

**STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**  
**pt. „Badanie reakcji związków cynkoorganicznych ze stabilnym rodnikiem nitroksylowym**  
**TEMPO w roztworze i ciele stałym”**

promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Publikacje naukowe stanowiące spójną podstawę rozprawy doktorskiej:

**P1.** „A New Look at the Reactivity of TEMPO towards Diethylzinc”, Krzysztof Budny-Godlewski, Dominik Kubicki, Iwona Justyniak, Janusz Lewiński\*, *Organometallics*, **2014**, 20, 44-54.

**P2.** „Mechanochemical and Slow-Chemistry Radical Transformations: a Case of Diorganozinc Compounds and TEMPO”, Krzysztof Budny-Godlewski, Iwona Justyniak, Michał K. Leszczyński, Janusz Lewiński\*, *Chemical Science*, **2019**, 10, 7149–7155.

**P3.** „A Case Study on the Desired Selectivity in Solid-State Mechano- and Slow-Chemistry, Melt, and Solution Methodologies”, Krzysztof Budny-Godlewski, Michał K. Leszczyński, Adam Tulewicz, Iwona Justyniak, Dawid Pinkowicz, Barbara Sieklucka, Krzysztof Kruczała, Zbigniew Sojka,\* Janusz Lewiński\*, *ChemSusChem*, **2021**, 18, 3887-3894.

Reakcje rodnikowe związków cynkoorganicznych są przedmiotem badań od ponad 150 lat. Początkowo prace te głównie dotyczyły reakcji z tlenem molekularnym. W połowie XX wieku do wyżej wymienionych układów związków cynkoorganicznych/O<sub>2</sub> wprowadzono stabilne rodniki nitroksylowe, jako inhibitory łańcuchowych reakcji rodnikowych. Przez kolejne dziesięciolecia uważano, że rodniki nitroksylowe są w zasadzie inertne w stosunku do związków alkilocynkowych i odgrywają wyłącznie rolę „wyłapywacza” wolnych rodników (*radical scavenger*). Autorskie, wstępne badania nad układami związków alkilocynkowych/O<sub>2</sub> w obecności rodnika 2,2,6,6-tetrametylopiperydino-1-oksylogo (TEMPO) pokazały, że wbrew powszechnym przekonaniom TEMPO reaguje ze związkami cynkoorganicznymi i te obserwacje wytyczyły główny kierunek niniejszej rozprawy doktorskiej.

Głównym celem prezentowanej rozprawy były systematyczne badania reakcji związków cynkoorganicznych z TEMPO zarówno w roztworze, jak i w fazie stałej. W pierwszym etapie przeprowadzono badania w roztworze toluenowym z homoleptycznymi kompleksami cynkoorganicznymi o zróżnicowanym charakterze elektronowym i sterycznym podstawnika. Do badań wybrano dwa związki alkilocynkowe – dietylocynk (Et<sub>2</sub>Zn) i di-*tert*-butylocynk (tBu<sub>2</sub>Zn), a także dwa analogi arylowe Ar<sub>2</sub>Zn – difenylocynk (Ph<sub>2</sub>Zn) i di-(pentafluorofenylo)cynk [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn]. Szczegółowo przeanalizowano reaktywność tych układów oraz wykazano szereg subtelności mających wpływ na końcowy przebieg reakcji. Wykazano, że zarówno Et<sub>2</sub>Zn jak i tBu<sub>2</sub>Zn łatwo reaguje z TEMPO w roztworze toluenowym, dając jako główne produkty metaloorganiczne heteroleptyczne kompleksy RZn(TEMPO\*) stabilizowane anionem TEMPO\*. Z kolei w układach reakcyjnych ze związkami arylocynkowymi tworzą się stosunkowo trwałe addukty kwasowo-zasadowe, tj. Ph<sub>2</sub>Zn/TEMPO i (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn/TEMPO. Jednocześnie stwierdzono, że w roztworze toluenowym Ph<sub>2</sub>Zn reaguje z TEMPO na przestrzeni dni dając PhZn(TEMPO\*) i produkt sprzęgania dwóch grup fenyłowych (bifenyl). Z kolei (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn, ze względu na silnie wyciągające elektrony grupy fluorowe, okazał się niereaktywny wobec

