

mgr Anna Maria Dąbrowska  
(tytuł zawodowy, imię i nazwisko)  
Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej  
(Wydział/Katedra/Zakład)  
Politechnika Warszawska  
(Uczelnia)

Warszawa, dn. 30.05.2023

**STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**  
**pt. „Budowa krystaliczna i właściwości katalityczne kompleksów dialkiloalkoksy-  
i dialkiloaryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami”**

promotor: Dr hab. inż. Izabela D. Madura, profesor uczelni  
Dr hab. inż. Paweł Horegląd

Chemia N-heterocyklicznych karbenów (NHC) związana jest przede wszystkim z ich wykorzystaniem jako ligandów w kompleksach metali do zastosowań m.in. w katalizie homogenicznej, syntezie nowych materiałów metaloorganicznych (w tym porowatych), metalofarmaceutyków czy funkcjonalizacji powierzchni. Spektakularnym osiągnięciem w tej tematyce było przyznanie w 2005 r. nagrody Nobla w dziedzinie chemii za katalizatory rutenowe Grubbsa-Hoveydy drugiej generacji do metatezy olefin. Badania nad ulepszeniem właściwości katalitycznych kompleksów metali z NHC rozwinęły się w kierunku modyfikacji właściwości sterycznych i  $\sigma$ -donorowych NHC (np. poprzez zróżnicowanie wielkości ich podstawników), ale były prowadzone głównie dla kompleksów metali przejściowych. Dopiero na początku lat 2000 zaczęły pojawiać się doniesienia o właściwościach katalitycznych kompleksów metali grup głównych z NHC, w tym monomerycznych kompleksów metali grupy 13. Wśród tej klasy związków kompleksy dialkiloalkoksygalowe z NHC ( $R_2Ga(OR')NHC$ ) stanowią nową grupę związków wykazujących wysoką aktywność i izoselektywność w polimeryzacji *rac*-laktydu (*rac*-LA) z otwarciem pierścienia (ang. *ring opening polymerisation*, ROP) w łagodnych warunkach. Opracowanie syntezy tych kompleksów doprowadziło do otrzymania pierwszego prostego przełącznika stereoselektywności w polimeryzacji *rac*-LA, tym samym dając możliwość syntezy polilaktydu o oryginalnej mikrostrukturze.

Należy podkreślić, że kompleksy  $R_2Ga(OR')NHC$  stanowią interesującą, ale wciąż rozwijającą się i tylko fragmentarycznie poznaną grupę związków. Ważnym aspektem w charakterystyce nowej klasy związków są badania strukturalne z wykorzystaniem metod dyfrakcji rentgenowskiej. Dotychczas nie opublikowano pracy analizującej strukturę krystaliczną takich kompleksów z użyciem metod strukturalnej analizy korelacyjnej, a także pod kątem tendencji do tworzenia struktur porowatych, solwatów, odmian polimorficznych czy kokryształów.

Celem mojej pracy doktorskiej było otrzymanie nowej klasy kompleksów dialkiloalkoksy- i aryloksygalowych z asymetrycznymi N-heterocyklicznymi karbenami ( $R_2Ga(OR')^{asym}NHC$ ) i wykazanie wpływu zróżnicowanych podstawników w  $^{asym}NHC$  na możliwość powstawania tych kompleksów, ich strukturę molekularną, aktywność i izoselektywność w polimeryzacji *rac*-laktydu oraz możliwości otrzymania struktur porowatych tworzonych jedynie z udziałem słabych oddziaływań.

Pierwszym etapem w moich badaniach była synteza asymetrycznych NHC o podstawnikach wykazujących przede wszystkim różne zatłoczenie steryczne. Następnie podjęłam próby syntezy nowych kompleksów dialkiloalkoksy- i dialkiloaryloksygalowych

z otrzymanymi asymetrycznymi karbenami. Potwierdziłam badaniami spektroskopii NMR w roztworze otrzymanie 13 nowych związków, z czego 7 scharakteryzowałam wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach.

W zaprezentowanej analizie wyników moich badań pokazałam, że możliwość syntezy takich kompleksów zależała zarówno od czynników sterycznych jak i właściwości  $\sigma$ -donorowych  $^{asym}NHC$ . Otrzymane struktury krystaliczne nowych kompleksów alkoksylowych porównałam ze zdeponowanymi w krystalograficznej bazy danych Cambridge Structural Database (CSD), co pozwoliło mi przeanalizować metodami strukturalnej analizy korelacyjnej wpływ budowy i orientacji NHC względem pozostałych ligandów na aktywność w reakcjach polimeryzacji. Podczas badań właściwości katalitycznych kompleksów  $Me_2Ga(OR')^{asym}NHC$  potwierdziłam rolę NHC jako ligandu wspierającego (ang. *supporting ligand*) w ROP *rac*-laktydu. Znaczącym osiągnięciem było wyjaśnienie przeze mnie wpływu podstawników w NHC na aktywność i izoselektywność tej klasy związków w polimeryzacji *rac*-laktydu z otwarciem pierścienia. Jak się okazało, istotnym czynnikiem wpływającym na aktywność i izoselektywność  $Me_2Ga(OR')NHC$  w reakcji polimeryzacji koordynacyjno-insercyjnej było położenie NHC względem ligandu alkoksylowego  $-OR'$ . W ostatnim etapie badań dotyczących wpływu podstawników NHC na strukturę krystaliczną kompleksów dialkiloaryloksygalowych z NHC, zastosowałam nowoczesne metody analizy strukturalnej wykorzystujące algorytmy uczenia maszynowego, jak również obliczenia kwantowe w ciele stałym. Stwierdziłam, że aby uzyskać struktury porowate tworzone z udziałem słabych oddziaływań typu  $CH...X$  i/lub aromatycznych, należy zwrócić szczególną uwagę na metody i proces krystalizacji, rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika lub rozważyć utworzenie ko-kryształów z odpowiednio zaprojektowanym komponentem.

Otrzymane wyniki stanowią istotne poszerzenie wiedzy dotyczącej syntezy, budowy i właściwości katalitycznych kompleksów metali grup głównych z NHC, szczególnie kompleksów metali grupy 13, które wciąż stanowią słabo poznaną klasę związków. Stanowią one również kolejny etap na drodze do efektywnego projektowania katalizatorów do stereoselektywnej polimeryzacji *rac*-LA, opartych na centrach katalitycznych typu  $R_2Ga(OR')NHC$ .

[własnoręczny podpis doktoranta]