakcja D*o*M jest bardzo popularna w klasycznej chemii organicznej[25] jednak jej wykorzystanie w chemii związków fosforoorganicznych jest małe[26] i niewspółmierne z jej potencjałem.

Próby syntezy *orto*-podstawionych pochodnych kwasów arylofosfonowych z wykorzystaniem reakcji kierowanego *orto*-deprotonowania powiodły się i pozwoliły otrzymać serię związków posiadających zmodyfikowany podstawnik fenylowy (Schemat 10).

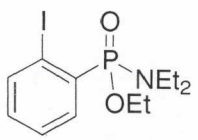
Schemat 10



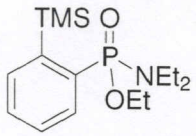
26 **27**



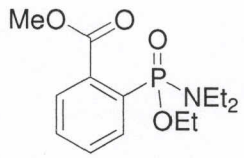
27a (91%)



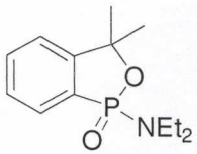
27b (67%)



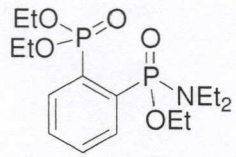
27c (82%)



27d (32%)



27e (55%)



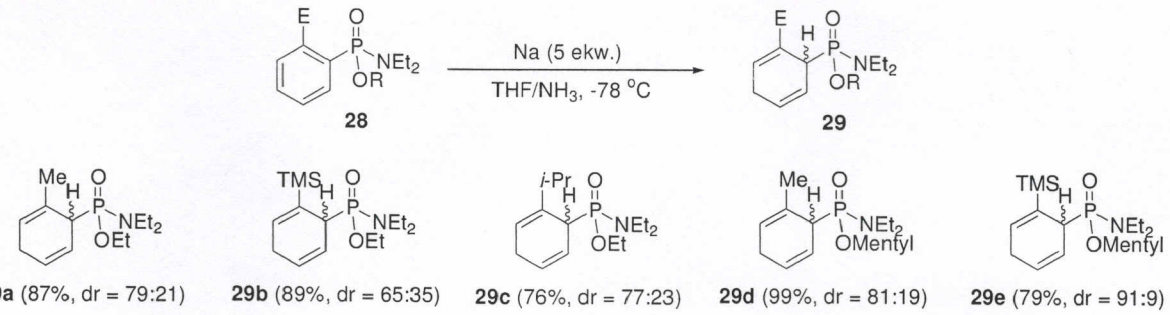
27f (70%)

Co ciekawe, halogenki alkilowe, poza jodkiem metylu, nie tworzyły produktów *orto* funkcjonalizacji. Okazało się, że tworzący się w wyniku reakcji D*o*M karboanion jest słabo stabilizowany i przez to zachowuje się bardziej jak zasada aniżeli nukleofil. Z kolei elektrofile, nawet zatłoczone ale nieposiadające kwaśnych protonów, ulegały reakcji z karboanionem tworząc pożądane *orto*-podstawione pochodne kwasów arylofosfonowych. Użycie aldehydów i ketonów w tej reakcji prowadziło do utworzenia produktów posiadających strukturę 1-fosfa-1-oksaindanu. Związki o takiej strukturze mogły powstać w wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji substytucji podstawnika alkoksylowego na atomie fosforu przez anion alkoksylowy powstały w wyniku addycji karboanionu do grupy karbonylowej aldehydu lub ketonu.

Brak pożądanej reaktywności halogenków alkilowych w reakcji D*o*M monoestru monoamidu kwasu fenylofosfonowego udało się częściowo ominąć wykorzystując stopniową modyfikację uprzednio wprowadzonego podstawnika metylowego poprzez działanie na pochodną kwasu *o*-tolilofosfonowego mocną zasadą a następnie halogenkiem alkilowym. W ten sposób udało się otrzymać pochodne kwasów *o*-(etylofenylo)fosfonowego oraz *o*-(izopropylofenylo)fosfonowego, natomiast próba przekształcenia w ten sam sposób podstawnika izopropylowego w podstawnik *t*-butylowy powodowała raczej deprotonowanie pozycji 6 w pierścieniu arylowym.

Wybrane pochodne *orto*-podstawionych kwasów arylofosfonowych zostały poddane redukcji Bircha (Schemat 11).

Schemat 11



29a (87%, dr = 79:21) **29b** (89%, dr = 65:35) **29c** (76%, dr = 77:23) **29d** (99%, dr = 81:19) **29e** (79%, dr = 91:9)

Okazało się, że wszystkie badane substraty ulegały wyłącznie redukcji Bircha tworząc odpowiednie pochodne kwasów (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfonowych z dobrymi wydajnościami. Jest to pierwszy jak dotąd przypadek, gdy ester kwasu arylofosforowego ulega reakcji dearomatyzacji podstawnika arylowego a nie reakcji rozerwania wiązania fosfor-tlen. Wszystkie znane dotychczas przykłady tego typu reakcji prowadziły do rozpadu wiązania P-O i utworzenia P-anionu.

Z uwagi na niesymetryczne podstawienie arenu jego dearomatyzacja prowadziła każdorazowo do utworzenia mieszanin dwóch diastereomerów, przy czym diastereoselektywność reakcji wzrastała wraz ze wzrostem objętości podstawnika alkoksylowego przy atomie fosforu.

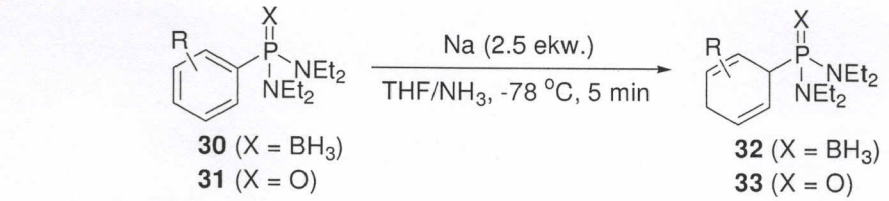
Przedstawione w publikacji **A-5** wyniki po raz drugi wskazują, iż obecność podstawnika fenylowego na atomie fosforu może pozwolić na ekstensywną modyfikację tego podstawnika oraz syntezę całej gamy nowych związków fosforoorganicznych.

7. Redukcja Bircha amidów kwasów fosforowych

W publikacji **A-5** przedstawiono wyniki dotyczące redukcji Bircha monoestrów monoamidów kwasów arylofosfonowych. Dalsza praca ukierunkowana została na zbadanie możliwości dearomatyzacji podstawnika arylowego w amidach kwasów fosforowych. Z uwagi na różny sposób podstawienia ta ogólna nazwa obejmuje szeroką gamę związków, a mianowicie: diamidy kwasów fosfonowych, diamidy kwasów boranatofosfonawych, diamidy kwasów tiofosfonowych, amidy kwasów fosfinowych, amidy kwasów boranatofosfinawych oraz amidy kwasów tiofosfinowych. W publikacji **A-6** zawarte zostały wyniki badań nad redukcją Bircha wymienionych powyżej klas związków.

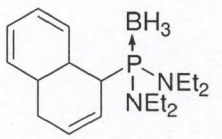
W pierwszej części badania skoncentrowały się nad redukcją Bircha diamidów kwasów fosforowych (Schemat 12).

Schemat 12



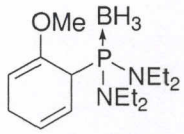
30 (X = BH_3)
31 (X = O)

32 (X = BH_3)
33 (X = O)

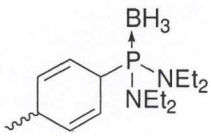


32a (74%)

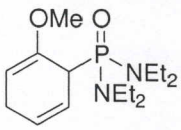
32b (69%)



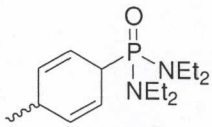
32c (75%)



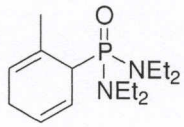
32d (90%)



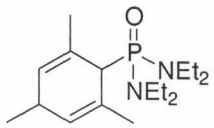
33a (60%)



33b (69%)



33c (60%)

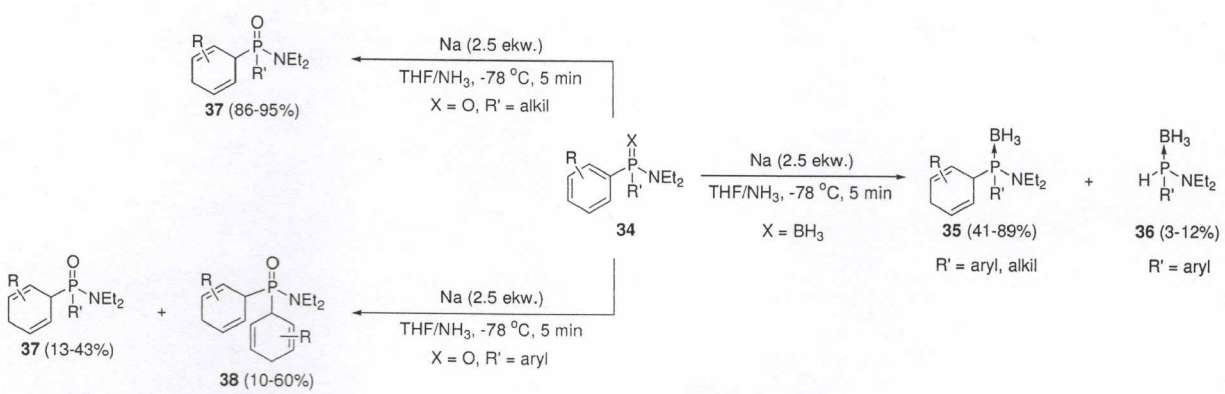


33d (83%)

Okazało się, że zarówno diamidy kwasów aryloboranatofosfonawych jak i diamidy kwasów arylofosfonowych ulegały efektywnie redukcji Bircha tworząc odpowiednie pochodne z dobrymi wydajnościami. W niektórych przypadkach obserwowano powstawanie niewielkich ilości $(Et_2N)_2P(BH_3)H$ lub $(Et_2N)_2P(O)H$, będących produktami rozrywania wiązania fosfor-aryl.

