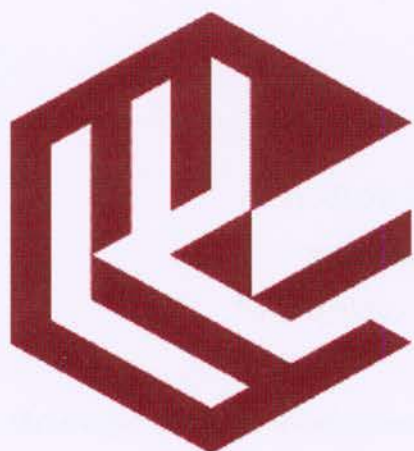


PRACA
DOKTORSKA

ROZPRAWA DOKTORSKA



IchF

mgr inż. Zbigniew Wróbel

Kompleksy cynkoorganiczne stabilizowane wybranymi ligandami tlenowo-azotowymi: Synteza, budowa, reaktywność i procesy samoorganizacji

Promotor: Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

Rozprawa doktorska została przygotowana w ramach
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

A-21-7
K-8-184
K-c-125

Warszawa, sierpień 2021

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.544/21



80000000343486

ROZPRAWY A KURTYRKA

ICRF



Instytut Chemii Fizycznej PAN

Instytut Chemii Fizycznej PAN
ul. Kasprzaka 47, 01-224 Warszawa
tel. 22 632 40 00, 22 632 40 01, 22 632 40 02
e-mail: icrf@icrf.edu.pl



B.544/21

Praca współfinansowana:

Ze środków Narodowego Centrum Nauki

w ramach projektu MAESTRO

Nr projektu - DEC-2012/04/A/ST5/00595

*Aktywacja tlenu molekularnego przez związki metaloorganiczne metali grup
głównych: Nowe spojrzenie na stary problem*



Składam Serdecznie Podziękowania

Promotorowi, Panu Profesorowi Januszowi Lewińskiemu

*za wskazanie niezwykle inspirujące oraz ciekawej tematyki badawczej,
nieustanną inspirację, zaangażowanie oraz cenne rady,
a także za wszechstronną pomoc i cierpliwość w trakcie realizowania pracy;*

Pani dr inż. Iwonie Justyniak

za pomoc w części krystalograficznej niniejszej pracy;

dr inż. Tomkowi Pietrzakowi oraz dr inż. Michałowi Leszczyńskiemu

*za wspólne dyskusje naukowe, wszechstronne analizy i celne sugestie
podczas powstawania niniejszej rozprawy;*

Wszystkim Koleżankom i Kolegom z LewińskiGroup

za wspaniałą atmosferę pracy;

*Szczególne podziękowania kieruję do **Żony**
za wsparcie na które zawsze mogłem liczyć*

STOSOWANE SKRÓTY I OZNACZENIA

Ar	-	grupa arylowa
AIBN	-	azobis(izobutyronitryl); 2-(2-cyjanopropan-2-ylodiazenylo)-2-metylopropanonitril (ang. <i>Azobisisobutyronitrile</i>)
<i>azol</i>	-	ligand azyrydenoetanolowy
BDI(ⁱ Pr)	-	2-[(2,6-di-izopropylofenylo)amino]-4-[(2,6-di-izopropylofenylo)imino]-pent-2-en
<i>bipy</i>	-	4,4'-bipirydyna
Boc	-	grupa <i>tert</i> -butoksykarbonylową (ang. <i>tert</i> -butyloxycarbonyl)
<i>bpe</i>	-	1,2-bis(4-pirydylo)-etan
CCDC	-	Cambridge Crystallographic Data Centre
CHP	-	wodoronadtlen kumylu
CN	-	pochodne cynchoniny
DOSY NMR	-	dyfuzyjna spektroskopia NMR
DBF	-	dibutyloformamid
DEF	-	dimetyloformamid
DMF	-	dimetyloformamid
Et	-	grupa etylowa
Et ₂ O	-	eter dietylowy
H ₂ BDC	-	kwasy 1,4-benzenodikarboksylowym
H ₂ ProlBoc	-	kwasy N-prolino-2-aminodifenylo-4,4'-karboksylowy
H- <i>bdmap</i>	-	1,3-bis(dimetyloamino)-2-propanol
<i>hpp</i>	-	ligand 1,3,4,6,7,8-heksahydro-2H-piryrido[1,2-a]pirymidynowy
IR	-	spektroskopia w podczerwieni
L	-	ligand
LbL	-	technika zwana warstwa po warstwie (ang. <i>Layer by Layer</i>)
M	-	atom metalu
MBU	-	molekularna jednostka budulcowa (ang. <i>Molecular Building Unit</i>)
Me	-	grupa metylowa
MIL	-	materiały porowate otrzymane w Instytucie Lavoisiera
MOF	-	nieorganiczno-organiczne materiały porowate (ang. <i>Metal-Organic Framework</i>)
NBD	-	dianion kwasu 2-nitro-1,4-benzeno dikarboksylowego
NMR	-	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
NOTT	-	materiały porowate otrzymane na Uniwersytecie Nottingham
PCP	-	porowate polimery koordynacyjne (ang. <i>Porous Coordination Polymers</i>)
Ph	-	grupa fenylowa

PhCH ₃	-	toluen
PXRD	-	dyfraktometria proszkowa
PyMe	-	4-metylopirydyna
PyrC(O)H	-	anion aldehydu pirolowego
Py ⁱ Pr	-	ligand piroloiminowy
PyrPyr ^l	-	anion 2,2'-(1'-pirolinylo)-pirolu
q	-	ligand 8-hydroksychinolinowy
R	-	grupa organiczna
SBU	-	drugorzędowa jednostka budulcowa (ang. <i>Secondary Building Unit</i>)
SALE	-	wymiana łącznika wspomagana rozpuszczalnikiem (ang. <i>Solvent-Assisted Linker Exchange</i>)
TBHP	-	wodorotlenek <i>tert</i> -butylowy
<i>tbo</i>	-	ligand 1,4,6-triaza-bicyklo-[3.3.0]okt-4-enowy
^t Bu	-	grupa 1,1-dimetyloetylowa (<i>tert</i> -butylowa)
^t Bu-DAB	-	1,4-di- <i>tert</i> -butylo-1,4-diaza-1,3-butadien
THF	-	tetrahydrofuran
η	-	hapecyjność, gdzie liczna w górnym indeksie oznacza liczbę atomów, którymi ligand łączy się z atomem centralnym
κ	-	ligand chelatujący
μ	-	ligand mostkujący, liczba w górnym indeksie oznacza liczbę atomów metalu, które wiąże ze sobą ligand mostkując

Kompleksy cynkoorganiczne stabilizowane wybranymi ligandami tlenowo-azotowymi: Synteza, budowa, reaktywność i procesy samoorganizacji

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej jest synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami typu N,O wśród których można wyróżnić pochodne pirolu i indolu oraz ftalimid, a następnie zbadanie ich reaktywności względem małych molekuł: ditlenu, wody i siarki elementarnej. Pierwsza część prac obejmowała syntezę kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi i imidowym oraz badanie wpływu czynników sterycznych i elektronowych (generowanych przez grupę alkilową oraz ligand chelatujący) na ich budowę. Ważnym elementem prowadzonych prac było zbadanie wpływu konkurencyjności pomiędzy klasycznym wiązaniem donorowo akceptorowym, a oddziaływaniem typu $Zn \cdots \pi$ na budowę kompleksów alkilocynkowych w ciele stałym. W toku prowadzonych badań otrzymano pierwszy jednowymiarowy polimeryczny łańcuch utworzony na drodze niekowalencyjnych oddziaływań, $Zn \cdots \pi$, pomiędzy monomerycznymi alkilocynkowymi fragmentami stabilizowanymi przez ligand pirolowy i indolowy o wzorach $[EtZn(L)]_n$ (gdzie L = ligand pirolowy lub indolowy). Ponadto zaprezentowano nowe podejście do racjonalnej syntezy kompleksów heterometalicznych, otrzymując i charakteryzując w ciele stałym związek litowocynkowy $[(EtZn)_2(L4)_3Li_4(THF)_7]_2$ (gdzie L4 = dianion kwasu 2-pirolokarboksyłowego). Wykorzystując racjonalnie zaprojektowane, trójfunkcyjne proligandy pirolowe wyizolowano szereg kompleksów etylcynkowych: począwszy od oktanuklearnego kompleksu o wzorze $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$, poprzez metaloorganiczny polimer koordynacyjny 1D o wzorze $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$, oraz zinterpenetrowany 3D, $[(EtZn)_2(L6)]_{4n}$. Dodatkowo rozwinięto tematykę związaną z zapobieganiem interpenetracji występującej w materiałach porowatych. Oryginalne podejście, polegające na dodaniu do środowiska reakcyjnego katalitycznej ilości związku cynkoorganicznego stabilizowanego trójfunkcyjnym ligandem pirolowym o innych właściwościach elektronowych oraz sterycznych, doprowadziło do wyizolowania oraz scharakteryzowania niezinterpretowanego układu 3D o wzorze $[(EtZn)_2(L6)]_{4n}$ i identycznej topologii co jego zinterpretowany analog. Zaprezentowana metodologia otwiera nową ścieżkę w racjonalnym zapobieganiu występowania zjawiska interpenetracji w 3D hybrydowych organiczno-nieorganicznych materiałach porowatych.

Streszczenie

W następnym etapie badań dobrze zdefiniowane układy cynkoorganiczne stabilizowane ligandami wykorzystano do aktywacji wybranych małych molekuł, tj. ditlenu, siarki elementarnej i wody. W wyniku kontrolowanego utleniania tlenem molekularnym związków alkilocynkowych stabilizowanych ligandem pirolowym z terminalną grupą estrową, wyizolowano oraz scharakteryzowano kompleksy akolksycynkowe o unikalnej budowie trimerycznej $[(L2)Zn(\mu_2-O^tBu)_3]$ i tetramerycznej $[(L2)Zn(\mu_3-OEt)_4]$. Jednocześnie wykazano, że reakcje alkoholizy kompleksu $[(L2)ZnEt]$ z EtOH lub $tBuOH$ nie prowadzą do odpowiednich związków alkoksylowych cynku, co udowodniło przewagę procesu utleniania nad reakcjami alkoholizy w syntezie związków alkoksylowych cynku. Bardzo interesujące wyniki otrzymano również w trakcie badań nad reaktywnością kompleksu etylcynkowego $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ stabilizowanego kwasem 2-pirolokarboksylowym wobec ditlenu i wody. Wykazano, że w wyniku kontrolowanego utleniania oraz hydrolizy wyjściowego kompleksu alkilocynkowego, $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, powstają multinuklearne kompleksy: oksoalkilonadtlenk cynku $[Zn_3(\mu_3-OOEt)_3Zn(\mu_4-O)(L4)_3Zn_3(\mu_2-OOEt)_3(THF)_3]_2$, oraz oksohydroksycynkowy $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$. Pierwszy z wymienionych związków, alkilonadtlenk cynku, charakteryzuje się wysoką niestabilnością i ulega samorzutnemu rozpadowi pod wpływem ucierania przy użyciu szklanej bagietki, natomiast drugi z wymienionych kompleksów samoorganizuje się w ciele stałym do niekowalencyjnego materiału mikroporowatego. Ciekawy wynik otrzymano również wykorzystując dotychczas pomijany w chemii związków cynkoorganicznych ftalimid. W wyniku reakcji kompleksu etylcynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym z siarką elementarną wyizolowano unikalny kompleks o wzorze $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$, charakteryzujący się porowatą budową supramolekularną. W jego strukturze obok reaktywnych grup Zn-Et można wyróżnić motyw $[Zn_4(\mu_4-S)]^{6+}$, analogiczny do układów oksocynkowych $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$.

Podsumowując, przedstawione wyniki pokazują nowe spojrzenie na chemię związków alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi oraz ftalimidem. Dodatkowo, poszerzają oraz uzupełniają dotychczasową wiedzę w obszarze reaktywności związków cynkoorganicznych względem małych molekuł: ditlen, siarka elementarna oraz woda. Rezultaty przedstawionych badań pokazują niezwykle możliwości wykorzystania wielofunkcyjnych ligandów pirolowych do otrzymywania układów bimetalicznych oraz jedno- i trójwymiarowych zinterpenetrowanych oraz niezinterpenetrowanych cynkoorganicznych polimerów koordynacyjnych. Otrzymane wyniki otwierają ścieżkę do racjonalnej syntezy materiałów funkcjonalnych o unikalnych właściwościach.

Organozinc complexes stabilized by oxygen-nitrogen ligands: Synthesis, structure, reactivity and self-assembly processes

The presented PhD thesis describes the synthesis and characterization of alkylzinc complexes stabilized by N,O-donating ligands such as pyrrole and indole derivatives as well as phthalimide, and their reactivity towards small molecules: dioxygen, water and elemental sulphur. The first part of the study included the synthesis of alkylzinc complexes stabilized by the selected ligands and investigation of the influence of steric and electronic factors (generated by the alkyl group and the chelating ligand) on their structure. An essential element of the study was to investigate the impact of competition between the classic donor-acceptor bond and the $\text{Zn}\cdots\pi$ type interaction on the structure of alkylzinc complexes in the solid-state. As a result, an unprecedented one-dimensional polymeric chain interconnected by $\text{Zn}\cdots\pi$ type non-covalent interactions was obtained as a result of self-assembly of monomeric alkylzinc fragments stabilized by pyrrole or indole ligands with formulas $[\text{EtZn}(\text{L})]_n$ (where L = pyrrole or indole ligand). Moreover, a new approach to the rational synthesis of heterometallic complexes was presented which allow to obtain and characterizing in the solid-state the lithium-zinc compound $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})_3\text{Li}_4(\text{THF})_7]_2$ (where L4 = 2-pyrrolicarboxylic acid dianion). Using rationally designed, trifunctional pyrrole proligands, several ethylzinc complexes were isolated, e.g.: the octanuclear complex $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$, the 1D organometallic coordination polymer $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4\cdot\text{PhCH}_3\}_n$, and the 3D interpenetrated structure of $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$. Additionally, the conducted research involved the development of efficient strategies aiming at prevention of undesired interpenetration in microporous materials. The proposed original approach, involving addition of a catalytic amount of an organozinc compound stabilized by a trifunctional pyrrole ligand, with different electronic and steric properties, led to the isolation and characterization of the non-interpenetrated 3D system $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ with the same topology as its interpenetrated analogue. The presented methodology opens a new path in the rational prevention of interpenetration in 3D hybrid organic-inorganic porous materials.

Well defined alkylzinc complexes stabilized by mentioned ligands, obtained in the first stage of research, were used as a substrate in further studies concerning their reactivity towards small molecules like dioxygen, water and elemental sulphur. As a result of controlled oxidation of alkylzinc compounds stabilized with a pyrrole ligand with a terminal ester group, alkoxylate complexes with a unique trimeric $[(\text{L2})\text{Zn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_3]$ and tetrameric $[(\text{L2})\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_4]$ structures were isolated and characterized. It was also shown that the alcoholysis

Abstract

reactions of the $[(L2)ZnEt]$ complex using EtOH or t BuOH did not lead to the corresponding zinc alkoxylates compounds, which shows the advantage of the oxidation process over the alcoholysis reactions in the synthesis of zinc alkoxylate compounds.

Very interesting results were also obtained during the investigation of the reactivity of the ethylzinc complex $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ stabilized by 2-pyrrolicarboxylic acid dianion towards oxygen and water. As a result of controlled oxidation and hydrolysis of the initial compound, $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, multinuclear complexes were formed: zinc oxoalkylperoxide $[Zn_3(\mu_3-OOEt)_3Zn(\mu_4-O)(L4)_3Zn_3(\mu_2-OOEt)_3(THF)_3]_2$, and zinc oxohydroxide $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$. The former alkylperoxide complex was highly reactive and decomposed spontaneously upon grinding with a glass rod. On the other hand, the latter oxohydroxide complex were found to self-assemble in solid state forming a non-covalent microporous material. Interestingly, further investigation concerning phthalimide-stabilised ethylzinc complexes revealed that upon their reaction with elemental sulphur a unique $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$ complex was isolated, which additionally exhibited microporous molecular structure. In its structure, apart from the reactive Et-Zn groups, the motif $[Zn_4(\mu_4-S)]^{6+}$ can be distinguished which is analogous to the zinc oxides $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$.

In conclusion, the presented results shed new light on the chemistry of alkyl zinc compounds stabilized with pyrrole and phthalimide ligands. Moreover, the data substantially expands and supplements our contemporary knowledge of the reactivity of organozinc complexes towards small molecules: oxygen, elemental sulfur and water. The results of the presented research show the remarkable possibilities of using multifunctional pyrrole ligands to obtain bimetallic systems as well as one- and three-dimensional interpenetrated and non-interpenetrated coordination organozinc polymers. The obtained results open the path to the rational synthesis of functional materials with unique properties.

Spis treści:

1. WPROWADZENIE I CEL PRACY	13
2. PRZEGLĄD LITERATURY	15
2.1. KOMPLEKSY ALKILOCYNKOWE STABILIZOWANE LIGANDAMI PIROLOWYMI.	15
2.2. KOMPLEKSY ALKILOCYNKOWE STABILIZOWANE LIGANDAMI KARBOKSYLANOWYMI.	23
2.3. REAKCJE ZWIĄZKÓW ALKILOCYNKOWYCH Z TLENEM MOLEKULARNYM.	28
2.3.1. Historia utleniania związków alkilocynkowych tlenem molekularnym.	28
2.3.2. Aktualny stan badań w obszarze utleniania związków alkilocynkowych.	30
2.4. REAKCJE ZWIĄZKÓW ALKILOCYNKOWYCH Z SIARKĄ ELEMENTARNĄ.....	52
2.5. HYDROLIZA KOMPLEKSÓW ALKILOCYNKOWYCH STABILIZOWANYCH WYBRANYMI LIGANDAMI	54
2.6. PROJEKTOWANIE POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH.....	62
2.7. INTERPENETRACJA W MATERIAŁACH POROWATYCH TYPU MOF.	66
2.7.1 Zapobieganie interpenetracji w materiałach porowatych typu MOF.....	68
2.7.2. Częściowa interpenetracji w materiałach porowatych typu MOF.	75
2.7.3. Kontrolowanie interpenetracji w materiałach porowatych typu MOF.	77
2.8. MATERIAŁY FUNKCJONALNE OPARTE NA ODDZIAŁYWANIACH NIEKOWALENCYJNYCH.	79
3. WYNIKI WŁASNE	84
3.1. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA KOMPLEKSÓW ALKILOCYNKOWYCH STABILIZOWANYCH LIGANDAMI Z PIERŚCIENIEM PIROLOWYM I FTALIMIDOWYM.....	84
3.1.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionowymi ligandami ze szkieletem pirolowym lub ftalimidowym	87
3.1.1.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandem ftalimidowym.....	88
3.1.1.2. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionem estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksydanowego.....	91
3.1.1.3. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionem estru metylowego kwasu 2-indolokarboksydanowego	94
3.1.2. Synteza i budowa kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych dianionowymi ligandami o szkielecie pirolowym.....	98
3.1.2.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych dianionem kwasu 2-pirolokarboksydanowego.....	99
3.1.2.2. Synteza i charakterystyka kompleksów heterometalicznych stabilizowanych dianionem kwasu 2-pirolokarboksydanowego.....	103
3.1.2.3. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych dianionem kwasu 2-indolokarboksydanowego	106

3.1.3. Kompleksy molekularne oraz polimery koordynacyjne zawierające trójfunkcyjny dianionowy ligand pirolowy	108
3.1.3.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych dianionem monoestru metylowego kwasu 2,5-pirolodikarboksylanowego.....	108
3.1.3.2. Badanie zdolności kompleksu [(EtZn) ₂ (L6)(Et ₂ O)] ₄ do tworzenia metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych. Nowe podejście do zapobiegania interpenetracji sieci koordynacyjnych.	112
3.1.4. Podsumowanie badań dotyczących syntezy i charakterystyki kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionowymi ligandami ze szkieletem pirolowym lub ftalimidowym.....	126
3.2. BADANIE REAKTYWNOŚCI KOMPLEKSÓW ALIKOCYNKOWYCH WZGLĘDEM MAŁYCH MOLEKUŁ: TLENU MOLEKULARNEGO, SIARKI ELEMENTARNEJ I WODY	127
3.2.1. Reakcje kompleksów alkilocynkowych z tlenem molekularnym.....	128
3.2.1.1. Reakcje tlenu molekularnego z alkilocynkowymi pochodnymi estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksylanowego.....	128
3.2.1.1.1. Badanie reaktywności kompleksu etylocynkowego stabilizowanego monoanionowym ligandem o szkielecie pirolowym względem wybranych alkoholi	135
3.2.1.2. Reakcja tlenu molekularnego z tert-butylooksocynkową pochodną estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksylanowego.....	137
3.2.1.3. Reakcje tlenu molekularnego z alkilocynkowymi pochodnymi estru metylowego kwasu 2-indolokarboksylanowego	140
3.2.1.4. Reakcje tlenu molekularnego z alkilocynkowymi pochodnymi kwasu 2-pirolokarboksylanowego.....	143
3.2.1.5. Reakcje tlenu molekularnego z alkilocynkowymi pochodnymi ftalimidowymi.	147
3.2.3. Badanie reaktywności wybranych kompleksów alkilocynkowych w stosunku do wody.....	152
3.2.3.1. Reakcja kompleksu etylocynkowego stabilizowanego dianionowym ligandem kwasu 2-pirolokarboksylanowym z wodą.....	152
3.2.3.2. Reakcja kompleksu etylocynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym z wodą.....	156
3.3.3. Podsumowanie wyników badań dotyczących reaktywności kompleksów alkilocynkowych względem małych molekuł: ditlenu, siarki elementarnej oraz wody.	158
4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW WŁASNYCH.....	161
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	165
5.1. UWAGI OGÓLNE	165
5.2. SYNTEZA ZWIĄZKÓW ALKILOCYNKOWYCH:	166
5.3. BADANIE REAKTYWNOŚCI ZWIĄZKÓW ALKILOCYNKOWYCH Z DITLENEM, WODĄ I SIARKĄ ELEMENTARNĄ.	174
5.4. METODYKA BADAŃ RENTGENOSTRUKTURALNYCH I DANE KRYSTALOGRAFICZNE.	179
6. BIBLIOGRAFIA.....	185

1. Wprowadzenie i cel pracy

W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny rozwój w obszarze chemii kompleksów cynkoorganicznych stabilizowanych dwufunkcyjnymi ligandami chelatującymi. Zainteresowanie tą szeroką grupą związków wynika z ich różnorodności strukturalnej i plastyczności w modelowaniu właściwości fizykochemicznych oraz ze względu na ich praktyczne zastosowania jako reagenty w różnorodnych stechiometrycznych i katalitycznych reakcjach organicznych, procesach polimeryzacji czy też jako efektywne prekursory w chemii materiałów funkcjonalnych. Obecnie, w przeważającej części badań wykorzystuje się różnorodne układy metaloorganiczne stabilizowane bogatym wachlarzem ligandów różniących się zawadą steryczną, jak i właściwościami elektronowymi. Niemniej jednak w licznych przypadkach wiedza na temat wpływu liganda chelatującego na reaktywność badanych układów wciąż pozostaje ograniczona ze względu na labilność strukturalną tego typu kompleksów i trudnością z wyizolowaniem produktów jednostkowych przemian, np. w reakcjach utleniania, hydrolizy czy protonolizy związków cynkoorganicznych.

Od 30 lat w zespole Profesora Lewińskiego prowadzone są systematyczne badania nad budową oraz reaktywnością kompleksów metaloorganicznych stabilizowanych racjonalnie zaprojektowanymi ligandami dwu- jak i wielofunkcyjnymi. Intensywne prace w obszarze reaktywności związków metaloorganicznych cynku z małymi molekułami, takimi jak tlen molekularny, siarka elementarna oraz woda doprowadziły do przełomowych odkryć i wytyczenia nowych kierunków badań. Na szczególne podkreślenie zasługuje nowe spojrzenie na procesy aktywacji tlenu molekularnego i zaproponowanie nowego mechanizmu utleniania kompleksów metaloorganicznych z centrum metalicznym nieaktywnym w procesach redoks z tlenem molekularnym. Prowadzone prace o charakterze podstawowym, znalazły zastosowanie m. in. w reakcjach katalitycznej epoksydacji enonów, jako inicjatory w reakcjach rodnikowych oraz jako inicjatory w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych. Ponadto prace te otworzyły drogę do racjonalnego projektowania i rozwijania nowych metod syntezy kropek kwantowych ZnO z prekursorów cynkoorganicznych oraz do otrzymywania podstawowych jednostek budulcowych używanych do syntezy materiałów funkcjonalnych, takich jak hybrydowe nieorganiczno-organiczne materiały porowate.

Celem prezentowanej rozprawy doktorskiej było otrzymanie i określenie budowy serii nowych związków cynkoorganicznych z odpowiednio zaprojektowanymi ligandami

dwufunkcyjnymi. Integralną częścią zaplanowanych badań było wykorzystanie otrzymanych kompleksów jako modelowych układów do badania aktywacji małych molekuł przez kompleksy alkilocynkowe oraz wykorzystania kompleksów cynkoorganicznych stabilizowanych wielofunkcyjnymi ligandami jako jednostek budulcowych w tworzeniu metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych.

Pierwszym etapem prac badawczych prowadzonych w ramach doktoratu była synteza kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi i imidowym oraz badanie wpływu czynników sterycznych i elektronowych (generowanych przez grupę alkilową oraz ligand) na ich budowę. Ważnym aspektem prowadzonych prac było zbadanie wpływu konkurencyjności pomiędzy klasycznym wiązaniem donorowo akceptorowym, a oddziaływaniem typu $Zn \cdots \pi$ na budowę kompleksów alkilocynkowych w ciele stałym

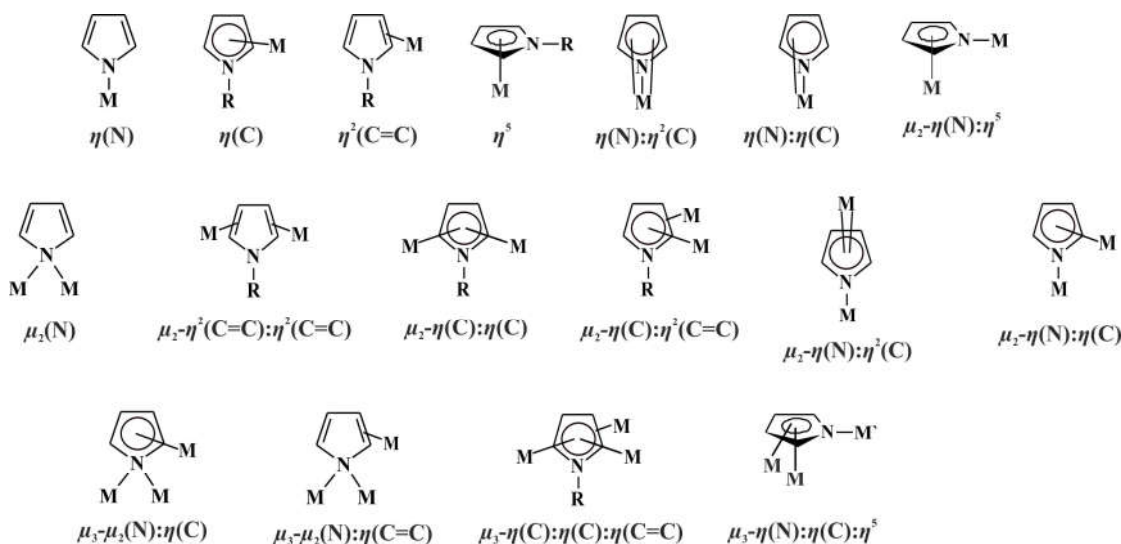
W następnym etapie badań nowe dobrze zdefiniowane układy cynkoorganiczne wykorzystano do aktywacji małych molekuł, w tym ditlenu, siarki elementarnej i wody. Jednoznaczna charakterystyka wykorzystywanych związków typu $[RZn(L)]$ (gdzie L = ligand stabilizujący, R = grupa alkilowa) umożliwi zbadanie wpływu budowy ligandów stabilizujących o różnej zawadzie sterycznej i właściwościach elektronowych na reaktywność otrzymanych kompleksów. Ostatnim aspektem prowadzonych prac było wykorzystanie dobrze zdefiniowanych kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych wielofunkcyjnymi ligandami pirolowymi w celu otrzymania metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych.

Prowadzone badania mogą w przyszłości zostać wykorzystane do racjonalnego projektowania modelowych układów do aktywacji małych molekuł oraz prekursorów do otrzymywania materiałów funkcjonalnych.

2. Przegląd literatury

2.1. Kompleksy alkilocynkowe stabilizowane ligandami pirolowymi.

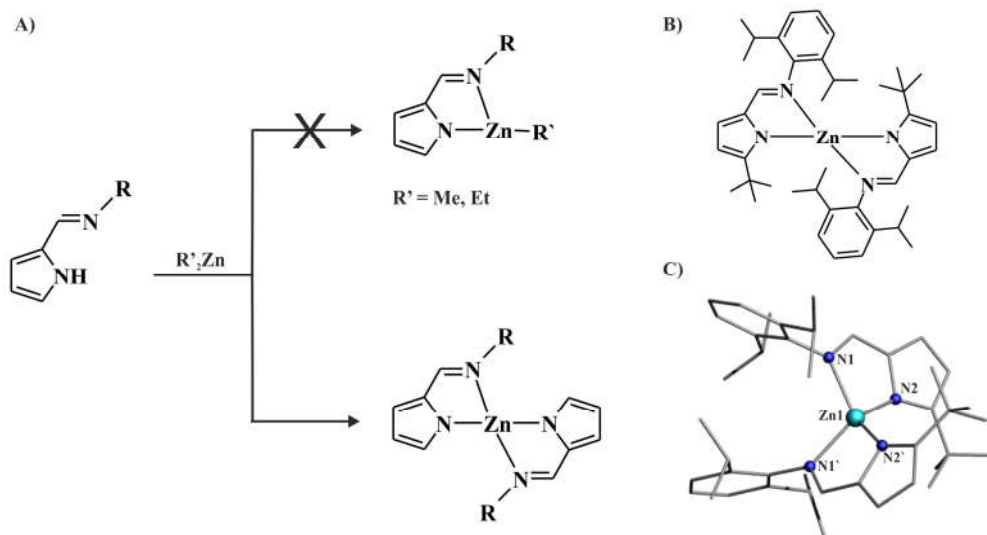
W ostatnich latach, monoanionowe ligandy pirolowe z dużymi podstawnikami (pełniących rolę zawad sterycznych) są coraz chętniej wykorzystywane do stabilizacji kompleksów cynkoorganicznych. Połączenie szkieletu pirolowego i terminalnych N-donorowych fragmentów prowadzi do powstania wielofunkcyjnych ligandów typu N,N' lub N',N,N', w których można wyróżnić wewnątrz- lub międzycząsteczkowe połączenia z atomem cynku.^[1,2,3] Warto podkreślić, że ligandy w szkielecie których można wyróżnić jednostkę pirolową w połączeniu z jonami cynku występują jako ciekawe elementy budulcowe w chemii supramolekularnej.^[4] W tym miejscu, wartym podkreślenia jest fakt, że w literaturze znanych jest niewiele scharakteryzowanych związków alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi (zostaną one przedstawione w dalszej części tekstu). Na podstawie analizy struktur krystalograficznych otrzymanych kompleksów stabilizowanych przez ligandy pirolowe wykazano, że heterocykliczny pierścień może koordynować się do centrum metalicznego w sposób: $\eta(N)$ ^[5], $\eta(C)$ ^[6], $\eta^2(C=C)$ ^[7], η^5 ^[8], $\eta(N):\eta^2(C)$ ^[9], $\eta(N):\eta(C)$ ^[9], $\mu_2-\eta(N):\eta^5$ ^[10], $\mu_2(N)$ ^[11], $\mu_2-\eta^2(C=C):\eta^2(C=C)$ ^[12], $\mu_2-\eta(C):\eta(C)$ ^[13], $\mu_2-\eta(C):\eta^2(C=C)$ ^[14], $\mu_2-\eta(N):\eta^2(C)$ ^[15], $\mu_2-\eta(N):\eta(C)$ ^[16], $\mu_3-\mu_2(N):\eta(C)$ ^[17], $\mu_3-\mu_2(N):\eta(C=C)$ ^[17], $\mu_3-\eta(C):\eta(C):\eta(C=C)$ ^[18], $\mu_3-\eta(N):\eta(C):\eta^5$ ^[19] (Rysunek 1).



R = H lub fragment organiczny

Rysunek 1. Sposoby koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego.

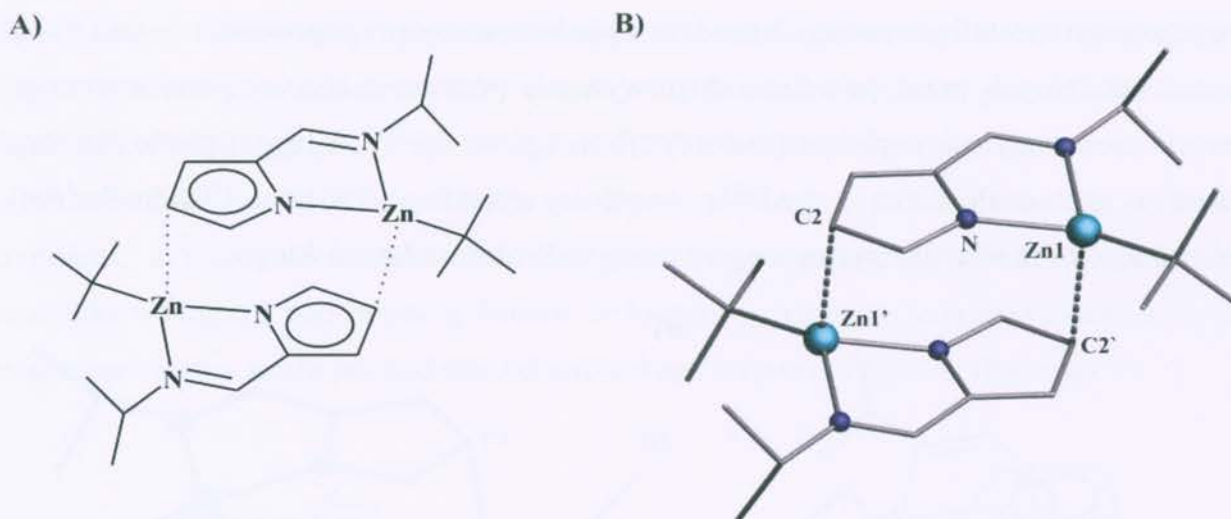
Pierwsze próby wyizolowania kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi podjęto w grupie Profesora Roeskiego. W równopolewej reakcji między związkami dialkilocynkowymi i piroloiminą zamiast kompleksów cynkoorganicznych stabilizowanych ligandami pirolowymi otrzymano układy bischelatowe cynku. Ich budowa w ciele stałym została określona badaniami rentgenostrukturalnymi (Schemat 1).^[1a]



Schemat 1. A) Reakcje piroloimin z związkami dialkilocynkowymi; B i C) Struktura molekularna przykładowego bischelatowego kompleksu cynku. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Autorzy pracy, niepowodzenie w wyizolowaniu kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi tłumaczą silniejszą kwasowością protonu pirolowego w stosunku do protonów pochodzących od grupy aminowej. Drugi czynnik mogący decydować o takim przebiegu reakcji jest związany ze wzrostem zasadowości grupy alkilowej skoordynowanej do metalu. Jej zasadowość w powstałym kompleksie alkilocynkowym stabilizowanym ligandem pirolowym jest wyższa niż zasadowość grupy $Zn-R$ w związku dialkilowym wykorzystywanym do reakcji.

Wykorzystując do syntezy związku typu R_2Zn , gdzie $R = ^tBu$ (o dużej zawadzie sterycznej pochodzącej od grupy alkilowej przyłączonej do centrum metalicznego) możliwe stało się otrzymanie stabilnych cynkoorganicznych kompleksów chelatowanych ligandami piroloiminowymi. Pierwszy tego typu kompleks udało się wyizolować oraz potwierdzić jego budowę w ciele stałym w zespole Profesora Lewińskiego.^[1c] Autorzy pracy w swoich badaniach wykorzystali związek, dwufunkcyjną piroloiminę, $H-Pyr^iPr$, którą zdeprotonowali przy użyciu równomolowej ilości tBu_2Zn . W wyniku reakcji otrzymali prawie ilościowo bardzo oryginalny kompleks $[^tBuZn(Pyr^iPr)]$, którego budowa w ciele stałym zostało potwierdzona badaniami rentgenostrukturalnymi (Rysunek 2).

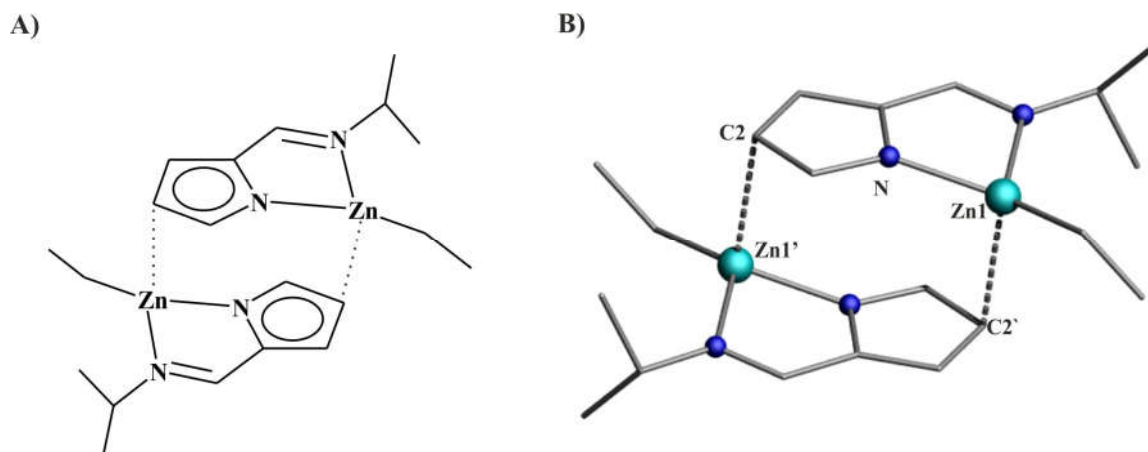


Rysunek 2. Struktura molekularna kompleksu $[t\text{-BuZn(Pyrr}^i\text{Pr)}]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Otrzymany kompleks można rozpatrywać jako dimer, który jest związany przez niekowalencyjne wiązania typu π -donorowego. Występującego między atomem metalu a chmurą elektronów π pochodzących od pierścienia pirolowego występującego w sąsiednim kompleksie. W monomerycznym kompleksie $[t\text{-BuZn(Pyrr}^i\text{Pr)}]$ można wyróżnić płaski fragment, w którego centrum znajduje się trójkoordynacyjny atom cynku, który jest chelatowany przez ligand. Monomeryczne fragmenty połączone za pomocą oddziaływań typu $\text{Zn}\cdots\pi$ znajdujących się pomiędzy centrum metalicznym, a chmurą elektronów π znajdujących się na pierścieniu pirolowym pochodzącym od drugiego kompleksu. Na podstawie analizy odległości $\text{Zn}\cdots\text{C}$ (między węglami występującymi w pierścieniu pirolowym), autorzy zapostulowali, że oddziaływanie typu $\text{Zn}\cdots\pi$ występuje między centrum metalicznym, a orbitalem π znajdującym się na węglu C2 pierścienia pirolowego. Przez co sposób koordynacji liganda organicznego w tak powstałym dimerze można formalnie przedstawić jako wiązanie typu η^2 - σ -N donorowe z jednym atomem metalu i η^1 - π -donorowe do centrum cynkowego pochodzącego z drugiej cząsteczki.

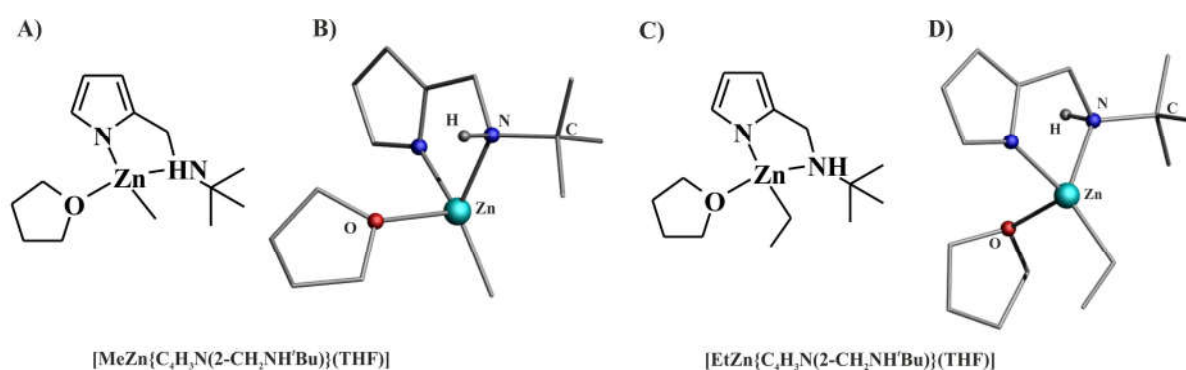
W pracy opublikowanej w 2010 roku przez Emslie'a i Blackwella został otrzymany kompleks etylcynkowy stabilizowany ligandem piroliminowym, $H\text{-Pyrr}^i\text{Pr}$.^[20] Dodatkowo autorzy zaznaczyli, że w roztworze jest on nietrwały w temperaturze pokojowej i przekształca się do kompleksu bischelatowego z wydzieleniem Et_2Zn . Zostało to stwierdzone na podstawie badań spektroskopowych 2D EXSY NMR w temperaturze pokojowej oraz ^1H i ^{13}C NMR dla różnych temperatur. Poczynione obserwacje potwierdzone badaniami są zgodne z poruszoną kwestią stabilności kompleksów alkilcynkowych stabilizowanych ligandami piroliminowymi.^[1a] Niemniej jednak, otrzymano monokryształy kompleksu

alkilocynkowego stabilizowanego ligandem piroloinimowym odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych przez powolne odparowywanie pentanu z roztworu macierzystego. Budowa w ciele stałym kompleksu $[\text{EtZn}(\text{Pyr}^i\text{Pr})]_2$ (gdzie Pyr^iPr = ligand piroloiminowy) (Rysunek 3) jest analogiczna z budową wcześniej opisanego związku $[\text{tBuZn}(\text{Pyr}^i\text{Pr})]_2$ wyizolowanego oraz scharakteryzowanego w zespole Profesora Lewińskiego.^[1c]



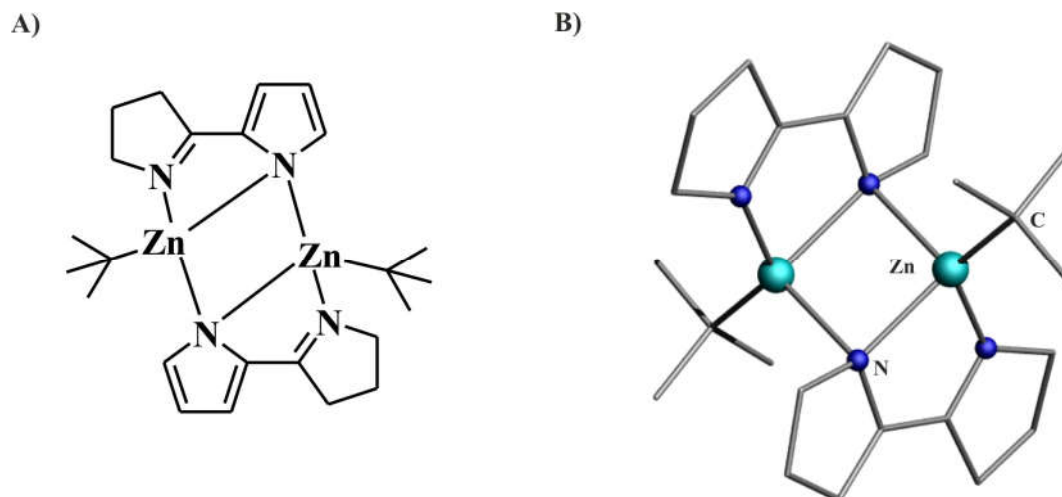
Rysunek 3. Struktura molekularna kompleksu $[\text{EtZn}(\text{Pyr}^i\text{Pr})]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Kolejnymi przykładami kompleksów stabilizowanymi prostymi ligandami mającymi w swojej strukturze pierścień pirolowy są izostrukuralne kompleksy, które można zapisać następującymi wzorami $[\text{RZn}\{\text{C}_4\text{H}_3\text{N}(2\text{-CH}_2\text{NH}^i\text{Bu})\}(\text{THF})]$ (gdzie $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).^[21] Zostały one zsyntezowane w bezpośredniej reakcji między ligandem organicznym pochodnym piroloaminy i odpowiednio Me_2Zn lub Et_2Zn w stosunku molowym 1:1. Ich budowa w ciele stałym została potwierdzona badaniami rentgenostrukturalnymi (Rysunek 4).



Rysunek 4. Struktura molekularna kompleksu: A i B) $[\text{MeZn}\{\text{C}_4\text{H}_3\text{N}(2\text{-CH}_2\text{NH}^i\text{Bu})\}(\text{THF})]$; C i D) $[\text{EtZn}\{\text{C}_4\text{H}_3\text{N}(2\text{-CH}_2\text{NH}^i\text{Bu})\}(\text{THF})]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Innym ciekawym przykładem kompleksu cynkoorganicznego stabilizowanego przez ligand organiczny, w szkielecie które znajduje się jednostka pirolowa jest związek o wzorze $[\text{}^t\text{BuZn}(\text{PyrPyr})]_2$ (gdzie $\text{PyrPyr} =$ anion 2,2'-(1'-pirolinylo)-pirolu). Został on uzyskany w bezpośredniej reakcji między ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ a $H\text{-PyrPyr}$.^[22] Autorom pracy udało się wyizolować kompleks, a następnie scharakteryzować go m.in. rentgenostrukturalnie. W cieple stałym kompleks występuje pod postacią dimeru, w którym pojedyncze jednostki złączone są przez mostkujące atomy azotu pochodzące od pirolowego fragmentu liganda (Rysunek 5).

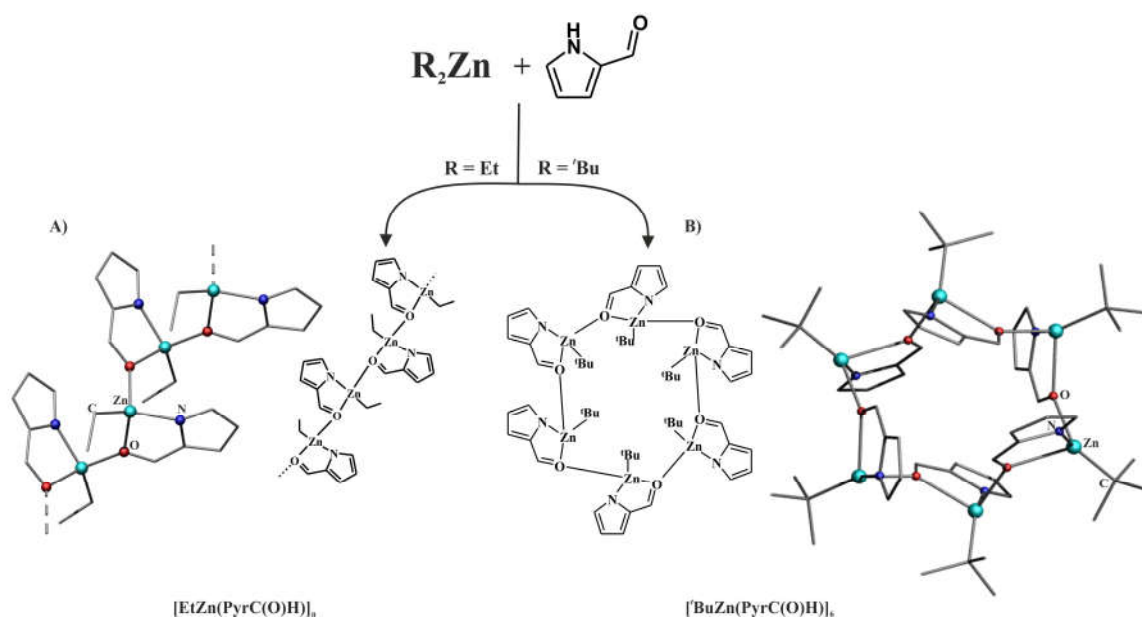


Rysunek 5. Struktura molekularna kompleksu $[\text{}^t\text{BuZn}(\text{PyrPyr})]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

W pracy naukowej z 2016 autorom udało wyizolować się oraz opisać kompleksy o wzorach $[\text{EtZn}(\text{PyrC}(\text{O})\text{H})]_n$ i $[\text{}^t\text{BuZn}(\text{PyrC}(\text{O})\text{H})]_6$, (gdzie $\text{PyrC}(\text{O})\text{H}$ – anion aldehydu pirolowego).^[23] W zależności od wyjściowego związku cynkoorganicznego otrzymane kompleksy w cieple stałym tworzą jednowymiarowy polimer koordynacyjny w przypadku wykorzystania Et_2Zn lub heksamer, gdy w reakcji użyto ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ (Schemat 2). W otrzymanych kompleksach poszczególne mery $[\text{EtZn}(\text{PyrC}(\text{O})\text{H})]$ lub $[\text{}^t\text{BuZn}(\text{PyrC}(\text{O})\text{H})]$ łączą się ze sobą poprzez wiązania Zn-O. Atom tlenu pochodzi od grupy karbonylowej liganda pirolowego.

