



Streszczenie pracy doktorskiej mgr inż. Elizy Marii Jaśkowskiej

pt. „Reakcje alkilowych związków metali grupy 13 z kwasami karboksylowymi i pochodnymi kwasów”

Od wielu lat związki glinoorganiczne stanowią podstawę w syntezie reagentów i katalizatorów o istotnym znaczeniu praktycznym. Ponadto alkilowe pochodne glinu, galu oraz indu tworzą ważną grupę prekursorów w inżynierii materiałowej.

W ciągu ostatnich 50-ciu lat zgromadzono bardzo dużą ilość danych na temat reakcji alkilowych związków metali grupy 13 z różnorodnymi ligandami organicznymi. Dotychczas zbadano reakcje z alkoholami, diolami, fenolami, kwasami karboksylowymi oraz funkcjonalizowanymi kwasami karboksylowymi, amidami, imidami, zasadami Lewisa oraz zasadami Schiffa. Wśród ligandów obecne były związki o charakterze chelatującym oraz wielokleszczowym. Typowe karboksylany dialkiloglinu zwykle są dimerycznymi kompleksami typu $[R_2Al(\mu-O_2CR)]_2$ zawierającymi centralny 8-członowy pierścień. Dużo większą różnorodność strukturalną wykazują glinowe pochodne kwasów dikarboksylowych, aminokwasów czy hydroksykwasów. Pomimo tak obszernych danych literaturowych wpływ chemicznego charakteru ligandów na budowę alkilowych kompleksów metali grupy 13 nie został w pełni opisany.

Głównym celem niniejszej pracy było poszerzenie stanu wiedzy w obszarze reakcji alkilowych związków metali grupy 13 z kwasami karboksylowymi i pochodnymi kwasów, ze szczególnym uwzględnieniem:

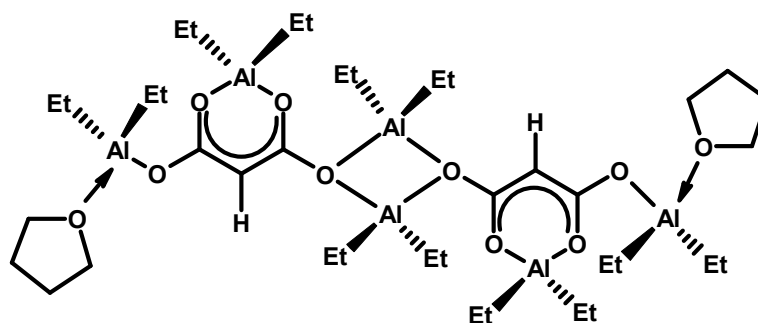
- syntezy kompleksów z kwasami karboksylowymi zawierającymi dodatkowe grupy funkcyjne o zróżnicowanym charakterze;
- syntezy kompleksów z kwasami tiokarboksylowymi;
- syntezy kompleksów z benzoksaborolami oraz monoamidami kwasów dikarboksylowych, czyli z pochodnymi kwasów, których reaktywność w stosunku do związków metali grupy 13 nigdy wcześniej nie była zbadana;

- charakteryzacji związków i określenia ich struktur molekularnych oraz wyselekcjonowania związków o potencjalnych właściwościach do zastosowania w inżynierii materiałowej.

W pracy zbadano reaktywność czterech kwasów: malonowego, hipurowego, diglikolowego oraz tiobenzoesowego wobec związków typu R_3M ($M = Al, Ga, In$). Spośród pochodnych kwasów, jako ligandy wybrano 1,3-dihydro-1-hydrokso-2,1-benzoksaborol oraz *N-tert*-butyloamid kwasu bursztynowego.

Wśród alkilowych związków metali grupy 13 największą reaktywność względem sfunkcjonalizowanych kwasów karboksylowych wykazały związki glinu.