Dalsze badania skoncentrowały się na reaktywności amidów kwasów aryloboranatofosfinawych oraz amidów kwasów arylofosfinowych wobec roztworów solwatowanych elektronów (Schemat 13).

Schemat 13



Okazało się, że amidy kwasów boranatofosfinawych posiadające dwa podstawniki arylowe związane z atomem fosforu ulegają głównie redukcji Bircha tylko jednego z

podstawników arylowych, natomiast produkty rozerwania wiązania fosfor-aryl powstawały w bardzo małych bądź małych ilościach. Jest to całkowite przeciwieństwo do boranów trzeciorzędowych diarylofosfin, które w takich samych warunkach ulegały redukcji wiązania fosfor-aryl. Jest to pierwszy przypadek gdy związek fosforoorganiczny posiadający dwa podstawniki arylowe ulegał redukcji Bircha fragmentu arylowego a nie redukcji wiązania fosfor-aryl.

Amidy kwasów aryloalkilofosfinowych w identycznych warunkach selektywnie ulegały redukcji Bircha, natomiast amidy kwasów diarylofosfinowych nieoczekiwanie przejawiały tendencję do ulegania redukcji Bircha obu podstawników arylowych. Jak dotąd obserwacja taka nie miała precedensów w literaturze.

Niesymetrycznie podstawione amidy kwasów boranatofosfinawych i fosfinowych posiadające niesymetryczne podstawniki arylowe powinny były ulegać redukcji Bircha z utworzeniem mieszanin diastereomerów. Mając w pamięci wyniki uzyskane w publikacji **A-5** należało spodziewać się tworzenia się w przewadze jednego z diastereomerów co rzeczywiście miało miejsce. Nadmiary diastereomeryczne uzyskanych mieszanin produktów wahały się w przedziale 54-70% de. W przypadku amidów kwasów fosfinowych redukcja Bircha jednego z podstawników arylowych była utrudniona ze względu na tendencję związku do ulegania podwójnej redukcji Bircha jednak w niektórych przypadkach udało się uzyskać produkt dearomatyzacji tylko jednego podstawnika arylowego. W tych przypadkach nadmiary diastereomeryczne wahały się w przedziale 12-100% de.

Najważniejszymi osiągnięciami badań zebranych w publikacji **A-6** było odkrycie selektywnej redukcji Bircha jednego z podstawników arylowych w amidach kwasów diaryloboranatofosfinawych co nie miało dotychczas precedensów w literaturze oraz obserwacja podwójnej dearomatyzacji podstawników arylowych w amidach kwasów diarylofosfinowych. Każda z tych unikalnych obserwacji nie tylko poszerza zasób wiedzy dotyczącej reaktywności związków fosforoorganicznych wobec roztworów metali alkalicznych w ciekłym amoniaku ale również daje narzędzie do selektywnego przekształcania podstawka arylowego w pewnych klasach związków fosforoorganicznych.

8. Podsumowanie

Cel badawczy niniejszej rozprawy habilitacyjnej zakładał rozpoznanie możliwości dearomatyzacji podstawnika arylowego w związkach fosforoorganicznych posiadających przynajmniej jeden podstawnik arylowy związany z atomem fosforu na drodze redukcji Bircha oraz zastosowanie otrzymanych produktów w syntezie nowych związków fosforoorganicznych. Powodem podjęcia badań w tym kierunku była chęć wykorzystania podstawnika arylowego związanego z atomem fosforu jako miejsca, którego modyfikacja stwarza możliwość otrzymania nowych związków fosforoorganicznych o bardziej

skomplikowanej strukturze oraz specyficznych właściwościach. Z uwagi na fakt, iż związki arylofosforowe są łatwo dostępne, daje to bardzo szeroką pulę substratów do badań.

Jako że redukcja Bircha związków fosforoorganicznych była dotychczas praktycznie nieznana, duża część badań poświęcona została sprawdzeniu reaktywności szeregu klas związków fosforoorganicznych wobec roztworów metali alkalicznych w ciekłym amoniaku. Przeprowadzone badania pozwoliły przynajmniej częściowo ustalić zakres substratów, które mogą ulegać redukcji Bircha jak również wykorzystać produkty redukcji Bircha w syntezie pochodnych difosfin posiadających łącznik cykloheksenylowy bądź cykloheksylowy.

Większa część uzyskanych wyników została dotychczas opublikowana w czasopismach naukowych. Badania dotychczas nieopublikowane i nieujęte w niniejszej rozprawie habilitacyjnej to:

1. Badania reaktywności siarczków trzeciorzędowych arylofosfin wobec roztworów metali alkalicznych w ciekłym amoniaku.
2. Badania reaktywności estrów kwasów arylofosforowych wobec roztworów metali alkalicznych w ciekłym amoniaku.
3. Badania nad wykorzystaniem roztworów solwatowanych elektronów w syntezie nieracemicznych *P*-chiralnych amidów kwasów boranatofosfinawych i boranów drugo i trzeciorzędowych fosfin z diastereomerycznie czystego monoestru monoamidu kwasu fenyloboranatofosfonawego.
4. Badania desymetryzacji symetrycznie podstawionych amidów kwasów diaryloboranatofosfinawych, posiadających chiralny fragment amidowy, za pomocą roztworu solwatowanych elektronów.

Najważniejsze osiągnięcia pracy habilitacyjnej:

1. Opracowanie redukcji Bircha boranów trzeciorzędowych arylodialkilofosfin. Selektywność redukcji zależała od użytego metalu alkalicznego i wzrastała wraz ze wzrostem potencjału standardowego metalu alkalicznego.
2. Opracowanie redukcji Bircha tlenków trzeciorzędowych arylodialkilofosfin, w tym tlenków fosfolanów i fosfolenów.
3. Opracowanie efektywnej metody syntezy tlenku fenylometylofosfiny na drodze reduktywnego rozerwania wiązania fosfor-fenyl w tlenku difenylometylofosfiny.
4. Opracowanie syntezy α-podstawionych pochodnych (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfin na drodze sekwencji reakcji redukcja Bircha-alkilowanie wyjściowych pochodnych arylofosfin. Podejście to daje to dostęp do produktów posiadających zatłoczone czwartorzędowe centrum węglowe w bezpośrednim sąsiedztwie atomu fosforu.
5. Opracowanie metody syntezy ditlenków difosfin posiadających łącznik cykloheksenylowy na drodze sekwencji reakcji izomeryzacji wiązania podwójnego –

addycji typu Michaela tlenków drugorzędowych fosfin do tlenków (1,4-cykloheksadien-3-ylo)fosfin. Metoda ta stwarza możliwość syntezy nowych ligandów difosfinowych posiadających łącznik cykloheksylowy.

6. Opracowanie metody syntezy monoestrów monoamidów kwasów arylofosfonowych na drodze reakcji kierowanego *orto*-deprotonowania monoestrów monoamidów kwasu fenylofosfonowego. Jest to pierwszy przykład *orto*-funkcjonalizacji tej klasy związków fosforoorganicznych.
7. Opracowanie redukcji Bircha monoestrów monoamidów kwasów arylofosfonowych. Niesymetryczne podstawienie fragmentu arylowego powodowało powstawanie mieszanin diastereomerów, w niektórych przypadkach z wysokim nadmiarem diastereomerycznym.
8. Opracowanie redukcji Bircha diamidów kwasów boranatofosfonawych i fosfonowych a także amidów kwasów boranatofosfinawych i fosfinowych. W przypadku amidów kwasów diaryloboranatofosfinawych po raz pierwszy zaobserwowano dearomatyzację jednego podstawnika arylowego a nie rozerwanie wiązania fosfor-aryl jak w przypadku pochodnych trzeciorzędowych diarylofosfin. W przypadku amidów kwasów diarylofosfinowych po raz pierwszy zaobserwowano tendencję związków do ulegania podwójnej redukcji Bircha.

Literatura:

1. a) Tamura K., Sugiya M., Yoshida K., Yanagisawa A., Imamoto T., *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 4400–4403. b) Garcia-Álvarez R., Diez J., Crochet P., Cadierno V., *Organometallics*, **2010**, *29*, 3955–3965. c) Castaldi M. P., Gibson, S. E., Rudd M., White A. J. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3432–3435. d) Zhang W., Zhang X., Angew. *Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5515–5518.

2. a) Hou D.-R., Reibenspies J. H., Burgess K., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 206–215. b) Hao X., Kuriyama M., Chen Q., Yamamoto Y., Yamada K.-i., Tomioka K., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4470–4473. c) Nandi P., Dye J. L., Bentley P., Jackson J. E., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1689–1692. d) Lotz M., Schuecker R., Mereiter K., Knochel P., *Organometallics*, **2010**, *29*, 6503–6508.

