

Warszawa, dnia 6.10.2021

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt. : Badania równowag ciecz-ciało stałe kwasów fenylboronowych i ich pochodnych

Streszczenie

Kwasy boronowe pełnią ważną rolę w chemii, inżynierii materiałowej, biologii i medycynie, znajdując zastosowanie w każdej z tych dziedzin. Obecnie są one wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu pełniąc przy tym najróżniejsze funkcje: od receptorów cukrów, poprzez leki przeciwgrzybiczne, kończąc na dodatkach do baterii litowych i substratach do syntez organicznych. Jednak, pomimo iż liczba publikacji poświęconych ich zastosowaniom jest ogromna, to liczba publikacji dotyczących rozpuszczalności tychże kwasów jest bardzo niewielka. Z tego właśnie powodu zdecydowano się na podjęcie badań nad rozpuszczalnością kwasów boronowych oraz ich pochodnych zarówno w wodzie jak i w rozpuszczalnikach organicznych.

Część literaturowa rozprawy obejmuje podstawowe wiadomości na temat najważniejszych zastosowań oraz typowych reakcji kwasów aryloboronowych ze szczególnym uwzględnieniem reakcji odwodnienia z utworzeniem boroksyn. Kolejny fragment dotyczy równań korelacyjnych opisujących rozpuszczalność ciał stałych: opis poszczególnych równań oraz analizę ich wad i zalet. Szczegółowo omówiono również techniki eksperymentalne wyznaczania krzywych rozpuszczalności i możliwości ich zastosowania do badania układów zawierających kwasy boronowe. Rozdział ten kończy się przeglądem publikacji poświęconych rozpuszczalności związków boroorganicznych.

Część poświęcona badaniom własnym zawiera trzy główne podrozdziały. Pierwszy dotyczy badań rozpuszczalności kwasów boronowych i benzoksaborolu w wodzie. Badania te miały na celu nie tylko wyznaczenie krzywych rozpuszczalności badanych związków, lecz również porównanie metod badawczych i wybór metod w dalszych badaniach. Badania prowadzono trzema metodami: metodą konduktometryczną, metodą syntetyczną oraz metodą odparowania rozpuszczalnika. Ostatnia z wymienionych metod prowadziła jednak zwykle do najmniej wiarygodnych wyników spośród wszystkich metod, dlatego nie jest ona zalecana osobom prowadzącym podobne badania w przyszłości. Stwierdzono, że wprowadzenie grup hydrofobowych do cząsteczki kwasu boronowego znacząco zmniejsza rozpuszczalność, natomiast wprowadzenie grup hydrofilowych jedynie w niewielkim stopniu poprawia rozpuszczalność, a nawet może mieć efekt odwrotny do oczekiwanego.

Drugi podrozdział poświęcono badaniom rozpuszczalności kwasów boronowych i ich pochodnych - estrów i azaestrów w rozpuszczalnikach organicznych. Do badań wybrano cztery rozpuszczalniki modelowe: chloroform, eter dipropylowy, 3-pentanon oraz metylocykloheksan.

Dla niektórych kwasów boronowych 3-pentanon został zastąpiony acetonem. Badania te prowadzono metodą syntetyczną z użyciem sondy luminancji. Badane kwasy wykazują najlepszą rozpuszczalność w 3-pentanonie i najslabszą w metylocykloheksanie. W przypadku trzech izomerów kwasy izobutoksyfenyloboronowego izomer *orto* wykazuje znacznie lepszą rozpuszczalność we wszystkich rozpuszczalnikach od pozostałych izomerów. Cykliczne estry i azaestry wykazują lepszą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych od macierzystych kwasów i mniejsze różnice między poszczególnymi rozpuszczalnikami. Uzyskane wyniki korelowano metodami Wilsona, NRTL, Redlicha-Kistera, λ h Apelblata oraz wielomianami, wybierając za każdym razem najbardziej odpowiedni model dla danego układu. Pozwala to na obliczenie rozpuszczalności wybranych pochodnych w każdym z badanych rozpuszczalników w dowolnej temperaturze.

W trakcie prowadzonych badań nad rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych okazało się, że równowagi fazowe ciecz-ciało stałe układów zawierających kwasy boronowe są złożone, ponieważ mogą przebiegać dodatkowe reakcje równowagowe, w szczególności reakcja odwodnienia. Badaniom tej reakcji poświęcono ostatni główny podrozdział badań własnych. Rozszerzono zatem zakres pracy o badania roztworów dla określenia ich składu oraz wpływu budowy związków i charakterystyki rozpuszczalników na równowagi w roztworach, a także o badania czystych kwasów boronowych z zastosowaniem analizy termicznej, metod spektroskopowych i rentgenografii proszkowej. W ten sposób określono przydatność różnych metod analitycznych do określania czystości kwasów boronowych i sformułowano procedurę przygotowania próbek czystych kwasów boronowych do badań fizykochemicznych. Dla kwasów boronowych ulegających łatwo odwodnieniu określano zawartość bezwodnika wykorzystując do tego celu jedną lub kilka metod analizy, a następnie dodawano do próbki taką ilość wody, by skład odpowiadał czystemu kwasowi. Jest to metoda pozwalająca uniknąć zanieczyszczenia kwasu bezwodnikiem w trakcie pomiarów rozpuszczalności, co pozwala uzyskać wiarygodne dane.

W rozdziale poświęconym badaniom własnym omówiono również wstępne wyniki badań struktur żelowych, których istnienie zaobserwowano wcześniej dla kwasu *m*-izobutoksyfenyloboronowego.

W części eksperymentalnej opisano szczegółowo metodykę badań rozpuszczalności, ze szczególnym uwzględnieniem pomiarów z wykorzystaniem sondy luminancji. Podano także informacje na temat badań spektroskopowych i DSC.

W rozprawie umieszczono również załącznik z najważniejszymi danymi rozpuszczalności związków boroorganicznych opisanych w literaturze.

Słowa kluczowe: kwasy boronowe, benzoksaborol, boroksyny, estry boronowe, rozpuszczalność, równanie Wilsona, równanie NRTL, równanie Redlicha-Kistera

Paula Leszczyńska