

Warszawa, 12.03.2018

mgr Martyna Cybularczyk-Cecotka  
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski  
Pracownia Stereokontrolowanej Syntezy Organicznej

oraz

Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski  
Laboratorium Chemii Metaloorganicznej

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

**Synteza i budowa kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksyindowych stabilizowanych silnymi zasadami Lewisa i ich właściwości katalityczne w polimeryzacji estrów cyklicznych**

Promotor: prof. dr hab. Tomasz Bauer

Promotor pomocniczy: dr hab. Paweł Horegląd

Polimery biodegradowalne stają się coraz istotniejszym tworzywem w wielu gałęziach przemysłu. Z dużą dozą prawdopodobieństwa można stwierdzić, że udział wyrobów z polimerów biodegradowalnych na rynku tworzyw sztucznych będzie wzrastał wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej konsumentów i wymogami prawnymi, a co za tym idzie - zapotrzebowaniem przemysłu na nietoksyczne, mogące podlegać recyklingowi materiały. Do najważniejszych polimerów biodegradowalnych należy zaliczyć polilaktyd (PLA), nazywany naturalnym polietylenem, i jego kopolimery. Otrzymywany z surowców odnawialnych i ulegający biodegradacji do prostych, nietoksycznych związków (oligomerów, kwasu mlekowego, a finalnie do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O) w tempie zależnym od swojej mikrostruktury i warunków prowadzenia procesu cieszy się zainteresowaniem zarówno chemików, którzy opracowują kolejne metody jego kontrolowanej i stereoselektywnej syntezy, jak i przemysłu, który wykorzystuje go do coraz to nowych celów.

Racjonalne projektowanie katalizatorów do polimeryzacji *rac*-laktydu, czyli umiejętność powiązania budowy katalizatora z jego aktywnością, stereoselektywnością, a w konsekwencji z właściwościami otrzymanego dzięki niemu polimeru, jest niezwykle ważne zarówno z punktu widzenia naukowców dążących do zrozumienia zasady działania katalizatorów, jak i przedsiębiorców przemysłowych, którzy, dzięki takiej wiedzy i odpowiednim katalizatorom, mogliby łatwo modyfikować właściwości swoich produktów. Jednym z wyzwań stojących przed grupami zajmującymi się polimeryzacją laktydu, jest kontrola stereoselektywności katalizatora, gdyż taktyczność polilaktydu wpływa znacząco na jego właściwości mechaniczne, fizykochemiczne i biodegradowalność. W ostatniej dekadzie ukazały się pierwsze wyniki dotyczące kompleksów galowych i indowych, które okazały się być aktywnymi i często stereoselektywnymi katalizatorami polimeryzacji racemicznego laktydu. Szczególnie cenne są katalizatory galowe, których stereoselektywność można

w łatwy sposób „przełączać” (ang. „switchable catalysts”), budując w ten sposób bloki PLA o różnej taktyczności, z wykorzystaniem nieselektywnych lub heteroselektywnych kompleksów dialkiloalkoksygalowych  $[R_2Ga(OR')]$  oraz izoselektywnych związków dialkiloalkoksygalowych z N-heterocyklicznymi karbenami  $R_2Ga(OR')(NHC)$ .

Celem niniejszej pracy była w pierwszym etapie synteza i badanie właściwości kompleksów dialkiloalkoksyindowych ( $[R_2In(OR')]$ ) o budowie analogicznej do kompleksów galowych, określenie, czy podobnie do kompleksów galowych mogą wykazywać heteroselektywność w polimeryzacji *rac*-LA oraz jakie czynniki mogą wpływać na ich stereoselektywność. Drugim etapem było zbadanie czynników strukturalnych wpływających na reaktywność kompleksów  $[R_2In(OR')]$  względem N-heterocyklicznych karbenów oraz na stabilność otrzymanych produktów, należących do nowej grupy związków typu  $R_2In(OR')(NHC)$ , w porównaniu z analogicznymi kompleksami galowymi  $R_2Ga(OR')(NHC)$ , a także zbadanie aktywności i stereoselektywności kompleksów  $R_2In(OR')(NHC)$  w polimeryzacji *rac*-LA z otwarciem pierścienia. Ostatni etap badań służył poszerzeniu wiedzy o kompleksach dialkiloalkoksyindowych o kompleksy dialkiloaryloksyindowe oraz o analizę ich reaktywności względem NHC o różnych właściwościach sterycznych i elektronowych.