3. a) Brauer D. J., Hingst M., Kottsieper K. W., Liek K., Nickel T., Tepper M., Stelzer O., Sheldrick W. S., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *645*, 14–26. b) Senda T., Ogasawara M., Hayashi T., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 6852–6856. c) Gelman D., Jiang L., Buchwald S. L., *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 2315–2318.

4. a) Jiménez M. V., Pérez-Torrente J. J., Bartolomé M. I., Oro L. A., *Synthesis*, **2009**, 1916–1922. b) Sato A., Yorimitsu H., Oshima K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1694–1696. c) Hayashi M., Matsuura Y., Watanabe Y., *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 9248–9251. d) Ibrahem I., Hammar P., Vesely J., Rios R., Eriksson L., Córdova A., *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, 1875–1884.

5. a) Kim Y. K., Lee S. J., Ahn K. H., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7807–7813. b) Saxon E., Armstrong J. I., Bertozzi C. R., *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2141–2143. c) Kless A., Lefeber C.,

Spannenberg A., Kempe R., Baumann W., Holz J., Börner A., *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 14599–14606. d) Lam F., Xu J. X., Chan K. S., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 8414–8418.
6. a) Piestert F., Fetouaki R., Bogza M., Oeser T., Blümel J., *Chem. Commun.*, **2005**, 1481–1483. b) Anderson C. E., Apperley D. C., Batsanov A. S., Dyer P. W., Howard J. A. K., *Dalton Trans.*, **2006**, 4134–4145. c) Chatterjee S., Doyle R., Hockless D. C. R., Salem G., Willis A. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1829–1830.
7. Ferreira M., Bricout H., Azaroual N., Gaillard C., Landy D., Tilloy S., Monflier E., *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*, 1193–1203.
8. a) Gray M., Chapell B. J., Felding J., Taylor N. J., Snieckus V., *Synlett*, **1998**, 422–424. b) Baillie C., Xiao J., *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 4159–4168. c) Williams D. B. G., Evans S. J., de Bod H., Mokhadinyana M. S., Hughes T., *Synthesis*, **2009**, 3106–3112. d) Rodríguez V. Y., del Águila M. Á., Iglesias M. J., López Ortiz F., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 7355–7362.
9. a) Ruiz-Gómez G., Francesch A., Iglesias M. J., López-Ortiz F., Cuevas C., Serrano-Ruiz M., *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3981–3984. b) Ruiz-Gómez G., Iglesias M. J., Serrano-Ruiz M., López-Ortiz F., *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 9704–9712. c) Ruiz-Gómez G., Francesch A., Cuevas C., Serrano-Ruiz M., Iglesias M. J., López-Ortiz F., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 995–1004.
10. Zvilichovsky G., Gbara-Haj-Yahia I., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 5490–5493.
11. Graham R. J., Paquette L. A., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 5770–5777.
12. Bonjoch J., Catena J., Terricabras D., Fernàndez J.-C., López-Canet M., Valls N., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1997**, *8*, 3143–3151.
13. Dickson L., Matuszak C. A., Qazi A. H., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 1007–1009.
14. a) Srikrishna A., Reddy T. J., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 8133–8140. b) Holoboski M. A., Koft E., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 965–969. c) Evans D. A., Gauchet-Prunet J. A., Carreira E. M., Charette A. B., *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 741–750.
15. Beddoes R. L., Lewis M. L., Gilbert P., Quayle P., Thompson S. P., Wang S., Mills K., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 9119–9122.
16. Kim J. T., Gevorgyan V., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2054–2059.
17. Donohoe T. J., Sintim H. O., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2003–2006.
18. Kumar D. N., Rao B. V., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 2227–2229.
19. a) Donohoe T. J., McRinner A. J., Sheldrake P., *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 3861–3863. b) Donohoe T. J., Guyo P. M., Harji R. R., Helliwell M., Cousins R. P. C., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 3075–3078. c) Guo Z., Schultz A. G., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 2154–2157. d) Guo Z., Schultz A. G., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 919–921.
20. a) Wittenberg D., Gilman H., *J. Org. Chem.*, **1958**, *23*, 1063–1065. b) Hewertson W., Watson H. R., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1490–1494. c) Chou T., Tsao C., Hung S. C., *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 4329–4332.
21. Bornancini E. R., Rossi R. A., *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 2332–2336.
22. a) van Doorn J. A., Meijboom N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1700–1701. b) Budzelaar P. H. M., van Doorn J. A., Meijboom M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1991**, *110*, 420–432. c) van Doorn J. A., Frijns J. H. G., Meijboom M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*,

1991, *110*, 441–449. d) van Doorn J. A., Meijboom M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1992**, *111*, 170–177.

23. Bulbrook M., Chu M., Deane K., Doyle R. J., Hinc J., Peterson C., Salem G., Thorman N., Willis A. C., *Dalton Trans.*, **2010**, 8878–8881.

24. a) Guo Z., Schultz A. G., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 2154–2157. b) Guo Z., Schultz A. G., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 919–921. c) Lebeuf R., Robert F., Landais Y., *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 4557–4560.

25. Snieckus V., *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 879–933.

26. a) Gray M., Chapell B. J., Felding J., Taylor N. J., Snieckus V., *Synlett*, **1998**, 422–424. b) Bailie C., Xiao J., *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 4159–4168. c) Williams D. B. G., Evans S. J., de Bod H., Mokhadinyana M., Hughes T., *Synthesis*, **2009**, 3106–3112. d) Rodriguez V. Y., del Aguila M. A., Iglesias M. J., Lopez Ortiz F., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 7355–7362.

OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH I DYDAKTYCZNYCH

6. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH I DYDAKTYCZNYCH

Jestem pracownikiem Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie od dnia 6 marca 2006 r. gdzie przez cały okres zatrudnienia pracowałem na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Chemii. Z kolei moja działalność naukowa była związana z trzema jednostkami naukowymi. W roku 1995 rozpocząłem studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej na kierunku Ochrona Środowiska. Na trzecim roku studiów rozpocząłem indywidualny tok studiów podejmując jednocześnie swoje pierwsze badania naukowe w zespole prof. dr hab. inż. Janusza Rachonia. Z uwagi na charakter prowadzonych w zespole prof. Rachonia badań, również i moje dotyczyły chemii związków fosforoorganicznych a dokładnie reaktywności pochodnych kwasów fosfinowych, fosforowych, tiofosfinowych oraz tiofosforowych względem roztworów solwatowanych elektronów. Wynikiem moich badań była praca magisterska pt. „*Nowa metoda syntezy kwasów typu >P(S)OH i >P(S)SH*", jak również współautorstwo publikacji w czasopiśmie *Heteroatom Chemistry* z roku 2002.

W październiku 2000 roku rozpocząłem studia doktoranckie w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem prof. dr hab. Kazimierza Michała Pietrusiewicza. Prowadzone przeze mnie badania koncentrowały się w początkowej fazie na wykorzystaniu handlowo dostępnych kompleksów boranu jako odczynników redukujących wiązanie P=O w tlenkach fosfin. Okazało się, że tlenki drugorzędowych fosfin mogą ulegać redukcji wiązania P=O tworząc odpowiednie borany drugorzędowych fosfin lecz równocześnie te same tlenki mogą ulegać reakcji tautomeryzacji do odpowiednich kwasów fosfinawych, które w reakcji z kompleksami BH_3 tworzyły kwasy boranatofosfinawe. Jako że związki tego typu były właściwie nieznane, dalsza część badań w ramach pracy doktorskiej poświęcona była opracowaniu metod syntezy tej klasy związków jak również zbadaniu ich reaktywności i wykorzystaniu w syntezie. Najważniejszym osiągnięciem w tej części badań było opracowanie syntezy *P*-chiralnych kwasów boranatofosfinawych poprzez rozdział racematów za pomocą chiralnych amin oraz ich aplikację w syntezie różnych *P*-chiralnych związków fosforoorganicznych w formie nieracemicznej. Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej zostały częściowo sfinansowane w ramach grantu KBN Nr 3 T09A 119 26 pt. „*BH_3 jako odczynnik redukujący w chemii fosforu - nowe syntezy i aplikacje fosfinoboranów i hydroksyfosfinoboranów*".

W swoich trakcie studiów doktoranckich odbyłem półroczny staż naukowy w ramach programu *Marie Curie Fellowship* w zespole naukowym dr Johna M. Browna z Uniwersytetu w Oksfordzie (2004). Tematyka badań realizowanych podczas pobytu w tym zespole koncentrowała się wokół wykorzystania opracowanej w Instytucie Chemii Organicznej PAN metody syntezy enancjomerycznie czystych *P*-chiralnych kwasów boranatofosfinawych w

syntezie alkenylo bądź alkynylo-podstawionych boranów trzeciorzędowych fosfin w formie nieracemicznej.

Wyniki badań uzyskane w ramach pracy doktorskiej zostały zebrane w pracy doktorskiej zatytułowanej *„Boran jako odczynnik redukujący i kompleksujący w chemii fosforu – synteza i przemiany kwasów boranatofosfinawych"*. Obrona pracy doktorskiej odbyła się w lutym 2005 r., natomiast wyniki w niej zamieszczone zostały przedstawione w formie siedmiu publikacji, z czego dwie ukazały się jeszcze przed uzyskaniem tytułu doktora.

