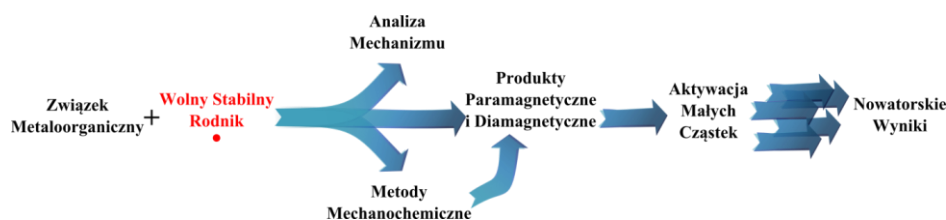


Nasza grupa badawcza od lat wprowadza nowe spojrzenie na wiekowe problemy w chemii. Na przykład, przez prawie półtora wieku zagadnienie kontrolowanego prowadzenia procesu utleniania łatwopalnych związków cynkoorganicznych tlenem molekularnym spotykało się ze znacznym sceptycyzmem. Jednak dogłębne prace prowadzone w naszej grupie wykazały, że prowadzenie reakcji w odpowiednich warunkach umożliwi selektywne otrzymywanie wybranych produktów. Co więcej, dalsze badania poszerzyły wiedzę na ten temat na tyle, by pozwolić na zaproponowanie nowego i wiarygodnego mechanizmu wyjaśniającego naturę tych reakcji.

Niedawno odkryliśmy, że podobny problem ma miejsce w przypadku reakcji wolnych stabilnych rodników (WSR) ze związkami metaloorganicznymi. Związki te są często stosowane jako wychwytywacze rodników alkilowych wytwarzanych w reakcjach metaloorganicznych. Co jednak zaskakujące, podczas gdy część autorów twierdzi, że WSR reagują ze związkami metaloorganicznymi, inni notują, że tego typu reakcje nie zachodzą. Ta niespójność wzbudziła naszą ciekawość. Nasze pierwsze badania nad reaktywnością popularnego WSR - 2,2,6,6-tetrametylopiperodyl-1-oksylu (TEMPO) wobec dietylocynku  $ZnEt_2$  są bardzo obiecujące. Co ciekawe – wynikiem reakcji można selektywnie sterować poprzez zmianę kolejności dodawania reagentów do mieszaniny. Jeśli TEMPO jest dodawane do roztworu  $ZnEt_2$ , tworzy się jedynie kompleks  $[EtZn(TEMPO)]_2$ , podczas gdy dodanie  $ZnEt_2$  do TEMPO prowadzi do otrzymania kompleksu  $[Zn(TEMPO)_2]_2$ . Jednocześnie z naszą publikacją ukazała się inna, w której autorzy wykorzystali kompleks  $[Zn(TEMPO)_2]_2$  do aktywacji wodoru. Inne doniesienia literaturowe z ostatniego roku pokazują, że kompleksy metali stabilizowane TEMPO stają się ważnym reagentem w dziedzinie aktywacji małych cząstek.



Wymienione fakty stały się impulsem do pogłębienia badań i poznania pełnego spojrzenia na reaktywność TEMPO wobec związków metaloorganicznych cynku i metali grupy 13 (Al, In). Zadanie to będzie wykonane przez przeprowadzenie modelowych reakcji TEMPO z homoleptycznymi związkami  $R_nM$  ( $R = Me, Et, tBu, Ph$ ;  $M = Zn, Al, In$ ) oraz ich kompleksami  $R_nML_x$  stabilizowanymi wielofunkcyjnymi ligandami L. Badania te pomogą w weryfikacji mechanizmu wstępnie zaproponowanego dla tego typu przemian. Ważną częścią tych prac będzie również wykorzystanie kompleksów metali z TEMPO, otrzymanymi we wcześniejszych częściach projektu do aktywacji małych cząstek ( $H_2, O_2$ ).

Mechanochemia, czyli prowadzenie reakcji za pomocą sił mechanicznych, przeżywa dziś swój renesans. Zostało dowiedzione, że podczas ucierania ciał stałych następuje homolityczne rozrywanie wiązań z wytworzeniem rodników. Rodniki te są odpowiedzialne za stabilizację ładunków statycznych. Niedawno zademonstrowano również, że domieszkowanie polimerów WSR zapobiega „elektryzowaniu” się materiału. Jednak, jak pokazują nasze wstępne badania – takie domieszki prowadzić mogą do inicjowania reakcji pod wpływem tarcia. Okazuje się, że TEMPO może inicjować mechanochemiczne reakcje ze związkami metaloorganicznymi. Niestety, nie znamy produktów takich reakcji. Prawdopodobnie mechanizm takiej przemiany jest rodnikowy. Jest to wyjątkowo ciekawe odkrycie, bo pomimo znaczącego rozwoju mechanochemii, wciąż nie zanotowano tego typu przemiany ciała stałego. W tym projekcie TEMPO zostanie poddane mechanochemicznym reakcjom ze związkami metaloorganicznymi, dając zupełnie nowe spojrzenie na chemię ciała stałego.