

Dr Euzebiusz Jan Dziwiński
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”
ul. Energetyków 9,
47-225 Kędzierzyn-Koźle

Załącznik 2a

Autoreferat

Temat monotematycznego cyklu prac:

„Badania identyfikacyjne metodami chromatografii
gazowej i spektrometrii mas wybranych substancji
pomocniczych zastosowanych w nowych technologiach
chemicznych”

Dokumentacja przedstawiająca opis dorobku naukowego i osiągnięć naukowo-badawczych zebrana dla celów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie technologia chemiczna.

Kędzierzyn-Koźle, listopad, 2017 r.

Spis treści

str.

1.	Dane osobowe.....	3
2.	Ogólna charakterystyka rozprawy habilitacyjnej stanowiącej monotematyczny cykl publikacji.....	4
3.	Charakterystyka badań prowadzonych do momentu uzyskania stopnia naukowego doktora.....	5
3.1.	Badania identyfikacyjne metodą GC/MS dodatków tworzyw sztucznych typu estrowego.....	6
3.1.1.	Pochodne benzoenu benzyli.....	6
3.1.2.	Estry alkiłowe(C ₁ -C ₁₀) benzyłowe alifatycznych i aromatycznych kwasów dikarboksylowych.....	7
3.1.3.	Disaliccyloksyalkany.....	8
3.1.4.	Estry alkiłofenylowe kwasów fosforowego i pirofosforowego.	9
3.2.	Literatura cytowana do rozdz. 3.1.....	10
4.	Wykaz wybranych artykułów naukowych wchodzących w skład monotematycznego cyklu stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego.....	11
5.	Charakterystyka badań stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego.....	15
5.1.	Badania identyfikacyjne metodami GC/MS i MS wybranych substancji pomocniczych pod kątem ich zastosowanych w nowych technologiach chemicznych.....	15
5.1.1.	Nowa generacja plastyfikatorów - estry dialkiłowe kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego.....	16
5.1.2.	Alkoksyalikilokarboksylany.....	20
5.1.2.1.	H ₇ C ₃ CO(OCH ₂ CH ₂) _n OC ₄ H ₉	20
5.1.2.2.	H ₂₃ C ₁₁ COO(CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	23
5.1.3.	Wybrane ekstrakty metali.....	24
5.1.4.	Cyanoetylowana izoforonodiamina.....	26
5.1.5.	Rozgałęzione poli(aminy).....	28
5.2.	Identyfikacja metodami Py-GC/MS i FTIR wybranych substancji pomocniczych....	32
5.2.1.	Detekcja zanieczyszczeń organicznych w poli(tereftalanie etylenowym) (PET) za pomocą metod Py-GC/MS i FTIR.....	32
5.2.2.	Analiza dodatków do PET metodą Py-GC/MS z udziałem octanu tetrametyloamoniowego.....	34
5.2.3.	Reakcje produktów termicznego rozkładu nadtlenu dikumylowego z antyutleniaczem IRGANOX [®] 1081 w środowisku matrycy węglowodorowej.....	36
5.2.4.	Badanie produktów pirolizy modyfikowanych żywic epoksydowych.....	37
5.2.5.	Badanie produktów pirolizy wybranych pochodnych porfiryny.....	38
5.3.	Najważniejsze osiągnięcia pracy habilitacyjnej.....	41
5.4.	Ogólna charakterystyka dorobku naukowego.....	43
5.4.1.	Udział w realizacji projektów badawczych.....	44
5.4.2.	Realizacja prac w ramach współpracy zagranicznej.....	44
5.4.3.	Tabelaryczne zestawienie dorobku naukowego.....	45
5.4.4.	Publikacje po doktoracie pośrednio związane z jednotematycznym cyklem pracy habilitacyjnej (wymienione chronologicznie).....	49

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: **Euzebiusz Jan Dziwiński**

Wykształcenie, posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

- **Magister chemii**
- Studia magisterskie - Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, kierunek – chemia (1968-73).
W czerwcu 1973 r. obroniłem na wymienionym wyżej Wydziale pracę magisterską z chemii, wykonaną pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Leszka Czuchajowskiego pt:

„Widma IR alkiloglinów i ich teoretyczna interpretacja”

- **Doktor nauk technicznych w zakresie chemii**

16 października 1990 r. w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie obroniłem z wyróżnieniem pracę doktorską, wykonaną w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Jacka Hetpera pt:

„Spektrometria masowa estrów benzytowych wybranych kwasów mono- i dikarboksylowych”

Recenzentami mojej pracy doktorskiej byli: Pan prof. dr hab. inż. Jan Szymanowski z Politechniki Poznańskiej oraz Pani doc. dr inż. Halina Barańska z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie.

Praca doktorska wyróżniona uchwałą Rady Naukowej Instytutu Chemii Przemysłowej.

Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu

Od początku mojej kariery zawodowej - od września 1973 r. - pracuję w Zakładzie Analitycznym Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie –Koźlu jako:

- a) **inżynier** – 1973 - 1974
- b) **asystent** – 1974 - 1976
- c) **st. asystent** - 1976 - 1980
- d) **adiunkt** – od 1 05 1980 r. do chwili obecnej

W 1990 r. zostałem zatrudniony w Laboratorium Spektrometrii Mas na stanowisku kierownika Pracowni, a później zastępcy kierownika Zakładu Analitycznego (do reorganizacji). W Laboratorium Spektrometrii Mas pracuję do chwili obecnej.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy habilitacyjnej stanowiącej monotematyczny cykl publikacji

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

W II połowie XX w. rozpoczął się gwałtowny rozwój metody spektrometrii mas w zastosowaniu do identyfikacji różnego rodzaju związków organicznych. Spektrometry mas rejestrują pasma jonów fragmentacyjnych o różnych wartościach m/z danego związku chemicznego, wytworzonych za pomocą wiązki elektronów jako źródła jonizacji, po uprzednim rozdzieleniu ich w polu magnetycznym o zmiennym natężeniu. Pasma jonów dodatnich, zarówno molekularnych M^+ , jak i fragmentacyjnych, otrzymują formę widma mas analizowanego związku chemicznego i stanowią swoisty obraz fragmentacji cząsteczki, często określany mianem „odcisku palca” („finger print”), podobnie jak w przypadku analiz metodą spektroskopii w podczerwieni. Znajomość procesu fragmentacji danego związku chemicznego zachodzącego pod wpływem jonizacji elektronów (EI) („elektron impact”) może również odnosić się do większej grupy związków organicznych o podobnej budowie chemicznej. Przydatność metody MS do identyfikacji związków estrowych jest bardzo duża, jednakże pod warunkiem, że procesowi jonizacji typu EI poddaje się czystą substancję, uprzednio dokładnie oczyszczoną od wszelkich zanieczyszczeń organicznych.

Obecnie w badaniach nad określeniem struktury chemicznej różnego rodzaju związków chemicznych, szczególnie gdy występują one w złożonych mieszaninach, istotną rolę odgrywają metody wysokosprawnej chromatografii gazowej lub cieczowej z detekcją spektrometrii mas – występujące odpowiednio w układach sprzężonych „on-line” GC/MS lub HPLC/MS. W ten sposób dla mieszaniny związków organicznych uprzednio rozdzielonych za pomocą kolumny chromatograficznej na poszczególne składniki można uzyskać ich widma mas, których interpretacja dostarcza szczegółowych danych o ich budowie chemicznej.

Od początku mojej kariery zawodowej zajmuję się identyfikacją różnego rodzaju związków organicznych głównie za pomocą sprzężonych technik spektrometrii mas i chromatografii gazowej (GC/MS) oraz w ich połączeniu „on-line” z metodą pirolitycznej chromatografii gazowej (Py/GC/MS) i przy wykorzystywaniu innych technik analizy instrumentalnej, takich jak LC/MS, MALDI TOF, i in. Wyniki swoich prac badawczych przedstawiłem w postaci publikacji w czasopiśmie krajowych i zagranicznych oraz podczas obrad konferencyjnych w formie referatów lub komunikatów. Spośród opublikowanych prac wybrałem jako podstawę postępowania habilitacyjnego i przedstawiam cykl 15 monotematycznych publikacji (oznaczonych numerami H1 – H15 pod wspólnym tytułem:

„Badania identyfikacyjne metodami chromatografii gazowej i spektrometrii mas wybranych substancji pomocniczych zastosowanych w nowych technologiach chemicznych”

W publikacjach H1 – H15 omówiłem moje wyniki badań identyfikacyjnych uzyskane za pomocą metod chromatograficznych (GC) i spektroskopowych (MS) nowej generacji związków organicznych o różnym charakterze chemicznym, które są, lub mogą być wykorzystane m. in. jako dodatki do polimerów i kopolimerów, ekstrahenty metali, środki powierzchniowo czynne, czy też jako pochodne porfiryn o właściwościach fotooptycznych. Uzyskane przeze mnie wyniki badań identyfikacyjnych za pomocą ww. technik analitycznych odnoszą się głównie do określenia struktur chemicznych analizowanych związków organicznych, występujących najczęściej w złożonych mieszaninach, a szczególnie w odniesieniu do ich izomerów i ustalenia ich mechanizmów

fragmentacji mas oraz korelacji niektórych ich parametrów chromatograficznych (np. arytmetyczne indeksy retencji I_A) z ich budową chemiczną, co w znaczący sposób przyczyniło się do rozszerzenia wiedzy analitycznej w zakresie ich jednoznacznej identyfikacji. Omawiając swoje dokonania naukowe podaję także wykaz 65 publikacji (34 publikacji zagranicznych i 31 publikacji krajowych), które opublikowałem, i chociaż one nie wszystkie dotyczą bezpośrednio tematyki badań omawianego cyklu publikacji H1 – H15, to jednak uzupełniają dokumentację mojego rozwoju i dorobku w zakresie chemii analitycznej na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat. Również, wykaz wszystkich 69 referatów, komunikatów ustnych i posterów, które przedstawiłem podczas konferencji naukowych w kraju i zagranicą obrazuje zakres wykonanych przeze mnie prac badawczych.

Ze względu na charakter prac naukowych prowadzonych w ICSO „Blachownia” moje badania w zakresie chemii analitycznej były często inspirowane i ściśle powiązane z pracami o charakterze technologicznym, a uzyskane przeze mnie wyniki badań analitycznych miały wpływ na postęp tych ostatnich, co znalazło wyraz w moim udziale przy opracowywaniu oryginalnych procesów technologicznych, z których część pomyślnie wdrożono do przemysłu, o czym również świadczy mój bezpośredni udział w dokonaniach wynalazczych w postaci zgłoszeń patentowych - jestem współautorem 14 zgłoszonych i udzielonych patentów.

3. Charakterystyka badań prowadzonych do momentu uzyskania stopnia naukowego doktora

W latach 70- i 80-tych XX w. w ICSO „Blachownia” prowadzono intensywne prace nad optymalizacją procesu wytwarzania tereftalanu dimetylowego (DMT), surowca do produkcji włókien sztucznych typu poliestrowego, uzyskiwanego w procesie opracowanym przez firmę Witten i Herkules w ZTS „Elana” w Toruniu. Proces otrzymywania tego produktu jest procesem dwustopniowym. Najpierw mieszanina p-ksylenu i p-toluilanu metylowego jest utleniana powietrzem w obecności soli Co jako katalizatora, a następnie produkty utleniania poddawane są reakcji estryfikacji metanolem. Proces otrzymywania DMT jest procesem złożonym, w którym obok produktu docelowego uzyskuje się znaczne ilości wysokowrzących produktów ubocznych, stanowiących odpad chemiczny.

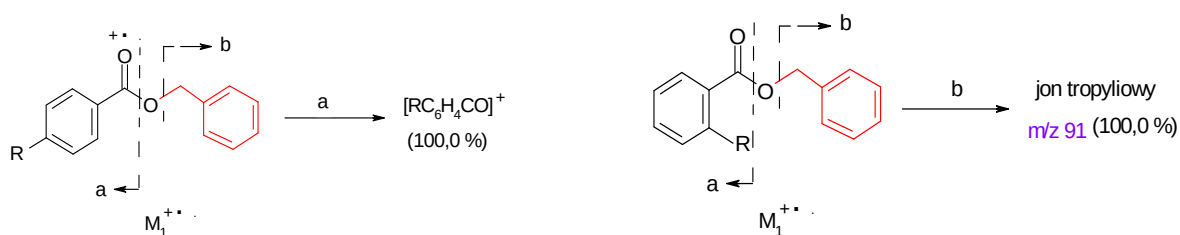
W tym okresie brałem aktywny udział w badaniach identyfikacyjnych składu chemicznego produktów ubocznych wspomnianego procesu technologicznego, wykorzystując do tego celu nową technikę analizy instrumentalnej - chromatografię gazową w połączeniu „on-line” ze spektrometrią mas (układ GC/MS). Szczegółowa interpretacja ich widm mas pozwoliła mi na stwierdzenie, że większość z analizowanych składników – produktów pośrednich i ubocznych procesu wytwarzania DMT zawiera grupy estrowe typu $-\text{COOCH}_3$, co okazało się szczególnie istotne przy określaniu mas cząsteczkowych analizowanych związków w oparciu o występowanie w ich widmach mas pasm jonów molekularnych $[\text{M}]^+$ oraz jonów fragmentacyjnych $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, charakterystycznych dla estrów metylowych kwasów karboksylowych. Podczas tych badań, wykorzystując dodatkowo dane z innych technik analizy instrumentalnej (FTIR, $^1\text{H-NMR}$) stwierdziłem, że głównymi składnikami frakcji odpadowych pochodzących z procesu wytwarzania DMT na skalę przemysłową są związki aromatyczne, które zawierają w swej budowie co najmniej dwa pierścienie aromatyczne, podstawione w różnych miejscach grupami $-\text{COOCH}_3$ i $-\text{CH}_3$ i połączone ze sobą ugrupowaniem $-\text{COOCH}_2-$ lub bezpośrednio ze sobą (układ bifenylowy). Brak wzorcowych widm mas uniemożliwiał w sposób jednoznaczny określenie izomerii położeniowej podstawników znajdujących się przy pierścieniach aromatycznych. Dlatego też, aby potwierdzić ich obecność w produkcie końcowym dokonałem syntezy kilkunastu pochodnych estrowych typu benzoesanu benzyłowego i bifenylowego, w których podstawniki $-\text{COOCH}_3$ i $-\text{CH}_3$ znajdowały się przy obu pierścieniach aromatycznych w położeniach *orto* i/lub *para*, a następnie wykonałem dla nich badania metodą GC/MS¹⁻³⁾. Poznanie przeze mnie budowy chemicznej głównych składników frakcji odpadowych z procesu otrzymywania DMT przyczyniło się w zasadniczy sposób do lepszego poznania mechanizmów reakcji ich powstawania w omawianym procesie⁴⁾. Uzyskane przeze mnie wyniki badań identyfikacyjnych pozwoliły w znacznym stopniu na wprowadzenie nowych rozwiązań technologicznych, polegających na dokonaniu zawrotu wysokowrzących estrów odpadowych do węzła utleniania, co w sposób istotny

przyczyniło się do redukcji znacznych ilości produktów ubocznych tego procesu, a zarazem zwiększenia ilości czystego produktu końcowego.

3.1. Badania identyfikacyjne metodą GC/MS dodatków tworzyw sztucznych typu estrowego

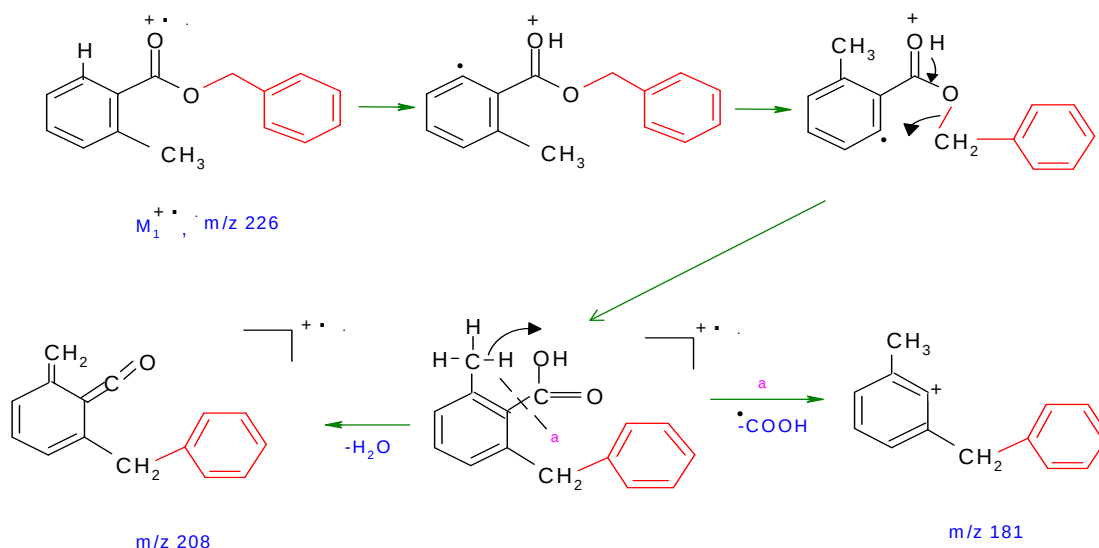
3.1.1. Pochodne benzoesu benzyłu [

Badanie za pomocą metod MS i GC/MS estrów benzyłowych *o* i *p*-podstawionych aromatycznych kwasów monokarboksylowych oraz estrów alkilowo(C_1 - C_{10}) benzyłowych wybranych alifatycznych i aromatycznych kwasów dikarboksylowych, spośród których wiele z nich znajduje zastosowanie jako plastyfikatory tworzyw sztucznych było przedmiotem moich dalszych badań. Badania identyfikacyjne wykonałem dla kilkudziesięciu ich przedstawicieli, po uprzednim dokonaniu ich syntez w skali laboratoryjnej. W ten sposób stwierdziłem, że w procesie fragmentacji EI podstawionych estrów typu benzoesu benzyłowego wiązania pojedyncze ugrupowania $-COOCH_2-$ łączącego oba pierścienie aromatyczne ulegają łatwo rozerwaniu, w wyniku czego powstają dwa intensywne jony fragmentacyjne: $[RC_6H_4CO]^+$ i jon tropyliowy o m/z 91 (**Rys. 1**). Chociaż miejsce rozerwania wiązań jest typowe dla tego rodzaju jonów molekularnych $[M]^{++}$, to jednak na uwagę zasługuje fakt, iż położenie różnych podstawników (np. $-CH_3$, $-COOCH_3$, $-OH$, $-OCH_3$, $-OCOCH_3$, $-NH_2$ i in.) w pozycji *orto* lub *para* do ugrupowania $-COOCH_2-$ łączącego oba pierścienie aromatyczne, wywierają znaczny wpływ na proces ich fragmentacji mas, a szczególnie na różnicę w intensywnościach pasm jonów fragmentacyjnych $[RC_6H_4CO]^+$ oraz jonu tropyliowego $[C_6H_5CH_2]^+$, co spowodowane jest wpływem silnego efektu mezomerycznego podstawnika na zmianę stabilności ładunku dodatniego, zlokalizowanego na atomie tlenu grupy karbonylowej jonu molekularnego $[M]^{++}$ (**Rys.1**):



Rys. 1. Powstawanie głównych jonów fragmentacyjnych w procesie fragmentacji jonów M^{++} *o*- i *p*-podstawionego benzoesu benzyłowego.

W dalszych badaniach nad poznaniem procesu fragmentacji mas tego rodzaju estrów stwierdziłem, że istotną rolę w powstawaniu charakterystycznych dla tej grupy estrów jonów fragmentacyjnych, (choć posiadających niewielką intensywność) odgrywa przeniesienie atomów wodoru znajdujących się w położeniu *orto* względem wiązania estrowego, połączone z jednoczesnym przegrupowaniem jonów molekularnych i powstanie jonów typu $[M - H_2O]^{++}$ oraz $[M - COOH]^+$. Wyniki badań nad poznaniem mechanizmu przeniesienia atomów wodoru w omawianym procesie fragmentacji przedstawiłem na przykładzie *o*-toluilanu benzyłowego na **Rys. 2** w oparciu o dane otrzymane na podstawie analizy widm mas ich pochodnych deuterowych.



Rys. 2. Mechanizm powstawania jonów $[M - H_2O]^{+\bullet}$ i $[M - COOH]^+$ z przegrupowanego jonu molekularnego $[M]^{+\bullet}$ o-toluilanu benzyłowego.

Dokładne poznanie procesu fragmentacji mas o-toluilanu benzyłowego z wykorzystaniem znajomości procesu fragmentacji mas zsyntetyzowanych przeze mnie jego niektórych pochodnych deuterowych dostarczyło mi nowych danych o procesie fragmentacji tego rodzaju estrów, szczególnie w odniesieniu do powstawania przegrupowanych ich jonów molekularnych $[M]^{+\bullet}$.