W przypadku badań nad wpływem budowy kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksyindowych na ich właściwości katalityczne w polimeryzacji *rac*-LA znaczącym osiągnięciem było wykazanie wpływu zasady Lewisa na heteroselektywność kompleksów dialkiloalkoksyindowych, na przykładzie związku  $(S,S)$ - $[Me_2In(melak)]_2$ , w polimeryzacji racemicznego laktydu ( $P_r = 0.54-0.72$ ), i powiązanie tego efektu z reorganizacją heterochiralnych do homochiralnych dimerycznych dialkiloalkoksyindowych centrów katalitycznych –  $[Me_2InO(PLA)]_2$  (gdzie PLA odpowiada narastającemu łańcuchowi PLA), pod wpływem zasad Lewisa, w szczególności różnych pochodnych pirydyny. Na podstawie badań spektroskopowych z wykorzystaniem modelowych układów  $(R,S)$ - $[Me_2In(melak)]_2/LB$  zaobserwowano, że ilość homochiralnych dimerów jest ściśle związana z efektywnością koordynacji zasady Lewisa do metalu, co przekłada się także, w sposób nieliniowy, na heteroselektywność układów  $(S,S)$ - $[Me_2In(melak)]_2$  w polimeryzacji *rac*-LA. Niestety, dla układów z silnymi zasadami Lewisa, o wysokiej aktywności, duża ilość reakcji ubocznych w polimeryzacji skutkuje także obniżeniem heterotaktyczności otrzymanego PLA. Tym niemniej należy podkreślić, że wykorzystując układy oparte na  $(S,S)$ - $[Me_2In(melak)]_2$  i zasadach Lewisa o różnej zdolności koordynacji, potencjalnie możliwa jest synteza polilaktydu zbudowanego z bloków PLA o różnym stopniu heterotaktyczności.

Drugim ważnym osiągnięciem było przeprowadzenie szerokiej analizy czynników mających wpływ na syntezę, budowę i stabilność kompleksów  $R_2In(OR')(NHC)$  oraz  $Me_2In(OAr)(NHC)$ . Warto podkreślić, że kompleksy tego typu nie były wcześniej znane w literaturze. Badania z wykorzystaniem NHC = IMes, SIMes pozwoliły ustalić, że zarówno grupa alkoksylova lub aryloksylova (przede wszystkim ich wielkość oraz obecność grup funkcyjnych o właściwościach zasadowych Lewisa zdolnych do tworzenia wiązania terminalnego z indem) jak i alkilowa mają wpływ na siłę wiązania  $In-C_{NHC}$ , która to wielkość jest kluczowa w kwestii stabilności kompleksów z NHC skoordynowanym do centrum indowego. Od stabilności tych kompleksów zależy z kolei możliwość ich zastosowania jako katalizatorów izoselektywnej polimeryzacji *rac*-LA. W badaniach

aktywności katalitycznej najciekawszym wynikiem można nazwać możliwość zastosowania równowagowych układów  $(S,S)$ - $[\text{Me}_2\text{In}(\text{melak})]_2/\text{NHC}$ , o stosunku  $[\text{In}]:[\text{NHC}] = 5:1$  w żyjącej polimeryzacji *rac*-LA i uzyskanie liniowego, dominująco izotaktycznego PLA ( $P_m \text{ max} = 0.77$ ) o niskiej dyspersyjności ( $\text{Đ} = 1.02$ ) i grupach końcowych OH i *melak*. Niestety, inne, stabilne kompleksy:  $\text{Me}_2\text{In}(\text{difenet})(\text{NHC})$  oraz  $\text{Me}_2\text{In}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{NHC})$ , pomimo silniejszego wiązania  $\text{In}-\text{C}_{\text{NHC}}$  w roztworze niż w przypadku  $\text{Me}_2\text{In}(\text{melak})(\text{NHC})$ , nie pozwoliły na przeprowadzenie polimeryzacji *rac*-LA w sposób kontrolowany, prowadząc do powstania cyklicznego PLA, prawdopodobnie z powodu insercji monomeru w wiązanie  $\text{In}-\text{C}_{\text{NHC}}$  zamiast  $\text{In}-\text{O}$ . Insercja w wiązanie  $\text{In}-\text{O}$  w tych dwóch przypadkach była utrudniona, bądź wręcz niemożliwa, z powodu właściwości grup *difenet* (sterycznych) i  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe}$  (elektronowych), natomiast wiązanie  $\text{In}-\text{C}_{\text{NHC}}$  okazało się wystarczająco łatwo dostępne dla monomeru. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że w każdym kompleksie typu  $\text{Me}_2\text{In}(\text{OR})(\text{NHC})$  oraz  $\text{Me}_2\text{In}(\text{OAr})(\text{NHC})$  wiązanie  $\text{In}-\text{C}_{\text{NHC}}$  było słabsze niż  $\text{Ga}-\text{C}_{\text{NHC}}$  w analogicznych kompleksach galowych. Stąd wyniknęły inne właściwości w polimeryzacji *rac*-LA kompleksów o różnych centrach koordynacji ( $\text{M} = \text{In}$  lub  $\text{Ga}$ ), gdyż w przypadku polimeryzacji laktydu katalizowanej kompleksami galowymi nie obserwowano insercji *rac*-LA w wiązanie  $\text{Ga}-\text{C}_{\text{NHC}}$ , a jedynie w  $\text{Ga}-\text{OR}$ , z utworzeniem liniowego polimeru o grupach końcowych OH i OR. W polimeryzacji innych estrów cyklicznych –  $\epsilon$ -CL oraz  $\beta$ -BL, zarówno kompleksy typu  $\text{Me}_2\text{In}(\text{OR})(\text{NHC})$  jak i  $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{OR})(\text{NHC})$  nie wykazały aktywności, prawdopodobnie na skutek obniżonej kwasowości Lewisa centrów koordynacji w tego typu kompleksach.

