

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Nowe pochodne kwasów boronowych i diboronowych oraz ich związków kompleksowych: otrzymywanie i badania strukturalne

Publikacje naukowe będące podstawą rozprawy doktorskiej:

P1. “*On the nature of the B...N interaction and the conformational flexibility of arylboronic azaesters*”, Krzysztof Durka, Radosław Kamiński, Sergiusz Luliński,* Janusz Serwatowski, Krzysztof Woźniak,* *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, *12*, 13126–13136.

P2. “*Polymorphism of a model arylboronic azaester – combined experimental and computational studies*”, Krzysztof Durka,* Anna Hoser, Radosław Kamiński, Sergiusz Luliński, Janusz Serwatowski, Wiktor Koźmiński, Krzysztof Woźniak,* *Crystal Growth&Design*, **2011**, *11*, 1835–1845.

P3. “*On the Directing Effect of Boronate Groups in the Lithiation of Boronated Thiophene*”, Elena Borowska, Krzysztof Durka,* Sergiusz Luliński,* Janusz Serwatowski, Krzysztof Woźniak, *European Journal of Organic Chemistry*, **2012**, 2208–2218.

P4. “*The Influence of Boronate Groups on the Selectivity of the Br–Li Exchange in Model Dibromoaryl Boronates*”, Krzysztof Durka,* Sergiusz Luliński,* Jaromir Smętek, Marek Dąbrowski, Janusz Serwatowski, Krzysztof Woźniak, *European Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 3023–3032.

P5. “*Structural and Energetic Landscape of Fluorinated 1,4-Phenylenediboronic Acids*”, Krzysztof Durka,* Katarzyna Natalia Jarzemska, Radosław Kamiński, Sergiusz Luliński, Janusz Serwatowski, Krzysztof Woźniak,* *Crystal Growth&Design*, **2012**, *12*, 3720–3724.

P6. “*Influence of fluorination and boronic group synergy on the acidity and structural behavior of o-phenylenediboronic acids*”, Krzysztof Durka,* Sergiusz Luliński,* Janusz Serwatowski, Krzysztof Woźniak, *Organometallics*, **2014**, *33*, 1608–1616.

Kwasy boronowe oraz ich związki kompleksowe mają od dawna ugruntowaną pozycję w chemii organicznej (np. jako reagenty w reakcjach Suzuki-Miyaura), medycynie, chemii analitycznej i chemii supramolekularnej (np. jako bloki budulcowe w do konstrukcji kowalencyjnych materiałów porowatych). Jednym z podstawowych celów pracy było poszukiwanie nowych dróg funkcjonalizacji układów boronowych z wykorzystaniem związków litoorganicznych oraz organicznych amidków litowych. W tym celu badano mechanizmy i selektywności reakcji metalacji (lub inaczej wymiany wodór-lit) oraz wymiany halogen-lit przebiegające w wybranych aromatycznych i heteroaromatycznych kompleksach boronowych z udziałem, odpowiednio, amidków litowych (LDA, LTMP) oraz alkilolitów (*n*-BuLi, *t*-BuLi). Ponieważ atom boru w kwasie boronowym jest trójkoordynacyjny, a przez to podatny na działanie nukleofilu, wymaga on

odpowiedniego zabezpieczenia, które polega na przeprowadzeniu grupy boronowej w formy zawierające czterokoordynacyjny atom boru takie jak organo(trifluoro)borany (RBF_3K), arylo(trialkoksy)borany ($\text{ArB(OR)}_3\text{Li}$, $\text{R} = \text{Me, Et, } i\text{-Pr}$; są to tzw. „ate”-kompleksy) lub estry kwasu boronowego z aminoalkoholem ($\text{ArB(OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NBu}$; tzw. azaestry). W pracy przedstawiono wpływ grupy funkcyjnej zawierającej atom boru na przebieg reakcji wymiany H-Li oraz Br-Li. Pomimo faktu, że grupy te zmniejszają kwasowość ze względu na dodatni efekt indukcyjny (a tym samym donowanie gęstości elektronowej do pierścienia aromatycznego), mogą one w pewnych przypadkach aktywować reakcje litacji dzięki tworzeniu wiązań koordynacyjnych O...Li lub F...Li, co prowadzi do wzrostu stabilności otrzymanywanych litopochodnych. Ponadto pokazano w jaki sposób, stosując odpowiednie zabezpieczenie grupy boronowej i odpowiednio dobierając rodzaj używanego reagenta litoorganicznego oraz warunki reakcji, możliwe jest sterowanie selektywnością badanych reakcji. Badania laboratoryjne były dodatkowo wspierane obliczeniami teoretycznymi, które pozwoliły na dokładniejszy wgląd w mechanizm zachodzących reakcji.

W przedstawionej rozprawie dużo uwagi poświęcono badaniom właściwości fizykochemicznych azaestrów kwasów boronowych. Jak się okazało, ściśle zależą one od natury oddziaływania między atomami boru i azotu. Wykazano, że oddziaływanie to charakteryzuje się dużą labilnością, co może prowadzić do tworzenia się dwóch skrajnych tautomerów walencyjnych związku – formy zamkniętej stabilizowanej wiązaniem koordynacyjnym B-N oraz formy otwartej, w której to oddziaływanie nie występuje. Jak się okazało jest to bardzo istotne w kontekście reaktywności azaestrów w obecności silnie nukleofilowych reagentów litoorganicznych, dlatego zjawisko to poddano bardzo szczegółowej analizie z wykorzystaniem m.in. wysokorozdzielczej krystalografii rentgenowskiej. Dodatkowym aspektem tych prac było badanie zjawiska polimorfizmu występującego w jednym z wybranych układów azaestrowych.

Opracowane metody funkcjonalizacji układów fenylo- i tiofenoboronowych pozwoliły na otrzymanie serii kwasów arylo-diboronowych, które stanowią bardzo atrakcyjne reagenty w chemii materiałowej. Z uwagi na duże znaczenie tych układów w inżynierii krystalicznej została przeprowadzona analiza wybranych struktur krystalicznych tych związków – m. in. pochodnych fluorowych kwasu 1,4-fenylenodiboronowego oraz 1,2-fenylenodiboronowego. W pracach tych określono wpływ podstawienia atomu fluoru (tzw. „organicznego fluoru”) na architekturę utworzonych sieci krystalicznych. Badano również wpływ stopnia hydratacji związku za energię sieci oraz energie poszczególnych motywów strukturalnych wykorzystując obliczenia periodyczne sieci krystalicznej.

W przypadku układów 1,2-fenylenodiboronowych została zaobserwowana synergia dwóch sąsiednich grup B(OH)_2 . Efekt ten powoduje znaczne zwiększenie kwasowości Lewisa tych związków w porównaniu do innych, izomerycznych układów diboronowych. Wprowadzenie atomów fluoru, zwłaszcza w pozycji sąsiedniej do grup boronowych, dodatkowo wzmacnia ten efekt. Dla pochodnej podstawionej czterema atomami fluoru $\text{p}K_a = 3.0$, co jest najniższą wartością stwierdzoną jak dotąd dla kwasów boronowych. Pokazano, że znaczne zwiększenie kwasowości Lewisa atomów boru w tym układzie prowadzi do powstawania nowych, nieobserwowanych dotychczas układów pół-bezwodnikowych zawierających pierścien oksadiborolu oraz dimerów koordynacyjnych opartych na pierścieniu B_4O_4 . Agregacja została również zaobserwowana w roztworze za pomocą spektroskopii NMR.

Zuzanna Dunka