3.1.2. Estry alkilowo(C_1 - C_{10}) benzyłowe alifatycznych i aromatycznych kwasów dikarboksylowych

Estry alkilowo(C_1 - C_{10}) benzyłowe aromatycznych i alifatycznych kwasów dikarboksylowych znajdują zastosowanie jako plastyfikatory niektórych tworzyw sztucznych. Niewielka ilość opublikowanych informacji na temat ich analiz pod koniec lat 80-tych była powodem mojego zainteresowania przeprowadzeniem ich badań metodą GC/MS. Badania identyfikacyjne za pomocą tej metody przeprowadziłem dla kilkudziesięciu zsyntetyzowanych przeze mnie kolejnych substancji wzorcowych - homologów estrów alkilowo(C_1 - C_{10}) benzyłowych kwasów: ftalowego (**FABz**)⁶, maleinowego (**MABz**)⁷, bursztynowego (**BABz**)⁸, a później glutarowego (**GABz**)⁹. Syntezy tych estrów dokonałem w reakcji odpowiednich bezwodników kwasowych z chlorkiem benzyłowym w obecności trietyloaminy jako katalizatora. Niewielkie ilości otrzymanych estrów (po ok. 1-2 g) pozwoliły mi na wykonanie ich analiz GC/MS i rejestrację ich widm mas, których szczegółowa interpretacja stanowiła podstawę do poznania przez mnie procesów ich fragmentacji mas typu EI („electron impact”). Natomiast, w przypadku gdy było to niezbędne do dokładnego określenia składu elementarnego jonów fragmentacyjnych lub rejestracji pasm jonów metastabilnych, wykorzystywałem w tym celu spektrometr mas o wysokiej rozdzielczości. Na podstawie wnikliwej analizy zarejestrowanych widm mas badanych związków chemicznych stwierdziłem, że podczas fragmentacji estrów alkilowo(C_1 - C_{10}) benzyłowych kwasów dikarboksylowych, w odróżnieniu od estrów di(alkilowych) kwasów dikarboksylowych, powstają stabilne jony molekularne $[M]^{+\bullet}$, chociaż o niewielkiej intensywności. Natomiast, jony fragmentacyjne powstające w wyniku rozerwania wiązania C-O grupy karboksybenzyłowej stają się źródłem najbardziej intensywnych jonów fragmentacyjnych – jonów głównych o strukturze protonowanego bezwodnika kwasu ftalowego (dla FABz o m/z 149) oraz protonowanych bezwodników kwasów maleinowego (dla MABz o m/z 99) lub bursztynowego (dla BABz o m/z 101). W widmach mas analizowanych estrów występują pasma charakterystycznych jonów fragmentacyjnych, które powstają przy udziale przenoszonych atomów

wodoru, w wyniku czego w obrębie grupy estrowej z podstawnikiem benzylovym wszystkich badanych estrów zachodzi przeniesienie pojedynczego atomu wodoru z grupy $-\text{CH}_2-$ podstawnika benzylovego do atomu tlenu sąsiedniej grupy karbonylowej, połączone z jednoczesnym rozerwaniem pojedynczego wiązania C-O i tworzą się jony fragmentacyjne $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^{+\bullet}$. Reakcja przeniesienia atomu wodoru wiąże się z jednoczesnym przemieszczeniem elektronów w układzie pięciocentrowym, wymagającym wydatkowania minimum energii wewnętrznej jonów molekularnych, gdyż ilość wiązań, które ulegają rozpadowi i powstawaniu jest taka sama. Stwierdziłem także, że intensywność pasma jonu $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^{+\bullet}$ w widmach homologów badanych diestrów zmniejsza się ze wzrostem długości podstawnika alkilowego $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

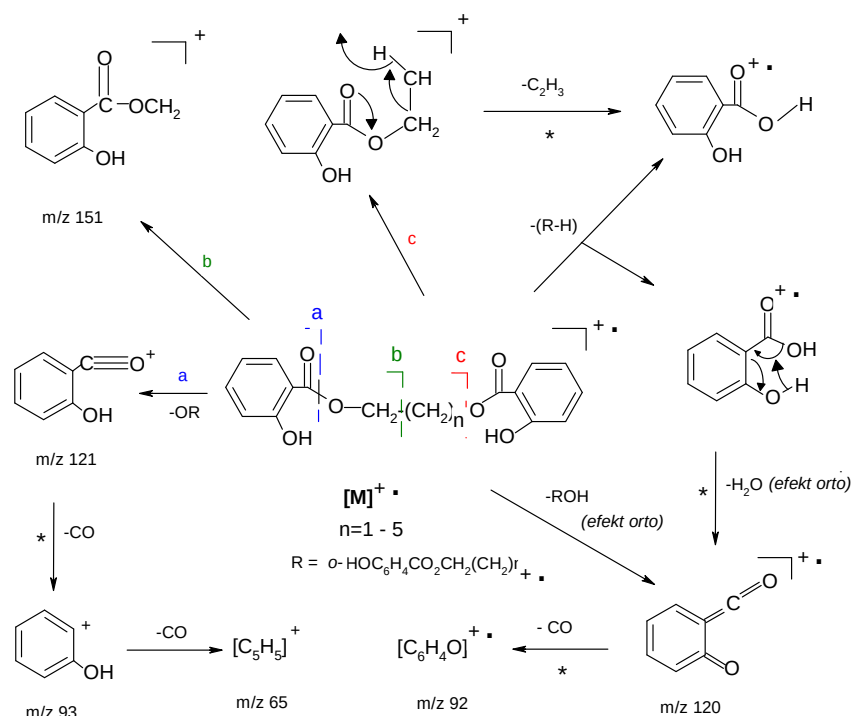
Stwierdziłem również, że w procesie fragmentacji mas omawianych estrów występują charakterystyczne jony fragmentacyjne: $[\text{M} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}]^{+\bullet}$, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^{+\bullet}$ oraz $[\text{M} - \text{COOH}]^+$, których powstawanie można wytłumaczyć jedynie występowaniem przegrupowania szkieletowego ich jonów molekularnych $[\text{M}]^{+\bullet}$. Powstawaniu tych jonów z przegrupowanych jonów molekularnych $[\text{M}]^{+\bullet}$ sprzyja wzajemne położenie grup estrowych w pozycji *orto* względem siebie, stwarzając dogodne warunki do wystąpienia reakcji fragmentacji typu „*efektu orto*”, połączonej z eliminacją obojętnych cząsteczek H_2O , CO_2 i alkoholu alifatycznego.

Omówione wyniki badań nad fragmentacją mas estrów alkilowo(C_1 - C_{10}) benzylovych alifatycznych i aromatycznych kwasów dikarboksylowych, odnoszą się do tych związków, w których podstawnik alkilowy był liniowy. W przypadku fragmentacji estrów zawierających rozgałęziony łańcuch alifatyczny zaobserwowałem, że ich reakcje fragmentacji przebiegają nieco inaczej i w których istotną rolę odgrywają reakcje przeniesienia atomów wodoru.

3.1.3. Disalicyloksyalkany

Chociaż fragmentacja mas estrów alkilowych kwasu o-hydroksybenzoesowego (salicylowego) została dobrze poznana, to jednak nie znalazłem żadnych danych na temat procesu fragmentacji mas disalicylanów α,ω -alkanodioli.

Kolejny etap badań nad poznaniem fragmentacji mas tego typu estrów dotyczył poznania przeze mnie wpływu grupy $-\text{OH}$ podstawnika pierścienia aromatycznego, znajdującego się w pozycji *orto* względem grupy estrowej w związkach szeregu homologicznego disalicyloksyalkanów na przebieg ich fragmentacji mas. W tym celu dokonałem syntezy chemicznej pięciu ich homologów w reakcji odpowiednich α,ω -alkanodioli (1,2-etanodiolu, 1,3-propanodiolu, 1,4-butanodiolu, 1,5-pentanodiolu i 1,6-heksanodiolu) z kwasem salicylowym oraz zbadałem ich fragmentację mas, zachodzącą w źródle jonów typu EI spektrometru MS. Aby wyjaśnić przebieg fragmentacji ich jonów molekularnych $[\text{M}]^{+\bullet}$ wykorzystałem piki niskoenergetycznych jonów metastabilnych, zarejestrowane w pierwszym obszarze wolnym od pola elektromagnetycznego, znajdującym się pomiędzy źródłem jonów typu EI, a analizatorem elektrostatycznym spektrometru mas o podwójnym ogniskowaniu. Stwierdziłem, że wspólną cechą procesu fragmentacji mas badanych disalicyloksyalkanów jest obecność w ich widmach MS wyraźnych pasm jonów molekularnych $[\text{M}]^{+\bullet}$ o rosnącej intensywności w miarę wzrostu długości łańcucha $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, co pozwala na jednoznaczne określenie ich mas cząsteczkowych. Pasma jonu głównego występuje w widmach MS wszystkich analizowanych związków przy m/z 120. Na podstawie analizy jego przejść metastabilnych, stwierdziłem, że jon ten może powstawać w dwojaki sposób: albo w wyniku bezpośredniej eliminacji obojętnej cząsteczki alkoholu z jonu $[\text{M}]^{+\bullet}$, albo poprzez eliminację fragmentu cząsteczki, połączonej z przeniesieniem atomu H w reakcji McLafferty'ego i utworzeniem poprzez sześcioczłonowy stan przejściowy jonu fragmentacyjnego kwasu o-hydroksybenzoesowego o m/z 138, z kolei, którego w wyniku „*efektu orto*” następuje eliminacja cząsteczki H_2O i tworzy się jon główny o m/z 120. Inne jony fragmentacyjne, odznaczające się niższą intensywnością, powstają w wyniku rozerwania pojedynczych wiązań C-O i C-C w jonach $[\text{M}]^{+\bullet}$ badanych estrów. W taki sposób powstaje jon $[\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ o m/z 121. Na **Rys. 3** przedstawiłem ogólny schemat reakcji fragmentacji jonów $[\text{M}]^{+\bullet}$ disalicyloksyalkanów.



Rys. 3. Ogólny schemat dróg fragmentacji jonów $[M]^+\bullet$ disalicyloksyalkanów.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłem, że w procesie fragmentacji mas tego rodzaju estrów istotną rolę odgrywa trwałość jonów molekularnych $[M]^+\bullet$ stabilizowana poprzez obecność w nich dwóch pierścieni aromatycznych i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy atomami wodoru grup $-\text{OH}$ i atomami tlenu grup karbonylowych znajdującymi się względem nich w pozycji *orto*⁹⁾. Poznanie przeze mnie procesu fragmentacji mas disalicyloksyalkanów znacznie rozszerza wiedzę o fragmentacji mas tego rodzaju związków organicznych i przyczynia się w ten sposób do ich identyfikacji metodami GC/MS i MS.

3.1.4. Estry alkilofenyłowe kwasów fosforowego i pirofosforowego.

Zmiękczacze fosforanowe otrzymuje się w reakcji POCl_3 z fenolem lub jego pochodnymi alkilowymi (np. 2-izopropylfenol) w obecności metalicznego magnezu jako katalizatora. Produkt tej reakcji stanowi złożoną mieszaninę estrów mono-, di- i tryfenylo, alkilo- i chloroalkilofenyłowych oraz chlorooksyalkilowych (jeśli w reakcji dodatkowo bierze udział epichlorohydryna) kwasu fosforowego. Tego rodzaju estry, np. fosforan tryfenyłowy, znajdują szerokie zastosowanie jako dodatki obniżające palność (antypireny) niektórych tworzyw sztucznych.

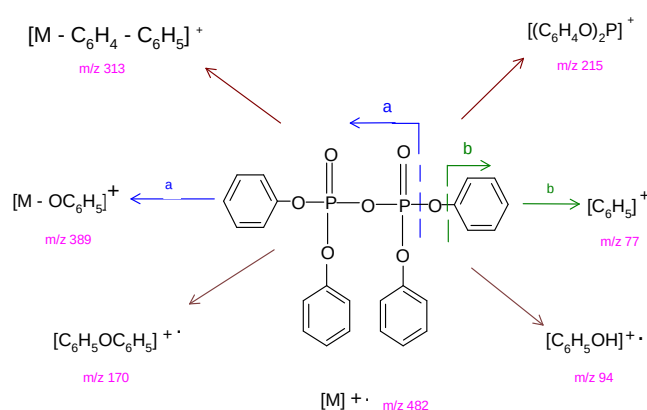
Do analizy składu chemicznego mieszaniny poreakcyjnej uzyskanych w układzie modelowym estrów kwasu fosforowego i pirofosforowego zastosowałem metodę GC/MS. Analiza GC/MS chlorofosforanów i fenylofosforanów, na ogół nie następuje większych trudności, gdyż ich widma MS są dostępne w bibliotekach komputerowych wzorcowych widm MS WILEY275, czy też NIST.

W swoich badaniach wykazałem, że bardzo użyteczne jest w analizie GC/MS derywatyzacja składników mieszanin poreakcyjnych, zawierających grupy $-\text{OH}$, które można przeprowadzić w pochodne $-\text{OCH}_3$, czy też $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Analiza tego rodzaju pochodnych dostarczyła nowych informacji o procesie fragmentacji tego rodzaju estrów, i okazała się szczególnie użyteczna do jednoznacznego określenia ich mas cząsteczkowych. W widmach MS związków organicznych z grupą $-\text{OCH}_3$ (zamiast $-\text{OH}$) zaobserwowałem występowanie wyraźnych pasm jonów

molekularnych $[M]^+\bullet$, co należy tłumaczyć obecnością pierścieni aromatycznych o działaniu stabilizującym ich strukturę chemiczną oraz pasma jonów fragmentacyjnych $[M - CH_3OH]^+$, $[M - OC_6H_5]^+$, $[M - C_6H_5OH]^+$ i $[C_6H_5]^+$, powstających w procesie jonizacji typu EI głównie na skutek rozerwania wiązania kowalencyjnego P-O i towarzyszącego tej reakcji fragmentacji przeniesienia atomów wodoru, połączone z przegrupowaniem szkieletowym niektórych jonów¹⁰⁾.

W moich badaniach wykazałem, że metoda GC/MS jest skuteczną metodą identyfikacji produktów reakcji otrzymanych na bazie fenolu i 2-izopropylfenolu oraz posiadających masy cząsteczkowe nawet powyżej 600 Da. Szczegółowa analiza widm MS tych składników pozwoliła określić je jako homologi izomerów pochodnych 2-izopropylfenylowych kwasu pirofosforowego o m. cz. 524, 566, 608 i 650, różniące się między sobą ilością grup izopropylowych oraz ich rozmieszczeniem w różnym położeniu w pierścieniach aromatycznych. W tej grupie związków stwierdziłem wyraźną dominację trójpodstawionych fosforanów¹¹⁾.

Ogólny schemat powstawania najważniejszych jonów fragmentacyjnych z jonu molekularnego $[M]^+\bullet$ estru tetrafenylowego kwasu pirofosforowego, który może być wykorzystany do identyfikacji podobnych związków chemicznych przedstawiam na **Rys. 4**.



Rys. 4. Ogólny schemat powstawania najważniejszych jonów fragmentacyjnych z jonu molekularnego $[M]^+\bullet$ estru tetrafenylowego kwasu pirofosforowego.

Dzięki poznanej fragmentacji mas estrów fenylowych kwasu pirofosforowego stwierdziłem, że metoda GC/MS okazała się niezwykle przydatna w odniesieniu do identyfikacji niskocząsteczkowych izomerów badanych estrów kwasu fosforowego.

3.2. Literatura cytowana do rozdz. 3.1

- Dziwiński Euzebiusz**, Hetper Jacek, Hetper Irena, Pokorska Zofia
Identyfikacja wysokowrzących produktów utleniania ksylenów metodą GC-MS. Cz. I. Widma masowe pochodnych metylowych benzoesanu benzylu **Chem. Anal.**, 1978, **23**, 349-356.
- Dziwiński Euzebiusz**, Hetper Jacek, Pokorska Zofia
Gas chromatography - mass spectrometry identification of high-boiling oxidation products of xylenes. Cz. II. Mass spectra of some by-products obtained in the production process of dimethyl terephthalate from p-xylene. **Chem. Anal.**, 1980, **25**, (6), 1021-1027.
- Hetper Jacek, **Dziwiński Euzebiusz**, Pokorska Zofia
Identyfikacja metodą GC-MS wysokowrzących produktów utleniania ksylenów. Cz. III. Badania struktury aromatycznych estrów otrzymywanych ubocznie przy produkcji DMT. **Chem. Anal.**, 1981, **26**, (5), 893-899.

4. **Dziwiński Euzebiusz**, Pokorska Zofia, Hetper Jacek
Benzyl benzoate - type esters in the production process of dimethyl terephthalate /DMT/ from p-xylene. **Chim. e Ind.**, (Włochy), 1981, **63**, (9), 569-571.
5. **Dziwiński Euzebiusz**, Jacek Hetper, Ryszard Kołodenny
Gas chromatography—mass spectrometry of C1–C10 alkyl benzyl phthalates.
J. of Chromatogr. A, **288**(1), 1984, 221-226.
6. **Dziwiński Euzebiusz**, Jacek Hetper
Gas chromatography—mass spectrometry of C1–C10 alkyl benzyl maleates
J. of Chromatogr. A, **367**(1), 1986, 201-206.
7. **Dziwiński Euzebiusz**, Jacek Hetper,
Gas chromatography—mass spectrometry of C1–C10 alkyl benzyl succinates
J. of Chromatogr. A, **446**, 1988, 103-108.
8. **Dziwiński Euzebiusz**, Poskrobko Jan,
GC-MS of C₁-C₁₀ alkyl benzyl glutarates, Materials of the 9th International Symposium “Advances and Applications of Chromatography in Industry”, Bratislava, 29 08 1993.
9. **Dziwiński Euzebiusz**
Mass spectrometric behaviour of some disalicyloxyalkanes under electron impact.
Chem. Papers, **49** (2), 1995, 76-79.
10. Kulesza Kamil, Bańkowski Bartosz, **Dziwiński Euzebiusz**, Filipiak Bogumiła, Bartoszewicz Przemysław
Badania nad otrzymywaniem dodatków obniżających palność wybranych tworzyw sztucznych.
Przem. Chem., 2007, **86** (5), 408-412.
11. Król Piotr, **Dziwiński Euzebiusz**, Siwek Zenona
Skład chemiczny zmiękczaczy fosforanowych.
Przem. Chem., 1993, 72 (4), 142-148.

4. Wykaz wybranych artykułów naukowych wchodzących w skład monotematycznego cyklu stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

(Publikacje po doktoracie **H1 – H15** bezpośrednio związane z tematyką pracy habilitacyjnej wymienione chronologicznie, publikacje **Ha, Hb i Hc** jako pośrednio związane z cyklem prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego nie zostały w nim ujęte).

H1. **Dziwiński Euzebiusz**, Szymanowski Jan

Composition of Copper Extractant LIX 54-100.

Solvent Extr. Ion Exch., 1996, **14**(2), 219-226. **IF = 1,403**, IF (5) = 2,609;

Punktacja MNiSzW: 15.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz badanego produktu, opracowaniu uzyskanych wyników analiz, współredagowaniu tekstu

publikacji, przygotowaniu rysunków oraz sformułowaniu wniosków. Ponadto, prowadziłem korespondencję z recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **85,0 %**.

H2. Dziwiński Euzebiusz, Szymanowski Jan, Wrzesień Elżbieta

Composition of ACORGA ZNX 50.

Solvent Extr. Ion Exch., 2000, **18**, 895-906. **IF = 0.914**, IF (5) = 2,609; Punktacja MNiSzW: **30**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz badanego produktu, opracowaniu uzyskanych wyników analiz, współredagowaniu tekstu publikacji, przygotowaniu rysunków oraz sformułowaniu wniosków. Ponadto, prowadziłem korespondencję z recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **70,0 %**.

H3. Hreczuch Wiesław, Trathnigg Bernard, **Dziwiński Euzebiusz**, Pyżalski Kazimierz

Direct ethoxylation of a longer-chain aliphatic ester.

J. Surf. Deterg., 2001, **4** (2), 167-173. **IF = 1,110**, IF (5) = 1,669; Punktacja MNiSzW: **15**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu analiz GC/MS i MALDI TOF produktów reakcji, interpretacji wyników, współredagowaniu tekstu, przygotowaniu rysunków oraz sformułowaniu wniosków. Mój udział procentowy oceniam na **40,0 %**.

H4. Uhniat Maria, Kudła Stanisław, **Dziwiński Euzebiusz**, Sudoł Marek

Stabilisation of LDPE cross-linked in the presence of peroxides III. Mass spectrometric study of chemical changes taking place in the n-octadecane-dicumyl peroxide-Irganox 1081 system

Polym .Degrad. Stabil., 2001, 71(1), 83-91. **IF = RG (0.94)**. Punktacja MNiSzW: **35**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu analiz GC/MS i MALDI TOF produktów reakcji, interpretacji wyników, współredagowaniu tekstu, przygotowaniu rysunków oraz sformułowaniu wniosków. Mój udział procentowy oceniam na **50,0 %**.

H5. Król Piotr, Król Bożena, **Dziwiński Euzebiusz**

Study on the Synthesis of Brominated Epoxy Resins.

J. Appl. Polym. Sc., 2003, **90**, 3122-3134. **IF = 1,017**; Punktacja MNiSzW: **15**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu analiz GC/MS produktów reakcji, interpretacji wyników oraz sformułowaniu wniosków. Mój udział procentowy oceniam na **30,0 %**.

H6. Król Piotr, Król Bożena, **Dziwiński Euzebiusz**

Wpływ warunków syntezy na właściwości małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej.

Polimery, 2003, **48** (7-8), 549-556. **IF = 0,474**; Punktacja MNiSzW: **10**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu analiz GC/MS produktów reakcji, interpretacji wyników oraz sformułowaniu wniosków. Mój udział procentowy oceniam na **25,0 %**.

- H7. Dziwiński Euzebiusz,** Tasarska Aleksandra, Lach Józef
Identyfikacja produktów uwodornienia wybranych ftalanów di(butylowych) metodą GC/MS.

Przem. Chem., 2010, 89 (10), 1305-1308. IF = 0,290, Punktacja MNiSzW: 15.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz badanych estrów, opracowaniu uzyskanych wyników analiz, redagowaniu tekstu publikacji, przygotowaniu rysunków oraz sformułowaniu wniosków. Ponadto, prowadziłem korespondencję z edytorem i recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **70,0 %**.

- H8. Dziwiński Euzebiusz,** Lukosek Marek
Analiza GC/MS produktów katalitycznej reakcji etoksyłowania estru n-butyłowego kwasu n-butanowego.

Przem. Chem., 2011, 90 (10), 1844-1848. IF = 0,414, Punktacja MNiSzW: 15.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz GC/MS badanych produktów reakcji oksyetylenowania, opracowaniu uzyskanych wyników analiz, redagowaniu tekstu publikacji, przygotowaniu rysunków oraz sformułowaniu wniosków. Ponadto, prowadziłem korespondencję z edytorem i recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **80,0 %**.

- H9. Dziwiński Euzebiusz,** Idczak Joanna, Józef Lach
Identyfikacja produktów uwodornienia wybranych ftalanów di(n-alkilowych(C₄-C₁₂)) metodą chromatografii gazowej.

Przem. Chem., 2012, 91 (10), 1000-1004. IF=0,344, Punktacja MNiSzW: 15.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz GC/MS poli(estru), opracowaniu uzyskanych wyników analiz, redagowaniu tekstu publikacji, przygotowaniu rysunków oraz sformułowaniu wniosków. Ponadto, prowadziłem korespondencję z edytorem i recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **80,0 %**.

- H10. Dziwinski Euzebiusz,** Semeniuk Izabela
Analiza poli(tereftalanu etylenowego) z recyklingu metodą pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją spektrometrii mas (Py-GC/MS).

Przem. Chem., 2013, 92 (10), 1856-1860. IF = 0,367, Punktacja MNiSzW: 15.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz Py-GC/MS poli(estru), opracowaniu uzyskanych wyników analiz, redagowaniu tekstu publikacji, przygotowaniu rysunków oraz sformułowaniu wniosków. Ponadto, prowadziłem korespondencję z edytorem i recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **80,0 %**.

- H11. Dziwinski Euzebiusz,** Hetper Jacek, Habdas Jan, Montforts Franz-Peter
Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry analysis of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23H-porphyrin and some of its derivatives.

J. Anal. and Appl. Pyrolysis, 2013, 104, 111-116. IF = 2.560, IF (5) = 3,561; Punktacja MNiSzW: 30.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz Py-GC/MS pochodnych porfiryny, opracowaniu uzyskanych wyników analiz, współredagowaniu tekstu publikacji, przygotowaniu rysunków oraz udziału w sformułowaniu wniosków. Ponadto, prowadziłem korespondencję z edytorem i recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **60,0 %**.

H12. Nowicki Janusz, Bereska Bartłomiej, **Dziwiński Euzebiusz**, Organek Maria, Iłowska Jolanta, Bereska Agnieszka

Cyanoethylated isophoronediamine – New potential hardener for epoxy resins

Ind. & Eng. Chem. Res., 2016, 55(7), 1827-1832, **IF = 2.567**, Punktacja MNiSzW: **35**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu analiz GC/MS i szczegółowej interpretacji widm MS badanych związków organicznych oraz współredagowaniu tekstu publikacji.. Mój udział procentowy oceniam na **10,0 %**.

H13. **Dziwiński Euzebiusz**, Bogusław P. Poźniak, Józef Lach

GC/MS and ESI/MS identification of the new generation plasticizers - cis and trans isomers of some 1,2-cyclohexane dicarboxylic acid di(n- and isononyl) esters

Polymer Testing, 2017, **62**, 319-324, **IF = 2,464**, Punktacja MNiSzW: **40**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz GC/MS izomerów *cis* i *trans* estrów di(n- i izononylowych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego, opracowaniu uzyskanych wyników analiz, współredagowaniu tekstu publikacji, przygotowaniu rysunków oraz udziału w sformułowaniu wniosków. Ponadto, prowadziłem korespondencję z edytorem i recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **60,0 %**.