W grupie Hsien-Huanga do stabilizacji kompleksów alkilocynkowych użyto liganda, pochodnej pirolu, w którego szkielecie organicznym można wyróżnić fragmenty posiadające znaczną zawadę steryczną. Pochodzący od grupy morfolinowej (Rysunek 6A).^[2d] Kompleks o wzorze $[\text{MeZn}(\text{L})]_2$ (gdzie L = anion trójkoordynacyjnego liganda pirolowego) został otrzymany w bezpośredniej reakcji między Me_2Zn a ligandem pirolowym. Niestety, naukowcy nie otrzymali monokryształów odpowiednich do badań rentgenostrukturalnych. Z uzyskanych danych wywnioskowano, że w cieple stałym kompleks $[\text{MeZn}(\text{L})]_2$ ma budowę

dimeryczną. $[\text{MeZn}(\text{L})]_2$ jest wrażliwy na powietrze oraz wilgoć, przez co podczas prób wyizolowania kompleksu alkilocynkowego otrzymywano związek alkilooksocynkowy (przedstawiony w Rozdziale 2.5).

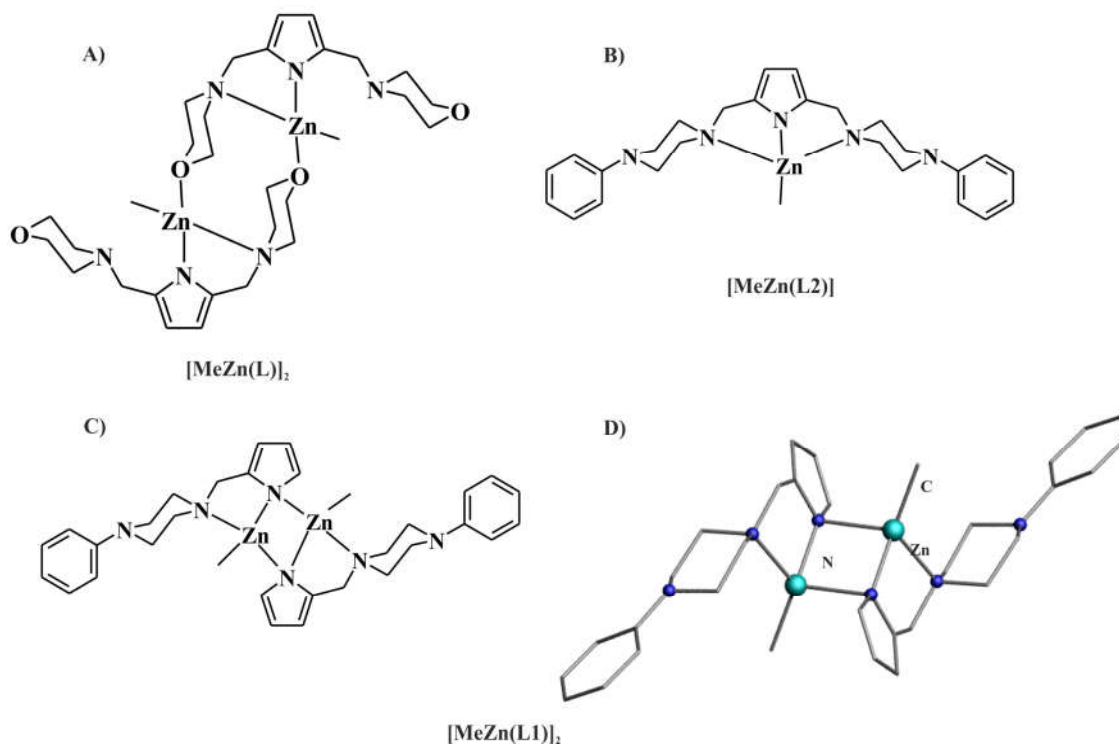


Schemat 2. Schemat otrzymywania A) jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\text{EtZn}(\text{PyrC}(\text{O})\text{H})]_n$ oraz B) heksameru $[\text{tBuZn}(\text{PyrC}(\text{O})\text{H})]_6$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Innymi kompleksami alkilocynkowymi stabilizowanymi ligandami pirolowymi z rozbudowanymi grupami funkcyjnymi, w tym przypadku piperyzynowymi są związki o wzorze $[\text{MeZn}(\text{L1})]_2$ oraz $[\text{MeZn}(\text{L2})]$ (Rysunek 6B-D). Kompleksy zostały otrzymane w bezpośredniej reakcji Me_2Zn odpowiednio z ligandem H-L1 (dwukoordynacyjny ligand pirolowy) i H-L2 (trójkoordynacyjny ligand pirolowy).^[2b] Budowa w ciele stałym kompleksu $[\text{MeZn}(\text{L1})]_2$ została potwierdzona przy pomocy pomiarów rentgenostrukturalnych. Natomiast, kompleks $[\text{MeZn}(\text{L2})]$ jest wrażliwy na powietrze i wodę oraz termicznie niestabilny przez co nie otrzymano monokryształów odpowiednich do badań rentgenostrukturalnych. Jego budowa została zapostulowana przez autorów pracy na podstawie danych uzyskanych z pomiarów spektroskopowych. Tak jak w przypadku powyższego kompleksu $[\text{MeZn}(\text{L})]_2$, rekrytalizacja $[\text{MeZn}(\text{L2})]$ doprowadziła do jego hydrolizy, otrzymując związek hydroksycynkowy (został przedstawiony w Rozdziale 2.5).

Kolejnymi przykładami trójkoordynacyjnych proligandów w budowie których znajdują się prócz centralnie zlokalizowanej jednostki pirolowej rozbudowanymi sterycznie zawadami takimi jak grupa: dimetyloaminowa (H-L3), pirolidynowa (H-L4) i piperydynowa

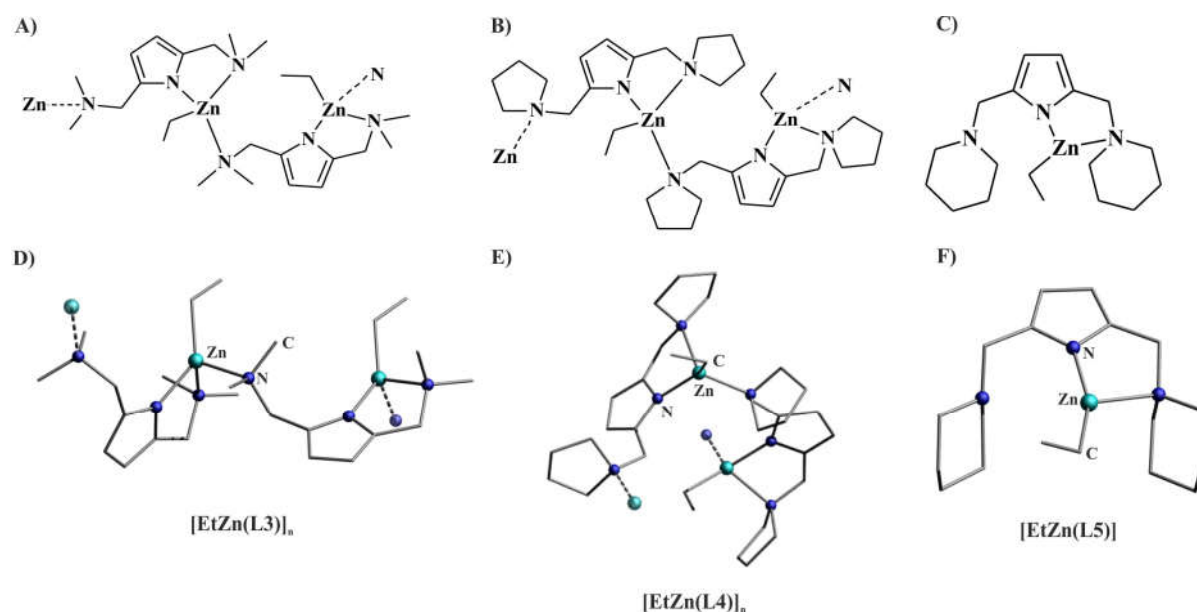
(H-L5).^[24] W zależności od wykorzystanego liganda stabilizującego wyizolowano i scharakteryzowano szereg związków etylcynkowych. Monomeryczny kompleks o wzorze



Rysunek 6. Struktura molekularna kompleksów: A) postulowanego $[\text{MeZn}(\text{L})]_2$ i B) postulowanego $[\text{MeZn}(\text{L}2)]$; C i D) $[\text{MeZn}(\text{L}1)]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

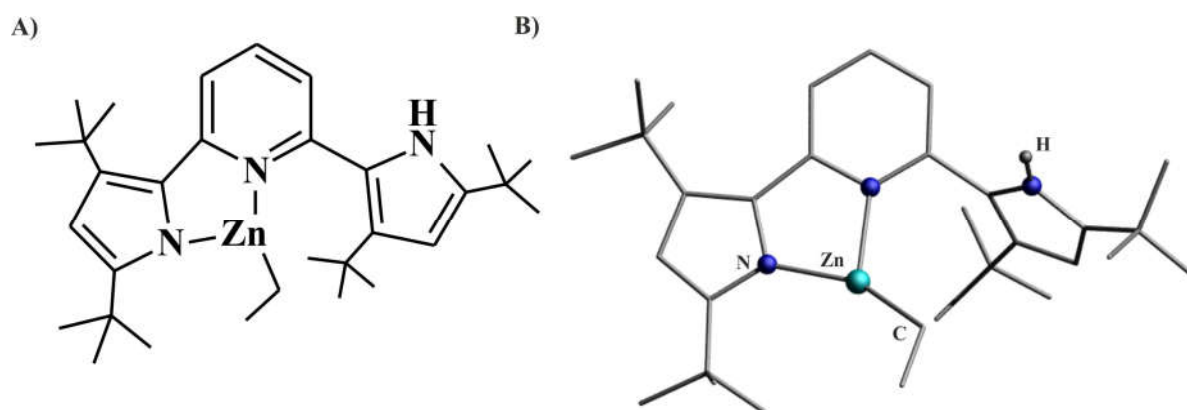
$[\text{EtZn}(\text{L}5)]$, w budowie którego można wyróżnić trójkoordynacyjny atom cynku oraz dwa izostrukuralne jednowymiarowe polimery koordynacyjne o wzorach $[\text{EtZn}(\text{L}3)]_n$ i $[\text{EtZn}(\text{L}4)]_n$ (Rysunek 7). Ligand pirolowy w wspomnianych polimerach alkilcynkowych koordynuje się do centrów cynkowych w następujący sposób. Dwa atomy azotu, jeden pochodzący od grupy funkcyjnej drugi znajdującym się w pierścieniu pirolowym liganda koordynują się do tego samego centrum metalicznego. Natomiast druga grupa funkcyjna wysyca wolne miejsca koordynacyjne innego atomu cynku. Przez co powstaje struktura polimeryczna. W trakcie prowadzonych badań do środowiska reakcyjnego przez przypadek dostała się wilgoć, doprowadziło to do niezamierzonej hydrolizy kompleksów $[\text{EtZn}(\text{L}4)]_n$ i $[\text{EtZn}(\text{L}5)]$. W oby przypadkach dostano izostrukuralne związki alkilooksocynkowe, zaprezentowane w Rozdziale 2.5.

Przegląd literatury



Rysunek 7. Struktura molekularna kompleksów: A i D) [EtZn(L3)]_n i B i E) [EtZn(L4)]_n; C i F) [EtZn(L5)]. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

W grupie Profesora Gaultona został zaprojektowany ligand składający się z centralnego fragmentu pirydynowego, w którym w pozycjach 2 i 6 znajdują się fragmenty pirolowe.^[25] Autorzy pracy na drodze krystalizacji otrzymali oraz opisali monomeryczny trójkoordynacyjny kompleks etylcynkowy stabilizowany powyższym ligandem (Rysunek 8). Bardzo ciekawym wynikiem jest zdeprotonowanie tylko jednego protonu znajdującego się na atomie azotu liganda pirolowego. Natomiast, drugi proton współistnieje z reaktywną grupą etylcynkową. Wiązanie NH skierowane jest na zewnątrz kompleksu z dala od atomu cynku

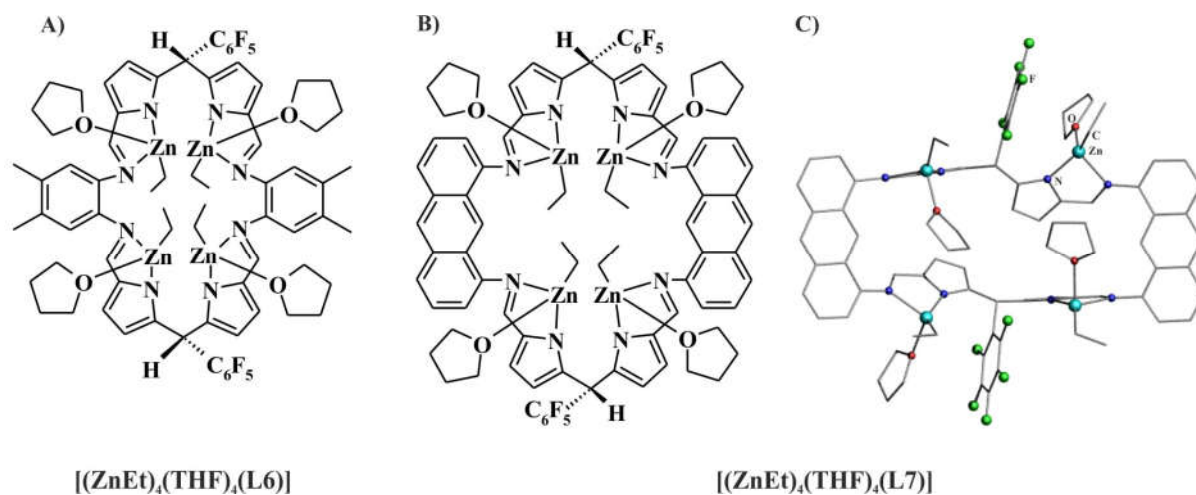


Rysunek 8. Struktura molekularna kompleksu etylcynkowego stabilizowanego ligandem, pochodną pirydyny.

W grupie Prof. Arnold zaprojektowano makrocykliczne pirolowe ligandy bazujące na zasadach Schiffa. Szkielet organiczny użytych ligandów różni się wielkością łącznika występującego pomiędzy fragmentami pirolowymi, w jednym przypadku jest to pochodna

benzenu (proligand H_4-L_6), natomiast w drugim antracen (proligand H_4-L_7).^[26] Kompleksy o wzorach $[(EtZn)_4(THF)_4(L_6)]$ oraz $[(ZnEt)_4(THF)_4(L_7)]$ zostały otrzymane w bezpośredniej reakcji pomiędzy Et_2Zn a ligandami H_4-L_6 oraz H_4-L_7 w stosunku molowym 4:1. Budowa $[(EtZn)_4(THF)_4(L_7)]$ została potwierdzona w cieple stałym przy pomocy badań rentgenostrukturalnych (Rysunek 9).

Liczne próby wyizolowania monokryształów $[(EtZn)_4(THF)_4(L_6)]$ celem potwierdzenia budowy w cieple stałym nie powiodły się, otrzymując produkt hydrolyzy (przedstawiony w rozdziale 2.5). Niemniej jednak, struktura $[(EtZn)_4(THF)_4(L_6)]$ została zaproponowana przez autorów na podstawie danych uzyskanych z pomiarów spektroskopowych, 1H NMR.



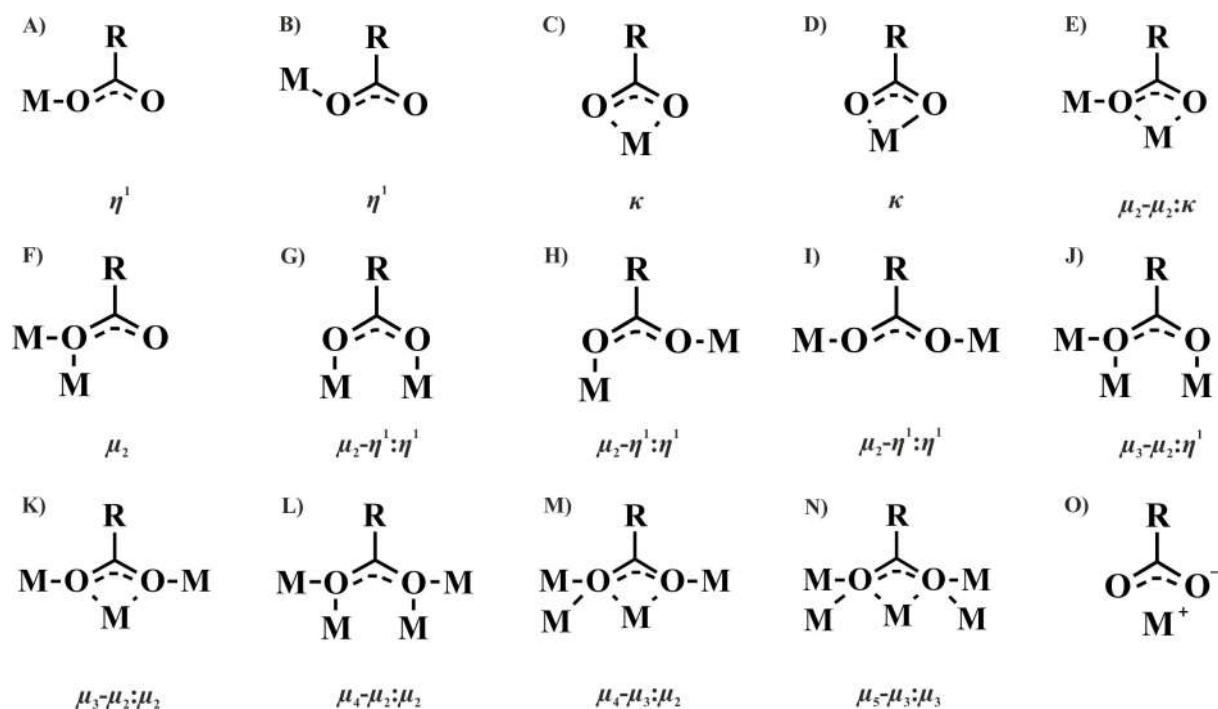
Rysunek 9. Struktura molekularna kompleksu: A) postulowanego $[(EtZn)_4(THF)_4(L_6)]$; B i C) $[(EtZn)_4(THF)_4(L_7)]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

2.2. Kompleksy alkilocynkowe stabilizowane ligandami karboksylanowymi.

W ostatnim czasie naukowy zajmujący się badaniami o charakterze podstawowym w coraz większym stopniu próbują wykorzystać zdobytą wiedzę w konkretnych rozwiązaniach aplikacyjnych. Z tego względu jednym z ważnych obszarów chemii jest chemia koordynacyjna, a w szczególności racjonalne projektowanie, a następnie wykorzystanie ligandów chelatujących. Wśród bogatej gamy używanych proligandów organicznych niezwykle często stosowane są mono- i wielofunkcyjne kwasy karboksylowe. Anion karboksylowy RCO_2^- jest jednym z najpopularniejszych ligandów wykorzystywanych w chemii koordynacyjnej. Swoją popularność zawdzięcza niezwyklej różnorodności w sposobie koordynacji do centrum metalicznego, co można zaobserwować w bogactwie struktur krystalograficznych kompleksów stabilizowanych ligandami karboksylanowymi.

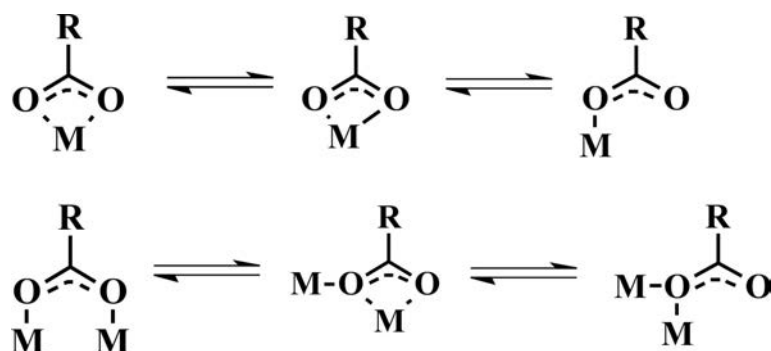
Ponadto kompleksy stabilizowane ligandem karboksylowym znajdują ogromną liczbę zastosowań, takich jak kataliza,^[27] chemia supramolekularna czy materiałowa gdzie wykorzystywane są jako jednostki budulcowe.^[28] Dodatkowo, ligandy karboksylanowe stosowane są w modelowaniu funkcjonalnych systemów naśladujących układy biologiczne np. metaloenzymy.^[29]

Anion karboksylowy RCO_2^- ze względu na swoją symetryczną budowę oraz właściwości cechuje się mnogością w sposobie koordynacji do atomu metalu, co zilustrowano na Rysunku 10.^[30] Bazując na badaniach i analizach rentgenostrukturalnych różnych kwasów karboksylowych ustalono, że proton znajdujący się w grupie karboksylowej, a co za tym idzie atom metalu skoordynowany do niej może znajdować się w pozycji *syn* (Rysunek 10A) oraz *anti* (Rysunek 10B) względem płaszczyzny wyznaczonej przez grupę CO_2^- .^[31] Niemniej jednak bardziej stabilna, przez co bardziej preferowana jest forma *syn*. Dodatkowo monomaniom RCO_2^- może koordynować się do jednego (Rysunek 10A-D) lub wielu (Rysunek 10E-N) centrów metalicznych naraz. Przez co zachowuje się jak ligand jednofunkcyjny terminalny (Rysunek 10A-B), wielofunkcyjny (Rysunek 10C-N), mostkujący jedno- (Rysunek 10F) bądź dwuatomowy (Rysunek 10E, G-N) tudzież chelatujący (Rysunek 10C-D). Koordynując się do jednego centrum metalicznego może utworzyć układ symetryczny (Rysunek 10C) bądź asymetryczny (Rysunek 10D). Dodatkowo, w przypadku wiązania dwóch atomów metalu można wyróżnić trzy podtypy łączenia z grupą karboksylową. Centra metaliczne mogą zajmować pozycje *anti-anti* (Rysunek 10I), *syn-anti* (Rysunek 10H) oraz *syn-syn* (Rysunek 10G). Ponadto, jeden tlen grupy karboksylowej może być połączony z dwoma lub trzema centrami metalicznymi (Rysunek 10F, J-N). Wśród struktur nieorganicznych karboksylanów można wyróżnić również układy jonowe (Rysunek 10O).^[30] Ligandy karboksylanowe mogą formować trwałe oddziaływania wodorowe, bardzo istotne w tworzeniu oraz powstawaniu trójwymiarowych struktur.



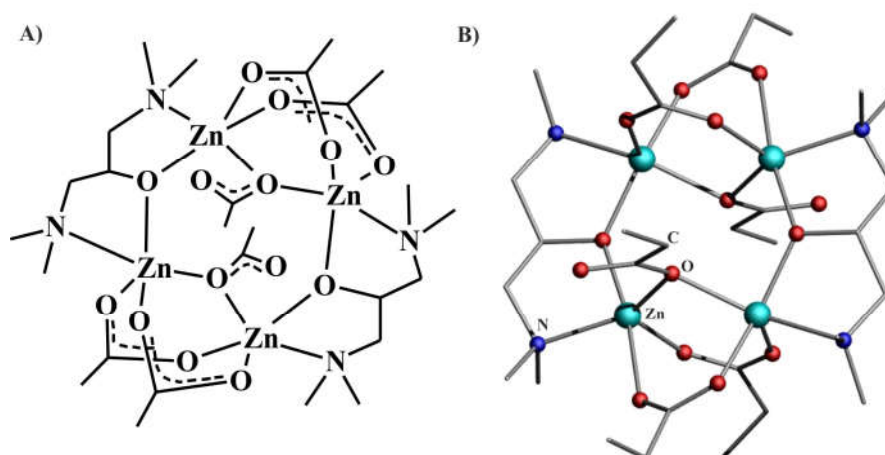
Rysunek 10. Sposoby koordynacji grupy karboksylowej do centrów metalicznych.

Różnorodność sposobów koordynacji grupy karboksylanowej do centrum metalicznego oraz jej wyjątkowa łatwość zmiany sposobu koordynacji jest możliwa dzięki niskoenergetycznemu procesowi nazywanemu w literaturze jako „przesunięcie karboksylanowe” (ang. „carboxylate shift”).^[32] Efekt ten był badany na modelowych związkach, karboksylanach cynku z wykorzystaniem różnych technik takich jak spektroskopia w podczerwieni, protonowy oraz węglowy rezonans magnetyczny w ciele stałym i roztworze.^[33]



Rysunek 11. Schemat przedstawiający przesunięcie karboksylanowe.

Poniżej przedstawiono modelowy kompleks cynku $[\text{Zn}_4(\text{bdmap})_2(\text{O}_2\text{CMe})_6]$ (gdzie *bdmap* = ligand 1,3-bis(dimetyloamino)-2-propanolowy), który został wykorzystany do badania dynamiki oraz kinetyki procesu „przesunięcia karboksylanowego”.



Rysunek 12. Struktura molekularna kompleksu $[Zn_4(bdmap)_2(O_2CMe)_6]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Przedstawiony proces jest bardzo istotny nie tylko w chemii enzymów. Jest on częstym zjawiskiem odpowiedzialnym za przekształcenia konformacyjne kompleksów karboksylanowych w roztworze, które prowadzą do dalszej reorganizacji struktur do bardziej złożonych układów takich jak makrocycłe, klastery czy polimery koordynacyjne. Niemniej jednak ze względu na niską energię niezbędną do zmiany między przejściami, opisany proces jest bardzo trudny w identyfikacji oraz w dalszej obserwacji.

Pierwsze publikacje na temat karboksylanów alkilocynkowych jak i formalny początek chemii związanej z tą grupą związków datowany jest na lata 60-te ubiegłego wieku. Związane są one z pionierską pracą Coatesa i Ridleya, dotyczącej syntezy metylocynkowej pochodnej kwasu octowego. Autorzy otrzymali nierozpuszczalny osad, i na podstawie swoich obserwacji zaproponowali polimeryczną budowę w/w kompleksu, którą można przedstawić za pomocą następującego wzoru $[MeZn(O_2CMe)]_n$.^[34] Z kolei Inoue wraz ze współpracownikami w wyniku bezpośredniej reakcji między Et_2Zn a monofunkcyjnymi kwasami karboksylanowymi uzyskali szereg karboksylanów alkilocynkowych o wzorze $[EtZn(O_2CR)]_n$ (gdzie $R = Me, CF_3, Ph$). Bazując na badaniach pomiaru ciężaru cząsteczkowego metodą kriometryczną, autorzy stwierdzili, że opisane kompleksy w benzenie tworzą agregaty o stopniu asocjacji n znajdującym się w przedziale 3 – 4.^[35] Mimo ponad 50-letniej historii, dopiero w ostatnim czasie związki alkilocynkowe stabilizowane ligandami karboksylanowymi stały się przedmiotem systematycznych badań, dzięki czemu znalazły wiele zastosowań w różnych dziedzinach. Karboksylany alkilocynkowe znalazły zastosowanie jako reagenty w syntezie organicznej,^[36] ponadto są wydajnymi katalizatorami w reakcjach homo- jak i kopolimeryzacji między heterocyklicznymi monomerami a CO_2 .^[37]

Z kolei, w obecności cząsteczek O_2 są efektywnymi inicjatorami w reakcjach rodnikowych.^[38] Dodatkowo, układy o ogólnym wzorze typu $[RZn(O_2CR')]$ (gdzie R = grupa alkilowa, O_2CR' = grupa karboksylowa) są także wykorzystywane jako modelowe układy do badań nad aktywacją małych cząstek, wśród których można wyróżnić tlen molekularny, siarkę elementarną i wodę.^[39,40] Otrzymane w tych reakcjach kompleksy: odpowiednio okso- lub sulfidocynkowe mogą stanowić dogodne podstawowe jednostki molekularne przy konstruowaniu bardziej złożonych hybrydowych organiczno-nieorganicznych materiałów posiadających pory, typu MOF.^[41] Wyniki najnowszych badań pokazują, że karboksylany alkilocynkowe stanowią nową klasę metaloorganicznych prekursorów do otrzymywania nanometrycznego ZnO.^[42]

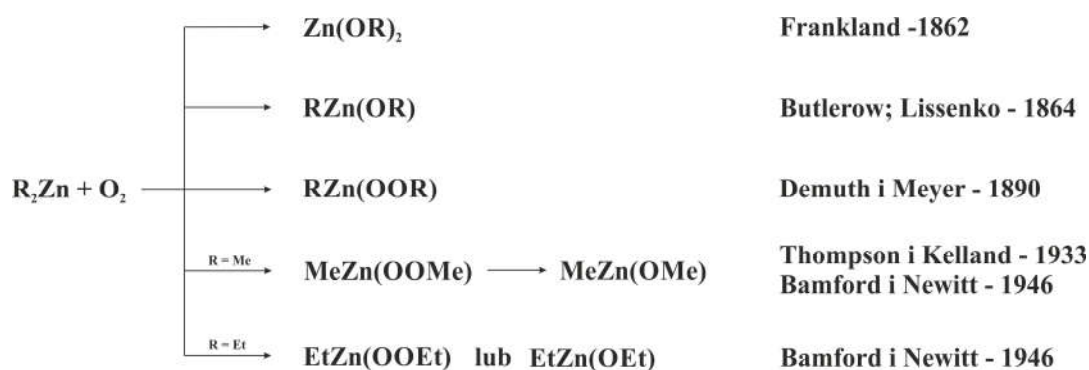
Biorąc pod uwagę nieustannie rosnącą liczbę potencjalnych aplikacji karboksylanów alkilocynkowych w różnych gałęziach chemii, w literaturze można spotkać nieliczne wzmianki odnośnie reaktywności oraz struktury tych kompleksów. Aktualnie, w bazie CCDC można znaleźć ponad kilka tysięcy struktur, głównie nieorganicznych karboksylanów cynku, w tym około kilkudziesięciu struktur należących do kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandem karboksylanowym. Karboksylany alkilocynkowe mogą zostać podzielone na trzy grupy związków, do których należą homoligandowe kompleksy stabilizowane (I) monofukcyjnym bądź (II) wielofukcyjnym ligandem oraz kompleksy (III) heteroligandowe, do otrzymania których został świadomie użyty więcej niż jeden ligand organiczny.^[43] Oprócz tego, w literaturze znany jest kompleks hetero bimetaliczny.^[44] Scharakteryzowane przykłady kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami karboksylanowymi typu $[RZn(O_2CR')]$ cechują się bardzo zróżnicowanym stopniem agregacji w ciele stałym. Począwszy od monomerów,^[45] dimerów^[46] przez kompleksy tetrameryczne,^[44] pentameryczne^[47] lub heksameryczne^[44,40] kończąc na kompleksach oktamerycznych^[44] bądź nonamerycznych.^[46c] Dodatkowo, niektóre kompleksy przejawiają budowę polimeryczną.^[37a,46c,48]

Ponadto, w literaturze znane są przykłady kompleksów, w których formalnie można mówić o występowaniu wiązania Zn-C. W strukturze jednego z nich można zaobserwować rozbudowany ligand cyklopentadienylowy skoordynowany do atomu Zn, przez co powstaje wiązanie typu η^1 -Cp.^[49] Natomiast, kolejny kompleks może być rozpatrywany jako addukt karbosylanu cynku z ligandem NHC, który formalnie pełni rolę zasady Lewisa.^[50]

2.3. Reakcje związków alkilocynkowych z tlenem molekularnym.

2.3.1. Historia utleniania związków alkilocynkowych tlenem molekularnym.

Pierwsze informacje o mechanizmie utleniania związków dialkilocynkowych zostały opublikowane w pracy sir E. Franklanda z 1853 roku.^[51] Na przestrzeni ponad 160 lat badacze z różnych grup zajmujący się tą tematyką postulowali otrzymywanie różnych możliwych produktów w aktywacji tlenu molekularnego przez związki cynkoorganiczne, co przedstawiono na Schemacie 3. Frankland postulował, że utleniając związki cynkoorganiczne w pierwszej kolejności otrzymuje się kompleksy alkiloalkoksycynkowe, [RZnOR]. Natomiast finalnym produktem są związki dialkoksycynkowe [Zn(OR)₂]. Dopiero badania prowadzone przez Butlerowa^[52] oraz Lissenko^[53] potwierdziły przypuszczenia Franklanda co do powstawania produktów pośrednich jakimi są kompleksy alkiloalkoksylowe cynku w reakcji utleniania związków R₂Zn. Kolejnego przełomowego odkrycia dokonali Demuth i Meyer w roku 1890.^[54] Postulowali, że przejściowym produktem podczas utleniania tlenem molekularnym Et₂Zn jest kompleks etylo(etylonadtlenkowy)cynku [EtZnOOEt].

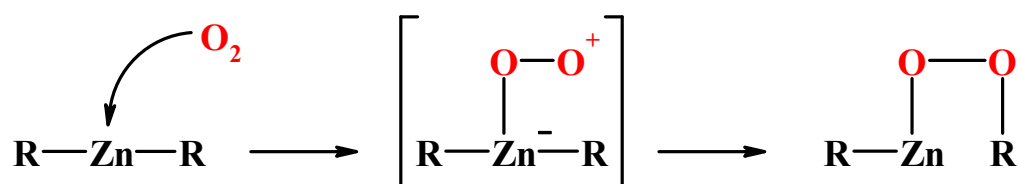


Schemat 3. Produkty utleniania związków R₂Zn proponowanych przez różnych badaczy (ich nazwiska podane są w nawiasach kursywą).

Na początku lat 30 XX wieku Thompson wraz z Kellandem skupili się na badaniach dotyczących kinetyki utleniania Me₂Zn i Et₂Zn w fazie gazowej. Utleniając Me₂Zn zauważyli, że przy niskich ciśnieniach O₂ reakcja ma charakter łańcuchowy oraz zachodzi bardzo szybko. Końcowym produktem utleniania jest postulowany przez Butlerowa kompleks alkiloalkoksycynkowy. Niemniej jednak Thompson i Kelland nie wykluczyli powstawania związków alkilonadtlenkowych, [MeZnOOMe], jako produktów przejściowych reakcji. Z kolei utlenianie Me₂Zn przy wyższych ciśnieniach ma charakter wybuchowy.^[55] Natomiast reakcja między Et₂Zn i O₂ zachodzi znacznie wolniej niż to miało miejsce w przypadku

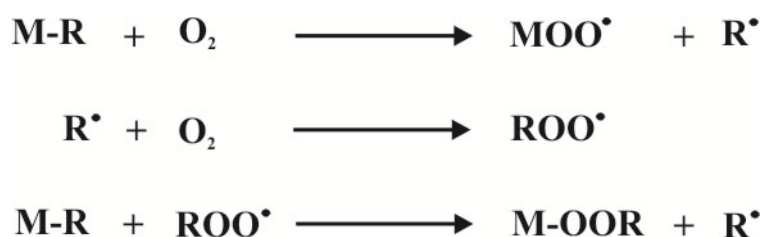
Me_2Zn , według autorów pracy prowadzi do selektywnego otrzymania związku nadtlenkowego o wzorze $[\text{ZnO}_2\text{Et}_2]$. Dodatkowo wykorzystując Et_2Zn zamiast Me_2Zn nie zaobserwowali łańcuchowego charakteru reakcji oraz eksplozji przy wysokich ciśnieniach O_2 .^[56] Bamford oraz Newitt również zajmowali się kinetyką utleniania związków dialkilocynkowych R_2Zn (gdzie $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) przy niskich ciśnieniach tlenu molekularnego.^[57] W swoich badaniach baniach potwierdzili obserwacje poczynione przez Thompson'a i Kelland'a w obszarze utleniania Me_2Zn . Niemniej jednak badacze stwierdzili, odwrotnie niż w przypadku wyników otrzymanych przez Thompson'a i Kelland'a, że reakcja Et_2Zn z tlenem molekularnym zachodzi bardzo szybko oraz, że budowa finalnych produktów zależy od stężenia O_2 . Gdy w reakcji użyto nadmiar Et_2Zn względem O_2 otrzymano jako produkt kompleks o wzorze $[\text{EtZnOEt}]$, w przypadku zastosowania niedomiaru Et_2Zn w stosunku do O_2 uzyskano związek nadtlenkowy, który można przedstawić wzorem $[\text{ZnO}_2\text{Et}_2]$.

Kolejny przełom w obszarze utleniania związków cynkoorganicznych nastąpił w roku 1960.^[58] Kiedy Abraham w opublikowanej pracy przedstawił wyniki badań, w których opisał relacje zachodzące między szybkością utleniania związków R_2Zn (gdzie $\text{R} =$ grupa alkilowa), a budową finalnych produktów. Na podstawie jego badań można wysunąć następujące wnioski: w kilkuminutowym (tj. szybki) procesie utleniania Et_2Zn w temperaturze pokojowej jako produktu z dużą wydajnością tworzą się kompleksy dialkiloperoksycynkowe. Natomiast w wolnym (tj. trwającym kilka tygodni) procesie utleniania autorzy zaobserwowali jedynie powstanie kompleksów dialkoksycynkowych, jako finalnych produktów. Bazując na swoich odkryciach Abrahams zaproponował polarny mechanizm reakcji (Schemat 4). Postulował on, że centrum metaliczne jest atakowane przez atom tlenu, następnie zmiane miejsca ulega grupa alkilowa, z centrum cynkowego na atom tlenu. Co finalnie prowadzi do powstania kompleksu alkilonadtlenkowego. Dodatkowo Abrahams nie zaobserwował spowolnienia reakcji utleniania związków cynkoorganicznych z wykorzystaniem jako inhibitorów metakrylanu metylu, m-dinitrobenzenu i pirydyny. Przez co wykluczył możliwość występowania reakcji rodnikowych w procesie utleniania związków dialkilocynkowych.



Schemat 4. Polarny mechanizm utleniania związków dialkilocynku zapostulowany przez Abrahama.

W latach 60 XX wieku została opublikowana praca autorstwa Daviesa, w której zostały przedstawione badania nad kinetyką powstawania kompleksów alkilnadtlennych metali grup głównych R_yM (gdzie $y = 1-3$; $M = Li, Mg, Zn, Cd, Al$).^[59] W odróżnieniu od pracy Abrahama, Davies w swoich eksperymentach wykorzystywał jako inhibitor wolnych rodników związek o nazwie galvinoxyl, którego zadaniem było spowolnić przebieg reakcji z udziałem rodników. Zaobserwował on, że reakcje utleniania związków metaloorganicznych w obecności galvinoxylu ulegały zatrzymaniu. Ten wynik skłonił go do stwierdzenia faktu, że reakcje utleniania zachodziły według mechanizmu rodnikowego, który do tej pory był odrzucany (Schemat 5).

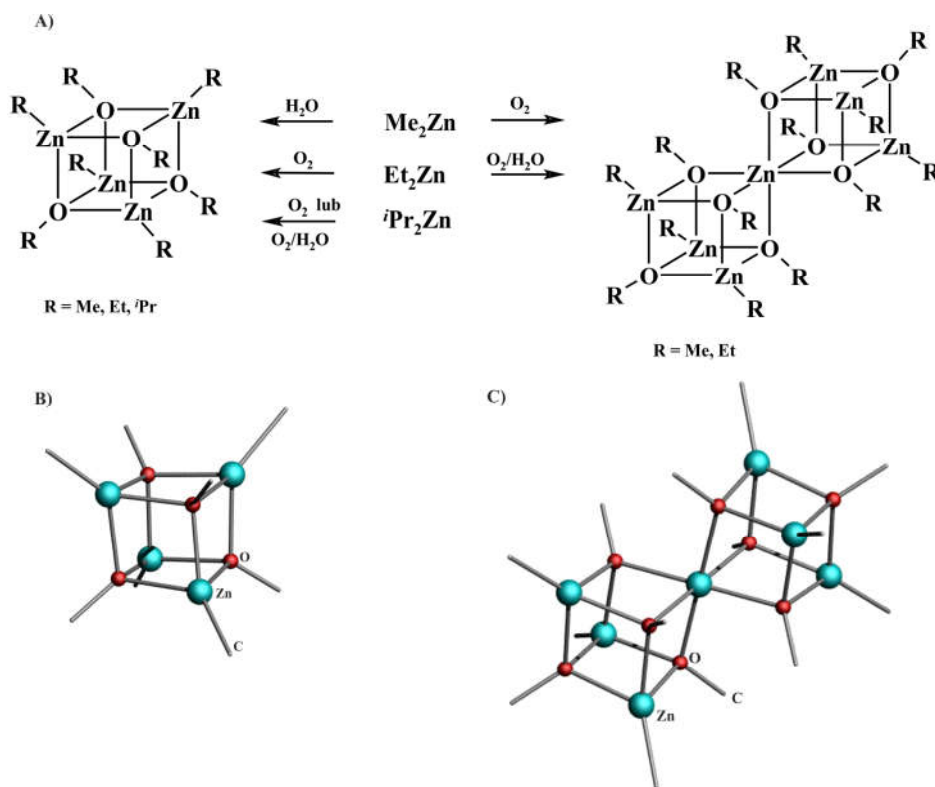


Schemat 5. Mechanizm rodnikowy reakcji utleniania metaloorganicznych związków metali należących do grup głównych.

Mechanizm zaproponowany przez Davisa zyskał uznanie w oczach naukowców, którzy uznali go jako najbardziej prawdopodobny w reakcjach utleniania związków metaloorganicznych. W konsekwencji, reakcje tego typu były uważane, przez swój rodnikowy charakter za praktycznie niemożliwe do kontrolowania. (ewentualnie tutaj wpleść stwierdzenie w szczególności/głównie cynku). Przyczyniło się to do zahamowania, na ponad pół wieku badań w tym obszarze chemii.

2.3.2. Aktualny stan badań w obszarze utleniania związków alkilocynkowych.

W zespole naukowym Profesora Lewińskiego, którego jednym z tematów badawczych są reakcje utleniania związków metaloorganicznych grup głównym, w szczególności cynku, dokonano bezprecedensowych odkryć w tym obszarze chemii. W bezpośredniej reakcji przebiegającej w kontrolowanych warunkach (bez dostępu wody) pomiędzy dimetylocynkiem i O_2 wyizolowano bikubiczny kompleks metylometoksy cynkowy o następującym wzorze $[(MeZn)_6Zn(\mu_3-OMe)_8]$, którego budowa w ciele stałym została potwierdzona rentgenostrukturalnie (Rysunek 13C).^[60] Jest to pierwszy scharakteryzowany strukturalnie produkt utlenienia związku dialkilocynkowego.

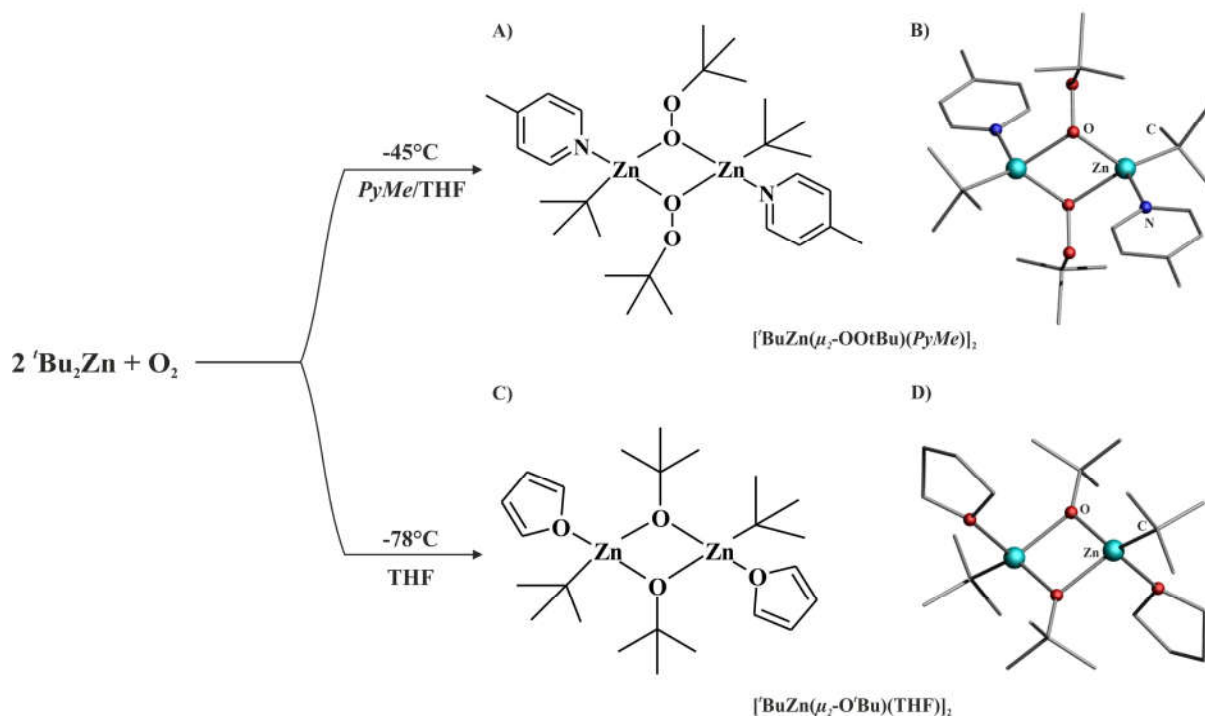


Rysunek 13. A) Schemat reakcji między związkami dialkilocynkowymi a H_2O oraz O_2 . Struktura molekularna kompleksu B) $[\text{MeZn}(\mu_3\text{-OMe})_4]$ oraz C) $[(\text{MeZn})_6\text{Zn}(\mu_3\text{-OMe})_8]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Otrzymany kompleks jest izostrukuralny z wcześniej scharakteryzowanymi kompleksami $[(\text{MeZn})_6\text{Zn}(\mu_3\text{-OMe})_8]$ i $[(\text{EtZn})_6\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_8]$ otrzymanymi w reakcji alkoholu metylowego MeOH odpowiednio z Me_2Zn i Et_2Zn .^[61] Rozwinięciem prac nad aktywacją tlenu molekularnego przez związki cynkoorganiczne były badania prowadzone w zespole Mitzela.^[62] Wykazał, że utlenianie Et_2Zn w ściśle bezwodnych warunkach prowadzi do wyizolowania kubicznej struktury etyloetoksy cynku o wzorze $[\text{EtZn}(\mu_3\text{-OEt})_4]$, która jest izostrukuralna do kompleksu metylometoksy cynku, $[\text{MeZn}(\mu_3\text{-OMe})_4]$ otrzymanego przez utlenienie Me_2Zn w obecności wody. Natomiast, przy udziale wody w reakcji utleniania Et_2Zn autorzy otrzymali bikubiczny związek $[(\text{EtZn})_6\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_8]$, izostrukuralny z wcześniej scharakteryzowanym metylowym odpowiednikiem (Rysunek 13C).

Również w grupie Profesora Lewińskiego były prowadzone prace nad wpływem obecności zasad Lewisa takich jak: 4-metylopirydyna (*PyMe*) oraz THF w reakcji utleniania ditertbutylo cynku, $t\text{Bu}_2\text{Zn}$.^[63] W wyniku zastosowania silnej zasady Lewisa, 4-metylopirydy, która koordynuje się do centrum cynkowego udało się wyizolować oraz scharakteryzować przejściowy kompleks alkilnadtlenkowy $[t\text{BuZn}(\mu_2\text{-O}t\text{Bu})(\text{PyMe})_2]$. W przypadku wykorzystania THF, (który jest słabą zasadą Lewisa w porównaniu do pochodnych

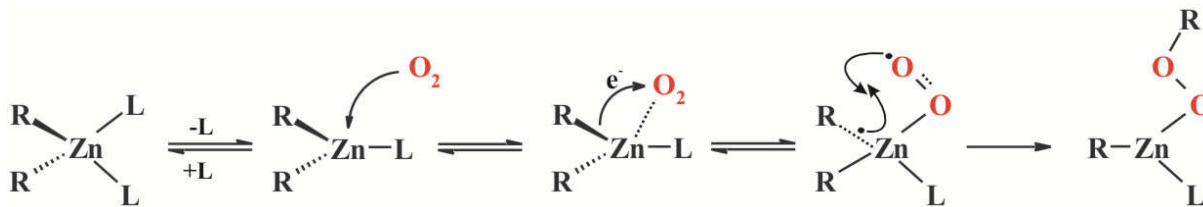
pirydynowych) do stabilizacji utlenionych związków cynkoorganicznych, zaowocowało otrzymaniem i scharakteryzowaniem kompleksu tertbutoksycynkowego $[\text{tBuZn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})(\text{THF})_2]$ (Rysunek 14).



