

Transformacje zdefiniowanych prekursorów cynkoorganicznych w kierunku materiałów o pożądanych właściwościach

mgr Kamil Sokołowski

Promotor: Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej była synteza i charakteryzacja układów alkilo(hydrokso)cynkowych typu $[RZnOH]$ i $[(R)_xZn_y(L)_z(OH)_n]$, jak również ich wykorzystanie jako zdefiniowanych prekursorów nanostrukturalnych form ZnO i materiałów opartych na węglanowych jednostkach budulcowych. Integralną częścią prowadzonych badań była charakterystyka właściwości fizykochemicznych otrzymywanych na różnym etapie układów molekularnych i materiałów funkcjonalnych.

W pierwszej części pracy opisano otrzymywanie i budowę modelowych związków *tert*-butylo(hydrokso)cynkowych. Zastosowanie di-*tert*-butylocynku, jako wyjściowego reagenta, umożliwiło wyizolowanie i określenie budowy w cieple stałym oraz w roztworze związku alkilo(hydrokso)cynkowego $[tBuZn(\mu_3-OH)]_6$ (**1₆**)^[I] oraz jego adduktu z 4-metylopirydyną $[tBu_6Zn_6(\mu_3-OH)_4(\mu-OH)_2(py-Me)_2]$ (**2**)^[III]. Kompleksy **1₆** i **2** są pierwszymi przykładami związków alkilo(hydrokso)cynkowych otrzymanych na drodze bezpośredniej hydrolizy homoleptycznego układu cynkoorganicznego typu R_2Zn . Związek **1₆** wykorzystany został następnie do opracowania oryginalnej metody syntezy mieszanych agregatów hydroksocynkowych zbudowanych z jednostek $[tBuZnOH]$ i $[tBuZnOtBu]$, o ogólnym wzorze $[(tBu)_4Zn_4(\mu_3-OtBu)_x(\mu_3-OH)_{4-x}]$ [**4**] jeśli $x=3$; [**5**] jeśli $x=2$; [**6**] jeśli $x=1$].^[III]

W części drugiej i trzeciej przedstawiono wyniki badań nad termicznymi i mechanochemicznymi transformacjami otrzymanych związków alkilo(hydrokso)cynkowych w kierunku nanostrukturalnych form ZnO. W wyniku kompleksowych badań właściwości termicznych związków alkilo(hydrokso)cynkowych **1₆** oraz **4-6** wykazano, że obecne w ich strukturach molekularnych ligandy hydroksylowe pozwalają na znaczne obniżenie temperatury ich rozkładu do ZnO.^[III] W szczególności wykazano, że związek **1₆** rozkłada się w rekordowo niskiej temperaturze (120 °C), a jego transformacje do nanocząstek ZnO mogą być indukowane nawet w temperaturze pokojowej przy użyciu siły mechanicznej.

W czwartej części pracy zbadano (i) reaktywność modelowych kompleksów alkilo(hydrokso)cynkowych **1₆** i **2** wobec CO₂, jak również (ii) określono wpływ obecności ligandów donorowych (tj. THF, *py-Me*) oraz nadmiaru *t*Bu₂Zn jako zewnętrznego akceptora protonu na przebieg reakcji i budowę otrzymanych produktów.^[II,IV] W ramach tej części wyizolowano i scharakteryzowano pierwszy metaloorganiczny węglan cynku, $[(tBuZn)_2(\mu_5-CO_3)]_6$ (**8**), oraz mezoporowaty materiał oparty na nanocząstkach ZnCO₃.

W piątej części pracy opisano transformacje *tert*-butylocynkowej pochodnej 8-hydroksychinoliny (q-H), $[tBuZnq]_3$, wobec wody i CO₂, prowadzące do otrzymania nowej rodziny materiałów luminescencyjnych i mikroporowatych. W rezultacie prowadzonych prac wyizolowano i scharakteryzowano m.in. *tert*-butylo(hydrokso)cynkową pochodną 8-hydroksochinoliny (q-H), $[(tBu)_2Zn_4(q)_4(\mu_3-OH)_2]$ (**11**).^[VI] Związek **11** w reakcji z CO₂ tworzy unikatowy dziesięciocynkowy luminescencyjny kompleks węglanowy cynku,

[Zn₁₀(μ₆-CO₃)₄(q)₁₂] (**12**), którego cząsteczki stanowią niezwykle interesujące molekularne jednostki budulcowe, ulegające samoorganizacji w oryginalny niekowalencyjny materiał mikroporowaty (NPM).^[VI] Otrzymany materiał wykazuje jedne z najlepszych, wśród materiałów typu NPM, właściwości sorpcyjne gazów takich jak H₂, CO₂ i CH₄ oraz wyjątkowo duże początkowe ciepła adsorpcji. Na podstawie modelowania z wykorzystaniem metody Monte Carlo opisano również sposób oddziaływania cząsteczek wybranych gazów z centrami sorpcyjnymi materiału **12**, w tym z subnanometrycznymi kieszonkami obecnymi na powierzchni klasterów [Zn₁₀(μ₆-CO₃)₄(q)₁₂]. Rezultaty tej części pracy stanowią ukoronowanie zdobytej wcześniej wiedzy na temat syntezy i reaktywności związków alkilo(hydrokso)cynkowych, których kierunek i wydajność przemian wynika z obecności w ich strukturach molekularnych reaktywnej wobec CO₂ grupy hydroksylowej -OH oraz wiązania Zn-C, o charakterze zasady Bronsteda.

Bibliografia:

- [I] W. Bury, E. Krajewska, M. Dutkiewicz, **K. Sokołowski**, K. J. Kurzydłowski, T. Płociński, I. Justyniak, Z. Kaszkur, J. Lewiński "tert-Butylzinc Hydroxide as Efficient Predesigned Precursor of ZnO Nanoparticles" *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5467.
- [II] **K. Sokołowski**, W. Bury, A. Tulewicz, A. M. Cieślak, I. Justyniak, D. Kubicki, E. Krajewska, A. Milet, R. Moszyński, J. Lewiński "Experimental and Computational Insights into Fixation of CO₂ by RZnOH Species" *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 5496.
- [III] **K. Sokołowski**, I. Justyniak, W. Bury, J. Grzonka, Z. Kaszkur, Ł. Mąkowski, M. Dutkiewicz, A. Lewalska, D. Kubicki, K. Wójcik, K. Kurzydłowski, J. Lewiński "tert-Butyl(tert-Butoxy)zinc Hydroxides: Hybrid Models for Single Source Precursors of ZnO Nanocrystals" *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 5488.
- [IV] **K. Sokołowski**, W. Bury, I. Justyniak, A. M. Cieślak, M. Wolska, K. Sołtys, I. Dziecielewski, J. Lewiński "Activation of CO₂ by tBuZnOH species: efficient routes to novel nanomaterials based on zinc carbonates" *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5271.
- [V] **K. Sokołowski**, I. Justyniak, W. Śliwiński, K. Sołtys, A. Tulewicz, A. Kornowicz, J. Lipkowski, R. Moszyński, J. Lewiński "Towards a New Family of Photoluminescent Organozinc 8-Hydroxyquinolinates with High Propensity to Form Non-Covalent Porous Materials" *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 5637.
- [VI] **K. Sokołowski**, W. Bury, D. Fairén-Jiménez, I. Justyniak, K. Sołtys, D. Prochowicz, S. Yang, M. Schröder, J. Lewiński "Permanent porosity derived from the self-assembly of highly luminescent molecular zinc carbonate nanoclusters" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 13414.