H14. **Dziwiński Euzebiusz**, Bereska Bartłomiej, Iłowska Jolanta, Lach Józef, Bereska Agnieszka, Szmatoła Michał

Identification of Some New Generation Additives for Polymers Obtained in the Catalytic Hydrogenation Process, **Monografia New Advances in Hydrogenation Processes. Fundamental and Applications**, **Chapter. 11**, 227 – 245, INTECH, 2017.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji zawartości rozdziału monografii opartego na uzyskanych wynikach analiz metodą GC/MS i innych oraz współredagowaniu tekstu. Ponadto, prowadziłem korespondencję z edytorem i recenzentami. Mój udział procentowy oceniam na **35,0 %**.

H15. **Dziwiński Euzebiusz Jan**, Iłowska Jolanta, Gniady Jan

Py-GC/MS analyses of poly(ethylene terephthalate) film with and without the presence of TMAAc reagent. Comparative study.

Polymer Testing, 2018, **65**, 111-115. DOI:10.1016 /j.polymertesting.2017.11.009, **IF=2.464**, Punktacja MNiSzW:**40**.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu analiz Py-GC/MS PET, opracowaniu uzyskanych wyników analiz, współredagowaniu tekstu publikacji, przygotowaniu rysunków oraz udziału w sformułowaniu wniosków. Mój udział procentowy oceniam na **75,0 %**.

Publikacje zbliżone tematycznie do monotematycznego cyklu prac wchodzących w skład postępowania habilitacyjnego

Ha. Dziwiński Euzebiusz

Badanie metodą spektrometrii masowej estrów kwasów dikarboksylowych stosowanych jako plastyfikatory

Przem. Chem., 1992, **71**(9), 351-353. IF-brak danych. Punktacja MNiSzW: brak danych. Mój udział procentowy oceniam na **100,00 %**.

Hb. Dziwiński Euzebiusz

Mass spectrometric behaviour of some disalicyloxyalkanes under electron impact.

Chem. Papers (Slovak Academy of Sciences), 1995, **49** (2), 76-79. IF –brak danych, IF(5)= 0,919; Punktacja MNiSzW: **20**. Mój udział procentowy oceniam na **100,0 %**.

Hc. Pielichowski Krzysztof, Słotwińska Dominika, Dziwiński Euzebiusz

Segmented MDI/HMDI - based polyurethanes with lowered flammability.

J. Appl. Polym. Sc., 2004, **91**, 3214-3224. IF = 1,021; Punktacja MNiSzW: **25**.

Mój udział procentowy oceniam na **20,0 %**.

Wartości IF czasopism z artykułami **H1–H15** odnoszą się do lat w których zostały one opublikowane. Sumaryczny IF tylko dla publikacji **H1 – H15** wynosi **17.328**.

Sumaryczna ilość punktów MNiSzW tylko dla publikacji **H1 – H15** wynosi **325.0**.

5. Charakterystyka badań stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

5.1. Badania identyfikacyjne metodami GC/MS i MS wybranych substancji pomocniczych pod kątem ich zastosowania w nowych technologiach chemicznych

W wybranym monotematycznym cyklu 14 publikacji i 1 rozdziału monograficznego przedstawiam swoje dokonania (po uzyskaniu stopnia doktora) w badaniach identyfikacyjnych za pomocą metody GC/MS i jej odmiany Py-GC/MS różnego rodzaju substancji chemicznych stosowanych jako substancje pomocnicze w różnych technologiach chemicznych. Wśród nich niezwykle ważną rolę odgrywają związki które stosowane są jako plastyfikatory, tj. estry alifatycznych i aromatycznych kwasów mono- i poli(karboksylowych) i utwardzacze do żywic epoksydowych. Uzyskane przeze mnie wyniki badań poszerzają wiedzę odnośnie analizy jakościowej wybranych substancji i ich produktów rozkładu termicznego, dostarczając danych z zakresu wysokorozdzielczej chromatografii gazowej (np. arytmetyczne indeksy retencji) i spektrometrii mas (np. widma mas, określenie dróg fragmentacji) do ich identyfikacji. Produktem „ubocznym” moich badań jest wzbogacenie niektórych międzynarodowych baz danych wzorcowych widm mas związków chemicznych – Wiley i NIST o nowe widma mas zsyntetyzowanych przeze mnie estrów, które wcześniej opublikowałem w Journal of Chromatography⁵⁻⁷⁾.

Przeprowadzone przeze mnie szczegółowe badania nad procesem fragmentacji typu EI badanych związków organicznych posłużyły do opracowania ich metod identyfikacji za pomocą układów GC/MS oraz pirolitycznej chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrem mas (Py-GC/MS).

W wymienionych artykułach¹⁻¹¹⁾, podkreśliłem znaczenie sprzężonej techniki GC/MS w analizie tego rodzaju związków chemicznych, dzięki czemu można dysponować znacznie większą ilością danych analitycznych, niż te, które każda z tych technik oferuje oddzielnie. Stwierdziłem również, że uzupełniające się nawzajem dane z obu technik (dane retencyjne z GC i niskorozdzielcze widma mas poszczególnych estrów) oraz ich zgodność z wynikami analiz substancji wzorcowych są gwarantem uzyskania dokładnych informacji o budowie chemicznej badanych substancji, stosowanych jako dodatki do niektórych tworzyw sztucznych.

Uzyskane przeze mnie wyniki badań identyfikacyjnych GC/MS tego rodzaju związków chemicznych, mogą być również wykorzystane przy opracowaniu metod analitycznych, pozwalających na ich detekcję po uwolnieniu się z polimerów.

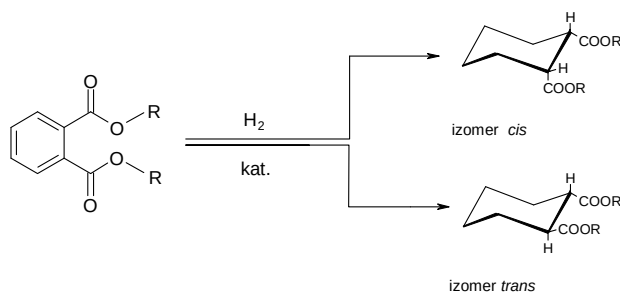
5.1.1. Nowa generacja plastyfikatorów - estry dialkilowe kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego [H7], [H9], [13], [H14], [A1*]

Do najbardziej rozpowszechnionych plastyfikatorów tworzyw sztucznych należy zaliczyć grupę ok. 300 ciekłych, wysokowrzących związków organicznych, charakteryzujących się niską prężnością par. Wśród nich ważną rolę odgrywają estry dialkilowe kwasów dikarboksylowych - ftalany dialkilowe. Substancje te, niezwiązane chemicznie z polimerem, po pewnym czasie uwalniają się z niego stając się w ten sposób zanieczyszczeniem środowiska naturalnego, a przede wszystkim substancji użytkowych, np.: produktów spożywczych przechowywanych w opakowaniach wykonanych z tworzyw sztucznych.

W ostatnich latach stwierdzono, że tego rodzaju związki chemiczne w bezpośrednim kontakcie z ludźmi, wywołują u nich działanie mutagenne, a nawet kancerogenne i dlatego powinny zostać zastąpione przez nową, mniej szkodliwą generację plastyfikatorów. Obecnie prowadzi się intensywne prace nad zastąpieniem dotychczas powszechnie stosowanych ftalanów di(alkilowych) jako plastyfikatory innymi związkami chemicznymi o zbliżonych do nich właściwościach fizykochemicznych. Przykładem tego mogą być substancje organiczne o podobnej do nich budowie chemicznej - estry di(alkilowe) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego uzyskiwane w procesie uwodornienia odpowiednich estrów di(alkilowych) kwasu ftalowego, które nie szkodzą zdrowiu, przynajmniej w takim stopniu jak dotychczas stosowane plastyfikatory.

Uzyskanie nowej generacji plastyfikatorów jest przedmiotem intensywnych badań prowadzonych w ICSO „Blachownia” nad opracowaniem technologii wytwarzania ich w skali przemysłowej, co wiąże się również z opracowaniem nowych metod analitycznych, głównie chromatograficznych i spektroskopowych, niezbędnych do analiz chemicznych tego rodzaju produktów. W ramach tych prac prowadziłem badania identyfikacyjne procesów uwodornienia ftalanów di(alkilowych).

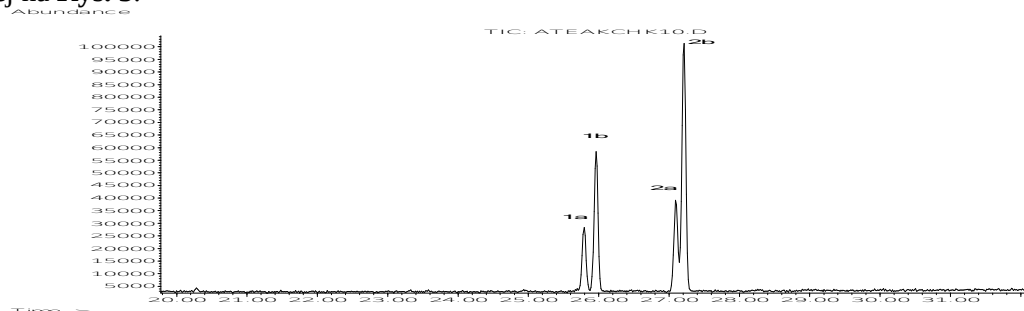
Proces uwodornienia ftalanów: di(n-alkilowych) i di(izoalkilowych) do odpowiednich estrów di(alkilowych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego prowadziłem w reaktorze ciśnieniowym (autoklaw wahadłowy) w obecności katalizatora Ni na nośniku glinokrzemianowym. Głównymi produktami tej reakcji są dwa izomery *cis* i *trans* odpowiednich estrów di(alkilowych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego:



gdzie R = alkil(C₄- C₁₂)

Fig.1. Reakcja uwodornienia estrów dialkilowych kwasu 1,2-dikarboksylowego.

Do badań identyfikacyjnych produktów uwodornienia ftalanów di(alkilowych) wykorzystałem metodę GC/MS, która była do tej pory stosowana z dużym powodzeniem do analizy różnego rodzaju plastykatorów. Dobierając odpowiednie parametry pracy chromatografu gazowego uzyskałem odpowiedni rozdział chromatograficzny składników mieszanin poreakcyjnych, a identyfikację poszczególnych produktów uwodornienia przeprowadziłem na podstawie analizy ich niskorozdzielczych widm mas, poczynając od głównych składników mieszanin poreakcyjnych - estrów di(butyłowych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego. Przykładem moich dokonań może być identyfikacja produktów uzyskanych podczas reakcji uwodornienia mieszaniny ftalanów: di(izo – i n-butyłowego). Rozdział chromatograficzny tej mieszaniny poreakcyjnej przedstawiam poniżej na **Rys. 5**:



Rys. 5. Chromatogram (GC/MS) mieszaniny produktów reakcji uwodornienia ftalanów: di(izo-butyłowych) – składniki 1a i 1b oraz di(n-butyłowych) – składniki 2a i 2b

Szczegółowa interpretacja widm mas każdego z produktów omawianej reakcji uwodornienia - dostarczyła mi informacji o ich budowie chemicznej i pozwoliła na stwierdzenie, że w tej reakcji dla każdego ftalanu di(butyłowego) powstają dwa główne produkty, które są izomerami *cis* i *trans*, gdyż ich widma mas są do siebie bardzo podobne i występują w nich pasma jonów o tych samych wartościach m/z , różniące się jedynie intensywnością. Podobieństwo widm mas analizowanych izomerów świadczy o tym, że w trakcie procesu uwodornienia każdego z badanych ftalanów di(izo- i n-butyłowych) dochodzi do przekształcenia ich płaskich pierścieni aromatycznych w pierścienie cykloheksanowe z bardziej uprzywilejowaną energetycznie konfiguracją krzesłkową i w ten sposób powstają dwa izomery *cis* i *trans*, posiadające przy pierścieniach cykloheksanowych dwa sąsiadujące podstawniki $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ w pozycjach 1 i 2.

Struktura chemiczna izomeru *cis* jest mniej trwała w odróżnieniu od bardziej trwałej struktury *trans*, której udział w produkcie końcowym reakcji wynosi ok. 70,0 %. Mechanizm powstawania tych izomerów jest taki sam jak w przypadku reakcji uwodornienia bezwodnika kwasu ftalowego do bezwodnika kwasu heksahydroftalowego.

Na podstawie przeprowadzonej szczegółowej interpretacji widm mas otrzymanych estrów di(izo- i n-butyłowych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego określiłem kierunki fragmentacji mas, które są charakterystyczne dla tego rodzaju związków organicznych [H7,H13,H14]. W widmach mas produktów reakcji uwodornienia poszczególnych ftalanów di(izo- i n-alkilowych) nieobecne są pasma ich jonów molekularnych $[\text{M}]^+$, co uniemożliwia w sposób jednoznaczny określenie na tej podstawie ich mas cząsteczkowych. Pozostałe pasma odnoszą się do charakterystycznych jonów fragmentacyjnych, które tworzą się w wyniku rozerwania wiązań C-O i C-C jonów molekularnych $[\text{M}]^+$, co z kolei prowadzi do powstania intensywnych jonów $[\text{M-Oalkil}]^+$. W obu widmach izomerów *cis* analizowanych estrów intensywności pasm jonów fragmentacyjnych $[\text{M-Oalkil}]^+$ są wyższe w porównaniu z ich izomerami *trans*, co można tłumaczyć słabszym wzajemnym oddziaływaniem obu grup estrowych $-\text{COOalkil}$, sprzyjającym łatwiejszemu rozerwaniu w nich wiązań C-O. Innym źródłem powstawania jonów fragmentacyjnych są kolejne eliminacje rodnika $\cdot\text{CHO}$ i następnie obojętnej cząsteczki C_4H_8 z jonu fragmentacyjnego $[\text{M-Oalkil}]^+$. Tego rodzaju reakcje fragmentacji mas łatwiej przebiegają w przypadku izomerów *trans* obu badanych estrów, o czym świadczą wyższe intensywności ich pasm w widmach mas. Ogólny schemat tych reakcji fragmentacji mas dla obu rodzajów izomerów *cis* i *trans* estrów di(izo-i n-alkilowych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego, uwzględniający powstawania najbardziej intensywnych i charakterystycznych

Zastosowanie GC/MS do badań identyfikacyjnych estrów di(izo- i n-butyłowych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego, otrzymanych na drodze katalitycznego uwodornienia odpowiednich ftalanów di(alkilowych) pozwoliło mi na stwierdzenie, że w tej reakcji powstają dwa główne produkty, które są izomerami *cis* i *trans*, a ich udział w produkcie końcowym wynosi odpowiednio ok. 25, 0 % i ok. 75,0 %, podobnie jak w przypadku reakcji hydrogenacji bezwodnika kwasu ftalowego przedstawionej przez W. M. Potapowa [*Stereochemia*, PWN, Warszawa, 1986].

Izomery *cis* i *trans* estrów di(izo- i n-butylovych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylovogo, mogące spełniać rolę zamienników ftalanów di(butylovych), które dotychczas obok ftalanów di(izooktylovych) stosowane są w przetwórstwie tworzyw sztucznych jako plastyfikatory. Uzyskane przeze mnie wyniki badań metodą GC/MS tych estrów mogą być również wykorzystane do bieżącej oceny składu mieszanin poreakcyjnych omawianego procesu i optymalizacji jego parametrów technologicznych oraz detekcji tych związków po ich uwolnieniu z polimeru.

18

chemicznych. Zależą one od długości łańcucha alkilowego podstawnika i stopnia jego rozgałęzienia, rodzaju grupy funkcyjnej i jej położenia w cząsteczce, a także geometrii cząsteczki.

Określenie czasów retencji t_r dla analizowanych estrów di[alkilowych(C_4 - C_{12})], zarówno kwasów ftalowego, jak i produktów ich katalitycznego uwodornienia, oraz posługując się wielkościami czasów retencji n-alkanów C_{21} - C_{40} uzyskanych podczas ich analizy GC/MS (lub GC/FID) w tych samych warunkach GC, pozwoliło mi na wyznaczenie dla wszystkich badanych estrów ich arytmetycznych indeksów retencji I_A , których wielkości można było następnie wykorzystać przy ustaleniu budowy chemicznej tego rodzaju związków organicznych [H7, H13, H14].

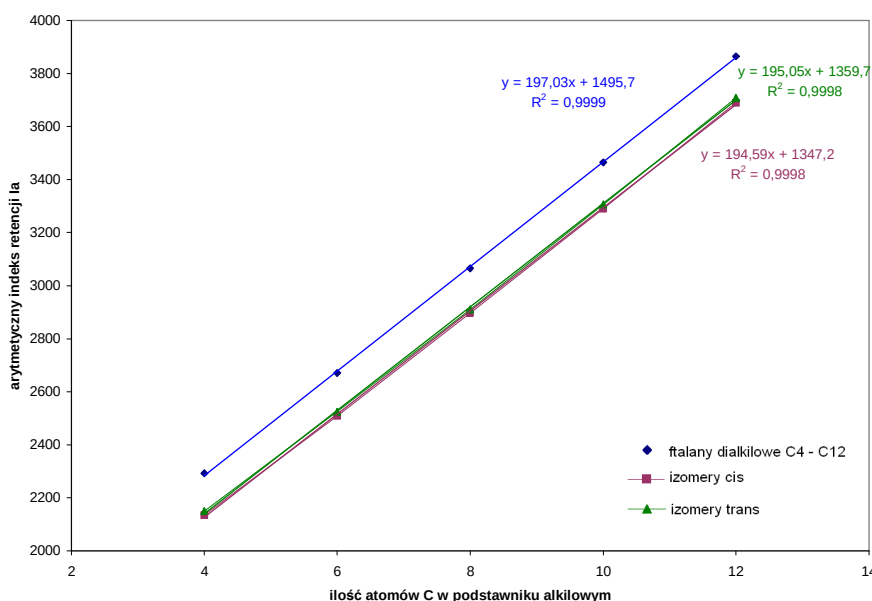
Wartości arytmetycznych indeksów retencji I_A dla obu rodzajów analizowanych estrów obliczyłem, korzystając ze wzoru Van den Doola H. i Kratza P. (J. of Chromatogr., 1963, 11,463).

$$I_A = 100z + 100 \frac{T_i - T_z}{T_{z+1} - T_z}$$

gdzie:

T_i , T_z , T_{z+1} oznaczają odpowiednio czas retencji analizowanego składnika i sąsiadujących z nim n-alkanów, zawierających z i $z+1$ atomów węgla, przy czym $T_z < T_i < T_{z+1}$

Na Rys. 7 przedstawiłem wykresy zależności arytmetycznych indeksów retencji I_A od ilości atomów węgla występujących w podstawniku alkilowym dla obu rodzajów badanych estrów. W ten sposób stwierdziłem, że istnieje liniowa zależność pomiędzy tymi wielkościami, przy czym wartości I_A ftalanów di[(n-alkilowych(C_4 - C_{12}))] są wyższe od wartości I_A produktów ich uwodornienia. W obu przypadkach występuje również prawidłowość, że im dłuższy podstawnik alkilowy badanych estrów, tym wartości ich arytmetycznych indeksów retencji I_A są większe. Natomiast, wówczas, gdy łańcuchy alkilowe podstawników analizowanych estrów są rozgałęzione, ich czasy retencji t_r oraz arytmetyczne indeksy retencji I_A posiadają niższe wartości w porównaniu z odpowiednimi estrami zawierającymi podstawniki alkilowe prostołańcuchowe.



Rys. 7. Liniowe zależności arytmetycznych indeksów retencji I_A ftalanów di[(n-alkilowych(C_4 - C_{12}))] oraz estrów di[(n-alkilowych (C_4 - C_{12}))] kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego od ilości atomów węgla ich w podstawnikach alkilowych.

Uzyskane wyniki odnośnie wyznaczonych wzorcowych wartości indeksów I_A dla otrzymanych estrów o znanym składzie jakościowym można również wykorzystać w przypadku analizy konkretnych ftalanów di(alkilowych) oraz produktów ich całkowitego lub częściowego

uwodornienia o nieznanej strukturze chemicznej przy zastosowaniu jedynie metody GC, bez konieczności wykorzystywania innych technik chromatograficznych.

Wyznaczone wzorcowe parametry t_r i I_A dla konkretnych związków chemicznych mogą być wykorzystane w analizie jakościowej do jednoznacznego określenia budowy chemicznej tego rodzaju związków organicznych, szczególnie, gdy występują w mieszaninie poreakcyjnej z procesu uwodornienia jako nieprzereagowane substraty (ftalany di[(n-alkilowe)(C₄₋₁₂)] oraz mogą być użyteczne do bieżącej oceny przy optymalizacji parametrów technologicznych procesu otrzymywania nowej generacji plastifikatorów tworzyw sztucznych, zarówno prostołańcuchowych jak i rozgałęzionych estrów di[alkilowych(C₄₋₁₂)] kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego.

5.1.2. Alkoksyalokarboksylany [H3,H7,H8,H9,H13,H14]

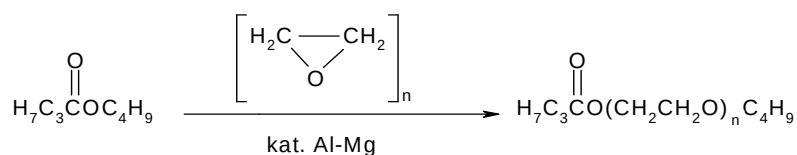
Związki powierzchniowoczynne (ZPCz), zwane również surfaktantami albo tenzydami, dzięki zdolności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego cieczy, wykazują dobre właściwości zwilżające, myjące, pianotwórcze, piorące i dyspersyjne. Ważną grupę ZPCz stanowią niejonowe związki powierzchniowoczynne (NZPCz), które najczęściej uzyskuje się na bazie etoksylogowanych/propoksylogowanych alkoholi, amin, amidów i kwasów tłuszczowych o dość zróżnicowanej dystrybucji homologów. Specyficzna budowa tych związków, w skład których wchodzi dwie grupy o przeciwnym charakterze chemicznym – polarna (hydrofilowa) i niepolarna (hydrofobowa), nadaje im określone właściwości fizyczne, takie jak: polarność i rozpuszczalność. W zależności od ich przeznaczenia odpowiednie ich właściwości (np. emulgujące) uzyskuje się poprzez ściśle określoną ilość ugrupowań etoksylogowanych/propoksylogowanych w ich cząsteczkach.

Stale rosnące zapotrzebowanie na nową generację ZPCz, o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, a także bezpieczną dla użytkowników i środowiska naturalnego (np. biodegradowalność) sprawia, że poszukiwane są nie tylko nowe źródła surowców dla NZPCz, ale również doskonalone są istniejące technologie ich wytwarzania w skali przemysłowej.

5.1.2.1. H₇C₃CO(OCH₂CH₂)_nOC₄H₉ [H8]

Pod koniec ub. wieku opracowano nowy proces technologiczny wytwarzania NZPCz z estrów metylowych kwasów tłuszczowych, w którym po raz pierwszy przeprowadzono bezpośrednią reakcję tych estrów z oksiranem w obecności katalizatorów alkalicznych. W pierwszym etapie tej reakcji etoksylogacji estru n-butyłowego kwasu n-butanowego oksiran bezpośrednio i selektywnie przyłącza się do niego pomiędzy atom węgla grupy karbonylowej i grupę metoksylogową.