Rysunek 14. Schemat przedstawiający zależność trwałości produktów utleniania związku alkilocynkowego od mocy zasady Lewisa skoordynowanej z atomem cynku. Struktura molekularna kompleksu A i B $[\text{tBu}(\text{PyMe})\text{Zn}(\mu_2\text{-OOtBu})]$ oraz C i D $[\text{tBu}(\text{THF})\text{Zn}(\mu_2\text{-OtBu})]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Dokładna interpretacja wyników uzyskanych z powyższego eksperymentu pozwoliła na zaproponowanie nowego mechanizmu utleniania związków cynkoorganicznych przy użyciu tlenu molekularnego (Schemat 6). Proponowany mechanizm zakłada, możliwość utlenienia kompleksów, w których jest dostępny trójkoordynacyjny atom cynku. Permanentne zajęcie czwartego miejsca koordynacyjnego centrum cynkowego przez silną zasadę Lewisa (np. 4-metylopikolina) skutkuje powstaniem adduktu, który jest niewrażliwy na działanie tlenu molekularnego. Natomiast gdy w kompleksie jest obecne trójkoordynacyjne centrum metaliczne lub gdy występuje równowaga pomiędzy cztero- i trójkoordynacyjnym atomem cynku (może być spowodowana słabą koordynacją liganda lub cząsteczki rozpuszczalnika do cynku) wtedy atak tlenu molekularnego zachodzi na atomie cynku posiadający niższą koordynację. Skutkiem czego do nisko koordynacyjnego atomu cynku zostaje przyłączona w sposób niekowalencyjny cząsteczka O_2 . Kolejnym etapem jest przeniesienie elektronu z wiązania Zn-C do O_2 , prowadzi to do utworzenia pary rodnikowej. Finalnie, na skutek

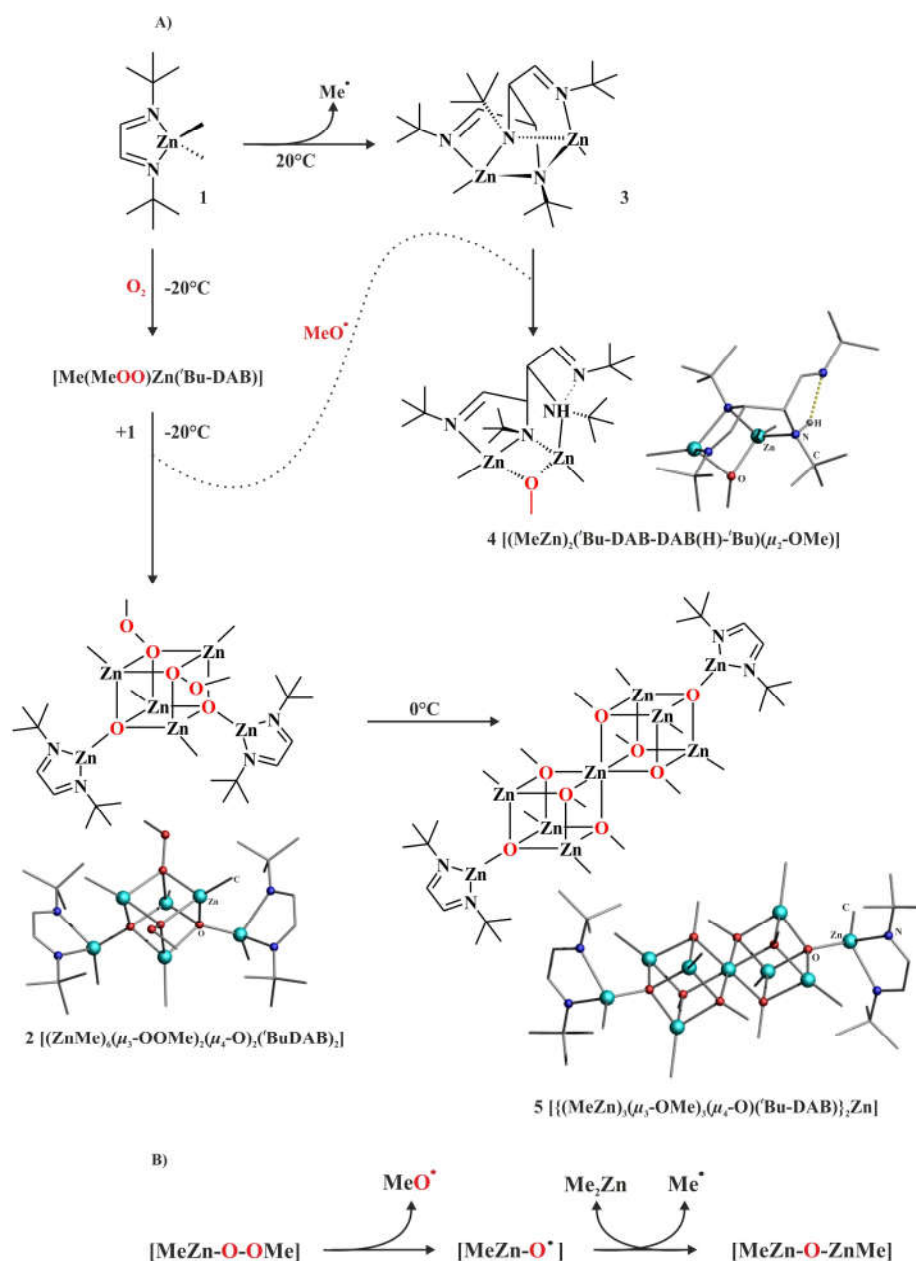
rekombinacji rodników, grupa alkilowa znajdująca się na atomie cynku ulega przemieszczeniu z centrum metalicznego na atom tlenu. Takie przegrupowanie skutkuje utworzeniem się ugrupowania alionadtlenkowego ZnOOR.



Schemat 6. Proponowany mechanizm utleniania związków alkilocynkowych tlenem molekularnym.

Wnikliwe badania nad utlenianiem tlenem molekularnym kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami mającymi charakter zasady Lewisa dostarczyły bardzo ciekawych wyników. Wyizolowane, unikalne produkty utleniania przyczyniły się do potwierdzenia powyższego mechanizmu dla tego typu reakcji.

Reakcja utleniania tlenem molekularnym kompleksu $[\text{Me}_2\text{Zn}(\text{Bu-DAB})]$ (**1**) (gdzie Bu-DAB = 1,4-di-tert-butylo-1,4-diaza-1,3-butadien pełni rolę stabilizującą Me_2Zn) w obniżonej temperaturze, - 20°C , prowadzi do powstania związku okso(metylonadtlenkowego) cynku $[(\text{ZnMe})_6(\mu_3\text{-OOME})_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{BuDAB})_2]$ (**2**), który został wyizolowany, a jego budowa w cieple stałym została potwierdzona rentgenostrukturalnie.^[64] Jest to pierwszy kompleks okso(alkilonadtlenkowym) cynku, którego budowa w cieple stałym została potwierdzona rentgenostrukturalnie. Kompleks **1** w temperaturze pokojowej, po kilku godzinach ulega dimeryzacji. Na początku powstaje para rodników $[\text{MeZn}(\text{Bu-DAB})]^\bullet$ i Me^\bullet , następnie z adduktu ulega oderwaniu rodnik metylenowy. Finalnie rodnik zlokalizowany na ligandzie organicznym Bu-DAB ulega rekombinacji z takim samym rodnikiem tworząc produkt **3** o wzorze $[\{\text{MeZn}(\text{Bu-DAB})\}]_2$.^[65] Natomiast, gdy schłodzoną do -20°C mieszaninę reakcyjną utleniono nadmiarem O_2 uzyskano kompleks $[(\text{MeZn})_2(\text{Bu-DAB-DAB(H)-Bu})(\mu_2\text{-OME})]$ **4**. Ponadto okazuje się, że związek **4** ulega powolnemu przegrupowaniu do podwójnego kubanu **5** o wzorze $[\{(\text{MeZn})_3(\mu_3\text{-OME})_3(\mu_4\text{-O})(\text{Bu-DAB})\}_2\text{Zn}]$ (Schemat 7A). Na podstawie interpretacji wyników otrzymanych z analizy związków znajdujących się w mieszaninach poreakcyjnych autorzy pracy zaproponowali mechanizm przemian dla kompleksów alkilonadtlenkowych cynku. Postulowany mechanizm zakłada rozpad kompleksu alkilonadtlenkowego cynku przez homoleptyczne rozpad wiązania między atomami tlenu O-O, w grupie nadttlenowej. Tak powstały rodnik cynkoksyłowy $[(\text{Bu-DAB})\text{MeZnO}]^\bullet$ ulega reakcji z wyjściowym kompleksem $[\text{Me}_2\text{Zn}(\text{Bu-DAB})]$. Skutkiem

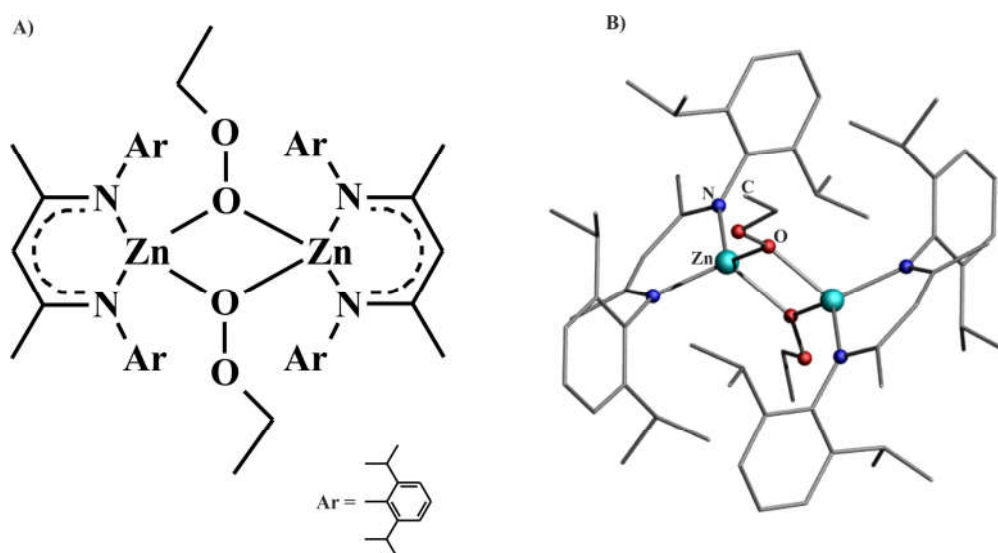


Schemat 7. A) Struktury molekularne produktów utlenienia kompleksu [Me₂Zn(t-Bu-DAB)] oraz ich dalsze przemiany; B) Proponowana droga przemian związku metyloadtlenkowego w układzie Me₂Zn^t/BuDAB/O₂. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

czego jest otrzymanie grupy oksocynkowej [Zn(μ₄-O)]⁶⁺, obecnej w kompleksie **2**. Z kolei, występowanie rodnika metksylowego MeO• zostało jednoznacznie potwierdzone dzięki wydzieleniu i scharakteryzowaniu związku **4** (Schemat 7B).

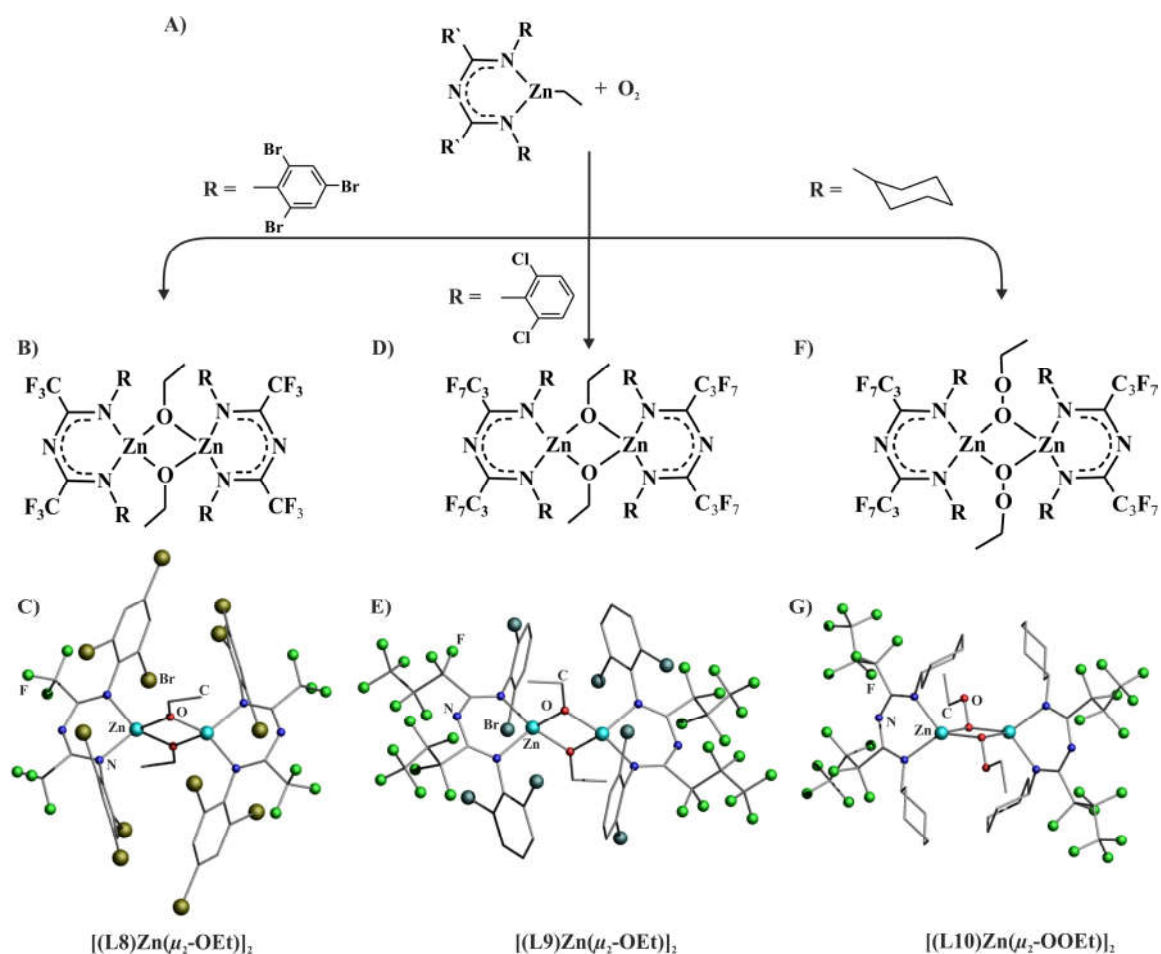
Dalsze prace prowadzone w zespole Profesora Lewińskiego nad utlenianiem kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami zaowocowały wyizolowaniem oraz scharakteryzowaniem w ciele stałym po raz pierwszy związku alkiloadtlenkowego cynku. Etyloadtlenkowy kompleks cynku [{BDI(^tPr)}Zn(μ₂-OOEt)]₂ (gdzie BDI(^tPr) = 2-[(2,6-di-

izopropylfenyloamino]-4-[(2,6-di-izopropylfenylo)imino]-pent-2-en) otrzymano utleniając związek [EtZnBDI(^tPr)] tlenem molekularnym w obniżonej temperaturze, -20°C (Rysunek 15).^[66] Ciekawych wyników dostarczyło wykorzystanie kompleksu [{BDI(^tPr)}Zn(μ₂-OOEt)]₂ w epoksydacji enonów. Okazało się, że omawiany kompleks jest aktywny w reakcjach tego typu, w ilościach stechiometrycznych oraz katalitycznych. Jednak w ostatnim przypadku dodatkowo wykorzystuje się wodoronadtlenek *tert*-butylowy.



Rysunek 15. Struktura molekularna kompleksu [{BDI(^tPr)}Zn(μ₂-OOEt)]₂. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

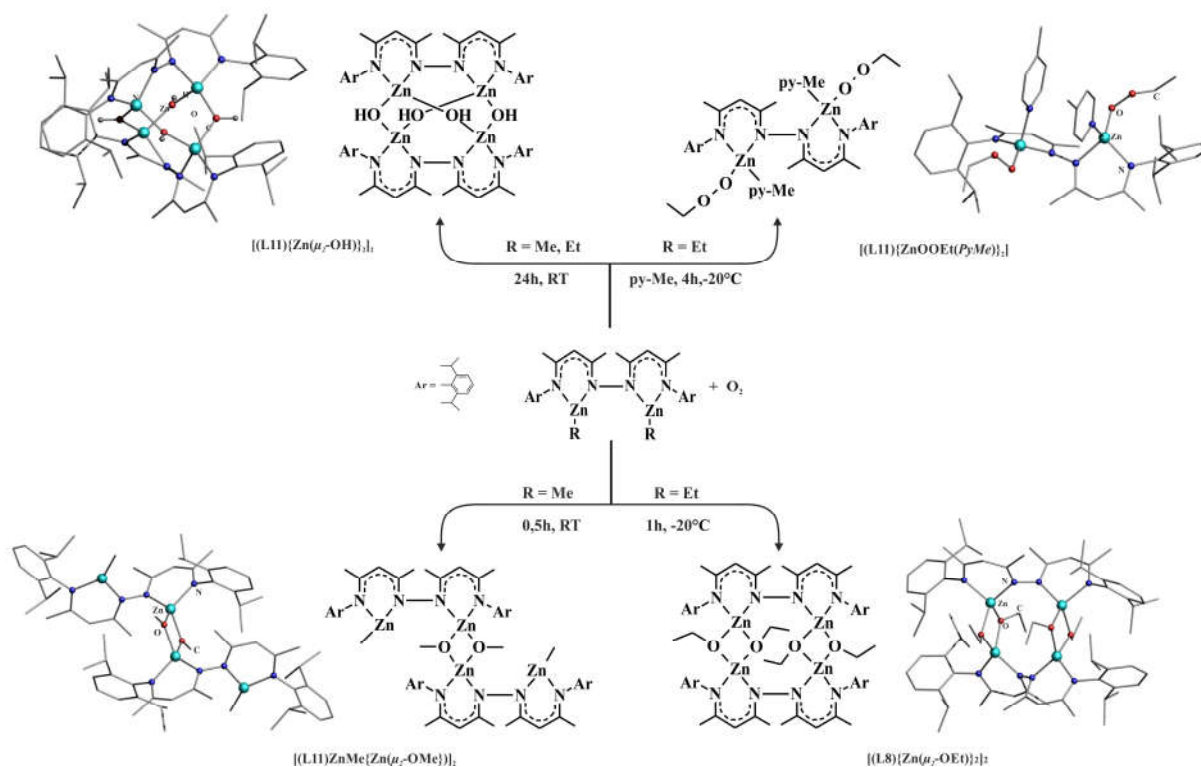
Izostrukturalne układy alkoksyłowe oraz nadtlenkowe cynku stabilizowane ligandami triazopentadienowymi udało się otrzymać oraz scharakteryzować w ciele stałym w grupie Diasa.^[67] Kontrolowane utlenienie tlenem molekularnym wyjściowych kompleksów alkilowych doprowadziło do powstania rodziny dimerycznych związków, w budowie których można wyróżnić grupę etoksyłową [(L8)Zn(μ₂-OEt)]₂ oraz [(L9)Zn(μ₂-OEt)]₂ bądź nadtlenkową [(L10)Zn(μ₂-OOEt)]₂ (Rysunek 16). Struktura finalnego kompleksu zależy od zaważ sterycznych występujących w szkielecie organicznych wykorzystanych ligandów. Kompleksy [(L8)Zn(μ₂-OEt)]₂ i [(L9)Zn(μ₂-OEt)]₂ są izostrukturalne względem siebie, a [(L10)Zn(μ₂-OOEt)]₂ ma analogiczną budowę co wcześniej scharakteryzowanym związkiem [{BDI(^tPr)}Zn(μ₂-OOEt)]₂.^[66] Dodatkowo autorzy stwierdzili, że [(L10)Zn(μ₂-OOEt)]₂ jest aktywny w epoksydacji, natomiast [(L8)Zn(μ₂-OEt)]₂ i [(L9)Zn(μ₂-OEt)]₂ są efektywnymi katalizatorami w reakcji typu Tishchenko (dimeryzacja dwóch aldehydów do odpowiednich estrów).



Rysunek 16. A) Schemat reakcji utleniania kompleksów alkilocynkowych; B-G) Struktury molekularne produktów utleniania. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Bardzo ciekawe wyniki dotyczące utleniania związków alkilocynkowych stabilizowanych neutralnymi ligandami chelatującymi zostały opublikowane w grupie Profesora Lewińskiego. Pokazano po raz pierwszy różnorodność produktów utleniania powstałych w pojedynczej reakcji utleniania kompleksu $[L11(RZn)_2]$ (gdzie $R = Me$ lub Et , $L11 =$ ligand bis- $(\beta$ -diketoiminowy)).^[68] Wśród wyodrębnionych oraz opisanych związków znajdują się częściowo oraz całkowicie utleniony kompleksy alkoksycynku, które można zapisać odpowiednio wzorami $[(L11)ZnMe\{Zn(\mu_2-OMe)\}]_2$ i $[(L11)\{Zn(\mu_2-OEt)\}]_2$ jak i kompleksy nadtlenu- oraz hydroksocynku o wzorach $[(L11)ZnOOEt(py-Me)]_2$ (gdzie $py-Me =$ metylopirydyna) i $[(L11)\{Zn(\mu_2-OH)\}]_2$ (Schemt 8).

W wyjściowym alkilocynkowym kompleksie $[(L11)(RZn)_2]$ (gdzie $R = Me$ lub Et , $L8 =$ ligand bis- $(\beta$ -diketoiminowy)) znajdują się dwa trójkoordynacyjne atomy cynku, o geometrii płaskiej trójkątnej. Pierwszym etapem badań przeprowadzonych przez autorów



Schemat 8. Struktury molekularne produktów utleniania O_2 kompleksu $[(L11)(RZn)_2]$ (gdzie $R = Me$ lub Et , $L11 =$ ligand di- $(\beta$ -diketoiminowy)). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

było wykonanie reakcji testowej z 4-metylopirydyną. Miało to na celu określenie dostępności czwartego miejsca koordynacyjnego znajdującego się na atomach cynku. Pochodna metylowa kompleksu jest nie reaktywna względem O_2 w temperaturze $-20^\circ C$. Dopiero przeprowadzenie reakcji utleniania w temperaturze pokojowej zaowocowało otrzymaniem produktu utlenienia. Na drodze krystalizacji wyizolowano monokryształy częściowo utlenionego tetramerycznego kompleksu metylo(metoksy)cynkowego $[(L11)ZnMe\{Zn(\mu_2-OMe)\}_2]$ (gdzie $L11 =$ ligand bis- $(\beta$ -diketoiminowy)). W jego budowie można wyróżnić jedną utlenioną grupę $Me-Zn$, natomiast druga pozostaje bierna. Dodatkowo w kompleksie występują cztero- i trójkoordynacyjne atomy metalu. Analiza struktury kompleksu pozwoliła na wyjaśnienie braku reaktywności trójkoordynacyjnych atomów cynku względem tlenu molekularnego. Zmiana geometrii liganda na skutek powstania mostkujących grup metoksyłowych doprowadziła do zwiększenia zawady wokół trójkoordynacyjnego centrum metalicznego. Konsekwencją, czego było zablokowanie dostępu O_2 . W celu sprawdzenia rodzajów produktów utleniania pochodnej metylowej, przedłużono jej czas ekspozycji na O_2 do 24 godzin. Dzięki czemu wyizolowano oraz scharakteryzowano nowy tetranuklearny związek hydroksycynkowy $[(L11)\{Zn(\mu_2-OH)\}_2]$.

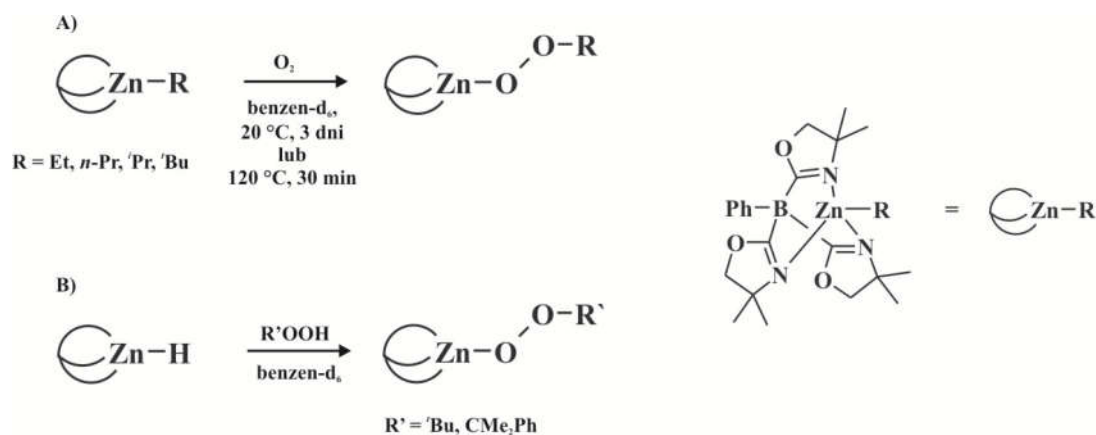
W kolejnym etapie prac, autorzy przeprowadzili szereg podobnych reakcji między kompleksem etylcynkowym stabilizowanym ligandem bis-(β -diketoiminowym) a O_2 . Utlenianie wyjściowego kompleksu czystym tlenem w temperaturze $-20^\circ C$ przez godzinę doprowadziło do otrzymania oraz scharakteryzowania związku etoksycynkowego o wzorze $[(L11)\{Zn(\mu_2-OEt)\}_2]_2$, w którym wszystkie grupy etylowe zostały utlenione. Uzyskany wynik, nie jest zgodny z wcześniejszymi badaniami, które pokazują, że utlenianie związków etylcynkowych stabilizowanych ligandami β -diketoiminowymi w niskiej temperaturze skutkuje utworzeniem związków alkilonadtlenkowych.^[66] Długotrwała ekspozycja związku $[(L11)(EtZn)_2]$ na tlen molekularny prowadzi do otrzymania, analogicznie jak w przypadku związku $[(L11)(MeZn)_2]$, kompleksu hydroksycynkowego. Owe wyniki pokazują jak duży jest wpływ grupy alkilowej na produkty utleniania w reakcji przebiegającej w niskich temperaturach. Ostatnim etapem prowadzonych badań było sprawdzenie reaktywności adduktu 4-metlopirydyny (*PyMe*) z $[(L11)(EtZn)_2]$ względem O_2 . Wcześniej badania pokazały, że addukty z 4-metylopirydyną są odpowiednie do stabilizowania kompleksów alkilonadtlenkowych.^[63] Jednak w tym przypadku otrzymane wyniki pokazują, że w temperaturze $-78^\circ C$ reakcja nie przebiega. Wiąże, się to z zablokowaniem czwartego miejsca koordynacyjnego zlokalizowanego na atomie cynku przez zasadę Lewisa. Dopiero podwyższenie temperatury, w której była prowadzona reakcja do $-20^\circ C$ doprowadziło do zmiany koloru mieszaniny reakcyjnej. Może to świadczyć o utlenieniu związku alkilocynkowego. Na drodze krystalizacji wyizolowano oraz scharakteryzowano związek etylonadtlenkowy o wzorze $[(L11)\{ZnOOEt(PyMe)\}_2]$.

Opublikowane rezultaty badań wskazują, że dostępność cząsteczki O_2 do trójkoordynacyjnego centrum metalicznego jak i charakter podstawnika alkilowego odgrywa kluczową rolę w procesie insercji cząsteczki tlenu molekularnego w wiązania metal-węgiel. Te wyniki nie tylko potwierdzają i uzupełniają systematyczne badania prowadzone w zespole Profesora Lewińskiego na temat utleniania związków cynkoorganicznych, ale także obrazują, że niewielka modyfikacja w systemie reakcyjnym może mieć kluczowy wpływ na charakter finalnych produktów.

Sadow i inni, w swojej pracy do stabilizacji układów alkilonadtlenkowych cynku wykorzystali trójkleszczowy ligand, fenyloboran tris(4,4-dimetylo-2-oksazolinyłu). Niezwykle trwałe monomeryczne związki alkilonadtlenkowe cynku został otrzymany z kompleksów alkilocynkowych w wyniku ich ekspozycji na tlen molekularny (Schemat 9).^[69] W zależności od temperatury panującej w układzie reakcyjnym szybkość tworzenia finalnych produktów wynosi od 30 minut, jeśli reakcja była prowadzona w temperaturze

120°C, nawet do 3 dni, gdy reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej. Przyczyna tak niskiej reaktywności wyjściowych związków na działanie O₂ nie została podana przez autorów pracy. Jednak opierają się na mechanizmie utleniania kompleksów alkilocynkowych za postulowanym w zespole Profesora Lewińskiego^[63] należy wziąć pod uwagę, że sfera koordynacyjna centrum cynkowego w kompleksie z fenyloboranem tris(4,4-dimetylo-2-oksazolinylu) jest wysyciona. Przez co możliwość przyłączenia tlenu molekularnego atomu cynku jest utrudniona. Autorzy pracy bazując na analizie długości wiązań w wyizolowanych kompleksach alkilonadtlenkowych wysunęli wniosek, że niezwykła trwałość termiczna otrzymanych związków zależy od oddziaływania między centrum metalicznym a atomem β tlenu pochodzącym od grupy nadtlenkowej. Dodatkowo cytowana praca zawiera badania kinetyczne nad reakcją utleniania O₂ związku alkilocynkowego w podwyższonej temperaturze, 54°C, w obecności AIBN. Autorzy, na podstawie otrzymanych danych sformułowali równanie kinetyczne, które zgadza się z mechanizmem łańcuchowo-rodnikowemu. W tym miejscu należy zaznaczyć, że występowanie w mieszaninie reakcyjnej inicjatora stosowanego w reakcjach rodnikowych może w dość znaczący sposób wpływać na zmianę mechanizmu utleniania kompleksów alkilocynkowych. Ponadto w reakcji wodorku cynku stabilizowanego wcześniej wspomniany ligandem z wodoronadtlenkami kumylu (CHP) oraz *tert*-butylu (TBHP) otrzymano odpowiednio kompleksy, kumylonadtlenkowy jak i *tert*-butylonadtlenkowy cynku.

Kolejnym oryginalnym przykładem wykorzystania liganda trójkleszczowego do stabilizacji związków alkilonadtlenkowych cynku jest kompleks otrzymany przez Molleya.^[70] Autorzy wyizolowali związek alkilocynkowy $\{[\text{MeZn}(\text{bdmap})_3] \cdot \text{ZnMe}_2\}_2$ (**1**) stabilizowany

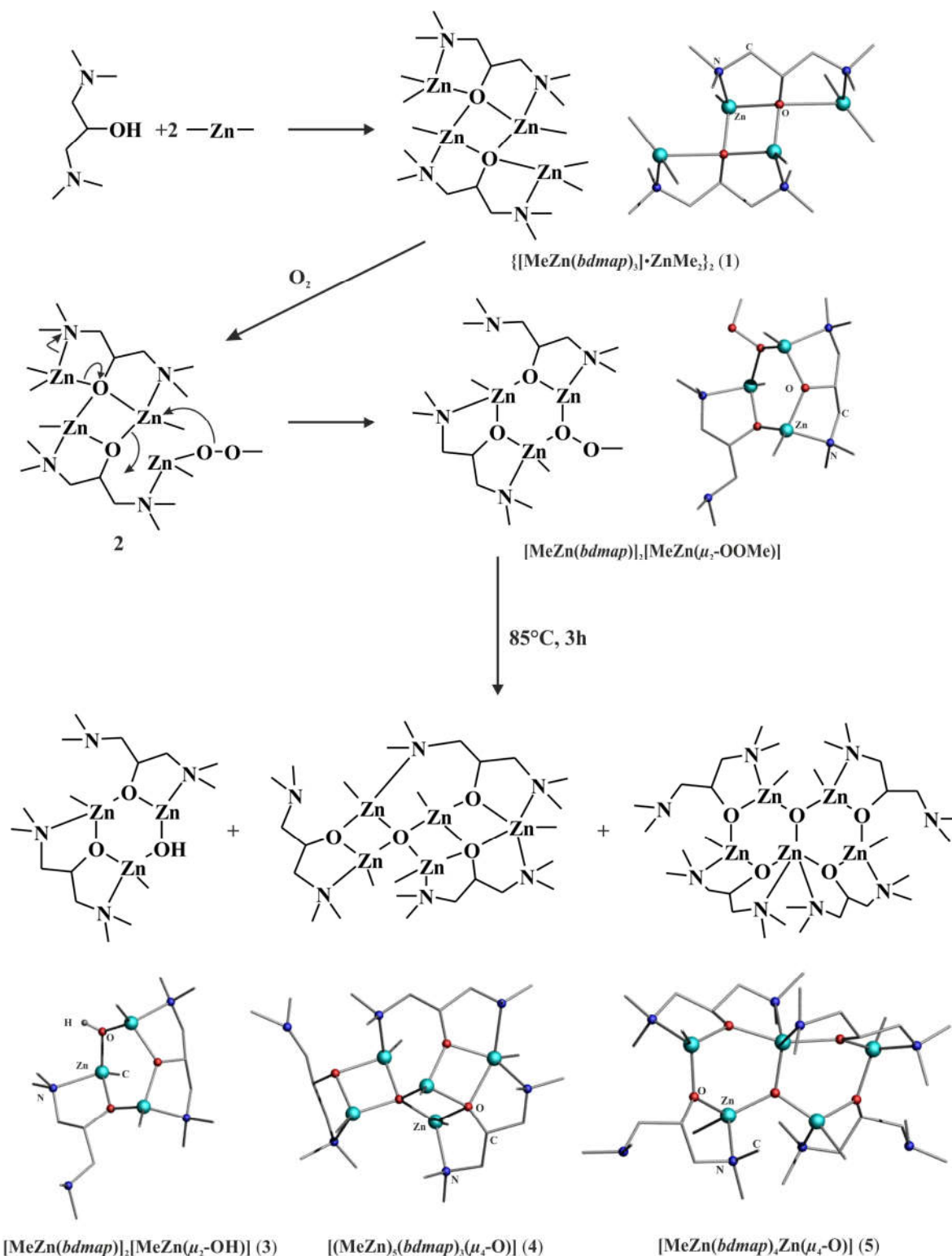


Schemat 9. Reakcje utleniania A) związków alkilocynkowych stabilizowanych fenyloboranem tris(4,4-dimetylo-2-oksazolinylu) B) reakcje analogicznych wodorków z wodoronadtlenkami organicznymi.

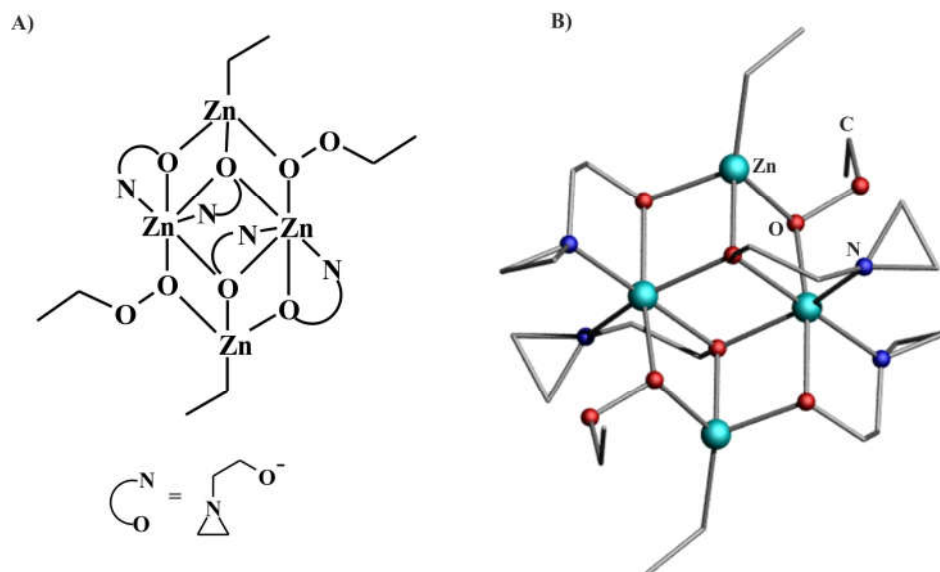
ligandem *bdmap* (gdzie *bdmap* = 1,3-bis(dimetyloamino)propan-2-ol), który następnie wykorzystano w reakcji z osuszonym O_2 . W następstwie, otrzymano niestabilny kompleks alkilonadtlenkowy cynku **2**, w strukturze którego można zaobserwować skoordynowany Me_2Zn . W następnym etapie transformacji cząsteczka dimetylocynku dysocjuje. Z kolei grupa metylonadtlenkowa ulega skoordynowaniu do centrum metalicznego. Kontrolowany rozkład termiczny $[MeZn(bdmap)]_2[MeZn(\mu_2-OOMe)]$ w $85^\circ C$ przez 3 godziny prowadzi do powstania mieszaniny produktów, z której można wyodrębnić jeden kompleks hydroksycynkowy $[MeZn(bdmap)]_2[MeZn(\mu_2-OH)]$ (**3**) i dwa kompleksy oksometylocynkowe $[(MeZn)_5(bdmap)_3(\mu_4-O)]$ (**4**) i $[MeZn(bdmap)_4Zn(\mu_4-O)]$ (**5**) (Rysunek 17).

Kompleks alkilonadtlenkowy otrzymano oraz scharakteryzowano w cieple stałym wykorzystując do jego stabilizacji dwufunkcyjny ligand aminoalkoholowy. $[(azol)Zn(\mu_2-OOEt)]_2[EtZn(azol)]_2$ (gdzie *azol* = azyrydnoetanol) zsyntezowano w wyniku utleniania w $0^\circ C$ osuszonym tlenem molekularnym wyjściowego alkilocynkowego związku $[EtZn(azol)]$.^[60] Wyizolowany związek może być rozpatrywany jako addukt kompleksów alkilo- oraz alkilonadtlenkowych cynku stabilizowanych ligandem azyrydnoetanolem (Rysunek 18).

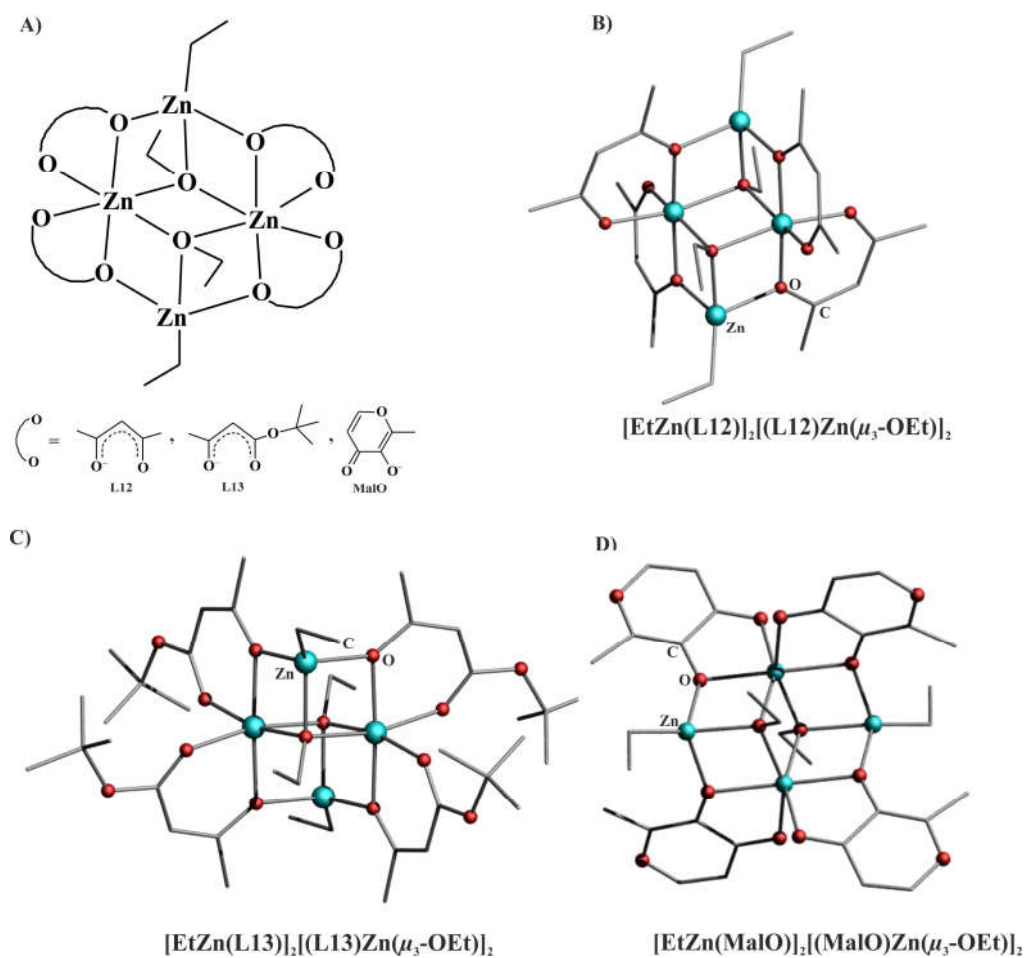
Przytoczone przykłady związków alkilonadtlenkowych cynku stabilizowanych ligandami: dwufunkcyjnym $[(azol)Zn(\mu_2-OOEt)]_2[EtZn(azol)]_2$ (gdzie *azol* = azyrydnoetanol) jak i trójfunkcyjnymi $[MeZn(bdmap)]_2[MeZn(\mu_2-OOMe)]$ (gdzie *bdmap* = 1,3-bis(dimetyloamino)propan-2-ol), w których współistnieją obok siebie zarówno nieutlenione grupy alkilowe oraz ugrupowania nadtlenkowe pokazują selektywność tego rodzaju reakcji. Ponadto na ich przykładzie można stwierdzić, że nieutleniona grupa alkilowa nie zawsze ma właściwości redukujące względem ugrupowań nadtlenkowych, co wcześniej traktowane było jako normę.^[57]



Rysunek 17. Równanie otrzymywania oraz struktury molekularne produktów rozkładu termicznego kompleksu alkilonadtlenkowego $[\text{MeZn}(\text{bdmap})]_2[\text{MeZn}(\mu_2\text{-OOMe})]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.



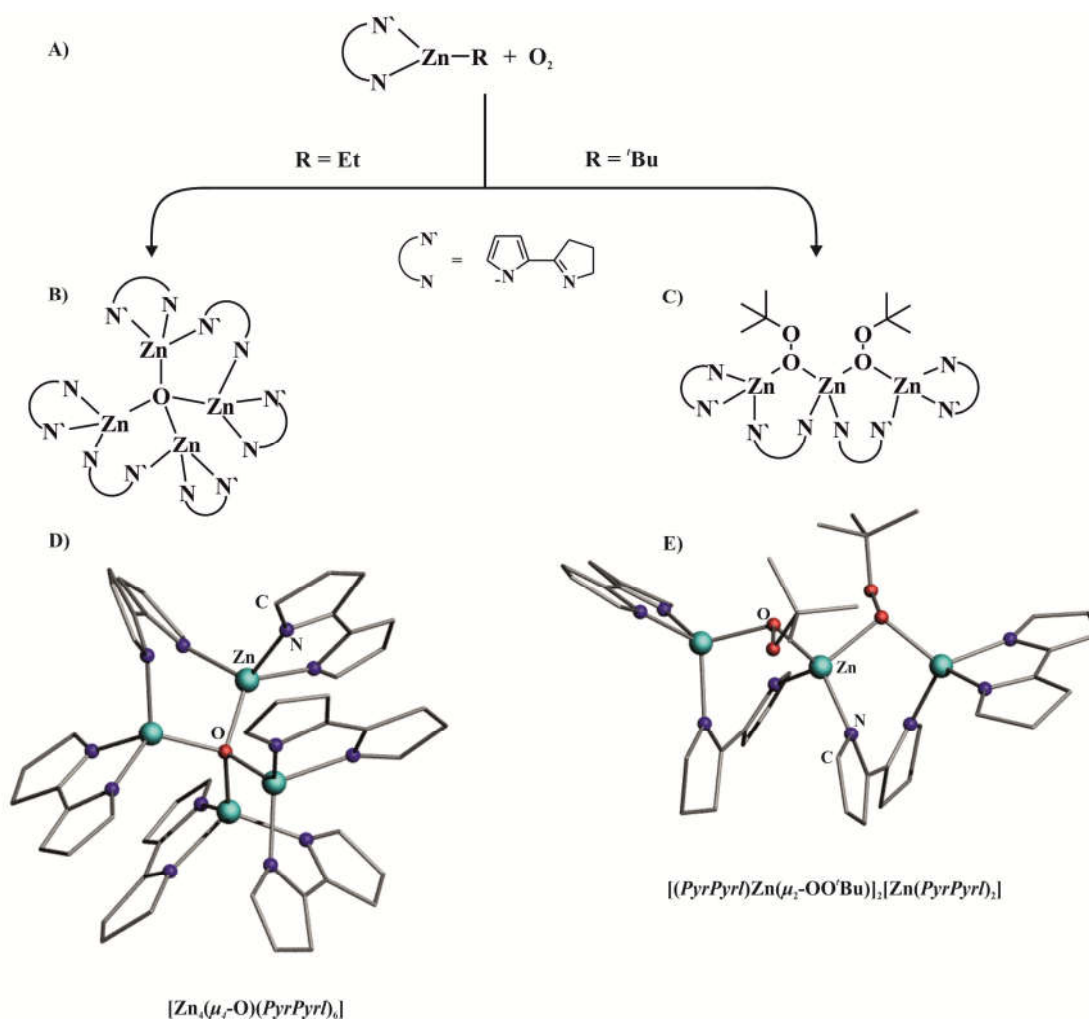
Rysunek 18. Struktura molekularna kompleksu $[(azol)Zn(\mu_2-OEt)]_2[EtZn(azol)]_2$ (gdzie *azol* = azyrydnoetanol). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.



Rysunek 19. A) Ogólna struktura alkiłalkoksycynkowych kompleksów. Struktura molekularna: B) $[EtZn(L12)]_2[(L12)Zn(\mu_3-OEt)]_2$; C) $[EtZn(L13)]_2[(L13)Zn(\mu_3-OEt)]_2$ i bfc D) $[EtZn(MalO)]_2[(MalO)Zn(\mu_3-OEt)]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Innym przykładem utleniania związków alkilocynkowych stabilizowanymi ligandami β -diketonowymi do układów alkiloalkoksylowych są kompleksy wyizolowane oraz scharakteryzowane w grupie Carmalta (Rysunek 19B-C).^[71] Autorzy otrzymali serię izostrukuralnych kompleksów alkiloalkoksylowych cynku o wzorze $[\text{EtZn(L)}]_2[(\text{L})\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})]_2$ (gdzie L = ligand β -diketonowy) poprzez utlenienie tlenem molekularnym w kontrolowanych warunkach wyjściowych kompleksów alkilocynkowych. Izostrukturalnym do tetramerycznych kompleksów $[\text{EtZn(L)}]_2[(\text{L})\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})]_2$ (gdzie L = ligand β -diketonowy) jest również związek alkiloalkoksylowym cynku o wzorze $[\text{EtZn(MalO)}]_2[(\text{MalO})\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})]_2$ (gdzie MalO = ligand maltolemowy stabilizowanym ligandem typu O,O). Został on zsyntezowany utleniając wyjściowy kompleks alkilocynkowy stabilizowany ligandem MalO (Rysunek 19D).^[72] Budowa przytoczonych czterocynkowych kompleksów jest podobna z wcześniej opisanym związkiem alkilonadtlenkowym cynku $[\text{EtZn(azol)}]_2[(\text{azol})\text{Zn}(\mu_2\text{-OOEt})]_2$ (gdzie *azol* = azyrydnoetanol) otrzymanym w grupie Profesora Lewińskiego.^[60]

Jednym z ciekawych przykładów utleniania tlenem molekularnym kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionowym ligandem jest praca opublikowana w zespole Profesora Lewińskiego. Autorzy jako ligand stabilizujący wykorzystali 2,2'-(1'-pirolinylo)-pirol (*PyrPyrI*).^[22] Członkom grupy badawczej udało się wyizolować oraz scharakteryzować rentgenostrukuralnie produkty utleniania kompleksów o wzorze ogólnym $[\text{RZn(PyrPyrI)}]$ (gdzie R = Et lub ^tBu), na budowę których wpływ miała grupa alkilowa skoordynowana do atomu cynku. Dla kompleksu $[\text{EtZn(PyrPyrI)}]_n$ otrzymano oryginalny oksocynkowy klaster $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{PyrPyrI})_6]$. Z kolei w analogicznej reakcji utleniania dimerycznego kompleksu *ter*-butylowego cynku $[\text{^tBuZn(PyrPyrI)}]_2$ otrzymano oryginalny związek alkilonadtlenkowy $[(\text{PyrPyrI})\text{Zn}(\mu_2\text{-OO^tBu})]_2[\text{Zn(PyrPyrI)}]_2$ (Rysunek 20). Ciekawym wynikiem jest samoorganizacja klastra $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{PyrPyrI})_6]$ w ciele stałym do mikroporowatej struktury. Niemniej jednak autorzy w artykule nie podają wyników sorpcji gazów dla tego kompleksu.

