

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
pt. „Alkilocynkowe pochodne amidyn jako prekursorzy
klasterów oksocynkowych i nanokrystalicznych form tlenku cynku”

promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Prezentowana rozprawa doktorska jest spójnym tematycznie cyklem czterech, wymienionych poniżej artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach ogólnchemicznych i prestiżowym czasopiśmie z obszaru chemii materiałów:

P1. „Factors controlling the structure of alkylzinc amidinates: on the role of N -substituents” M. Terlecki, I. Justyniak, M. K. Leszczyński, P. Bernatowicz, J. Lewiński, *Dalton Trans.* **2023**, 69, 463–464;

P2. „Effect of the proximal secondary sphere on the self-assembly of tetrahedral zinc-oxo clusters” M. Terlecki, I. Justyniak, M. K. Leszczyński, J. Lewiński, *Commun. Chem.* **2021**, 4, 133;

P3. „Stepwise Stress-Induced Transformations of Metal-Organic Polyhedral Cluster-Based Assemblies: Where Conformational and Supramolecular Features Meet” M. Terlecki, S. Sobczak, M. K. Leszczyński, A. Katrusiak, J. Lewiński, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 13757–13764;

P4. „ZnO Nanoplatelets with Controlled Thickness: Atomic Insight into Facet-Specific Bimodal Ligand Binding Using DNP NMR” M. Terlecki, S. Badoni, M. K. Leszczyński, S. Gierlotka, I. Justyniak, H. Okuno, M. Wolska-Pietkiewicz, D. Lee, G. De Paëpe, J. Lewiński, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2105318.

Głównym celem prowadzonych badań była synteza i charakterystyka nowych imidoamidyłowych kompleksów alkilocynkowych oraz zbadanie ich reaktywności względem tlenu molekularnego i wody. Heteroleptyczne kompleksy alkilocynkowe $[RZn(L)]_x$ są interesującą klasą związków cynkoorganicznych, których budowę i właściwości chemiczne można kontrolować poprzez odpowiedni dobór monoanionowych ligandów organicznych L. Zastosowanie w tej roli anionów imidoamidyłowych, stwarza szerokie możliwości sterowania czynnikami sterycznymi i elektronowymi, a tym samym pozwala w kontrolowany sposób wpływać na strukturę kompleksów alkilocynkowych. W szczególności podstawniki przy donorowych atomach azotu ligandów imidoamidyłowych pozwalają na racjonalne wprowadzanie do bliskiego otoczenia centrów metalicznych różnych ugrupowań organicznych, które nie tylko stwarzają określone zawady steryczne, ale również mogą uczestniczyć w szeregu oddziaływań niekowalencyjnych. Ich wpływ na budowę i reaktywność kompleksów alkilocynkowych jest wciąż jednak słabo zrozumiany. Mając to na uwadze, jako modelowe ligandy w prezentowanych badaniach wybrano aniony N,N'-difenyloformimidoamidyłu (*dipf*) i benzimidoamidyłu (*bza*), wprowadzające do zewnętrznej sfery koordynacyjnej stabilizowanych kompleksów odpowiednio N-związane pierścienie aromatyczne oraz

N-związane atomy wodoru, zdolne do tworzenia specyficznych oddziaływań niekowalencyjnych, takich jak oddziaływania CH- π , π - π , Zn- π czy wiązania wodorowe.

W pierwszym etapie prac otrzymano i scharakteryzowano szereg alkilocynkowych pochodnych amidyn w reakcjach ZnR_2 ($R = Me, Et, ^tBu$) z proligandami *dipf*-H i *bza*-H. Wnikliwa analiza badanych układów reakcyjnych, z wykorzystaniem m.in. spektroskopii DOSY NMR, wykazała tendencję imidoamidylowych kompleksów alkilocynkowych do przegrupowań z udziałem równowagi Schlenka, prowadzących do utworzenia kompleksów niestechiometrycznych (publikacja **P1**). W szczególności w przypadku metylo- i etylcynkowych pochodnych *dipf* obserwowano tworzenie się kompleksów $[R_2Zn_3(dipf)_4]$, których struktura molekularna była stabilizowana przez wewnętrzząsteczkowe oddziaływania CH- π i π - π pomiędzy pierścieniami aromatycznymi w zewnętrznej sferze koordynacyjnej. Z kolei odpowiedniki z ligandami *bza* prowadziły do złożonych wieloskładnikowych mieszanin, obejmujących m.in. kompleksy $[R_3Zn_4(bza)_5]$, $[RZn_3(bza)_5]$ i $[R_4Zn_5(bza)_6]$. W przypadku obu ligandów pochodne tert-butylocynkowe tworzyły związki stechiometryczne $[^tBuZn(dipf)]_2$ i $[^tBuZn(bza)]_4$, oczekiwane dla reakcji równomolowych. Te złożone układy reakcyjne zostały następnie wykorzystane w badaniach nad reaktywnością imidoamidylowych kompleksów alkilocynkowych względem tlenu molekularnego, które pozwoliły lepiej zrozumieć wpływ zewnętrznej sfery koordynacyjnej i przegrupowań z udziałem równowagi Schlenka na przebieg reakcji z O_2 i stabilizację produktów utleniania.