Proces etoksylogowania tego rodzaju estrów jest przedmiotem intensywnych badań prowadzonych w ICSO „Blachownia” pod kątem opracowania nowej generacji technologii wytwarzania NZPCz w skali przemysłowej. Przykładem tego jest proces etoksylogowania estru n-butyłowego kwasu n-butanowego prowadzony periodycznie w reaktorze ciśnieniowym, za pomocą oksiranu w obecności heterogenicznego katalizatora Al-Mg, w temp. 120 - 185°C, w myśl reakcji

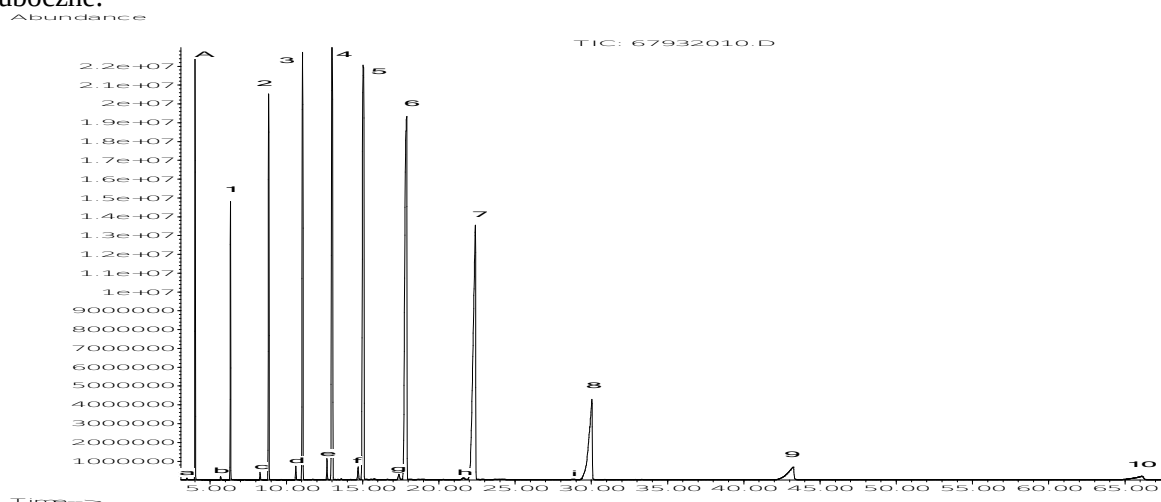


W reakcji tej powstaje głównie mieszanina etoksylatów estru n-butyłowego kwasu butanowego, stanowiąca nowy rodzaj niejonowych związków powierzchniowocząnych o specyficznych właściwościach fizykochemicznych.

Celem mojej pracy było przeprowadzenie badań identyfikacyjnych nad określeniem budowy chemicznej wszystkich produktów tej reakcji.

Ze względu na złożony skład mieszaniny poreakcyjnej otrzymywanej w tym procesie do identyfikacji jej składników zastosowałem metodę GC/MS, którą do tej pory stosowałem z dużym powodzeniem do analizy innych rodzajów niejonowych związków powierzchniowocząnych.

Na Rys. 8 zamieszczam chromatogram składników mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w procesie etoksylowania estru n-butyłowego kwasu n-butanowego. Szczegółowa interpretacja widm mas każdego ze składników tej mieszaniny, a w pierwszej kolejności jednego z substratów – estru n-butyłowego kwasu n-butanowego, dostarczyła mi informacji o ich budowie chemicznej i pozwoliła na stwierdzenie, że w tej reakcji, obok spodziewanych produktów powstają również produkty uboczne.



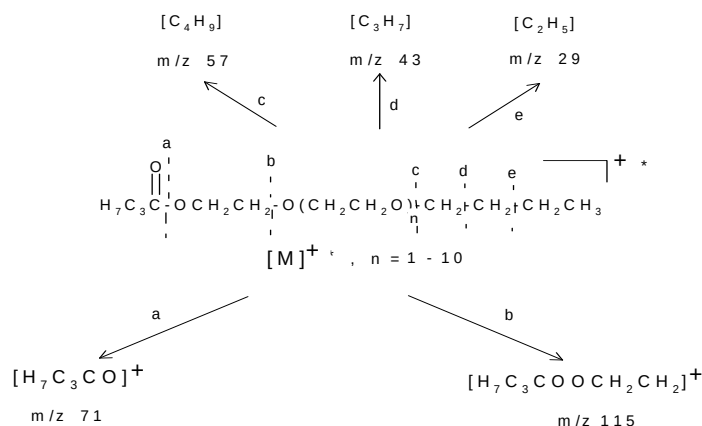
Rys. 8. Chromatogram (GC/MS) mieszaniny produktów reakcji etoksylowania estru n-butyłowego kwasu n-butanowego

Określenie budowy chemicznej produktów etoksylowania estru $H_7C_3COOC_4H_9$ (skł. A, **Rys. 8)** rozpocząłem od poznania jego fragmentacji mas typu EI. W widmie MS tego związku chemicznego brak jest wyraźnego pasma jonu molekularnego $[M]^+$, natomiast obecne są pasma charakterystycznych jonów fragmentacyjnych. Większość z tych jonów powstaje na skutek rozerwania pojedynczych wiązań C-O i C-C jonu $[M]^+$ omawianego estru, w wyniku czego powstają następujące jony fragmentacyjne: $[H_3CCH_2CH_2CO]^+$ - m/z 71 (jon główny) oraz jony o niższej intensywności, takie jak: $[H_3CCH_2]^+$ - m/z 29; $[H_3CCH_2CH_2]^+$ - m/z 43; $[C_4H_8]^+$ - m/z 56; $[C_4H_9]^+$ - m/z 57; $[H_3CCH_2CH_2COOCH_2]^+$ - m/z 101 i $[M - C_2H_4]^+$ - m/z 116. W widmie MS tego estru obecne jest również pasmo jonu przy m/z 89, które odnosi się do jonu o strukturze: $[H_3CCH_2CH_2(COH)OH]^+$. Powstaje on w procesie fragmentacji mas w wyniku przegrupowania McLafferty'ego, w którym biorą udział dwa atomy wodoru przenoszone z łańcucha podstawnika alkilowego odpowiednio do obu atomów tlenu grupy karboksylowej z jednoczesnym rozerwaniem wiązania O-C jonu molekularnego $[M]^+$ badanego estru.

W widmach mas głównych produktów reakcji etoksylacji badanego estru brak jest pasm jonów molekularnych $[M]^+$. Jednakże, występowanie w nich szeregu charakterystycznych pasm jonów fragmentacyjnych, tych samych, które powstają w procesie fragmentacji mas $H_7C_3COOC_4H_9$ - włącznie z jonem głównym przy m/z 71 oraz innych jonów, którym można przypisać następujące struktury chemiczne: $[H_3CCH_2CH_2COOCH_2CH_2]^+$ - m/z 115 i $[M - C_3H_7]^+$ - m/z 145, pozwala na określenie ich budowy chemicznej jako homologów $H_7C_3COOCH_2CH_2OC_4H_9$ różniących się ilością grup etoksylowych w poszczególnych cząsteczkach. Należy podkreślić, że w widmach mas wyższych homologów dominują pasma jonów fragmentacyjnych powstających w wyniku rozerwania

wiązań chemicznych C-C i C-O w ugrupowaniach poli(oksyetylenowych), a jonem głównym tych rozpadów jest jon $[H_7C_3COOCH_2]^+$ o m/z 115.

Na podstawie szczegółowej interpretacji widm mas poszczególnych homologów etoksylogowanego estru n-butyłowego kwasu n-butanowego – składniki 1 – 10 (**Rys. 8**), przedstawiam w sposób ogólny główne kierunki fragmentacji mas ich jonów molekularnych $[M]^{+}$ na **Rys. 9**.



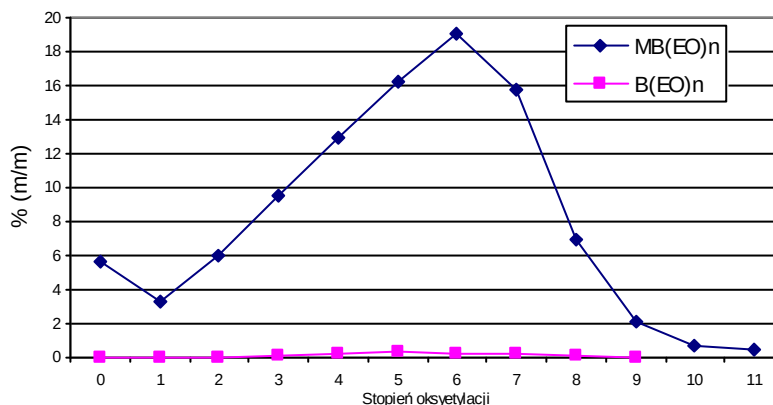
Rys. 9. Schemat powstawania głównych jonów fragmentacyjnych z jonów molekularnych $[M]^{+}$ homologów $H_7C_3CO(OCH_2CH_2)_nOC_4H_9$ (gdzie $n = 1-10$).

Zastosowanie metody GC/MS do analizy składu chemicznego produktów reakcji etoksylogowania estru n-butyłowego kwasu n-butanowego przeprowadzonej w obecności katalizatora Al-Mg umożliwiło mi w sposób jednoznaczny określenie budowy chemicznej, zarówno głównych jak i ubocznych produktów tej reakcji. Stwierdziłem, że w omawianym procesie powstaje nie tylko szereg homologiczny typu $H_7C_3CO(OCH_2CH_2)_nOC_4H_9$ jako głównych produktów reakcji, różniących się między sobą jedynie ilością grup oksyetylenowych w poszczególnych cząsteczkach, dla których średni stopień etoksylacji wynosi 4, lecz również, niewielka ilość produktów ubocznych (ok. 1,4 % wag.), wśród których zidentyfikowałem dwa rodzaje homologów:



Do najbardziej charakterystycznych pasm jonów fragmentacyjnych występujących w widmach mas tych związków chemicznych obok słabych pasm jonów molekularnych $[M]^{+}$ można zaliczyć następujące jony fragmentacyjne: $[CH_2CH_2CH_2CH_3]^+$ - m/z 57 (jon główny); $[CH_2OH]^+$ - m/z 31; $[CH_2CH_2OH]^+$ - m/z 45; $[HOCH_2CH_2OCH_2]^+$ - m/z 75; $[CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3]^+$ - m/z 87, a także $[M - H_2O]^+$ przy m/z 100.

Na **Rys. 10** przedstawiłem krzywe dystrybucji homologów etoksylatów stanowiących odpowiednio produkty główne $H_7C_3CO(OCH_2CH_2)_nOC_4H_9$ i uboczne $H(OCH_2CH_2)_mC_4H_9$ omawianego procesu.



Rys. 10. Dystrybucja homologów produktów etoksylacji estru *n*-butylowego kwasu *n*-butanowego - $H_7C_3CO(OCH_2CH_2)_nOC_4H_9$ - $[MB(EO)_n]$ i $H(OCH_2CH_2)_mC_4H_9$ - $[B(EO)_n]$.

Uzyskane wyniki badań identyfikacyjnych tego rodzaju związków chemicznych posłużą do praktycznego wykorzystania metody GC/MS do bieżącej oceny składu chemicznego mieszaniny poreakcyjnej procesu otrzymywania nowej generacji NZPCz z wykorzystaniem różnych katalizatorów i podczas optymalizacji jego parametrów technologicznych.

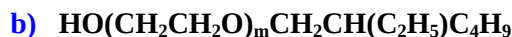
5.1.2.2. $H_{23}C_{11}COO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ [H3]

Do identyfikacji produktów bezpośredniej reakcji laurynianu 2-etyloheksyloвого z oksiranem zastosowałem dwie metody: GC/MS i MALDI/TOF-MS. Pierwsza z wymienionych metod jest szczególnie użyteczna przy określeniu niskocząsteczkowych (do 650 Da) produktów reakcji etoksylacji i jak, już wykazałem była ona przydatna w moich badaniach do identyfikacji różnego rodzaju związków powierzchniowoczynnych (niejonowych, anionowych i kationowych). Metodę GC/MS zastosowałem do analizy składu chemicznego surowca do reakcji etoksylowania – estru 2-etyloheksyloвого kwasu dodekanowego o m. cz. większej od alkoholi alifatycznych najczęściej stosowanych surowców w procesie etoksylacji. Natomiast, do badań identyfikacyjnych produktów tej reakcji o średnim stopniu poliaddycji 12 moli oksiranu /mol zastosowałem inną metodę analizy - MALDI/TOF MS (Matrix- Assisted Laser Desorption Ionisation/Time of Flight Mass Spectrometry - Spektrometria mas z jonizacją poprzez desorpcję laserową z udziałem matrycy i analizatora czasu przelotu) – korzystając z aparatu znajdującego się w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych w Łodzi, najczęściej wykorzystywanego do analizy jakościowej różnego rodzaju wielkocząsteczkowych związków organicznych pod kątem - określenia mas cząsteczkowych składników polimerów, uzyskania profilu rozkładu mas cząsteczkowych (wyznaczenie współczynnika polidispersji), czy też do określenia grup końcowych polimerów, kopolimerów i różnego rodzaju żywic.

W widmie MALDI/TOF MS mieszaniny poreakcyjnej z katalitycznej reakcji etoksylowania estru 2-etyloheksyloвого kwasu dodekanowego występuje szereg pasm jonów pseudomolekularnych $[M+Na]^+$ o różnej intensywności, które odnoszą się do poszczególnych homologów produktów reakcji, różniących się między sobą ilością ugrupowań $-CH_2CH_2O-$ i odpowiadają głównym i ubocznym produktom reakcji. Szczegółowa interpretacja takiego widma pozwoliła mi na wyodrębnienie charakterystycznych szeregów pasm jonów pseudomolekularnych, odpowiadającym kilku różnym szeregom homologicznym składników mieszaniny poreakcyjnej omawianego procesu etoksylacji, którym przypisałem następujące struktury chemiczne:



gdzie *n* – ilość ugrupowań oksyetylenowych (*n* = 6 - 26).



gdzie m – ilość ugrupowań oksyetylenowych (m = 6).



gdzie x – ilość ugrupowań oksyetylenowych (x = 10)



gdzie y – ilość ugrupowań oksyetylenowych (y = 12 -32).



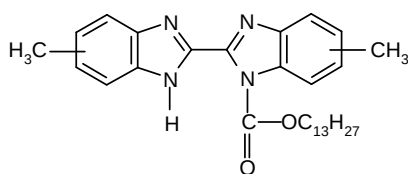
gdzie z – ilość ugrupowań oksyetylenowych (z = 6 - 33).

Metoda MALDI/TOF MS okazała się niezwykle przydatna do określenia składu chemicznego mieszaniny poreakcyjnej procesu etoksylowania długołańcuchowych estrów alifatycznych, gdyż dostarczyła informacji nie tylko o jego produktach głównych, ale i o produktach ubocznych, które powstają analogicznie jak w przypadku etoksylowania innych estrów alifatycznych kwasów karboksylowych, a szczególnie estrów metylowych kwasów tłuszczowych, według mechanizmu reakcji zachodzącej w obecności katalizatorów zasadowych i z udziałem rozkładu hydrolitycznego stosowanego estru w procesie etoksylowania. Uzyskane przeze mnie dane o powstających produktach w omawianym procesie technologicznym mogą być wykorzystane przy opracowaniu technologii wytwarzania nowej grupy niejonowych związków powierzchniowoczynnych na bazie krótko- i długołańcuchowych estrów kwasów karboksylowych w zależności od ich przeznaczenia.

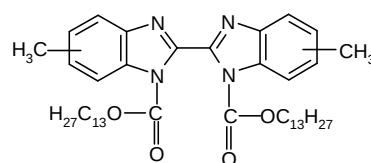
5.1.3. Wybrane ekstrahenty metali [H1]

Pod koniec lat 90-tych uczestniczyłem jako analityk Zespołu kierowanego przez Pana prof. dr hab. inż. J. Szymanowskiego z Politechniki Poznańskiej w pracach badawczych nad określeniem składu chemicznego różnego rodzaju ekstrahentów. Tego rodzaju produkty analizowałem metodą GC/MS, szczególnie pod kątem dokładnego określenia produktów ubocznych powstających w procesie ich wytwarzania, mających istotny wpływ na efektywność ekstrakcji jonów różnych metali i najczęściej występujących w śladowych ilościach.

Jednym z wybranych ekstrahentów do badań analitycznych był produkt o nazwie ACORGA ZNX 50 stosowany do ekstrakcji Zn (II) z wodnych roztworów chlorków. Stosując metody GC/MS i MS stwierdziłem, że ten ekstrahent stanowi mieszaninę estrów typu dikarboksydimetylodibenzimidazolu (wzory **A** i **B**) i mrowczanu tridecyłowego (wzór **C**) oraz 1,1'-dimetylodibenzimidazolu. Określiłem strukturę chemiczną tych związków oraz poznałem mechanizm ich fragmentacji typu EI - [H2].



A



B



C

Identyfikacja tych związków chemicznych była możliwa dzięki zastosowaniu w sposób kompleksowy metod spektroskopowych. po uprzednim wydzieleniu ich z produktu wyjściowego – co okazało się niezbędne ze względu na obecność matrycy węglowodorowej w produkcie końcowym - za pomocą kolumny chromatograficznej wypełnionej silikazalem i przy użyciu do ich wymycia eluentów o wzrastającej polarności.

Związek **C** zidentyfikowałem za pomocą metody GC/MS jako **mrówczan tridecyłowy**. Chociaż w jego widmie MS brak jest pasma jonu molekularnego $[M]^+\bullet$, to jednak inne charakterystyczne pasma jonów fragmentacyjnych występujące przy m/z 183 $[M - CO_2]^+$; m/z 182 $[M - HCOOH]^+\bullet$ oraz seria pasm jonów przy m/z 43,57,71, 85... $[C_nH_{2n+1}]^+$ potwierdza taką strukturę chemiczną.

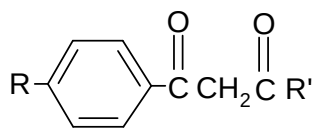
W widmie mas składnika **A** (zarejestrowanym podczas analizy GC/MS), podobnie jak w przypadku mrówczanu tridecyłowego (skł. **C**) występują wyraźne pasma jonów fragmentacyjnych $[M - CO_2]^+\bullet$ przy m/z 444 i $[M - COOC_{12}H_{26}]^+\bullet$ przy m/z 262, które potwierdzają zakładaną *a priori* strukturę chemiczną składnika A jako monoestru tridecyłowego kwasu dimetylodibenzimidazolu o masie cząsteczkowej 488.

Aby określić budowę chemiczną składnika **B**, wykonałem jego widmo mas typu EI za pomocą spektrometru mas, pozwalającego na bezpośrednie wprowadzenie analizowanej próbki do jego źródła jonów i rejestrację widm związków chemicznych o m. cz. w zakresie pow. 1000 Da (znacznie przekraczającym możliwości układu GC/MS, który pozwala na rejestrację pasm jonów do m/z 650 Da). Obecność w widmie MS składnika **B** wyraźnego pasma jonu molekularnego $[M]^+\bullet$ przy m/z 714 pozwoliła w sposób jednoznaczny określić jego masę cząsteczkową. Natomiast pasma jonów fragmentacyjnych w widmie MS występujące przy m/z 489 dla $[M - COOC_{13}H_{25}]^+$; m/z 488 dla $[M - COOC_{13}H_{26}]^+\bullet$; m/z 262 dla $[M - 2COOC_{13}H_{25}]^+$ o budowie dikarboksydimetylodibenzimidazolowej i seria pasm jonów o m/z 57,71,85... dla $[C_nH_{2n+1}]^+$ oraz informację z widm FTIR (np. z obecnością pasma przy 1758 cm^{-1} charakterystycznego dla grupy C=O) i $^1\text{H-NMR}$ (np. sygnał singletowy przy $\delta = 2.5$ ppm charakterystyczny dla grup metylowych znajdujących się przy obu pierścieniach aromatycznych).

Na podstawie uzyskanych wyników analiz, stwierdziłem, że podstawową substancją czynną produktu ACORGA ZNX 50 jest **di(ester tridecyłowy) dikarboksydimetylodibenzimidazolu** (skł. **B**), którego aniony wykazują silną tendencję do tworzenia związków kompleksowych z różnymi jonami metali z ligandami. Ponadto, w jednej z frakcji wydzielonych chromatograficznie z analizowanego produktu, stwierdziłem występowanie dimetylodibenzimidazolu, który stanowi nieprzereagowany substrat reakcji estryfikacji.

Dalsze badania wykazały że skuteczność analizowanego produktu ACORGA ZNX 50 w ekstrakcji Zn(II) z roztworów chlorkowych, jest porównywalna do stosowanego ekstrahenta ACORGA CLX 50 do ekstrakcji Cu(II), którego substancją aktywną był **di(ester tridecyłowy) 3,5-dikarboksypirydyny [H2]**.

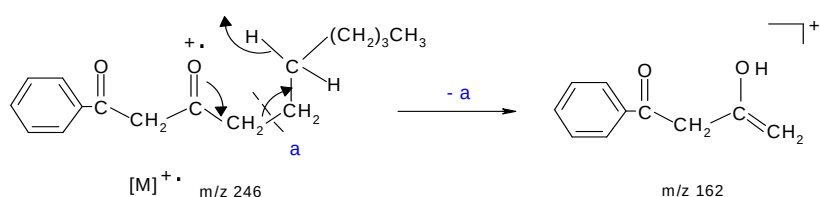
Identyfikacja różnego rodzaju estrów stosowanych jako ekstrahenty o zbliżonej strukturze jest niezbędna w badaniach nad skutecznością ekstrakcji w odniesieniu do jonów wybranych metali. Obok pochodnych estrowych opartych na dikarboksydimetylodibenzimidazolu w badaniach identyfikacyjnych nad składem chemicznym różnych ekstrahentów, wśród nich natknąłem się na grupę związków aromatycznych z grupami karbonyłowymi. Przykładem tego może być ekstrahent miedzi o nazwie LIX 54-100. Stosując metodę GC/MS do badań identyfikacyjnych składników tego ekstrahenta stwierdziłem, że stanowi on złożoną mieszaninę izomerów hydrofobowych β -diketonów aromatycznych **[H1]**, o ogólnym wzorze chemicznym:



gdzie R, R' = H, alkil

zawierających rozgałęzione łańcuchy alkilowe R', a szczególnie. sześciu izomerów o m. cz. 246, o czym świadczy obecność w ich widmach mas tych samych pasm jonów fragmentacyjnych, lecz różniących się intensywnością. Ich widma mas zawierają pasma jonów molekularnych $[M]^+$ o niewielkiej intensywności, co pozwoliło na dokładne określenie mas cząsteczkowych tych izomerów. Najbardziej charakterystyczne pasma jonów fragmentacyjnych występują przy m/z 105 i 147 i odnoszą się do jonów fragmentacyjnych utworzonych w wyniku rozerwania pojedynczych wiązań łączących grupę karbonylową z atomem węgla $C(=O)-C$ i $C(=O)-R'$, tj. odpowiednio do jonów $[C_6H_5CO]^+$ oraz $[C_6H_5COCH_2CO]^+$, podobnie jak w przypadku innych związków z grupami estrowymi $-C(=O)OR$. Inną ważnym, ze względów „diagnostycznych” procesem fragmentacji tych związków, typowym dla związków estrowych jest przegrupowanie McLafferty’ego związane z przeniesieniem pojedynczego atomu wodoru do grupy karbonylowej w układzie sześciocentrowego stanu przejściowego, połączone z równoczesnym rozerwaniem wiązania $C(=O)-C$ i utworzeniem jonu o m/z 162.

Tę drogę fragmentacji przedstawiłem na **Rys. 11**, na przykładzie jonu molekularnego $[M]^+$ β -diketonu o m.cz. 246:



Rys.11. Mechanizm powstawania jonu fragmentacyjnego o m/z 162.

W widmach mas tych związków występuje również pasmo jonu $[C_6H_5C(OH)=CH_2]^+$ przy m/z 120, charakterystyczne dla procesu ich fragmentacji typu EI i potwierdzające ich budowę chemiczną.