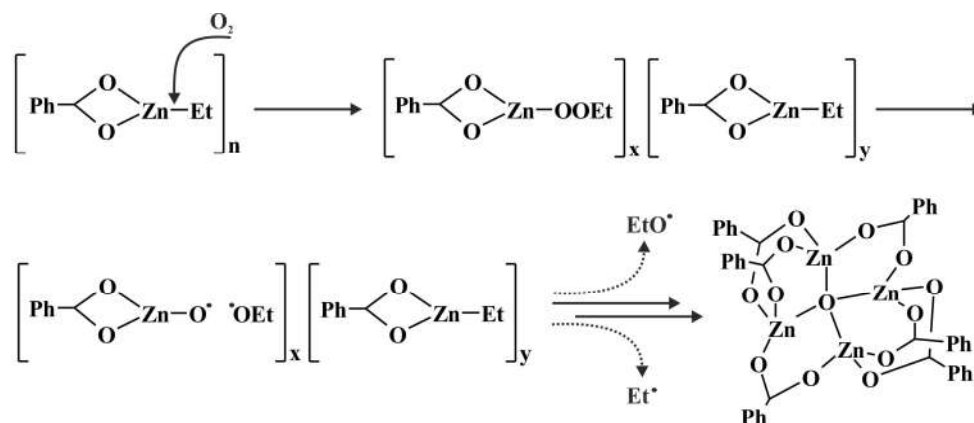


Rysunek 20. A) Schemat utleniania kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandem *PyrPyr*l; Struktura molekularna kompleksu B i D) $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{PyrPyr})_6]$; C i E) $[(\text{PyrPyr})\text{Zn}(\mu_2\text{-OO'Bu})]_2[\text{Zn}(\text{PyrPyr})_2]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Dokładana analiza danych spektroskopowych ^1H NMR otrzymanych podczas utleniania O_2 w kontrolowanych warunkach kompleksu $[\text{EtZn}(\text{PyrPyr})]$ pozwoliła na zaproponowanie ścieżki przemian. Według autorów pracy w pierwszym etapie tworzy się związek etylo-nadtlenkowy cynku, który tworzy z wyjściowym kompleksem etylocynkowym stabilny agregat $\{[\text{EtOOZn}(\text{PyrPyr})][\text{EtZn}(\text{PyrPyr})]\}_n$. W proponowanym agregacie wszystkie centra cynkowe są czterokoordynacyjne, przez co dalsza insercja O_2 w wiązanie Et-Zn nie jest możliwa. Niemniej jednak utworzony kompleks etylo-nadtlenkowy cynku nie jest stabilny i stopniowo ulega hemolitycznemu rozpadowi tworząc parę rodników $[\text{EtO}]^\bullet$ oraz $^\bullet[\text{OZn}(\text{PyrPyr})]$. Rodnik $^\bullet[\text{OZn}(\text{PyrPyr})]$ dalej reaguje z $[\text{EtZn}(\text{PyrPyr})]$ tworząc kompleks oksocynkowy $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{PyrPyr})_6]$.

Kolejnym przykładem klastra oksocynkowego jest kompleks o wzorze $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_6]$ otrzymany przez utlenianie heksamerycznego związku etylocynkowego,

$[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$, stabilizowanego ligandem benzoesowym.^[39] Bazując na badaniach ^1H NMR założono, że w pierwszym etapie utleniania O_2 powstaje agregat o wzorze $[\text{EtOOZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_x[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_y$ ($y \geq x$), który w następstwie przemian prowadzi do związku oksocynkowego transformacji do związku $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_6]$. Opierając się na proponowanym mechanizmie, rozpad wiązania O-O w przejściowym związku $[\text{EtOOZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_x[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_y$ tworzy dwa rodniki: $[\text{EtO}]^\bullet$ oraz $^\bullet[\text{OZn}(\text{O}_2\text{CPh})]$. Rodnik cynkoksyłowy $^\bullet[\text{OZn}(\text{O}_2\text{CPh})]$ ulega stabilizacji poprzez przeniesienie elektronu z wiązania Zn-C przez co tworzy się rodnik $[\text{Et}]^\bullet$, oraz na drodze dalszych przemian do finalnego produktu, jakim jest związek oksocynkowy $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CPh})_6]$. Powstające w trakcie opisanych przekształceń rodniki $[\text{EtO}]^\bullet$ i $[\text{Et}]^\bullet$ rekombinują ze sobą lub mogą oderwać atomu wodoru pochodzący ze środowiska reakcyjnego, tworząc n-butan, etan lub eter dietylowy. Ich występowanie w mieszaninie reakcyjnej zostało potwierdzone przy pomocy chromatografii gazowej oraz spektroskopii ^1H NMR (Schemat 10).

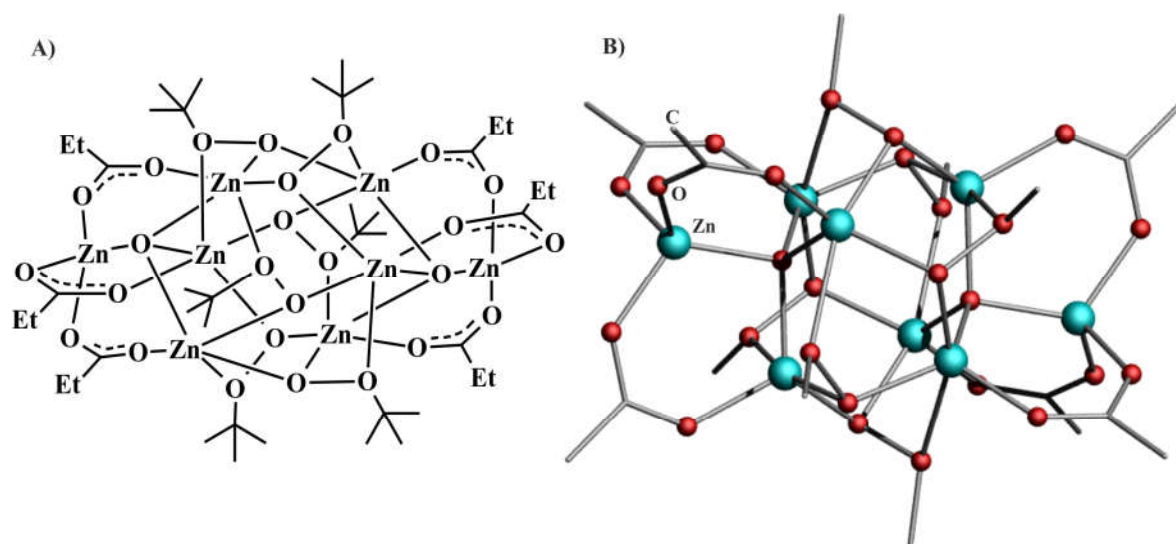


Schemat 10. Proponowana ścieżka transformacji zachodzących podczas utleniania kompleksu $[\text{EtZn}(\text{O}_2\text{CPh})]_6$ tlenem molekularnym. Wiązania zdelocalizowane zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Nieszablonowym przykładem kompleksu w strukturze, którego obok siebie występują grupy oksocynkowe $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ oraz nadtlenkowe $[\text{tBuOOZn}]$ jest związek o wzorze $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OOtBu})_3(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CEt})_3]_2$. Został on otrzymany przez utlenienie wyjściowego heksamerycznego kompleksu alkilocynkowego kwasu octowego $[\text{tBuZn}(\text{O}_2\text{CEt})]_6$ osuszonym tlenem w temperaturze -78°C .^[73] Autorzy, niniejszy kompleks wyizolowali z mieszaniny rozpuszczalników. Kompleks może być rozpatrywany jako addukt heksametrycznego układu nadtlenkowego $[\text{ZnOOtBu}]_6$ oraz dwóch form oksocynkowych $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CEt})_6]$. Autorzy, niniejszy kompleks wyizolowali z mieszaniny rozpuszczalników.

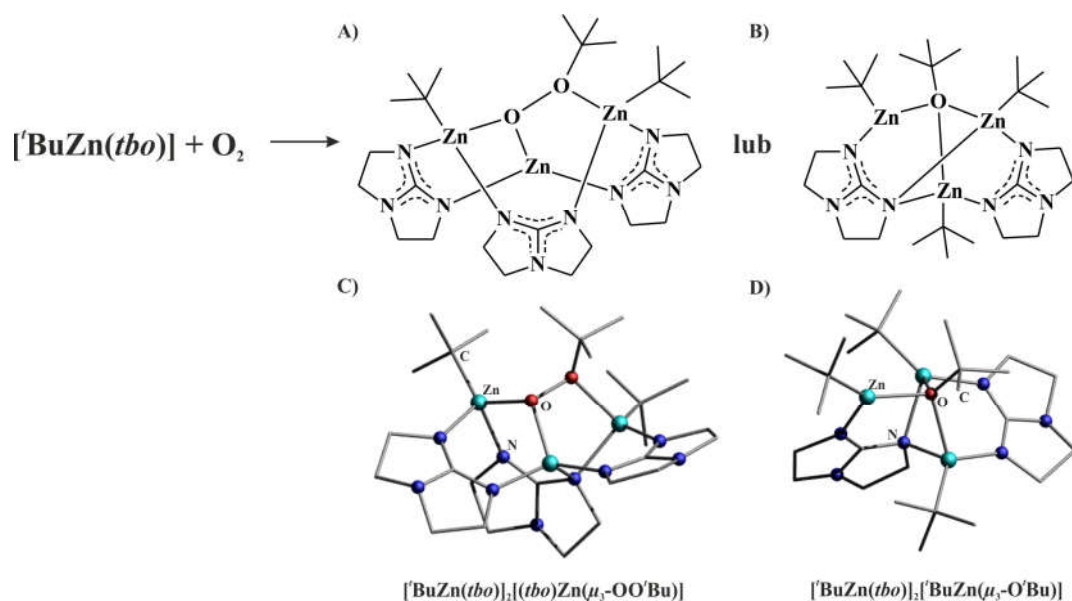
Kompleks może być rozpatrywany jako addukt heksametrycznego układu nadtlenkowego $[\text{ZnOOtBu}]_6$ oraz dwóch form oksocynkowych $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CEt})_6]$ (Rysunek 21).

Występowanie ugrupowań oksocynkowych w budowie kompleksu świadczy o szybkim homolitycznym rozpadzie wiązania O-O w wstępnie powstałym układzie alkilnadtlennego $[\text{ZnOO}^t\text{Bu}]$. Niemniej jednak, występowanie grup nadtlennych w prezentowanym kompleksie może wynikać z niskiej wydajności homolitycznego rozpadu wiązania $\text{ZnO-O}^t\text{Bu}$. Przez co, ilość występujących rodników $[\text{ZnO}]^*$ i $[\text{O}^t\text{Bu}]^*$ jest niska.

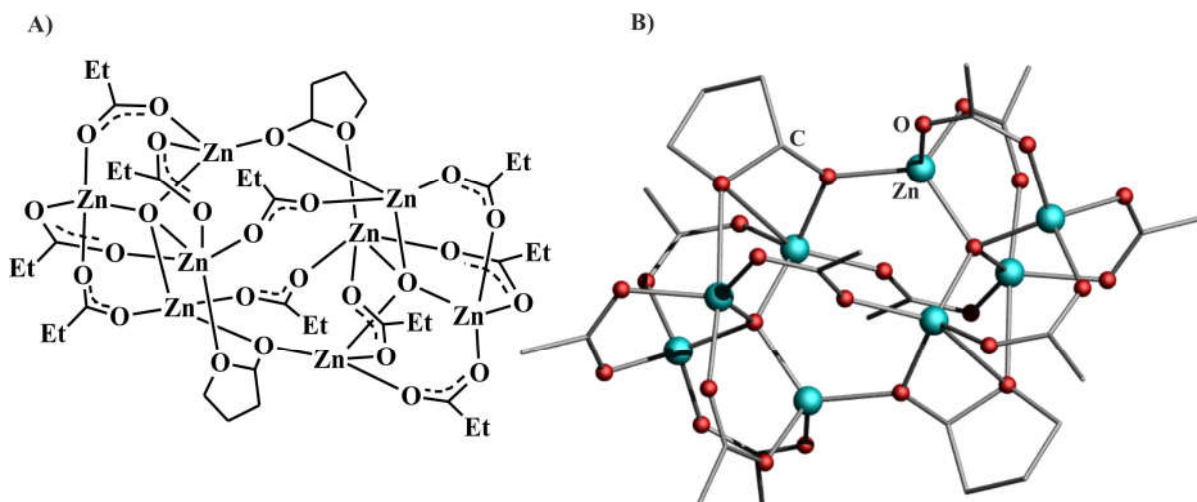


Rysunek 21. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OO}^t\text{Bu})_3(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CEt})_3]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Innym przykładem kompleksu alkilnadtlennego cynku jest związek o wzorze $[\text{}^t\text{BuZn}(tbo)]_2[(tbo)\text{Zn}(\mu_3\text{-OO}^t\text{Bu})]$ stabilizowany ligandem pochodnym guanidyny, 1,4,6-triazabicyklo[3.3.0]okt-4-enem (*tbo*). Został otrzymany w wyniku utleniania kompleksu alkilocynkowego zsyntezowanego w bezpośredniej reakcji między $\text{}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ a proligandem H-tbo .^[74] W przytoczonym związku występuje bardzo nietypowy sposób koordynacji ugrupowania nadtlennego, $\mu_3\text{-OO}^t\text{Bu}$, który w literaturze opisany jest jedynie w przypadku kompleksu o wzorze $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OO}^t\text{Bu})_3(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CEt})_3]_2$.^[73] Dodatkowo autorom, w toku prowadzonych prac nad utlenianiem kompleksu $[\text{}^t\text{BuZn}(tbo)]_n$ udało wyizolować się kompleks alkiloalkoksyłowy cynku, $[\text{}^t\text{BuZn}(tbo)]_2[\text{}^t\text{BuZn}(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})]$ (Rysunek 22).



Rysunek 22. Otrzymywanie kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandem *tbo*: A i C) nadtlenkowego $[\text{BuZn}(\text{tbo})]_2[(\text{tbo})\text{Zn}(\mu_3\text{-OO}^t\text{Bu})]$ i B i D) alkoksylogowego $[\text{BuZn}(\text{tbo})]_2[\text{BuZn}(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.



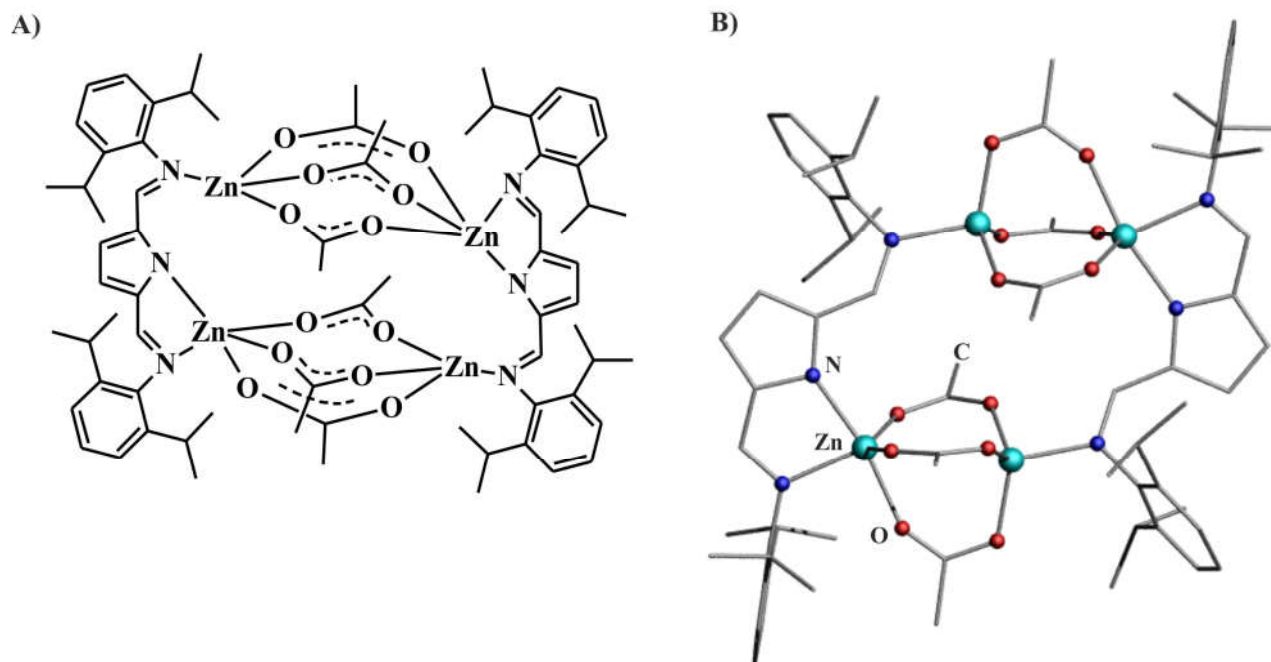
Rysunek 23. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-2-O-THF})(\text{O}_2\text{CEt})_5]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Ciekawym wynikiem pokazującym możliwość utlenienia cząsteczki rozpuszczalnika jest praca opublikowana w zespole Profesora Lewińskiego. Autorzy utlenili kompleks propionianu metylcynkowego $[\text{EtCO}_2\text{ZnMe}]_n$ tlenem molekularnym w 0°C , używając jako rozpuszczalnika THF-u. W przedstawionych warunkach udało się wyizolować związek oksocynkowy o wzorze $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-2-O-THF})(\text{O}_2\text{CEt})_5]_2$.^[73] Zawierający w swojej strukturze oprócz motywu oksocynkowego, fragment z utlenioną molekułą rozpuszczalnika (Rysunek 23). Zaskakującym jest obecność w strukturze dwóch molekuł utlenionego

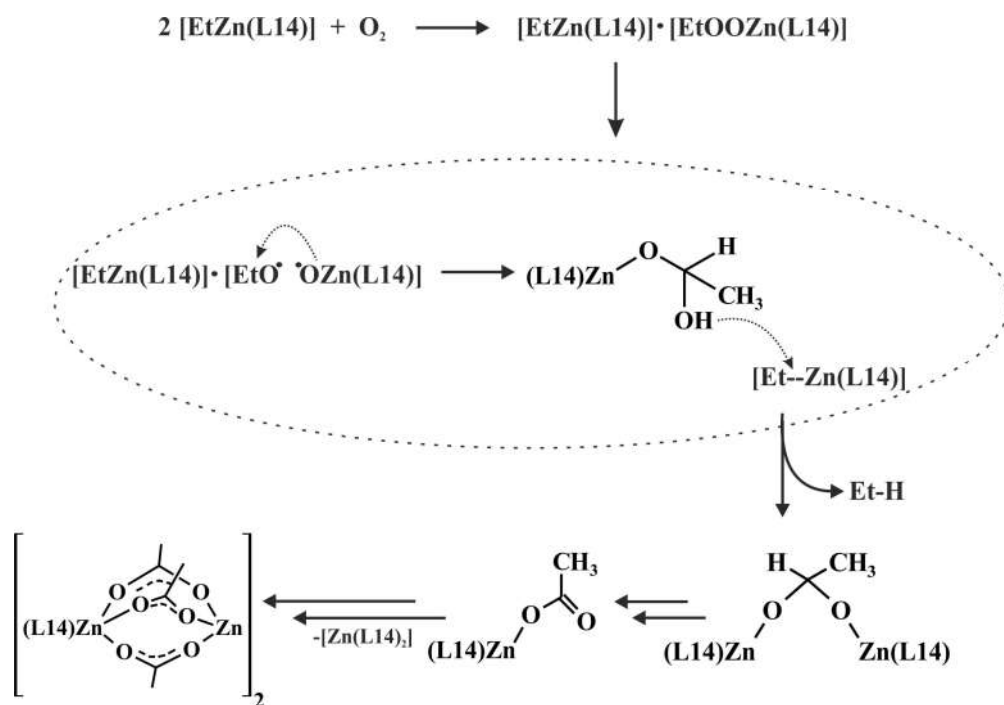
rozpuszczalnika, tetrahydrofuranu, które występują jako ligand tetrahydrourfurylowy. Spina on dwie jednostki $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$, przy pomocy alkoksylowych mostków o sposobie koordynacji typu $\mu_2\text{-OR}$. Występowanie motywu O-THF w szkielecie kompleksu $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-2-O-THF})(\text{O}_2\text{CEt})_5]_2$ można wytłumaczyć eliminacją wodoru α znajdującego się w cząsteczce rozpuszczalnika, THF, przez rodniki utworzone na drodze rozpadu nietrwałej grupy alkilnadtlnekowej. Z kolei, tak powstałe rodniki tetrahydrofuran-2-yłowe ulegają rekombinacji z występującym w obrębie klastra rodnikiem cynkoksyłowym. Powstanie kompleksu oksocynkowego z cząsteczką rozpuszczalnika może sugerować możliwość oddziaływania rodnika cynkoksyłowego z innymi rodnikami, jak również z molekułami posiadającymi sparowane elektrony, które znajdują się w bliskiej odległości od klastra.

Jednym z najbardziej zaskakujących wyników jaki został opisany w literaturze dla utleniania ditlenem kompleksów cynkoorganicznych stabilizowanych ligandami organicznymi jest reakcja związku etylcynkowego stabilizowanego anionem 2,5-bis[(2,6-diizopropylfenylo)aldimino]pirolowym (L14) z O_2 . W jej wyniku otrzymano zaskakujący kompleks $[(\text{L14})\text{Zn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_3]_2$, w budowie molekularnej którego można wyróżnić dwa fragmenty zbudowane z octanu cynku $[\text{Zn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_3]$ stabilizowane dwoma ligandami pirolowymi (Rysunek 24).^[75] Autorzy w celu pełniejszego zrozumienia mechanizmu tak zdumiewającej transformacji przeanalizowali jej przebieg z wykorzystaniem spektroskopii ^1H NMR. Bazując na otrzymanych wynikach zaproponowali ścieżkę przemian występujących w reakcji utleniania. Kluczowym etapem jest powstanie rodnika cynkoksyłowego $[(\text{L14})\text{ZnO}^*]$ przez hemolityczne rozerwanie wiązania O-O w postulowanym addukcie $\{[\text{EtOOZn}(\text{L14})][\text{EtZn}(\text{L14})]\}$ (Schemat 11).

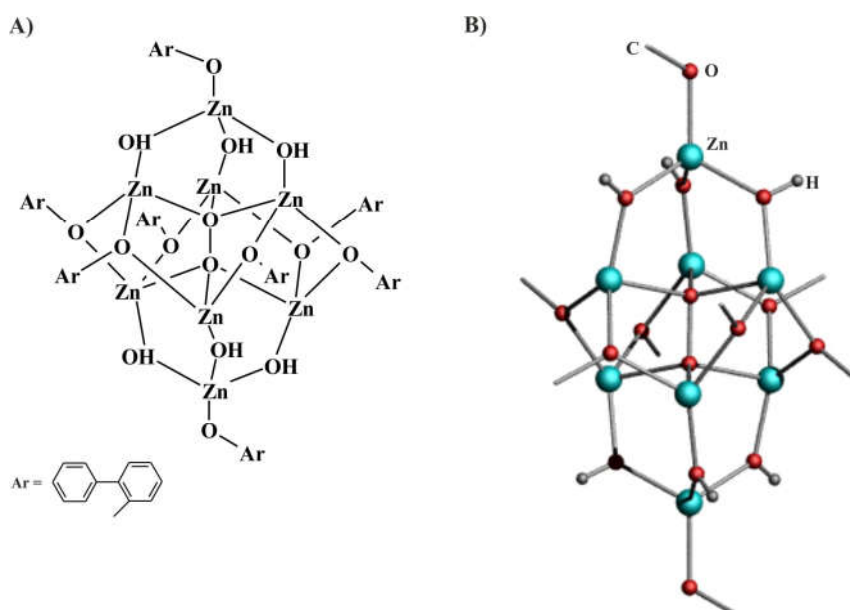
Badania nad utlenianiem związków aliklocynkowych były prowadzone również z wykorzystaniem niechelatujących ligandów, jak chociażby fenole. W bezpośredniej reakcji pomiędzy Et_2Zn a 1-fenylofenolem (ArOH) wyizolowano poprzez krystalizację z mieszaniny reakcyjnej trójnuklearny kompleks $[(\text{EtZn})_2\text{Zn}(\text{OAr})_4]$, który następnie utleniono O_2 . Otrzymując finalnie ośmiocynkowy klaster $[\text{Zn}_8(\mu_2\text{-OAr})_8(\mu_2\text{-OH})_6(\mu_6\text{-O}_2)]$, którego budowa w cieple stałym została potwierdzona badaniami rentgenostrukturalnymi (Rysunek 25).^[76] W środkowej części kompleksu $[\text{Zn}_8(\mu_2\text{-OAr})_8(\mu_2\text{-OH})_6(\mu_6\text{-O}_2)]$ można wyróżnić anion $\mu_6\text{-O}_2^{2-}$. Klaster może być rozpatrywany jako addukt sześciocynkowej centralnej podjednostki o wzorze $[\text{Zn}_6(\mu_2\text{-OAr})_6(\mu_6\text{-O}_2)]$ ograniczonej z góry i dołu przez $[\text{Zn}(\mu_2\text{-OAr})(\mu_2\text{-OH})_3]$.



Rysunek 24. Struktura molekularna kompleksu $[(L14)Zn_2(\mu-O_2CMe)_3]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.



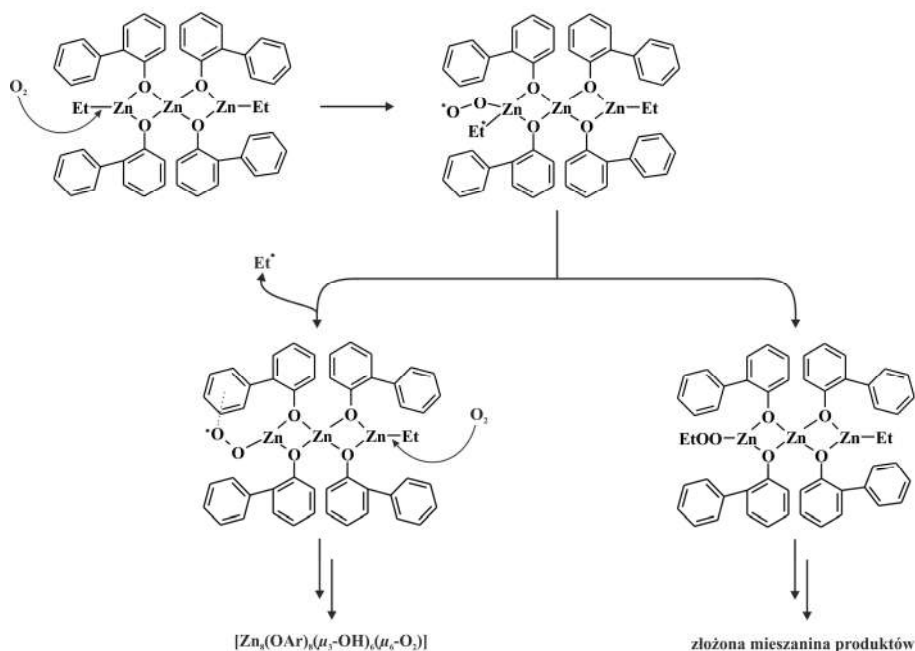
Schemat 11. Proponowany mechanizm utleniania kompleksu $[EtZn(L14)]_n$.



Rysunek 25. Struktura molekularna kompleksu $[Zn_8(\mu_2\text{-OAr})_8(\mu_2\text{-OH})_6(\mu_6\text{-O}_2)]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

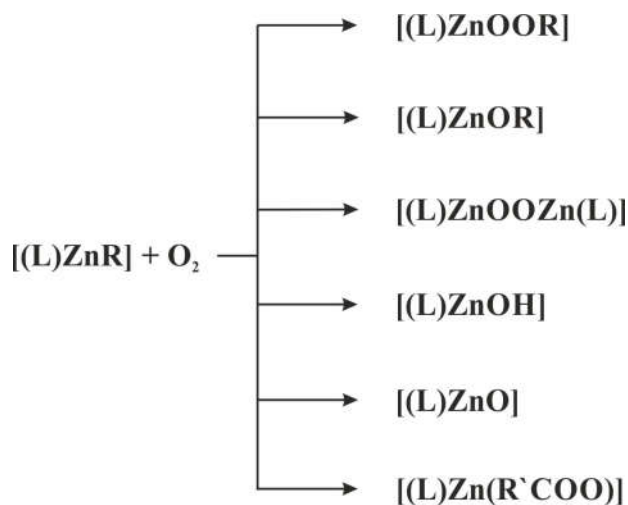
Dokładny mechanizm powstawania ośmiocynkowego klastra nie jest znany. Jednak, autorzy postulują że w pierwszym etapie następuje atak cząstki tlenu na terminalne trójkoordynacyjne centrum etylcynkowe występujące w kompleksie $[(EtZn)_2Zn(OAr)_4]$. Jest to zgodne z proponowanym mechanizmem utleniania kompleksów alkilcynkowych.^[63] W dalszej kolejności następuje przeniesienie elektronu z wiązania Zn-C do cząsteczki O_2 , co wiąże się z powstaniem rodników: etylowego i ponadtlenkowego. Tworzący się rodnik ponadtlenkowy oddziałuje z elektronami π pochodzącymi od pierścienia fenyloвого, zwiększając jego stabilność a zarazem czyniąc go niereaktywnym w stosunku do grupy alkilowej. W badaniach teoretycznych wykorzystujących obliczenia DFT okazało się, że w następnym etapie występuje termodynamicznie korzystne tworzenie kowalencyjnego wiązania O_2 z atomem węgla od pierścienia fenyloвого oraz delokalizacja niesparowanego elektronu w obrębie tegoż pierścienia.^[77] Stabilizacja formy ponadtlenkowej sprawia, że utworzenie związku etylo-nadtlenkowego ma znaczenie marginalne w przebiegu reakcji. Tworzący się związek ponadtlenkowy ulega dalszym przemianom do finalnego produktu o wzorze $[Zn_8(\mu_2\text{-OAr})_8(\mu_2\text{-OH})_6(\mu_6\text{-O}_2)]$ (Schemat 12).

W tym miejscu warto podkreślić, że systematyczne badania prowadzone w grupie Profesora Lewińskiego nad reaktywnością kompleksów alkilcynkowych stabilizowanych szerokim wachlarzem ligandów względem O_2 pokazały dużą skłonność związków alkilonadtlenkowych cynku do hemolitycznego rozerwania wiązania O-O. Według Profesora



Schemat 12. Proponowany mechanizm utleniania związku $[(EtZn)_2Zn(OAr)_4]$.

Lewińskiego proces związany z rozpadem wiązania w grupie nadtlenkowej jest odpowiedzialny za dużą różnorodność produktów obserwowanych podczas utleniania kompleksów typu $[(L)ZnR]$ (gdzie L = ligand stabilizujący, R = grupa alkilowa). Dotychczasowe prace w zespole pokazały, że utlenianie tlenem molekularnym dobrze zdefiniowanych wyjściowych kompleksów cynkoorganicznych typu $[(L)ZnR]$ może prowadzić nie tylko do produktów takich jak związki alkilnadtlennkowe czy alkoksylowe, które są powszechnie postulowane w tego rodzaju reakcji, ale również do kompleksów okso-, hydrokso-, perokso- czy karboksylanów cynku (Schemat 13).

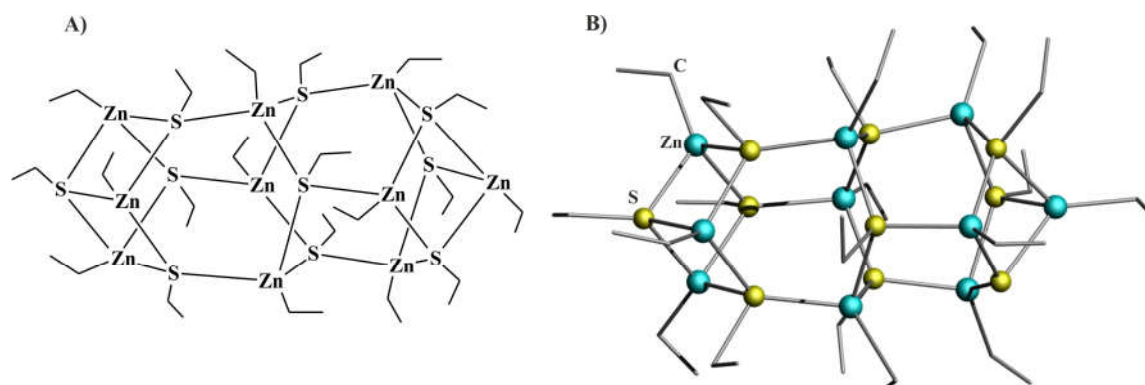


Schemat 13. Produkty reakcji kompleksów alkilocynkowych z tlenem molekularnym.

W wynikach własnych umieszczonych w poniższej pracy można doszukać się potwierdzenia obserwacji poczynionych w zespole. Przez co rozprawa jest przykładem racjonalnego wykorzystania zgromadzonej wiedzy oraz próby jej poszerzenia w obszarze aktywacji tlenu molekularnego przez związki cynkoorganiczne.

2.4. Reakcje związków alkilocynkowych z siarką elementarną.

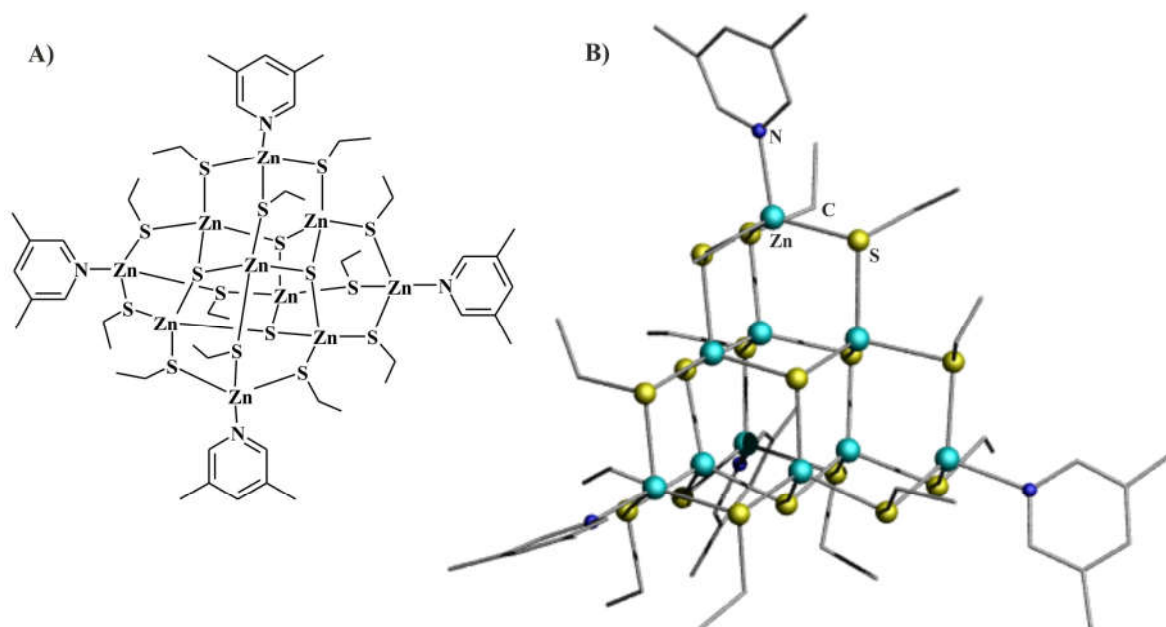
O ile badania nad zagadnieniem aktywacji tlenu molekularnego przez kompleksy cynkoorganiczne są prowadzone od niemal 160 lat, tak prace, w których została poruszona tematyka insercji siarki elementarnej w wiązanie Zn-C sięgają połowy lat 90 XX wieku. W literaturze znany jest kilka kompleksów otrzymanych przez insercję siarki elementarnej w wiązanie Zn-C. Jeden z nich został zaprezentowany przez Hampden-Smith'a z współpracownikami. Do aktywacji S₈ wykorzystano Et₂Zn. W wyniku reakcji nastąpiło wbudowanie atomu siarki między cynkiem a węglem prowadząc finalnie do utworzenia oryginalnego dziesięciocynkowego klastra tioloalkilocynkowego o wzorze [EtZn(μ₃-SEt)]₁₀ (Rysunek 26).^[78] Co ciekawe, w wyizolowanym klastrze siarka uległa insercji tylko w połowę wiązań Et-Zn. Rdzeń Zn-S w kompleksie [EtZn(μ₃-SEt)]₁₀ jest analogiczny do struktury występującej w wurcytowej odmianie ZnS. W dalszym etapie prac, otrzymany klasterek wykorzystano jako prekursor w otrzymywaniu manometrycznego ZnS.



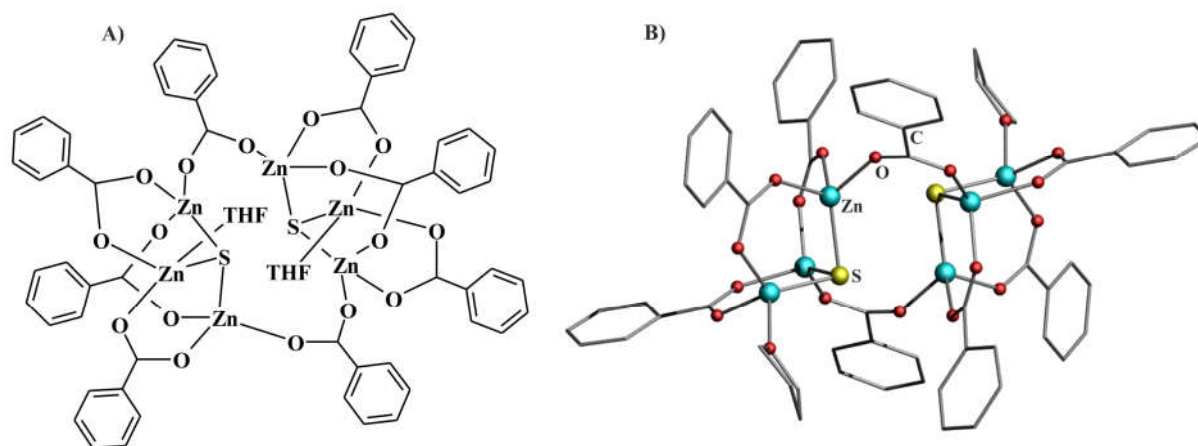
Rysunek 26. Struktura molekularna kompleksu [EtZn(μ₃-SEt)]₁₀. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Kolejnym, interesującym wynikiem aktywacji siarki elementarnej z wykorzystaniem związków dialkilocynkowych jest praca opublikowana również przez Hampden-Smitha.^[79] Autorzy otrzymali [Zn₁₀(μ₃-S)₄(μ₂-SEt)₁₂(L)₄] (L = pirydyna, 3,5-lutydyna) w reakcji Et₂Zn z siarką elementarną w obecności zasady Lewisa znajdującej się w mieszaninie reakcyjnej (Rysunek 27). W budowie klastra można wyróżnić obojętny rdzeń o strukturze adamantanu.

Z strukturalnego punktu widzenia rdzeń klastra $[\text{Zn}_{10}(\mu_3\text{-S})_4(\mu_2\text{-SEt})_{12}(\text{L})_4]$, który może być zapisany jako $[\text{Zn}_{10}(\mu_3\text{-S})_4]^{12+}$, posiada analogiczną strukturę co sfaleryt.



Rysunek 27. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Zn}_{10}(\mu_3\text{-S})_4(\mu_2\text{-SEt})_{12}(\text{L})_4]$ (L = pirydyna, 3,5-lutydyna). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.



Rysunek 28. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Zn}_6(\mu_3\text{-S})_2(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{THF})_2]$. Atomy wodoru i wiązania zdelokalizowane zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Całkiem inne podejście aktywacji siarki elementarnej przez związki cynkoorganiczne zostało zaprezentowane w grupie Profesora Lewińskiego. Bazując na doświadczeniach zdobytych w trakcie badań nad aktywacją tlenu molekularnego w tym zespole, autorzy pracy opublikowanej w 2008 roku, wykorzystali inne podejście. Do aktywacji siarki elementarnej zastosowali kompleks etylcynkowy stabilizowany ligandem kwasu benzenokarboksylowego

[EtZnO₂CPh]₆.^[39] Jest to pierwszy przykład, w którym do insercji siarki w wiązanie Zn-C został użyty związek alkilocynkowy stabilizowany ligandem monoanionowym, finalnie otrzymując oryginalny klaster sulfidocynkowo karboksylanowy o wzorze [Zn₆(μ₃-S)₂(O₂CPh)₈(THF)₂] (Rysunek 28).

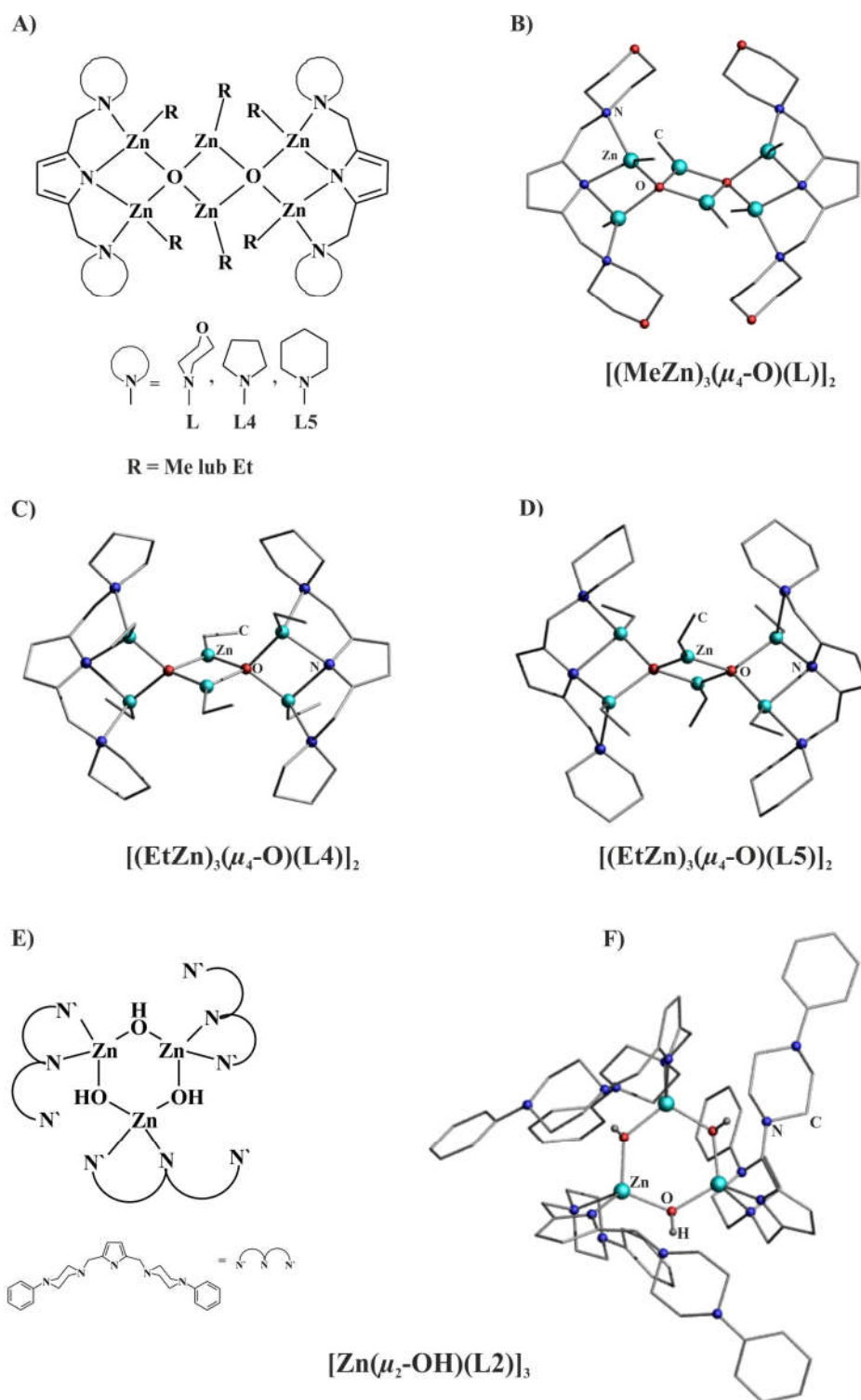
2.5. Hydroliza kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych wybranymi ligandami.

Scharakteryzowane produkty hydrolizy związków alkilocynkowych stabilizowanymi ligandami organicznymi przejawiają dużą różnorodność strukturalną. Wynika to głównie z budowy wykorzystywanych ligandów oraz sposobach koordynacji poszczególnych klas związków organicznych. Niemniej jednak, pomimo swojej reaktywności oraz różnorodności finalnych produktów, kompleksy alkilocynkowe w reakcjach hydrolizy mogą tworzyć układy hydroksy- lub bardziej powszechnie spotykane oksocynkowe.^[40] Ponadto, w niektórych przypadkach finalne kompleksy będące produktem reakcji hydrolizy wyjściowych związków alkilocynkowych zawierają w swojej strukturze nieprzereagowane grupy alkilocynkowe.^[80] Może to wynikać ze szczególnej trwałości uzyskanych kompleksów lub stosunku wykorzystywanych reagentów. W tym miejscu warto podkreślić, że część z większości opisanych kompleksów hydrolizy związków alkilocynkowych została wyizolowana przypadkowo. Przypuszczalnie, świadczy to o przypadkowej ekspozycji mieszaniny reakcyjnej na działanie wilgoci i tlenu znajdującym się w powietrzu bądź niestarannym oczyszczeniem wykorzystywanych rozpuszczalników z śladowych ilości wody.

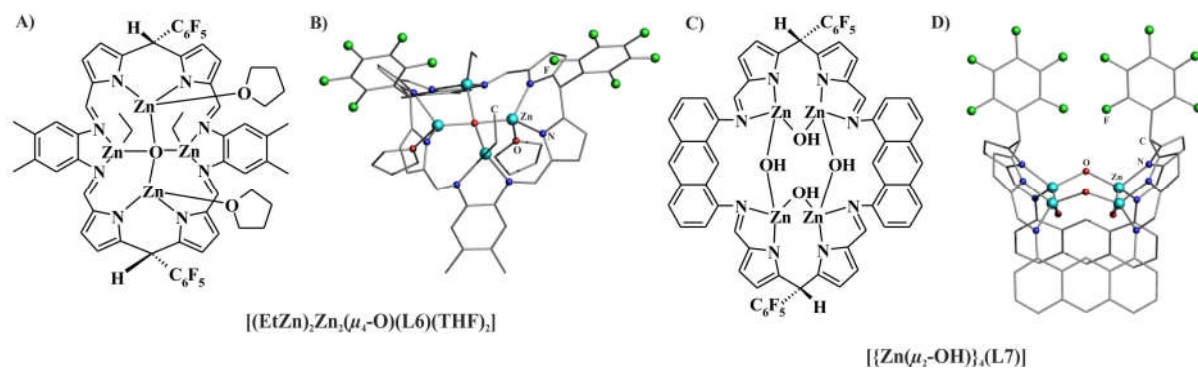
Jednymi z takich przykładów jest niezamierzona hydroliza niektórych kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi (wspomniane związki zostały przedstawione w Rozdziale 2.1). Podczas próby rekrystalizacji, kompleks [MeZn(L2)] uległ hydrolizie do trimerycznego związku hydroksycynkowego o wzorze [Zn(μ₂-OH)(L2)]₃, którego struktura w cieple stałym została potwierdzona pomiarami rentgenostrukturalnymi (Rysunek 29E i F).^[2b] Analogiczna sytuacja miała miejsce również rekrystalizując [MeZn(L)]₂, gdzie niewielka ilość wilgoci dostała się do naczynia reakcyjne prowadząc do otrzymania heksametycznego kompleksu alkilooksocynkowego o wzorze [(MeZn)₃(μ₄-O)(L)]₂ (Rysunek 29B).^[2d] Izostrukturalne kompleksy etylooksocynkowe o wzorach [(EtZn)₃(μ₄-O)(L4)]₂ oraz [(EtZn)₃(μ₄-O)(L5)]₂ otrzymano gdy incydentalnie niewielka ilość wody przedostała się do środowiska reakcyjnego (Rysunek 29C i D). W pierwszym przypadku przypadkowej hydrolizie uległ jednowymiarowy polimer koordynacyjny

$[\text{EtZn}(\text{L4})]_n$, a w drugim monomeryczny kompleks $[\text{EtZn}(\text{L5})]$. Hydroliza kompleksów alkilocynkowych w kontrolowany sposób w wielu przypadkach wciąż stanowi wyzwanie dla naukowców.^[81,40] Dobrym odzwierciedleniem jest niewielka ilość artykułów, gdzie produkty reakcji hydrolizy kompleksów alkilocynkowych otrzymuje się z dużą wydajnością. Natomiast w grupie Profesor Arnold ze względu na dużą wrażliwość na wilgoć związku $[(\text{EtZn})_4(\text{THF})_4(\text{L6})]$ udało się jedynie otrzymać produkt jego hydrolizy.^[26] Niemniej jednak w dalszej części badań, otrzymane kompleksy $[(\text{EtZn})_4(\text{THF})_4(\text{L6})]$ i $[(\text{EtZn})_4(\text{THF})_4(\text{L7})]$ poddano działaniu wody w kontrolowanych warunkach, otrzymując w zależności od wielkości pierścienie aromatycznych w łączniku organicznym związki alkilooksocynkowy o wzorze $[(\text{EtZn})_2\text{Zn}_2(\mu_4\text{-O})(\text{L6})(\text{THF})_2]$ albo hydrokocynkowy o wzorze $[\{\text{Zn}(\mu_2\text{-OH})\}_4(\text{L7})]$ (Rysunek 30).

