

mgr inż. Małgorzata Wolska-Pietkiewicz

**Alkilocynkowe pochodne związków fosforoorganicznych:  
synteza, budowa i transformacje do nanokrystalicznego ZnO**

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

**STRESZCZENIE**

---

Prezentowana rozprawa doktorska dotyczy projektowania, syntezy i charakteryzacji cynkoorganicznych prekursorów molekularnych oraz ich transformacji do nanostrukturalnych form tlenku cynku. W pierwszym etapie pracy zbadano reakcje związków dialkilocynkowych z wybranymi proligandami fosforoorganicznymi. Otrzymano oraz scharakteryzowano liczną grupę oryginalnych kompleksów cynkoorganicznych stabilizowanych szeroką gamą ligandów fosforoorganicznych, w których występuje charakterystyczny motyw strukturalny typu  $[RZn(O_xPR'_y)]$  (gdzie R lub R' = grupa alkilowa lub arylova,  $x = 2 - 4$ ,  $y = 1 - 2$ ). Rozpoznano i omówiono subtelne czynniki wpływające na strukturę molekularną wyizolowanych produktów, wykazujące zróżnicowany stopień agregacji: od dimerów, poprzez kompleksy trinuklearne, tetrameryczne, do układów okta- i wyżej nuklearnych. Wśród otrzymanych związków na szczególną uwagę zasługują heptadekanuklearne kompleksy o wzorze ogólnym  $[\{EtZn(phe)\}_{10}\{Zn_7(\mu_4-O)_2\}(THF)_8]$ , (gdzie *phe* = fosforan(V) fenylu lub fosforan(V) naftyly), które są przykładami największych polinuklearnych agregatów pośród wszystkich znanych kompleksów alkilocynkowych. Zbadano również reaktywność wybranych alkilocynkowych pochodnych fosforoorganicznych względem wody i tlenu molekularnego. Warto nadmienić, iż dotychczas brak było systematycznych badań nad chemią cynkoorganicznych kompleksów stabilizowanych ligandami fosforoorganicznymi.

W drugiej części pracy, w oparciu o przeprowadzone badania podstawowe opracowano oryginalną metaloorganiczną ścieżkę syntezy nanokrystalicznych form tlenku cynku (ZnO NCs) stabilizowanych ligandami donorowymi typu L (ZnO·L NCs) lub monoanionowymi fosforoorganicznymi ligandami typu X (ZnO-X NCs). Otrzymano i scharakteryzowano szereg różnorodnych nanostruktur ZnO o rozmiarach mieszczących się w przedziale definiowanym jako 'quantum size regime' (2 - 8 nm) i unikalnych właściwościach fizykochemicznych. Po raz pierwszy zbadana została również kinetyka wzrostu nanostruktur ZnO w procesie metaloorganicznym, co umożliwiło śledzenie jednostkowych etapów bezpośredniej transformacji prekursorów metaloorganicznych do ZnO NCs. Następnie metaloorganiczną

ścieżkę syntezy rozszerzono o zastosowanie ligandów karboksylanowych o właściwościach ciekłokrystalicznych i hydrofilowych w celu wytwarzania nanomateriałów o pożądanej funkcjonalności, w tym również ZnO NCs stabilnych w środowisku biologicznym. Integralną częścią pracy była również analiza toksyczności wybranych układów w badaniach *in vitro*.

Otrzymane wyniki wykazały, że opracowana metoda metaloorganiczna pozwala na otrzymywanie wysokiej jakości nanokrystalicznych form ZnO, wykazujących szereg unikalnych i niezmiennych w czasie właściwości fizykochemicznych, takich jak m.in. monodispersyjność, relatywnie wysoka wydajność kwantowa i rekordowo długie czasy życia luminescencji ( $\sim 2,3 \mu\text{s}$ ). Dotychczas w literaturze obserwowano jedynie krótkie czasy zaniku fotoluminescencji ZnO zawierające się w zakresie kilku-kilkunastu ps i charakterystyczne dla NCs o rozmiarach definiowanych jako '*quantum size regime*' lub nieznacznie dłuższe – nanosekundowe – typowe jedynie dla monokryształów ZnO. Unikalne cechy stabilizującej powierzchnię warstwy organicznej sprawiają, że ZnO NCs są odporne zarówno na środowisko chemiczne, jak i biologiczne oraz nie tracą swoich właściwości w wyniku (samo)organizacji na skutek kompresji na granicy faz woda/powietrze. Co więcej, nanomateriały ZnO ( $d < 10 \text{ nm}$ ), wbrew powszechnej opinii wskazującej, że im mniejsze NCs tym większa ich toksyczność, wykazały wyjątkowo małe działanie szkodliwe w modelowych badaniach *in vitro*. Otrzymane wyniki jak i równoległe prowadzone w zespole macierzystym badania dostarczyły kolejnych dowodów o unikalnym charakterze nanokrystalicznego ZnO otrzymywanego w wyniku przekształceń metaloorganicznych prekursorów molekularnych.

Podsumowując, otrzymane wyniki w znacznym stopniu poszerzają wiedzę z zakresu chemii metaloorganicznej cynku oraz wypełniają w części „lukę” w literaturze dotyczącą alkilocynkowych pochodnych związków fosforoorganicznych. Ponadto, pozwalają one na pełniejsze zrozumienie korelacji pomiędzy budową prekursora molekularnego a właściwościami otrzymanych materiałów nanokrystalicznych, dzięki czemu wpisują się w nurt prac nad udoskonalaniem metod racjonalnego projektowania nanokrystalicznych materiałów półprzewodnikowych. Prezentowane rezultaty wyznaczają nowe ścieżki projektowania molekularnych prekursorów, jak również wytwarzania materiałów funkcjonalnych bazujących na nanokrystalicznym tlenku cynku.