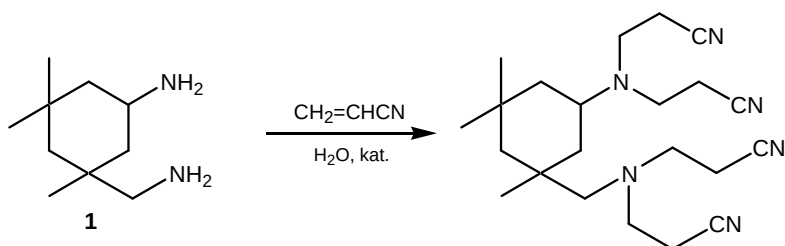
Uzyskane przeze mnie wyniki badań składu chemicznego tego rodzaju ekstrahentów za pomocą metodą GC/MS, podobnie jak w przypadku estrów wchodzących w skład ekstrahentów ACORGA ZNX 50 oraz LIX – 54 - 100 jest niezbędne nie tylko przy optymalizacji procesów ich otrzymywania, lecz również może być przydatne przy ocenie ich skuteczności w ekstrakcji jonów miedzi i innych metali do czego w znacznym stopniu przyczyniają się zidentyfikowane przeze mnie związki organiczne stanowiące ich zanieczyszczenia.

5.1.4. Cyjanoetylowana izoforonodiamina [12]

Reakcja cyjanoetylowania związków zawierających reaktywne atomy wodoru nosi nazwę reakcji addycji Michaela. Produkty cyjanoetylowania vicinalnych diamin mają duże znaczenie m.in. w syntezie żywic epoksydowych oraz w syntezie hiperrozgałęzionych poliamin, stosowanych jako katalizatory oraz związki powierzchniowoczynne, Reakcja akrylonitrylu z aminami prowadzi do powstawania rozgałęzionych nitryli. W tej grupie związków znajdują się dwa o dużym znaczeniu praktycznym, tj.: melamina i izoforonodiamina. Oba związki zawierają I-rzędowe grupy aminowe, więc mogą być potencjalnymi surowcami do syntezy odpowiednich nitryli. Zarówno melamina jak i izoforonodiamina nie były jak dotąd przedmiotem badań nad syntezą ich pochodnych cyjanoetylowych. Znacznie ostrzejszych warunków wymaga reakcja cyjanoetylowania amin aromatycznych. Reakcję tę silnie katalizuje dodatek wody oraz kwasu octowego.

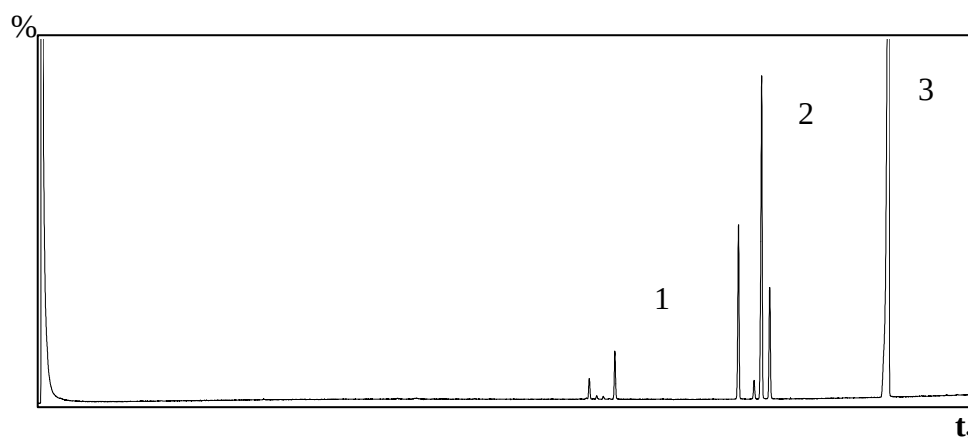
Poniżej omawiam wyniki badań identyfikacyjnych nad cyjanoetylowaniem izoforonodiaminy.

Cyjanoetylowanie izoforonodiaminy, analogicznie jak dla cykloheksanodiaminy, prowadzi do otrzymania nitryli zgodnie ze **Schematem 1**.



Schemat 1. Synteza cyjanoetylowanych pochodnych izoforonodiaminy

Produkt tej reakcji stanowi mieszaninę pochodnych cyjanoetylowych izoforonodiaminy o różnym stopniu addycji. W zależności od warunków syntezy i rodzaju użytego katalizatora produkt reakcji jest mieszaniną pochodnych mono-, di-, tri- i tetra-cyjanoetylowych diaminy. Reakcja ta, nie była jak dotąd przedmiotem badań, a więc zbadanie wpływu rodzaju katalizatora miało istotne znaczenie dla wyznaczenia optymalnych warunków syntezy cyjanoetylowanej izoforonodiaminy pod kątem otrzymania jak najwyższej zawartości produktu końcowego. Dobrym katalizatorem tej reakcji okazał się kwas octowy z dodatkiem wody jako promotora. W badaniach omawianej reakcji wykorzystałem również katalizatory kwasowe, tj. kwas *p*-toluenosulfonowy i kwas metanosulfonowy. Dodanie do mieszaniny reakcyjnej katalizatora w postaci silnego kwasu powoduje wyraźne przesunięcie reakcji w kierunku produktów o wyższym stopniu cyjanoetylowania. Dodanie do mieszaniny kwasu octowego w ilości 5% wag. powoduje, że już po 24 godz. sumaryczna zawartość tri- i tetranitryli osiąga w tym przypadku poziom 91% wag. Jeszcze wyższe przereagowanie (95.4%) uzyskałem, gdy jako katalizator użyty został kwas metanosulfonowy. W analogicznych warunkach syntezy kwas *p*-toluenosulfonowy okazał się nieco mniej aktywnym katalizatorem tej reakcji, niż kwas metanosulfonowy. **Rys. 12** przedstawia chromatogram (GC/MS) składników mieszaniny poreakcyjnej, w której skład wchodzi produkty cyjanoetylowania izoforonodiaminy, spośród których zidentyfikowałem w oparciu o interpretację ich widm MS jako pochodne di-, tri- i tetra- nitrylowe (odpowiednio 1, 2 i 3). W wyniku szczegółowej interpretacji widm MS poszczególnych produktów reakcji cyjanoetylowania, widocznych na chromatogramie (**Rys. 12**) stwierdziłem, że mniej intensywne piki odnoszą się do izomerów *cis* i *trans* izoforonodiaminy.



Rys. 12. Chromatogram (GC/MS) produktów reakcji cyjanoetylowania izoforonodiaminy.

Wykazałem również że, temperatura reakcji ma bardzo istotny wpływ na skład mieszaniny posyntezyowej. Wyższa temperatura reakcji powoduje wyraźne zmniejszenie zawartości dinitryli przy równoczesnym wzroście zawartości tri- i tetranitryli. Najkorzystniejszą temperaturą reakcji jest 70°C, gdyż w tych warunkach uzyskuje się największą wydajność tri- i tetranitrylu.

Izoforonodiamina (produkt handlowy) jest mieszaniną dwóch stereoizomerów *cis* i *trans*. Obecność tych stereoizomerów ma wpływ na skład mieszaniny produktów cyjanoetylowania. Np. mononitryl może więc teoretycznie występować w formie czterech stereoizomerów *cis* i *trans*. Jego zawartość w mieszaninie posyntezyowej w reakcjach katalizowanych kwasami z reguły nie przekracza 1% wag. W celu przeprowadzenia identyfikacji tych związków uwzględniającej izomerię strukturalną wykorzystałem widmo MS mononitrylu izoforonodiaminy - produktu otrzymanego bez dodatku katalizatora, który zawierał największą ilość jego izomerów (2.3 % wag.). Na podstawie analizy ich widm MS określiłem poszczególne izomery tego związku, a ich znajomość fragmentacji mas posłużyła mi do identyfikacji izomerów *cis* i *trans* dinitryli i trinitryli. Na podstawie analizy widm MS mogłem stwierdzić, że w mieszaninie produktów cyjanoetylowania izoforonodiaminy obecne są ich izomery *cis*- i *trans*. Szczegółowa analiza widm produktów cyjanoetylowania alicyklicznych diamin pokazuje, że otrzymuje się mieszaninę produktów o różnym stopniu podstawienia, a na skład mieszaniny wpływ ma rodzaj i ilość użytego katalizatora.

Identyfikacja produktów reakcji cyjanoetylenowania izoforonodiaminy za pomocą metody GC/MS przyczyniła się do lepszego jej poznania oraz do optymalizacji procesu ich otrzymywania, szczególnie pod kątem uzyskiwania pochodnych tri- i tetranitrylowych izoforonodiaminy do zastosowania przemysłowego.

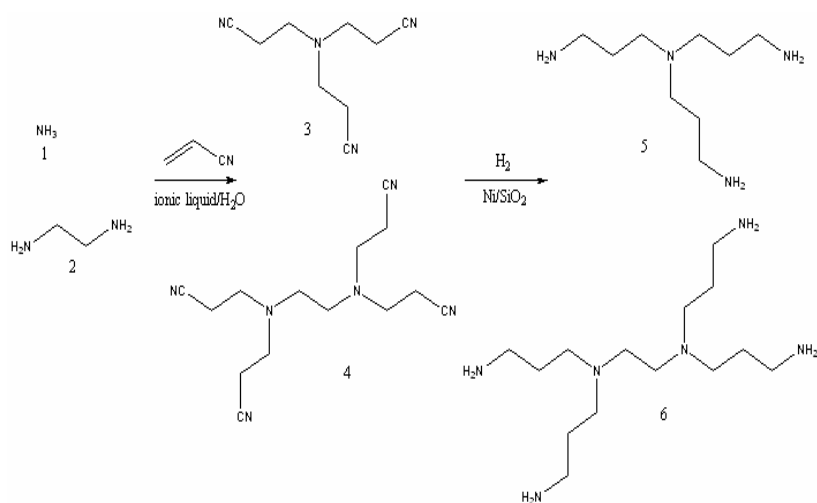
5.1.5. Rozgałęzione poli(aminy) [H14]

Żywice epoksydowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, są dobrymi dielektrykami, a ponadto wykazują dużą odporność na wysokie temperatury i chemikalia. Swe właściwości zawdzięczają substancjom modyfikującym, m. in. środkom sieciującym. Utwardzanie żywic epoksydowych polega na powstawaniu sztywnej trójwymiarowej sieci reakcji z utwardzaczami, posiadającymi zwykle więcej niż dwie grupy funkcyjne. W ostatnich latach podejmuje się starania w celu zwiększenia elastyczności utwardzonych żywic epoksydowych poprzez wprowadzenie silnie rozgałęzionych struktur polimerowych do sieci. Polimery hiperrozgałęzione, można uznać za nową klasę skutecznych modyfikatorów polimerowych materiałów termoutwardzalnych, w tym żywic epoksydowych.

Obecnie, podjęto w ICSO „Blachownia” badania nad zwiększeniem elastyczności utwardzonych żywic epoksydowych poprzez włączenie silnie rozgałęzionych struktur polimerowych do sieci polimeru. Ich wysoki stopień rozgałęzienia czyni je znacznie mniej lepкими w porównaniu z ich analogami liniowymi o takiej samej masie cząsteczkowej, a przez to bardzo atrakcyjną grupą nowych środków utwardzających. Wiedza o wpływie ich rozgałęzienia na właściwości materiału może być wykorzystana do utworzenia żywicy o pożądanых właściwościach. Jako specyficzne dodatki pełniące rolę utwardzaczy żywic epoksydowych doskonale nadają się rozgałęzione poli(aminy), takie jak: N,N,N-tris(3-aminopropyl)amina, czy też (N,N,N',N'-tetra(3-aminopropyl)etylenodiamina.

Jednym z najbardziej efektywnych sposobów syntezy hiperrozgałęzionych poli(amin) jest reakcja cyjanoetylowania amin pierwszorzędowych za pomocą akrylonitrylu (Reakcja Michaela). Produkty tej reakcji zawierające grupy nitrylowe są poddawane reakcji

uwodornienia do amin pierwszorzędowych w obecności katalizatora - niklu Raney'a osadzonego na krzemionce. Reakcje syntezy poli(nitryli), gdy substratami są amoniak lub etylenodiamina, reagujące z acetonitrylem w obecności cieczy jonowej oraz dalsze uwodornienie ich produktów w autoklawie do poli(amin) przedstawiłem na **Rys.13**.

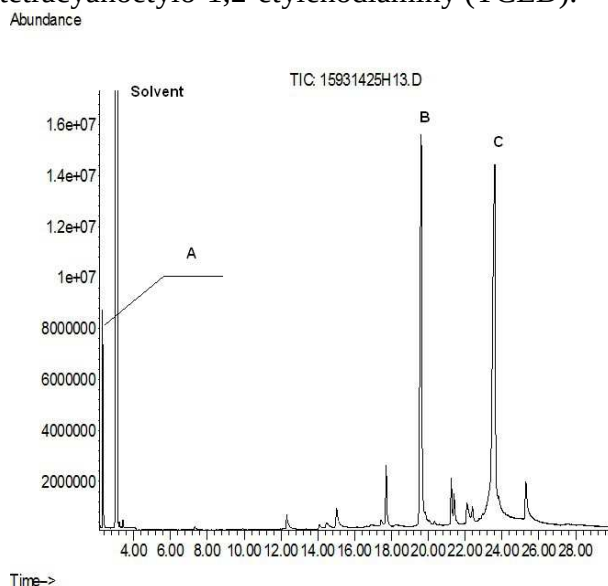


Rys. 13. Reakcje cyjanoetylowania amoniaku lub etylenodiaminy odpowiednio do N,N,N-tricyjanoetyloaminy (TCA) - **3** i N,N,N',N'-tetracyjanoetylo-1,2-etylenodiaminy (TCED) - **4**, oraz ich uwodornienie do N,N,N-tris(3-aminopropylo)aminy (TAA) - **5** i (N,N,N',N'-tetra(3-aminopropylo)etylenodiaminy (TAED) – **6**.

Produkt końcowy tej reakcji zawierał poliaminy - (N,N,N-tris(3-amino-propylo)aminę (TAA) lub (N,N,N',N'-tetra(3-aminopropylo)-etylenodiaminę (TAED) odpowiednio w ilościach. 82.0 % i 88.0 %.

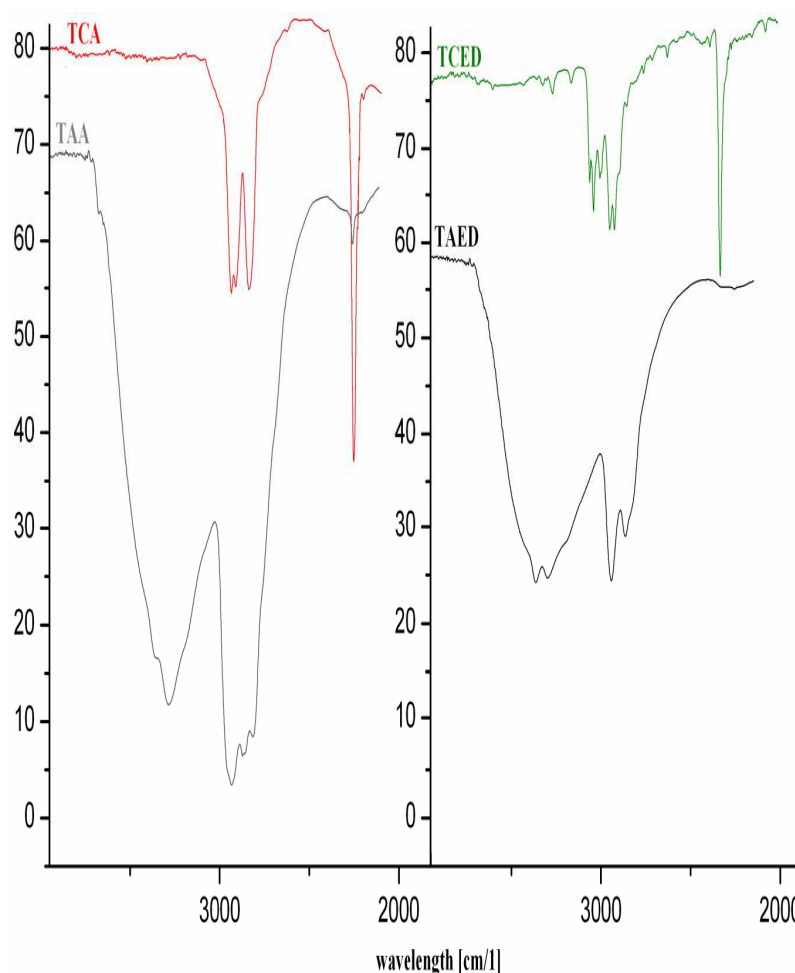
Identyfikację otrzymanych produktów reakcji przeprowadziłem za pomocą metod analizy instrumentalnej, wykorzystując w tym celu metody GC/MS, H^1 -NMR i FTIR.

Na **Rys. 14**, przedstawiam chromatogram (GC/MS) typowej mieszaniny produktów uwodornienia N,N,N',N'-tetracyanoetylo-1,2-etylenodiaminy (TCED).

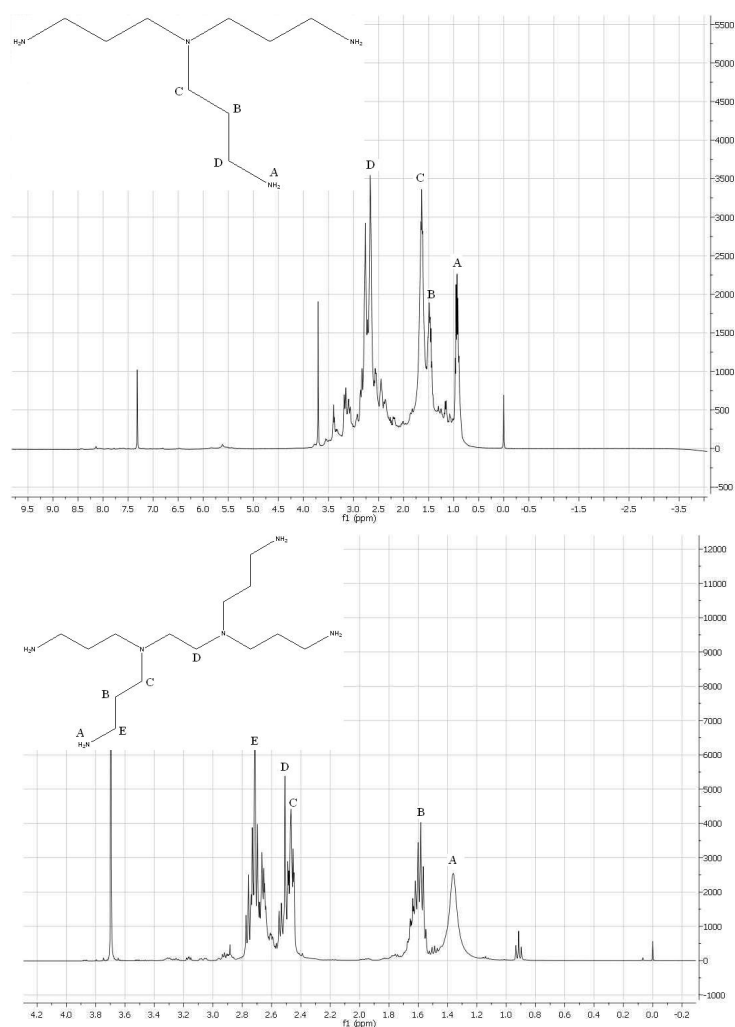


Rys.14. Chromatogram (GC/MS) mieszaniny produktów uwodornienia N,N,N',N'-tetracyanoetylo-1,2-etylenodiaminy (TCED). Rozpuszczalnik 1,4-dioksan

Stwierdziłem, że w procesie uwodornienia TCED powstaje N,N,N'-triaminopropylo-1,2-etylenodiamina (skł. B), której czas retencji t_r wynosi 19.61min. i N,N,N',N'-tetraaminopropylo-1,2-etylenodiamina (TAED) z $t_r = 23.60$ min. (skł. C), którym towarzyszy n-propyloamina (składnik A) z $t_r = 2.31$ min. powstała w wyniku hydrogenolizy, bądź rozkładu głównego produktu w reakcji retro Michaela oraz niewielka ilość produktów ubocznych. Charakterystyczne pasma jonów fragmentacyjnych występujące w widmach MS badanych produktów (uprzednio rozdzielonych metodą kapilarnej GC), odpowiadające głównie rozpadowi wiązań $-C-C-$ w ugrupowaniach $R_1R_2NCH_2-CH_2-$ były niezwykle przydatne przy określeniu ich budowy chemicznej. Z kolei widma FTIR dostarczyły informacji o grupach funkcyjnych w analizowanych produktach. Np. w widmach FTIR (**Rys. 15**) związków TCA i TCED pasmo przy 2250 cm^{-1} odpowiada obecności grupy $C\equiv N$. Po uwodornieniu pasmo to znika, a obserwuje się w widmie pojawienie szerokiego pasma przy 3350 cm^{-1} odnoszące się do obecności grup N-H świadczącym o przebiegu reakcji uwodornienia grup cyjanowych.



Rys. 15. – Widma FTIR nityli otrzymanych z NH_3 (TCA) i etylenodiaminy (TCED) oraz ich odpowiednich produktów uwodornienia (TAA) i (TAED).



Rys. 16. Widma ^1H -NMR (CDCl_3) TAA (powyżej) i TAED (poniżej).

Sygnały pochodzące od protonów zaobserwowanych w widmach ^1H -NMR związków TAA i TAED (**Rys. 16**) również potwierdzają budowę chemiczną otrzymanych produktów.

W przypadku **TAA** mamy następujące sygnały : 0.98 ppm, s, 6H, $-\text{NH}_2$; 1.50 ppm, p, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; 1.70 ppm, t, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, 2.70 ppm, t, 6H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$).

A w przypadku **TAED** sygnały przypisano protonom: 1.36 ppm, s, 8H, $-\text{NH}_2$; 1.60 ppm, p, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; 2.46 ppm, t, 8H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, 2.50 ppm, s, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$, 2.75 ppm, t, 8H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.)

Otrzymane poli(aminy) stanowią nową generację dodatków stosowanych do żywic epoksydowych jako utwardzacze. Uzyskane przeze mnie wyniki ich analiz za pomocą metod chromatograficznych i spektroskopowych pozwalają na optymalizację sposobu ich otrzymywania pod kątem zróżnicowanej budowy chemicznej, co prowadzi do usieciowania żywicy epoksydowej, nadając jej w ten sposób specyficzne i pożądane właściwości fizykochemiczne.