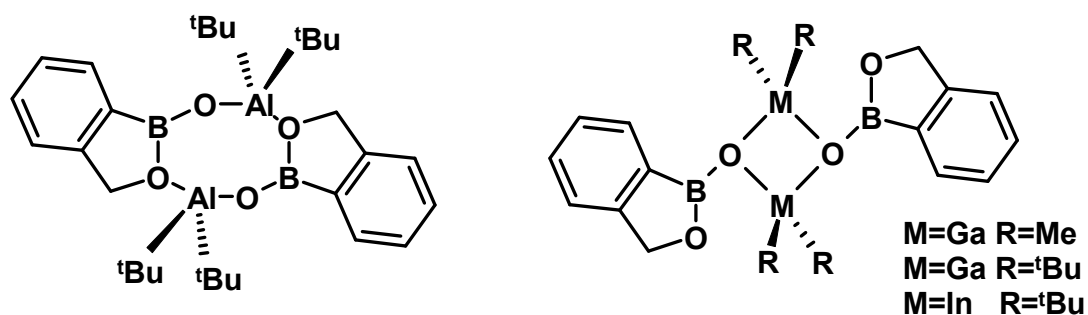
Wykorzystanie w reakcjach związków alkiloglinowych doprowadziło do otrzymania sześciocentrowego malonianu dietyloglinu $Et_{12}Al_6[CH(COO)_2]_2(THF)_2$ (Schemat 1) oraz makrocyklicznych di-*tert*-butyloglinowych pochodnych kwasu hipurowego ${}^tBu_8Al_4[NC(O)(Ph)CH_2CO_2]_2$ i diglikolowego ${}^tBu_{16}Al_8[O_2C(CH_2)O(CH_2)CO_2]_4$. Wymienione kompleksy charakteryzowały się unikalną budową. Malonian dietyloglinu testowano jako inicjator polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu.



Schemat 1

Szereg kompleksów glinu, galu oraz indu o zróżnicowanej stechiometrii i koordynacji zsyntezowano używając kwasu tiobenzoesowego jako liganda. Otrzymane związki zawierały cztero- lub sześciokoordynacyjne centra metaliczne, a ligand tiobenzoesowy wykazywał charakter jedno- lub dwukleszczowy. Aby ocenić użyteczność wymienionych tiobenzoesanów w syntezie materiałów, zbadano termiczny rozkład kompleksów. Obiecujące wyniki otrzymano w przypadku jonowego kompleksu $[Et_3NH]^+[In(S(O)Ph)_3]_4^-$.

1,3-dihydro-1-hydroksy-2,1-benzoksaborol w reakcjach ze związkami metali grupy 13 ujawnił hybrydowy charakter oraz zróżnicowaną aktywność. Przy jego udziale otrzymano kompleksy opisane wspólnym wzorem sumarycznym $[R_2MOB(o-CH_2O)(C_6H_4)]_2$, ale różniące się sposobem koordynacji. W kompleksach di-*tert*-butyloglinowych ligand benzoksaborolanowy pokazał *quasi*-karboksylanowy charakter, natomiast w kompleksach galu oraz indu zachował się jak ligand *quasi*-alkoholanowy (Schemat 2).



Schemat 2

Badania reakcji *N-tert*-butyloamidu kwasu bursztynowego z alkilowymi związkami glinu i galu zaowocowały wykazaniem zróżnicowanej reaktywności liganda wobec tych związków. Reakcja monoamidu z tri-*tert*-butyloglinem doprowadziła do powstania związku dimetalicznego, który zawierał tylko jedną cząsteczkę liganda. Wynikiem reakcji monoamidu z tri-*tert*-butylogalem była mieszanina dwóch produktów: dimerycznego oraz dimetalicznego. Przeprowadzono kontrolowaną hydrolizę kompleksów galu.

Metodami rentgenograficznymi określono struktury molekularne trzynastu z wymienionych kompleksów. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że zarówno budowa liganda jak i rodzaj użytego do reakcji alkilowego związku metali grupy 13 mają decydujący wpływ na strukturę powstających produktów reakcji.



Eliza Maria Jaśkowska

“Reactions of group 13 metal alkyls with carboxylic acids and derivatives of acids”

Abstract

For many years alkylaluminum compounds have been used as fundamental components in synthesis of important reactants and catalysts, having high practical significance. Furthermore, aluminum, gallium and indium trialkyls belong to the large group of chemical precursors for material science.

