

Projektowanie, synteza i badanie budowy molekularnych jednostek budulcowych stabilizowanych monoanionem 8-hydroksychinoliny jako prekursorów niekowalencyjnych materiałów mikroporowatych

Prezentowana rozprawa łączy badania eksperymentalne i teoretyczne nad syntezą, budową i określeniem właściwości fizykochemicznych prostych cynkoorganicznych układów molekularnych stabilizowanych monoanionową formą 8-hydroksychinoliny (q) oraz ich transformacjami do wyżej zorganizowanych agregatów polinuklearnych w reakcjach z wodą, tlenem molekularnym, dwutlenkiem węgla i dwutlenkiem siarki. Kierunek pracy został zainspirowany wynikami otrzymanymi w zespole macierzystym na przestrzeni ostatnich lat, które pokazały, że cynkoorganiczne pochodne 8-hydroksychinoliny są obiecującymi prekursorami w syntezie molekularnych materiałów luminescencyjnych i materiałów porowatych opartych na samoorganizacji jednostek budulcowych kontrolowanej poprzez oddziaływania niekowalencyjne. Wcześniejsze prace bazowały na zastosowaniu niedostępnego komercyjnie di-*tert*-butylocynku jako wyjściowego reagenta, a jednym z najbardziej spektakularnych osiągnięć było otrzymanie w reakcji związku $[(t\text{Bu})_2\text{Zn}_4(\text{q})_4(\mu_3\text{-OH})_2]$ z CO_2 dziesięciocynkowego kompleksu węglanu cynku, $[\text{Zn}_{10}(\mu_6\text{-CO}_3)_4(\text{q})_{12}]$, którego cząsteczki funkcjonują jako molekularne jednostki budulcowe samooorganizujące się w wysoce oryginalny niekowalencyjny materiał mikroporowaty WUT-1. W ramach niniejszej rozprawy podstawowym celem było zbadanie możliwości wykorzystania dietylocynku jako tańszego i komercyjnie dostępnego związku wyjściowego do otrzymywania analogicznych cynkoorganicznych pochodnych 8-hydroksychinoliny oraz rozszerzenie badań nad otrzymywaniem materiałów funkcjonalnych na drodze chemicznego wiązania CO_2 jak i SO_2 . Należy podkreślić, że dotychczas reakcje związków cynkoorganicznych z SO_2 nie były opisane w literaturze.

Karty bieżącej rozprawy opisują historię eksploracji podjętej zarówno na polu eksperymentalnym jak i obliczeń teoretycznych. Pierwsza część pracy wprowadza czytelnika w świat struktur elektronowych cynkoorganicznych materiałów luminescencyjnych opartych na monoanionie 8-hydroksychinoliny. Przedstawione wyniki obliczeń teoretycznych, w szczególności własności statycznych, wykonane zostały dla modelowych związków okso- i hydrokso- alkilocynkowych. Przeprowadzone obliczenia analizy populacyjnej oraz wartości wzbudzeń wertykalnych pozwoliły na jakościowe oraz częściowo ilościowe powiązanie struktury

elektronowej orbitali zewnętrznych z wyjątkowymi własnościami spektralnymi charakterystycznymi dla tej klasy związków.

W drugiej części przedstawiona została synteza oraz analiza fizykochemiczna alkilocynkowego prekursora, $\text{EtZn}(q)$, będącego znakomitym związkiem wyjściowym w procesie otrzymywania kolejnych produktów. Zbadano jego reaktywność wobec wody i tlenu molekularnego. W wyniku otrzymano nowe jednostki budulcowe $(\text{Et})_2\text{Zn}_5(\mu_4\text{-O})(q)_5$ i $[\text{EtZnOEt}]_2[\text{Znq}_2]_2$ które scharakteryzowano spektralnie i metodą termogravimetryczną, a ich budowę potwierdzono na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej. Jednocześnie wykazano, że cząsteczki $(\text{Et})_2\text{Zn}_5(\mu_4\text{-O})(q)_5$ funkcjonują jako molekularne jednostki budulcowe samooorganizujące się w wyniku procesów sterowanych oddziaływaniami niekowalencyjnymi w oryginalny niekowalencyjny materiał mikroporowaty. Dopełnieniem badań są pionierskie obliczenia teoretyczne mechanizmu insercji tlenu molekularnego do trójkoordynacyjnych układów typu $\text{RZn}(q)$ metodą DFT z udziałem funkcjonału PBE0 w bazie 6-31G++(2p,2d).