5.2. Identyfikacja metodami Py-GC/MS i FTIR wybranych substancji pomocniczych [H10, H11]

Pirolityczna chromatografia gazowa (Py-GC/MS) stanowi swoistą odmianę chromatografii gazowej rozpowszechnioną w latach 60 – tych ub. wieku. Metoda ta, polega na termicznym rozkładzie nietopnej (w warunkach analizy GC) próbki i analizie jej lotnych niskocząsteczkowych produktów. Rozkład termiczny próbki zachodzi w pirolizerze w ściśle określonej temperaturze (do porównawczych badań analitycznych stosuje się 770 °C), najczęściej określonej przez zmianę właściwości ferromagnetycznych na paramagnetyczne (w tzw. Punkcie Curie) elementu grzejnego, w kształcie spirali, wykonanego ze stopów Fe, Co lub Ni na który наносzona jest niewielka ilość (ok. 0,01 mg) próbki. Taki element grzejny, umożliwia przeprowadzenie pirolizy próbki w zakresie 400 – 1000 °C w ciągu kilku mikrosekund. Lotne produkty pirolizy, stanowiące zazwyczaj wieloskładnikowe mieszaniny związków organicznych, zostają przenoszone w strumieniu gazu nośnego (helu) via dozownik typu split/splitless do kolumny chromatograficznej, gdzie następuje ich rozdział na pojedyncze składniki, a następnie trafiają do detektora FID lub MS. Chromatogram składników pirolizatu w tym przypadku nosi nazwę pirogramu. Pirogram jest swoistym i niepowtarzalnym źródłem informacji o badanym produkcie, takim jego „odciskiem palca”, podobnie jak widma spektroskopowe. Do czasu gdy pojawiło się sprzężenie układu pirolizera z układem GC/MS szczegółowa analiza produktów pirolizy była czasochłonna i pracochłonna i często niemożliwa do wykonania, nawet gdy posiadano własny zbiór pirogramów różnych substancji wzorcowych nie zawsze można było je wykorzystać do celów porównawczych. Obecnie podstawowym źródłem informacji o analizowanych składnikach mieszanin popirolitycznych są ich widm mas.

Metodę Py-GC/MS wykorzystuję w badaniach różnego rodzaju nietopnych związków chemicznych od ponad 30 lat, m. in. do analizy składu chemicznego związków powierzchniowo-czynnych [h18], żywic fenolowo-formaldehydowych [h14], żywic epoksydowych [h15, h19], poli(uretanów) [h16], poli(estrów) [H12], pochodnych porfiryn [H11] oraz różnych polimerów i kopolimerów wytwarzanych w ICSO „Blachownia”.

5.2.1. Detekcja zanieczyszczeń organicznych w poli(tereftalanie etylenowym) (PET) za pomocą metod Py-GC/MS i FTIR [H10], [H15]

Poli(tereftalan etylenu), określane potocznie skrótem PET, jest liniowym, nasyconym poliestrem najczęściej otrzymywanym w dwuetapowym procesie wymiany estrowej i polikondensacji kwasu tereftalowego o czystości ok. 99,9% (lub jego estru dimetylowego (DMT) oraz glikolu monoetylenowego (bądź oksiranu). W pierwszym etapie jego otrzymywania podczas transestryfikacji uzyskuje się tereftalan di(2-hydroksyetylowy), który następnie w drugim etapie ulega polikondensacji do poli(tereftalanu etylenu). Produktami ubocznymi obu reakcji są metanol i glikol etylenowy.

PET stosuje się powszechnie jako surowiec do wyrobu opakowań, folii, włókien poli(estrowych) oraz różnego rodzaju wyrobów technicznych odznaczających się dużą wytrzymałością mechaniczną i sztywnością, odpornością na ścieranie oraz dobrymi właściwościami dielektrycznymi. Jednym ze sposobów zagospodarowania odpadowego PET, którego przybywa w Polsce ok. 3 mln. ton/rok, może być jego rozkład termiczny (piroliza) przeprowadzany w różnych temperaturach, a otrzymany w tym procesie ciekły pirolizat może być wykorzystany do celów przemysłowych.

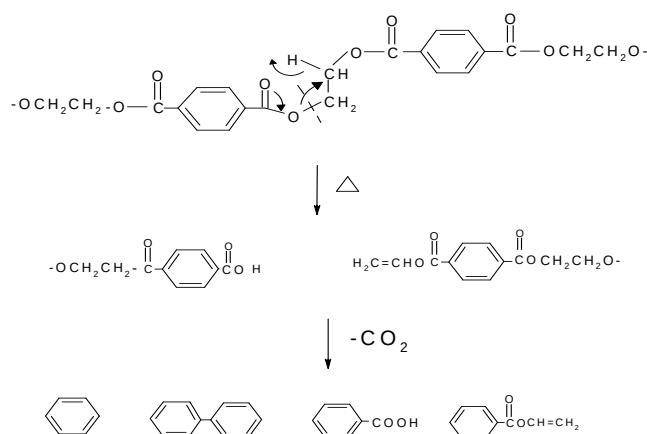
Celem moich badań było określenie składu chemicznego pirolizatu PET za pomocą metody Py-GC/MS. Przed rozpoczęciem tej analizy, podczas której próbka granulatu PET ulegała rozkładowi termicznemu w temp. 770 °C, poddałem ją analizie FTIR z przystawką ATR (Attenuated Total Reflectance), aby sprawdzić czy nie zawiera ona żadnych domieszek (zanieczyszczeń) innych polimerów.

Zastosowanie metody Py-GC/MS do badań produktów pirolizy PET pozwoliło mi, dzięki interpretacji ich widm mas, uzyskać informację o składzie chemicznym, zarówno jakościowym jak i ilościowym pirolizatu PET. W widmach tych, obecne są słabe pasma jonów molekularnych $[M]^{+}$,

mimo obecności w analizowanych związkach chemicznych pierścieni aromatycznych oraz podstawników alkilowych zawierających podwójne wiązanie, zazwyczaj sprzyjające większej stabilności i trwałości jonów molekularnych. Jednakże, pasma te, w przypadku związków organicznych o wyższych masach cząsteczkowych (>300 Da) zupełnie zanikają, co utrudnia, a nawet czasami uniemożliwia określenie w sposób jednoznaczny ich mas cząsteczkowych. W widmach mas składników pirolizatu PET stwierdziłem, że dominują w nich pasma jonów fragmentacyjnych, utworzonych w wyniku rozerwania słabych pojedynczych wiązań –C-O- w jonach molekularnych estrów oraz pasma jonów fragmentacyjnych: $[M - CH=CH_2]^+$, $[M - OCH=CH_2]^+$, $[C_6H_5]^+$ i $[C_4H_3]^+$, które można uznać za charakterystyczne dla procesu fragmentacji mas EI dla tego rodzaju estrów.

Na podstawie szczegółowej interpretacji widm MS składników pirolizatu PET wykazałem, że produkty pirolizy tworzą się w wyniku rozerwania najsłabszych wiązań –O-CH₂- ugrupowań estrowych występujących w polimerze oraz w wyniku reakcji dekarboksylacji. Temu procesowi sprzyja sześciocentrowy stan przejściowy, w którym biorą również reakcje przeniesienia atomu wodoru, co prowadzi do utworzenia estrów kwasów benzoesowego oraz tereftalowego z podstawnikami alkilowymi zawierającymi podwójne wiązania. W analizowanym pirolizacie stwierdziłem również obecność niewielkiej ilości związków chemicznych z grupami –CH₂CH₃ przy pierścieniu aromatycznym, co wskazuje na występowanie w procesie pirolizy również reakcji uwodornienia.

Ogólny sposób powstawania produktów pirolizy można przedstawić następująco:



Rys. 17. Mechanizm powstawania głównych produktów pirolizy PET.

Wśród produktów pirolizy nie stwierdziłem obecności związków organicznych z ugrupowaniami –C(=O)OC(C=O)- łączącymi pierścienie aromatyczne, ani też oligomerów estrów o strukturze cyklicznej, które mogą powstawać w innych warunkach pirolizy PET.

Zastosowanie do badań PET technik spektroskopowych FTIR (ATR) [*Attenuated Total Reflectance*] pozwoliło mi na określenie czystości tego polimeru i jest podstawą do zakwalifikowania go (lub nie) do recyklingu chemicznego, co jest szczególnie istotne wtedy, gdy źródło pochodzenia polimeru jest bliżej nieokreślone i gdy w surowcu przeznaczonym do recyklingu chemicznego występują domieszki innych tworzyw sztucznych (np. polimerów i kopolimerów o nieznanym składzie chemicznym). Natomiast, szczegółowa interpretacja widm MS składników jego pirolizatu uzyskanych za pomocą metody Py-GC/MS w ściśle określonej temperaturze (np. 770 °C) pozwala na ich identyfikację oraz poznanie mechanizmu ich powstawania z udziałem wspomnianych reakcji dekarboksylacji i uwodornienia.

Uzyskane przeze mnie wyniki badań PET za pomocą obu metod FTIR (ATR) i Py-GC/MS również mogą być wykorzystane przy kontroli i optymalizacji procesu technologicznego przetwarzania tworzywa sztucznego, polegającym na termicznym rozkładzie PET w ściśle określonych warunkach depolimeryzacji i dalszym zagospodarowaniu jego produktów pirolizy.

5.2.2. Analiza dodatków do PET metodą Py-GC/MS z udziałem octanu tetrametyloamoniowego [15]

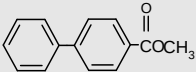
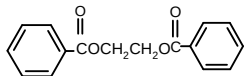
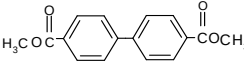
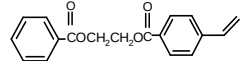
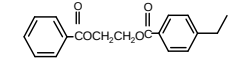
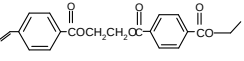
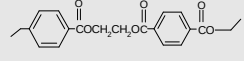
Konwencjonalna metoda analizy PET wymaga żmudnych i czasochłonnych przygotowań próbki do badań, opierających się głównie na wykonaniu hydrolizy kopolimeru i zastosowaniu do analizy jej produktów metod chromatograficznych, spektroskopowych oraz grawimetrycznych i mikrokalorymetrycznych. Metoda, którą zastosowałem do analizy dodatków do PET, nosi nazwę Py-GC/MS. Podczas takiej analizy octan tetrametyloamoniowy (TMAAc) jest stosowany do derywatyzacji produktów pirolizy z grupami funkcyjnymi, zawierającymi atom/atomy wodoru, w miejsce których jest podstawiana grupa metylowa. W trakcie analizy Py-GC/MS, produkty pirolizy są rejestrowane jako piki na chromatogramie (pirogramie). Dzięki temu, można określić wartości ich czasów retencji t_r i obliczyć ich arytmetyczne indeksy retencji I_a , bądź też, indeksy retencji Kovatsa I_k . Dla każdego produktu pirolizy powstałego w temperaturze 770 °C (punkt Curie), którego pik jest widoczny pik na pirogramie, możliwa jest rejestracja jego niskorozdzielczego widma mas, które jest podstawowym źródłem informacji o jego budowie chemicznej.

Podczas analizy Py-GC/MS próbki PET, piki nie wszystkich składników są widoczne na pirogramie. Szczególnie można to odnieść do związków chemicznych o masie cząsteczkowej >500 Da i/lub zawierających grupy polarne, głównie –COOH. Takie związki bardzo często nie docierają do źródła jonów MS, co uniemożliwia rejestrację ich widm MS. I aby pokonać tą przeszkodę, piroliza PET jest prowadzona *in situ* w pirolizerze (podłączonym do dozownika GC) w obecności odczynników metylujących, takich jak, wodorotlenek tetrametyloamoniowy (TMAH), czy też TMAAc. W ten sposób uzyskuje się pochodne metylowe analizowanych produktów pirolizy. Np. głównym produktem pirolizy PET, powstającym w obecności odczynników metylujących, jest tereftalan dimetylowy (DMT), który jest mniej polarny i bardziej lotny od kwasu tereftalowego (TPA) oraz łatwo przechodzi przez kolumnę GC, trafiając bezpośrednio do źródła jonów MS. Ishida i współr. opracowali metodę ilościowego oznaczania DMT w produktach pirolizy PET, uzyskiwanych w temperaturze 300 °C, w obecności TMAAc [*Anal. Sciences*. 27(2011), 1053-1056]. Jednakże, w takim przypadku, temperatura procesu pirolizy jest zbyt niska aby otrzymać inne produkty rozkładu termicznego, takie jak, np. benzen, glikol etylenowy, benzoesan metylowy, a także inne związki o wyższych masach cząsteczkowych. Badania produktów pirolizy PET przeprowadziłem w pirolizerze układu Py-GC/MS utrzymywanym w temperaturze 770 °C (punkt Curie) w ciągu 3 s, **w obecności i bez udziału TMAAc, by w ten sposób, móc dokonać analizy porównawczej składów chemicznych obu pirolizatów i ocenić wpływ TMAAc na detekcję w nich dodatków do poliestru.** Szczegółowa analiza widm mas składników obu pirolizatów wykazała podobieństwa i różnice w ich składzie. Uzyskane wyniki analiz zamieściłem w **Tabeli 1**. Składniki, które występują w pirolizacie otrzymanym w obecności TMAAc zostały w **Tabeli 1** zacieniowane.

Tabela 1. Składniki pirolizatu PET otrzymanego z udziałem i bez udziału TMAAc.

Nr. skł.	Czas retencji, t_r (min.)	Py bez TMAAc (Tak/Nie)	Py + TMAAc (Tak/Nie)	Związek	M.cz.	Jony $[M]^+$ i fragmentacyjne (m/z)
1	3.80	Tak	Tak	CO_2	44	$[M]^+$ (44), $[CO]^+$ (28).
2	3.90	Tak	Nie	Benzen	78	$[M]^+$ (78), $[M - H]^+$ (77).
3	4.33	Tak	Nie	Metylobenzen	92	$[M]^+$ (92), $[M - H]^+$ (91).
A	5.08	Nie	Tak	CH_3COOH	60	$[M]^+$ (60), $[H_3CCO]^+$ (43).

4	5.10	Tak	Nie	Etylobenzen	106	$[M]^{+•}(106)$, $[C_7H_7]^+(91)$.
B	5.47	Nie	Tak	1,2-etanodiol	62	$[M]^{+•}(62)$, $[HOCH_2]^+(31)$.
5	5.66	Tak	Nie	Styren	104	$[M]^{+•}(104)$, $[M-H]^+(103)$.
C	6.37	Nie	Tak	Monooctan 1,2-etanodiolu	104	$[M]^{+•}(104)$, $[H_3CCO]^+(43)$.
a	6.70	Nie	Tak	Składnik TMAAc	-	-
b	6.89	Nie	Tak	Składnik TMAAc	-	-
6	7.48	Tak	Nie	Benzaldehyd	106	$[M]^{+•}(106)$, $[M-H]^+(105)$.
<u>Tabela 1. c.d.</u>						
7	9.17	Tak	Nie	Metylobenzaldehyd	120	$[M]^{+•}(120)$, $[C_7H_7]^+(91)$.
8	9.57	Tak	Tak	Keton metylowofenyłowy	120	$[M]^{+•}(120)$, $[M-CH_3]^+(105)$.
D	9.67	Nie	Tak	Benzoesan metylowy	136	$[M]^{+•}(136)$, $[M-OCH_3]^+(105)$.
9	10.26	Tak	Tak	Benzoesan etenylowy	148	$[M]^{+•}(148)$, $[M-OCH=CH_2]^+(105)$.
10	11.02	Tak	Tak	Benzoesan etylowy	150	$[M]^{+•}(150)$, $[M-OC_2H_5]^+(105)$.
E	11.95	Nie	Tak	4-metylobenzoesan metylowy	150	$[M]^{+•}(150)$, $[M-OCH_3]^+(119)$.
11	12.34	Tak	Tak	4-metylobenzoesan etenylowy	162	$[M]^{+•}(162)$, $[M-OCH=CH_2]^+(119)$.
12	13.71	Tak	Nie	Kwas benzoesowy	122	$[M]^{+•}(122)$, $[M-OH]^+(105)$.
F	13.81	Nie	Tak	4-etylobenzoesan metylowy	164	$[M]^{+•}(164)$, $[M-OCH_3]^+(133)$.
13	14.00	Tak	Tak	Izomer skł. F	164	-
14	14.45	Tak	Tak	4-etenylbenzoesan metylowy	162	$[M]^{+•}(162)$, $[M-OCH_3]^+(131)$.
15	14.84	Tak	Tak	4-etenylbenzoesan etenylowy	174	$[M]^{+•}(174)$, $[M-OCH=CH_2]^+(131)$.
16	15.81	Tak	Tak	1,1'-bifenyl	154	$[M]^{+•}(154)$, $[M-H]^+(153)$.
17	16.38	Tak	Nie	Kwas 4-etenylbenzoesowy	148	$[M]^{+•}(148)$, $[M-OH]^+(131)$.
18	17.25	Tak	Nie	1,1'-bifenylometan	168	$[M]^{+•}(168)$, $[M-H]^+(167)$.
G	17.70	Nie	Tak	4-metylo-1,1'-bifenyl	168	$[M]^{+•}(168)$, $[M-H]^+(167)$.
H	18.46	Nie	Tak	DMT	194	$[M]^{+•}(194)$, $[M-OCH_3]^+(163)$.
19	18.58	Tak	Tak	Tereftalan di(etenyłowy)	218	$[M]^{+•}(218)$, $[M-OCH=CH_2]^+(175)$.
20	19.03	Tak	Tak	Tereftalan etyloetenylowy	220	$[M]^{+•}(absent)$, $[M-OCH=CH_2]^+(177)$.
21	19.95	Tak	Tak	Tereftalan monometyłowy	180	$[M]^{+•}(180)$, $[M-OCH_3]^+(149)$.

c	21.84	Nie	Tak	Palmitynian metylowy	270	$[M]^{++}(270), [H_2CC(OH)OCH_3]^+ (74).$
I	24.33	Nie	Tak		212	$[M]^{++}(212), [M - OCH_3]^+ (181).$
22	24.42	Tak	Tak	Ester etenyłowy kwasu 1,1'-bifenylowego	224	$[M]^{++}(224), [M - OCH=CH_2]^+ (181).$
K	24.55	Nie	Tak	Tereftalan etylowo metylowy	208	$[M]^{++}(208), [M - OC_2H_5]^+ (163).$
L	25.76	Nie	Tak	Tereftalan etenyłowo metylowy	206	$[M]^{++}(206), [M - OCH=CH_2]^+ (163).$
23	29.17	Tak	Tak		270	$[M]^{++}(270), [C_6H_5CO]^+ (105).$
24	31.09	Nie	Tak		270	$[M]^{++}(270), [M - OCH_3]^+ (239).$
25	32.08	Tak	Tak		296	$[M]^{++}(296), [OC_6H_4CH=CH_2]^+ (131).$
26	34.55	Tak	Tak	Izomer skł. 27	298	$[M]^{++}(298), [M - H]^+ (297).$
27	34.96	Tak	Tak		298	$[M]^{++}(298), [C_6H_5CO]^+ (105).$
28	43.99	Tak	Tak		368	$[M]^{++}(368), [M - H]^+ (367);$ $[C_6H_5CH=CH_2]^{++} (104).$
M	45.51	Nie	Tak		370	$[M]^{++}(370), [M - CH_3]^+ (355),$ $[H_5C_2C_6H_4COOCH_2]^+ (163).$

Na podstawie analizy widm MS składników obu pirolizatów PET stwierdziłem, że głównym ich składnikiem jest DMT. Jego pik jest widoczny jedynie na pirogramie pirolizatu otrzymanego z udziałem TMAAc. Związek ten powstaje poprzez utworzenie sześcioczłonowego, cyklicznego stanu przejściowego fragmentu poliestru i reakcji przeniesienia atomu wodoru z pozycji β -CH, w wyniku czego, dochodzi do rozerwania pojedynczych wiązań C-C oraz C-O, i powstają oligomery posiadające grupy karboksylowe lub olefiny przy pierścieniach aromatycznych [**Rozdz. 5.2.1**]. Związki te, ulegają dalszej degradacji termicznej i tworzą się rodniki fenyłowe jako źródło 1,1'-bifenylu i jego pochodnych. Przy czym, najbardziej charakterystycznymi produktami pirolizy próbki czystego PET w temp. 770 °C są: benzen (2) i jego pochodne, benzoesan etenyłu (9), kwas benzoesowy (12), 1,1'-bifenyl (16), tereftalan di(etenyłu) (19), tereftalan monometylowy (21) oraz niektóre diestry pochodnych kwasu benzoesowego i 1,2-etanodiolu, zawierające grupy: etylową, etenyłową i 4-etenylkarbonyłową jako podstawniki pierścienia aromatycznego. Przykładem estru, który zawsze występuje wśród produktów pirolizy PET, jest skł. 27 o m. cz. 298 (**Tabela 1**).

Wymienione produkty pirolizy występują zawsze w pirolizacie czystego PET, otrzymanym w temp. 770°C (w Punkcie Curie) i są bardzo pomocne jako związki odniesienia przy identyfikacji zanieczyszczonego PET innymi polimerami, np. PCW. W ostatnich latach, najwięcej prac badawczych było poświęconych analizie składników pirolizatu PET uzyskiwanym w obecności wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAH). Jednakże, okazuje się, że TMAAc jest bardziej selektywny niż TMAH, gdyż łatwiej reaguje z produktami pirolizy, które zawierają grupy karboksylowe. Zarówno TMAH, jak i TMAAc, wykorzystywane są do rozróżniania pomiędzy produktami pirolizy z wolnymi grupami karboksylowymi i ich pochodnymi estrowymi. Dlatego też, wykorzystałem TMAAc do detekcji niewielkich ilości palmitynianu metylowego, stosowanego jako dodatek do PET. Wykrycie tego związku chemicznego w pirolizacie PET w ilościach śladowych, nie daje nam jednoznacznej odpowiedzi, czy związek ten jest dodatkiem do PET, czy też stanowi zanieczyszczenie innego dodatku PET – soli nieorganicznej kwasu palmitynowego, który jako dodatek może ulegać w niewielkim stopniu hydrolizie w obecności TMAAc i wówczas powstaje palmitynian metylowy.

Produkty pirolizy PET otrzymane za pomocą układu Py-GC/MS w tej samej temp. 770 °C z udziałem lub bez TMAAc znacznie różnią się między sobą. Ich identyfikacja pozwoliła mi uzyskać więcej danych o składach obu pirolizatów PET. Piroliza PET z udziałem TMAAc pozwala nie tylko na identyfikację tereftalanu dimetylowego (DMT), ale również na określenie jego zawartości w pirolizacie, co ma duże znaczenie przy jego analizie w procesie termicznego przetwórstwa i utylizacji PET. Dzięki zastosowaniu tej metody mogłem uzyskać więcej informacji o produktach pirolizy o wysokiej masie cząsteczkowej i zawierających wolne grupy karboksylowe, które podczas pirolizy przekształcają się w grupy karboksymetylowe, co z kolei umożliwia ich analizę GC i uzyskanie ich widm MS. Zaletą takiej analizy jest możliwość detekcji obecności niektórych dodatków PET, np. alifatycznych kwasów karboksylowych i ich estrów.

5.2.3. Reakcje produktów termicznego rozkładu nadtlenku dikumylowego z antyutleniaczem IRGANOX[®] 1081 w środowisku matrycy węglowodorowej [H4]

Irganox[®] 1081 (2,2'-tiobis(6-t-butyl-4-metylfenol) jest substancją dodawaną do polimerów, np. do polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) jako antyutleniacz i stabilizator cieplny. Celem badań technologicznych, w których brałem udział, była identyfikacja produktów reakcji termicznego rozkładu nadtlenku dikumylowego z Irganoxem[®] 1081, znajdujących się zamiast w poli(etylenie) w modelowej matrycy nasyconych węglowodorów alifatycznych - (n-oktadekan), i utrzymywanej w temperaturze 180 °C w ciągu 5 min.

Mieszanina ta, składała się z tych trzech składników, przy czym antyutleniacz i nadtlenek dikumylu występowały w ilości po 0.06 g, a n-oktadekan 6.0 g.

W badaniach identyfikacyjnych zastosowałem metodę spektrometrii mas (MS) typu „electron impact”, wykorzystując do jonizacji związków organicznych wiązkę elektronów o energii jonizacji 70.0 eV, i posługując się układem („direct inlet”), umożliwiającym wprowadzenie analizowanych próbek w sposób bezpośredni do źródła jonów MS. Takie podejście analityczne umożliwiało mi wykonanie widm mas dla związków o zróżnicowanej masie cząsteczkowej, włącznie z tymi, które posiadały masy cząsteczkowe powyżej 500 Da przy nastawionej rozdzielczości spektrometru mas > 1000.