Po ukończeniu studiów doktorskich odbyłem roczny (marzec 2005 – luty 2006) staż podoktorski w zespole dr Duncana Carmichaela z Ecole Polytechnique w Palaiseau (Francja). Podczas pobytu stażowego tematyka moich badań koncentrowała się na badaniu reaktywności fosfarutenocenów, jak również nad syntezą chiralnych planarnie ligandów difosfinowych posiadających wbudowany fragment fosfametalocenowy. Wyniki uzyskane podczas pobytu w zespole francuskim zostały jak dotychczas przedstawione w formie trzech publikacji w renomowanych czasopismach naukowych (*Chemistry – A European Journal*, *Organometallics* i *Dalton Transactions*).

Bezpośrednio po zakończeniu stażu podoktorskiego podjąłem od marca 2006 r. pracę na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, którego kierownikiem jest prof. dr hab. Kazimierz Michał Pietrusiewicz. Pracę na tym stanowisku kontynuuję do chwili obecnej. Na początku mojej pracy naukowej w Lublinie podjąłem próby przeniesienia opracowanej metodologii redukcji tlenków drugorzędowych fosfin za pomocą kompleksów BH_3 na inne klasy związków fosforoorganicznych. Okazało się, iż kompleksy BH_3 mogą efektywnie redukować silne wiązanie P=O w tlenkach trzeciorzędowych fosfin ale także w pochodnych kwasów fosforowych, jednak konieczna jest obecność w cząsteczce grupy aktywującej posiadającej kwaśny proton, czyli –OH, -SH czy NH na węglu α lub β względem atomu fosforu.

Następnym tematem badawczym były próby zastosowania reakcji redukcji Bircha w chemii związków fosforoorganicznych. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, iż w zależności od budowy pochodnej arylofosfiny jej reakcja z roztworami metali alkalicznych w ciekłym amoniaku może prowadzić do dearomatyzacji podstawnika arylowego związanego z atomem fosforu i utworzenia odpowiedniej pochodnej cykloheksadienylofosfiny. Okazało się również, iż możliwe jest przeprowadzenie w jednym procesie dearomatyzacji podstawnika arylowego oraz jego alkilowanie za pomocą różnych elektrofili, co prowadzi do utworzenia α-podstawionych pochodnych cykloheksadienylofosfin. Możliwość izomeryzacji jednego z wiązań podwójnych w pochodnych cykloheksadienylofosfin została wykorzystana do syntezy 1,2-bis(fosfinoilo)-podstawionych cykloheksenów oraz 1,2,3-tris(fosfinoilo)-podstawionych cykloheksanów na drodze addycji Michaela tlenków drugorzędowych fosfin. Temat wykorzystania redukcji Bircha został sfinansowany w ramach grantu MNiSW N N204 2328 34 pt. *„Selektywna funkcjonalizacja pochodnych trzeciorzędowych fosfin zawierających podstawniki arylowe przy użyciu metali alkalicznych jako metoda syntezy związków*

fosforoorganicznych o użytecznych właściwościach" którego byłem kierownikiem. Dane uzyskane w ramach tego grantu badawczego zostały przedstawione w formie czterech publikacji wydanych w czasopismach z listy filadelfijskiej.

Dalszym rozwinięciem zagadnienia wykorzystania redukcji Bircha w chemii fosforoorganicznej była próba rozszerzenia stosowalności tej metody na inne klasy związków fosforoorganicznych, głownie na łatwo dostępne pochodne kwasów fosfinowych, fosfinawych, fosfonowych i fosfonawych. Przeprowadzone badania pozwoliły wskazać zależność pomiędzy budową związku fosforoorganicznego a jego reaktywnością w warunkach redukcji Bircha. Okazało się, iż reakcji tej sprzyjała obecność grup amidowych związanych z atomem fosforu oraz obecność wiązania fosforylowego (P=O). Badania nad reaktywnością pochodnych kwasów arylofosforowych zostały sfinansowane w ramach grantu habilitacyjnego MNiSW/NCN N N204 3539 40 pt. „*Amidy kwasów boranatofosfonawych, fosfonowych, boranatofosfinawych i fosfinowych jako nowe, użyteczne substraty w selektywnej modyfikacji podstawników arylowych za pomocą metali alkalicznych - badania i aplikacje*". Dane uzyskane w ramach tego grantu badawczego zostały przedstawione jak dotychczas w formie dwóch publikacji wydanych w czasopismach z listy filadelfijskiej.

W chwili obecnej tematyka wykorzystania produktów redukcji Bircha w syntezie *C,P*-chiralnych ligandów difosfinowych jest kontynuowana przez doktorantkę w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Chemii UMCS, mgr Magdalenę Jaklińską w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki Nr 2012/05/N/ST5/01154 (konkurs PRELUDIUM 3) – „Nowa klasa P-chiralnych ligandów difosfinowych posiadająca łącznik cykloheksylowy - efektywne wykorzystanie redukcji Bircha w chemii związków fosforoorganicznych", w którym pełnię rolę opiekuna naukowego.

Poza główną tematyką badań związaną z redukcją Bircha równocześnie zajmowałem się kilkoma innymi zagadnieniami. Jednym z nich było tworzenie wiązania fosfor-aryl na drodze sprzęgania halogenków i triflanów arylowych ze związkami typu >P(O)H. Reakcje tego typu dość łatwo zachodzą w obecności katalizatorów palladowych, które jednak są dość kosztowne. Stąd badania w tej tematyce koncentrowały się na wprowadzeniu tańszych katalizatorów miedziowych bądź niklowych przy zachowaniu wysokich konwersji. Część badań została sfinansowana w ramach grantu zespołowego Prorektora d/s Nauki UMCS pt. „*Kompleksy miedzi(I) i niklu(II) jako efektywne katalizatory tworzenia wiązania C-P pomiędzy związkami typu >P(O)H i haloarenami w reakcji sprzęgania typu Ullmanna*". Wyniki badań zostały przedstawione w formie publikacji w czasopiśmie *Tetrahedron*.

Inną tematyką badawczą, prowadzoną w ramach współpracy dwustronnej z zespołem dr Duncana Carmichaela z Ecole Polytechnique w Palaiseau (Francja), była katalizowana kompleksami rodu i irydu izomeryzacja alkoholi allilowych do odpowiednich związków karbonylowych. Docelowo, proces ten miałby być wykorzystany w reakcji izomeryzacji geraniolu i nerolu do odpowiednich aldehydów będących prekursorami mentolu. Podjęcie tych badań było spowodowane chęcią uproszczenia przemysłowej syntezy mentolu (proces

Takasago), który wykorzystuje geranyloaminę lub neryloaminę. Badania te zostały przeprowadzone w ramach projektu dwustronnej współpracy polsko francuskiej POLONIUM 2008-2009 pt. „*Nowe katalizatory do asymetrycznej izomeryzacji alkoholi allilowych*", w którym pełniłem rolę koordynatora ze strony polskiej.

W chwili obecnej moja tematyka badawcza rozwija się w kilku kierunkach. Pierwszy to kontynuacja dotychczas prowadzonych badań nad wykorzystaniem redukcji Bircha w chemii związków fosforoorganicznych. Drugi kierunek to synteza *P*-chiralnych związków fosforu w formie nieracemicznej na drodze desymetryzacji ich symetrycznie podstawionych prekursorów. Główny nacisk jest tutaj kładziony na desymetryzację podstawników arylowych na drodze reakcji kierowanego *orto*-deprotonowania (z ang. *Directed ortho-Metallation* – DoM) oraz aktywacji wiązania C-H w pozycji *orto* względem podstawnika fosforowego. Trzeci kierunek to synteza *C*-chiralnych prekursorów ligandów difosfinowych z ich niechiralnych prekursorów na drodze enancjoselektywnego deprotonowania enancjotopowych atomów wodoru w grupach metylenowych. Takie podejście wydaje się być szczególnie atrakcyjne, gdyż chiralność do cząsteczki jest wprowadzana w ostatnim etapie, co obniża straty cennego materiału. Tematyka ta, złożona jako projekt badawczy p.t. „*Stereoselektywne deprotonowanie enancjotopowych grup metylenowych – proste narzędzie w syntezie chiralnych cząsteczek o użytecznych właściwościach*" w ramach konkursu „SONATA-BIS 2", została zaakceptowana do finansowania w ostatnim konkursie. Czwarty kierunek badań jest prowadzony we współpracy z zespołem dr Duncana Carmichaela z Ecole Polytechnique w Palaiseau (Francja) i dotyczy syntezy chiralnych planarnie fosfa i azametalocenów na drodze reakcji desymetryzacji symetrycznie podstawionych prekursorów. W celu zapewnienia finansowania tego tematu badawczego został złożony w Narodowym Centrum Badań wniosek grantowy w konkursie „HARMONIA 4". Piąty kierunek badań powiązany jest z wykorzystaniem tlenku trifenylofosfiny jako substratu w syntezie różnych związków fosforoorganicznych. Tlenek trifenylofosfiny jest łatwo dostępnym i trwałym związkiem, który powstaje również jako produkt uboczny w niektórych ważnych procesach przemysłowych. Wykorzystanie tego związku w syntezie pozwoliłoby na jego recykling oraz ponowną „aktywację". Wniosek o finansowanie tego projektu został złożony w Narodowym Centrum Nauki w ramach konkursu „PRELUDIUM 5", w którym będę pełnił rolę opiekuna naukowego.

