

mgr inż. Bartosz Przybył

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Stereochemia i właściwości 4+1 koordynacyjnych pochodnych

ftalocyjaniny cynku

promotor: prof. dr hab. Jan Janczak

Oddział Badań Strukturalnych

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu

Wrocław 2017

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej było otrzymanie nowych koordynacyjnych pochodnych ftalocyjaniny cynku (ZnPc) z ligandami organicznymi i nieorganicznymi w postaci krystalicznej oraz ich pełna charakterystyka strukturalna w oparciu o metody rentgenowskie. Badania te miały na celu określenie wpływu aksjalnego kompleksowania na ograniczenie oddziaływań π - π pomiędzy cząsteczkami w cieple stałym w porównaniu do ZnPc niekoordynowanej aksjalnie. Jest to bardzo ważne ze względu na fakt, iż ftalocyjanina cynku, tak jak inne metaloftalocyjaniny, wykazuje bardzo niską rozpuszczalność w większości rozpuszczalników, co ogranicza jej możliwe zastosowania. Wprowadzenie dodatkowego ligandu do sfery koordynacyjnej jonu centralnego ZnPc jest jedną z metod jej modyfikacji w kierunku zwiększenia rozpuszczalności. Dodatkowy ligand pełni rolę przeszkody przestrzennej dla oddziaływań π - π z jednej strony cząsteczki ZnPc, natomiast wysunięcie centralnego jonu poza płaszczyznę cząsteczki w kierunku ligandu i następujące po tym odkształcenie makrocyklu zmniejsza siłę oddziaływań z drugiej strony cząsteczki.

W niniejszej rozprawie doktorskiej opisano sposób otrzymywania i krystalizacji 9 aksjalnych kompleksów ZnPc z następującymi ligandami: *n*-butyloamina, *n*-pentyloamina, *n*-heptyloamina, 3,4-dimetylopirydyna, 4-etylopirydyna, imidazol, *N*-metyloimidazol, *N*-(2-pirymidylo)imidazol oraz anion bromkowy. Łącznie opisano 10 struktur krystalicznych (dla kompleksu z 3,4-dimetylopirydyną otrzymano dwie odmiany polimorficzne). Dla wszystkich kompleksów z ligandami aromatycznymi zbadano rozpuszczalność w podstawowych rozpuszczalnikach organicznych, stwierdzając znaczące jej zwiększenie w stosunku do ZnPc. Mając na uwadze potencjał aplikacyjny powyższych związków wykonano badania UV-Vis-

NIR ich roztworów, a także badania termogravimetryczne próbek krystalicznych w celu określenia ich trwałości.

Dla opisanych kompleksów wykonano również obliczenia bazujące na metodach DFT w celu optymalizacji geometrii cząsteczek (współrzędne atomów otrzymane na podstawie metod dyfraktometrycznych wykorzystano jako dane wejściowe) i określenia oddziaływań międzycząsteczkowych na konformację w ciele stałym. Wyznaczono również powierzchnie orbitali HOMO i LUMO i stwierdzono brak wpływu aksjalnego kompleksowania na strukturę elektronową pierścienia ftalocyjaninowego, co znalazło pełne potwierdzenie w pomiarach UV-Vis-NIR, otrzymując podobne widma absorpcyjne jak dla niekompleksowanej ZnPc.