

mgr inż. Aleksander Hurko
(tytuł zawodowy, imię i nazwisko)
Wydział Chemiczny Katedra Technologii Chemicznej
(Wydział/Katedra/Zakład)
Politechnika Warszawska
(Uczelnia)

Warszawa, dn 1 czerwca 2023

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. „Synteza, budowa i reaktywność kompleksów pierwiastków grupy 13 i 14 z tlenowymi pochodnymi N–heterocyklicznych karbenów”

promotor: dr hab. inż Paweł Horeglad

Przedmiotem niniejszej rozprawy jest synteza oraz zbadanie budowy i właściwości katalitycznych kompleksów pierwiastków 13 i 14 grupy – glinu, galu, indu oraz germanu(II) i cyny(II) z aryloksylowymi pochodnymi N–heterocyklicznych karbenów typu $(RO)M(O,C_{NHC})_{tBu}$ ($M=Ge(II), Sn(II)$; R=grupa alkilowa) oraz $Me(RO)M(O,C_{NHC})_{tBu}$ ($M=Ga, Al, In$; R=grupa alkilowa), a w szczególności zbadanie wpływu ligandów typu (O,C_{NHC}) na trwałość oraz budowę, a co za tym idzie reaktywność wyżej wymienionych kompleksów wobec estrów cyklicznych w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia, a także wybranych reakcjach stechiometrycznych pozwalających na określenie reaktywności wiązania $M-C_{NHC}$.

W części literaturowej opisałem zarys dotychczas opublikowanych badań na temat kompleksów wymienionych wyżej pierwiastków zarówno z klasycznymi „niechelatowymi” NHC, jak i jednorodnymi ligandami posiadającymi grupę funkcyjną będącą NHC. W opracowaniu skupiłem się na aspektach strukturalnych, oraz właściwościach katalitycznych opisywanych kompleksów w reakcjach polimeryzacji laktydu i ϵ -kaprolaktonu. Z analizy doniesień literaturowych wynika, że kompleksy Al, Ga, In oraz w szczególności Ge(II) i Sn(II) z chelatowymi NHC są bardzo słabo zbadane pomimo potencjalnych właściwości katalitycznych.

Część zatytułowana „Badania własne” składa się z dwóch podrozdziałów. W pierwszym z nich opisałem badania dotyczące syntezy kompleksów typu $(RO)Ge(O,C_{NHC})_{tBu}$ i $(RO)Sn(O,C_{NHC})_{tBu}$, a także w przypadku kompleksów germanowych badania aktywności katalitycznej w reakcji polimeryzacji laktydu z otwarciem pierścienia. W drugim podrozdziale opisałem syntezę i budowę alkoksylowych kompleksów pierwiastków grupy 13 – galu, indu i

glinu typu $\text{Me}(\text{RO})\text{M}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{Al}, \text{In}$), a także ich reaktywność względem laktydu i ϵ -kapolaktonu w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia.

W przypadku Ge(II) opracowałem trzy strategie, które przetestowałem w poszukiwaniu skutecznej ścieżki syntetycznej pozwalającej otrzymać kompleksy typu $(\text{RO})\text{Ge}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}$. Pierwsza z nich pozwoliła na otrzymanie $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]\text{Ge}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}$ będący pierwszym przykładem kompleksu germanu (II) z chelatowym ligandem NHC typu $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})$. Druga strategia prowadziła do nieopisanych wcześniej $(\text{O}_{\text{Im}},\text{N}_{\text{NHC}})\text{GeCl}$ i $[(\text{O}_{\text{Im}},\text{N}_{\text{NHC}})\text{Ge}]^+ [\text{GeCl}_3]^-$. Kompleks $(\text{O}_{\text{Im}},\text{N}_{\text{NHC}})\text{GeCl}$ posłużył jako substrat do otrzymania pochodnej alkoksylowej $(\text{O}_{\text{Im}},\text{N}_{\text{NHC}})\text{GeO}^i\text{Pr}$, która okazała się nieaktywna katalitycznie w polimeryzacji laktydu. Dopiero trzecia strategia była skuteczna i pozwoliła na otrzymanie trzech pochodnych $(\text{RO})\text{Ge}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}$ ($\text{R}^i\text{Pr}, ^i\text{Bu}, \text{benzyl}$) stanowiących nową klasę związków germanu (II) z NHC.

Z kolei próba otrzymania alkoksylowego kompleksu cyny (II) typu $(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{Sn}(\text{OR})$ przy użyciu ścieżki syntetycznej analogicznej do trzeciej ścieżki użytej dla kompleksów germanowych zakończyła się niepowodzeniem. Zamiast zakładanego kompleksu alkoksylowego otrzymałem kompleks zbliżony budową do wcześniej wspomnianego germanowego kompleksu $(\text{O}_{\text{Im}},\text{N}_{\text{NHC}})\text{GeCl}$.

W badaniach nad kompleksami pierwiastków grupy 13 wykorzystałem strategię syntetyczną, w której substratem był kompleks dimetylowy typu $\text{Me}_2\text{M}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}$, a produktem przejściowym był kompleks kationowy $[\text{MeM}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}]^+$. W ten sposób udało mi się otrzymać alkoksylowe kompleksy $\text{Me}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{M}(\text{OR})$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$ lub Al) dla każdego z wymienionych pierwiastków, a także zbadać ich budowę w roztworze spektroskopowo za pomocą NMR oraz – w przypadku kompleksów galowych – w cieple stałym za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Związki te stanowiły nową klasę alkoksylowych kompleksów metali grupy 13 stabilizowanych karbenami NHC, a ponadto były aktywne katalitycznie w reakcji polimeryzacji laktydu i ϵ -kapolaktonu z otwarciem pierścienia.

Dodatkowo zbadałem reaktywność kompleksów galowych – $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}$, $[\text{MeGa}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}]_2^{2+}$ i $\text{Me}(\text{O},\text{C}_{\text{NHC}})_{\text{tBu}}\text{Ga}(\text{O}^i\text{Pr})$ względem dwutlenku węgla.

Słowa kluczowe: glin, gal, ind, german, cyna, ligandy chelatowe, karbeny NHC, polimeryzacja z otwarciem pierścienia, laktyd, ϵ -kapolakton

Aleksander Harko