Przez cały okres działalności badawczej uczestniczyłem aktywnie jako wykonawca w projektach badawczych kierowanych przez prof. Kazimierza Michała Pietrusiewicza jak również jestem opiekunem naukowym w grancie doktorantki mgr Magdaleny Jaklińskiej (pełna lista projektów badawczych poniżej).

Moja aktywność dydaktyczna w przeciągu siedmiu lat pracy na Wydziale Chemii UMCS polegała na prowadzeniu zajęć dla studentów I i II roku studiów, głównie: konwersatorium i laboratorium z przedmiotu „Chemia organiczna", laboratorium z przedmiotu „Synteza i chemia organicznych związków chiralnych", konwersatorium z przedmiotu „Podstawy chemii ogólnej B". Przez kilka lat prowadziłem wykład z przedmiotu

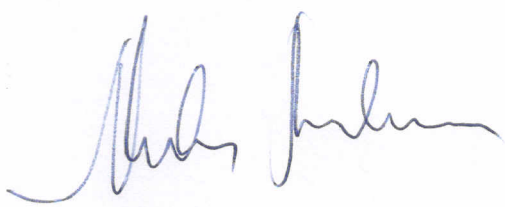
„Chemia organiczna" dla studentów studiów niestacjonarnych na kierunku Chemia, specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków. Od kilku lat prowadzę też wykład „Techniki eksperymentalne w chemii" dla słuchaczy studiów doktoranckich na Wydziale Chemii UMCS. Sprawuję również opiekę merytoryczną i praktyczną nad dyplomantami, magistrantami i doktorantami, którzy wykonują swoje prace w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Chemii UMCS (wykaz poniżej). Brałem także aktywny udział w przygotowaniu materiałów dydaktycznych do laboratorium z przedmiotów „Chemia organiczna" i „Synteza i chemia organicznych związków chiralnych", jak również do konwersatorium z przedmiotu „Chemia organiczna" dla studentów specjalności Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków.

Z innych aktywności, w których brałem udział, chciałbym wymienić przygotowanie pokazów w ramach Lubelskiego Festiwalu Nauki (w latach 2007, 2009, 2010) czy przygotowanie pokazów do Magazynu Weekendowego emitowanego przez TVP Lublin.

Mój obecny dorobek obejmuje: 20 publikacji (łączny IF (przypadający na rok publikacji) = 57.6), 2 wykłady sekcyjne, 18 wystąpień ustnych na konferencjach krajowych i międzynarodowych, 16 posterów prezentowanych na konferencjach międzynarodowych oraz 31 posterów prezentowanych na konferencjach krajowych. Łączna liczba cytowań wg bazy Thompson Reuters Web of Knowlegde (bez autocytowań) wynosi 86, indeks Hirscha: h = 7.

Jestem współautorem pięciu rozdziałów w *Science of Synthesis Volume 24 „Three Carbon-Heteroatom Bonds: Ketene Acetals and Yne-X Compounds"* (Thieme Chemistry, Georg Thieme Verlag, 2007) oraz trzech rozdziałów w *Science of Synthesis Volume 42 „Organophosphorus Compounds (Incl. RO-P and RN-P"* (Thieme Chemistry, Georg Thieme Verlag, 2009). Kolejne trzy rozdziały w *Science of Synthesis Updates* ukażą się w najbliższej przyszłości.

Rezultaty moich badań dotyczących zastosowania redukcji Bircha w chemii związków fosforoorganicznych przedstawiam w rozprawie habilitacyjnej.



PEŁNY WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH, DYDAKTYCZNYCH ORAZ ORGANIZACYJNYCH

7. DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA

Opublikowane artykuły naukowe wymieniono w kolejności chronologicznej. *Impact factor* (IF) czasopism podano według roku ukazania się publikacji.

Wykaz artykułów naukowych opublikowanych przed uzyskaniem tytułu doktora

1. **Stankiewicz Marek**, Nycz Jacek, Rachoń Janusz
„Reductive cleavage of the halogen-phosphorus and sulfur-phosphorus bonds with alkali metals"
Heteroatom Chemistry, **2002**, *13*, 330-339
IF (2001) = 0.737

Mój autorski wkład w publikację dotyczył syntezy substratów, realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników. **Swój udział określam na 10%.**

2. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„An expedient reduction of *sec*-phosphine oxides to *sec*-phosphine-boranes"
Synlett, **2003**, 1012-1016
IF (2002) = 2.695

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 50%.**

3. **Stankevič Marek**, Andrijewski Grzegorz, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Direct conversion of sec-phosphine oxides into phosphinous acid-boranes"
Synlett, **2004**, 311-315
IF (2003) = 2.741

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 50%.**

Wykaz artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu tytułu doktora

1. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„The synthesis and reactivity of phosphinous acid-boranes"
Synthesis, **2005**, 1279-1290
IF (2004) = 2.203

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 50%.**

2. Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**
„Phosphinous acid-boranes"
Current Organic Chemistry, **2005**, *9*, 1883-1897
IF (2004) = 2.775

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 50%.**

3. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Synteza i reaktywność kwasów boranatofosfinawych"
Wiadomości Chemiczne, **2006**, *60*, 323-343
IF = 0

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

4. Mattiza Jens, Albert Dieter, **Stankevič Marek**, Dziuba Kamil, Szmigielska Anna, Pietrusiewicz Kazimierz Michał, Duddeck Helmut
„Rh_2[(*R*)-(+)-MTPA]$_4$ as NMR auxiliary for the enantiodifferentiation of chiral secondary and tertiary phosphine-borane complexes"
Tetrahedron: Asymmetry, **2006**, *17*, 2689-2696
IF (2005) = 2.429

Mój autorski wkład w publikację dotyczył syntezy substratów. **Swój udział określam na 5%.**

5. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Resolution and stereochemistry of *tert*-butylphenylphosphinous acid-borane"
Journal of Organic Chemistry, **2007**, *72*, 816-822
IF (2006) = 3.79

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

6. Carmichael Duncan, Goldet Gabrielle, Klankermayer Juergen, Ricard Louis, Seeboth Nicolas, **Stankevič Marek**
"A comparison of phosphaferrocene and phospharuthenocene ligands in Rh^+-catalyzed enamide hydrogenations. Superior performance of the phospharuthenocene"
Chemistry – A European Journal, **2007**, *13*, 5492-5502
IF (2006) = 5.015

Mój autorski wkład w publikację dotyczył syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów). **Swój udział określam na 10%.**

7. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„An efficient resolution of phosphinous acid-boranes"
Tetrahedron: Asymmetry, **2007**, *18*, 522-526
IF (2006) = 2.468

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

8. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Birch reduction of aryldialkylphosphine-boranes"
Tetrahedron Letters, **2009**, *50*, 7093-7095
IF (2008) = 2.538

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 85%.**

9. **Stankevič Marek**, Siek Marcin, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Reactivity of allyl anions of allylphosphine-boranes towards electrophiles"
ARKIVOC, **2011**, *v*, 102-126
IF (2010) = 1.096

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

10. Carmichael Duncan, Klankermayer Juergen, Muller Eric, Ricard Louis, Pietrusiewicz Kazimierz Michał, Sowa Sylwia, **Stankevič Marek**
„Synthesis and evaluation of sidearm-alkylated phospharuthenocene phosphines"
Organometallics, **2011**, *30*, 1804-1811

IF (2010) = 3.888

Mój autorski wkład w publikację dotyczył syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów). **Swój udział określam na 10%.**

11. **Stankevič Marek**, Włodarczyk Adam, Jaklińska Magdalena, Parcheta Renata, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Sodium in liquid ammonia – a versatile tool in modifications of arylphosphine oxides"
Tetrahedron, **2011**, *67*, 8671-8678
IF (2010) = 3.011

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

12. Carmichael Duncan, le Goff Xavier François, Muller Eric, **Stankevič Marek**
„Diastereoselective synthesis and coordination chemistry of enantiopure keto-bis-(2-phosphametallocene)s"
Dalton Transactions, **2012**, *41*, 5155-5162
IF (2011) = 3.838

Mój autorski wkład w publikację dotyczył syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów). **Swój udział określam na 15%.**

13. **Stankevič Marek**, Jaklińska Magdalena, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Michael-type addition of secondary phosphine oxides to (1,4-cyclohexadien-3-yl)phosphine oxides"
Journal of Organic Chemistry, **2012**, *77*, 1991-2000
IF (2011) = 4.45

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

14. **Stankevič Marek**, Jaklińska Magdalena, Wójcik Karolina, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„In situ dearomatisation-alkylation of arylphosphine derivatives"
European Journal of Organic Chemistry, **2012**, 2521-2534
IF (2011) = 3.329

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 60%.**

15. **Stankevič Marek**, Bazan Jolanta
„Twofold modification of the phenyl substituent in phenylphosphonic acid monoester monoamides"
Journal of Organic Chemistry, **2012**, *77*, 8244-8256
IF (2011) = 4.45