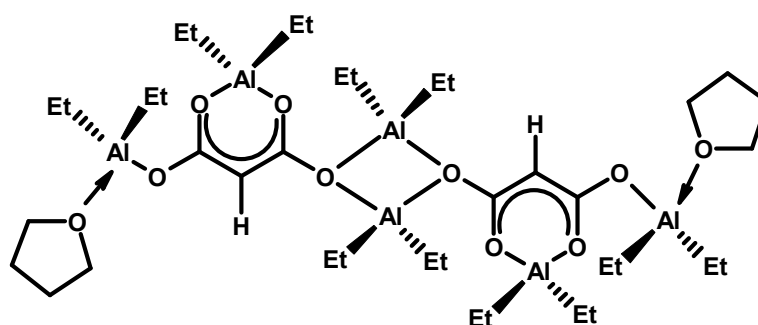
During last decades reactions between alkylaluminum compounds and organic ligands have been widely investigated. Until now, reactions with a wide range of alcohols, diols, phenols, simple and functionalized carboxylic acids, amides, imides, Lewis bases and Schiff bases have been studied. Chelating and multidentate ligands were also included. Typical dialkylaluminum carboxylate, with a general formula $[R_2Al(\mu-O_2CR)]_2$, consists of a central, heterocyclic, 8-membered ring. Molecular structures of complexes obtained from dicarboxylic acids, aminoacids and hydroxyacids are significantly more complicated. In spite of a wide resource of literature data – it is difficult to thoroughly predict the relationship between character of the ligand and the structure of obtained compounds.

The main aim of the investigation was to enlarge the knowledge in terms of group 13 metal trialkyls activity towards carboxylic acids and carboxylic acids derivatives, as following:

- synthesis of carboxylate complexes using carboxylic acids containing additional functional groups;
- synthesis of thiocarboxylate complexes;
- synthesis of group 13 metal complexes with benzoxaboroles and monoamides of dicarboxylic acids, as ligands which have never been tested;
- complexes characterization, molecular structures determination and a selection of complexes possessing high application potential.

In this study, reactions of R_3M ($M = Al, Ga, In$) compounds with functionalized carboxylic acids were examined. Four carboxylic acids: malonic, hippuric, diglycolic and thiobenzoic were investigated as ligands, whereas 1,3-dihydro-1-hydroxy-2,1-benzoxaborole and *N-tert*-butyl amide of succinic acid were chosen for reactions as carboxylic acids derivatives.

Trialkyl aluminum compounds showed the highest reactivity towards functionalized carboxylic acids in comparison with gallium and indium trialkyls. Reactions of alkylaluminum compound with carboxylic acids resulted in formation of diethylaluminum malonate $Et_{12}Al_6[CH(COO)_2]_2(THF)_2$ (Scheme 1) consisting of six metal centers and two macrocyclic complexes: di-*tert*-butylaluminum hippurate $tBu_8Al_4[NC(O)(Ph)CH_2CO_2]_2$ and di-*tert*-butylaluminum diglycolate $tBu_{16}Al_8[O_2C(CH_2)O(CH_2)CO_2]_4$. Molecular structures of described complexes are unique. Diethylaluminum malonate complex was tested as an initiator in the process of the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone.

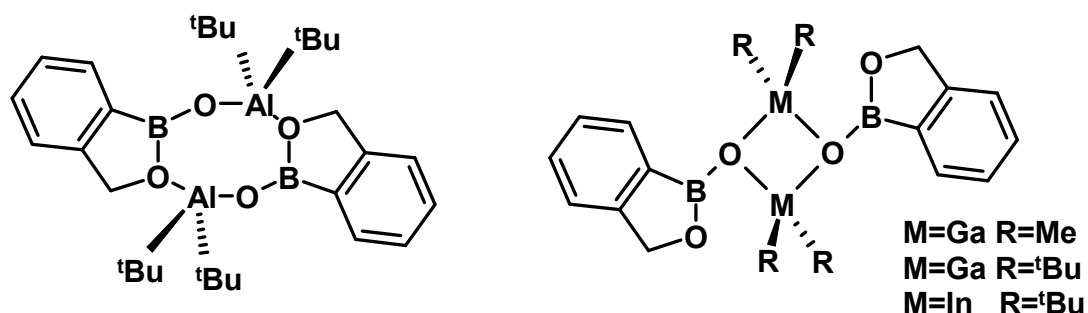


Scheme 1

Application of thiobenzoic acid allowed to synthesize a variety of aluminum, gallium and indium complexes taking different coordination modes and stoichiometries. 4-Coordinated or 6-coordinated metal centers are present in the obtained thiobenzoates. The thiobenzoate moiety acts as monodentate or bidentate ligand. In order to evaluate the possibility of further applications of the presented thiobenzoates, the thermal decomposition analysis was investigated. The best results were obtained for the ionic complex $[Et_3NH]^+[In(S(O)Ph)_3]_4^-$.