Motywy wiodącym części trzeciej są sekwencyjne post-modyfikacje etylcynkowej pochodnej 8-hydroksychinoliny z udziałem takich reagentów jak woda, siarkowodór, dwutlenek siarki oraz tlen molekularny. W wyniku otrzymano szereg nowych jakościowo połączeń, takich jak $[\text{qZnSO}_3\text{Et}]_2[\text{Znq}_2]_2$, $[\text{EtZnSO}_4\text{H}]_2[\text{Znq}_2]_2$, $[\text{Znq}_2]_2[\text{qZnS}_2\text{O}_3\text{H}]_2$. Wyniki eksperymentalne uzupełniają obliczenia teoretyczne mechanizmu insercji dwutlenku siarki w wiązanie cynk-węgiel. Mechanizmu tej reakcji został wyznaczony przy użyciu metody DFT z udziałem funkcjonału PBE0 w bazie 6-31G++(2p,2d).

W kolejnej części pracy omówiono badania nad reakcją $\text{EtZn}(q)$ w układzie z H_2O , O_2 i SO_2 , które doprowadziły do wyizolowania wyjątkowo oryginalnego klastra $[\text{ZnOOSO}_2]_3[(q)_2\text{ZnOH}]_3[(q)_6\text{Zn}_4\text{O}][\text{ZnSO}_4]$. Główny szkielet tego klastra składa się z podjednostek okso(hydrokso) cynkowych stabilizowanych ligandami hydroksychinolinowymi, do którego skoordynowany jest anion siarczanowy SO_4^{2-} oraz trzy aniony peroksysiarczanowe OOSO_2^{2-} . Omówione zostały podstawowe własności geometryczne tej nowej grupy funkcyjnej w oparciu o wyniki eksperymentalne oraz teoretyczne. Należy podkreślić, że omawiany klaster jest pierwszym wyizolowanym i scharakteryzowanym strukturalnie związkiem zawierającym unikalny anion peroksysiarczanowy, którego istnienie dotychczas rozważano jedynie w przestrzeni międzygwiazdnej. Niewątpliwie wynik ten stanowi istotny wkład do chemii związków tlenowych siarki i jest największym osiągnięciem w prezentowanej pracy.

W końcowej części pracy główną uwagę poświęcono badaniom dotyczącym własności materiałów węglanowych, w szczególności WUT-1, a także mechanizmom fiksacji dwutlenku węgla do układów hydroksycynkowych. Zaprezentowano metodę otrzymywania tego materiału WUT-1 bazując na prekursorze etylcynkowym. Pokazano, że w porównaniu z metodą opartą na pochodnej tert-butylocynkowej, wykorzystanie prekursora etylcynkowego stanowi alternatywę bardziej ekonomiczną. Zaprezentowano wyniki badań spektralnych układu WUT-1/SO₂. Okazuje się, że obecność dwutlenku siarki znacząco zmienia widmo absorpcji oraz luminescencji WUT-1, czyniąc z materiału WUT-1 potencjalny sensor służący do detekcji tego gazu. Ponadto przeprowadzono dyskusję teoretyczną skupioną wokół unikalnych własności sorpcyjnych materiału WUT-1 wynikających z obecności dwóch rodzajów miejsc aktywnych. Finalnie, przedstawiono wyniki obliczeń teoretycznych prowadzonych metodą DFT w bazie 6-31G++(2p,2d). Celem prowadzonych obliczeń było wyznaczenie mechanizmu fiksacji dwutlenku węgla do wybranych układów hydroksycynkowych. Reakcja ta stanowi podstawę otrzymywania szeregu materiałów zawierających w swej strukturze jony węglanowe, w szczególności WUT-1. Wyznaczono ścieżki konkurencyjnych reakcji mogących zachodzić w badanym układzie jak również przeprowadzono dyskusję na temat natury reakcji transferu protonu z powstałego wodorowęglanu do układu dialkilocynkowego.

Otrzymane wyniki w znacznym stopniu poszerzają wiedzę z zakresu chemii cynkoorganicznych pochodnych 8-hydroksychinoliny, otwierają nowe ścieżki zarówno w badaniach nad aktywacją małych cząsteczek przez związki alkilowe i hydroksylowe cynku, jak również nad potencjalnym wykorzystaniem otrzymywanych układów jako molekularnych jednostek budulcowych materiałów funkcjonalnych.

Adam Tulewicz, 20.11.2015