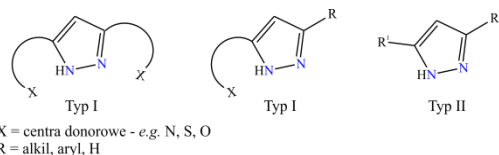


## Homo- i heterometaliczne metalamakrocykliczne układy cynkowe otrzymywane przez transformacje cynkoorganicznych kompleksów pirazoli RZnPz

Związki metalamakrocykliczne (*metallamacrocycles*, MMC) są to nieorganiczno-organiczne cykliczne klasterki zbudowane z jonów metali, łączących je ligandów organicznych (w sporadycznych przypadkach ligandów nieorganicznych). Zainteresowanie tymi układami wynika z rozległej gamy potencjalnych zastosowań, takich jak sensory, katalizatory, zaawansowane materiały magnetyczne, jednostki budulcowe materiałów porowatych, receptory kationów i anionów czy też związków organicznych. W syntezie tych materiałów stosunkowo często wykorzystywaną grupą ligandów są pochodne 1H-pirazolu. Związki te w wyniku deprotonacji stają się monoanionami pirazolidowymi, charakteryzującymi się obecnością zasadowego ugrupowania N-N, które wykazuje silną tendencję do mostkowania centrów metalicznych, co sprzyja powstawaniu układów polinuklearnych. Wykorzystanie tych właściwości, przyczyniło się do otrzymania wielu fascynujących pirazolidowych kompleksów metali przejściowych, wśród których wiele cechuje się metalamakrocykliczną architekturą. Niezwykle zaskakująca jest w tym kontekście niewielka ilość (4)<sup>1</sup> pirazolidocynkowych układów MMC. Planowane badania mają na celu zmianę tego stanu rzeczy, poprzez opracowanie efektywnych metod wytwarzania tych związków w wyniku transformacji dobrze zdefiniowanych pirazolidów cynkoorganicznych w obecności O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. W literaturze brak jest systematycznych badań nad budową cynkoorganicznych kompleksów pirazoli,



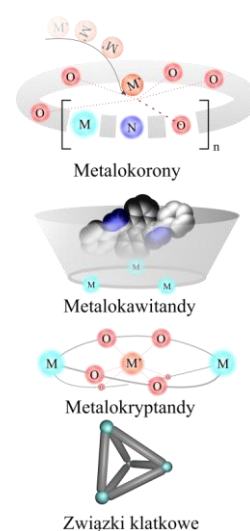
**Rysunek 1.** Schemat podziału pirazoli na podstawie rodzaju podstawników w poz. 3- i 5-

a w konsekwencji również produktów ich utleniania oraz hydrolizy. Do niedawna jedyne nieliczne opublikowane badania dotyczyły kompleksów z pirazolami typu I, o budowie dinuklearnej. Dopiero w bieżącym roku opublikowane zostały niezwykle interesujące wyniki zespołu prof. Lewińskiego, pokazujące strukturalną różnorodność układów cynkoorganicznych stabilizowanych pirazolidami typu II.

W zespole prof. Lewińskiego od dawna na szeroką skalę prowadzone są badania nad reaktywnością związków cynkoorganicznych względem O<sub>2</sub>. Początkowo w literaturze takie przekształcenia uznawane były za niemożliwe do kontrolowania. Na przekór temu, systematyczne podejście do tego problemu pozwoliło na wykazanie, że w określonych warunkach jednak można te procesy opanować i wydzielać alkilonadtlenkowe związki cynku z dobrą wydajnością. Dzięki dokładnemu zbadaniu procesów prowadzących do powstawania różnych produktów reakcji utleniania związków cynkoorganicznych możliwe stało się zaproponowanie wiarygodnego mechanizmu wyjaśniającego ten fenomen. Te odkrycia otworzyły drogę do projektowania nowych układów reakcyjnych do efektywnego otrzymywania kompleksów typu [ROOZn(L)], które m.in. wykazują bardzo dobre właściwości jako katalizatory epoksydacji enonów.

Podobne wyzwanie stanowi opanowanie hydrolizy związków cynkoorganicznych, której wynikiem mogą być m.in. niezwykle atrakcyjne z punktu widzenia chemii materiałowej klasterki okso- oraz hydroksycynkowe. Mimo tego, transformacje układów cynkoorganicznych w obecności wody nie były do tej pory przedmiotem systematycznych badań. Znacząca ilość strukturalnie scharakteryzowanych produktów tych reakcji została otrzymana w sposób przypadkowy (np. niedostatecznie osuszone rozpuszczalniki, obecność niewielkiej ilości powietrza) i tylko w jednostkowych wypadkach produkty są otrzymywane z wysokimi wydajnościami. Przyczyną tego stanu rzeczy jest duża trudność prowadzenia kontrolowanej hydrolizy związków typu [RZnL], m.in. ze względu na możliwość zachodzenia protonolizy zarówno wiązania metal-ligand jak i wiązania metal-węgiel.

Dzięki nowatorskiemu podejściu do syntezy cynkowych układów MMC, bazującemu na transformacjach cynkoorganicznych pirazolidów w obecności O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, otrzymane zostaną nowe, wcześniej nieosiągalne cynkowe związki MMC. Należy również podkreślić, że proponowane badania powinny przyczynić się do znacznego poszerzenia obecnego stanu wiedzy dotyczącej reakcji kontrolowanej hydrolizy. Kolejnym istotnym aspektem będzie również utrzymanie szeregu nowych kompleksów typu [RZnPz] (R = alkil lub aryl; Pz = pochodna 1H-pirazolu), oraz określenie czynników determinujących ich budowę.



**Rysunek 2.** Schematyczna prezentacja niektórych rodzajów zw. MMC

<sup>1</sup> Na podstawie informacji z bazy danych struktur krystalicznych CCDC2016