In reactions with group 13 metal trialkyls, 1,3-dihydro-1-hydroxy-2,1-benzoxaborole showed its varied character and hybrid nature. Using this ligand we obtained complexes adopting different coordination modes and, surprisingly, the same summary formula

$[R_2MOB(o-CH_2O)(C_6H_4)]_2$. In the complex with di-*tert*-butylaluminum, the benzoxaborolate moiety plays a role of a *quasi*-carboxylate ligand, while in the complexes with gallium and indium alkyls it acts as *quasi*-alkoxide ligand (Scheme 2).



Scheme 2

In the presence of alkylaluminum and alkylgallium compounds, various activity of *N-tert*-butyl amide of succinic acid was shown. Reaction of tri-*tert*-butylaluminum with the monoamide results in dimetallic compound bearing only one ligand moiety. Carrying out the reaction with tri-*tert*-butylgallium, a mixture of two types, dimetallic and dimeric, complexes was obtained. Controlled hydrolysis of gallium complexes leads to the formation of the unique hydroxyl compound.

Molecular structures of thirteen complexes were determined by means of X-ray diffraction studies. On the basis of accomplished study it was shown, that the nature of alkylmetal compounds and the character of the ligands have considerable influence on the final structures of obtained complexes.



Warszawa dn 20.04.2015

Dr hab. inż. Wanda Ziemkowska
Zakład Katalizy i Chemii Metaloorganicznej
00-661 Warszawa
ul Noakowskiego 3
tel. 22 234 7316
email: ziemk@ch.pw.edu.pl

Opinia o pracy doktorskiej mgr inż. Elizy Marii Jaśkowskiej
pt. „Reakcje alkilowych związków metali grupy 13 z kwasami karboksylowymi i pochodnymi kwasów”

Pani mgr inż. Eliza Maria Jaśkowska ukończyła w 2010 roku studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (kierunek Technologia Chemiczna) z wynikiem bardzo dobrym. W roku akademickim 2010/2011 rozpoczęła studia doktoranckie na naszym Wydziale wykonując pod moim kierunkiem pracę doktorską pt. „Reakcje alkilowych związków metali grupy 13 z kwasami karboksylowymi i pochodnymi kwasów”.

Praca doktorska mgr inż. Elizy Marii Jaśkowskiej dotyczy syntezy i zbadania struktury alkilowych związków glinu, galu i indu z kwasami karboksylowymi i pochodnymi kwasów. Choć w ostatnich 50-ciu latach zgromadzono bardzo wiele danych dotyczących kompleksów metali grupy 13 z różnorodnymi ligandami to jednak badania ograniczyły się głównie do kwasów monokarboksylowych i kilku kwasów z dodatkowymi grupami funkcyjnymi. Doktorantka skupiła się na wykorzystaniu do syntez kwasów karboksylowych zawierających dodatkowe grupy funkcyjne o zróżnicowanym charakterze a także kwasu tiobenzoesowego. Bardzo ciekawe wyniki otrzymała z badań reakcji alkilowych związków glinu, galu i indu z 1,3-dihydro-1-hydrokso-2,1-benzoksaborolem będącym pochodną kwasu boronowego. Ligand ten zachowuje się jak jon *quasi*-karboksylanowy lub *quasi*-alkoholanowy w zależności od tego z jakim związkiem metaloorganicznym reaguje.