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 70%.**

16. **Stankevič Marek**, Włodarczyk Adam
„Efficient copper(I)-catalyzed coupling of secondary phosphine oxides with aryl halides"
Tetrahedron, **2013**, *69*, 73-81
IF (2012) = 2.803

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 70%.**

17. **Stankevič Marek**, Włodarczyk Adam, Nieckarz Damian
„The reactivity of arylphosphorus acidamides under Birch reduction conditions"
European Journal of Organic Chemistry, **2013**, 4351-4371
IF (2012) = 3.344

Mój autorski wkład w publikację dotyczył pomysłu tematyki badań, syntezy substratów, projektowania i realizacji eksperymentów, analizy oraz interpretacji wyników, przygotowania publikacji do druku (kompilowanie materiałów, pisanie). **Swój udział określam na 70%.**

Łączna liczba publikacji: **20** (w tym **17** po doktoracie)
Liczba publikacji z listy filadelfijskiej: **19**
Sumaryczny *impact factor* (przypadający na rok publikacji): IF = **57.6** (po doktoracie – **IF = 51.453**)
Łączna liczba cytowań, bez autocytowań (wg bazy Thompson Reuters Web of Knowledge z dnia 12.07.2013): **86**
Indeks Hirscha (wg bazy Thompson Reuters Web of Knowledge z dnia 12.07.2013): **h = 7**
Indeks Hirscha (bez autocytowań) (wg bazy Thompson Reuters Web of Knowledge z dnia 12.07.2013): **h = 5**

Wykaz rozdziałów w monografiach

1. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„1-Bis(phosphorus-functionalized) allenes" w *Science of Synthesis Volume 24 „Three Carbon-Heteroatom Bonds: Ketene Acetals and Yne-X Compounds"* (A. de Meijere Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2007**, vol. 24, Ch. 24.1.15, 81-83

2. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„1-Phosphorus-functionalized 1-haloalk-1-enes" w *Science of Synthesis Volume 24 „Three Carbon-Heteroatom Bonds: Ketene Acetals and Yne-X Compounds"* (A. de Meijere Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2007**, vol. 24, Ch. 24.2.5, 285-292

3. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„1-Nitrogen-functionalized 1-phosphorus-functionalized alk-1-enes" w *Science of Synthesis Volume 24 „Three Carbon-Heteroatom Bonds: Ketene Acetals and Yne-X Compounds"* (A. de Meijere Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2007**, vol. 24, Ch. 24.2.18, 767-773

4. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„1,1-Bis(phosphorus-functionalized) alk-1-enes" w *Science of Synthesis Volume 24 „Three Carbon-Heteroatom Bonds: Ketene Acetals and Yne-X Compounds"* (A. de Meijere Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2007**, vol. 24, Ch. 24.2.19, 775-779

5. Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**
„1-Phosphorus-functionalized alk-1-ynes" w *Science of Synthesis Volume 24 „Three Carbon-Heteroatom Bonds: Ketene Acetals and Yne-X Compounds"* (A. de Meijere Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2007**, vol. 24, Ch. 24.4.5, 1073-1085

6. Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**
„Dialkylphosphinous Acids and Derivatives" w *Science of Synthesis Volume 42 „Organophosphorus Compounds (Incl. RO-P and RN-P"* (F. Mathey Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**, vol. 42, Ch. 42.7, 221-241

7. Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**
„Alkylphosphonous Acids and Derivatives" w *Science of Synthesis Volume 42 „Organophosphorus Compounds (Incl. RO-P and RN-P"* (F. Mathey Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**, vol. 42, Ch. 42.8, 243-274

8. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Phosphorous Acid and Derivatives" w *Science of Synthesis Volume 42 „Organophosphorus Compounds (Incl. RO-P and RN-P"* (F. Mathey Ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**, vol. 42, Ch. 42.9, 275-346

Udział w konferencjach naukowych

Wygłoszone wykłady sekcyjne na konferencjach międzynarodowych

1. **Stankevič Marek**, Jaklińska Magdalena, Bazan Jolanta
„Phenyl at phosphorus - a good starting point for molecule modifications"
XVIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, ICPC 2012, 8-12 lipca 2012, Rotterdam, Holandia

2. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Birch reduction in organophosphorus chemistry"
XVIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, ICPC 2010, 11-15 lipca 2010, Wrocław

Wygłoszone komunikaty konferencyjne na konferencjach krajowych i międzynarodowych

1. Jaklińska Magdalena, **Stankevič Marek**
„Addycja Michaela pochodnych typu >P(O)H do produktów redukcji Bircha - problemy syntetyczne"
30 Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem,11-14 kwietnia 2013, Przewięź/k. Augustowa

2. Bazan Jolanta, **Stankevič Marek**
„Tlenek trifenylofosfiny jako prekursor tlenków diaryloalkilofosfin"
30 Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem,11-14 kwietnia 2013, Przewięź/k. Augustowa

3. Bazan Jolanta, **Stankevič Marek**
„Funkcjonalizacja podstawnika aromatycznego pochodnych kwasu fenylofosfonowego z wykorzystaniem metody bezpośredniego *orto*-metalowania"
LV Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, LV PTChem, 16-20 września 2012, Białystok

4. Jaklińska Magdalena, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Zastosowanie produktów redukcji Bircha w syntezie ditlenków difosfin"
29 Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem,18-22 kwietnia 2012, Łazy

5. **Stankevič Marek**, Bazan Jolanta
„Wygodny sposób na podwójną modyfikację podstawnika aromatycznego estru etylowego *N,N*-dietyloamidu kwasu fenylofosfonowego"
29 Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem,18-22 kwietnia 2012, Łazy

6. Włodarczyk Adam, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Phenylphosphonous acid-borane menthyl ester N,N-di-ethylamide - a novel reagent for enantiomerically pure phosphines and phosphinous acid derivatives"
9th International Congress of Young Chemists, YoungChem 2011, 12-16 października 2011, Kraków

7. **Stankevič Marek**, Nieckarz Damian, Włodarczyk Adam, Jaklińska Magdalena, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Birch reduction in the chemistry of organophosphorus compounds"
LIV Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, LIV PTChem, 18-22 września 2011, Lublin

8. **Stankevič Marek**
„A simple strategy for the synthesis of alkylphosphine derivatives from its arylphosphine analogues"
XXIIIth Conference on Advances in Organic Synthesis, CAOS 2011, 26-30 czerwca 2011, Hradec Kralove, Czechy

9. Bazan Jolanta, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Wykorzystanie efektu kierującego grupy P=O w syntezie *orto*-podstawionych pochodnych arylofosfonowych"
XX Zimowa Szkoła Nowoczesnej Chemii Organicznej, 27 lutego – 4 marca 2011, Szczyrk

10. Gajos Katarzyna, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Nowe podejście do syntezy pierścieni fosfolanowych i fosforinanowych"
XX Zimowa Szkoła Nowoczesnej Chemii Organicznej, 27 lutego – 4 marca 2011, Szczyrk

11. Sowa Sylwia, Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**, Szmigielska Anna
„BH_3 as a convenient reducing agent for the reduction of P=O bonds in the synthesis of functionalized phosphorus(III) compounds"
XIIth Regional Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry", 3-7 października 2009, Szklarska Poręba

12. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Dearomatisation of arenephosphine-boranes as useful tool in the synthesis of new precursors of phosphine ligands"
VIth International Congress of Young Chemists, YoungChem 2008, 15-19 października 2008, Kraków

13. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Alkali metals as promising modifiers for arylphosphines"

XXVIth Poland-Germany Colloqui on Organometallic Chemistry, PGCOC-XXVI, 26-30 września 2008, Bad Alexandersbad, Niemcy

14. **Stankevič Marek**, Sowa Sylwia, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Reduction of P=O bonds by BH_3 complexes - convenient access to tetriary phosphine-boranes"
XVth International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds, ICCPC-XV, 25-30 maja 2008, St. Petersburg-Puszkin, Rosja

15. **Stankevič Marek**, Carmichael Duncan
„Chiralne fosfarutenoceny - źródło nowych efektywnych ligandów difosfinowych"
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, OSCO-VIII, 10-12 kwietnia 2008, Łódź

16. Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**
„Phosphinous acid-boranes: an emerging class of organophosphorus compounds"
XVIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, ICPC-XVII, 15-19 kwietnia 2007, Xiamen, Chiny

17. **Stankevič Marek**, Carmichael Duncan
„Planar chiral phospharuthenocenes – a new class of ligands for asymmetric catalysis"
XXVth Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, 24-28 marca 2007, Jastrzębia Góra, Polska

18. **Stankevič Marek**
„Synthesis, resolution and applications of homochiral phosphine-boranes"
Miniconference "Design, Analysis and Computation for Catalytic Organic Reactions", 8-9 kwietnia 2005, Paryż, Francja

Postery prezentowane na konferencjach międzynarodowych

1. **Stankevič Marek**
„Desymmetrization of diphenylphosphorus acid amides under Birch reduction"
XVth International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", 16 listopada 2012, Łódź

2. Włodarczyk Adam, **Stankevič Marek**
„Birch reduction of phosphorus acid amides - a general view"
XVth International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", 16 listopada 2012, Łódź

3. Jaklińska Magdalena, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Synthesis of bis(phosphinoyl)cyclohexanes - hydrogenation issues"
XVth International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", 16 listopada 2012, Łódź

4. Bazan Jolanta, **Stankevič Marek**
„Triphenylphosphine oxide - a starting material in organophosphorus chemistry"
XVth International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", 16 listopada 2012, Łódź