Przy interpretacji uzyskanych widm mas składników analizowanych próbek wykorzystałem również znajomość procesów fragmentacji mas indywidualnych składników badanej mieszaniny modelowej oraz ich mieszanin dwuskładnikowych o znanym składzie chemicznym: a) n-oktadekan - nadtlenek dikumylowy i b) n-oktadekan - Irganox[®] 1081.

W widmie MS n-oktadekanu występują obok pasma jonu molekularnego $[M]^{++}$ dwa charakterystyczne szeregi pasm jonów $[C_nH_{2n+1}]^+$ i $[C_nH_{2n-1}]^+$ dla tej grupy związków organicznych. Natomiast, w widmie MS nadtlenku dikumylowego brak jest pasma jonu molekularnego $[M]^{++}$ przy m/z 270, co w praktyce uniemożliwia określenie jego masy cząsteczkowej. Jednakże najbardziej charakterystycznym jonem fragmentacyjnym dla tego związku jest jon o m/z 119 o wzorze $[C_6H_5C(CH_3)_3]^+$. W widmie MS Irganoxu® 1081 pasmo jonu molekularnego $[M]^{++}$ występuje przy m/z 358 i jest ono pasmem o największej intensywności, do czego w największym stopniu przyczynia się wpływ pierścieni aromatycznych stabilizujących jego strukturę. Inne jony fragmentacyjne tego związku o znacznej intensywności powstają w wyniku rozerwania pojedynczych wiązań C-S.

Analiza widm MS układu dwuskładnikowego **n-oktadekan – nadtlenek dikumylowy** wykazała, obecność intensywnego pasma jonu o m/z 252, odnoszącego się do jonu molekularnego $[M]^{++}$ oktadecenu oraz innych pasm jonów, które pochodzą od dimeru i trimeru tego alkeny, a których powstanie zostało zainicjowane przez reakcję rodnikową.

Analiza widm MS układu dwuskładnikowego **n-oktadekan – Irganox® 1081** wykazała w nich obecność pasm jonów odnoszących się do n-oktadekanu i 2,2'-tiobis(6-t-butylo-4-metylofenolu) oraz pasm jonów o niewielkiej intensywności, np. o m/z 552, pochodzących od oligomerów tego związku.

Analiza widm MS układu trójskładnikowego **n-oktadekan – nadtlenek dikumylowy-Irganox® 1081** wykazała brak pasm jonów fragmentacyjnych pochodzących od nadtlenku dikumylowego oraz obecność pochodnych Irganoxu® 1081 zawierających w swoich cząsteczkach grupy S=O oraz O=S=O.

Na podstawie szczegółowej analizy widm MS i FTIR stwierdziłem, że te ugrupowania biorą aktywny udział w powstawaniu wiązań –OH...S.... w procesie homogenizacji polimeru, co z kolei prowadzi do wyczerpywania wolnych grup –OH. W ten sposób, dzięki wynikom analiz MS, wykazałem, że atom siarki w cząsteczce Irganoxu® 1081 łatwo ulega procesowi utlenienia, szczególnie w obecności nadtlenków.

5.2.4. Badanie produktów pirolizy modyfikowanych żywic epoksydowych [H5], [H6]

Doświadczenie zdobyte przeze mnie podczas badań identyfikacyjnych metodą GC/MS niskocząsteczkowych składników żywic epoksydowych (po uprzednim przeprowadzeniu ich w pochodne trimetylosililowe (TMS) za pomocą bis(trimetylosililo) amidu kwasu octowego (BSA)), wykonanych we współpracy z Zespołem prof. dr hab. inż. Piotra Króla z Politechniki Rzeszowskiej, pozwoliło mi na przeprowadzenie dalszych badań nad określeniem wpływu wybranych dodatków, np. bezwodnika kwasu ftalowego jako utwardzacza na właściwości fizykochemiczne bromowanej żywicy epoksydowej otrzymywanej w reakcji 1,2-epoksy-3-chloropropanu (epichlorohydryny) z pochodną tetrabromo- 4,4'-dihydroksydifenilopropanu (TBBA). Tego rodzaju żywice stosowane są m. in. jako utwardzacze ognioodpornych tworzyw sztucznych. W tym przypadku, zamiast metody GC/MS, zastosowałem metodę Py-GC/MS, co pozwoliło mi na jednoznaczną identyfikację niskocząsteczkowych (o m.cz. poniżej 650 Da) produktów takiej żywicy. Wśród zidentyfikowanych 25 związków chemicznych, które powstały w trakcie pirolizy w wyniku rozkładu termicznego składników żywicy, bądź też uległy z niej odparowaniu, dominowały mono- i dibromopochodne alkilofenolu oraz mono-, di-, tri- i tetrabromo-pochodne 4,4'-dihydroksydifenilopropanu (Bisfenolu A). W celu zidentyfikowania w tej żywicy składników o wyższych masach cząsteczkowych >650Da, zastosowałem metodę spektrometrii mas typu MALDI – TOF z bezpośrednim dozowaniem próbki żywicy do źródła jonów spektrometru mas. Obecność w ich widmach MS pasm jonów pseudomolekularnych M^{++} pozwoliła mi stwierdzić, że dominującymi składnikami tej żywicy są oligomery produktów reakcji o m. cz. do 2000 Da.

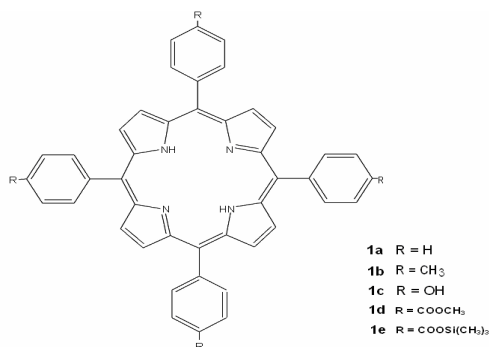
5.2.5. Badanie produktów pirolizy wybranych pochodnych porfiryny [H11]

W ostatnich latach badania identyfikacyjne struktur makrocyklicznych, naturalnych i syntetycznych pochodnych porfiryny cieszą się dużym zainteresowaniem. Większość prowadzonych badań dotyczy tych porfiryn, które odgrywają ważną rolę w procesach biochemicznych, zachodzących w żywych organizmach, co może, ze względu na ich właściwości fotochemiczne i utleniająco-redukcyjne, zaowocować ich nowym i unikalnym zastosowaniem w medycynie i technice.

Wyniki, które uzyskałem za pomocą metody Py-GC/MS świadczą o tym, że metoda ta, z powodzeniem może być wykorzystana do badań strukturalnych porfiryn, w szczególności, jeśli do rozdziału produktów pirolizy (pirolizatu) wykorzystuje się kapilarne kolumny chromatograficzne o różnej polarności. Podczas wykonywanych badań analitycznych metaloporfiryn, stwierdziłem również, że ich główne produkty pirolizy są nielotnymi związkami metaloorganicznymi i dlatego nie mogą być analizowane przy udziale techniki GC.

Metodę Py-GC/MS zastosowałem do badań strukturalnych kilku *p*-podstawionych pochodnych 5,10,15,20-tetrafenylo-21H,23H-porfiryny - **1a** - **1e**;

Poniżej przedstawiam ich wzór chemiczny:

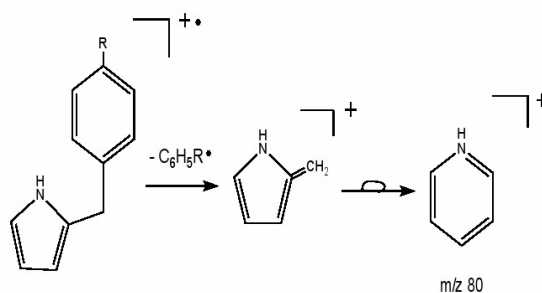


Wśród produktów pirolizy pochodnej porfiryny **1e**, otrzymanych w trakcie analizy Py-GC/MS w obecności wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAH), zidentyfikowałem na podstawie szczegółowej interpretacji ich widm mas następujące związki organiczne:

- benzoesan metylowy;
- benzoesan 4-metylobenzylowy;
- kwas 4-metylobenzylowy;
- 2-benzylpirol,
- tereftalan dimetylowy;
- ester monometylowy kwasu tereftalowego,
- 2-(4-karboksymetylo)benzylpirol,
- 2-(4-karboksymetylo)benzyl-2-metylpirol (lub jego izomer),
- 2,5-di(4-karboksymetylo)benzylpirol,
- pochodna metylowa 2,5-di(4-karboksymetylo)benzylpirolu.

Na podstawie szczegółowej interpretacji widm MS produktów pirolizy poszczególnych pochodnych porfiryny **1a** – **1d** wyodrębniłem z nich grupę związków stanowiących pochodne pirolu (np.: 2-benzylpirol, 2-(4-metylobenzyl)pirol, 2-(4-hydroksybenzyl)pirol i 2-(4-karbometoksybenzyl)pirol). Stwierdziłem przy tym, że ich fragmentacja mas wykazuje wiele wspólnych cech przydatnych do określenia w sposób jednoznaczny ich budowy chemicznej. Jedną z nich jest eliminacja atomu wodoru z ich jonów molekularnych [M]⁺ i utworzenie jonów [M-1]⁺, po czym następuje rozerwanie wiązania C-C w pozycji β w odniesieniu do pierścienia pirolowego i powstaje kation piryłowy o m/z 80. Wysoka stabilność tego jonu jest związana z jego reakcją wewnątrzcząsteczkowego przegrupowania zachodzącą w podobny sposób jak w przypadku powstawania jonu tropyliowego z jonu benzylowego w postaci dwóch form izomerycznych.

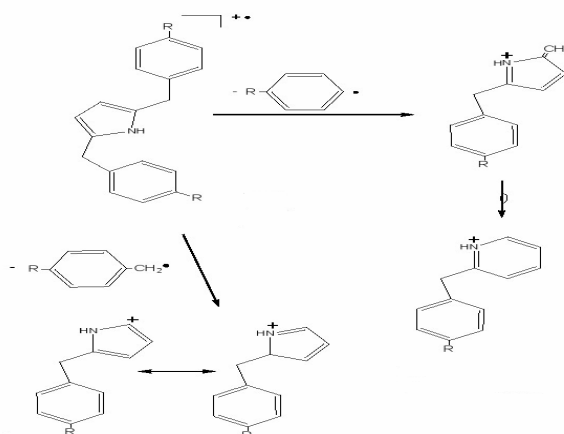
Schemat tej reakcji fragmentacji przedstawiam poniżej na **Rys. 18**:



Rys. 18. Sposób powstawania jonu pirydylowego o m/z 80.

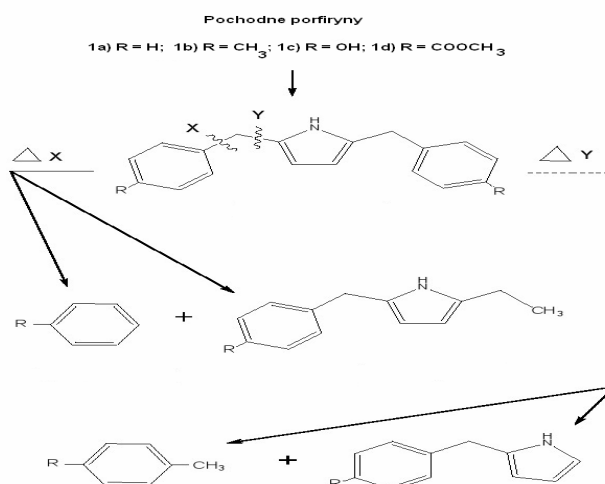
Rozerwanie wiązań C-C w pozycji α i β w jonach molekularnych $[M]^{+•}$ produktów pirolizy o większej masie cząsteczkowej, np. 2,5-di(karboksybenzylo)pirolu prowadzi do utworzenia innej grupy jonów fragmentacyjnych o bardziej złożonej budowie chemicznej.

Sposób ich powstawania przedstawiam na **Rys. 19**:



Rys. 19. Kierunki fragmentacji mas jonów molekularnych $[M]^{+•}$ 2,5-di(karboksybenzylo)pirolu

Na podstawie wyników analiz składu chemicznego badanych pirolizatów pochodnych porfiryn (**1a** – **1d**) stwierdziłem, że w trakcie ich analizy metodą Py-GC/MS powstają wskutek rozerwania wiązań C-C pomiędzy pierścieniami pirolowymi charakterystyczne produkty pirolizy o podobnej strukturze chemicznej. Produkty te, zawierają w swej budowie od 1 do 3 pierścieni pirolowych i/lub benzenowych, a ich rodniki (powstające w pierwszej fazie pirolizy) reagują z obecnym w pirolizacie wodorem, w wyniku czego powstają charakterystyczne produkty pirolizy dla analizowanych porfiryn. Na **Rys. 20** przedstawiam reakcje rozkładu termicznego, prowadzące do powstania głównych produktów pirolizy analizowanych pochodnych porfiryny.



Rys. 20. Reakcje rozkładu termicznego pochodnych porfiryny prowadzące do powstania głównych produktów pirolizy.

Podstawniki znajdujące się przy pierścieniu benzenowych badanych pochodnych porfiryny nie ulegają odszczepieniu w trakcie pirolizy, co stanowi dodatkową korzyść przy identyfikacji i charakterystyce ich struktur chemicznych. Wśród analizowanych produktów pirolizy pochodnych porfiryny stwierdziłem obecność niewielkich ilości aromatycznych związków dwupierścieniowych, takich jak: difenyl, inden, difenylometan, które najprawdopodobniej tworzą się w wyniku wtórnych reakcji pirolitycznych. Najwięcej produktów ubocznych, jak stwierdziłem, powstaje w przypadku związku porfiryny **1a**, której pierścienie aromatyczne nie zawierają podstawników: -CH₃, -OH, -COOCH₃.

Zastosowanie po raz pierwszy do badań identyfikacyjnych wybranych pochodnych porfiryny metody Py-GC/MS, wykorzystującą kolumny kapilarne do rozdzielania składników pirolizatu oraz detekcją spektrometrii mas, pozwoliło mi stwierdzić występowanie w ich pirolizatach liniowych produktów termicznego rozkładu, składających się z jednego-, dwu- lub trzech elementów strukturalnych porfiryn, w skład których wchodzi pierścienie pirolowe i benzenowe. Zidentyfikowane przeze mnie za pomocą metody Py-GC/MS główne produkty pirolizy badanych porfiryn są charakterystyczne dla tych związków chemicznych i mogą być wykorzystywane nie tylko do badań ich struktur chemicznych, lecz również do identyfikacji porfiryn, których budowa chemiczna jest nieznana i które występują w bardzo niewielkim stężeniu w próbkach pochodzenia naturalnego, np. w materiale roślinnym. Również poznanie przeze mnie głównych kierunków fragmentacji mas ich produktów pirolizy wskazuje na możliwości wykorzystania ich charakterystycznych jonów fragmentacyjnych jako specyficznych markerów, pozwalających na dokonywanie detekcji tego rodzaju pochodnych porfiryny w matrycy materiału organicznego.

5.3. Najważniejsze osiągnięcia pracy habilitacyjnej

1. Dzięki zastosowaniu metod spektrometrii mas (MS) i chromatografii gazowej (GC) z detekcją spektrometrii mas w układzie GC/MS do analizy uprzednio zsyntetyzowanych przeze mnie odpowiednich estrów benzytowych *o*- i *p*-podstawionych aromatycznych kwasów karboksylowych, disalicylotoksyalkanów oraz estrów alkilowo(C₁-C₁₀) benzytowych aromatycznych i alifatycznych kwasów dikarboksylowych (ftalowego, maleinowego, bursztynowego i glutarowego)

poznałem proces ich fragmentacji mas zachodzący w źródle jonów spektrometru mas pod wpływem wiązki elektronów. Większość z opublikowanych przeze mnie nowych widm mas badanych estrów wzbogaciła biblioteki wzorcowych widm MS związków organicznych (Wiley, NIST). Zdobyta wiedza w zakresie dróg fragmentacji mas tych związków organicznych, okazała się szczególnie przydatna przy identyfikacji estrów, stanowiących produkty uboczne procesu wytwarzania tereftalanu dimetylowego – jako surowca do produkcji PET oraz pozwoliła mi na opracowanie metod identyfikacji tych estrów, które stosowane są jako plastyfikatory tworzyw sztucznych.

2. Stosując metody GC, GC/MS, ESI/MS i FTIR określiłem struktury chemiczne nowej generacji plastyfikatorów tworzyw sztucznych – izomerów *cis* i *trans* estrów di(alkilowych) kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego, otrzymanych w ICSO "Blachownia" na drodze uwodornienia ftalanów di(alkilowych)[C₄-C₁₀] oraz poznałem ich proces fragmentacji mas typu EI. Opracowałem metody ich analizy, opierając się na ich widmach mas oraz zależności liniowej pomiędzy ich budową chemiczną i ich arytmetycznymi indeksy retencji I_A (dane z GC). Stwierdziłem, że zarówno widma mas wzorcowych estrów, jak i wyznaczone przeze mnie dla nich wartości I_A, mogą być stosowane do określenia budowy chemicznej szerokiej gamy produktów reakcji uwodornienia ftalanów di(alkilowych), zawierających proste i rozgałęzione łańcuch alkilowe podstawników. Otrzymane przeze mnie izomery *cis* i *trans* estrów dialkilowych kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego mogą w dalszych badaniach identyfikacyjnych posłużyć do identyfikacji izomerów *cis* i *trans* di(n- i izoalkilo(C₄-C₉))cykloheksano-1,2-dikarboksylowych (DINCH) wyekstrahowanych z polimeru, a także ustaleniu ich wpływu na organizm ludzki i określeniu metabolitów powstałych z nich w organizmach żywych. W tym przypadku, stwierdziłem, że do ich detekcji można z powodzeniem zastosować metodę ESI/MS.

3. Po raz pierwszy zastosowałem metodę GC/MS do określenia budowy chemicznej estrów mono- i di(tridecylowego) dikarboksydimetylodibenzimidazolu oraz ich zanieczyszczeń i opracowałem metodę ich analizy. Tego rodzaju związki organiczne są dobrymi ekstrahentami cynku(II) i miedzi (II) z wodnych roztworów ich chlorków. Skuteczność działania ekstrahentów zależy w dużej mierze od ich składu chemicznego. Dlatego też, niezbędne było przeprowadzenie badań identyfikacyjnych, szczególnie pod kątem dokładnego określenia produktów ubocznych powstających w procesie ich wytwarzania i mających istotny wpływ na efektywność ekstrakcji jonów różnych metali, występujących w śladowych ilościach.

4. Opracowałem metody analizy za pomocą GC/MS mieszanin estrów kwasu fosforowego, spełniających rolę zmiękczaczy oraz antypirenow tworzyw sztucznych, uzyskiwanych w reakcji POCl₃ z fenolem lub jego pochodnymi alkilowymi (np. 2-izopropylfenol) w obecności Mg jako katalizatora. Stwierdziłem, po uprzednim przeprowadzeniu składników mieszaniny poreakcyjnej w pochodne tri(metylo)sililowe, że w jej skład wchodzi estry mono-, di- i trifenylo-, alkiло- i chloroalkilofenyłowe oraz chlorooksyalkilowe kwasu fosforowego. Opracowana przeze mnie metoda analizy GC/MS okazała się również niezwykle skuteczna przy identyfikacji produktów omawianej reakcji estryfikacji kwasu fosforowego z fenolem i z 2-izopropylfenolem, posiadających m. cz. > 600 Da. Szczegółowa analiza widm MS tych składników pozwoliła określić je jako homologi izomerów pochodnych 2-izopropylfenylowych kwasu pirofosforowego, różniące się między sobą ilością grup izopropylowych oraz podstawieniem w pierścieniach aromatycznych. W tej grupie związków stwierdziłem wyraźną dominację fosforanów trójpodstawionych grupami 2-izopropylfenylowymi.

5. Zastosowanie metody GC/MS do analizy składu chemicznego produktów reakcji etoksyłowania estru n-butyłowego kwasu n-butanowego przeprowadzonej w obecności katalizatora Al-Mg umożliwiło mi w sposób jednoznaczny określenie budowy chemicznej, zarówno głównych jak i ubocznych produktów tej reakcji. Stwierdziłem, że w omawianym procesie powstaje nie tylko szereg homologiczny etoksylatów typu H₇C₃CO(OCH₂CH₂)_nOC₄H₉ jako głównych produktów reakcji etoksylacji dla których średni stopień etoksylacji wynosi 4, lecz również, niewielka ilość produktów

ubocznych (ok. 1,4 % wag.), wśród których występują dwa rodzaje homologów: oksyetylaty eteru monobutyłowego glikolu poli(etylenowego) oraz oksyetylaty kwasu n-butanowego.

Do analizy składu chemicznego produktów reakcji etoksylowania estru 2-etyloheksylowego kwasu dodekanowego o wysokich masach cząsteczkowych, w których przypadało średnio 12 moli oksiranu /mol estru (średni stopień poliaddycji), zastosowałem metodę MALDI/TOF MS do tej pory używaną głównie do analiz polimerów i kopolimerów. Okazało się, że jest ona niezwykle przydatna do określenia składu chemicznego mieszaniny poreakcyjnej z procesu etoksylacji długołańcuchowych estrów alifatycznych, gdyż dostarcza informacji nie tylko o masach cząsteczkowych jej produktów głównych, ale również i produktów ubocznych, powstających z udziałem reakcji rozkładu hydrolitycznego w obecności katalizatorów zasadowych, analogicznie jak w przypadku etoksylacji innych estrów alifatycznych kwasów karboksylowych, a szczególnie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

Uzyskane wyniki badań identyfikacyjnych posłużą do praktycznego wykorzystania metod GC/MS i GC przy opracowaniu technologii wytwarzania nowej grupy niejonowych związków powierzchniowoczynnych na bazie krótko- i długołańcuchowych estrów alkilowych kwasów karboksylowych.

6. W reakcjach izoforonodiaminy, NH_3 i 1,2-etylenodiaminy z acetonitrylem (Reakcja Michaela) powstają odpowiednie pochodne nitrylowe, które po uwodornieniu dają poli(aminy) stanowiące nową generację utwardzaczy stosowanych do żywic epoksydowych. Uzyskane przeze mnie wyniki analiz poszczególnych produktów obu tych reakcji za pomocą metod chromatograficznych i spektroskopowych pozwalają na optymalizację sposobu otrzymywania poli(amin) pod kątem ich zróżnicowanej budowy chemicznej, które mogą być zastosowane do usieciowania żywicy epoksydowej o ściśle określonych specyficznych właściwościach fizykochemicznych. .

7. Zidentyfikowałem podstawowe produkty pirolizy poli(tereftalanu etylenowego) [PET], powstające w trakcie analizy metodą pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją spektrometrii mas (układ Py-GC/MS) w temp. 770°C (Punkt Curie) oraz określiłem mechanizm ich powstawania z udziałem reakcji dekarboksylacji i uwodornienia. Mogą one być wykorzystane do oceny czystości polimeru, stanowiąc podstawę do zakwalifikowania go do recyklingu chemicznego, szczególnie wtedy, gdy źródło pochodzenia polimeru jest bliżej nieokreślone, i gdy w surowcu przeznaczonym do recyklingu chemicznego występują domieszki innych tworzyw sztucznych, w tym polimerów i kopolimerów o nieznanym składzie chemicznym.

