

Warszawa, 20.04.2017

Kontrolowane transformacje alkilocynkowych kompleksów guanidynowych do nanokrystalicznych form tlenku cynku

Autor: mgr inż. Michał K. Leszczyński

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej jest synteza kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych bicyklicznymi ligandami guanidynowymi oraz ich kontrolowane transformacje do nanokrystalicznych form tlenku cynku. W pierwszej części opisu prac badawczych przedstawiono wyniki badań dotyczących otrzymywania alkilocynkowych kompleksów w reakcji związków dialkilocynkowych z serią bicyklicznych proligandów guanidynowych. Otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie serię nowych kompleksów alkilocynkowych zawierających od 3 do 5 atomów cynku. Zastosowanie zróżnicowanych substratów pozwoliło na analizę wpływu ich budowy oraz warunków prowadzenia reakcji na strukturę tworzących się połączeń kompleksowych.

Alkilocynkowe kompleksy otrzymane w pierwszej części prac badawczych zostały następnie przeanalizowane pod kątem reaktywności w stosunku do wody i tlenu molekularnego. W wyniku kontrolowanych transformacji chemicznych otrzymano serię kompleksów o dużym zróżnicowaniu chemicznym i strukturalnym. Jedną z wyróżniających się grup produktów były układy typu $\{[RZn(L)]_n \cdot [ZnO]\}$ oraz $\{[RZn(L)]_n \cdot [RZnOH]\}$, które reprezentują tendencję nieprzereagowanych molekuł $[RZn(L)]$ do udziału w stabilizacji powstających produktów reakcji hydrolizy i utleniania. Co więcej, w wyniku całkowitej hydrolizy grup alkilocynkowych otrzymane zostały klastery o budowie: $[Zn_4O(L)_6]$ oraz $[Zn_8O_2(OH)_3(L)_9]$ zawierające układy oksocynkowe stabilizowane ligandami guanidynowymi i hydroksylowymi. Identyfikacja zarówno pierwotnych produktów molekularnych, jak i układów całkowicie zhydrolizowanych pozwoliła na szczegółową analizę przebiegu transformacji związków alkilocynkowych w kierunku nanocząstek ZnO.

W dalszej części pracy wybrane kompleksy otrzymane we wcześniejszym etapie badań zostały wykorzystane jako prekursory molekularne nanocząstek ZnO z zastosowaniem

różnorodnych warunków transformacji, co pozwoliło na otrzymanie nanokrystalicznych produktów o kontrolowanej wielkości i morfologii. Do najważniejszych wyników otrzymanych na tym etapie badań należy zaliczyć przeprowadzoną analizę wpływu obecności tlenu molekularnego na proces otrzymywania nanokrystalów ZnO z prekursorów metaloorganicznych. W wyniku prowadzonych badań wykazano, że alkoksylany, będące jednym z produktów reakcji tlenu molekularnego z grupami alkilocynkowymi, mogą kierunkować procesy wzrostu nanocząstek ZnO poprzez silne oddziaływania z ich powierzchnią. Co więcej, w ramach prezentowanych prac badawczych przeprowadzono kompleksową analizę wpływu rodzaju prekursora oraz warunków transformacji na wielkość i morfologię otrzymywanych nanokrystalów ZnO. Rezultatem przeprowadzonych badań była identyfikacja czynników odpowiedzialnych za kontrolę wzrostu nanokrystalów ZnO, co może być wykorzystane w projektowaniu metod syntezy nanomateriałów ZnO o pożądanym właściwościach.

Wyniki otrzymane w ramach rozprawy doktorskiej w znacznym stopniu rozwijają obecny stan wiedzy w tematyce zarówno chemii koordynacyjnej układów alkilocynkowych, jak i syntezy nanokrystalicznych form tlenku cynku. Co więcej, pełna strukturalna charakteryzacja serii produktów hydrolizy i utleniania badanych kompleksów alkilocynkowych jest cennym źródłem informacji o molekularnych mechanizmach transformacji układów alkilocynkowych na drodze do nanocząstek ZnO, co może prowadzić do opracowania coraz bardziej kontrolowanych procesów syntezy nanomateriałów ZnO.