5. Bazan Jolanta, **Stankevič Marek**
„Attempted synthesis of 1,2-bis(phosphorus-substituted)benzenes"
XVth International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", 16 listopada 2012, Łódź

6. Jaklińska Magdalena, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Application of Birch reduction products in the synthesis of diphosphine dioxides"
13th Belgian Organic Synthetic Symposium, BOSS XIII, 15-20 lipca 2012, Leuven, Belgia

7. Bazan Jolanta, **Stankevič Marek**
„Facile double modification of arene fragment in phenylphosphonic acid monoester monoamide"
13th Belgian Organic Synthetic Symposium, BOSS XIII, 15-20 lipca 2012, Leuven, Belgia

8. Jaklińska Magdalena, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Application of Birch reduction products in the synthesis of diphosphine dioxides and triphosphine trioxides"
VIIIth International Congress of Young Chemists, YoungChem 2010, 6-10 października 2010, Reda

9. Włodarczyk Adam, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Functionalisation of phosphine oxides under Birch reduction"
VIIIth International Congress of Young Chemists, YoungChem 2010, 6-10 października 2010, Reda

10. Włodarczyk Adam, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Reactions of organophosphorus compounds possessing P-N bonds with alkali metals"
VIIth International Congress of Young Chemists, YoungChem 2009, 14-18 października 2009 Zegrze k/Warszawy

11. Sowa Sylwia, **Stankevič Marek**, Szmigielska Anna, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„BH_3 as convenient reducing agent for the reduction of P=O bonds in functionalized phosphine oxides, phosphinates and phosphonates"
VIth International Congress of Young Chemists, YoungChem 2008, 15-19 października 2008, Kraków

12. Włodarczyk Adam, **Stankevič Marek**, Sowa Sylwia, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Metal-catalysed coupling of *H*-phosphinates and *sec.* phosphine oxides with iodoarenes"
VIth International Congress of Young Chemists, YoungChem 2008, 15-19 października 2008, Kraków

13. **Stankevič Marek**, Wójcik Karolina, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Synthesis of diphosphine-diboranes on the basis of Birch reduction of arylphosphine-boranes"
VIth International Congress of Young Chemists, YoungChem 2008, 15-19 października 2008, Kraków

14. Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**
„Phosphinous acid-boranes: an emerging class of organophosphorus compounds"
16th International Conference on Organic Synthesis, ICOS-16, 11-15 czerwca 2006, Merida, Yucatan, Meksyk

15. Carmichael Duncan, **Stankevič Marek**, Cabon Yves, Muller Eric, Seeboth Nicolas, Ricard Louis
"Ligands phosphamétallocènes pour la catalyse assymétrique"
IV Rencontres de Chimie Organique (Journee Jeunes Chercheurs SFC-Ile-de-France), 23 luty 2006, Paryż, Francja

16. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Phosphinous acid-boranes – a new group of organophosphorus compounds"
pre-OMCOS 13, 15-16 lipca 2005, Paryż, Francja

Postery prezentowane na konferencjach krajowych

1. Pytlarczyk Marta, **Stankevič Marek**, Bazan Jolanta
„Diastereoselektywne deprotonowanie pozycji benzylowej w boranach (2-fosforylo)benzylodifenylofosfin - próba syntezy analogóe nieferrocenowych ligandów Josiphos"
XXXVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii, 1-5 maja 2013, Stary Gierałtów/k. Kłodzka

2. Pytlarczyk Marta, **Stankevič Marek**, Bazan Jolanta
„Badanie procesu diastereoselektywnego deprotonowania pozycji benzylowej w boranach (2-fosforylo)benzylodifenylofosfin"
30 Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem,11-14 kwietnia 2013, Przewięź/k. Augustowa

3. Bazan Jolanta, **Stankevič Marek**
„Próby syntezy 1,2-bis(fosfinoilo-podstawionych)arenów"
30 Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem,11-14 kwietnia 2013, Przewięź/k. Augustowa

4. Bazan Jolanta, **Stankevič Marek**
„Reakcja redukcji Bircha pochodnych kwasów arylofosfonowych otrzymanych w reakcji *orto*-metalowania pochodnych kwasu fenylofosfonowego"
LV Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, LV PTChem, 16-20 września 2012, Białystok

5. **Stankevič Marek**, Bazan Jolanta, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„*ortho*-Metallation of monoester monoamide of phenylphosphonic acid – an easy way of modification of phenyl group"
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem "Postepy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 18 listopada 2011, Łódź

6. Nieckarz Damian, **Stankevič Marek**, Włodarczyk Adam, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Dearomatization of arylphosphorus acid derivatives with alkali metals"
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem "Postepy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 18 listopada 2011, Łódź

7. Jaklińska Magdalena, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Addition of secondary phosphine oxides to P-chiral menthyl cyclohexadienyl(methyl)phosphinate"
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem "Postepy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 18 listopada 2011, Łódź

8. **Stankevič Marek**, Włodarczyk Adam, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Easy access to enantiopure organophosphorus species – reaolution and applications of phenylphosphonous acid-borane amide"
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem "Postepy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 18 listopada 2011, Łódź

9. **Stankevič Marek**, Bazan Jolanta, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„*ortho*-Metallation of monoester monoamide of phenylphosphonic acid – an easy way of modification of phenyl group"
LIV Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, LIV PTChem, 18-22 września 2011, Lublin

10. **Stankevič Marek**, Włodarczyk Adam, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Phenylphosphonous acid-borane menthyl ester *N*,*N*-diethylamide – the synthesis, resolution and applications"
LIV Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, LIV PTChem, 18-22 września 2011, Lublin

11. **Stankevič Marek**, Jaklińska Magdalena, Wójcik Karolina, Włodarczyk Adam, Nieckarz Damian, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Redukcja Bircha w chemii związków fosforoorganicznych"
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, OSCO IX, 6-9 kwietnia 2011, Warszawa

12. Jaklińska Magdalena, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Zastosowanie produktów redukcji Bircha w syntezie fosfinylowych pochodnych cykloheksanu"
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, OSCO IX, 6-9 kwietnia 2011, Warszawa

13. Sowa Sylwia, Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**, Szmigielska Anna
„Redukcja wiązania P=O za pomocą kompleksów BH_3 w funkcjonalizowanych fosfininianach i tlenkach trzeciorzędowych fosfin"
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, OSCO IX, 6-9 kwietnia 2011, Warszawa

14. Sowa Sylwia, Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**, Szmigielska Anna
„BH_3 reductions of P=O bonds in the synthesis of functionalized phosphorus(III) compounds"
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 19 listopada 2010, Łódź

15. Jaklińska Magdalena, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Application of Birch reduction products in the synthesis of diphosphine dioxides and triphosphine trioxides"
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 19 listopada 2010, Łódź

16. Włodarczyk Adam, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Functionalisation of phosphine oxides under Birch reduction"
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 19 listopada 2010, Łódź

17. Włodarczyk Adam, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Reactions of organophosphorus compounds possessing P-N bonds with alkali metals"
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 19 listopada 2010, Łódź

18. Sowa Sylwia, Pietrusiewicz Kazimierz Michał, **Stankevič Marek**, Szmigielska Anna
„BH_3 as convenient reducing agent for the reduction of P=O bonds in the synthesis of functionalized phosphorus(III) compounds"
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 19 listopada 2010, Łódź

19. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Redukcja Bircha w chemii związków fosforoorganicznych"
CII Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, CII PTChem, 12-16 września 2009, Łódź

20. Pietrusiewicz Kazimierz Michał, Sowa Sylwia, **Stankevič Marek**, Szmigielska Anna
„Redukcja wiązania P=O za pomocą kompleksów BH_3 w funkcjonalizowanych tlenkach trzeciorzędowych fosfin, fosfinianach i fosfonianach"
CII Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, CII PTChem, 12-16 września 2009, Łódź

21. **Stankevič Marek**, Włodarczyk Adam, Sowa Sylwia, Szmigielska Anna, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Kompleksy miedzi(I) jako katalizatory reakcji sprzęgania haloarenów ze związkami typu >P(O)H"
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, OSCO VIII, 10-12 kwietnia 2008, Łódź

22. Ferenc Wiesława, Czapla Katarzyna, **Stankevič Marek**
„Kompleksy Cu(II), Co(II) i Mn(II) z 2-amino-4,6-dimetylopirymidyną - badania wstępne"
V Szkoła Analizy Termicznej, SAT'08, 6-9 kwietnia 2008, Zakopane

23. **Stankevič Marek**, Włodarczyk Adam, Lubańska Małgorzata, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Palladium- and copper-catalysed formation of P-C bond from aryl halides and >P(O)H-type compounds"
X Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 22 listopada 2007, Łódź

24. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Rozdział racemicznych kwasów boranatofosfinawych przy użyciu chiralnych zasad"
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, OSCO VII, 18-20 listopada 2004, Warszawa

25. Demchuk Oleh, Świerczyńska Wioletta, Frelek Jadwiga, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„The use of chiral carboxylic acids for determination of enantiomeric purity of atropoisomeric biphosphine dioxide"
VI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 21 listopada 2003, Łódź

26. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„The reactivity of boranatophosphinous acids"
VI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 21 listopada 2003, Łódź

27. **Stankevič Marek**, Andrijewski Grzegorz, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Boranatophosphinous acids – a new group of phosphorus acids"
VI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 21 listopada 2003, Łódź

28. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Kwasy boranatofosfinawe – reaktywność"
XLVI Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, XLVI PTChem, 15-18 września 2003, Lublin

29. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał, Andrijewski Grzegorz
„Kwasy boranatofosfinawe – nowa grupa kwasów fosforowych"
XLVI Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, XLVI PTChem, 15-18 września 2003, Lublin

30. Demchuk Oleh, Świerczyńska Wioletta, Frelek Jadwiga, **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Wykorzystanie chiralnych kwasów karboksylowych do wyznaczania czystości enancjomerycznej atropoizomerycznych tlenków fosfin"
XLVI Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, XLVI PTChem, 15-18 września 2003, Lublin

31. **Stankevič Marek**, Pietrusiewicz Kazimierz Michał
„Efektywna metoda konwersji wiązania P=O do P-BH_3 w tlenkach drugorzędowych fosfin"
VI Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, OSCO VI, 2002, Łódź

Udział w projektach badawczych

Jako kierownik grantu:

1. Grant NCN DEC-2012/07/E/ST5/00544 (konkurs SONATA-BIS 2) – „Stereoselektywne deprotonowanie enancjotopowych grup metylenowych – proste narzędzie w syntezie chiralnych cząsteczek o użytecznych właściwościach". Okres trwania 2013-2018. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Grant zaakceptowany do finansowania w ostatnim konkursie.

