

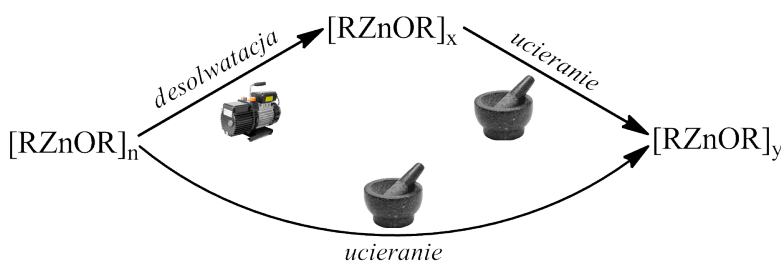
Związki alkiloalkoksyłowe cynku: Nowe spojrzenie na stary problem

Kompleksy alkiloalkoksyłowe cynku są przedmiotem badania od ponad 150 lat. Już od samego początku problem ich agregacji w roztworze oraz ciele stałym budził zainteresowanie naukowców tak z punktu widzenia badań podstawowych jak i potencjalnych aplikacji w przemyśle. Z tych powodów niniejszy projekt będzie się skupiał na syntezie nowych kompleksów o po danej dotychczas nie potwierdzonej budowie molekularnej. W ramach projektu duży nacisk zostanie położony na syntezę kompleksów niskokoordynacyjnych stabilizowanych oddziaływaniami Zn... . Grupa tych związków jest relatywnie słabo poznana choćże wstępnych badań wynika, że ma bardzo interesujące właściwości zwłaszcza w kontekście aktywacji tlenu. Cel ten planujemy osiągnąć poprzez zastosowanie szerokiego spektrum ligandów alkoksyłowych oraz aryloksyłowych zawierających w swojej budowie podstawniki aromatyczne oraz allilowe umożliwiające powstawanie wewnątrz- i międzyczęsteczkowych słabych oddziaływań. Uzyskane w ten sposób kompleksy zostaną wykorzystane jako modelowe układy w dalszych częściach projektu.

Od samego początku badania w grupie prof. Lewickiego były związane z aktywacją tlenu molekularnego. Ostatnie badania w tym temacie pokazały, że obecnie wewnątrzcząsteczkowych słabych oddziaływań ma istotny wpływ na kierunek reakcji utleniania. W wyniku tych badań udało się strukturalnie scharakteryzować pierwszy, o mionuklearny aryloksyhydroksyłowy kompleks cynku zawierający w swojej strukturze ugrupowanie nadtlenukowe. Mając na uwadze, że badania związane z rolą słabych oddziaływań na aktywację tlenu znajdują się w początkowym etapie, będą one kontynuowane w celu określenia dokładnego mechanizmu reakcji. Z tego powodu wszystkie otrzymane w ramach tego projektu niskokoordynacyjne kompleksy cynku zostaną poddane reakcjom testowym w celu zbadania ich reaktywności względem tlenu. Wyniki tych badań pozwolą lepiej zaplanować dalszy kierunek rozwoju tej tematyki.

Równoległe do opisanych powyżej badań będą prowadzone prace nad syntezą i badaniem reaktywności kompleksów diallilocynkowych. Obecnie liczba doniesień literaturowych w tej tematyce jest bardzo nieliczna tak więc zaproponowane w tym zakresie badania powinny znacząco poszerzyć ogólną wiedzę na temat układów metaloorganicznych zawierających grupy allilowe jako podstawnik.

Drugą częścią projektu będzie związana z bardzo interesującymi oraz niezwykle innowacyjnymi badaniami z zakresu przekształceń w ciele stałym. Prowadzone w naszej grupie systematyczne badania wykazały, że tego typu podejście do syntezy nowych kompleksów może przynieść zaskakujące rezultaty w postaci opublikowania pierwszej, trimerycznej struktury związku alkiloalkoksyłowego, która przez wiele dekad umykała naukowcom. Struktury tej nie przewidywały nawet obliczenia komputerowe. Okazało się, że do otrzymania tego związku niezbędnym było nowe podejście syntetyczne (Schemat 1).



Schemat 1.

W wyniku prowadzonych badań uzyskano dimeryczny kompleks zawierający w sobie dwie cząsteczki zasady Lewisa, które w istocie były rozpuszczalnikiem tej reakcji. Następnie związek ten został poddany procesowi desolwatacji w łagodnych warunkach obniżonego ciśnienia oraz lekko podwyższonej temperatury. Uzyskany mas poddesolwacyjny zrekrystalizowano uzyskując niespodziewany produkt. Analiza strukturalna otrzymanych mono krysztalów ujawniła, że związek ten przyjął bez precedensów, nie przewidzian wcześniej struktur trimeryczny. W następnym etapie kompleks ten został utarty przy pomocy szklanej bagietki ulegając przekształceniu do układu tetramerycznego.

W ramach niniejszego projektu planujemy zastosować zarówno desolwatację jak i mechanochemiczne ucieranie do syntezy kompleksów oraz badania przekształceń w ciele stałym. Zakładamy, że takie podejście pozwoli uzyskać nowe struktury o niespodziewanej budowie.

Przedstawione badania powinny przyczynić się do lepszego zrozumienia procesów transformacji w ciele stałym zachodzących w oparciu o procesy ucierania i desolwatacji. Ponadto poszerzone zostanie wiedza z zakresu reakcji utleniania oraz wpływu elektronów na budowę molekularną i reaktywność względem małych cząsteczek.