Dość zaskakującym można nazwać istotny wpływ NHC, w przypadku kompleksów dialkylaryloksyindowych  $\text{Me}_2\text{In}(\text{OAr})(\text{NHC})$ , na możliwość tworzenia się polimerów koordynacyjnych oraz struktur metaloorganicznych (MOF, *ang. Metal Organic Framework*) w wyniku obecności wiązań wodorowych oraz słabych oddziaływań typu  $\Pi-\Pi$  w ciele stałym. Natomiast uzupełniających danych odnośnie reaktywności kompleksów  $[\text{Me}_2\text{M}(\text{OR})]_2$  oraz  $[\text{Me}_2\text{M}(\text{OAr})]_2$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$ ) wobec NHC dostarczyły badania, w których NHC stanowiły karbeny o 6-członowych pierścieniach heterocyklicznych. Wykazano, że zatłoczenie steryczne w obrębie NHC nie uniemożliwia jego efektywnej koordynacji do metalu i powstania monomerycznych kompleksów  $\text{Me}_2\text{M}(\text{OR})(\text{NHC})$  (choć w przypadku dużych grup OR reakcja zachodzi stosunkowo wolno) lub  $\text{Me}_2\text{M}(\text{OAr})(\text{NHC})$ , o ile NHC ma wystarczająco silne właściwości nukleofilowe.

Podsumowując, badania opisane w niniejszej pracy to przede wszystkim pierwsze doniesienie na temat kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksyindowych z NHC skoordynowanym do indu. Warto wspomnieć, że w literaturze nie ma aż tylu przykładów kompleksów metali grup głównych z NHC, co kompleksów metali bloku *d* i chociażby z tego powodu analiza budowy i właściwości takich związków jest interesującym zagadnieniem. Choć w przypadku syntezy kompleksów typu  $\text{Me}_2\text{In}(\text{OR})(\text{NHC})$  oraz  $\text{Me}_2\text{In}(\text{OAr})(\text{NHC})$  można było się spodziewać podobnych wyników, jak w przypadku analogicznych kompleksów galowych, nieoczekiwanie zaobserwowano szereg różnic dotyczących ich właściwości oraz określono szereg czynników mających wpływ na możliwość ich otrzymania i stabilność, co z kolei spowodowało, że badania ich właściwości w polimeryzacji *rac*-LA zostały mocno ograniczone. Cennych wniosków dostarczyła natomiast analiza właściwości katalitycznych prostych kompleksów dialkiloalkoksyindowych, dzięki którym możliwe

okazało się określenie czynników decydujących o heteroselektywności układów  $[\text{Me}_2\text{M}(\text{OR})]_2/\text{LB}$  (gdzie OR = grupa alkoksyłowa posiadająca centrum asymetryczne) w polimeryzacji *rac*-LA.

Rozprawa napisana jest w języku polskim. Wyniki zostały opublikowane w czterech czasopismach o zasięgu międzynarodowym: *Organometallics*, *Polymer Chemistry*, *New Journal of Chemistry* oraz *Inorganic*, a także zostały ujęte w zgłoszeniu patentowym.