W kolejnym etapie prac, etylcynkowe pochodne *dipf* i *bza* wykorzystano do otrzymania klasterów oksocynkowych w otocze ligandów imidoamidylowych, które posłużyły jako modelowe układy w badaniach nad procesami samoorganizacji kierowanymi za pomocą oddziaływań niekowalencyjnych. W efekcie, bazując na systematycznej analizie struktur krystalicznych szeregu kompleksów oksocynkowych stabilizowanych izostrukturnymi ligandami O,O-, O,N- i N,N-donorowymi, wykazano ogromne, dotychczas nieeksploatowane, możliwości kontrolowania struktury supramolekularnej kompleksów oksocynkowych za pomocą międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w bliskiej zewnętrznej sferze koordynacyjnej (publikacja **P2**). Z kolei badania rentgenostrukturalne z wykorzystaniem diamentowej komory ciśnieniowej typu DAC (ang. diamond anvil cell) nad strukturą supramolekularną kompleksu $[Zn_4O(dipf)_6]$ pokazały interesujące indukowane ciśnieniem przejścia fazowe, związane z ruchem konformacyjnym pierścieni aromatycznych, które były propagowane przez sieć międzycząsteczkowych oddziaływań CH- π (publikacja **P3**). Uzyskane w ten sposób wyniki, w połączeniu z bogatym solwatomorfizmem kompleksu $[Zn_4O(dipf)_6]$, wskazują na wysoką adaptacyjność jego elastycznej zewnętrznej sfery koordynacyjnej, zbudowanej z 12 grup fenylowych, zdolnych do ruchów konformacyjnych.

W ostatniej części badań, etylcynkowe pochodne *dipf* i *bza* zastosowano jako prekursorzy nanometrycznych form tlenku cynku (ZnO). Wykazano, że w przypadku badanych układów zastosowanie standardowej procedury, obejmującej ekspozycję roztworu prekursora cynkoorganicznego na działanie powietrza, nie prowadzi do fazy nanokrystalicznego ZnO, lecz proces zatrzymuje się na etapie stabilnych produktów pośrednich, obejmujących m.in. klasterzy oksocynkowe. Dopiero wykorzystanie zmodyfikowanego podejścia, bazującego na kontrolowanych reakcjach hydrolizy, pozwoliło na otrzymanie nowych nanokrystalików ZnO w otoczkach ligandów imidoamidylowych. Szczególnie interesujące wyniki otrzymano z udziałem etylcynkowej pochodnej *bza*-H, która otworzyła drogę do pierwszej syntezy nanopłytek ZnO o precyzyjnie kontrolowanej grubości w zakresie uwięzienia kwantowego (publikacja **P4**). Wnikliwe badania struktury otrzymanych nanopłytek, z zastosowaniem związków modelowych i zaawansowanych technik spektroskopii NMR w ciele stałym, wykazały,

że anizotropowy wzrost nanokryształów jest kontrolowany przez bimodalny charakter otoczki ligandów, zawierającej formy anionową *bza* i neutralną *bza-H*, które wiążą się selektywnie odpowiednio do polarnych i niepolarnych powierzchni wurcytowego ZnO.

Prezentowane badania mają charakter interdyscyplinarny i łączą w sobie aspekty chemii metaloorganicznej i supramolekularnej oraz chemii materiałów funkcjonalnych. Uzyskane wyniki przyczyniły się do lepszego zrozumienia wpływu zewnętrznej sfery koordynacyjnej na budowę i reaktywność kompleksów alkilocynkowych oraz właściwości produktów ich kontrolowanych transformacji. Umożliwiło to opracowanie nowych sposobów kontrolowania struktury supramolekularnej klasterów oksocynkowych oraz pierwszego podejścia syntetycznego do 2D nanokryształów ZnO o precyzyjnie kontrolowanej grubości. Dalsze badania w tym kierunku mogą otworzyć drogę do nowych interesujących układów reakcyjnych jak i nowych materiałów funkcjonalnych o unikalnych właściwościach.

Słowa kluczowe: amidyny, kompleksy alkilocynkowe, zewnętrzna sfera koordynacyjna, tlenek cynku, oddziaływania niekwalencyjne