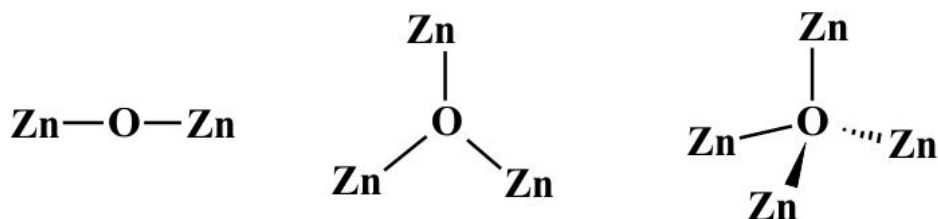
Wyżej wspomniane grupy kompleksów cynkowych, hydroksy- i oksocynkowych, są w obszarze szczególnych zainteresowań ze względu na swoje zastosowania jako np. modelowe układy do aktywacji CO_2 ^[82], prekursorzy do otrzymywania manometrycznego ZnO ^[83] bądź podstawowe jednostki budulcowe wykorzystywane do projektowania materiałów porowatych typu MOF^[84]. Prace prowadzone nad hydrolizą związków alkilocynkowych pokazują, że wśród kompleksów oksocynkowych występują trzy sposoby koordynacji jonu O^{2-} do centrum cynkowego (Rysunek 31). Najbardziej spotykanym sposobem koordynacji jest połączenie mostkujące μ_2 między dwoma atomami cynku $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-O})]^{2+}$.^[85] Dodatkowo w literaturze opisywana jest koordynacja typu μ_3 występująca w podjednostkach $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-O})]^{4+}$.^[86] Tymczasem, najpopularniejszym motywem oksocynkowym jest rdzeń $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$, w którym atom tlenu połączony jest z czterema centrami metalicznymi w sposób μ_4 .^[87] Sfera koordynacyjna jonu O^{2-} przybiera kształt piramidy tetragonalnej, w wierzchołkach której znajdują się atomy cynku. Wysoka symetria oraz stabilność związków typu $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ wpłynęła na duże zainteresowanie tych układów jako podstawowych jednostek budulcowych w syntezie materiałów typu MOF.^[88] Badania prowadzone w zespole Profesora Lewińskiego nad hydrolizą związków alkilocynkowych doprowadziły do opracowania efektywnej metody otrzymywania kompleksów oksocynkowych typu $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L})_6]$ (gdzie L = anion karboksylowy lub amidowy) (Rysunek 32).^[89,41] W dalszym etapie prac uprzednio otrzymane kompleksy zostały wykorzystane do syntezy materiałów porowatych typu MOF, wykorzystując mechanochemię.^[41]



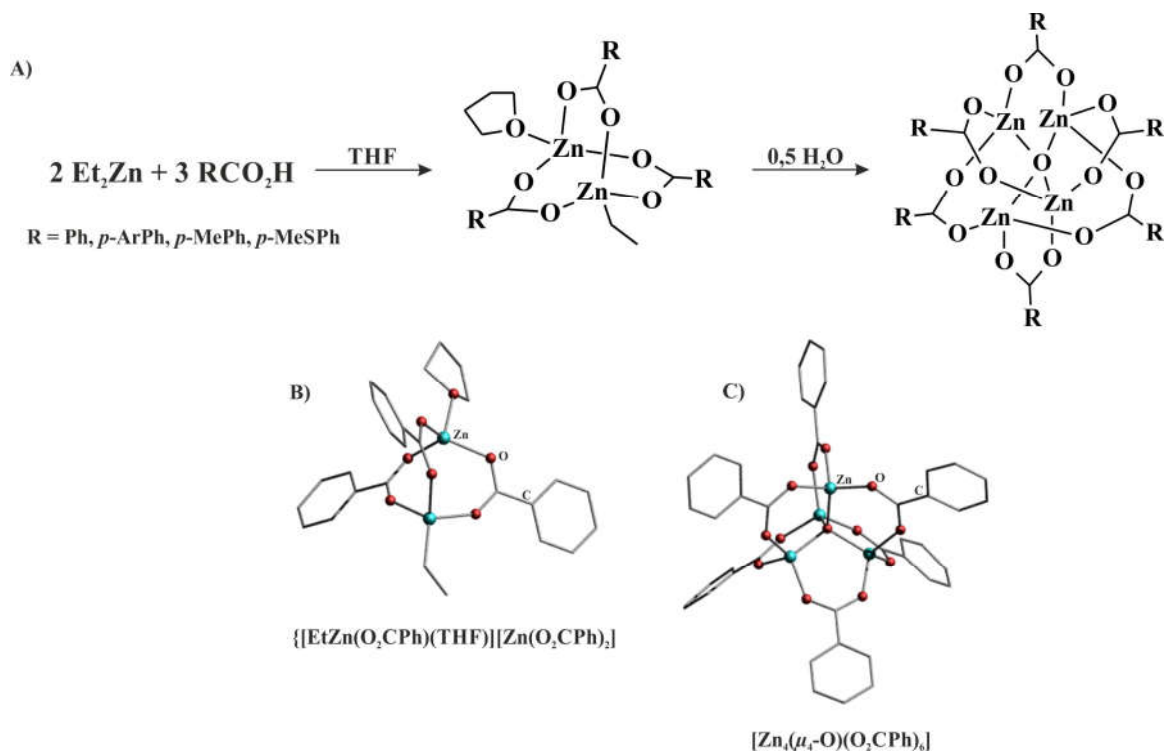
Rysunek 29. A) Ogólna struktura kompleksów alkilooksozincowych stabilizowanych ligandami pirolowymi. Struktura molekularna kompleksu: B) $[(\text{MeZn})_3(\mu_4\text{-O})(\text{L})_2]$; C) $[(\text{EtZn})_3(\mu_4\text{-O})(\text{L4})_2]$; D) $[(\text{EtZn})_3(\mu_4\text{-O})(\text{L5})_2]$; E i F) $[\text{Zn}(\mu_2\text{-OH})(\text{L2})_3]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.



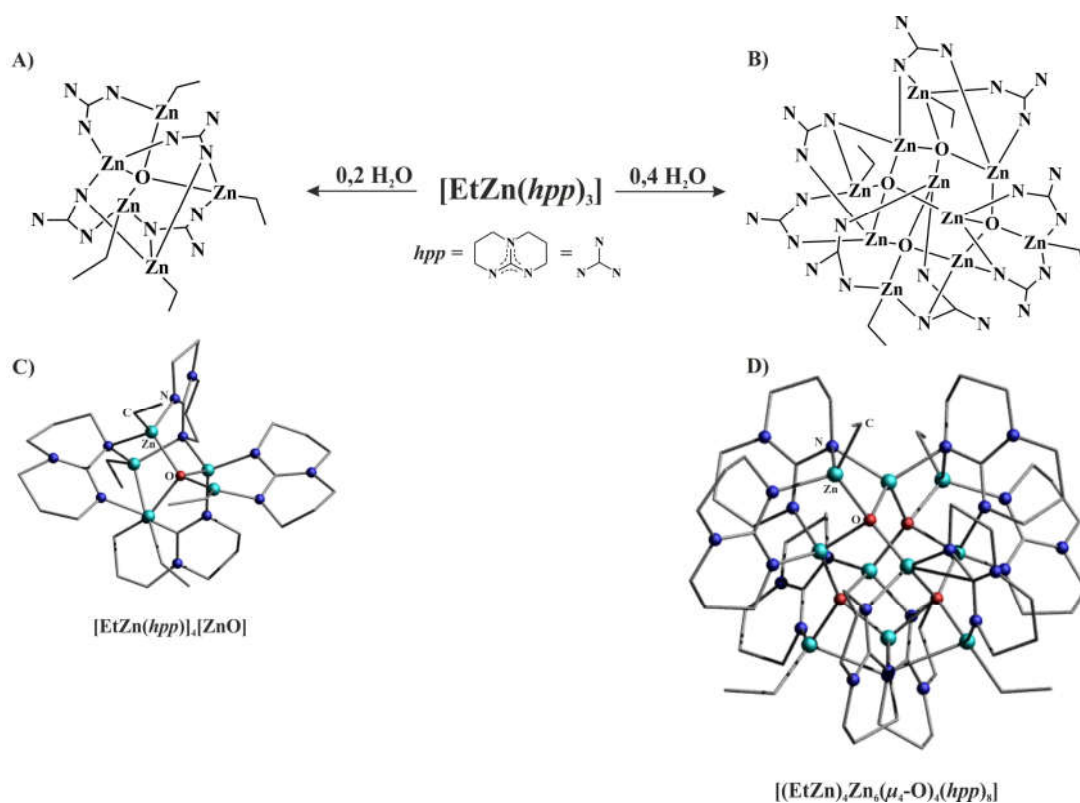
Rysunek 30. Struktura molekularna kompleksu: A i B) $[(EtZn)_2Zn_2(\mu_4-O)(L6)(THF)_2]$; C i D) $[\{Zn(\mu_2-OH)\}_4(L7)]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.



Rysunek 31. Sposoby koordynacji anionu O^{2-} do atomu cynku.



Rysunek 32. A) Metoda syntezy związków oksocynkowych stabilizowanych ligandami karboksylowymi; B) Struktura molekularna kompleksu $[EtZn(O_2CPh)(THF)][Zn(O_2CPh)_2]$; C) Struktura molekularna przykładowego kompleksy oksocynkowego stabilizowanego ligandem kwasu benzoowego $[Zn_4(\mu_4-O)(O_2CPh)_6]$. Atomy wodoru i wiązania zdelocalizowane zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

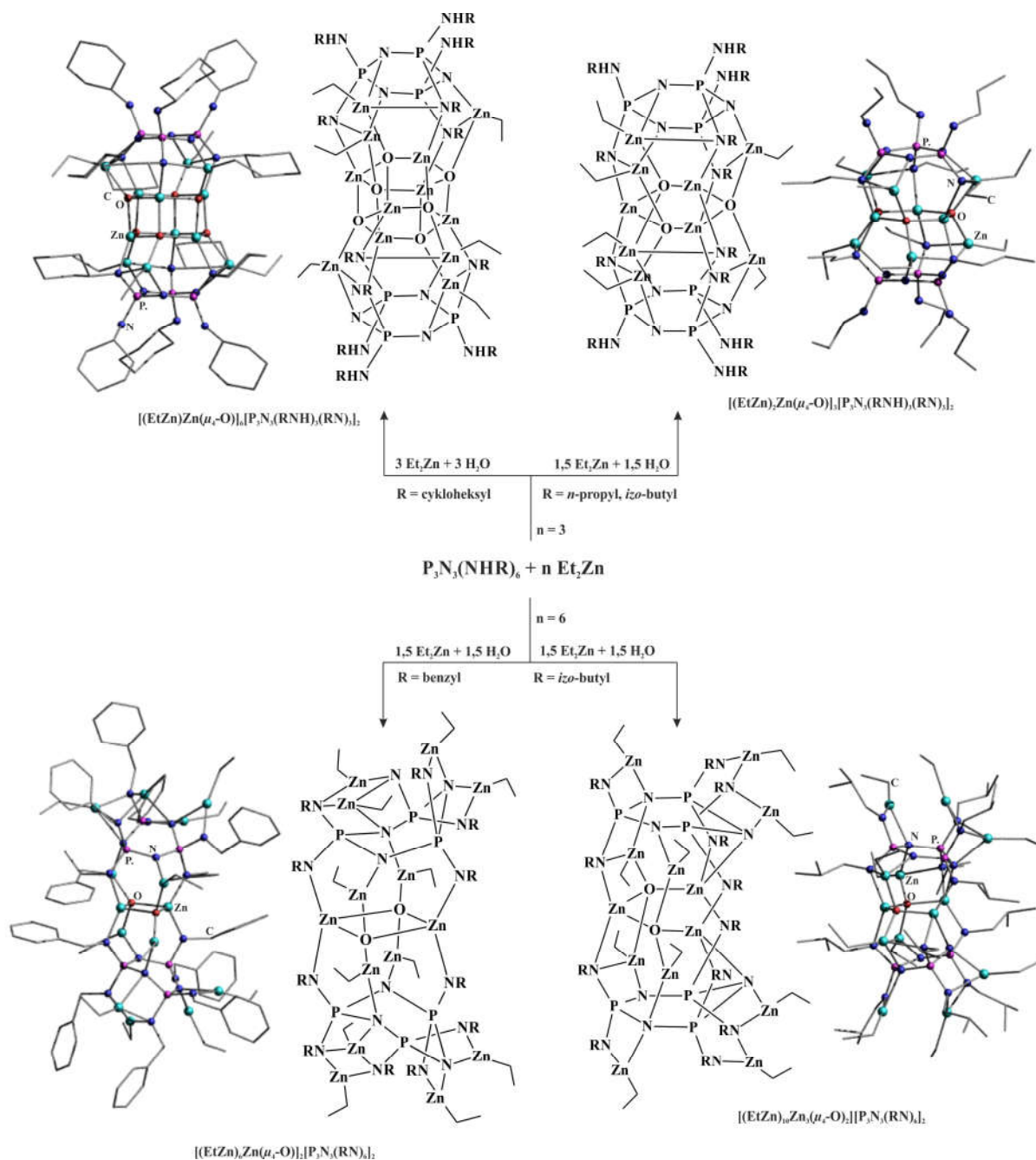


Rysunek 33. Schemat reakcji hydrolizy kompleksu $[EtZn(hpp)]_3$ oraz struktury molekularne powstałych kompleksów: A i C) $[EtZn(hpp)]_4[ZnO]$; B i D) $[(EtZn)_4Zn_6(\mu_4-O)_4(hpp)_8]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

W grupie Profesora Lewińskiego otrzymano oraz scharakteryzowano kompleksy alkilooksocynkowe stabilizowane ligandem guanidynowym, w których obok motywu oksocynkowego $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$ występują nieprzereagowane grupy alkilocynkowe.^[90] W wyniku kontrolowanej hydrolizy wyjściowego kompleksu alkilocynkowego $[EtZn(hpp)]_3$ (gdzie *hpp* = ligand guanidynowy) wyizolowano oraz scharakteryzowano dwa kompleksy alkilooksocynkowe o wzorach $[EtZn(hpp)]_4[ZnO]$ i $[(EtZn)_4Zn_6(\mu_4-O)_4(hpp)_8]$. Drugi związek otrzymano zwiększając ilość wody w reakcji hydrolizy $[EtZn(hpp)]_3$ (Rysunek 33).

Ponadto, w zespole naukowym Profesora Steinera wyizolowano oraz opisano produkty hydrolizy związków alkilocynkowych stabilizowanych pochodnymi fosfazenowymi o wzorze ogólnym $P_3N_3(RNH)_6$. W zależności od podstawnika R występujące w szkielecie organicznym liganda jak i stosunku molowego wykorzystanych reagentów otrzymano szereg kompleksów $[(EtZn)_2Zn(\mu_4-O)]_3[P_3N_3(RNH)_3(RN)_3]_2$ (R = grupa *n*-propylowa lub *izo*-butylowa), $[(EtZn)_{10}Zn_3(\mu_4-O)_2][P_3N_3(RN)_6]_2$ (R = grupa *izo*-butylowa), $[(EtZn)Zn(\mu_4-O)]_6[P_3N_3(RNH)_3(RN)_3]_2$ (R = grupa cykloheksylowa) i $[(EtZn)_6Zn(\mu_4-O)]_2[P_3N_3(RN)_6]_2$ (R = grupa benzykowa).^[91] Spośród wyżej wymienionych kompleksów na szczególną uwagę

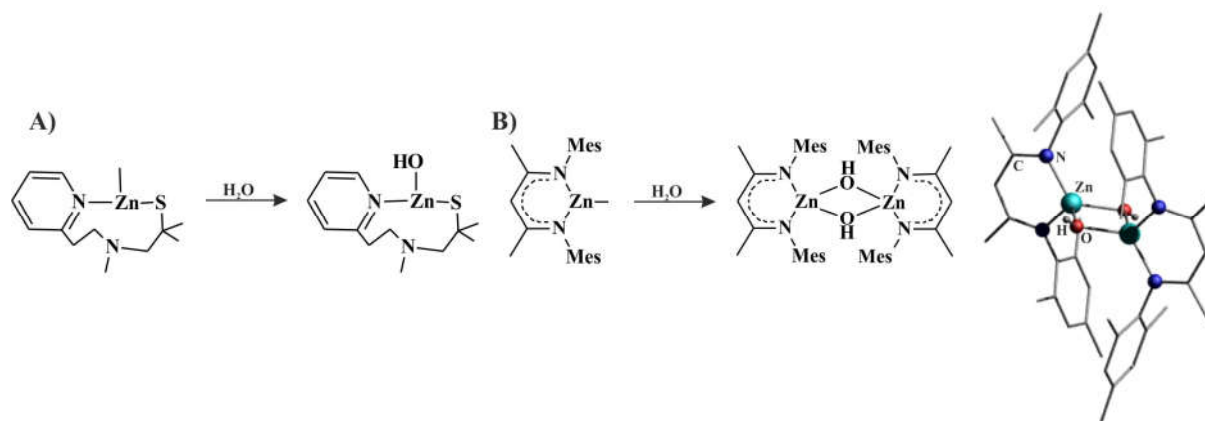
zasługuje związek o wzorze $[(EtZn)Zn(\mu_4-O)]_6[P_3N_3(RNH)_3(RN)_3]_2$ (R = grupa cykloheksylowa). W jego strukturze można wyróżnić rdzeń $[Zn(\mu_4-O)]_6$ (Rysunek 34).



Rysunek 34. Hydrolizy związków alkilocynkowych stabilizowanych pochodnymi fosfazenowymi oraz struktury molekularne otrzymanych kompleksów. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

W reakcjach hydrolizy klastrów alkilocynkowych jednym z pierwszych etapów jest protonowanie ugrupowania alkilocynkowego przez atom wodoru pochodzący od cząsteczki wody. Prowadzi to do wydzielenie cząsteczki alkanu oraz powstania grupy hydroksylowej przy atomie cynku, Zn-OH. W następstwie dalszych transformacji grupy Zn-OH powstają produkty oksocynkowe, które zostały opisane powyżej. Na drodze kontrolowanych reakcji

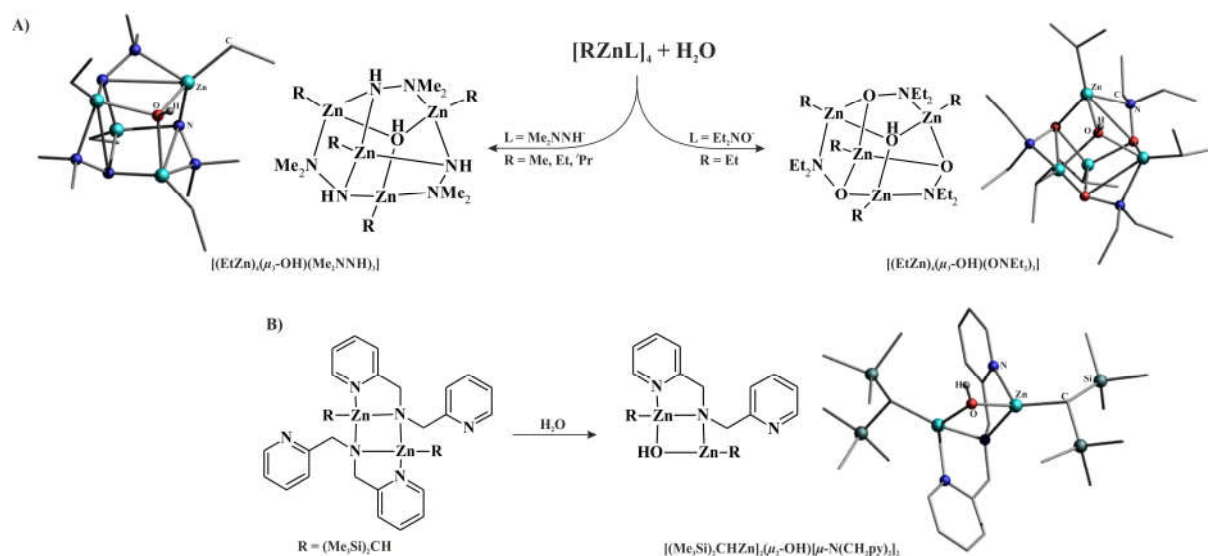
hydrolizy związków alkilocynkowych udało się wyizolować oraz scharakteryzować stabilne kompleksy hydroksycynkowe jak i alkilohydroksycynkowe. Związki hydroksycynkowe, które w swojej budowie oprócz liganda zawierają tylko grupy hydroksylową są rzadko opisywane w literaturze. Ponadto, mogą występować w formie monomerycznej kiedy do ich stabilizacji zostaną wykorzystane trójkleszczowe ligandy chelatujące.^[92] W przypadku układów dimerycznych, centralnie usytuowany rdzeń $[\text{ZnOH}]_2$ jest stabilizowany poprzez dwukleszczowy ligand o dużej zawadzie sterycznej (Rysunek 35).^[93] W przytoczonych przykładach dalsze przekształcenia ugrupowania Zn-OH są utrudnione poprzez brak wolnych miejsc koordynacyjnych występujących na atomie cynku jak i zabudowanie steryczne centrum metalicznego. Niewielka ilość innych scharakteryzowanych związków hydroksycynkowych może świadczyć o stosunkowo dużej reaktywności oraz szybkim transformacjom tego typu układów.



Rysunek 35. Hydroliza kompleksów: A) trójkleszczowego; B) o dużej zawadzie sterycznej oraz struktura molekularna otrzymanego produktu. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Kolejną grupą kompleksów otrzymanych w wyniku hydrolizy wyjściowych związków alkilocynkowych stabilizowanych ligandami organicznymi są związki alkilohydroksycynkowe. Cechuje je wysoka reaktywność, ze względu na występowanie ugrupowań alkilocynkowych. Otrzymywane są jak w/w kompleksy hydroksycynkowe, poprzez kontrolowaną hydrolizę. Jednak stosunek molowy wody użytej w reakcji do ilości grup alkilowych jest niewielki. Kompleksy alkilohydroksycynkowe o wzorze $[(\text{RZn})_4(\mu_3\text{-OH})(\text{Me}_2\text{NNH})_3]$ (gdzie R = Me, Et lub ^iPr) zostały otrzymane na drodze kontrolowanej hydrolizy kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych pochodnymi hydrazyny.^[94] W literaturze znane są związki o analogicznej budowie, stabilizowane ligandami hydroksyloaminowymi, $[(\text{EtZn})_4(\mu_3\text{-OH})(\text{ONEt}_2)_3]$.^[95] Wyjściowe tetrameryczne kompleksy alkilocynkowe o wzorze $[\text{RZnL}]_4$ (gdzie R = Me lub Et, L = pochodne hydrazyny lub

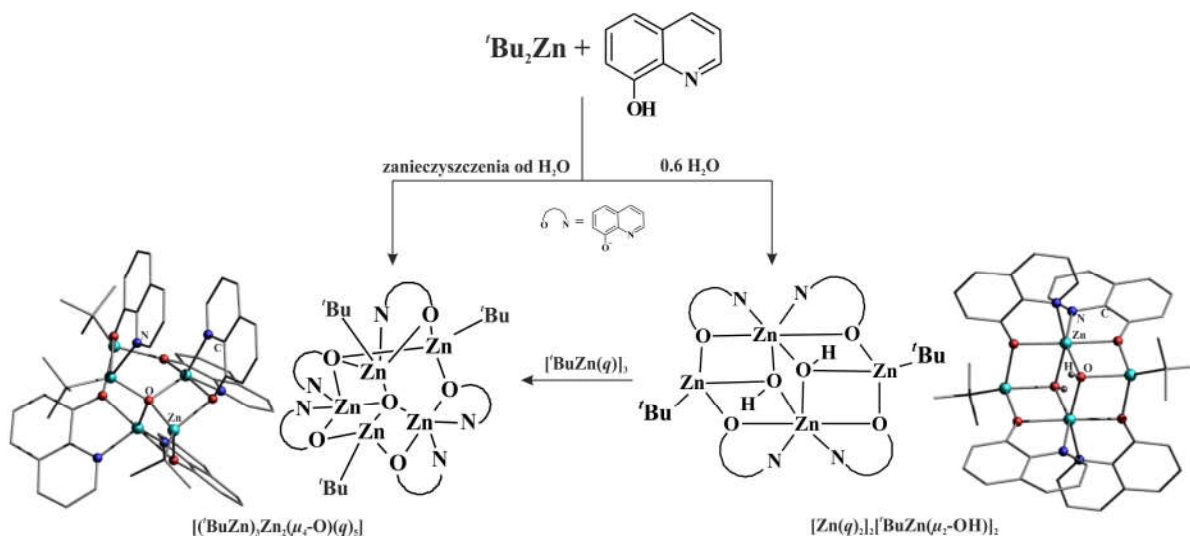
hydroksyoaminy) powstały w reakcji odpowiedniego związku dialkilocynkowego z proligandem (Rysunek 36A). W przytoczonych przykładach produkty hydrolizy najpierw zostały otrzymane przypadkowo. Na skutek zanieczyszczenia mieszaniny reakcyjnej niewielką ilością wody. Niemniej jednak autorom prac udało zoptymalizować się syntezę w celu wyizolowania kompleksów alkilohydroksycynkowych z dużą wydajnością. Ciekawym przykładem otrzymywania związków alkilohydroksycynkowych jest hydroliza $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHZn}]_2(\mu_2\text{-OH})[\mu\text{-N}(\text{CH}_2\text{py})_2]_2$. W reakcji, sprotonowaniu nie ulega grupa alkilowa, a anionowy ligand. Powstała grupa OH^- zajmuje miejsce liganda (Rysunek 36B). Jest to zgodne z zaawansowanymi obliczeniami teoretycznymi, DFT.^[96]



Rysunek 36. A) Hydroliza tetramerycznych kompleksów $[\text{RZnL}]_4$ oraz struktury molekularne otrzymanych produktów; B) Hydroliza kompleksu $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHZn}]_2(\mu_2\text{-OH})[\mu\text{-N}(\text{CH}_2\text{py})_2]_2$ oraz struktura molekularna produktu. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

W grupie Profesora Lewińskiego również były prowadzone badania nad hydrolizą związków alkilocynkowych stabilizowanych różnorodnymi ligandami. Najciekawsze rezultaty otrzymano w reakcji hydrolizy kompleksu $[\text{tBuZn}(q)]_3$ (gdzie q = ligand 8-hydroksychinolinowy) uzyskanego w równomolowej reakcji między tBu_2Zn a 8-hydroksychinoliną. Produktem hydrolizy wspomnianego trimerycznego kompleksu jest wyizolowany z wysoką wydajnością związek o wzorze $[\text{Zn}(q)_2]_2[\text{tBuZn}(\mu_2\text{-OH})]_2$. Dodatkowo charakteryzuje się dużą stabilnością, nie ulega degradacji nawet w obecności nadmiaru wody. Ponadto w reakcji między $[\text{Zn}(q)_2]_2[\text{tBuZn}(\mu_2\text{-OH})]_2$ z $[\text{tBuZn}(q)]_3$ powstaje związek oksocynkowy o wzorze $[(\text{tBuZn})_3\text{Zn}_2(\mu_4\text{-O})(q)_5]$ (Rysunek 37). Wszystkie scharakteryzowane kompleksy stabilizowane ligandem hydroksychinolinowym

charakteryzowały się właściwościami fotoluminescencyjnymi. Dzięki czemu uzyskane wyniki mają dodatkowy, aplikacyjny aspekt, chociażby jako materiały które mogą być wykorzystane do produkcji diod OLED.^[97]



Rysunek 37. Hydroliza kompleksu $[\text{BuZn}(q)]_3$ (gdzie q = ligand 8-hydroksychinolinowy) oraz struktury molekularne otrzymanych produktów. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

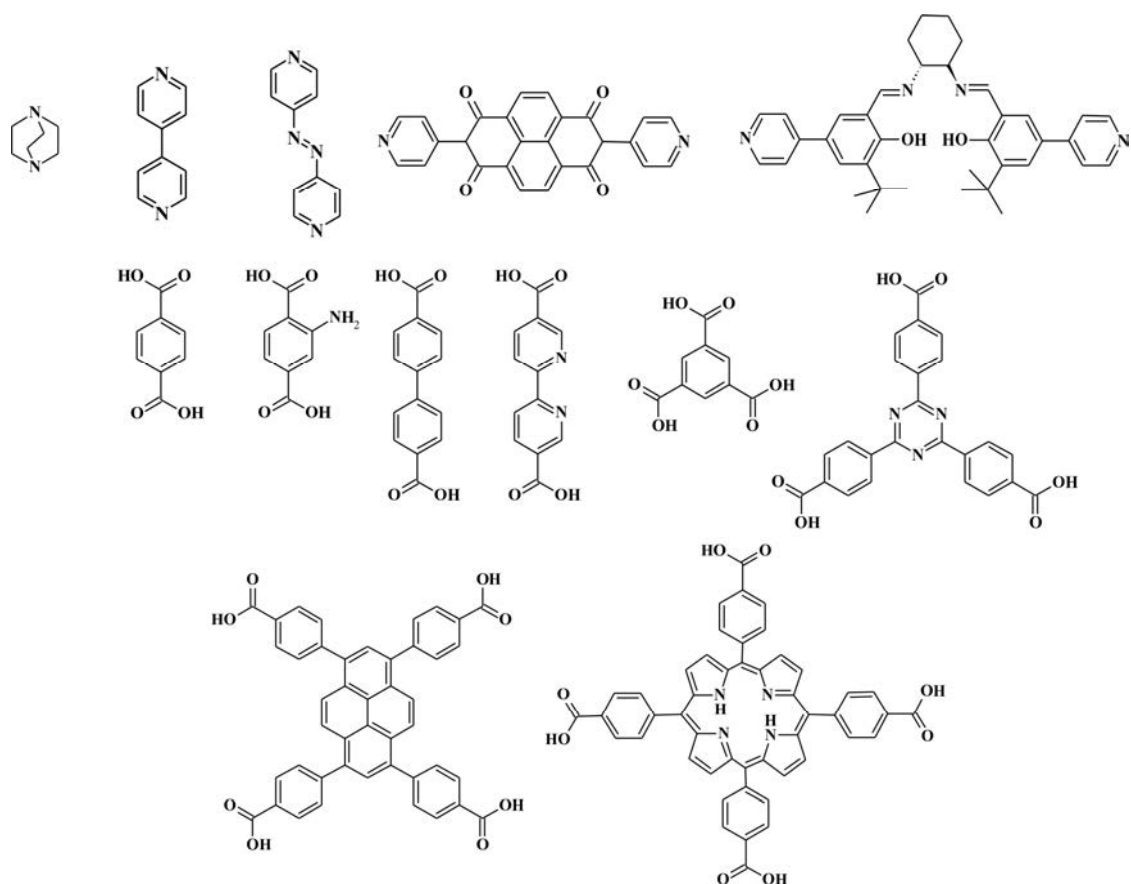
2.6. Projektowanie polimerów koordynacyjnych.

Jedne z pierwszych wzmianek odnośnie badań nad materiałami powstającymi w skutek procesów samoorganizacyjnych kontrolowanych poprzez wiązania koordynacyjne występują w publikacjach naukowych z pierwszej połowy lat 60 XX wieku. W 1964 roku Bailar wprowadził termin „polimery koordynacyjne”, który jest obecnie powszechnie stosowanym terminem określającym ten typ materiałów. „Polimery koordynacyjne” dotyczą całej gamy związków przestrzennych 1D, 2D i 3D, w budowie których można wyróżnić periodyczną strukturę utworzoną przez wiązania występujące między łącznikami nieorganicznymi (np. jonem metalu) oraz ligandami organicznymi.^[98] Istnienie wiązań koordynacyjnych obecnych między węzłem metalicznym (np. jonem metalu) i ligandem, które charakteryzują się dużą trwałością oraz kierunkowością sprzyja powstaniu wysoce zorganizowanych (uporządkowanych) polimerycznych organiczno-nieorganicznych struktur. Wyróżniają się one dużą krystalicznością, a co za tym idzie ich budowa w ciele stałym może być bardzo dokładnie zdefiniowana. Dodatkowym atutem materiałów otrzymanych w taki sposób jest możliwość ich racjonalnego projektowania na drodze odpowiedniego łączenia z sobą związków nieorganicznych jak i organicznych. Dzięki czemu można kontrolować ich strukturę przestrzenną, umożliwia to potencjalnie otrzymywanie materiałów o porowatej

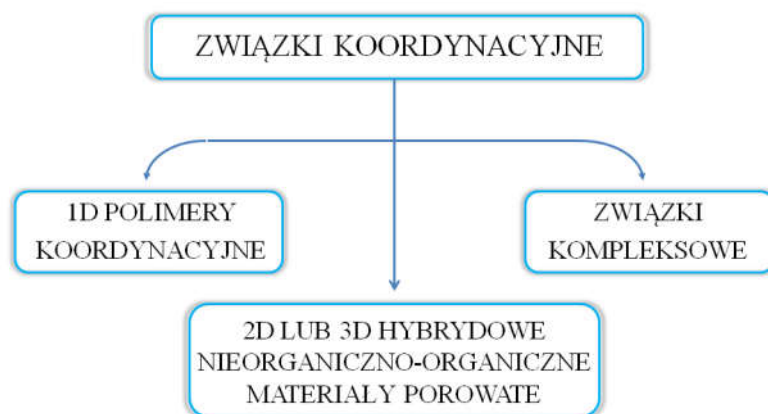
architekturze mających znaczące powierzchnie właściwe. Przez co mogą być wykorzystane w sorpcji ^[99] i selektywnym rozdziale mieszanin gazowych ^[100] w klasycznej katalizie ^[101] oraz chiralnej ^[102], fotokatalizie, ^[103] jako sensory, ^[104] nośniki leków, ^[105] w układach elektronicznych w charakterze półprzewodników ^[106] lub kondensatorów ^[107]. Pomimo potencjału jaki posiadają organiczno-nieorganiczne materiały porowate dopiero w latach 90 XX wieku pojawiły się pierwsze artykuły, w których Robson pokazał ich aplikacyjne wykorzystanie w obszarze katalizy, wykrywania lub magazynowania małych cząsteczek.^[108]

Jednak to dzięki nowatorskim pracom Yaghi'ego, w których użył nowego terminu MOF (Metal-Organic Framework) to sformułowanie zostało szerzej upowszechniony. Nazwa MOF obejmuje hybrydowe organiczno-nieorganiczne materiały 3D (rzadziej 2D lub 1D) cechujące się występowaniem struktury porowatej.^[109] W strukturze materiałów typu MOF można wyróżnić dwa charakterystyczne elementy składowe, z których są one zbudowane: węzły (*ang.* nodes, connectors) oraz łączniki (*ang.* linkers).^[110] Węzły są utworzone z jonów metali grup przejściowych jak i głównych, natomiast łączniki stanowią ligandy organiczne. Ich rola polega na stabilizowaniu oraz łączeniu węzłów w wyżej zorganizowane struktury przestrzenne. Między węzłami a łącznikami występują wiązania koordynacyjne. Na przestrzeni lat w literaturze pojawiły się inne określenia materiałów MOF, takie jak „nieorganiczno–organiczne materiały hybrydowe” albo „porowate polimery koordynacyjne” (PCP- Porous Coordination Polymers).^[111]

Schemat 14 pokazuje jeden z możliwych podziałów, który został przyjęty do klasyfikacji materiałów bazujących na wiązaniach koordynacyjnych. W pracy zostały użyte alternatywnie pojęcia: „sieć koordynacyjna”, „polimer koordynacyjny” bądź „hybrydowy materiał nieorganiczno-organiczny”. Odnoszą się one do takiej samej, szerokiej gamy kompleksów lub układów. Dzięki wykorzystaniu odpowiednich molekularnych jednostek budulcowych można racjonalnie i świadomie konstruować materiały porowate o pożądanym cechach. Dodatkowym atutem tych materiałów jest możliwość sterowania właściwościami finalnych produktów, m.in. kształtem oraz wielkością porów, powierzchnią właściwą, występowaniem centrów katalitycznych oraz obecnością fragmentów chiralnych. Na Rysunku 39A pokazano schematycznie sposoby koordynacji między sobą łączników oraz węzłów metalicznych. Pośród właściwości, które posiadają elementy budulcowe najbardziej istotnymi



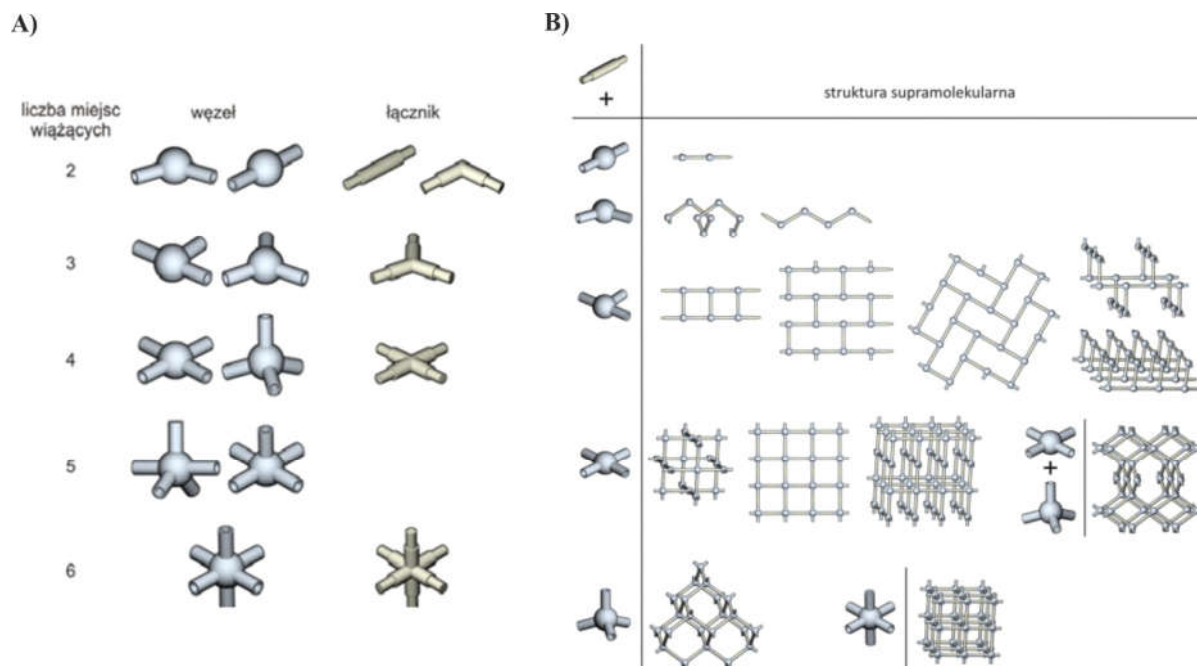
Rysunek 38. Struktury przykładowych łączników wykorzystywanych do konstrukcji materiałów porowatych.



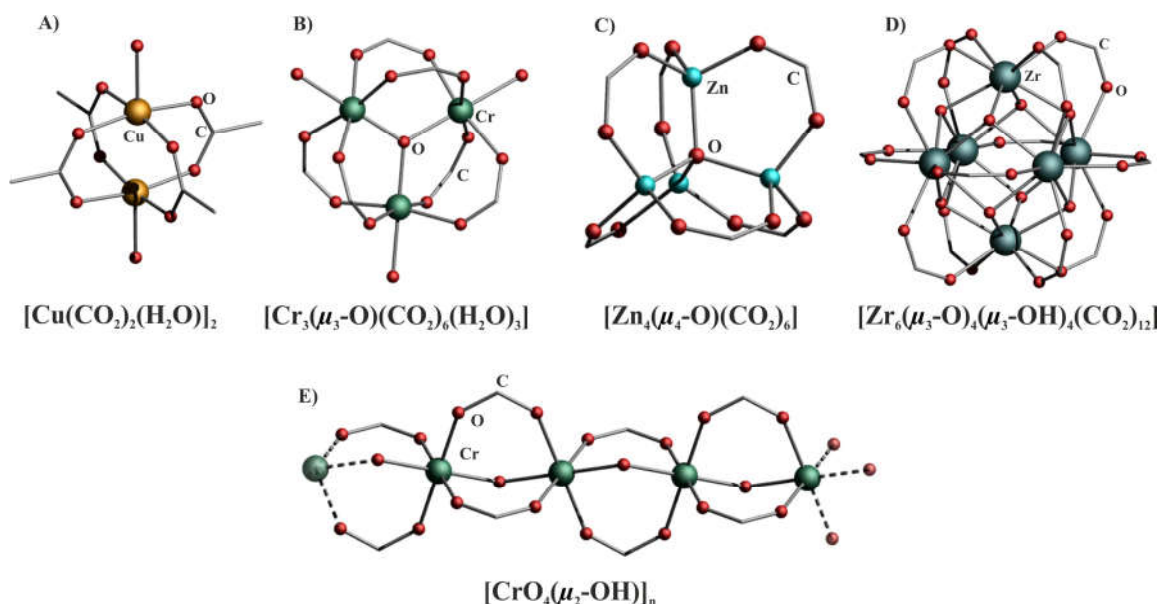
Schemat 14. Sposób podziału związków koordynacyjnych.

cechami jest ilość miejsc koordynacyjnych oraz ich wzajemna położenie w przestrzeni. Właściwości węzłów metalicznych mogą być modyfikowane tylko na drodze odpowiedniego wyboru jonu metalu, który jest w stanie wytworzyć pożądaną liczbę wiązań koordynacyjnych o odpowiedniej geometrii przestrzennej (Rysunek 40). Poprzez wykorzystanie racjonalnie dobranych ligandów organicznych można doprowadzić do zablokowania niektórych miejsc koordynacyjnych, co pozwala na większą kontrolę nad strukturą powstającej sieci. Natomiast,

zmiana właściwości łącznika organicznego jest praktycznie ograniczona jedynie do sposobu jego otrzymywania, na drodze syntezy organicznej (Rysunek 38).



Rysunek 39. A) Schematyczne przedstawienie molekularnych jednostek budulcowych wykorzystywanych do konstrukcji polimerów koordynacyjnych; B) motywy supramolekularne kompleksów koordynacyjnych powstałych z wykorzystaniem węzła metalicznego o różnej liczbie koordynacyjnej oraz liniowego łącznika organicznego.



Rysunek 40. Przykłady węzłów metalicznych występujących w materiałach porowatych. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

Używając różnych kombinacji klastrów metalicznych jak i łączników organicznych można otrzymać materiały charakteryzujące się zróżnicowaną budową przestrzenną. Jest ona

definiowana poprzez topologię łączy koordynacyjnych między łącznikiem a węzłem (Rysunek 39B). Do uzyskania materiałów porowatych o pożądanej topologii wymagane jest użycie odpowiednich węzłów oraz łączników.^[112] W mnogich artykułach przeglądowych zostały omówione dość szeroko i szczegółowo rozmaite strategie związane z projektowaniem polimerów koordynacyjnych posiadających architekturę 1D, 2D i 3D.^[113] Niemniej jednak, przy otrzymywaniu materiału porowatego należy pamiętać, że ostatecznie na strukturę finalnego produktu decydujący wpływ ma termodynamika reakcji. Dodatkowo powierzchnię wewnątrz porów można w dalszych etapach modyfikować, wykorzystując szeroki wachlarz reakcji chemicznych, bez zmiany ogólnej struktury układu.^[114]

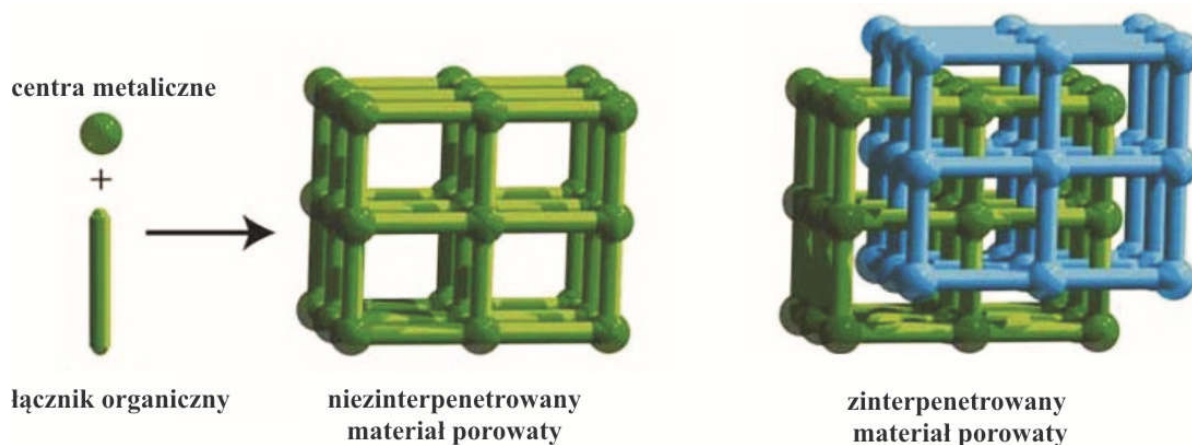
Materiały porowate otrzymuje się w jednoetapowych reakcjach solwotermalnych. Dzięki czemu węzły metaliczne występujące w sieci generowane są *in situ* w trakcie syntezy finalnego materiału porowatego z odpowiednich soli nieorganicznych. Charakteryzują się występowaniem dobrze zdefiniowanych centrów koordynacyjnych, które pozwalają na dalszą rozbudowę sieci. Ze względu na fakt, że węzeł składa się z jonów metalicznych, mających labilne otoczenie koordynacyjne charakteryzujące się dynamicznymi zmianami geometrii (głównie podczas syntezy, w roztworze), umożliwia to swobodną wymianę ligandów zajmujących sferę koordynacyjną. Innym podejściem jest otrzymanie w pierwszym kroku zdefiniowanych molekularnych jednostek budulcowych (MBU – Molecular Building Unit), są to kompleksy metali, w budowie których występują labilne ligandy. W drugim etapie następuje wymianie owych ligandów na linkery organiczne o pożądanych właściwościach.^[115]

Jednostki węzłowe w literaturze często przedstawia się przy pomocy ich geometrycznego odzwierciedlenia tzn. wielościanów. Ponadto występują one pod nazwą, drugorzędowych jednostek budulcowych (SBU, Secondary Building Unit), co zostało zaadoptowane z analizy strukturalnej zeolitów.^[116] Niemniej jednak trzeba mieć na uwadze, że SBU nie przedstawia niezależnej jednostki molekularnej, która bierze udział w procesie tworzenia indywiduum strukturalnego (tzn. nie można jej zaliczyć do molekularnej jednostki budulcowej).^[117] Natomiast, jest fragmentem sieci, którego wyróżnienie ma na celu ułatwić opis struktury oraz uprościć tworzenie podobnych struktur bazujących na tym samym rodzaju drugorzędowych jednostek budulcowych.

2.7. Interpenetracja w materiałach porowatych typu MOF.

Zasadniczym problem w projektowaniu materiałów porowatych, w których obecne są wolne przestrzenie o rozmiarach porównywalnych albo większych z wymiarami jednostek

budulcowych jest pojawianie się zjawiska zwanego interpenetracją. Innym określeniem jest wzajemne przenikanie sieci krystalicznych lub katenacja.^[118] Występujące kiedy przestrzenie w porach pojedynczej sieci stają się na tyle duże aby wewnątrz pomieścić elementy składowe analogicznego układu przestrzennego.



