

**Streszczenie rozprawy doktorskiej pod tytułem "Związki alkilocynkowe w układzie z tlenem molekularnym jako inicjatory wybranych rodnikowych reakcji organicznych"**

autor: **mgr inż. Marcin Kubisiak**, promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Prezentowana rozprawa łączy badania podstawowe nad reaktywnością związków alkilocynkowych względem tlenu oraz wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP) z zagadnieniami aplikacji otrzymanych kompleksów alkilonadtlenkowych cynku w syntezie organicznej. Celem pracy jest synteza nowych kompleksów alkilonadtlenkowych cynku stabilizowanych ligandami  $\beta$ -diketoiminowymi (BDI) o zróżnicowanej budowie elektronowej i sterycznej, w wyniku reakcji odpowiednich kompleksów alkilocynkowych z tlenem molekularnym oraz TBHP, a następnie zastosowanie tych kompleksów alkilonadtlenkowych w układach katalitycznych do epoksydacji enonów, funkcjonalizacji wiązania C-H w węglowodorach nasyconych oraz jako inicjatorów wybranych rodnikowych reakcji organicznych.

Pierwsza część badań będących przedmiotem rozprawy dotyczy otrzymywania oraz charakteryzacji strukturalnej kompleksów alkilonadtlenkowych cynku. W pierwszym etapie otrzymano szereg nowych kompleksów alkilocynkowych  $RZn(BDI)$  stabilizowanych ligandami BDI. Otrzymane związki poddano reakcjom z tlenem molekularnym prowadzącym do uzyskania nowych dobrze zdefiniowanych kompleksów etylonadtlenkowych  $EtOOZn(BDI)$ . Następnie po raz pierwszy przeprowadzono systematyczne badania nad możliwością otrzymywania związków alkilonadtlenkowych cynku w bezpośredniej reakcji kompleksów  $EtZn(BDI)$  oraz  $EtOZn(BDI)$  z TBHP. W wyniku przeprowadzonych badań opracowano efektywną metodę syntezy związków *tert*-butylonadtlenkowych cynku, co było bardzo istotnym zagadnieniem z punktu widzenia syntetycznego, jak i zastosowania związków alkilonadtlenkowych cynku w różnych układach katalitycznych. Otrzymane kompleksy alkilowe i alkilonadtlenkowe cynku scharakteryzowano na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej w fazie stałej oraz spektralnie w roztworze. Racjonalny dobór ligandów BDI pozwolił na obserwację wpływu budowy liganda na budowę kompleksów alkilonadtlenkowych cynku w fazie stałej oraz równowag występujących w roztworze.

Drugą część pracy stanowią badania nad zastosowaniem kompleksów alkilonadtlenkowych cynku w syntezie organicznej. W ramach przeprowadzonych badań m. in. opracowano pierwszy układ katalityczny do epoksydacji enonów z zastosowaniem kompleksów cynku na bazie związku alkilonadtlenkowego i TBHP jako utleniacza. Opracowano także metodę funkcjonalizacji wiązania C-H w nasyconych węglowodorach (toluen, cykloheksan,

adamantan) z wykorzystaniem układów  $\text{EtZn(L)}/\text{O}_2/\text{TBHP}$ . Jest to pierwszy układ do katalitycznej funkcjonalizacji wiązania C-H w węglowodorach nasyconych wykorzystujący związki metalu nieaktywnego w procesach redoks. Opisano wpływ na wydajność reakcji różnorodnych czynników, takich jak struktura liganda L, rodzaj utleniacza, sposób prowadzenia reakcji. W wyniku optymalizacji warunków prowadzenia procesu opracowano katalityczny układ  $\text{EtZn(BDI)}/\text{TBHP}$  do utleniania alkanów. Wnioskując na podstawie wcześniej opisanej reaktywności związków  $\text{EtZn(BDI)}$  względem TBHP zaproponowano mechanizm aktywności katalitycznej opracowanego układu.

W trzeciej części pracy opisano systematyczne badania nad naturą rodników generowanych w układach bazujących na homoleptycznych związkach alkilowych metalu i  $\text{O}_2$ , tj. układów  $\text{R}_x\text{M}/\text{O}_2$ , inicjujących rodnikowe reakcje organiczne. Wbrew powszechnie akceptowanemu mechanizmowi wykazano, że rodniki alkilowe  $\text{R}\cdot$  nie są aktywne w procesie inicjacji, natomiast decydującą rolę w tego typu reakcjach odgrywają reaktywne rodniki typu  $\text{RO}\cdot$  i  $\text{MO}\cdot$  powstające w wyniku homolitycznego rozpadu wiązania  $\text{MO-OR}$ . Badania te doprowadziły również do opracowania nowego, oryginalnego inicjatora opartego na heteroleptycznych kompleksach metaloorganicznych tj. karboksylanach alkilocynku  $\text{RZn}(\text{O}_2\text{CR}')$  w połączeniu z tlenem molekularnym. Badania prowadzono z wykorzystaniem modelowych organicznych reakcji rodnikowych: addycji rodnika tetrahydrofuran-2-yłowego do imin oraz rodnikowej reakcji Reformatsky'ego. Przeprowadzając odpowiednio zaprojektowane eksperymenty kontrolne określono naturę rodników biorących udział w etapie inicjacji modelowej reakcji, a w efekcie przeprowadzonej analizy zaproponowano mechanizm badanej reakcji. Stwierdzono wyższą aktywność badanych układów względem stosowanych obecnie układów  $\text{R}_2\text{Zn}/\text{O}_2$ . Zastosowanie dodatku chiralnego pomocnika w rodnikowej reakcji Reformatsky'ego pozwoliło uzyskać wysoki nadmiar enancjomeryczny produktu potwierdzając możliwość opracowania efektywnego, stereoselektywnego układu inicjującego tego typu reakcje.

Otrzymane wyniki stanowią znaczne poszerzenie wiedzy fundamentalnej z zakresu reaktywności związków cynkoorganicznych względem czynników utleniających, jak również otwierają nowe drogi do racjonalnego projektowania nowych układów katalitycznych i inicjujących rodnikowe reakcje organiczne.

M. Kubiśwał

09.12.2015r.