

Streszczenie rozprawy doktorskiej:

## **Dietylo(N-karbazolo)glin jako prekursor funkcjonalnych materiałów polimerowych i hybrydowych**

W przedstawionej pracy zbadano możliwość wykorzystania dietylo(N-karbazolo)glinu (DECAI) w syntezie organicznych N-podstawionych pochodnych karbazolu, polimerów organicznych oraz polimerów hybrydowych zbudowanych z zasadowych karboksylanów glinu. DECAI otrzymano w reakcji karbazolu z trietyloglinem. Wykazano, że w ciele stałym DECAI występuje w postaci centrosymetrycznego dimeru z płaskim centralnym pierścieniem (Al-N)<sub>2</sub>. Forma ta dominuje również w stężonych roztworach niepolarnych rozpuszczalników. Badania <sup>1</sup>H NMR wykazały zachodzenie zjawiska anizotropii magnetycznej wywołanej przez pierścienie karbazolu, której skutkiem jest nakładanie się sygnałów protonów grupy CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub> w widmie. Pod wpływem temperatury oraz rozcieńczenia dimery ulegają częściowemu rozpadowi na monomery i obie formy występują w równowadze.

W reakcjach DECAI z bezwodnikami, węglanami i estrami otrzymano szereg amidowych pochodnych karbazolu w wyniku insercji reagentów w wiązanie Al-N. Zaobserwowano, że wydajność insercji znacznie wzrasta, jeśli proces prowadzi się w polu ultradźwiękowym. Dzięki temu w niektórych układach uzyskuje się z wysoką wydajnością odpowiednie amidy, które można łatwo oczyścić przez krystalizację.

Cykliczne estry, takie jak ε-kaprolakton i laktyd w obecności DECAI ulegają polimeryzacji z otwarciem pierścienia tworząc polimery zakończone z jednej strony łańcucha podstawnikiem karbazolowym. Polimeryzacje biegną z wysokimi wydajnościami w łagodnych warunkach, ale proces inicjacji zachodzi wolniej niż propagacji, co powoduje, że współczynnik dyspersji jest stosunkowo wysoki (DI ~ 2).

W reakcjach bezwodników bursztynowego i ftalowego z DECAI po hydrolizie otrzymano dizasadowe sole karboksylanowe glinu. Stwierdzono, że w badanych układach ulegają one częściowej kondensacji z wydzieleniem niewielkich ilości kwasu i/lub wody. Na podstawie badań spektroskopowych oraz obliczeń DFT wykazano, że ligandy karboksylanowe

w pochodnych bezwodnika bursztynowego tworzą głównie wiązania mostkowe pomiędzy atomami glinu, natomiast w pochodnych bezwodnika ftalowego dominują struktury chelatowe. Metody chemii obliczeniowej wykorzystano także do analizy struktury, orbitali granicznych oraz energii poziomów otrzymanych pochodnych karbazolu. Obliczone energie poziomów molekularnych posłużyły do analizy widm UV-Vis barwnych kompleksów z przeniesieniem ładunku tworzonych w układach zawierających pochodne karbazolu i tetracyanoetylen, który ma silne właściwości elektronoakceptorowe.

**Słowa kluczowe:** amidki glinu, pochodne karbazolu, karboksylany glinu, obliczenia DFT