Ponadto, stwierdziłem, że produkty pirolizy PET, otrzymane za pomocą układu Py-GC/MS w tej samej temp. 770 °C z udziałem octanu tetrametyloamoniowego (TMAAc), znacznie różnią się od produktów pirolizy powstałych bez udziału TMAAc. Piroliza PET z udziałem TMAAc pozwala, nie tylko na identyfikację tereftalanu dimetylowego (DMT), ale również na określenie jego zawartości w pirolizacie, co ma duże znaczenie przy jego analizie w procesie termicznego przetwórstwa i utylizacji PET. Dzięki zastosowaniu tej metody, mogłem uzyskać więcej informacji o produktach pirolizy o wysokiej masie cząsteczkowej, i zawierających wolne grupy karboksylowe, które podczas pirolizy przekształcają się w grupy karboksymetylowe, co z kolei umożliwia ich analizę GC i uzyskanie ich widm MS. Zaletą takiej analizy jest możliwość detekcji niektórych dodatków PET, np. alifatycznych kwasów karboksylowych i ich estrów.

Uzyskane wyniki badań PET za pomocą Py-GC/MS mogą być również wykorzystane przy kontroli i optymalizacji procesu termicznego rozkładu PET w ściśle określonych warunkach depolimeryzacji, a także dalszemu zagospodarowaniu jego produktów pirolizy.

8. Zastosowanie w sposób kompleksowy metod chromatograficznych i spektrometrycznych (GC, GC/MS, Py-GC/MS i MALDI-TOF) pozwoliło mi na określenie składników modyfikowanych żywic epoksydowych i w ten sposób dostarczyło cennych informacji wykorzystywanych do interpretacji wyników innych analiz instrumentalnych, np. termogravimetrii.

9. Po raz pierwszy zastosowałem nowoczesną metodę Py-GC/MS, wykorzystującą nową generację kolumny kapilarnej o wysokiej rozdzielczości do badań strukturalnych wybranych pochodnych porfiry. Zidentyfikowałem w ich pirolizatach obecność liniowych produktów - elementów strukturalnych porfiryn w skład których wchodzi pierścienie pirolowe i benzenowe. Stwierdziłem, że związki te, są charakterystyczne m. in. dla pochodnych karboksymetylowych porfiry i mogą być wykorzystywane nie tylko do badań ich struktur chemicznych, lecz również do identyfikacji porfiryn, których budowa chemiczna jest nieznana. Poznanie głównych kierunków fragmentacji mas produktów pirolizy wskazuje na możliwości wykorzystania ich charakterystycznych jonów fragmentacyjnych, jako specyficznych markerów, nadających się do detekcji pochodnych porfiry, które występują w bardzo niewielkim stężeniu w matrycy pochodzenia naturalnego, np. w materiale roślinnym.

10. Efektem moich prac z tematyki habilitacyjnej było 15 wymienionych wyżej publikacji - ogólnie 40 artykułów, opublikowanych po doktoracie w czasopiśmie krajowych i zagranicznych, które dotyczyły rozwoju metodyk GC/MS i Py-GC/MS w badaniach identyfikacyjnych związków organicznych. (wszystkie publikacje znajdują się w bazie JOURNAL CITATION REPORTS), a także zostały one przedstawione po doktoracie w formie 46 referatów, komunikatów i posterów podczas konferencji naukowych w kraju i zagranicą. Część moich wyników badań identyfikacyjnych wykorzystano przy opracowaniu nowych technologii chemicznych w ICSO „Blachownia”, które później były przedmiotem 3 zgłoszeń patentowych i udzielonych 11 patentów. Niektóre z patentów odnoszą się bezpośrednio do tematyki związków estrowych, np. sposobu wytwarzania DMT (Patent nr 105468), sposobu wytwarzania zmiękczaczy fosforanowych (Patent nr 170802), czy też katalitycznego oksyalkilenowania (Patent nr 197178).

5.4. Ogólna charakterystyka dorobku naukowego

Równolegle, z problematyką badania estrów metodami GC, GC/MS i Py-GC/MS prowadziłem badania identyfikacyjne innych rodzajów związków organicznych. Wyniki tych prac opublikowałem w czasopiśmie krajowych i zagranicznych – przed doktoratem 25 publikacji i po doktoracie 32 publikacje - ich pełny wykaz zawiera **Załącznik 5**.

Wszystkie publikacje znajdują się w bazie JOURNAL CITATION REPORTS .

Część wyników moich badań przedstawiłem w formie referatów, bądź też komunikatów ustnych i posterów podczas obrad konferencyjnych i sympozjów w kraju i zagranicą – przed doktoratem 23 i po doktoracie 45. (Ich pełny wykaz przedstawiłem w **Załączniku 6**).

Znaczną część moich wyników badań identyfikacyjnych wykorzystano w opracowaniu nowych technologii chemicznych w ICSO „Blachownia”, które później były przedmiotem 3 zgłoszeń patentowych i udzielonych patentów 11 - (pełny wykaz zgłoszeń patentowych i udzielonych patentów zawiera **Załącznik 7**).

5.4.1. Udział w realizacji projektów badawczych

1. Projekt badawczy nr 7 T09B 059 21
„Badanie nad bezpośrednim oksyetylenowaniem estrów – Przygotowanie i charakterystyka analityczna różnych typów estrów jako substratów oksyalkilenowych” -ICSO”Blachownia”, okres realizacji : 2001r.
- 2 .Projekt POIG.01.03.01-00-021/08

„Zagospodarowanie biogliceryny do syntez chemicznych”

- ICSO „Blachownia”; okres realizacji: 01 07 2008 – 30 04 2012r.

3. Projekt POIG.01.03.01-00-050/08

„Nowa technologia bisfenolu A o wysokiej stabilności termicznej”

- ICSO „Blachownia”; okres realizacji: 08.07.2008 - 30.11.2015r.

4. Projekt POIG.01.03.01-16-059/09

„Nowa technologia epichlorohydryny z wykorzystaniem biogliceryny jako surowca”

- ICSO „Blachownia”; okres realizacji: 01.05.2009-31.01.2013r.

5. Projekt INNOTECH-K1/IN1/21/156913/NCBR/12

„Wieloparametrowe badanie skринingowe wyrobów MULTI-CHEM”

ICSO „Blachownia”; okres realizacji 01.05.2012-30.04.2015r.

6. Projekt POIG.01.03.01-00-006/12

„Antyutleniacze chinolinowe do tworzyw sztucznych”

- ICSO „Blachownia”; okres realizacji: 01 04 2013 – 01 06 2015r.

7. Projekt POIR.04.01.02-00-004/16

„Rozwój technologii nowej generacji wysokojakościowych środków smarowych, dla sektora rolno-spożywczego, gwarantujących bezpieczeństwo produkcji żywności”

- ICSO „Blachownia”; okres realizacji: 01.02.2017-31.01.2019r.

8. Projekt POIR.04.01.04-00-0051/16

„Regeneracja przepracowanych olejów przemysłowych przy zastosowaniu nowych procesów jednostkowych.”

- ICSO „Blachownia”; okres realizacji: 01.06.2017-31.05.2019r.

We wszystkich projektach badawczych brałem/biorę udział jako główny wykonawca, bądź wykonawca. Uzyskane wyniki badań podczas realizacji tych projektów zostały opublikowane lub są w trakcie przygotowania do publikacji z moim udziałem jako analitykiem zajmującym się na bieżąco analizą składu chemicznego metodami GC i GC/MS produktów finalnych i ubocznych otrzymywanych w trakcie badań technologicznych.

Wymienione projekty były/są współfinansowane przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

5.4.2. Realizacja prac w ramach współpracy zagranicznej

W latach 2000/2001 we współpracy z Zespołem Związków Powierzchniowoczynnych kierowanym przez dr hab. inż. W. Hreczucha brałem czynny udział w badaniach nad procesem oksyetylenowania pentaerytrytu i di-pentaerytrytu zleconych do ICSO „Blachownia” przez szwedzką firmę PERSTORP AB P.S.C.. Wyniki moich badań identyfikacyjnych metodami GC/MS i MS otrzymywanych produktów zostały przekazane Zleceniodawcy oraz zamieszczone w sprawozdaniach ICSO „Blachownia”. Poniżej podaję ich wykaz.

2. Hreczuch W., Pyżalski K., Balcerowiak W., **Dziwiński E.**

„Oxyethylation of pentaerythritol and di-pentaerythritol”

Sprawozdanie ICSO/BD nr E-25104, 2000.

2. Hreczuch W., Pyżalski K., **Dziwiński E.**, Balcerowiak W.

„Development of Methods for Ethoxylation of Solid Polyalcohols”
Sprawozdanie ICSO/BD nr E-25106, 2000.

3. Hreczuch W., Pyżalski K., **Dziwiński E.**, Balcerowiak W.
**„Development of Methods for Ethoxylation of Solid Polyalcohols.
Synthesis of 13 EO di-Pentaerythritol”**
Sprawozdanie ICSO/BD nr B-006/1/2001.

4. Hreczuch W., Pyżalski K., **Dziwiński E.**, Balcerowiak W.
„Studies on Ethoxylation of Solid di-Pentaerythritol”
Sprawozdanie ICSO/BD nr B-006/2/2001

5. Hreczuch W., Pyżalski K., **Dziwiński E.**, Balcerowiak W.
**„Development of Methods for Ethoxylation of Solid Polyalcohols.
Synthesis of 7 EO di-Pentaerythritol”**
Sprawozdanie ICSO/BD nr B-006/3/2001.

5.4.3. Tabelaryczne zestawienie dorobku naukowego.

Dorobek publikacyjny związany z tematyką pracy habilitacyjnej

W **Tabeli I** poniżej zestawilem swój dorobek publikacyjny w czasopismach krajowych i zagranicznych (znajdujących się na tzw. Liście Filadelfijskiej) obejmujący prace przedstawione w moim autoreferacie dot. postępowania habilitacyjnego, jak również publikacje związane pośrednio związane z tematyką badawczą przedstawioną w tym autoreferacie.

Tabela 1. Dorobek publikacyjny w postępowaniu habilitacyjnym (szczegółowy wykaz - Załącznik 5).

Publikacje (dot. tematyki badawczej przedstawionej w autoreferacie) (H1 – H15)	Czasopisma zagraniczne	10
	Czasopisma krajowe	5
Razem	15	

Poniżej w **Tabeli II** wykazuję ile artykułów opublikowałem w okresie przed i po doktoracie.

Tabela II. Ogólny dorobek publikacyjny

Publikacje	Przed doktoratem	Po doktoracie
-------------------	-------------------------	----------------------

Czasopisma zagraniczne	11	22
Czasopisma krajowe	14	17
Rozdział w monografii	-	1
Razem	25	40
Suma	65	

- **Sumaryczny impact factor** publikacji naukowych wchodzących w skład monotematycznego cyklu stanowiący podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego [H1 – H15] - **17.328** wszystkie po doktoracie - wg listy Journal Citation Reports zgodnie z rokiem opublikowania.

- **Sumaryczna punktacja MNISW** czasopism zawierających monotematyczny cykl publikacji stanowiący podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego [H1 – H15] - **325**. Wszystkie po doktoracie - wg listy **MNISW** zgodnie z rokiem opublikowania wynosi: **680**.

- **Liczba cytowań** dla wszystkich publikacji według bazy Web of Science: **273**. W zał. 5 podaję **268** cytowań udokumentowanych na dzień 23 11 2017r., z czego **210** cytowań po doktoracie.

- **Liczba cytowań** dla wszystkich publikacji (bez autocytowań) według bazy Web of Science: **224**.

- **Indeks Hirscha** (H-index) według bazy Web of Science wynosi **8**. (1 kolejna publikacja ma 8 cytowań, trzy dalsze publikacje mają 6 cytowań, a 7 kolejnych po 5 cytowań).

W **Tabeli III** przedstawiam ilość referatów, komunikatów i posterów zaprezentowanych podczas konferencji i sympozjów o tematyce analitycznej w kraju i zagranicą.

Tabela III. Zestawienie referatów, komunikatów i posterów (szczegółowy wykaz - Załącznik 6).

Referaty, komunikaty, postery	Przed doktoratem	Po doktoracie
--	-------------------------	----------------------

w kraju	17	42
zagranicą	6	4
Razem	23	46
Suma	69	

W **Tabeli IV** podaje ilość zgłoszeń patentowych i udzielonych mi patentów w okresie 1976 – 2017 r.

Tabela IV. Dorobek wynalazczy (szczegółowy wykaz - **Załącznik 7**).

Dorobek wynalazczy	Lata 1976-2017
Zgłoszenia patentowe	3
Patenty	11
Suma	14

- Aktywny udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych**

Wielokrotnie brałem czynny udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, prezentując swoje wyniki badań z zakresu identyfikacji związków organicznych za pomocą metod GC, GC/MS i Py-GC/MS. Wykaz moich dokonań zamieściłem w **Załączniku 5**.

- Członkostwo w krajowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych**

- Polskie Towarzystwo Chemiczne
- Polskie Towarzystwo Spektrometrii Mas
- Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego (kilkanaście lat).

Działalność dydaktyczna

Promotorstwo prac magisterskich studentów kierunku chemia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego

Prace magisterskie (promotor)	Przed doktoratem	Po doktoracie
Uniwersytet Opolski/ICSO"Blachownia"	-	3

Jestem promotorem następujących prac magisterskich:

1. „Synteza i analiza składu chemicznego metodą GC/MS rezolowej żywicy fenolowo-formaldehydowej modyfikowanej wybranymi alkoholami alifatycznymi”
- mgr **Monika Czudaj**
2. „Synteza i analiza metodą GC/MS produktów uwodornienia wybranych ftalanów di(alkilowych)” - mgr **Aleksandra Tasarska**
3. „Uwodornienie wybranych związków aromatycznych stosowanych jako plastyfikatory polimerów i żywic. Badania metodą GC/MS”
- mgr **Joanna Idczak**

Prace magisterskie ww. studentek Uniwersytetu Opolskiego zostały wykonane pod moim kierunkiem jako promotora w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w latach 2008 – 2012. Prace te, zostały obronione z wynikiem bardzo dobrym na Wydziale Chemii Uniw. Opolskiego.

Ponadto, biorę aktywny udział jako opiekun merytoryczny w zajęciach praktycznych i szkoleniach teoretycznych organizowanych dla studentów i stażystów (krajowych i zagranicznych) w zakresie analityki chemicznej prowadzonych w ICSO „Blachownia”.

• **Moje szkolenia i staże w zagranicznych ośrodkach naukowych**

W ramach podnoszenia swoich kwalifikacji zawodowych brałem udział w następujących stażach naukowych:

Miejsce stażu/szkolenia	Rodzaj szkolenia/ stażu	Czas pobytu
LKB – Sztokholm, (Szwecja)	Szkolenie z zakresu GC/MS	1977r. (dwa tygodnie)
UNICAM- Cambridge (W .Brytania)	Szkolenie z zakresu FTIR	1993r. (dwa tygodnie)

Hewlett-Packard – Wiedeń, (Austria)	Szkolenie z zakresu GC/MS	1990r. (dwa tygodnie)
Hewlett - Packard, Waldbronn (Niemcy)	Szkolenie z zakresu GC/FTIR/MS	1990r. (dwa tygodnie)
Hewlett - Packard, Wiedeń (Austria)	Szkolenie z zakresu GC/MS	1998r. (tydzień)
Ecole National Supérieure de Chimie, Paryż (Francja)	Współpraca w zakresie badań identyfikacyjnych ekstrahentów metali.	2002r. (miesiąc)

• Recenzowanie publikacji w międzynarodowych i krajowych czasopismach naukowych

W latach 1990-2017 wielokrotnie recenzowałem publikacje w następujących czasopismach:

- Journal of Chromatography (7)
- Chemical Analysis (8)
- Talanta (5)
- Letters in Drug Design & Discovery (1)
- Materials Chemistry and Physics (1)
- Polymer Testing (3)

• Znajomość języków obcych (czynna): Języki: angielski, rosyjski, francuski

5.4.4. Wykaz publikacji po doktoracie pośrednio związane z jednotematycznym cyklem pracy habilitacyjnej (wymienione chronologicznie)

- h1.** Kusz Piotr, Szymanowski Jan, Pyżalski Kazimierz, **Dziwiński Euzebiusz**
Degradation and analysis of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers in the presence of acetyl chloride.
 LC - GC, 1990, **8** (1), 48-50. IF oraz MNiSzW: brak danych; **CI = 1.**
- h2.** Szymanowski Jan, Kusz Piotr, **Dziwiński Euzebiusz**, Latocha Czesław
Degradation and analysis of oligooxyethylene glycol mono(4-tert-octylphenyl) ethers in the presence of acetyl chloride.
J. Chromatogr., 1990, **502** (2), 407-415; **IF = 1,877; CI = 5; Punktacja MNiSzW: 40.**

- h3.** Szymanowski Jan, Kusz Piotr, **Dziwiński Euzebiusz**
Degradation and analysis of commercial polyoxyethylene glycol mono(4-alkyl-phenyl) ethers.
J. Chromatogr., 1990, **511**, 325-332. **IF = 1,877**; **CI = 5**; Punktacja MNiSzW: **40**.
- h4.** Wiśniewski Maciej, Szymanowski Jan, **Dziwiński Euzebiusz**
Distribution of positional isomers in polyoxyethylene 4-alkylphenylamines.
Chem. Anal., 1991, **36** (3), 597-606; **IF – brak danych**; **CI = 2**; Punktacja MNiSzW: **15**.
- h5.** **Dziwiński Euzebiusz**, Kusz Piotr, Szewczyk Henryk, Pyżalski Kazimierz, Gasztych Dionizy
Low-boiling products of the propoxylation reaction of acetic acid.
Rev. Roum. Chim., 1991, **36** (9-10), 1181-1184. **IF= 0,270** (1992), **IF (5) = 0,289**; **CI= brak**; Punktacja MNiSzW: brak danych.
- h6.** **Dziwiński Euzebiusz**
Badania metodą spektrometrii masowej estrów kwasów dikarboksylowych stosowanych jako plastyfikatory.
Przem. Chem., 1992, **71** (9), 351-353. **IF = 0,100** , **IF (5) = 0,305**; **CI = 4**; Punktacja MNiSzW: **15**.
- h7.** Żołna Henryk, **Dziwiński Euzebiusz**, Delewicz Krystyna
Synthesis of 1, 4-disalicyloxybutane.
Rev. Roum. Chim., 1993, **38** (3), 311-312. **IF = 0,200**; **CI = brak**; Punktacja MNiSzW: brak danych.
- h8.** Król Piotr, **Dziwiński Euzebiusz**, Siwek Zenona
Skład chemiczny zmiękczaczy fosforanowych.
Przem. Chem., 1993, **72** (4), 142-148. **IF = 0,083**, **IF (5) = 0,305**; **CI = 2**; Punktacja MNiSzW: **15**.
- h9.** Llempen H, Salwińska E, Suwiński J, Szczepankiewicz W, **Dziwiński Euzebiusz**
Nitroimidazoles. Part XVIII. EI mass spectrometry of 1-aryl-4-nitroimidazoles in standard conditions.
Pol. J. Chem., 1993, **67** (10), 1745-1753. **IF - brak danych**; **CI = 4**; Punktacja MNiSzW: **15**.
- h10.** Spadło Marian, **Dziwiński Euzebiusz**, Wasilewski Jerzy
Badania nad procesem otrzymywania 1, 3-dichloropropanolu.
Przem. Chem., 1994, **73** (8), 306-307. **IF = 0,054**; **CI = 3**; Punktacja MNiSzW: **15**.
- h11.** **Dziwiński Euzebiusz**, Cote Gerard, Bauer Denise, Szymanowski Jan
Composition and interfacial activity of hydrophobic sulphide-type extractants.
J. Chem. Technol. Biotechnol., 1995, **62**, 85-191. **IF = 0,624**, **CI = 6**; Punktacja MNiSzW: **30**.

- h12.** Poskrobko Jan, Wasilewski Jerzy, **Dziwiński Euzebiusz**, Poskrobko Halina, Milchert Eugeniusz
By-products of alcohol ethoxylation in the presence of triethylamine.
Tenside Surf. Deterg., 1995, **32** (4), 351-354. IF = brak danych; CI = 5;
Punktacja MNiSzW: 15.
- h13.** **Dziwiński Euzebiusz**, Cote Gerard, Bauer Denise, Szymanowski Jan
Composition of KELEX 100, KELEX 100S and KELEX 108: a discussion on the role of impurities.
Hydrometallurgy, 1995, **37**(2), 243-250. IF = 0,555; CI = 14; Punkt. MNiSzW: 45.
- h14.** Poskrobko Jan, Milchert Eugeniusz, Poskrobko Halina, **Dziwiński Euzebiusz**
By-products of Ethoxylation of Simple Alcohols in the Presence of Tripropylamine.
J. Chem. Technol. Biotechnol., 1996, **67**, 84-88. IF = 0,927; CI = 3;
Punktacja MNiSzW: 30.
- h15.** **Dziwiński Euzebiusz**, Szymanowski Jan
Composition of CYANEX 923, CYANEX 925, CYANEX 921 and TOPO.
Solvent Extr. Ion Exch., 1998, **16** (6), 515-525. IF = 2,020; CI = 54;
Punktacja MNiSzW: 30.
- h16.** **Dziwiński Euzebiusz**, Szymanowski Jan
Composition of CYANEX 925.
Solvent Extr. Ion Exch., 1999, **17**(6), 1515-1522. IF = 0,788; CI = 12;
Punktacja MNiSzW: 30.
- h17.** Marciniak Bernard, **Dziwiński Euzebiusz**
Study on the purity and zone refining of some coal - tar aromatic hydrocarbons.
Proceedings of SPIE, 2001, nr **4413**, 413-418. CI = 1;
IF oraz Punktacja MNiSzW: brak danych.
- h18.** Hetper Jacek, **Dziwiński Euzebiusz**, Gryta Marian
Determination of pyrolysis products of novolacs obtained from various alkylphenols.
Chem. Anal., 2003, **48**(1), 27-35. IF = 0,415; CI = 2; Punktacja MNiSzW: 15.
- h19.** **Dziwiński Euzebiusz**, Wrzesień Elżbieta, Semeniuk Izabela
Identyfikacja wybranych związków powierzchniowo czynnych metodą Py/GC/MS.
Przem.Chem., 2002, **81**, (7), 458-463. IF = 0,180; CI = 3; Punktacja MNiSzW: 15.
- h20.** Wojtala Anna, Czaja Krystyna, Herzog Wioletta, **Dziwiński Euzebiusz**
Modyfikacja polietylenu kwasem itakonowym.
Polimery, 2003, **48** (10), 684-689. IF = 0,474; CI = 4; Punktacja MNiSzW: 10.

- h21.** Spadło Marian, **Dziwiński Euzebiusz**
Eteryfikacja alifatycznych alkoholi wielowodorotlenowych chlorkiem allilu.
Przem. Chem., 2006, **85** (7), 483-486. **IF = 0,429; CI = brak;**
Punktacja MNiSzW: **15.**
- h22.** Kulesza Kamil, Bańkowski Bartosz, **Dziwiński Euzebiusz**, Filipiak Bogumiła,
Bartoszewicz Przemysław
Badania nad otrzymywaniem dodatków obniżających palność wybranych tworzyw sztucznych.
Przem. Chem., 2007, **86** (5), 408-412. **IF = 0,196; CI = brak;** Punktacja MNiSzW: **15.**
- h23.** Spadło Marian, **Dziwiński Euzebiusz**
Glicydyłowanie trimetylopropanu epichlorohydryną.
Przem. Chem., 2007, **86** (9), 905-910. **IF = 0,196; CI = brak;** Punktacja MNiSzW: **15.**

Kędzierzyn-Koźle, 21 12 2017r. *Euzebiusz Dziwiński*
Podpis