

Warszawa, dn. 05.12.2019 r.

mgr inż. Łukasz Mąkowski

Synteza oraz charakterystyka alkiloalkoksyłowych i alkiloaryloksyłowych związków cynku

Promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

STRESZCZENIE

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej jest synteza oraz charakterystyka nowych związków alkilowych cynku stabilizowanych ligandami alkoholowymi oraz fenolowymi o zróżnicowanej dyspozycji przestrzennej pierścieni aromatycznych. Otrzymane wyniki pozwoliły na analizę wpływu budowy wybranych ligandów na budowę molekularną i supramolekularną otrzymanych związków cynkoorganicznych. Ponadto, zbadana została aktywność wybranych modelowych związków alkiloalkoksyłowych względem tlenu molekularnego oraz wody.

W pierwszej i drugiej części pracy opisano syntezę związków alkiloalkoksyłowych oraz alkiloaryloksyłowych cynku oraz ich charakterystykę zarówno w roztworze jak i ciele stałym. Szczególną uwagę zwrócono na wpływ podstawników aromatycznych w ligandach na tworzenie się wewnątrz- oraz międzycząsteczkowych oddziaływań niekowalencyjnych. Niezwykle interesujące wyniki uzyskano dla ligandów aryloksyłowych posiadających w swojej strukturze podstawniki naftalenowe, które pozwoliły na otrzymanie serii niskokoordynacyjnych związków cynku, w których licznie występowały zarówno wewnątrzcząsteczkowe jak i międzycząsteczkowe oddziaływania niekowalencyjne typu $Zn...π$, $C-H...π$ oraz $π...π$. Ponadto, w ramach prowadzonych badań nad stabilnością związków alkiloalkoksyłowych cynku odkryto, że związek $[tBuZnOC(H)Ph_2]_3$ jest metastabilny i w temperaturze pokojowej w przeciągu 4 dni ulega ilościowemu przekształceniu do trinuklearnego związku typu *spiro* $[(tBuZn)_2Zn(OC(H)Ph_2)_4]$. Rezultatem tych prac było ustalenie kinetycznej oraz termodynamicznej struktury produktów reakcji. Dodatkowo, po raz pierwszy otrzymano i scharakteryzowano tetrameryczny związek o otwartej strukturze „ladder-type” $[PhZnOC(H)Ph_2]_4$. Jest to unikatowy wynik, gdyż taki motyw strukturalny nigdy nie był obserwowany ani postulowany dla alkiloalkoksyłanów cynku.

W trzeciej części niniejszej rozprawy opisano badania reaktywności wybranych modelowych związków alkiloalkoksyloowych cynku względem wody. W wyniku tych badań ustalono, że w pierwszym etapie reakcji hydrolizuje ligand prowadząc do powstania przejściowych alkilo(hydroksy)alkoksyloowych związków cynku. Następnie, pod wpływem większej ilości wody ulegają wieloetapowym reakcjom następczym prowadzącym do powstania bardziej złożonych związków np. alkilo(okso)cynkowych. W toku badań po raz pierwszy wyizolowano oraz scharakteryzowano oryginalny dikubiczny klaster alkilo(hydroksy)(alkosy)cynkowy $[(t\text{BuZn})_6(\text{OH})_6\text{Zn}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2]$. Jest to pierwszy przypadek, w którym taki związek został uzyskany w wyniku bezpośredniej hydrolizy związku alkiloalkoksyloowego cynku.

W części czwartej opisano badania wybranych modelowych związków alkiloalkoksyloowych cynku z tlenem molekularnym. Badania te stanowiły rozwinięcie badań prowadzonych w grupie macierzystej dotyczących wpływu drugiej sfery koordynacyjnej na przebieg reakcji utleniania. Badanie te doprowadziły do scharakteryzowania nowych związków bishelatowych oraz wniosły istotny wkład do dyskusji w przedmiotowej sprawie.

Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki w sposób znaczący poszerzyły wiedzę z zakresu projektowania oraz syntezy niskokoordynacyjnych związków alkilowych cynku stabilizowanych ligandami z podstawnikami aromatycznymi. Uzyskane rezultaty dostarczyły nowych i istotnych danych na temat wpływu wewnątrz- i międzycząsteczkowych oddziaływań niekowalencyjnych na budowę molekularną oraz krystaliczną związków alkiloalkoksyloowych i alkiloaryloksyloowych cynku. Z kolei rezultaty uzyskane w reakcjach z wodą oraz tlenem molekularnym wniosły znaczący wkład do dyskusji na temat przebiegu tych reakcji oraz wpływu podstawników aromatycznych na ich kierunek i otrzymywane produkty.