Jako kwasy doktorantka wybrała malonowy, hipurowy, diglikolowy i tiobenzoesowy. W reakcjach z alkilowymi związkami metali grupy 13 powstały kompleksy o unikalnej strukturze. I tak kwas malonowy reaguje z trietyloglinem z utworzeniem sześciocentrowego liniowego malonianu dietyloglinu $\text{Et}_{12}\text{Al}_6[\text{CH}(\text{COO})_2]_2(\text{THF})_2$. Z kolei kwasy diglikolowy i hipurowy tworzą makrocycliczne unikalne pochodne *tert*-butyloglinowe ${}^t\text{Bu}_{16}\text{Al}_8[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2)\text{CO}_2]_4$ i ${}^t\text{Bu}_8\text{Al}_4[\text{NC}(\text{O})(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CO}_2]_2$. Używając kwasu tiobenzoesowego jako liganda Doktorantka zsyntezowała szereg kompleksów glinu, galu oraz

indu o zróżnicowanej stechiometrii i koordynacji. Otrzymane związki zawierały cztero- lub sześciokoordynacyjne centra metaliczne, a ligand tiobenzoesowy wykazywał charakter jedno- lub dwukleszczowy. Jako pierwsza zsyntezowała kompleksy glinu i galu z monoamidem kwasu karboksylowego ze szkieletem alifatycznym czyli monoamidem kwasu bursztynowego.

Należy podkreślić bardzo duże umiejętności Doktorantki jako eksperymentatora. Wykazała się ona kunsztem i ogromną cierpliwością podczas krystalizacji i analizy związków. Dzięki temu wszystkie 13 stałych kompleksów zostało w pełni scharakteryzowane rentgenostrukturalnie i spektroskopowo. Trzy kompleksy ciekłe zanalizowano spektroskopowo.

Z danych literaturowych wynika, że kompleksy metali grupy 13 są szeroko stosowane w praktyce np. jako inicjatory polimeryzacji z otwarciem pierścienia lub prekursorzy nanomateriałów. Doktorantka wykazała, że malonian glinu jest dobrym inicjatorem polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu. Z kolei na podstawie rozkładu termogravimetrycznego tiobenzoesanów galu i indu stwierdziła, że kompleksy te są prekursorami siarczków tych metali o niestechiometrycznym składzie. Na podstawie danych rentgenograficznych dotyczących struktury krystalicznej związku analizowała pod kątem ich przydatności jako polimerów koordynacyjnych.

Mgr inż. Eliza Maria Jaśkowska jest współautorką 5 artykułów i jednej monografii (sumaryczny IF = 9.732). Jej rozprawa doktorska jest oparta na cyklu 4 publikacji z listy filadelfijskiej (IF = 7.348). W trzech artykułach Doktorantka występuje jako pierwszy autor, co świadczy o jej zaangażowaniu w pracę naukową. Uzyskane przez nią wyniki były prezentowane na 7 konferencjach międzynarodowych i 8 krajowych. Doktorantka wygłosiła 5 komunikatów ustnych. Publikacje Doktorantki, chociaż ukazały się niedawno, zostały już dostrzeżone przez innych autorów. Prace są cytowane 9 razy (8 razy bez autocytowań), z tym że cytowania pochodzą z najlepszych czasopism na świecie (2 cytowania w Chemical Reviews, 1 w Organometallics i 1 w Coordination Chemistry Reviews).

Podsumowując, bardzo wysoko oceniam rozprawę doktorską mgr inż. Elizy Marii Jaśkowskiej i uważam, że jej badania są cennym wkładem w badania nad kompleksami metali grupy 13. Jestem przekonana, że przedstawiona praca doktorska spełnia wszelkie wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim.

Wanda Ziemkowska

Warszawa dn 20.04.2015r

mgr inż. Eliza Maria Jaśkowska

Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

Doktorant

DOROBEK NAUKOWY

Spis publikacji

1. W. Ziemkowska, E. Jaśkowska, E. Zygadło-Monikowska, M. Cyrański, Reactions of group 13 metal trialkyls with oxamides, J. Organomet. Chem. 696 (2011) 2079. (IF 2,384 w 2011 r)
2. W. Ziemkowska, E. Jaśkowska, I. Madura, J. Zachara, E. Zygadło-Monikowska, Synthesis and structure of diethylaluminum malonate: An unusual hexanuclear aluminum complex with malonate trianion ligands, J. Organomet. Chem. 713 (2012) 178. (IF 2,000 w 2012 r)
3. E. Jaśkowska, I. Justyniak, M. Cyrański, A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, E. Zygadło-Monikowska, W. Ziemkowska, Benzoxaborolate ligands in group 13 metal complexes, J. Organomet. Chem. 732 (2013) 8. (IF 2,302 w 2013 r)
4. E. Jaśkowska, I. D. Madura, J. Zachara, M. K. Cyrański, Ł. Dobrzycki, W. Ziemkowska, Aluminum hippurate and diglycolate as multinuclear metal carboxylates, J. Coord. Chem. 776 (2015) 1. (IF 2.224 w 2014r)
5. E. Jaśkowska, Ł. Dobrzycki, P. Rzepiński, W. Ziemkowska, Aluminum, gallium and indium thiobenzoates: synthesis, characterization and crystal structures, J. Sulfur Chem. 36 (2015) 326. (IF 0.822 w 2014r).
6. E. Jaśkowska, Fizykochemiczne aspekty przechowywania sprzętu wojskowego: powierzchnia – adsorpcja – korozja – inhibicja. Artykuł w monografii pt. „Ochrona sprzętu wojskowego przed korozją”, pod redakcją naukową L. Starczewski i Z. Ciekot, Wydanie 1, Warszawa/Sulejówek 2015r.

