

Warszawa, dnia 15. czerwca 2020 r.

Mgr inż. Tomasz Pietrzak
Wydział Chemiczny
Politechniki Warszawskiej

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

„Synteza, budowa i reaktywność alkilonadtlenkowych kompleksów cynku oraz magnezu”

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej jest racjonalne projektowanie, synteza oraz charakterystyka kompleksów alkilonadtlenkowych cynku i magnezu stabilizowanych wybranymi, dwufunkcyjnymi N,N-ligandami, a następnie badanie ich stabilności i reaktywności. W pierwszej części zbadano reaktywność tlenu molekularnego z kompleksami alkilocynkowymi stabilizowanymi ligandem β -diketoiminowym (^{dipp}BDI) oraz sprzężonym ligandem bis(β -diketoiminowym) (^{dipp}L), co umożliwiło wyizolowanie i scharakteryzowanie unikalnych kompleksów alkilonadtlenkowych cynku. Wśród otrzymanych związków na szczególną uwagę zasługują pierwszy monomeryczny, dinuklearny kompleks alkilonadtlenkowego cynku $[^{dipp}L][ZnOOEt(py-Me)]_2$ z terminalnymi grupami alkilonadtlenkowymi oraz bimetaliczny, cynkowo-litowy kompleks *tert*-butyloadtlenkowy $\{[(^{dipp}BDI)Zn(OOtBu)]_2(\mu-Br)\}^-Li^+$. W trakcie badania stabilności otrzymanych związków alkilonadtlenkowych cynku, zaobserwowano, że część z nich ulega transformacjom w kierunku dobrze zdefiniowanych produktów. Umożliwiło to wyizolowanie i scharakteryzowanie szeregu kompleksów alkoksylowych, hydroksylowych, a nawet karboksylanów cynku, w tym m.in. unikalnego hydroksyoctanu cynku $[(^{dipp}BDI)Zn(\mu-OH)(\mu,\eta^2-OAc)Zn(^{dipp}BDI)]$. Charakter otrzymanych produktów wskazuje, że za ich powstawanie odpowiedzialny jest homolityczny rozpad wiązania O-O w ugrupowaniu alkilonadtlenkowym, który dotychczas był nierozważany w tego typu reakcjach.

Następnie, wykorzystując dobrze zdefiniowane związki alkilonadtlenkowe cynku stabilizowane ligandem β -diketoiminowym przeprowadzono nowatorskie badania ich reaktywności w kierunku wybranych związków karbonylowych. Wykazano, że reakcja monomerycznego związku *tert*-butyloadtlenkowego cynku $(^{dipp}BDI)ZnOOtBu$ z aldehydem benzoowym prowadzi do oryginalnego karboksylanu cynku $[(^{dipp}BDI)Zn(\mu,\eta^2-OPh)]_2$, w którym zaobserwowano substytucję rodnika *tert*-butoksyloвого do szkieletu liganda β -diketoiminowego. Z kolei, produktem analogicznej reakcji $(^{dipp}BDI)ZnOOtBu$ z acetofenonem jest heteroleptyczny kompleks, będący wynikiem kondensacji aldolowej

zachodzącej w środowisku reakcji. W ostatnim etapie tej części prac zaprojektowano modelowy układ reakcyjny w celu zweryfikowania możliwości zajścia powszechnie akceptowanej reakcji metatezy pomiędzy związkiem alkilonadtlenkowym metalu a wyjściowym związkiem alkilowym. Wykazano, że związek etylonadtlenkowy $[(^{\text{dipp}}\text{BDI})\text{Zn}(\mu\text{-OOEt})_2]$ nie reaguje wyjściowym kompleksem etylocynkowym $(^{\text{dipp}}\text{BDI})\text{ZnEt}$ z utworzeniem odpowiedniego kompleksu alkoksylowego, podczas gdy jego reakcja z homoleptycznym związkiem Et_2Zn nieoczekiwanie prowadzi do wymiany ligandów i utworzenia kompleksu etylocynkowego $(^{\text{dipp}}\text{BDI})\text{ZnEt}$.

Druga część prezentowanej rozprawy obejmowała syntezę oraz charakterystykę kompleksów alkilonadtlenkowych magnezu stabilizowanych wybranymi ligandami β -diketoiminowymi. W wyniku kontrolowanego utleniania racjonalnie zaprojektowanych kompleksów alkilowych magnezu otrzymano szereg unikalnych związków alkilonadtlenkowych magnezu, w tym m.in. pierwszy, monomeryczny kompleks alkilonadtlenkowy $(^{\text{dipp}}\text{BDI})\text{MgOOCH}_2\text{CMe}_3(\text{thf})$ z terminalną grupą alkilonadtlenkową, polinuklearny kompleks $[(^{\text{f5}}\text{BDI})_2\text{Mg}_4(\mu\text{-OOtBu})_6]$, oraz stabilny kompleks $[(^{\text{f3}}\text{BDI})\text{Mg}(\mu\text{-OOtBu})_2]$ ($^{\text{f3}}\text{BDI}$ oraz $^{\text{f5}}\text{BDI}$ – fluorowane ligandy β -diketoiminowe). Zbadano również wpływ otoczenia koordynacyjnego centrum metalicznego na reaktywność związków magnezoorganicznych wobec ditlenu. Ponadto, w końcowej części pracy zaprojektowano pierwszy dobrze zdefiniowany układ katalityczny oparty na związkach alkilonadtlenkowych magnezu do epokosydacji enonów.

Podsumowując, przedstawione wyniki rzucają nowe spojrzenie na chemię związków alkilonadtlenkowych cynku oraz magnezu. Ponadto, w znaczący sposób poszerzają i uzupełniają dotychczasową wiedzę w obszarze reaktywności tlenu molekularnego ze związkami metaloorganicznymi zawierającymi nieaktywne redoks centra metaliczne. Rezultaty prowadzonych badań pokazują również niezwykły potencjał związków alkilonadtlenkowych metali nieaktywnych redoks jako efektywnych reagentów w reakcjach utleniania, co w konsekwencji powinno umożliwić racjonalne projektowanie różnorodnych układów reakcyjnych opartych na badanych związkach w obszarze chemii nieorganicznej i organicznej, katalizie i chemii materiałów.

Słowa kluczowe: kompleksy alkilonadtlenkowe, cynk, magnez, ditlen, utlenianie