Rysunek 41. Obrazowe przedstawienie niezinterpenetrowanej oraz dla porównania zinterpretowanej formy tego samego materiału porowatego

Wtedy może nastąpić utworzenie identycznej (jednej lub większej ilości) niezależnej sieci wewnątrz już istniejącej (Rysunek 41). Stopień interpenetracji ustala się zwykle na etapie syntezy materiału porowatego i przyjmuje liczbę całkowitą np. dwa w przypadku materiału podwójnie zinterpenetrowanego lub trzy gdy mamy do czynienia z materiałem potrójnie zinterpenetrowanym. Prowadzi to do zminimalizowania wewnętrznej energii układu poprzez optymalne wypełnienie pustych przestrzeni. Zjawisko interpenetracji może znacznie poprawić stabilność materiału przed jego zapadnięciem się nie tylko na drodze zapelnienia porów ale także na drodze powstania dodatkowych sił odpychających. Powstawanie struktur zinterpenetrowanych może być korzystne jeżeli weźmiemy pod uwagę zwiększenie stabilności materiału. Niewątpliwie, przenikanie się wzajemnie sieci jest ściśle związane z charakterem porów i redukuje dostępną wolną przestrzeń, odgrywa kluczową rolę w funkcjonalnym jak i praktycznym zastosowaniu MOF-ów. Chociaż obie sieci nie są ze sobą połączone za pomocą wiązań chemicznych, nie jest możliwe aby je rozdzielić bez rozerwania wiązań tworzących je. Dlatego też w dużej mierze mogłoby się wydawać, że otrzymywanie niezinterpenetrowanych materiałów porowatych jest bardzo trudne, a ich wyizolowanie jest bardziej nieoczekiwanym rezultatem niż zaplanowaną czynnością. Niemniej jednak w literaturze znanych jest kilka strategii, które zostały opisane w dalszej części rozdziału,

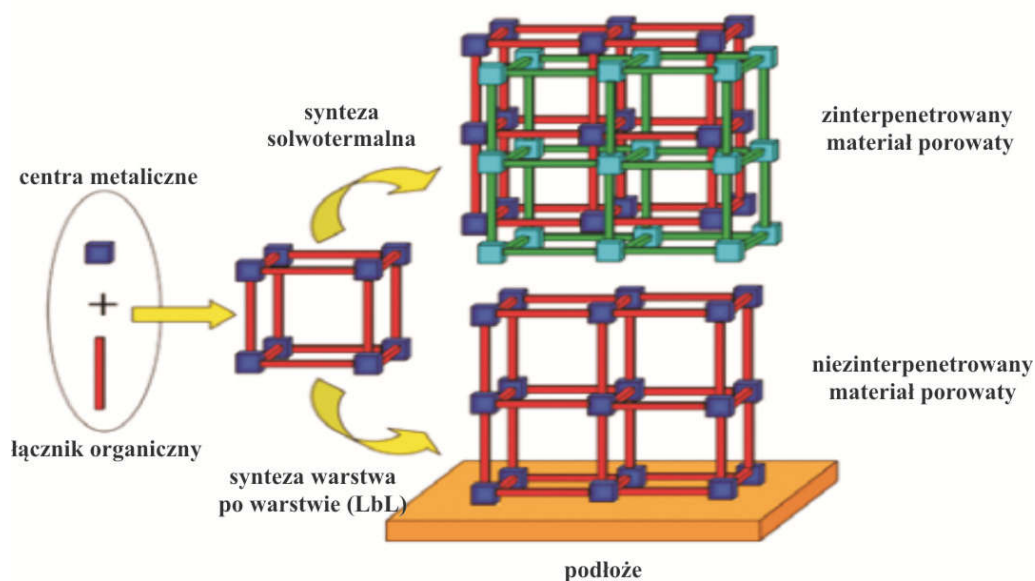
pozwalających na racjonalne zaplanowanie syntezy materiałów porowatych posiadających duże pory bez obawy o otrzymanie ich zinterpenetrowanych odpowiedników.^[119]

2.7.1 Zapobieganie interpenetracji w materiałach porowatych typu MOF

W grupie badawczej pod kierownictwem Yaghiego udało się zapobiec występowaniu zjawiska interpenetracji po przez odpowiednią manipulację wyjściowymi stężeniami reagentów. Autorzy nie poświęcili temu zagadnieniu jednak zbyt dużej uwagi.^[120] Zauważyli, że podczas otrzymywania szeregu materiałów porowatych izostrukuralnych do MOF-5, niektóre z nich były podwójnie zinterpretowane. Lakonicznie stwierdzili, że zmniejszenie stężenia reagentów przy zachowanych warunkach syntezy prowadzi do wyizolowanie niezinterpretowanych form. Więcej uwagi nad zagadnieniem wpływu początkowego stężenia reagentów jak i temperatury reakcji poświęcił zespół Profesora Zaworotki.^[121] W solwotermalnej reakcji prowadzonej w DMF-ie między $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ i 4,4'-bipirydyną (*bipy*) oraz kwasem 1,4-benzenodikarboksylowym (H_2BDC) autorzy otrzymali niezinterpretowany materiał porowaty o wzorze $\{[\text{Cd}(\text{bipy})(\text{BDC})] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Wyizolowany związek był zaskakującym wynikiem dla autorów pracy, biorąc pod uwagę fakt, że w literaturze był już znany podwójnie zinterpretowany analog, o wzorze $[\text{Cd}(\text{bipy})(\text{BDC})]_n$. Zsyntezowany w podobnych warunkach.^[122] Zachęceni powyższym rezultatem, badacze postanowili bardziej szczegółowo zgłębić wpływ obydwu czynników, jakimi są temperatura oraz stężenie substratów na otrzymywanie jednej z form. Po przeprowadzeniu badań uwzględniających powyższe zmienne okazało się, że wysoka temperatura syntezy oraz duże stężenie substratów sprzyjało tworzeniu się zinterpenetrowanego materiału porowatego. Podczas gdy niska temperatura i niskie stężenie prowadziło do otrzymania niezinterpretowanej formy. Z tego względu, że wraz ze wzrostem temperatury tworzą się układy bardziej stabilne termodynamicznie, czyli takie w których strukturze można wyróżnić przeplatające się sieci. Natomiast rola stężenia została wyjaśniona w następujący sposób. Zmniejszając stężenie reagentów, zmniejsza się prawdopodobieństwo utworzenia drugiej sieci w wolnych przestrzeniach pierwszej w trakcie tworzenia się materiału porowatego. Podobne zjawisko tzw. „efekt stężenia” wykorzystywane jest w otrzymywaniu układów makrocyclicznych.^[123] Przedstawione wyniki pokazują, że jest to prosty i efektywny sposób kontrolowania wzajemnego przenikania się sieci krystalograficznych.

W trakcie procesu samoorganizacji poszczególnych elementów składowych materiału porowatego wymagana jest kontrola wielu zmiennych mających wpływ na przebieg reakcji. Stąd, też otrzymanie finalnego produktu o pożądanym właściwościach w dużej mierze odbywa się metodą prób i błędów.^[124] W celu lepszego zrozumienia zagadnienia w pracy opublikowanej w zespole Forgana badacze skupili się na czynnikach wpływających na końcowy produkt reakcji między jonami żelaza Fe^{3+} , a kwasem 4,4'-difenylokarboksylowym, materiałem porowatym z rodziny MIL.^[116a] W toku prowadzonych badań do środowiska reakcji wprowadzono intencjonalnie m.in. związki modulujące tj. kwasy organiczne takie jak octowy, mrówkowy, benzoowy, trifluoroctowy lub nieorganiczny kwas solny. Do związków modulujących można zaliczyć również związki metali na innym stopniu utlenienia niż ten, który występuje w końcowym MOF-ie, w tym przypadku sole Fe^{2+} . Oprócz wpływu m.in. na krystaliczność (wielkość monokryształów),^[125] morfologię^[126] jak i wydajność reakcji,^[127] ich obecność wpływa na szybkość tworzenia się materiału porowatego (dodanie modulatorów spowalnia tempo samoorganizacji). Sprzyjając formowaniu produktu termodynamicznego jakim jest MIL-126(Fe), podwójnie zinterpretowany materiał porowaty, niż kinetycznego MIL-88D(Fe), który jest niezinterpenetrowanym analogiem. Innym aspektem wpływającym na kontrolę nad wzajemnym przenikaniem się sieci poruszonym w omawianym artykule jest wybór łącznika organicznego. Wykorzystując kwas 2,2'-bipirydino-5,5'-dikarboksylowy zamiast kwasu 4,4'-difenylokarboksylowego uzyskuje się niezinterpenetrowany materiał MIL-88D(Fe). Ponieważ w przypadku kwasu 2,2'-bipirydino-5,5'-dikarboksylowego jest energetycznie zabronione, aby przyjął skreconą konformację wymaganą do utworzenia zinterpenetrowanego materiału porowatego.^[128] Dodatkowo, zidentyfikowano wiele alternatywnych faz z powodu koordynacji kationów żelaza do atomów azotu występujących w użytym łączniku organicznym.

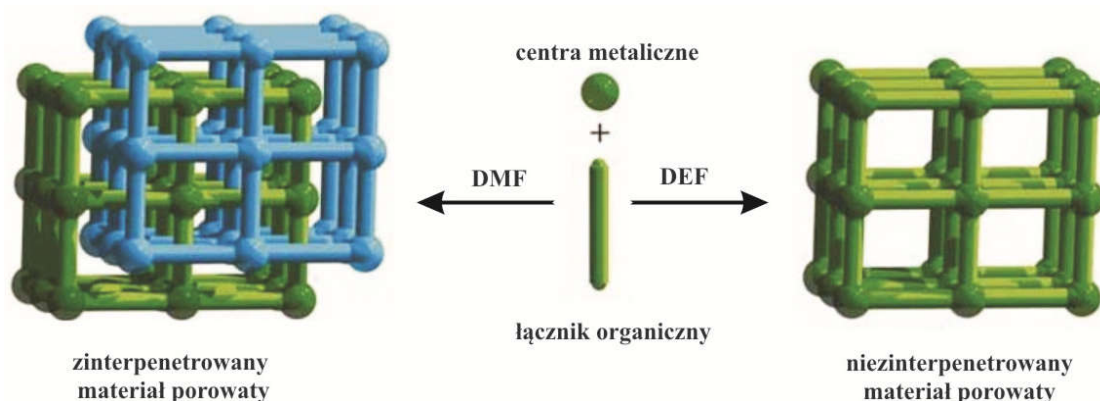
Innym ciekawym pomysłem jest wykorzystanie zupełnie odmiennego podejścia syntetycznego do otrzymywania materiałów porowatych. Zamiast wykorzystywać klasyczne reakcje solwotermalne Shekhah zaprezentował nowatorskie podejście syntezy niezinterpenetrowanych materiałów typu MOF.^[129] Polega ona na wytwarzaniu materiałów porowatych na wcześniej odpowiednio zmodyfikowanych podłożach (np. złoto, krzem) przy użyciu techniki zwanej warstwa po warstwie (LbL – ang. Layer by Layer) (Schemat 15).



Schemat 15. Obrazowe przedstawienie podejścia zastosowanego przez Shekha otrzymywania niezinterpenetrowanych materiałów porowatych.

Przygotowaną płytkę umieszcza się na przemienne w roztworach zawierających jony metalu, a później w roztworze z łącznikiem organicznym. Grubość warstwy naniesionego materiału można kontrolować poprzez ilość cykli. Niemniej jednak pomimo uzyskania niezinterpretowanego materiału, technika ta jest czasochłonna w porównaniu do klasycznych metod solwotermalnych. Niestety opisane wyżej osadzanie MOF-a z fazy ciekłej na podłożu ma zastosowanie wyłącznie do otrzymywania materiałów porowatych na małą skalę. Ograniczając wykorzystanie tej techniki jedynie do wytwarzania MOF-ów na powierzchniach. Reakcja z wykorzystaniem analogicznych jednostek budulcowych w warunkach solwotermalnych prowadzi do uzyskania zinterpenetrowanej odmiany MOF-a.^[130] Bardziej dogodna metoda została opracowana w grupie Ahn, gdzie do otrzymywania pożądanego materiału porowatego o nieprzenikających się sieciach zastosowano sonochemię.^[131] Reakcja była prowadzona przez określony czas z zastosowaniem różnej mocy fal ultradźwiękowych dla dwóch typów materiałów porowatych bazujących na węzłach metalicznych $[\text{Cu}(\text{COO})_2]_2$ i $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{COO})_6]$. W obu przypadkach zostały otrzymane identyczne wyniki, przy zastosowaniu analogicznych warunków prowadzenia syntezy. Pokazuje to uniwersalność sonochemii do otrzymywania różnych rodzajów MOF-ów. Niestety autorzy pracy nie tłumaczą mechanizmu prowadzącego do uzyskania niezinterpenetrowanych materiałów porowatych jak i dlaczego tylko w konkretnym zakresie mocy fal udaje im się uzyskać tą formę.

Należy pamiętać, że samo środowisko reakcyjne może sprzyjać powstawaniu niezinterpenetrowanych sieci. Jednym z przykładów wykorzystania tej strategii jest praca z zespołu Profesora Lina (Rysunek 42).^[132] W wyniku prowadzenia reakcji solwotermalnej w zależności od doboru rozpuszczalnika otrzymano zinterpenetrowane materiały porowate (kiedy użyto DMF) oraz ich niezinterpenetrowane odpowiedniki (dla DEF). DEF jest większą cząsteczką niż DMF, a tym samym może sprzyjać powstawaniu nieprzenikających się struktur. W tym przypadku cząsteczka rozpuszczalnika działa jak templat, zapobiegający formowaniu się drugiej sieci wewnątrz pierwszej

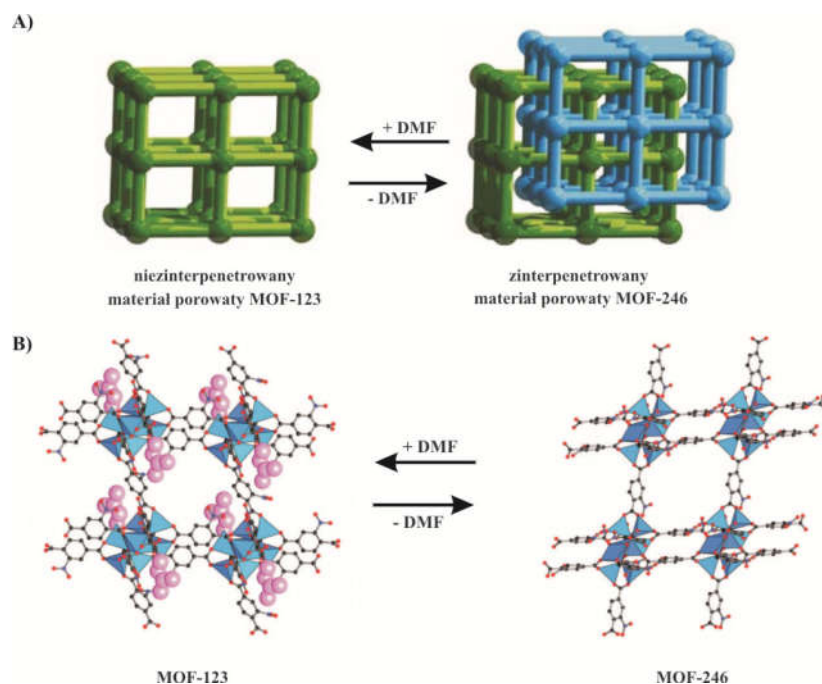


Rysunek 42. Obrazowe przedstawienie strategii wykorzystanej w zespole Profesora Lina.

W zespole Profesora Kitagawy z powodzeniem zastosowano podobną strategię, gdzie molekuly rozpuszczalnika wykorzystano jako związek templatujący.^[133] Autorzy, w swojej pracy zapobiegli zjawisku interpenetracji wykorzystując mieszaninę rozpuszczalników benzen/DMF w stosunku 1:1. Cząsteczki benzenu spełniały rolę matrycy podczas formowania się materiału porowatego uniemożliwiając powstanie bardziej zinterpenetrowanej fazy. Ponadto naukowcy sprawdzili szereg innych związków templatujących, wśród których można wyróżnić toluen, cykloheksan, naftalen i mezytylen pod kontem kontrolowanego stopnia przenikalności sieci. W rezultacie, mieszaniny założone z toluenu/DMF-u jak i cykloheksanu/DMF-u, spełniają podobną funkcję jak wyżej wymieniony układ benzen/DMF. Natomiast duże cząsteczki do których można zaliczyć mezytylen i naftalen nie sprawdziły się jako templaty.

Liczba wzajemnie przeplatających się sieci w strukturze materiału porowatego jest formowana w trakcie syntezy. Jednak w niektórych przypadkach ilość niezależnych sieci można zmodyfikować poprzez desolwatację^[134] lub działając na materiał molekułami rozpuszczalnika pod wysokim ciśnieniem.^[135] Jeden z takich przykładów został zaobserwowany w zespole Profesora Yaghiego.^[136] Autorzy otrzymali niezinterpenetrowany

materiał porowaty MOF-123 o wzorze $[Zn_7O_2(NBD)_5(DMF)_2]_n$ (gdzie NBD = dianion kwasu 2-nitro-1,4-benzeno dikarboksylowego). W trakcie desolvatacji ulega on transformacji do jego podwójnie zinterpretowanego odpowiednika MOF-a-246 o analogicznym wzorze $[Zn_7O_2(NBD)_5]_n$. Co ciekawe proces jest odwracalny. Aby otrzymać MOF-a-123 wystarczy materiał MOF-246 umieścić w rozpuszczalniku, DMF-ie (Rysunek43). Analiza otrzymanych wyników pokazała, że mimo zgodności wzorów sumarycznych oraz podobieństw w widmach proszkowych to ułożenie pierścieni aromatycznych łączników organicznych w obydwu formach jest inne. Dodatkowo porównanie struktur krystalograficznych obydwu MOF-ów, a w szczególności SBU z których są zbudowane wykazało, że usunięcie cząstek DMF-u wpływa na liczbę koordynacyjną niektórych atomów cynku. W MOF-ie-123 są one sześciokoordynacyjne podczas gdy po desolvatacji stają się czterokoordynacyjne. Zmianie geometrii koordynacji atomu Zn towarzyszy zmiana kształtu SBU. Jest to istotna implikacja, że pomimo zachowania topologii sieci krystalicznej jednorodność struktury porów może ulec zmianie.

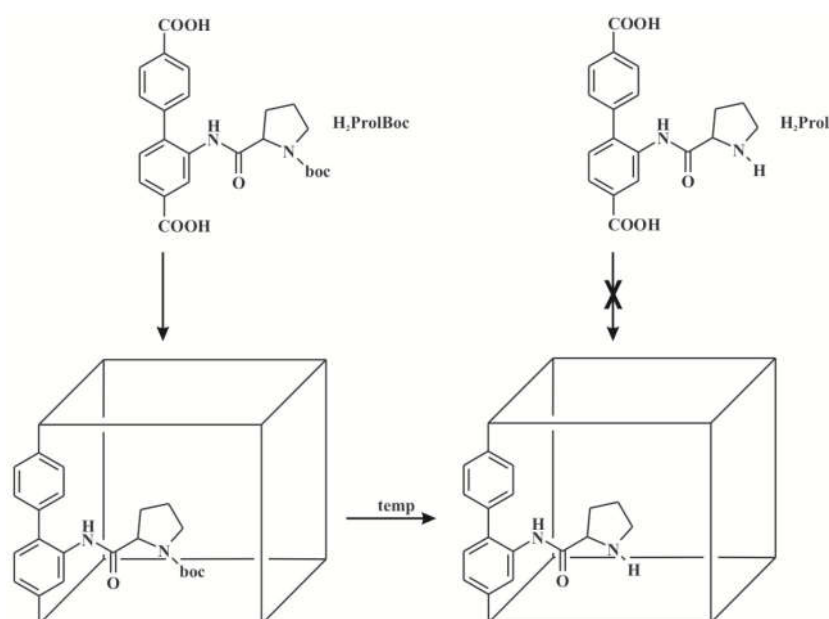


Rysunek 43. A) obrazowe pokazanie odwracalnego przekształcenie MOF-a – 123 w jego zinterpenetrowany odpowiednik MOF – 246 poprzez usunięcie cząstek rozpuszczalnika DMF-u; B) struktura krystaliczna MOF-a – 123 i 246, różowe kulki przedstawiają DMF

Powyższe przykłady opisywały zastosowanie cząstek rozpuszczalników organicznych jako templatów. Jednak w tej roli mogą być wykorzystane inne molekuly, np. szczawiany. Ich dodanie do mieszaniny reakcyjnej pozwoliło na otrzymanie zinterpenetrowanego PCN-6

oraz niezinterpenetrowanego PCN-6'.^[137] Dodatkowo autorzy przeprowadzili syntezę materiału porowatego w różnych temperaturach, wykorzystując odmienne rozpuszczalniki i przy kontrolowanym dodawaniu szczawianu. Eksperymenty wykonano w celu potwierdzenia, że jedynym czynnikiem wpływającym na przeplatanie się sieci jest dodanie templat. Po przeanalizowaniu otrzymanych danych stwierdzono że PCN-6' otrzymano tylko w reakcjach do których został dodany templat. W pozostałych powstała zinterpenetrowana odmiana.

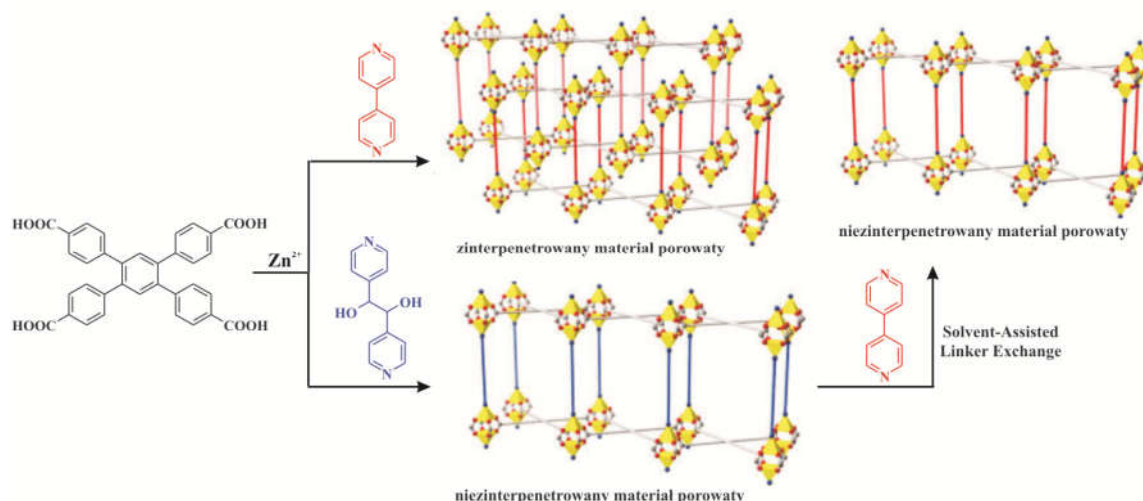
Biorąc pod uwagę bardzo dużą, praktycznie nieograniczoną możliwość modyfikacji materiałów porowatych przez zmianę linkera organicznego przy jednoczesnym zachowaniem węzłów metalicznych można wyizolować materiał porowaty o nieprzeplatających się sieciach. W tym celu wykorzystuje się odpowiednio zaprojektowany łącznik organiczny mający w swojej strukturze fragment cechujący się dużą zawadą steryczną.^[138] Jednym z takich przykładów jest zastosowanie kwasu N-prolino-2-aminodifenylo-4,4'-karboksylowego (H₂ProlBoc) z zabezpieczonym protonem kwasowym pochodzącym od fragmentu prolinowego grupą *tert*-butoksykarbonylową (Boc).^[138b] Po wyizolowaniu pożądanego niezinterpretowanego materiału porowatego możliwe jest usunięcie grupy Boc w reakcji termolizy przy jednoczesnym zachowaniu topologii sieci krystalicznej. Zabezpieczenie atomu azotu od grupy aminowej znajdującej się w szkielecie pierścienia prolinowego jest konieczne z tego względu, że centrum metalicznego może skoordynować się do niego. Zakłóca to proces prawidłowego tworzenia się materiału porowatego.^[138a] Usuwając fragment zabezpieczający Boc możliwe jest przywrócenie cech katalitycznych grupie prolinowej. Zostało to pokazane na przykładzie MOF-a zbudowanego z węzłów [Zn₄(μ₄-O)]⁶⁺ oraz aktywnego katalitycznie liganda Prol (dianionu kwasu N-prolino-2-aminodifenylo-4,4'-karboksylowego) w reakcji aldolowej, która jest katalizowana przez ligand prolinowy, między acetonem lub cyklopentanonem a 4-nitroaldehydembezylowym. W tym miejscu warto podkreślić, że opisana strategia z wykorzystaniem liganda H₂ProlBoc pokazuje ogólną metodę wprowadzania aktywnych katalitycznych grup do wnętrza porów oraz prosty sposób uzyskanie niezinterpretowanego materiału porowatego. Dodatkowo, duża wolna przestrzeń porów zapewnia dostęp wokół katalitycznie aktywnych miejsc, umożliwiając ich swobodny kontakt z substratami.



Schemat 16. Przedstawienie ścieżki syntezy materiału porowatego z aktywną grupą prolinową.

Innym bardzo ciekawym podejściem mającym duży wachlarz możliwości w syntezie niezinterpenetrowanych materiałów porowatych jest tzw. wymiana łącznika wspomaganą rozpuszczalnikiem (Solvent-Assisted Linker Exchange – SALE).^[139] Dzięki labilności wiązań koordynacyjnych możliwa jest wymiana między linkerem znajdującymi się w roztworze a tym występującym w sieci krystalicznej. Jednym z przykładów opisanych w literaturze wykorzystujących podejście typu SALE jest artykuł opublikowany w grupie Prof. Huppa.^[140] Zastosowanie metodyki opisanej we wspomnianej pracy pozwala poprzez pośrednią ścieżkę syntezy otrzymywanie niezinterpenetrowanych materiałów porowatych zbudowanych z łączników organicznych, dla których w warunkach syntezy, w tym przypadku solwotermalnej, uprzywilejowane są formy zinterpenetrowane. Pierwszy etap polega na otrzymaniu monokryształów niezinterpenetrowanego materiału porowatego. Następnie wyizolowany materiał umieszczano w roztworze wybranego łącznika organicznego. Postęp wymiany ligandów był monitorowany za pomocą techniki ¹H NMR.

Innymi metodami, które pozwalają na otrzymanie niezinterpenetrowanych materiałów porowatych jest dobór jednostek budulcowych (węzłów metalicznych oraz łączników organicznych) w taki sposób, aby otrzymać taką sieć, która z matematycznego punktu widzenia nie może ulec interpenetracji.^[141] Niemniej warto pamiętać, że wydłużanie linkera organicznego w sieci o takiej topologii z pewnością zmniejszy stabilność materiału, a co za tym idzie może doprowadzić do otrzymania niepożądanego zinterpenetrowanej struktury.



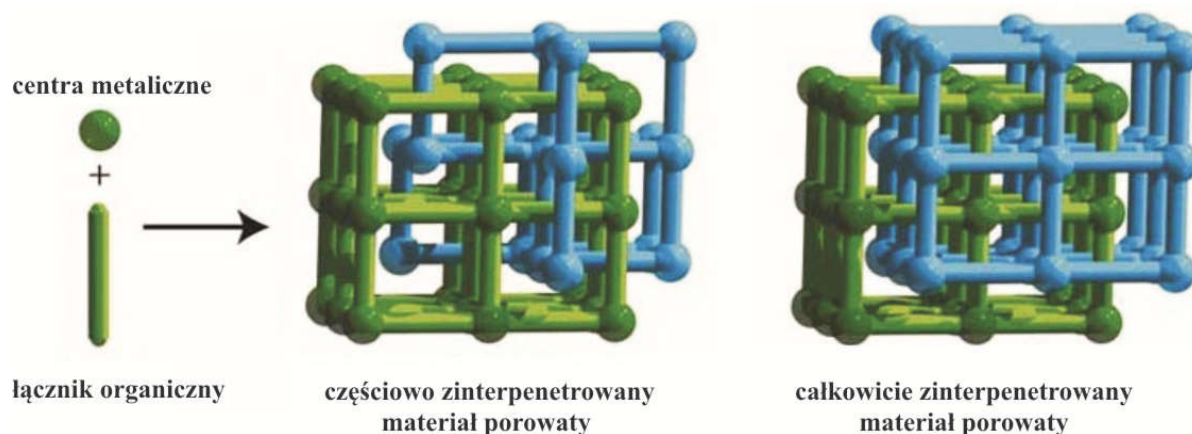
Schemat 17. Przedstawienie wykorzystanie metody SALE do otrzymywania niezinterpenetrowanych materiałów porowatych, których nie można otrzymać w bezpośredniej syntezie.

Kolejnym ciekawym przykładem jest rozdział formy niezinterpenetrowanej od jej zinterpenetrowanego analogu wykorzystując różnicę w gęstości obydwu materiałów.^[142] W rozpuszczalniku o odpowiedniej gęstości jedna faza mieszaniny produktów otrzymanych w syntezie MOF-ów opada na dno, podczas gdy druga unosi się na powierzchni. Użycie rozpuszczalnika o wysokiej gęstości powoduje, że cały stały materiał znajduje się na powierzchni cieczy. Dodanie drugiego rozpuszczalnika o mniejszej gęstości mieszającego się z pierwszym powoduje otrzymanie roztworu o pożądanej gęstości, w którym następuje rozdzielanie materiału. Autorzy pokazali, że metoda może zostać z powodzeniem wykorzystana do trzech najczęściej występujących przypadków. Oddzielenie pożądanego krystalicznego materiału typu MOF od drugiego niepożądanego związku składających się z tych samych jednostek budulcowych, jonów metalu oraz łączników organicznych. Separację materiału MOF, w którego budowie krystalicznej można wyróżnić więcej niż jeden linker od MOF-a składającego się tylko z jednego liganda. Jak i segregację niezinterpenetrowanych materiałów porowatych od ich zinterpenetrowanych analogów.

2.7.2. Częściowa interpenetracji w materiałach porowatych typu MOF.

Do tej pory zostały omówione przykłady materiałów porowatych, w których wolne przestrzenie występujące w pierwotnej sieci są w pełni zajęta przez co najmniej jedną analogiczną sieć. Mamy wtedy do czynienia z całkowitą interpenetracją. Niemniej jednak w literaturze znany jest przykład opisujący częściową interpenetrację układu, który może być rozpatrywany jako nowa klasa materiałów (Rysunek 44). To zjawisko ilustruje oparty na jonach indy mikroporowaty materiał, NOTT-202, otrzymany w grupie Profesora

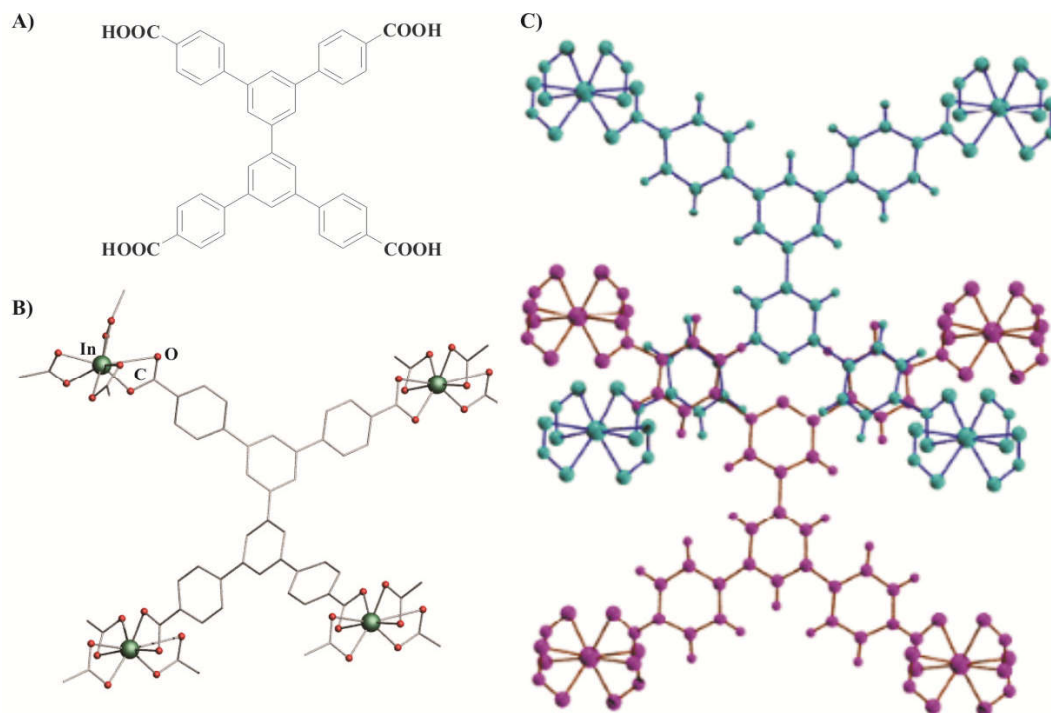
Schrödera.^[143] Zbudowany jest z monomerycznych węzłów o wzorze $[\text{In}(\text{COO})_4]$ połączonych ze sobą przez kwas tetra karboksylowy (Rysunek 45A i B). Materiał jest zinterpenetrowany, składający się z dwóch niezależnych sieci krystalograficznych A i B mających identyczną grupę przestrzenną.



Rysunek 44. Obrazowe przedstawienie częściowo zinterpenetrowanego materiału porowatego oraz dla porównania zinterpenetrowanej formy materiału porowatego.

W przeciwieństwie do sieci A, sieć B znajduje się w pozycji o niższej symetrii w komórce elementarnej, co implikuje obecność dwóch symetrycznie równoważnych podsieci B1 i B2. Ze względów geometrycznych podsieci te nie mogą być jednocześnie obecne w danym fragmencie kryształu (znacząco się nakładają), więc maksymalny teoretyczny poziom obsadzenia pozycji zajmowanych przez sieci typu B wynosi 50%. Niemniej jednak, bardziej szczegółowe badania oraz skrupulatna analiza pozyskanych danych pozwoliła na wyciągnięcie przez naukowców następujących wniosków. Okazało się, że faktyczny stosunek sieci A do B (rozumianej jako suma podsieci B1 i B2) wynosi 1:0,75. Jest to nowa i odrębna forma wzajemnego przenikania się sieci i jako taka reprezentuje nową klasę materiałów porowatych.^[144] Tworzenie się nietypowego sposobu interpenetracji zaobserwowanego w NOTT-202 z jedną dominującą siecią (A) oraz drugą (B), która wypełnia 75% wolnych przestrzeni może dostarczyć kluczowego wglądu w mechanizm tworzenia się wzajemnie przenikających się sieci. Ponadto wymaga wyjaśnienia. Zarówno sieć B1 jak i B2 mogą występować w dowolnym miejscu w kryształach. Dodatkowo jedynymi dozwolonymi połączeniami są B1 z B1 i B2 z B2. Natomiast kombinacje B1 z B2 oraz odwrotna B2 z B1 są zabronione. Ponieważ prowadzą do zachodzenia na siebie jednostek budulcowych sieci, głównie linkera organicznego (Rysunek 45C). Biorąc pod uwagę symetrię

układu narzuconą przez sieć A, sieć B wypełniająca wszystkie możliwe wolne przestrzenie musiała by zajmować jedno położenie, a nie dwa jak to jest w rzeczywistości.



Rysunek 45. A) Kwas wykorzystany do syntezy NOTT-202; B) sposób połączenia między ligandem a centrum metalicznym; C) widok na zniekształcony fragment sieci B1 (kolor różowy) oraz B2 (kolor niebieski) tworzących sieć B materiału NOTT – 202.

2.7.3. Kontrolowanie interpenetracji w materiałach porowatych typu MOF.

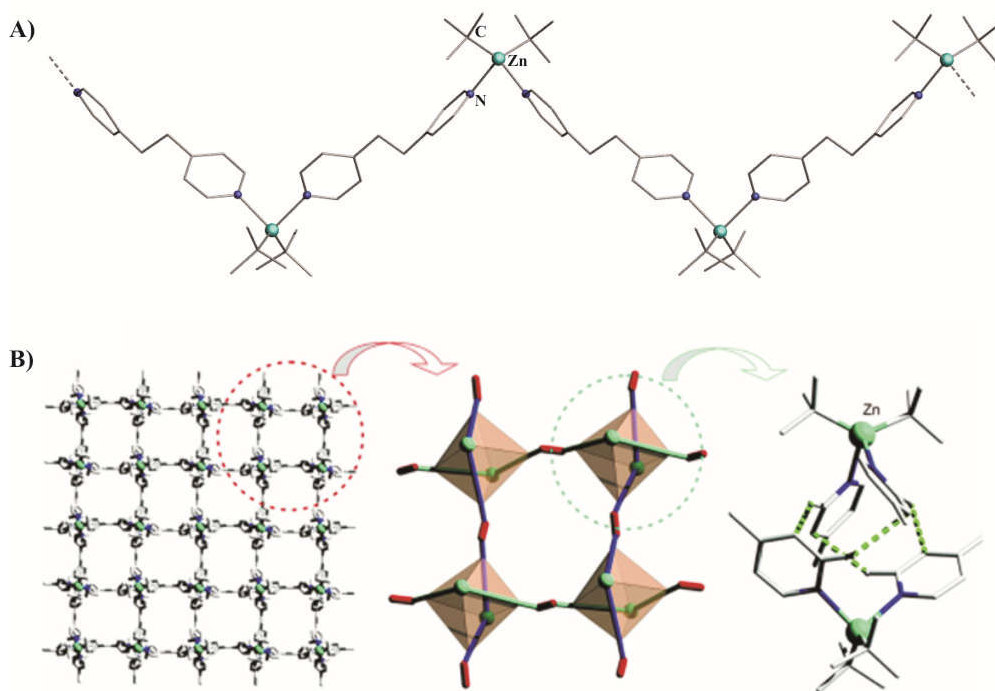
W 2016 roku ukazała się publikacja, w której autorzy zaprezentowali klasę materiałów porowatych typu MOF opartych na węzłach $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$, ich topologia sieci jest analogiczna jak w przypadku klasy izostrukuralnych materiałów z rodziny MOF-5.^[88] Pomimo tych podobieństw, zaprezentowane materiały porowate wykazującą niezwykle zachowanie interpenetracyjne.^[145] Otrzymania zinterpretowanego materiału jest samo w sobie zaskakujące. Biorąc pod uwagę fakt, że sterycznie zabudowane ligandy (takie zostały wykorzystane w syntezie) prowadzą głównie do otrzymania niezinterpretowanych układów jako finalne produkty.^[145] Kolejnym niezwykle fenomenem opisywanych materiałów jest możliwość kontrolowania stopnia interpenetracji na etapie syntezy oraz poprzez autokatenacje (można otrzymać zinterpretowany związek wychodząc z jego niezinterpretowanej formy). Wśród czynników wpływających na proces autokatenacji można wyróżnić np. ucieranie,

usunięcie rozpuszczalnika z porów, zwiększenie temperatury syntezy. Do tej przemiany nie są wymagane żadne zewnętrzne reagenty, ponadto zachowuje krystaliczność wyjściowych materiałów.

W celu lepszego poznania czynników wpływających na interpenetracje w otrzymanym materiale porowatym, autorzy zbadali wpływ rozpuszczalników i budowę użytych ligandów na zjawisko katenacji. Po przeanalizowaniu licznych danych zarówno eksperymentalnych jak i otrzymanych z obliczeń kwantowo mechanicznych autorzy doszli do następujących wniosków. Dane dostarczone na podstawie obliczeń komputerowych umożliwiają wyciągnięcie wniosków dotyczących skłonności autokatenacji na podstawie modułu ścierania. Niezinterpenetrowane sieci mają go o niższych wartościach, co tłumaczy dlatego autokatenacja zachodzi pod wpływem dużych sił ścierania lub wewnętrznych napięć, które są generowane przez czynnik temperaturowy, ucieranie bądź odparowanie cząstek rozpuszczalnika uwięzionego w porach. Obserwuje się, że materiały porowate typu MOF są mechanicznie niestabilne wobec tych sił i mają skłonności do przekształcania się w struktury o gęstszym upakowaniu albo do amorficznych faz.^[146] Unikatowy szkielet linkerów organicznych z bocznie umieszczoną grupą diazocyjanową w stosunku do ich dłuższej osi sprzyja występowaniu niekowalencyjnemu oddziaływaniu między fragmentem liganda, a obecną wewnątrznie siecią krystaliczną. Dzięki czemu możliwa jest stabilizacja energetyczna powstałej, częściowo zinterpenetrowanej sieci oraz dalszy postęp interpenetracji poprzez obniżenie bariery energetycznej transformacji. Kolejnym powodem sprzyjającym występowaniu tego fenomenu jest tempo wzrostu poszczególnych sieci krystalicznych poprzez odpowiedni dobór rozpuszczalników. Wpływa on na tempo wzrostu pierwotnej sieci (gospodarza) jak i drugiej (gościa). W sterycznie większym rozpuszczalniku jakim jest DBF (dibutyloformamid), pierwsza sieć krystaliczna formuje się szybciej. Niemniej, wzrost oraz propagacja drugiej sieci, znajdującej się wewnątrz pierwszej jest znacznie wolniejsza, co pozwala na otrzymanie częściowo zinterpenetrowanych kryształów. Dodanie niewielkich ilości DMF do DBF powoduje systematyczne niwelowanie różnic w krystalizacji obydwu sieci. Dzięki czemu możliwe jest kontrolowanie stopnia częściowego przeplatania się sieci. Poczynione obserwacje pozwalają na wgląd w reaktywność oraz procesy odpowiedzialne za mechanizm tworzenia oraz wzrostu materiałów typu MOF.

2.8. Materiały funkcjonalne oparte na oddziaływaniach niekowalencyjnych.

Projektowanie materiałów krystalicznych bazujących na wykorzystaniu wiązań koordynacyjnych opiera się na umiejętnym doborze odpowiednich rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych. W ostatnich latach wyizolowano oraz scharakteryzowano serię materiałów funkcjonalnych, w których obok trwałych wiązań koordynacyjnych lub kowalencyjnych znaczącą rolę w procesie samoorganizacji odgrywały wiązania niekowalencyjne (takie jak oddziaływania van der Waalsa bądź wodorowe). Słabe, labilne połączenia międzycząsteczkowe formują bardziej elastyczne elementy sieci strukturalnej. Dzięki czemu możliwe są dynamiczne oraz odwracalne transformacje strukturalne na skutek działania zewnętrznych czynników. Można do nich zaliczyć: temperaturę, światło, ciśnienie, wprowadzenie, eliminacja bądź wymiana innej molekuly pełniącej rolę gościa oraz stężenie wyjściowych reagentów.^[147]

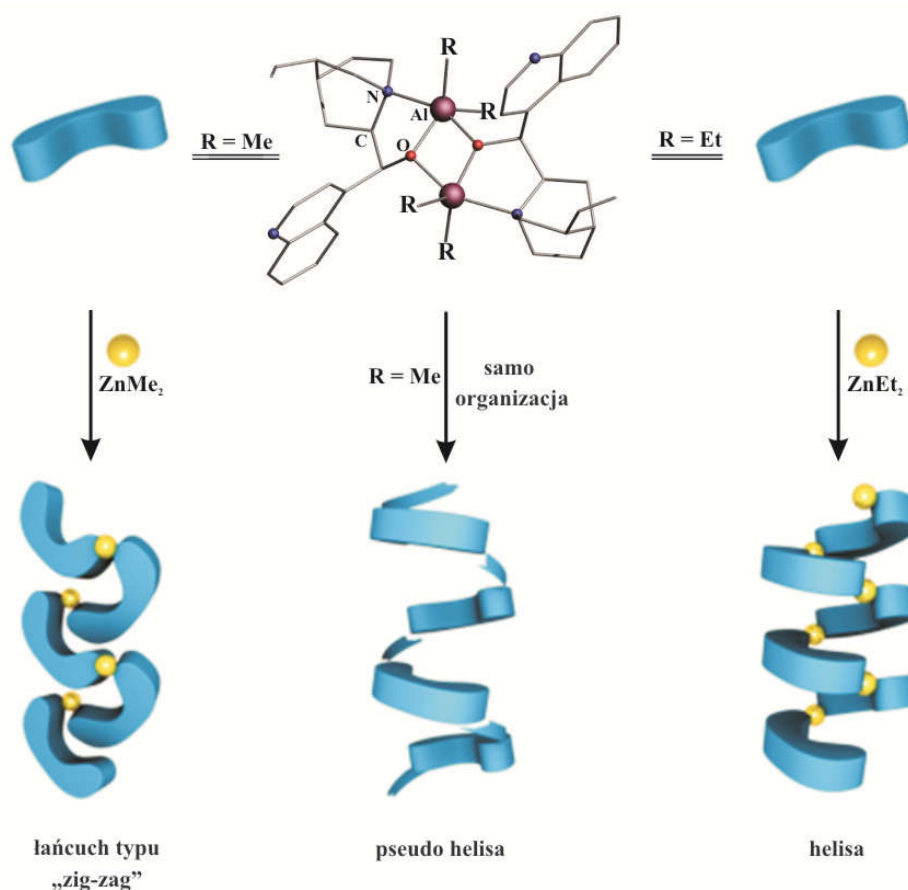


Rysunek 46. A) Struktura molekularna polimeru koordynacyjnego $[\text{Bu}_2\text{Zn}(\text{bpe})]_n$; B) architektura 2D kratownicy występującej w $[\text{Bu}_2\text{Zn}(\text{bpe})]_n$ wraz z oddziaływaniami typu C-H... π obecnymi w obrębie przeplatania się łańcuchów polimeru między pierścieniami pirydynowymi łącznika *bpe*. Atomy wodoru zostały usunięte dla przejrzystości rysunków.

Jednym z przykładów materiału tego typu jest związek otrzymany w grupie Profesora Lewińskiego.^[148] Autorzy wyizolowali i scharakteryzowali polimer koordynacyjny o wzorze $[\text{Bu}_2\text{Zn}(\text{bpe})]_n$. Został on otrzymany w bezpośredniej reakcji Bu_2Zn z łącznikiem

organicznym 1,2-bis(4-pirydylo)-etanu (*bpe*) w stosunku molowym 1:1. $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{Zn}(bpe)]_n$ ulega samoorganizacji tworząc unikatową strukturę krystaliczną przypominającą wyglądem sieć tkaniny. Składają się na nią prostoliniowe łańcuchy tworzące motyw typu „zig-zag”, które przeplatają się wzajemnie między sobą w tej samej płaszczyźnie. Dokładna analiza supramolekularna otrzymanego materiału wykazała, że struktura $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{Zn}(bpe)]_n$ jest stabilizowana przez szereg oddziaływań typu $\text{CH}\cdots\pi$ pomiędzy pierścieniami pochodzącymi od liganda *bpe*. Znajdują się one w miejscach, w których łańcuchy polimerowe ulegają skrzyżowaniu. W efekcie z formalnego punktu widzenia sieć w kompleksie $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{Zn}(bpe)]_n$ można opisać jako 2D kwadratową kratownicę, w której oczko sieci ma wymiar $11,5\times 11,5$ Å.

W tym samym zespole badawczym zastosowano nowatorskie podejście do syntezy homochiralnych układów metaloorganicznych opartych na alkaloidach cynchoninowych oraz dalszych ich wykorzystaniu do konstrukcji materiałów funkcjonalnych.^[149] Wybrane ligandy posiadają w swoim szkielecie organicznym odpowiednie rozmieszczenie centrów donorowych, co wyróżnia je jako nowatorskie łączniki chiralne. Zsyntezowane mono- jak

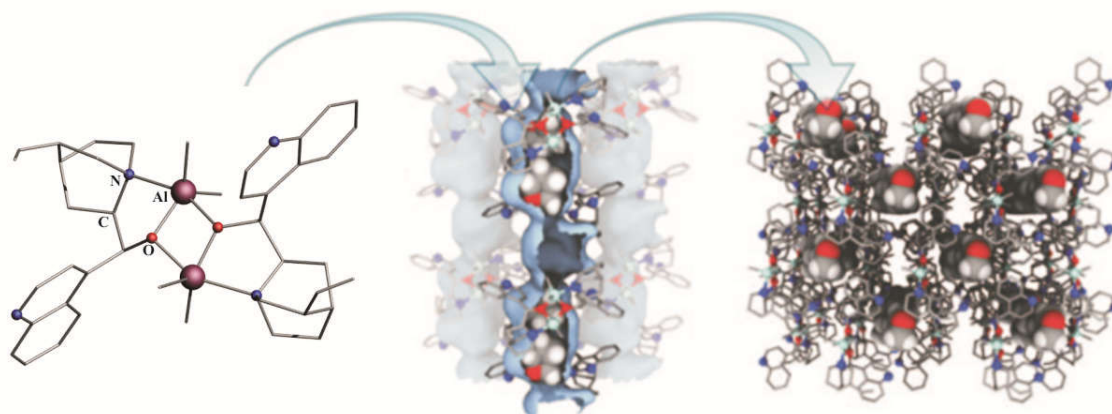


Rysunek 47. Schematyczne przedstawienie wykorzystania kompleksu $[\text{R}_2\text{Al}(\mu\text{-CN})_2]$ (gdzie $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) oraz Me_2Zn i Et_2Zn jako elementów budulcowych polimerów koordynacyjnych.

