

Badanie aktywacji tlenu molekularnego ze związkami alkilowymi boru, glinu i galu

Na przestrzeni wielu dziesięcioleci prowadzone są intensywne badania nad chemią związków metaloorganicznych grupy 13 układu okresowego pierwiastków o charakterze prac podstawowych jak i aplikacyjnych. Głównym celem rozprawy doktorskiej było zbadanie reaktywności w stosunku do tlenu molekularnego serii modelowych związków alkilowych boru, glinu i galu stabilizowanych O,X -dwufunkcyjnymi ligandami (gdzie $X = O', S$ lub N) oraz poszerzenie wiedzy na temat mechanizmu reakcji utleniania związków alkilowych metali. Prowadzone badania miały za zadanie określenie korelacji pomiędzy naturą kompleksów metaloorganicznych i ich podatnością na reakcje z O_2 . Zasadniczą częścią prowadzonych prac było określenie budowy zarówno wyjściowych związków alkilowych jak i produktów ich utleniania na podstawie badań spektralnych i rentgenostrukturalnych.

Otrzymano i określono budowę licznej grupy związków alkilowych boru, glinu i galu z wybranymi dwufunkcyjnymi O,O' -, O,S - i O,N - ligandami. Duże zróżnicowanie ligandów dwufunkcyjnych i ugrupowań M-R pozwoliło na szeroką analizę wpływu czynników elektronowych i sterycznych determinujących ich budowę i reaktywność. Następnie zbadano reaktywność otrzymanych kompleksów metali grupy 13 typu $[RM(O,X)]_n$ (gdzie $M = B, Al, Ga$ a $X = O', S$ bądź N) w stosunku do O_2 . W efekcie otrzymano wyjątkową różnorodność oryginalnych produktów reakcji od układów nadtlenkowych, alkoksylowych aż po układy tlenkowe, w tym kompleks $[(^tBuOO)Al(metpyrrol)_2]_2$, który jest dopiero drugim przykładem związku alkilonadtlenkowego glinu o zdefiniowanej budowie. Z kolei w reakcjach utleniania kompleksów typu $R_2Ga(tiobenz)$ (gdzie $R = Me, ^tBu$) stabilizowanych tlenowo-siarkowym ligandem zaobserwowano, że wiązania Ga-C pozostają nienaruszone, a utlenieniu ulega O,S -ligand chelatujący. W reakcjach tych, w zależności od charakteru grupy alkilowej związanej z atomem galu, otrzymano disulfid o wzorze $MeO_2C-2-C_6H_4-S-S-C_6H_4-2-CO_2Me$ lub związek $[MeO(O)CC_6H_4-2-(SO_2)(^tBu_2Ga)]_2$. Zaobserwowana różnica w kierunkach przebiegu reakcji utleniania kompleksów $R_2Ga(tiobenz)$ jest bardzo zaskakująca i nie ma precedensu w literaturze przedmiotu. Pragnąc poszerzyć wiedzę na temat założonego mechanizmu reakcji utleniania przeprowadzono również badania reakcji wybranych kompleksów z trwałym rodnikiem 2,2,6,6-tetrametylopiperydino-1-oksylu (TEMPO) w wyniku otrzymując m. in. pierwszy zdefiniowany strukturalnie kompleks glińoorganiczny $[MeAl(mesal)TEMPO]_2$ ze skoordynowanym ligandem TEMPO. Przeprowadzono również badania właściwości redoks kompleksów alkilowych metali grupy 13 i skorelowano wyniki utleniania elektrochemicznego z obserwowaną reaktywnością tych kompleksów w stosunku do tlenu molekularnego.