Udział w konferencjach

Konferencje międzynarodowe

1. Dicarboxylates of group 13 metals - syntheses, structures and applications in nanomaterial engineering, W. Ziemkowska, E. Jaśkowska, XXV International Conference on Organometallic Chemistry, 2-7.09.2012. Lizbona (komunikat).
2. Reactions of group 13 metal trialkyls with oxamides, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, M. Cyrański, 13 International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Liblice Castle, Czechy, 3-7.04.2011. (komunikat).
3. Benzoxaborolate anion as a ligand in group 13 metal alkyl complexes, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, 14th International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Admont, 9-13.09.2012. (komunikat).
4. Reactions of aluminium trialkyls with carboxylic acids, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, International Symposium on Mechanochemistry in Synthesis and Nanoscience (ISMech 2013), 21-24.09.2013, Rawa Mazowiecka (poster).
5. Reactions of group 13 metal trialkyls with amides, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry” (Świeradów-Zdrój, 05-09 kwietnia 2014). (komunikat).
6. Dialkylgallium complexes with oxalic acid amides and succinic acid amides, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, 11th Conference on Solid State Chemistry, 6-11.07.2014, Trencianke Teplice (Słowacja) (poster)
7. Reactions of group 13 metal trialkyls with carboxylic acids, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, Słowacja, 2-7.06.2013r. (komunikat)

Konferencje krajowe

1. Nanotlenek tytanu domieszkowany metami szlachetnymi – synteza, struktura i ekotoksyczność, W. Ziemkowska, D. Basiak, E. Jaśkowska, P. Kurtycz, A. Olszyna, A. Jastrzębska, E. Karwowska, E. Miałkiewicz-Pęska, Monika Załęska Radziwiłł, 56 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce 16-20 września, 2013 r (komunikat).
2. Kompleksy glinu z ligandami wielofunkcyjnymi jako inicjatory polimeryzacji do otrzymywania biodegradowalnych poliestrów, W. Ziemkowska, E. Jaśkowska, D. Basiak,

- 56 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce 16-20 września, 2013 r. (poster).
3. Alkiloglinowe kompleksy z diamidami kwasu szczawiowego: synteza, struktura i aktywność w polimeryzacji kaprolaktonu, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, M. Cyrański, ChemSession (konferencja doktorantów) 2011, 13.05.2011, Warszawa. (poster).
 4. Benzoksaborole jako prekursorzy ligandów w kompleksach z alkilowymi związkami grupy 13, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, II Ogólnopolskie Seminarium "Postępy w chemii boroorganicznej", Radziejowice, 1-3.06.2012. (komunikat).
 5. Kompleksy metali grupy 13 z kwasami karboksylowymi i pochodnymi kwasów, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, 56 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce 16-20 września, 2013 r. (poster).
 6. Kompleksy metali grupy 13 z kwasami karboksylowymi i pochodnymi kwasów, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, From MPD to KNOW, Rawa Mazowiecka, 27-29.09.2013. (poster).
 7. Reakcje alkilowych związków metali grupy 13 z kwasami karboksylowymi i pochodnymi kwasów, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, X Warszawskie Seminarium Doktorantów – ChemSession'13, Warszawa, 17.05.2013. (poster).
 8. Kompleksy metali grupy 13 z benzoksaborolami, E. Jaśkowska, W. Ziemkowska, A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, 56 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce 16-20 września, 2013 r. (poster).