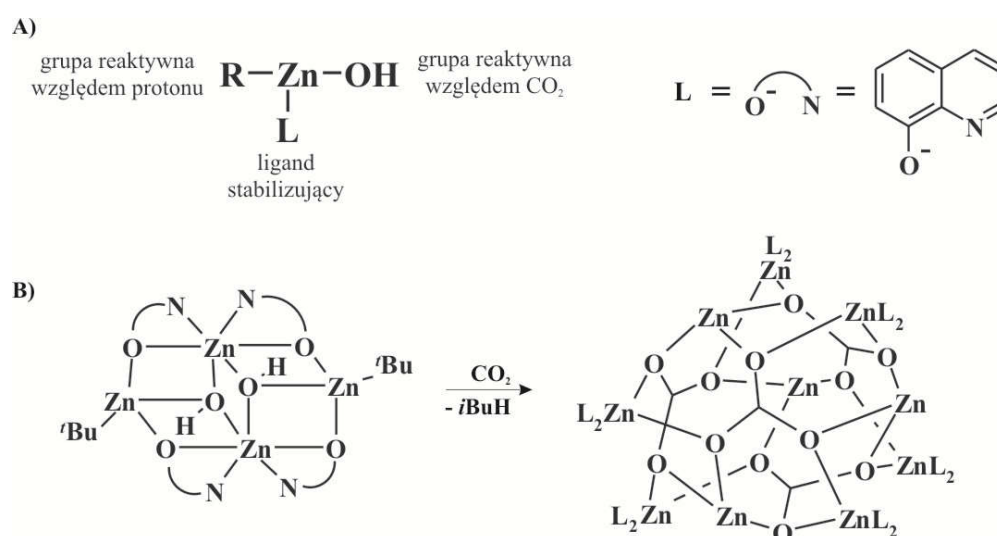
i dinuklearne glinoorganiczne pochodne związku cynchoniny (CN), które można zapisać za pomocą wzorów $[(CN)_2AlX]$ (gdzie X = Me, Cl) oraz $[R_2Al(\mu-CN)]_2$ (gdzie R = Me, Et). Zostały użyte jako elementy budulcowe w konstruowaniu szerokiej gamy chiralnych nieorganiczno-organicznych materiałów porowatych. Zarówno homo- bądź heterometalicznych. Wykorzystując cynchoninowe kompleksy glinoorganiczne jako łączniki oraz przy zastosowaniu związków Me_2Zn i Et_2Zn pełniących rolę węzłów udało się otrzymać serie unikatowych 1D metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych mających topologię helisy oraz łańcucha typu „zig-zag”.^[149c]

Warto w tym miejscu podkreślić, że same glinoorganiczne kompleksy cynchonin $[(CN)_2AlX]$ (gdzie X = Me, Cl) oraz $[R_2Al(\mu-CN)]_2$ (gdzie R = Me, Et) formują na drodze samoorganizacji ciekawe materiały funkcjonalne bazujące na kooperatywnych oddziaływaniach niekowalencyjnych. Bardziej dokładna analiza architektury supramolekularnej wymienionych kompleksów pokazała, że dzięki słabym oddziaływaniom związku tworzą strukturę przypominającą plaster miodu, z równoległe położonymi jednowymiarowymi kanałami wypełnionymi cząsteczkami rozpuszczalnika. Niemniej jednak po wyeliminowaniu molekuł rozpuszczalnika znajdujących się w porach materiałów $[(CN)_2AlX]$ (gdzie X = Me, Cl) straciły one swoją porowatość. Ponadto w trakcie prowadzonych badań wykorzystano homohiralną budowę bischelatowego związku $[(CN)_2AlMe]$ do selektywnego rozdziału mieszaniny racemicznej α Me-THF.^[149a] Natomiast w przypadku kompleksu $[Me_2Al(CN)]_2$ po uprzednim usunięciu w podwyższonej temperaturze i pod obniżonym ciśnieniem molekuł rozpuszczalnika, THF, udało się otrzymać materiał wykazujący trwałą porowatość o zaskakujących właściwościach sorpcyjnych.^[150b] Ponadto, w przypadku sorpcji wobec N_2 zauważono tzw. efekt temperaturowy sorpcji. Polega on na zainicjowaniu procesu adsorpcji na skutek elastycznej budowy analizowanego materiału.

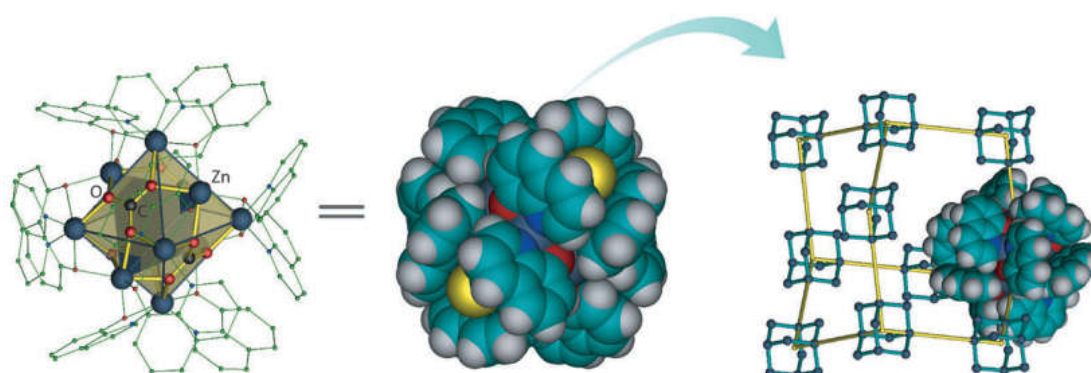
W zespole Profesora Lewińskiego zostało wykorzystane inne, podejście do otrzymywania niekowalencyjnych materiałów porowatych.^[150] Zastosowano aktywny względem CO_2 kompleks z rodziny hydrokso alkilocynkowych, $[RZnOH]$ (gdzie R = grupa alkilowa) stabilizowany ligandem hydroksychinolowym, otrzymując wyjściowy kompleks $[(^tBuZn)_2\{Zn(\mu_3-OH)\}_2L)_4]$ (gdzie L = anion 8-hydroksychinolinowy). Związki typu $RZnOH$ mają dwie reaktywne grupy, jedną względem protonu (w której można wyróżnić wiązanie Zn-C) i drugą aktywną w fiksacji CO_2 (grupa ZnOH). Stąd też wyjściowy związek $[(^tBuZn)_2\{Zn(\mu_3-OH)\}_2L)_4]$ w reakcji z CO_2 tworzy klaster o wzorze ogólnym



Rysunek 48. Obrazowe przedstawienie budowy mikroporowego materiału porowatego $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{CM})]_2$.



Rysunek 49. A) Wielofunkcyjny charakter prekursorów typu $[\text{RZn}(\text{L})\text{OH}]$; B) Schemat syntezy materiału porowatego WUT-1.



Rysunek 50. Obrazowe przedstawienie materiału porowatego WUT-1 (lewa strona) oraz jego model czasowy (środek) z zaznaczonymi na żółto ultra mikroporowymi przestrzeniami o średnicy 3,5 Å. Po lewej stronie umieszczono podstawowy fragment strukturalny diamentoidalnej sieci krystalicznej WUT-1.

[Zn₁₀(μ₆-CO₃)₄L₁₂], który w ciele stałym samoorganizuje się do unikatowego fluorescencyjnego niekowalencyjnego materiału porowatego znanego w literaturze pod symbolem WUT-1. Analiza struktury klastra wykazała występowanie rdzenia węglanowego w skład którego wchodzi cztery aniony CO₃²⁻ stabilizowanego przez dwanaście ligandów skoordynowanych do sześciu atomów cynku. Z formalnego punktu widzenia można je rozpatrywać jako bischelatowe kompleksy [Zn(L)₂]. W ciele stałym dziesięć cynkowe klaster samoorganizują się poprzez wiązania C-H··π do 3D topologii sieci krystalicznej podobnej do ułożenia atomów węgla w diamencie. Przez co w materiale WUT-1 można wyróżnić pory o różnej średnicy 3,5 Å, 6,2 Å i 10,4 Å. Ciekawym wynikiem zaobserwowanym przez autorów jest znaczący wzrost wydajności kwantowej materiału WUT-1 w porównaniu z bischelatowym związkiem hydroksychinoliny z 3% dla [Zn(L)₂] do 65% dla WUT-1.

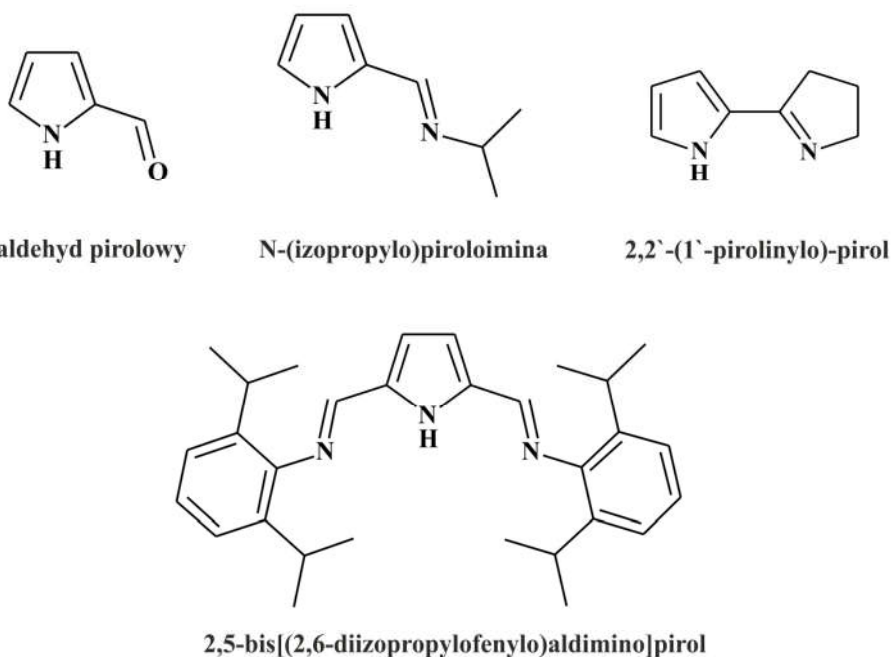
3. Wyniki własne

Rozdział opisujący wyniki własne został podzielony na dwie części. W pierwszej części przedstawiono rezultaty prac dotyczących syntezy oraz charakteryzacji kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych chelatującymi ligandami organicznymi, które w swoim szkielecie zawierają pierścień pirolowy lub fragment ftalimidowy. Integralną częścią tego podrozdziału stanowią wyniki dotyczące tworzenia przez kompleksy cynkoorganiczne metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych. W ramach tej części pracy zaobserwowano oraz opisano unikalny sposób zapobiegania interpenetracji w trójwymiarowych polimerach koordynacyjnych. Druga część rozdziału zawiera wyniki badań dotyczących reaktywności otrzymanych związków cynkoorganicznych w stosunku do małych molekuł: tlenu molekularnego, siarki elementarnej jak i wody. Zaproponowany podział pozwala na systematyczną prezentację oraz szczegółowe omówienie otrzymanych wyników.

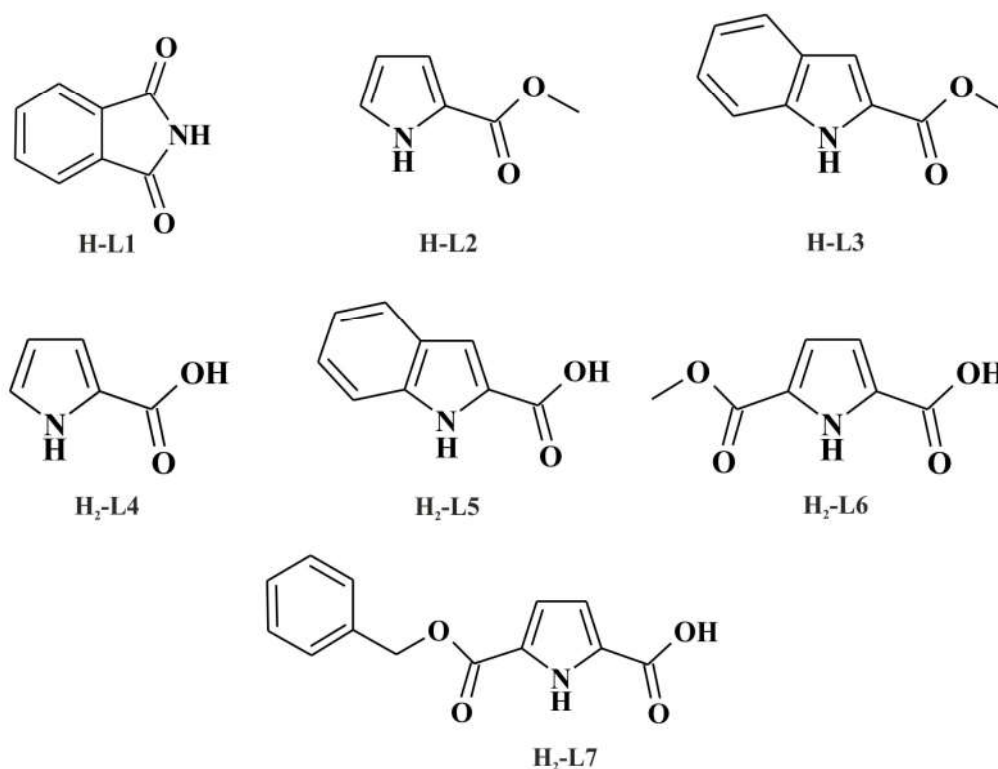
3.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami z pierścieniem pirolowym i ftalimidowym

We wstępie literaturowym opisano wybrane kompleksy alkilocynkowe stabilizowane ligandami pirolowymi, a także omówiono liczne przykłady wykorzystania chelatowych kompleksów alkilocynkowych jako modelowych związków w reakcjach utleniania, hydrolizy bądź aktywacji siarki elementarnej. W tym nurcie od lat prowadzone są systematyczne badania w zespole profesora Lewińskiego. W szczególności dotyczą one prac nad racjonalnym projektowaniem i syntezą kompleksów cynkoorganicznych oraz ich charakterystyką strukturalną, jak również badaniem wpływu czynników sterycznych i elektronowych ligandów stabilizujących na reaktywność tych kompleksów. W tym celu m. in. wykorzystuje się szeroką gamę ligandów tlenowo-tlenowych, tlenowo-azotowych i azotowo-azotowych. Badania te mają też ogromne praktyczne znaczenie, szczególnie w kontekście racjonalnego projektowania układów o oczekiwanych właściwościach oraz dalszych transformacji kompleksów metaloorganicznych do materiałów funkcjonalnych.

Wcześniejsze badania prowadzone w grupie Profesora Lewińskiego pokazały, że wykorzystanie proligandów z jednostką pirolową, takich jak piroloiminy czy aldehyd pirolowy (Schemat 18A), pozwoliło na otrzymanie oraz scharakteryzowanie w cieple stałym oryginalnych kompleksów alkilocynkowych.^[1c,23] Ponadto w wyniku reakcji utleniania

A) proligandy wykorzystywane w literaturze w reakcjach z związkami R_2Zn 

B) proligandy wykorzystywane w doktoracie w reakcjach z związkami dialkilocynkowymi



Schemat 18. Wzory strukturalne proligandów dwó- i trójfunkcyjnych z jednostką pirolową oraz ftalimidu.

związków cynkoorganicznych stabilizowanych ligandem pirolowym otrzymano różnorodne produkty końcowe w zależności od charakteru grupy alkilowej związanej z centrum metalicznym.^[22] Na przykład, utleniając kompleks etylcynkowy stabilizowany

trójkleszczowym ligandem z centralną jednostką pirolową, zaobserwowano unikalną transformację ugrupowania $Zn-CH_2CH_3$ do jednostki octanowej cynku.^[75] W prezentowanej pracy doktorskiej postanowiono rozszerzyć zakres prowadzonych badań wykorzystując w tym celu szereg innych ligandów z grupy pochodnych pirolowych (Schemat 18B).

Dobór proligandów wykorzystywanych w badaniach był podyktowany rozszerzeniem oraz usystematyzowaniem wiedzy nad budową oraz reaktywnością w stosunku do małych molekuł kompleksów cynkoorganicznych stabilizowanych ligandami organicznymi posiadającymi w swojej budowie pierścień pirolowy. Wybór fragmentu pirolowego nie był przypadkowy, gdyż pierścień pirolowy jest podstawową jednostką budulcową porfiryn, które wchodzi w skład podjednostki hemowej, przez co przewidywano uzyskać nowe jakościowo wyniki w reakcjach otrzymanych kompleksów z tlenem molekularnym. Dodatkowo zakładano, że obecność pierścienia pirolowego w szkielecie organicznym przedstawionych ligandów może mieć zasadniczy wpływ na budowę w cieple stałym otrzymanych kompleksów alkilocynkowych ze względu na konkurencyjność pomiędzy klasycznymi wiązaniami akceptorowo-donorowymi a oddziaływaniami typu $Zn \cdots \pi$, między atomem cynku a pierścieniem pirolowym.

W przypadku wyboru ligandów racjonalne wydawało się również wprowadzenie w szkielet pirolowy pierścienia fenyłowego, co powinno sprzyjać tworzeniu się niekowalencyjnych adduktów poprzez między- lub wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania niekowalencyjne $Zn \cdots \pi$. Wcześniejsze prace w grupie Profesora Lewińskiego pokazały, że te oddziaływania mają wpływ na budowę w cieple stałym jak i determinują reaktywność kompleksów cynkoorganicznych względem małych molekuł.^[76,77]

Kolejnym ciekawym aspektem prac było wprowadzenie do szkieletu pirolowego grupy karboksylowej. Taka kombinacja jednostek funkcyjnych pozwoliła na połączenie chemii koordynacyjnej pirolu z chemią związków karboksylanowych, co w efekcie doprowadziło do otrzymania nowych multinuklearnych kompleksów o nietypowym sposobie koordynacji ligandów do centrum metalicznego. Ponadto prace realizowane w zespole macierzystym pokazały, że kompleksy alkilocynkowe o wzorze ogólnym $[RZn(O_2CR')]$ (gdzie $O_2CR' =$ ligand karboksylowy, R = grupa alkilowa) są wdzięcznymi układami modelowymi wykorzystywanymi w badaniach aktywacji O_2 jak i S_8 .^[39] Jednocześnie poprzez hydrolizę wyjściowych związków alkilocynkowych stabilizowanych m.in. kwasami karboksylanowymi opracowano efektywną metodę syntezy kompleksów oksocynkowych o rdzeniu $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$.^[89]

Obecnie coraz większą uwagę zwraca się w kierunku kompleksów bimetalicznych, a w szczególności na kooperatywność dwóch różnorodnych centrów metalicznych, która determinuje reaktywność otrzymanych kompleksów. Występowanie dwóch sprotonowanych grup funkcyjnych o odmiennej kwasowości oraz różnorodnym sposobie koordynacji do centrów metalicznych otwiera nowe możliwości w racjonalnej syntezie związków bimetalicznych. Dlatego też dodatkowym aspektem niniejszej pracy były wstępne badania nad otrzymywaniem heterometalicznych układów cynkowo-litowych.

Dotychczas w literaturze poświęcono wiele uwagi układom opartym na ligandach pirolowych, posiadających w swoim szkielecie organicznym jedną dodatkową grupę funkcyjną. Ponadto niektóre przykłady ilustrowały wykorzystanie symetrycznie podstawionych trójkleszczowych ligandów pirolowych. Dlatego też w ostatnim etapie badań wykorzystano niesymetrycznie podstawione ligandy pirolowe z odpowiednio spozycjonowaną grupą karboksylową i estrową. Zastosowanie trójfunkcyjnego proliganda pirolowego wpisuje się również w kontekst prac prowadzonych w zespole macierzystym nad racjonalnym projektowaniem prekursorów metaloorganicznych, które można wykorzystać w dalszych przekształceniach do materiałów funkcjonalnych.^[149]

Zastosowane w poniższym podrozdziale proligandy przedstawiono na Schemacie 18B. Ponadto w celu określenia wpływu podstawnika znajdującego się przy centrum cynkowym na budowę molekularną uzyskanych kompleksów alkilocynkowych stabilizowanymi ligandami pirolowymi i amidowymi, w trakcie syntezy wykorzystano homoleptyczne związki dialkilocynkowe Et_2Zn i ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$. Do badań nie użyto dimetylocynku, gdyż kompleksy metylocynkowe stabilizowane ligandami organicznymi z reguły są nietrwale i z łatwością ulegają reakcji dysproporcjonacji, prowadząc do kompleksów bischelatowych oraz Me_2Zn .^[1c]

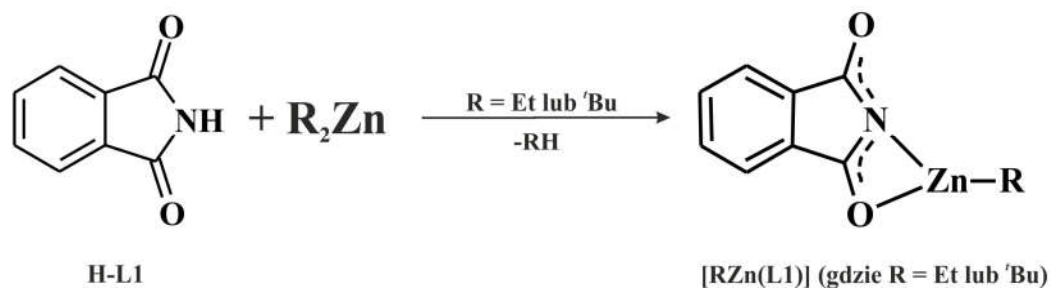
3.1.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionowymi ligandami ze szkieletem pirolowym lub ftalimidowym

W tym podrozdziale omówiono badania reakcji związków dialkilocynkowych z wybranymi proligandami zawierającymi pierścień pirolowy lub ftalimidowy w szkielecie organicznym. O ile znanych jest szereg prac na temat związków cynkoorganicznych z udziałem różnorodnych pochodnych pirolowych, to dotychczas ligandy ftalimidowe nie były wykorzystywane w chemii związków cynkoorganicznych. W prezentowanej pracy do badań wykorzystano obok ftalimidu następujące proligandy pirolowe: ester metylowy

kwasu 2-pirolokarboksyłowego oraz ester metylowy kwasu 2-indolokarboksyłowego. Zastosowanie wybranych ligandów w równomolowych reakcjach ze związkami cynkoorganicznymi pozwoliło na otrzymanie szeregu nowych multinuklearnych połączeń molekularnych i oryginalnych polimerów koordynacyjnych. Ponadto wykorzystane ligandy pirolowe pozwoliły na pogłębienie wiedzy o czynnikach determinujących budowę kompleksów alkilocynkowych oraz poszerzenia badań odnośnie konkurencyjności między klasycznymi wiązaniami akceptorowo-donorowymi a oddziaływaniami typu $Zn \cdots \pi$ między atomem cynku i pierścieniem pirolowym.

3.1.1.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandem ftalimidowym

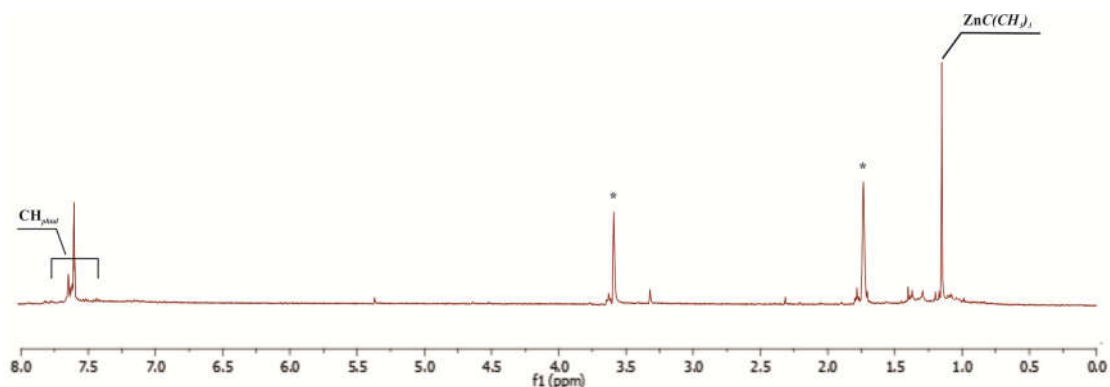
Prace w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej rozpocząłem od syntezy oraz charakterystyki kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandem ftalimidowym, który nie był dotychczas wykorzystywany w chemii związków cynkoorganicznych. Przeszukanie bazy CCDC (ver. 5.4) pokazało, że nie wyizolowano i nie opisano strukturalnie żadnych kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych tym ligandem. Nowe kompleksy alkilocynkowe $[RZn(L1)]$ otrzymano na drodze bezpośredniej reakcji Et_2Zn lub tBu_2Zn z ftalimidem H-L1 w stosunku molowym 1:1. Wykorzystując tzw. technikę Schlenka, związki Et_2Zn lub tBu_2Zn wkroplono do schłodzonej do $-78^\circ C$ zawiesiny liganda w toluenie. (Schemat 19). Następnie mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu.



Schemat 19. Schemat reakcji związków R_2Zn (gdzie R = Et lub tBu) z proligandem H-L1.

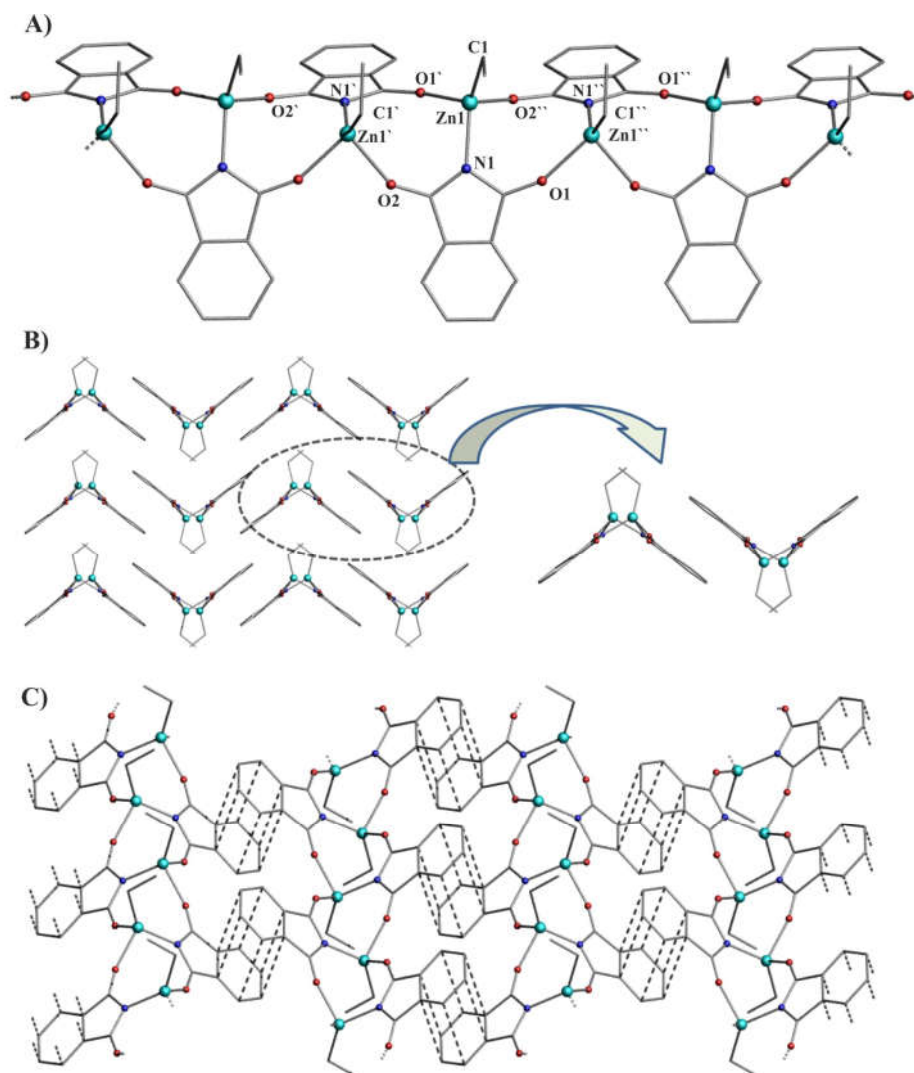
Związki alkilocynkowe $[RZn(L1)]$ (gdzie R = Et lub tBu) otrzymano praktycznie ilościowo. Wspomniane kompleksy zostały scharakteryzowane w roztworze metodą 1H NMR,

a budowę związku $[\text{EtZn}(\text{L1})]$ w ciele stałym potwierdzono na podstawie badań rentgenostrukturalnych. Monokryształy odpowiednie do badań otrzymano z zatężonego macierzystego roztworu w obniżonej temperaturze. Wielokrotne próby wyizolowania monokryształów związku $[\text{tBuZn}(\text{L1})]$ odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych nie powiodły się ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność w wykorzystywanych w laboratorium rozpuszczalnikach organicznych. Widma ^1H NMR związków $[\text{RZn}(\text{L1})]$ (gdzie $\text{R} = \text{Et}$ lub tBu) są relatywnie proste w interpretacji. Oprócz sygnałów odpowiadającym protonom liganda $\text{CH}_{\text{phthal}}$ przy 7,60 ppm, obecne są tylko sygnały charakterystyczne dla grupy alkilowej znajdującej się przy centrum metalicznym, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Zn}$ lub tBu-Zn . W widmie pochodnej etylowej obserwuje się kwartet i triplet przy 0,41 i 1,25 ppm, a w przypadku widma pochodnej *tert*-butylowej singlet o przesunięciu chemicznym przy 1,15 ppm. Stosunek intensywności sygnałów pochodzących od protonów grupy alkilowej znajdującej się przy centrum cynkowym do protonów liganda jest w dobrej zgodności z założoną budową badanych związków.



Rysunek 51. Widmo ^1H NMR mieszaniny reakcyjnej tBu_2Zn z proliganem H-L1, otrzymane w d_8 -THF w 20°C ; gwiazdką zaznaczono sygnały pochodzące od deuterowanego rozpuszczalnika.

Struktura molekularna związku $[\text{EtZn}(\text{L1})]_n$ została przedstawiona na Rysunku 52A. Wybrane długości wiązań oraz wartości kątów znajdują się w Tabeli 1. Otrzymany kompleks krystalizuje w grupie przestrzennej *Pbca*. W ciele stałym wyizolowany produkt jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym $[\text{EtZn}(\text{L1})]_n$. W utworzonym łańcuchu grupy etylowe i ligandy ftalimidowe znajdują się po przeciwnych stronach łańcucha. Ligandy układają się naprzemiennie tworząc strukturę „daszkową”. Sfera koordynacyjna centrum metalicznego w jednostce $[\text{EtZn}(\text{L1})]$ posiada geometrię zdeformowanego tetraedru.



Rysunek 52. A) Struktura kompleksu $[\text{EtZn}(\text{L1})]_n$; B) ułożenie łańcuchów polimerów w ciele stałym; C) występowanie oddziaływania typu π -stacking (przerwane linie). Wodory zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

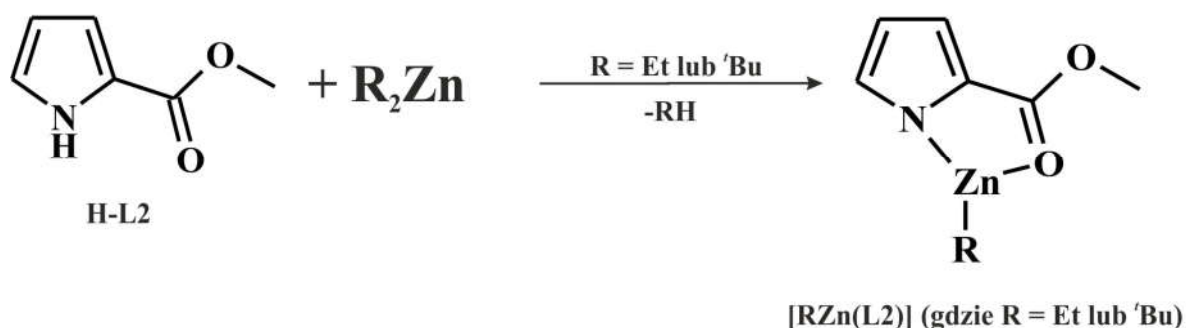
Otoczenie koordynacyjne atomu cynku składa się z dwóch atomów tlenu oraz atomu azotu pochodzących od trzech sąsiednich ligandów fatalimidowych oraz grupy alkilowej. Wiązania Zn-N mają jednakową długość równą 1,997 Å, a długość wiązania Zn-O wynosi od 2,070 Å do 2,120 Å. Poszczególne ligandy spinają po trzy centra metaliczne za pomocą dwóch atomów tlenu i atomu azotu, tworząc ośmioczłonowe układy cykliczne $[\text{Zn}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{N}_2]$, o konformacji łódkowej, połączonych wspólnym bokiem ZnN. W strukturze supramolekularnej łańcuchy $[\text{EtZn}(\text{L1})]_n$ ułożone są równolegle, tworząc strukturę warwową, stabilizowaną za pomocą niekowalencyjnych oddziaływań typu $\pi \cdots \pi$. Odległości pomiędzy płaszczyznami pierścieni aromatycznych wynoszą 3,654 Å (Rysunek 52B i C). Kąt między kolejnymi atomami cynku $\text{Zn1}'\text{-Zn-Zn1}''$ wynosi 145,883°.

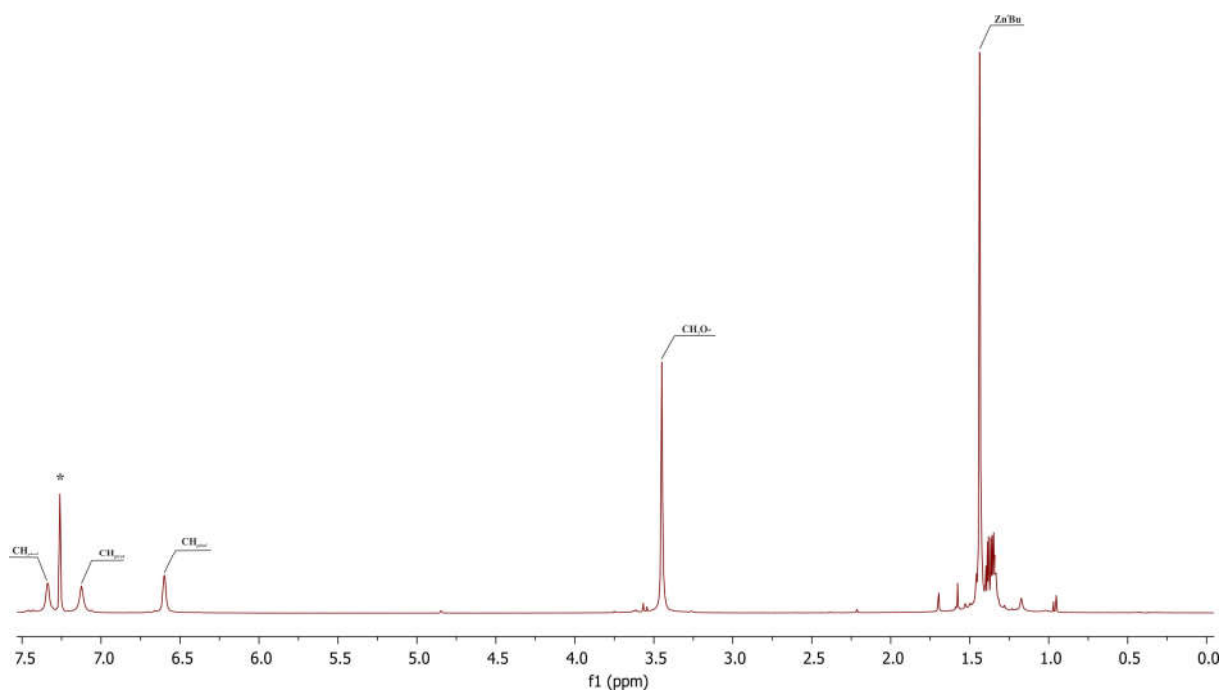
Tabela 1. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie [EtZn(L1)]_n.

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-C1	1.9788(44)	C1-Zn1-O2''	112.669(138)	C1-Zn1-N1	132.768(144)
Zn1-N1	1.9975(30)	N1-Zn1-O1'	96.944(98)	C1-Zn1-O1'	121.802(137)
Zn1-O1'	2.0702(23)	N1-Zn1-O2''	95.553(100)	Zn1-Zn-Zn''	145.883(129)
Zn1-O2''	2.1198(24)	O1'-Zn1-O2''	84.557(92)		

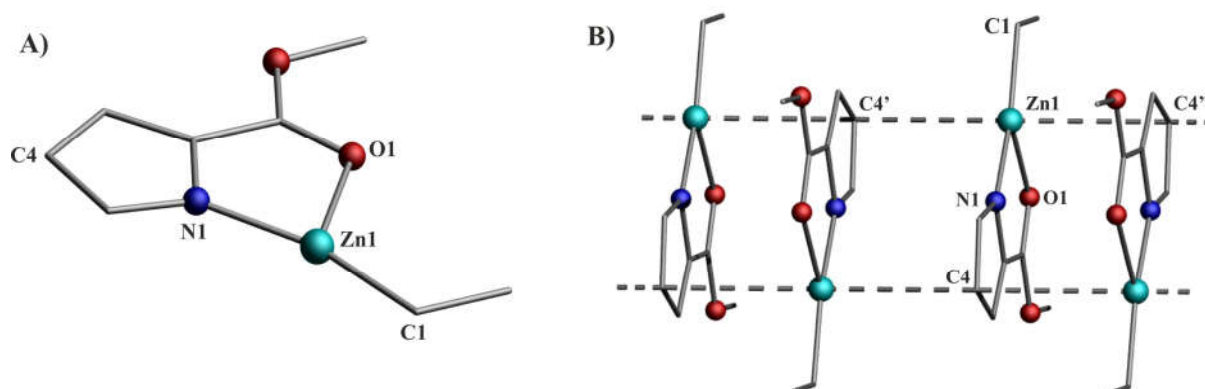
3.1.1.2. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionem estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksyłowego

Pochodne cynkoorganiczne stabilizowane estrem metylowym kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H-L2) otrzymano w wyniku bezpośredniej, równomolowej reakcji z odpowiednim związkiem dialkilocynkowym, Et₂Zn lub ^tBu₂Zn (Schemat 20). Reakcję prowadzono w analogiczny sposób jak w przypadku syntezy kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandem ftalimidowym. Oba związki cynkoorganiczne [RZn(L2)] (gdzie R = Et lub ^tBu) otrzymano praktycznie ilościowo. Zostały scharakteryzowane w roztworze na podstawie widm ¹H NMR, a budowę w ciele stałym kompleksu [EtZn(L2)] potwierdzono za pomocą badań rentgenostrukturalnych. Bezbarwne monokryształy odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych otrzymano poprzez krystalizację kompleksu z roztworu toluenowego w 5°C. Wielokrotne próby wyizolowania monokryształów związku [^tBuZn(L2)] odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych z mieszaniny poreakcyjnej nie przyniosły pozytywnych rezultatów. Kompleks [^tBuZn(L2)] jest dobrze rozpuszczalny w wykorzystywanych rozpuszczalnikach organicznych.

**Schemat 20.** Schemat reakcji związków R₂Zn (gdzie R = Et lub ^tBu) z proligandem H-L2.



Rysunek 53. Widmo ^1H NMR mieszaniny reakcyjnej $^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ z proligandem H-L2, otrzymane w C_6D_6 w 20°C ; gwiazdką zaznaczono sygnały pochodzące od deuterowanego rozpuszczalnika.



Rysunek 54. A) Struktura molekularna B) i supramolekularna kompleksu $[\text{EtZn}(\text{L}2)]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunków.

Widma ^1H NMR otrzymanych kompleksów alkilocynkowych $[\text{RZn}(\text{L}2)]$ (gdzie $\text{R} = \text{Et}$ lub ^tBu) są podobne i łatwe w interpretacji. Poza sygnałami charakterystycznymi dla protonów grup alkilowych związanych z atomem cynku: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Zn}$ (kwartetem przy 0,61 ppm oraz tripletem przy 1,29 ppm) lub $^t\text{Bu-Zn}$ (singlet przy 1,31 ppm), w widmie widoczne są tylko sygnały odpowiadające protonom liganda. Singlet od protonów grupy estrowej ($\text{CH}_3\text{O-}$) znajduje się przy 3,97 ppm, a przy 6,39, 7,00 oraz 7,16 ppm znajdują się sygnały odpowiadające protonom CH_{pirol} pierścienia pirolowego liganda. W obu związkach cynkoorganicznych sygnały od analogicznych protonów liganda L2 mają podobne

przesunięcia. Wzajemny stosunek intensywności sygnałów od protonów grupy alkilowej przy atomie cynku do protonów od grupy estrowej liganda zgadza się z zaproponowaną stechiometrią reakcji.

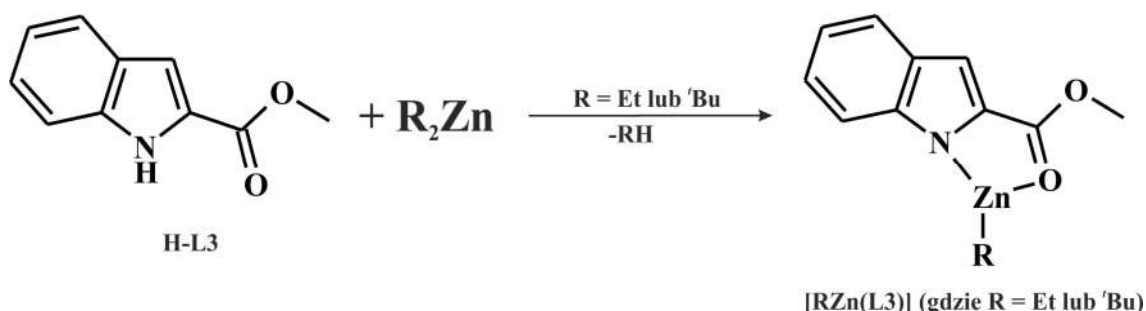
Na Rysunku 54A przedstawiono strukturę molekularną kompleksu [EtZn(L2)], a wybrane długości wiązań oraz wartości kątów zestawiono w Tabeli 2. Otrzymany kompleks krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/m$. Cynkoorganiczny związek w ciele stałym tworzy niekowalencyjny jednowymiarowy (1D) polimer koordynacyjny [EtZn(L2)]_n poprzez wiązania π -donorowe występujące między atomem metalu a chmurą elektronów π pochodzących od pierścienia pirolowego między sąsiednimi molekułami. Mer zawiera w swojej budowie płaski trójkordynacyjny atom cynku chelatowany przez ligand L2. Pierścień pirolowy liganda znajduje się na wspólnej płaszczyźnie z pięcioczłonowym pierścieniem ZnNC₂O. Długość wiązania Zn-N wynosi 1,930 Å, natomiast odległość pomiędzy atomem tlenu karbonylowego a centrum metalicznym Zn-O jest równa 2,185 Å. Płaska budowa oraz niska liczba koordynacyjna centrum metalicznego w monomerycznej jednostce [EtZn(L2)] sprzyja stabilizacji atomu cynku przez oddziaływania Zn $\cdots\pi$ w pozycjach aksjalnych. Opisane mery łączą się ze sobą poprzez oddziaływania typu Zn $\cdots\pi$ występujące między koordynacyjnie niewysyconym atomem cynku, a chmurą elektronów π pochodzących od pierścieni pirolowych sąsiednich cząsteczek. Najkrótsza odległość między atomem cynku a atomem węgla pierścienia pirolowego znajduje się między Zn1 a węglem C4' i jest równa 3,119 Å (Rysunek 54B). Ponadto sąsiednie mery znajdują się w tej samej odległości od siebie wynoszącej 3,119 Å. Jest to pierwszy przykład 1D polimerycznego łańcucha utworzonego na drodze niekowalencyjnych oddziaływań typu Zn $\cdots\pi$ między monomerycznymi alkilocynkowymi fragmentami [EtZn(L2)].^[23]

Tabela 2. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie [EtZn(L2)]_n.

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]	
Zn1-N1	1.9298(31)	N1-Zn1-C1	161.376(158)
Zn1-O1	2.1855(28)	N1-Zn1-O1	81.709(127)
Zn1-C1	1.9354(32)	C1-Zn1-O1	116.915(152)

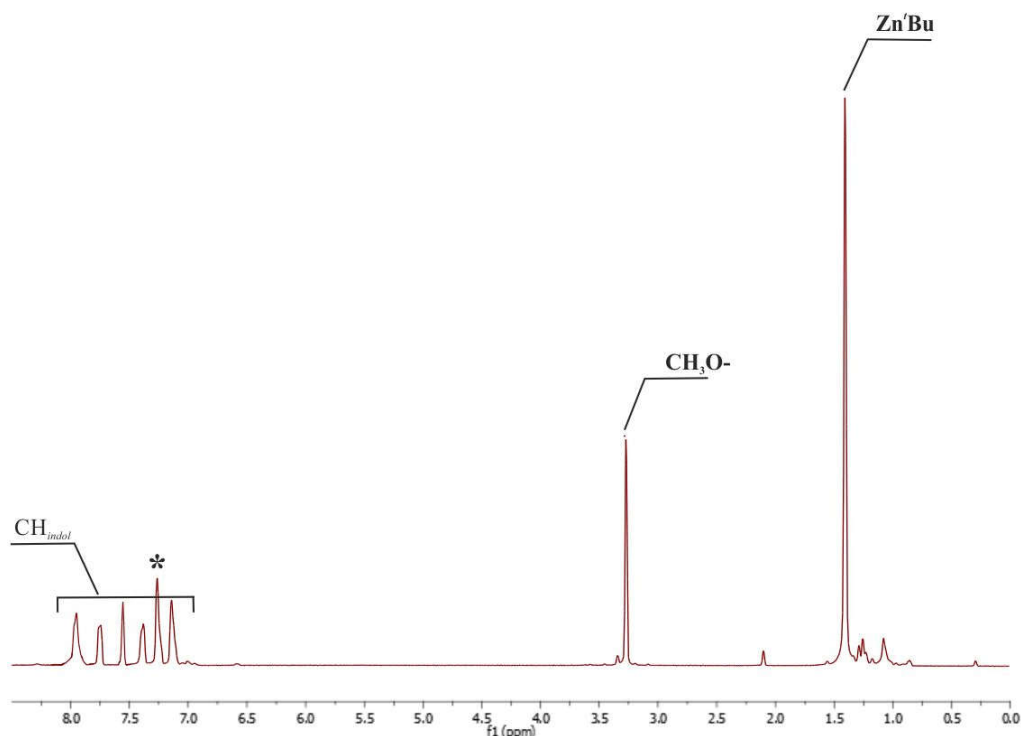
3.1.1.3. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionem estru metylowego kwasu 2-indolokarboksyłowego

Kompleksy alkilocynkowe stabilizowane ligandem L3 otrzymano w wyniku bezpośredniej reakcji estru metylowego kwasu 2-indolokarboksyłowego (H-L3) z odpowiednim związkem dialkilocynkowym w stosunku molowym 1:1 (Schemat 21). Otrzymane z wysoką wydajnością kompleksy $[RZn(L3)]_n$ (gdzie R = Et lub ^tBu) zostały scharakteryzowane w roztworze z wykorzystaniem metody spektroskopowej ¹H NMR. Dodatkowo, w przypadku związku $[EtZn(L3)]$ budowa w ciele stałym została potwierdzona za pomocą badań rentgenostrukturalnych. Bezbarwne monokryształy odpowiednie do badań otrzymano na drodze krystalizacji w temperaturze 5°C z zatężonego toluenowego roztworu. Niestety, pomimo wielokrotnych prób, nie otrzymano monokryształów związku $[^tBuZn(L3)]$ odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność w stosowanych rozpuszczalnikach organicznych.



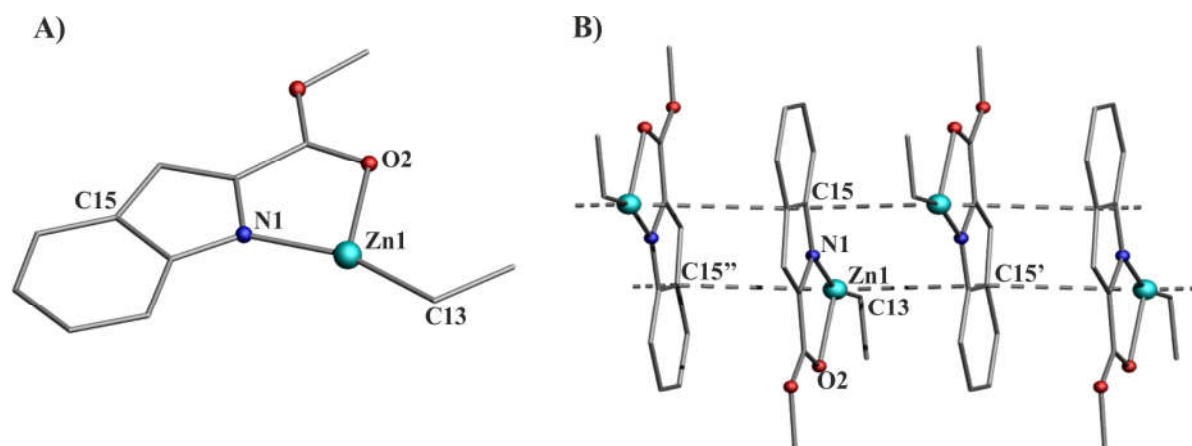
Schemat 21. Schemat reakcji związków R_2Zn (gdzie R = Et lub ^tBu) z proligandem H-L3.

