

Rozprawa doktorska

**„Synteza nowych funkcjonalnych układów metalosupramolekularnych na bazie ligandów ambidentnych i jonów metali *d* elektronowych”**

„Synthesis of new functional metallosupramolecular systems based on ambidentate ligands and *d*-electron metal-ions”

mgr. Anna Maria Walczak

## **1. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM**

Rozprawa doktorska dotyczy wykorzystania ligandów ambidentnych do kierunkowej syntezy układów metalosupramolekularnych o właściwościach katalitycznych. Jednym z głównych zagadnień niniejszej pracy jest określenie korelacji pomiędzy strukturą a specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi i funkcją nowych materiałów. Kluczowy aspekt w poszukiwaniach wspomnianej zależności stanowi synteza i szczegółowa charakterystyka nowych metaloligandów, czyli związków kompleksowych posiadających wolne grupy donorowe, zdolne do tworzenia nowych wiązań koordynacyjnych z wybranymi jonami metali. Zsyntezowane w ramach pracy doktorskiej ambidentne ligandy poddane zostały reakcji kompleksowania z wybranymi kationami metali szlachetnych, czego efektem było otrzymanie metaloligandów o interesujących właściwościach katalitycznych. Określenie aktywności nowych związków pozwoliło na wyodrębnienie kluczowych czynników odpowiedzialnych za projektowanie i syntezę wysoce aktywnych i selektywnych katalizatorów.

Pierwsza praca pt.: “*pH-Induced Linkage Isomerism of Pd(II) Complexes: A Pathway to Air- and Water-Stable Suzuki-Miyaura-Reaction Catalysts*”, stanowiąca podstawę pracy doktorskiej, opisuje metodę kwasowo-zasadowej kontrolowanej syntezy kompleksów

palladowych z ligandami ambidentnymi. Obecność w strukturze liganda dwóch różnych, wrażliwych na zmiany kwasowo-zasadowe grup donorowych, umożliwia odwracalną zmianę struktury, składu oraz ładunku kompleksów poprzez działanie chemicznego bodźca zewnętrznego tj. równowagi kwasowo-zasadowej. Wyizolowane kompleksy  $\beta$ -diketonowe lub  $N$ -donorowe mogą być wzajemnie odwracalnie przekształcane tj. w warunkach zasadowych tworzą się neutralne kompleksy  $\beta$ -diketonowe (stechiometria ligand:metal 2:1), wykazujące wysoką aktywność katalityczną w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura natomiast przy braku zasady generowane są kationowe kompleksy  $N$ -donorowe (stechiometria ligand:metal 4:1), w których jon metalu jest skoordynowany przez cztery ligandy pirydynowe. Warto zwrócić uwagę na dynamiczną naturę stosowanych metaloligandów, która umożliwia zatrzymanie w dowolnym momencie procesu katalitycznego poprzez pH-indukowaną zmianę struktury katalizatora. Zmiana jest odwracalna, dlatego możliwe jest ponowne aktywowanie procesu bez ryzyka utraty aktywności katalizatora. Kompleksy palladowe oparte na ligandach pirydyllo- $\beta$ -diketonowych mogą być stosowane jako katalizatory sprzęgań C-C ze względu na ich wysoką aktywność, stabilność oraz niską toksyczność w porównaniu do np. katalizatorów z ligandami fosfonowymi.

W ramach drugiej publikacji “*High catalytic activity and selectivity in hydrosilylation of new Pt(II) metallosupramolecular complexes based on ambidentate ligands*”, przedstawiono syntezę kationowych kompleksów platynowych skoordynowanych przez układ  $N$ -donorowy. Związki te otrzymano na drodze reakcji kompleksowania ligandów **L1** oraz **L2** z kationem Pt(II). Wstępne badania potwierdziły stabilność oraz odporność otrzymanych kompleksów na działanie czynników zewnętrznych takich jak temperatura, zmiany kwasowo-zasadowe oraz powietrze. Aktywność katalityczną nowych metaloligandów określono testując ich użyteczność, w reakcji hydrosylilowania olefin. Podczas prowadzonych badań potwierdzono ich wysoką aktywność oraz selektywność w reakcji addycji szerokiego spektrum wodorosilanów do strukturalnie zróżnicowanych olefin. Otrzymane metaloligandy platynowe mogą być ważnym narzędziem do tworzenia złożonych, wieloskładnikowych związków krzemoorganicznych. Dużą zaletą tego układu katalitycznego i czynnikiem odróżniającym je od innych, szeroko stosowanych katalizatorów procesu hydrosylilowania olefin jest fakt otrzymywania wyłącznie produktu  $\beta$  addycji, co może mieć duże znaczenie praktyczne w chemii materiałów krzemoorganicznych.

Trzecia publikacja wpisująca się tematycznie w ramy rozprawy doktorskiej “*Mild temperature amination of aryl iodides and aryl bromides with aqueous ammonia in the*

*presence of CuBr and pyridyldiketone ligands*” obejmuje zastosowanie ligandów ambidentnych, które *in situ* tworzą kompleksy z Cu(I), w reakcjach otrzymywania sprzężonych pochodnych amin aromatycznych. Układy katalityczne oparte na Cu(I) i ambidentnych ligandach (**L1-L3**), znalazły zastosowanie w procesie bezpośredniego aminowania jodków i bromków arylowych, zachodzącego w bardzo łagodnych warunkach tj. w temperaturze pokojowej. Źródło azotu, niezbędnego do przeprowadzenia reakcji, stanowi wodny roztwór amoniaku. Reakcje prowadzone z zastosowaniem opracowanego układu katalitycznego odznaczają się doskonałą selektywnością i wydajnością. Nowatorskie i praktyczne podejście do tworzenia katalitycznie aktywnych systemów *in situ*, dostępność ligandów oraz niska cena zastosowanego jonu metalu czyni opracowaną metodę syntezy wiązania C-N bardzo konkurencyjną w stosunku do tych stosowanych wcześniej. Obniżanie kosztów reakcji, dostępność i łatwość otrzymywania kompleksów oraz zastosowanie łagodnych warunków prowadzenia reakcji stanowi zrozumiały trend, utrzymujący się w opracowywaniu nowych i efektywnych metod prowadzenia reakcji katalitycznych oraz wpisuje się w ideę Zielonej Chemii.