

STRESZCZENIE

Autor rozprawy: mgr inż. Zbigniew Wróbel

Promotor: Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Data: 05.08.2021

Kompleksy cynkoorganiczne stabilizowane wybranymi ligandami tlenowo-azotowymi: Synteza, budowa, reaktywność i procesy samoorganizacji

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami typu N,O wśród których można wyróżnić pochodne pirolu i indolu oraz ftalimid, a następnie zbadanie ich reaktywności względem małych molekuł: ditlenu, wody i siarki elementarnej. Pierwsza część prac obejmowała syntezę kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi i imidowym oraz badanie wpływu czynników sterycznych i elektronowych (generowanych przez grupę alkilową oraz ligand chelatujący) na ich budowę. Ważnym elementem prowadzonych prac było zbadanie wpływu konkurencyjności pomiędzy klasycznym wiązaniem donorowo akceptorowym, a oddziaływaniem typu $Zn \cdots \pi$ na budowę kompleksów alkilocynkowych w ciele stałym. W toku prowadzonych badań otrzymano pierwszy jednowymiarowy polimeryczny łańcuch utworzony na drodze niekwalencyjnych oddziaływań, $Zn \cdots \pi$, pomiędzy monomerycznymi alkilocynkowymi fragmentami stabilizowanymi przez ligand pirolowy i indolowy o wzorach $[EtZn(L)]_n$ (gdzie L = ligand pirolowy lub indolowy). Ponadto zaprezentowano nowe podejście do racjonalnej syntezy kompleksów heterometalicznych, otrzymując i charakteryzując w ciele stałym związek litowocynkowy $[(EtZn)_2(L4)_3Li_4(THF)_7]_2$ (gdzie L4 = dianion kwasu 2-pirolokarboksyłowego). Wykorzystując racjonalnie zaprojektowane, trójfunkcyjne proligandy pirolowe wyizolowano szereg kompleksów etylcynkowych: począwszy od oktanuklearnego kompleksu o wzorze $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$, poprzez metaloorganiczny polimer koordynacyjny 1D o wzorze $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$, oraz zinterpenetrowany 3D, $[(EtZn)_2(L6)]_{4n}$. Dodatkowo rozwinięto tematykę związaną z zapobieganiem interpenetracji

występującej w materiałach porowatych. Oryginalne podejście, polegające na dodaniu do środowiska reakcyjnego katalitycznej ilości związku cynkoorganicznego stabilizowanego trójfunkcyjnym ligandem pirolowym o innych właściwościach elektronowych oraz sterycznych, doprowadziło do wyizolowania oraz scharakteryzowania niezinterpretowanego układu 3D o wzorze $[(EtZn)_2(L6)]_{4n}$ i identycznej topologii co jego zinterpretowany analog. Zaprezentowana metodologia otwiera nową ścieżkę w racjonalnym zapobieganiu występowania zjawiska interpenetracji w 3D hybrydowych organiczno-nieorganicznych materiałach porowatych.

W następnym etapie badań dobrze zdefiniowane układy cynkoorganiczne stabilizowane ligandami wykorzystano do aktywacji wybranych małych molekuł, tj. ditlenu, siarki elementarnej i wody. W wyniku kontrolowanego utleniania tlenem molekularnym związków alkilocynkowych stabilizowanych ligandem pirolowym z terminalną grupą estrową, wyizolowano oraz scharakteryzowano kompleksy akolksycynkowe o unikalnej budowie trimerycznej $[(L2)Zn(\mu_2-O^tBu)_3]$ i tetramerycznej $[(L2)Zn(\mu_3-OEt)_4]$. Jednocześnie wykazano, że reakcje alkoholizy kompleksu $[(L2)ZnEt]$ z EtOH lub tBuOH nie prowadzą do odpowiednich związków alkoksylowych cynku, co udowodniło przewagę procesu utleniania nad reakcjami alkoholizy w syntezie związków alkoksylowych cynku. Bardzo interesujące wyniki otrzymano również w trakcie badań nad reaktywnością kompleksu etylcynkowego $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ stabilizowanego kwasem 2-pirolokarboksylowym wobec ditlenu i wody. Wykazano, że w wyniku kontrolowanego utleniania oraz hydrolizy wyjściowego kompleksu alkilocynkowego, $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, powstają multinuklearne kompleksy: oksoalkilnadtlenu cynku $[Zn_3(\mu_3-OOEt)_3Zn(\mu_4-O)(L4)_3Zn_3(\mu_2-OOEt)_3(THF)_3]_2$, oraz oksohydroksycynkowy $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$. Pierwszy z wymienionych związków, alkilnadtlenu cynku, charakteryzuje się wysoką niestabilnością i ulega samorzutnemu rozpadowi pod wpływem ucierania przy użyciu szklanej bagietki, natomiast drugi z wymienionych kompleksów samoorganizuje się w ciele stałym do niekowalencyjnego materiału mikroporowatego. Ciekawy wynik otrzymano również wykorzystując dotychczas pomijany w chemii związków cynkoorganicznych ftalimid. W wyniku reakcji kompleksu etylcynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym z siarką elementarną wyizolowano unikalny kompleks o wzorze $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$, charakteryzujący się porowatą budową supramolekularną. W jego strukturze obok reaktywnych grup Zn-Et można wyróżnić motyw $[Zn_4(\mu_4-S)]^{6+}$, analogiczny do układów oksocynkowych $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$.

Podsumowując, przedstawione wyniki pokazują nowe spojrzenie na chemię związków alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi oraz ftalimidem. Dodatkowo, poszerzają oraz uzupełniają dotychczasową wiedzę w obszarze reaktywności związków cynkoorganicznych względem małych molekuł: ditlen, siarka elementarna oraz woda. Rezultaty przedstawionych badań pokazują niezwykle możliwości wykorzystania wielofunkcyjnych ligandów pirolowych do otrzymywania układów bimetalicznych oraz jedno- i trójwymiarowych zinterpenetrowanych oraz niezinterpenetrowanych cynkoorganicznych polimerów koordynacyjnych. Otrzymane wyniki otwierają ścieżkę do racjonalnej syntezy materiałów funkcjonalnych o unikalnych właściwościach.