2. Grant MNiSW/NCN Nr N N204 3539 40 (habilitacyjny) – „Amidy kwasów boranatofosfonawych, fosfonowych, boranatofosfinawych i fosfinowych jako nowe, użyteczne substraty w selektywnej modyfikacji podstawników arylowych za pomocą metali alkalicznych - badania i aplikacje". Okres trwania: 2011-2013. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Planowane zakończenie: październik 2013 r.

3. Grant MNiSW Nr N N204 2328 34 - „Selektywna funkcjonalizacja pochodnych trzeciorzędowych fosfin zawierających podstawniki arylowe przy użyciu metali alkalicznych jako metoda syntezy związków fosforoorganicznych o użytecznych właściwościach". Okres trwania: 2008-2011. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Grant zakończony w czerwcu 2011 r.

Jako opiekun naukowy:

1. Grant NCN Nr 2012/05/N/ST5/01154 (konkurs PRELUDIUM 3) – „Nowa klasa P-chiralnych ligandów difosfinowych posiadająca łącznik cykloheksylowy - efektywne wykorzystanie redukcji Bircha w chemii związków fosforoorganicznych". Kierownik mgr M. Jaklińska. Okres trwania: 2013-2015. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Planowanie zakończenie: luty 2015 r.

Jako wykonawca:

1. Grant MNiSW Nr N N204 4452 40 – „Chiralne P-stereogenne fosforinanony: asymetryczna synteza i kataliza". Kierownik prof. K.M. Pietrusiewicz. Okres trwania: 2011-2014. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Planowanie zakończenie: kwiecień 2014 r.

2. Grant MNiSW Nr N N204 1110 35 - „Boran jako nowy selektywny odczynnik redukujący w chemii funkcjonalizowanych fosfonianów, fosfinianów i tlenków fosfin". Kierownik prof.

K.M. Pietrusiewicz. Okres trwania: 2008-2011. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Grant zakończony w czerwcu 2011 r.

3. Grant zespołowy Prorektora d/s Nauki UMCS - „Kompleksy miedzi(I) i niklu(II) jako efektywne katalizatory tworzenia wiązania C-P pomiędzy związkami typu >P(O)H i haloarenami w reakcji sprzęgania typu Ullmanna". Kierownik prof. K.M. Pietrusiewicz. Okres trwania: 2008. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Sklodowskiej, Lublin. Grant zakończony w grudniu 2008 r.

4. Grant MNiSW Nr N N204 3337 33 - „Opracowanie metodologii bezpośredniego sprzęgania krzyżowego przebiegającego poprzez aktywację wiązania C-H, katalizowaną kompleksami metali przejściowych. Zastosowanie w syntezie asymetrycznej". Kierownik dr O.M. Demchuk. Okres trwania: 2007-2011. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Grant zakończony w styczniu 2011 r.

5. Zadanie badawcze w ramach projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-118/T09/2004 – „Związki metallorganiczne i koordynacyjne w syntezie chemikaliów i materiałów o specjalnych zastosowaniach". Kierownik zadania prof. K.M. Pietrusiewicz. Okres trwania: 2006–2009. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Grant zakończony w czerwcu 2009 r.

6. Grant KBN Nr 3 T09A 119 26 - "BH_3 jako odczynnik redukujący w chemii fosforu - nowe syntezy i aplikacje fosfinoboranów i hydroksyfosfinoboranów". Kierownik prof. K.M. Pietrusiewicz. Okres trwania: 2004-2007. Miejsce wykonywania: Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa. Grant zakończony w kwietniu 2007 r.

Projekty w ramach współpracy dwustronnej:

1. Projekt realizowany w ramach programu polsko-francuskiej współpracy dwustronnej POLONIUM 2008-2009 - „Nowe katalizatory do asymetrycznej izomeryzacji alkoholi allilowych" - **koordynator projektu ze strony polskiej**. Okres trwania: 2008-2009. Miejsce wykonywania: Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin. Projekt zakończony w grudniu 2009 r.

Recenzje (stan na 12.05.2013)

Ogółem: 16 recenzji artykułów

Journal of Organic Chemistry – 12 recenzji

Organic Letters – 2 recenzje
Tetrahedron Letters – 1 recenzja
Current Organic Chemistry – 1 recenzja

Staże zagraniczne

03-09.2004 – staż naukowy w ramach Marie Curie Fellowship w zespole badawczym dr Johna M. Browna na Uniwersytecie w Oksfordzie (Oksford, Wielka Brytania)

03.2005-02.2006 – staż podoktorski w zespole dr Duncana Carmichaela w Ecole Polytechnique (Palaiseau, Francja)

8. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA

Opiekun III roku studiów I stopnia na kierunku Chemia, specjalizacja: „Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków" – od roku akademickiego 2009-2010.

Prowadzone zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej

- Wykład z przedmiotu "Chemia organiczna" - Kierunek: Chemia, Specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków (studia I stopnia, II rok) - studia niestacjonarne, lata prowadzenia: 2007-2010
- Wykład z przedmiotu "Techniki eksperymentalne w chemii" - studia doktoranckie, lata prowadzenia: od 2009
- Konwersatoria z przedmiotu „Podstawy Chemii Ogólnej B" - Kierunek: Chemia, Specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków (studia I stopnia, I rok) - studia stacjonarne
- Konwersatoria z przedmiotu „Chemia organiczna" - Kierunek: Chemia, Specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków (studia I stopnia, II rok) - studia stacjonarne
- Ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu „Chemia organiczna" - Kierunek: Chemia, Specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków (studia I stopnia, II rok) - studia stacjonarne
- Ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu „Synteza i chemia organicznych związków chiralnych" - Kierunek: Chemia, Specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków (studia I stopnia, II rok) - studia stacjonarne

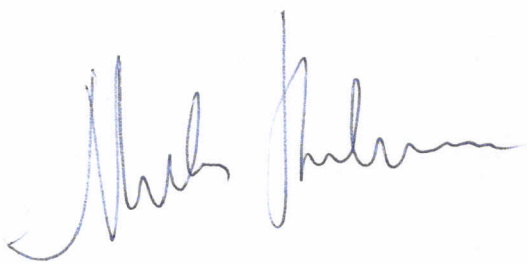
Opieka nad dyplomantami, magistrantami i doktorantami

Promotor prac dyplomowych – 3 prace

Opieka merytoryczna i techniczna nad pracami dyplomowymi – 5 prac
Opieka merytoryczna i techniczna nad pracami magisterskimi – 9 prac
Opieka nad doktorantkami wykonującymi prace doktorskie w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Chemii UMCS – mgr Magdaleną Jaklińską i mgr inż. Jolantą Bazan

Opracowanie materiałów dydaktycznych

- Opracowanie materiałów dydaktycznych do konwersatorium z przedmiotu „Chemia organiczna" dla studentów studiów stacjonarnych na kierunku Chemia, specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków (studia I stopnia, II rok),
- Opracowanie materiałów dydaktycznych do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu „Chemia organiczna" dla studentów studiów stacjonarnych na kierunku Chemia, specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków (studia I stopnia, II rok);
- Opracowanie materiałów dydaktycznych do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu „Synteza i chemia organicznych związków chiralnych" dla studentów studiów stacjonarnych na kierunku Chemia, specjalność: Chemia Środków Bioaktywnych i Kosmetyków (studia I stopnia, III rok).

9. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA

- Uczestnictwo w Lubelskim Festiwalu Nauki – w latach 2007, 2009 i 2010,
- Wykonanie pokazów do Magazynu Weekendowego TVP Lublin – 2009,
- Szkolenie z zakresu domowych środków wybuchowych przeprowadzone dla Zespołu Minersko-Pirotechnicznej Sekcji Antyterrorystycznej KWP w Lublinie – luty 2011,
- Współtworzenie opinii do sprawy Merck vs. TEVA (sąd w Łodzi) oraz Merck vs. Temapharm (sąd w Warszawie) o zaniechanie naruszeń praw ochronnych z rejestracji patentu PL 178761 – 2009-2010