TEMPO w reakcji przeniesienia elektronu. W przypadku układu reakcyjnego  $(C_6F_5)_2Zn/TEMPO$  badania EPR wykazały występowanie w roztworze dwóch kompleksów koordynacyjnych  $(C_6F_5)_2Zn(TEMPO)$  i  $(C_6F_5)_2Zn(TEMPO)_2$ . Budowę otrzymanych nowych związków określono na podstawie analiz rentgenostrukturalnych oraz spektroskopowych. Ponadto warto nadmienić, że badania właściwości magnetycznych kompleksu  $(C_6F_5)_2Zn(TEMPO)_2$  wykazały słabe wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania antyferromagnetyczne ligandów TEMPO. Otrzymane paramagnetyczne addukty  $Ar_2Zn$  z TEMPO są pierwszymi w literaturze przykładami klasycznych kompleksów metaloorganicznych z rodnikiem TEMPO. Ponadto  $(C_6F_5)_2Zn(TEMPO)_2$  jest pierwszym przykładem związku z dwoma rodnikami TEMPO  $\eta^1$ -skoordynowanymi do tego samego atomu metalu nieaktywnego w procesach redoks. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano mechanizm obserwowanych przemian, który jest wysoce komplementarny do postulowanego wcześniej dla reakcji związków cynkoorganicznych z tlenem molekularnym. Zakłada się, że pierwszym etapem jest atak rodnika TEMPO na wolne miejsce koordynacyjne centrum metalicznego. W tak utworzonym addukcie kwasowo-zasadowym Lewisa następuje transfer pojedynczego elektronu (*single electron transfer, SET*) z wiązania Zn-C do liganda TEMPO. Powstały kompleks aktywny uwalnia rodnik alkilowy i ulega dalszym przekształceniom. Wyniki badań reakcji w roztworze stanowiły punkt wyjściowy do dalszych porównawczych prac dotyczących wpływu stanu skupienia, w którym prowadzony jest proces chemiczny na jego przebieg.

W dalszej części rozprawy doktorskiej przedstawiono nowatorskie porównawcze badania reakcji związków cynkoorganicznych z TEMPO prowadzonych w roztworze i bez rozpuszczalnika: w ciele stałym i w fazie stopionej. Procesy w ciele stałym przeprowadzono w dwóch wariantach – reakcji mechanochemicznych (napędzanych siłą mechaniczną) i reakcji starzeniowych (*slow-chemistry*, tj. przemian z udziałem substratów stałych i o kinetyce ograniczonej przez dyfuzję, przebiegających w łagodnych warunkach ciśnienia i temperatury z pominięciem zewnętrznego czynnika stymulującego). Przebieg reakcji związków arylocynkowych  $Ar_2Zn$  z TEMPO w bezrozpuszczalnikowych wariantach okazał się szczególnie interesujący. Wykazano między innymi, że w stechiometrycznej reakcji związku kompleksowe z dwoma skoordynowanymi ligandami TEMPO ( $Ar_2Zn(TEMPO)_2$ ) są uprzywilejowane kinetycznie w stosunku do tworzenia się związków kompleksowych  $Ar_2Zn(TEMPO)$  i powstają wstępnie po równomolowym zmieszaniu  $Ar_2Zn$  i TEMPO. Ponadto addukt  $Ph_2Zn(TEMPO)_2$  jest stabilny w ciele stałym i nie ulega dalszym reakcjom redoks, nawet przez okres sześciu miesięcy. Natomiast pozostawiony w równomolowej mieszaninie z  $Ph_2Zn$ , ulega powolnej ilościowej reakcji przeniesienia elektronu prowadzącej do otrzymania  $PhZn(TEMPO^*)$  i bifenylu. Kolejne badania pozwoliły w pionierski sposób wykorzystać reakcje pomiędzy  $(C_6F_5)_2Zn$  i TEMPO jako modelowy układ do analizy wpływu bezrozpuszczalnikowych metod syntetycznych na przebieg procesu. Poprzez odpowiedni dobór warunków i stechiometrii reakcji opracowano wzajemnie komplementarne i wydajne metody prowadzenia przemian pomiędzy adduktami  $(C_6F_5)_2Zn$  z TEMPO.

Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki doprowadziły do nowego spojrzenia na reakcje związków cynkoorganicznych z TEMPO. Jednocześnie poszerzyły znacząco wiedzę z zakresu projektowania oraz otrzymywania nitroksylowych związków cynkoorganicznych, w tym kompleksów paramagnetycznych cynku. Szczególnie rezultaty uzyskane w reakcjach w ciele stałym wnoszą istotny wkład do aktualnego nurtu prac „zielonej chemii” – reakcji bezrozpuszczalnikowych – mechanochemii i *slow-chemistry*.

