

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

mgr Adam Łukasz Tulewicz

Streszczenie

Prezentowana rozprawa łączy badania eksperymentalne i teoretyczne nad syntezą, budową i określeniem właściwości fizykochemicznych prostych cynkoorganicznych układów molekularnych stabilizowanych anionową 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 oddziaływanie niekowalencyjne. Wcześniejsze prace bazowały na zastosowaniu niedostępnego komercyjnie di-*tert*-butyllocynku 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  $\text{CO}_2$  dziesięciocynkowego kompleksu węglanu cynku,  $[\text{Zn}_{10}(\mu_6\text{-CO}_3)_4(\text{q})_{12}]$ , którego cząsteczki funkcjonują jako molekularne jednostki budulcowe samoorganizujące 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  $\text{CO}_2$  jak i  $\text{SO}_2$ . Należy podkreślić, że dotychczas reakcje związków cynkoorganicznych z  $\text{SO}_2$  nie były opisane w literaturze.

Karty bieżącej rozprawy opisują historię eksploracji podjętej zarówno na polu eksperymentalnym jak i obliczeń teoretycznych. W pierwszej części pracy przedstawiona została synteza oraz analiza fizykochemiczna alkilocynkowego prekursora,  $\text{EtZn}(\text{q})$ , będącego znakomitym związkiem wyjściowym w procesie otrzymywania kolejnych produktów. Czytelnik zostaje wprowadzony w świat struktur elektronowych cynkoorganicznych materiałów

luminescencyjnych opartych na anionie 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. Następnie zbadano reaktywność alkilocynkowego prekursora, EtZn(q), wobec wody i tlenu molekularnego. W wyniku otrzymano nowe jednostki budulcowe  $(Et)_2Zn_5(\mu_4-O)(q)_6$  i  $[EtZn(q)]_2[EtOZn(q)]_2$ , które scharakteryzowano spektralnie i metodą termogravimetryczną, a ich budowę potwierdzono na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej. Jednocześnie wykazano, że cząsteczki  $(Et)_2Zn_5(\mu_4-O)(q)_6$  funkcjonują jako molekularne jednostki budulcowe samoorganizujące się w wyniku procesów sterowanych oddziaływaniami niekowalencyjnymi w oryginalny materiał mikroporowaty. Dopelnieniem badań są pionierskie obliczenia teoretyczne mechanizmu insercji tlenu molekularnego do trójkoordynacyjnych układów typu MeZn(q) metodą DFT z udziałem funkcjonału PBE0 w bazie 6-31G++(2d,2p).

Motywnym 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  $(EtSO_3)_2(q)_6Zn_4$  oraz  $(EtS_2O_2)_2(q)_6Zn_4$ . Wyniki eksperymentalne uzupełniają obliczenia teoretyczne mechanizmu insercji dwutlenku siarki w wiązanie cynk-węgiel modelowego układu MeZn(q). Mechanizm tej reakcji został wyznaczony przy użyciu metody DFT z udziałem funkcjonału PBE0 w bazie 6-31G++(2d,2p).

W kolejnej części pracy omówiono badania nad reakcją EtZn(q) w układzie z  $H_2O/O_2/SO_2$ , które doprowadziły do wyizolowania wyjątkowo oryginalnego klastra  $[(O_2SOO)_3(SO_4)(OH)_3(O)Zn_{11}(q)_9]$ . Główny szkielet tego klastra składa się z podjednostek okso(hydrokso) cynkowych stabilizowanych ligandami hydroksychinolinowymi, do którego skoordynowany jest anion siarczanowy (VI)  $SO_4^{2-}$  oraz trzy aniony peroksysiarczanowe (IV),  $O_2SOO^{2-}$ . 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 (IV), 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 materiału WUT-1 bazując na prekursorze etylocynkowym. Pokazano, że w porównaniu z metodą opartą na pochodnej *tert*-butylocynkowej, wykorzystanie prekursora etylocynkowego stanowi alternatywę bardziej ekonomiczną. Zaprezentowano wyniki badań spektralnych układu WUT-1/SO<sub>2</sub>. Wykazano, że obecność SO<sub>2</sub> znacząco zmienia widmo luminescencji WUT-1, czyniąc z materiału WUT-1 potencjalny sensor służący do detekcji tego gazu. Finalnie, przedstawiono wyniki obliczeń teoretycznych prowadzonych metodą DFT w bazie 6-31G++(2d,2p). 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.