W widmie ¹H NMR kompleksu $[EtZn(L3)]_n$ obserwuje się kwartet i triplet o przesunięciach chemicznych odpowiednio 0,7 ppm i 1,35 ppm, które odpowiadają protonom grupy etylowej CH_3CH_2-Zn . Singlet charakterystyczny dla protonów grupy ^tBu-Zn w związku $[^tBuZn(L3)]_n$ występuje przy 1,39 ppm. Sygnały od protonów liganda, w kompleksie $[EtZn(L3)]_n$ znajdują się przy: 3,99 ppm (singlet od grupy estrowej CH_3O-), 7,06, 7,21, 7,25, 7,51, 7,69 ppm (pierścień indolowy CH_{indol}). W przypadku pochodnej *tert*-butylowej sygnały od alogicznych protonów liganda mają następujące przesunięcia: 3,27 ppm (singlet od grupy estrowej CH_3O-) oraz od 7,14 do 7,95 ppm (pierścień indolowy, CH_{indol}). Stosunek intensywności sygnałów charakterystycznych dla protonów od grupy alkilowej przy centrum cynkowym do protonów grupy estrowej liganda odpowiada zaproponowanej stechiometrii reakcji.



Rysunek 55. Widmo ^1H NMR mieszaniny reakcyjnej $t\text{Bu}_2\text{Zn}$ z proligandem H-L3, otrzymane w C_6D_6 w 20°C ; gwiazdką zaznaczono sygnały pochodzące od deuterowanego rozpuszczalnika

Rysunek 56A przedstawia strukturę molekularną $[\text{EtZn}(\text{L3})]$, a wybrane długości wiązań oraz kąty zestawiono w Tabeli 3. Kompleks krystalizuje w grupie przestrzennej $C2/m$. W ciele stałym wyizolowany alkilocynkowy związek stabilizowany ligandem L3 jest izostrukuralny z opisanym wcześniej kompleksem $[\text{EtZn}(\text{L2})]_n$. Analogicznie jak w przypadku związku $[\text{EtZn}(\text{L2})]_n$, kompleks $[\text{EtZn}(\text{L3})]_n$ może być rozpatrywany jako niekowalencyjny polimer koordynacyjny 1D utworzony z monomerycznych jednostek $[\text{EtZn}(\text{L3})]$. W merze $[\text{EtZn}(\text{L3})]$, który jest izostrukuralny z $[\text{EtZn}(\text{L2})]$ można wyróżnić, płaski trójkoordynacyjny atom cynku, chelatowany przez ligand indolowy. Długość wiązania Zn-N wynosi $1,918 \text{ \AA}$, a wiązania Zn-O $2,213 \text{ \AA}$. Odległość między Zn-O jest krótsza, a w przypadku Zn-N jest większa w $[\text{EtZn}(\text{L3})]_n$ od analogicznych wiązań w kompleksie $[\text{EtZn}(\text{L2})]_n$. Płaska budowa wraz z niską liczbą koordynacyjną atomu cynku w monomerze $[\text{EtZn}(\text{L3})]$ sprzyja stabilizacji centrum cynkowego przez oddziaływania $\text{Zn} \cdots \pi$ z chmurą elektronów π pierścienia indolowego. Najkrótsza odległość Zn-C znajduje się między Zn1, a C15' pierścienia indolowego i wynosi $3,222 \text{ \AA}$ (Rysunek 56B).



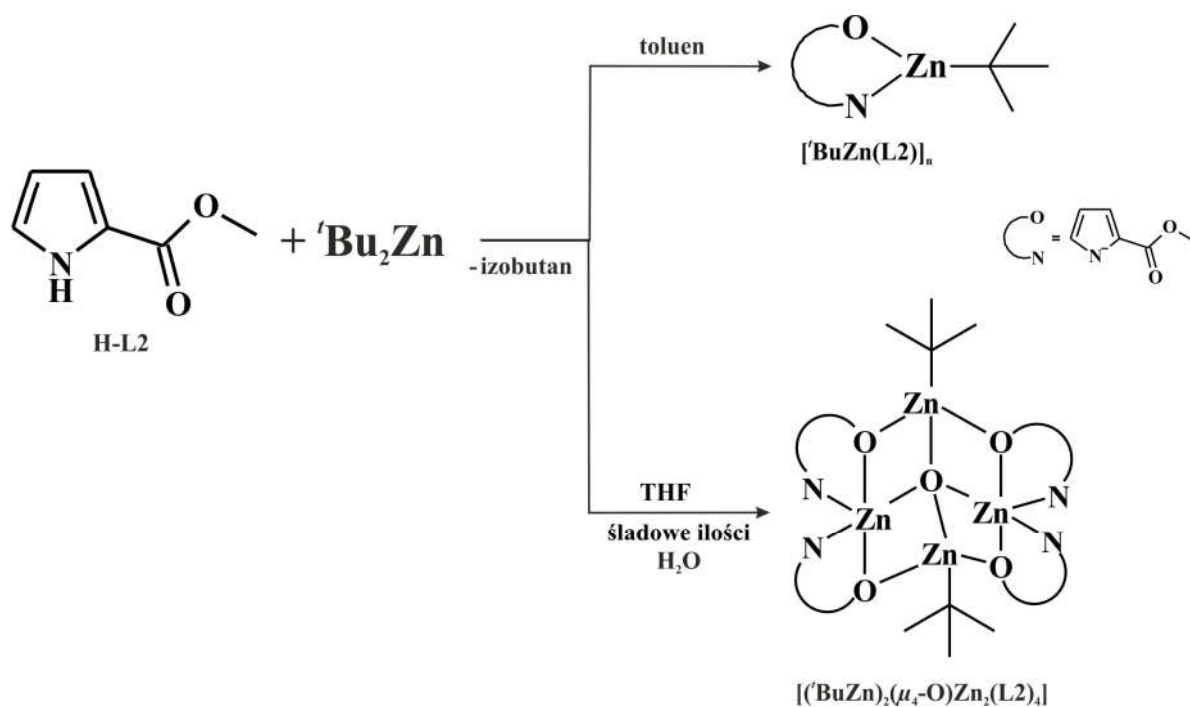
Rysunek 56. A) Struktura molekularna i B) supramolekularna kompleksu [EtZn(L3)]. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunków.

Tabela 3. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie [EtZn(L3)]_n.

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]	
Zn1-N1	1.9179(45)	N1-Zn1-C13	160.351(151)
Zn1-C13	1.9447(62)	N1-Zn1-O2	81.091(108)
Zn1-O2	2.2130(24)	C13-Zn1-O2	118.558(137)

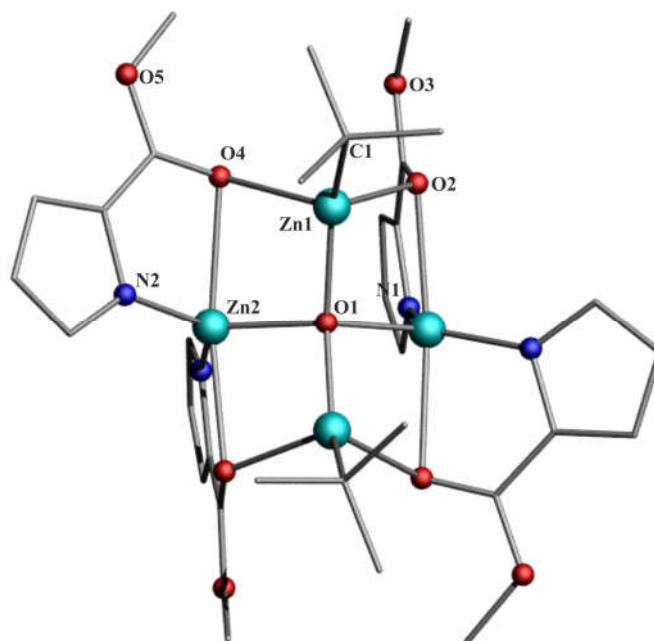
W toku badań nad syntezą oraz charakterystyką kompleksów alkilocynkowych otrzymano związek [(^tBuZn)₂(μ₄-O)Zn₂(L2)₄] w reakcja pomiędzy estrem metylowym kwasu-2-pirolokarboksylowym (H-L2) a ^tBu₂Zn w stosunku molowym 1:1 w THF-ie. Procedura syntezy kompleksu [(^tBuZn)₂(μ₄-O)Zn₂(L2)₄] jest analogiczna jak w przypadku syntezy związku [^tBuZn(L2)], a jedyną różnicą było zastąpienie toluenu THF-em (Schemat 22). Przepuszczalnie powstanie jonu O²⁻ jest konsekwencją obecności niewielkich ilości wody w mieszaninie reakcyjnej.^[40] Śladowe ilości wody mogą pochodzić od użytego rozpuszczalnika. Monokryształy [(^tBuZn)₂(μ₄-O)Zn₂(L2)₄] odpowiednie do pomiarów rentgenostrukturalnych otrzymano z toluenowego roztworu w obniżonej temperaturze po upływie 24 godzin z wydajnością 13%.

W widmie ¹H NMR kompleksu [(^tBuZn)₂(μ₄-O)Zn₂(L2)₄] jest obecny charakterystyczny singlet przy 1,36 ppm odpowiadający protonom grupy ^tBu-Zn. Natomiast sygnały od protonów pochodzących od liganda znajdują się przy 3,66 ppm (singlet od grupy estrowej CH₃O-) oraz przy 6,72, 7,19 jak i 7,31 ppm (sygnały od protonów CH_{pirol}). Struktura molekularna związku [(^tBuZn)₂(μ₄-O)Zn₂(L2)₄] została pokazana na Rysunku 57, a wybrane długości wiązań oraz wartości kątów umieszczono w Tabeli 4. Kompleks krystalizuje



Schemat 22. Otrzymywanie kompleksu $[\text{t-BuZn}(\text{L}2)]_n$ oraz $[\text{t-BuZn}_2(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_2(\text{L}2)_4]$.

w grupie przestrzennej $C2/c$. W jego budowie można wyróżnić klaster $[\text{Zn}_4\text{O}_4]$, składający się z czterech czteroczłonowych pierścieni $[\text{Zn}_2\text{O}_2]$ z centralnie umieszczonym czterokoordynacyjnym anionem tlenu o geometrii zdeformowanego tetraedru, $\mu_4\text{-O}^{2-}$. Długości wiązania $\text{Zn-O}_{\text{okso}}$ w układzie $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ wynosi od 1,935 do 1,973 Å. W omawianym związku znajdują się dwa czterokoordynacyjne atomy cynku o sferze koordynacyjnej ZnO_3C , mające geometrię zdeformowanego tetraedru, oraz dwa pięciokoordynacyjne centra metaliczne o otoczeniu ZnO_3N_2 posiadające geometrię bipiramidy trygonalnej. W pozycjach ekwatorialnych zlokalizowane są dwa atomy azotu pochodzące od liganda oraz anion O^{2-} , natomiast w pozycjach aksjalnych znajdują się atomy tlenu grupy estrowej ligandów. W skład otoczenia koordynacyjnego ZnO_3C , wchodzi grupa alkilowa oraz dwa atomy tlenu pochodzące od grupy estrowej liganda i anion O^{2-} . Tlen karbonylowy liganda łączy dwa sąsiadujące centra metaliczne w sposób $\mu_2\text{-O}$, przez co typ koordynacji liganda do atomów cynku może być rozpatrywany jako chelatująco-mostkujący. Długości pomiędzy wiązaniami $\text{Zn-O}_{\text{karbonyl}}$ mieszczą się w przedziale 2,201 – 2,399 Å. Natomiast długość wiązań Zn-N znajduje się w granicach od 1,935 do 1,948 Å. Obecność reaktywnego ugrupowania alkilocynkowego jest wyjątkową cechą, która daje możliwości późniejszych post-syntetycznych modyfikacji kompleksu $[\text{t-BuZn}_2(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_2(\text{L}2)_4]$.



Rysunek 57. Struktura molekularna kompleksu $[(t\text{BuZn})_2(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_2(\text{L}2)_4]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunku.

Tabela 4. Wybrane długości wiązań [\AA] oraz wielkości kątów [$^\circ$] w kompleksie $[(t\text{BuZn})_2(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_2(\text{L}2)_4]$.

długości wiązań [\AA]		wielkości kątów [$^\circ$]			
Zn1-O1	1.9349(0)	O1-Zn1-O2	87.915 (1)	N1-Zn2-O4	110.993 (1)
Zn1-O2	2.2006(0)	O1-Zn1-O4	89.798 (1)	N2-Zn2-O1	112.950 (1)
Zn1-O4	2.2678(0)	O2-Zn1-O4	89.587 (1)	N2-Zn2-O2	102.121 (1)
Zn1-C1	1.9765(0)	O1-Zn1-C1	141.288(1)	N2-Zn2-O4	77.120 (1)
Zn2-N1	1.9353(0)	C1-Zn1-O2	117.811(1)	O1-Zn2-O2	83.315 (1)
Zn2-N2	1.9476(0)	C1-Zn1-O4	116.859(1)	O1-Zn2-O4	85.186 (1)
Zn2-O1	1.973(0)	N1-Zn2-N2	130.678 (1)	O2-Zn2-O4	167.123 (1)
Zn2-O2	2.336(0)	N1-Zn2-O1	116.145 (1)		
Zn2-O4	2.3994(0)	N1-Zn2-O2	79.450 (1)		

3.1.2. Synteza i budowa kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych dianionowymi ligandami o szkielecie pirolowym.

W tej części pracy badania skupiły się na dianionowych ligandach pochodnych kwasu 2-pirolokarboksylowego oraz 2-indolokarboksylowego. Wprowadzenie grupy karboksylowej

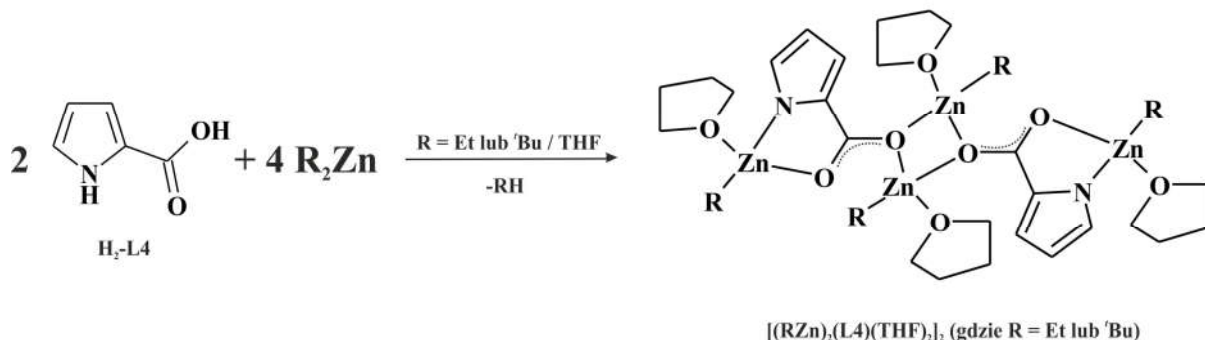
do szkieletu pirolowego daje nowe możliwości stabilizowania centrów metalicznych, a zarazem uzyskania odmiennych struktur molekularnych i supramolekularnych. Występująca w szkielecie pirolowym grupa karboksylowa może prowadzić do otrzymania różnorodnych struktur kontrolowanych przez bogactwo sposobów koordynacji typowych dla ligandów karboksylanowych. Natomiast pierścień pirolowy może wymuszać sposoby koordynacji charakterystyczne dla ligandów pirolowych, co pozostało szerzej omówione w części literaturowej.

Obecnie coraz większym zainteresowaniem cieszy się obszar badań ukierunkowany na syntezę oraz badanie reaktywności kompleksów bimetalicznych ze względu na ich interesującą budowę i unikalną reaktywność oraz praktyczne wykorzystanie w syntezie organicznej. Stąd też, występowanie w wykorzystywanych proligandach dwóch sprotonowanych grup funkcyjnych o odmienniej kwasowości oraz różnorodnym sposobie koordynacji do centrów metalicznych otwiera nowe możliwości w racjonalnej syntezie związków bimetalicznych. Z tego względu w kolejnej części badań postanowiono wykorzystać kwas 2-pirolokarboksylowy proligand do otrzymania heterometalicznych kompleksów litowo-cynkowych.

3.1.2.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych dianionem kwasu 2-pirolokarboksylanowego

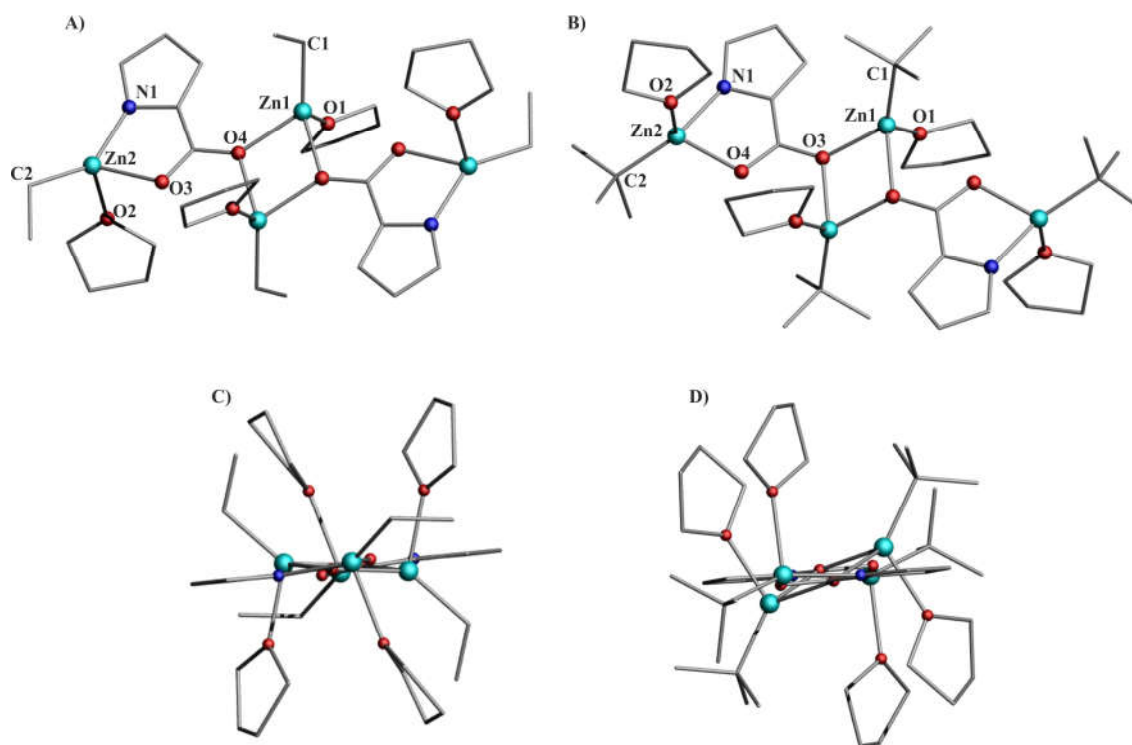
Na drodze bezpośredniej reakcji kwasu 2-pirolokarboksylowego (H_2-L4) z Et_2Zn lub tBu_2Zn , w stosunku molowym 1:2, otrzymano praktycznie ilościowo izostrukuralne kompleksy alkilocynkowe $[(RZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ (gdzie $R = Et$ lub tBu) (Schemat 23). Stosując linię Schlenka, związek $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ zsyntezowano wkraplając kwas 2-pirolokarboksylowy (H_2-L4) rozpuszczony w THF-ie do schłodzonego do $-78^\circ C$ roztworu Et_2Zn . Następnie mieszaninę reakcyjną doprowadzono samorzutnie do temperatury pokojowej. Syntezę kompleksu $[({}^tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ również prowadzono w naczyniu Schlenka. Pochodną *tert*-butylową uzyskano wkraplając roztwór tBu_2Zn w toluenie do schłodzonej do $-78^\circ C$ zawiesiny proliganda w toluenie. Reakcja prowadzi do otrzymania nierozpuszczalnego nawet w temperaturze pokojowej kompleksu $[({}^tBuZn)_2(L4)]_n$. Dopiero dodanie THF-u spowodowało rozbicie i solubilizację $[({}^tBuZn)_2(L4)]_n$. Najprawdopodobniej w niepolarnym rozpuszczalniku tworzą się nierozpuszczalne, duże agregaty. W tym miejscu należy również zaznaczyć, że kolejność dodawania reagentów ma znaczenie na przebiegu reakcji. Wkroplenie roztworu Et_2Zn do THF-owego roztworu proliganda (w warunkach i stechiometrii opisanej powyżej), powoduje wytrącenie po kilkunastu minutach białego

nirozpuszczalnego osadu. Otrzymany osad jest nierozpuszczalny w dostępnych deuterowanych rozpuszczalnikach, co utrudnia jego identyfikację w roztworze z wykorzystaniem metody spektroskopowej ^1H NMR.



Schemat 23. Schemat reakcji związków R_2Zn (gdzie R = Et lub 'Bu) z proligandem $\text{H}_2\text{-L4}$.

Otrzymane kompleksy $[(\text{RZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ (gdzie R = Et lub 'Bu) w roztworze scharakteryzowano przy zastosowaniu pomiarów spektroskopowych ^1H NMR, ponadto budowę w ciele stałym wyizolowanych związków alkilocynkowych potwierdzono badaniami rentgenostrukturalnymi. Monokryształy kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ odpowiednie do pomiarów rentgenostrukturalnych otrzymano z zatężonego roztworu macierzystego w temperaturze pokojowej, a związek $[(^t\text{BuZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ wyizolowano z mieszaniny rozpuszczalników THF/toluen w temperaturze pokojowej. W widmach ^1H NMR związków $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ i $[(^t\text{BuZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ obserwuje się sygnał charakterystyczne dla protonów grup alkilowych: kwartet przy 0, 23 ppm i triplet przy 1,21 ppm dla ugrupowania $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Zn}$ lub singlet przy 1,09 ppm dla grupy 'Bu-Zn. Oprócz wymienionych sygnałów, w widmach występują sygnały od protonów pierścienia pirolowego liganda CH_{pirol} oraz protony od skoordynowanych cząstek rozpuszczalnika. Sygnały od analogicznych protonów w obydwu kompleks alkilocynkowych mają zbliżone wartości, odpowiednio 6,08, 6,63 i 6,72 ppm (od protonów CH_{pirol}) oraz 1,77 oraz 3,61 ppm (od protonów $\text{CH}_{2\text{THF}}$ i $\text{OCH}_{2\text{THF}}$). Wzajemny stosunek intensywności sygnałów odpowiadających protonom od grupy alkilowej związanej z centrum cynkowym do sygnałów od protonów liganda jest w dobrej zgodności z przyjętą stechiometrią badanych związków.



Rysunek 58. Struktura molekularna kompleksu A) $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$; B) $[(tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$; rzut wzdłuż osi C kompleksu C) $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ i D) $[(tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunków.

Budowę molekularną otrzymanych kompleksów przedstawiono na Rysunku 58A i B, a wybrane długości wiązań zestawiono w Tabeli 5 i 6. Otrzymane kompleksy etylo- i *tert*-butylocynowy krystalizują odpowiednio w grupie przestrzennej $P2_1/c$ oraz $P-1$ i mają izostrukuralną dimeryczną budowę typu $[(RZn)_2(L4)(THF)_2]_2$. Wysycenie koordynacyjne centrów metalicznych w kompleksach jest realizowane poprzez dodatkowo skoordynowane cząsteczki THF. Wszystkie cztery centra metaliczne, dwa o otoczeniu koordynacyjnym ZnO_2NC oraz pozostałe ZnO_3C , są czterokoordynacyjne o tetraedrycznej geometrii sfery koordynacyjnej. Sfera koordynacyjna dwóch atomów cynku ZnO_2NC jest wysyciona przez atom tlenu i azotu od liganda, grupę alkilową oraz atom tlenu pochodzący od cząsteczki rozpuszczalnika. Do pozostałych centrów cynkowych, ZnO_3C , skoordynowane są dwa atomy tlenu pochodząc od grup karboksylowych ligandów i jeden od cząsteczki rozpuszczalnika oraz grupa alkilowa. Ligandy pirolowe wykazują złożony typ koordynacji, wiążąc ze sobą po trzy centra metaliczne, jedno w sposób chelatujący poprzez ugrupowanie pirolokarbonylowe oraz dwa w sposób mostkujący za pomocą atomu tlenu grupy karboksylowej. Sposób koordynacji liganda organicznego do centrów cynkowych może więc być rozpatrywany jako chelatująco-mostkujący. Dzięki takiemu sposobowi koordynacji

w strukturze kompleksów można wyróżnić trzy pierścienie heteroatomowe. Centralny pierścień czterocłonowy $[Zn_2O_2]$ utworzony został przez atomy cynku spięte za pomocą mostkujących atomów tlenu μ_2 -O pochodzących od grup karboksylowych. Dwa zewnętrzne pierścienie pięciocłonowe $ZnNC_2O$ są utworzone przez peryferyjne centra cynkowe stabilizowane przez ligand pirolowy. W kompleksie $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ te zewnętrzne pierścienie pięciocłonowe są współpłaszczyznowe z centralnym pierścieniem $[Zn_2O_2]$, natomiast w przypadku związku $[(^tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ występowanie grup *ter*-butylowych o większej zawadzie sterycznej przy atomie cynku powoduje skrócenie pierścienia $[Zn_2O_2]$ względem płaszczyzny na której znajdują się dwa pozostałe peryferyjne układy cykliczne $ZnNC_2O$ (Rysunek 58C i D). Długość wiązań Zn-N w kompleksie $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ wynosi 1,979 Å i jest krótsza od wartości analogicznych wiązań występujących w $[(^tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, która jest równa 1,984 Å. Odległości między atomem tlenu O_{THF} a cynkiem Zn mają wartości 2,164 Å i 2,043 Å dla kompleksu $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$. Wiązania te są krótsze w porównaniu do wartości adekwatnych odległości występujących w związku $[(^tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, które wynoszą 2,176 Å oraz 2,063 Å. Natomiast długość wiązania $Zn-O_{karboksylowy}$ mieści się w przedziale od 2,043 Å do 2,164 Å w $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, a w $[(^tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ od 2,05 Å do 2,176 Å.

Tabela 5. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$.

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-C1	1.9884(83)	C1-Zn1-O1	119.633(352)	C2-Zn2-O2	107.632(316)
Zn1-O1	2.0426(60)	C1-Zn1-O4	124.385(280)	N1-Zn2-O3	81.527(246)
Zn1-O4	2.0855(57)	C1-Zn1-O3	101.340(302)	N1-Zn2-O2	101.045(237)
Zn2-C2	1.9667(95)	O1-Zn1-O4	93.789(234)	O3-Zn2-O2	89.327(214)
Zn2-N1	1.9791(60)	O1-Zn1-O3	86.434(225)		
Zn2-O3	2.1107(67)	C2-Zn2-N1	142.530(287)		
Zn2-O2	2.1641(52)	C2-Zn2-O3	121.680(292)		

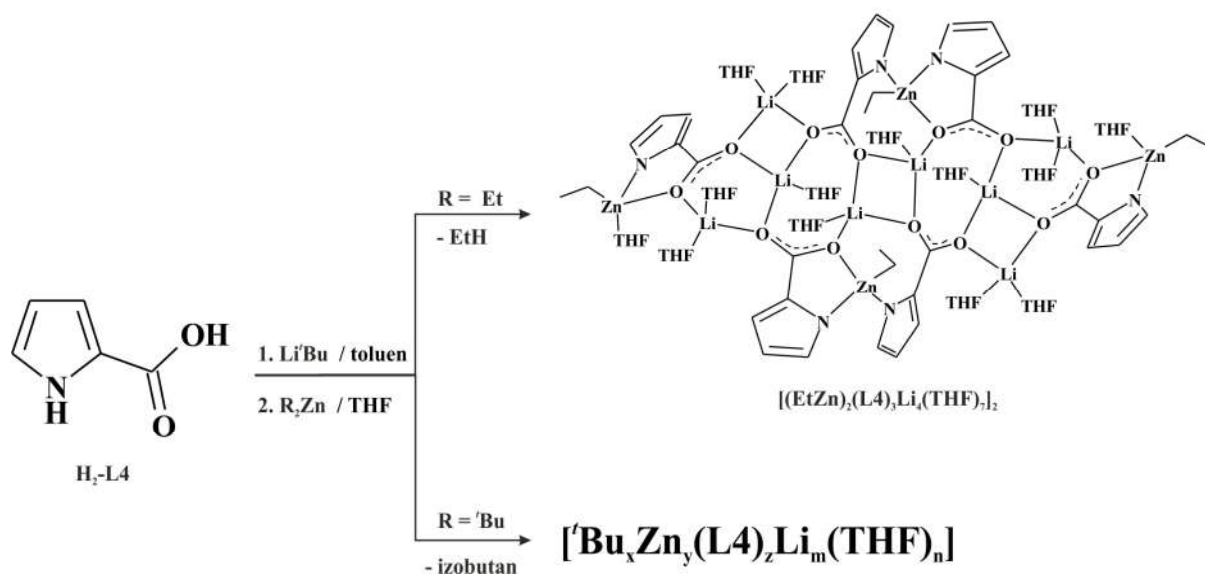
Tabela 6. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie [(^tBuZn)₂(L4)(THF)₂]₂.

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-C1	1.9802(60)	C1-Zn1-O3	129.320(203)	C2-Zn2-O4	119.090(189)
Zn1-O3	2.0510(29)	C1-Zn1-O1	122.762(223)	C2-Zn2-O2	109.849(217)
Zn1-O1	2.0628(51)	C1-Zn1-O4	100.826(167)	O4-Zn2-O2	89.982(156)
Zn2-N1	1.9839(36)	O3-Zn1-O1	91.748(153)		
Zn2-C2	1.9922(48)	O1-Zn1-O4	80.885(133)		
Zn2-O4	2.0854(38)	N1-Zn2-O4	82.846(152)		
Zn2-O2	2.1762(49)	N1-Zn2-O2	96.142(158)		

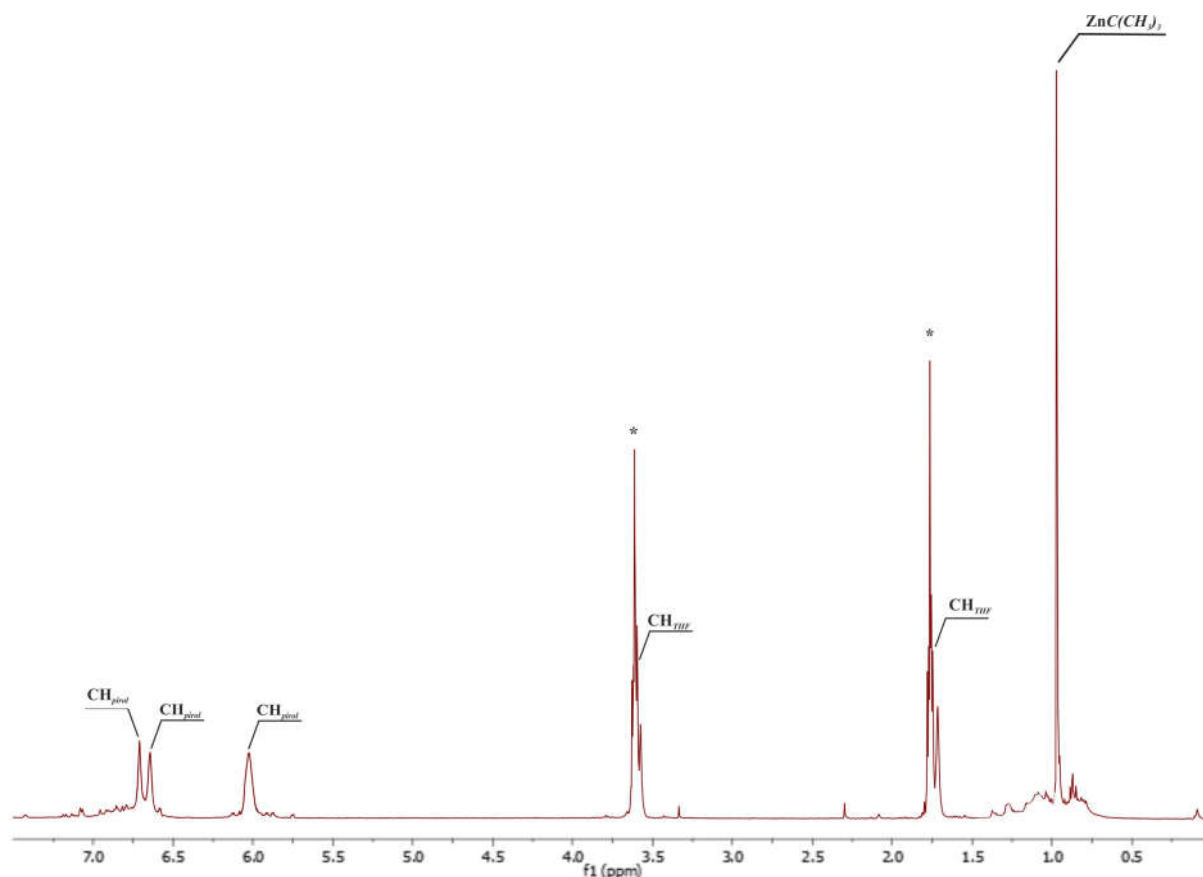
3.1.2.2. Synteza i charakterystyka kompleksów heterometalicznych stabilizowanych dianionem kwasu 2-pirolokarboksylianowego

Reakcję pomiędzy kwasem 2-pirolokarboksyliowym (H₂-L4) oraz R₂Zn (gdzie R = Et lub ^tBu) i ^tBuLi prowadzono dwuetapowo z wykorzystaniem naczynia Schlenka. Pierwszy etap polegał na wkropleniu równomolowej ilości ^tBuLi do zawiesiny kwasu 2-pirolokarboksyliowego w toluenie schłodzonej do -78°C. Po czym układ reakcyjny ogrzano samoistnie do temperatury pokojowej i kontynuowano reakcję przez 3 godziny. Następnie oddestylowano lotne składniki. Po dodaniu THF-u i rozpuszczeniu osadu, mieszaninę reakcyjną schłodzono ponownie do -78°C i wkroplono stechiometryczną ilość R₂Zn (gdzie R = Et lub ^tBu). Reakcję samoistnie ogrzano do temperatury otoczenia i prowadzono przez kilka godzin. Przebieg reakcji w obydwu etapach śledzono na podstawie wydzielanych gazów (Schemat 24).

Otrzymane produkty, [(EtZn)₂(L4)₃Li₄(THF)₇]₂ i [^tBu_xZn_y(L4)_zLi_m(THF)_n], zostały scharakteryzowane na podstawie widm ¹H NMR, a dla kompleksu [(EtZn)₂(L4)₃Li₄(THF)₇]₂ określono budowę w ciele stałym badaniami rentgenostrukturalnymi. Odpowiednie monokryształy do badań rentgenostrukturalnych otrzymano na drodze krystalizacji w temperaturze pokojowej z zateżonego roztworu macierzystego (wydajność krystalizacji wynosiła ok. 81%). W przypadku związku [^tBu_xZn_y(L4)_zLi_m(THF)_n] wielokrotne próby krystalizacji skutkowały otrzymaniem drobnokrystalicznych osadów. W widmach ¹H NMR związków alkilocynkowych [(EtZn)₂(L4)₃Li₄(THF)₇]₂ i [^tBu_xZn_y(L4)_zLi_m(THF)_n]



Schemat 24. Schemat reakcji związków R_2Zn (gdzie $\text{R} = \text{Et}$ lub ${}^t\text{Bu}$) z proligandem $\text{H}_2\text{-L4}$.

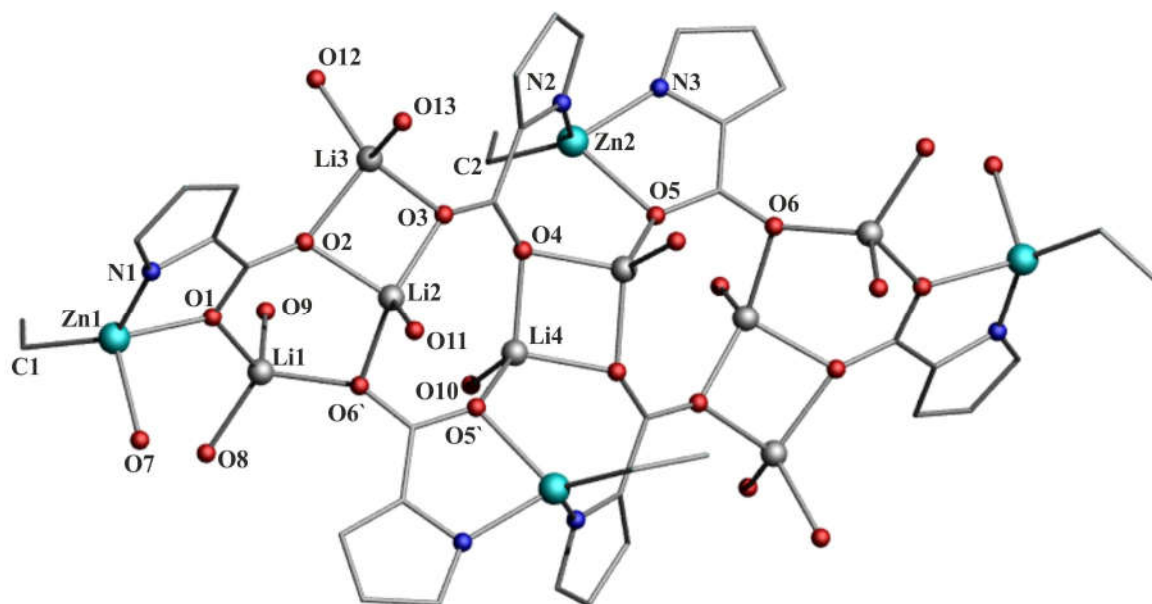


Rysunek 59. Widmo ${}^1\text{H}$ NMR mieszaniny reakcyjnej Li^tBu oraz ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ z proligandem $\text{H}_2\text{-L4}$, otrzymane w $d_8\text{-THF}$ w 20°C ; gwiazdką zaznaczono sygnały pochodzące od deuterowanego rozpuszczalnika.

znajdują się sygnały odpowiadające: protonom grup alkilowych przy atomie cynku, liganda oraz cząsteczek rozpuszczalnika. Sygnały o przesunięciach chemicznych 0,32 ppm (kwartet) i 1,27 ppm (triplet) odpowiadają protonom grupy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Zn}$, a przy 0,93 ppm (singlet)

protonom grupy ${}^t\text{Bu-Zn}$. W widmach obydwu kompleksów protony od liganda pirolowego CH_{pirol} występują od 5,89 do 6,68 ppm, a przy 1,77 i 3,62 ppm znajdują się sygnały od protonów skoordynowanego rozpuszczalnika ($\text{CH}_{2\text{THF}}$ i $\text{OCH}_{2\text{THF}}$). Stosunek intensywności sygnałów od protonów Et-Zn lub ${}^t\text{Bu-Zn}$ do protonów liganda pirolowego jest zgodny z założoną stechiometrią produktów.

Struktura molekularna kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})_3\text{Li}_4(\text{THF})_7]_2$ została umieszczona na Rysunku 60. Kompleks alkilocynkowy $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})_3\text{Li}_4(\text{THF})_7]_2$ krystalizuje w grupie przestrzennej $P-1$. W jego budowie można wyróżnić cztery centra cynkowe, osiem litowych oraz sześć ligandów dwuanionowych. Grupy karboksylowe ligandów pełnią rolę mostkującą spinając atomy centrów metalicznych. Dwa atomy cynku mają sferę koordynacyjną typu ZnON_2C , a pozostałe ZnO_2NC , gdzie wolne miejsca koordynacyjne atomów cynku są



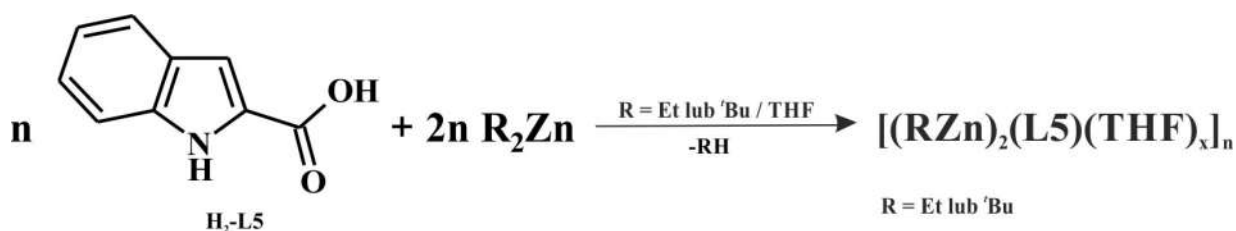
Rysunek 60. Struktura molekularna kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})_3\text{Li}_4(\text{THF})_7]_2$, w celu zachowania przejrzystości rysunku, atomy wodoru zostały pominięte, a cząsteczki THF-u zostały przedstawione za pomocą atomów tlenu.

wysycane przez cząstki rozpuszczalnika. Wszystkie centra cynkowe są czterokoordynacyjne o geometrii sfery koordynacyjnej kształtem zbliżonej do zdeformowanego tetraedru. Osiem atomów litu wchodzących w skład struktury posiada podobne zdeformowane tetraedryczne sfery koordynacyjne typu LiO_4 , składające się z atomów tlenu grup karboksylowych ligandów oraz cząsteczek THF. Co ciekawe, atomy azotu wchodzą w skład sfery koordynacyjnej jedynie atomów cynku. Dwa ligandy pirolowe wiążą ze sobą pięć centrów metalicznych (μ_5) natomiast pozostałe cztery ligandy po cztery jony metali (μ_4). Wszystkie grupy karboksylowe

ligandów przyjmują koordynację mostkującą typu μ_4 . W ligandach typu μ_4 , grupy karboksylowe wiążą ze sobą trzy atomy litu i dodatkowo uczestniczą w chelatowaniu centrów cynowych, natomiast w ligandach typu μ_5 koordynują one cztery atomy litu. Przez co sposób koordynacji liganda do centrów metalicznych może być rozpatrywany jako mostkujący i chelatująco-mostkujący. Biorąc pod uwagę fakt wynikający ze słabej jakości pomiaru rentgenostrukturalnego, dokładna analiza wartości kątów oraz długości wiązań w otrzymanym związku nie była możliwa.

3.1.2.3. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych dianionem kwasu 2-indolokarboksylianowego

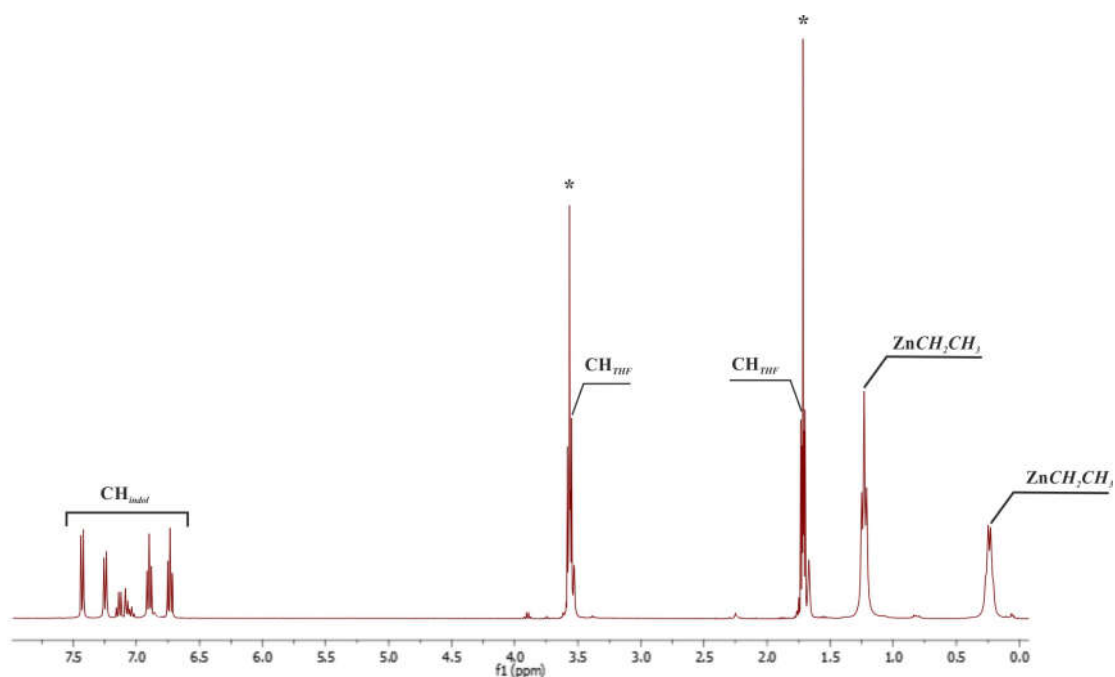
W związku z interesującymi wynikami uzyskanymi dla kwasu 2-pirolokarboksylowego, w końcowym etapie prac doktorskiej przeprowadzono badanie reakcji pomiędzy kwasem 2-indolokarboksylowym (H_2-L5), a związkami Et_2Zn i tBu_2Zn (Schemat 25). Reakcję proliganda H_2-L5 z Et_2Zn bądź tBu_2Zn prowadzono według procedury opisanej dla otrzymywania kompleksów $[(RZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ (gdzie $R = Et$ lub tBu). Pomimo wielokrotnych prób nie wyizolowano kryształów kompleksów $[(RZn)_2(L5)(THF)_x]_n$ (gdzie $R = Et$ lub tBu) odpowiednich do pomiarów rentgenograficznych. Otrzymane produkty krystalizują praktycznie ilościowo w postaci drobnego, polikrystalicznego osadu. Z tego względu oba związki scharakteryzowano w roztworze z wykorzystaniem metody spektroskopowej 1H NMR.



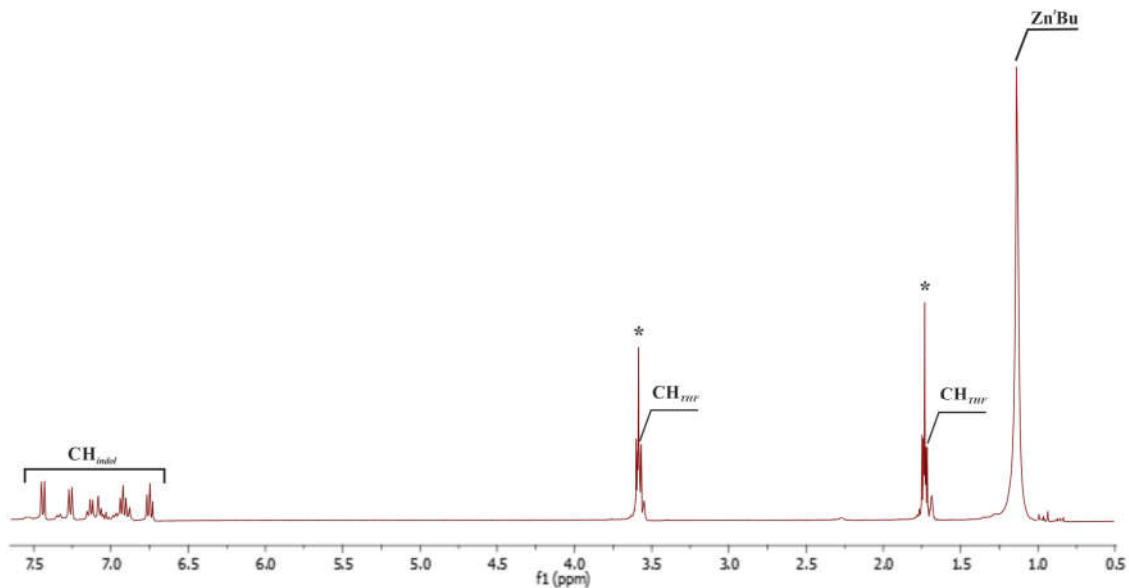
Schemat 25. Schemat reakcji związków R_2Zn (gdzie $R = Et$ lub tBu) z proligandem H_2-L5 .

W widmie 1H NMR związku $[(EtZn)_2(L5)(THF)_x]_n$ obserwuje się sygnały charakterystyczne dla protonów grupy CH_3CH_2-Zn kwartet przy 0,26 ppm i triplet przy 1,25 ppm. Natomiast w widmie 1H NMR kompleksu $[(tBuZn)_2(L5)(THF)_x]_n$ singlet występujący przy 1,25 ppm odpowiada protonom grupy $tBu-Zn$. W widmach omawianych kompleksów alkilocynkowych sygnały od protonów liganda (CH_{indol}) jak i rozpuszczalnika THF-u (CH_{2THF} i OCH_{2THF}) mają zbliżone przesunięcia chemiczne od 6,72 do 7,45 ppm dla CH_{indol} oraz 1,82 i 3,61 ppm dla protonów CH_{2THF} i OCH_{2THF} . Stosunek intensywności sygnałów protonów

Et-Zn lub ^tBu-Zn oraz protonów liganda indolowego jest zgodny ze stechiometrią reakcji przedstawioną na Schemacie 25.



Rysunek 61. Widmo ¹H NMR mieszaniny reakcyjnej Et₂Zn z proliganem H₂-L5, otrzymane w d₈-THF w 20°C; gwiazdką zaznaczono sygnały pochodzące od deuterowanego rozpuszczalnika.



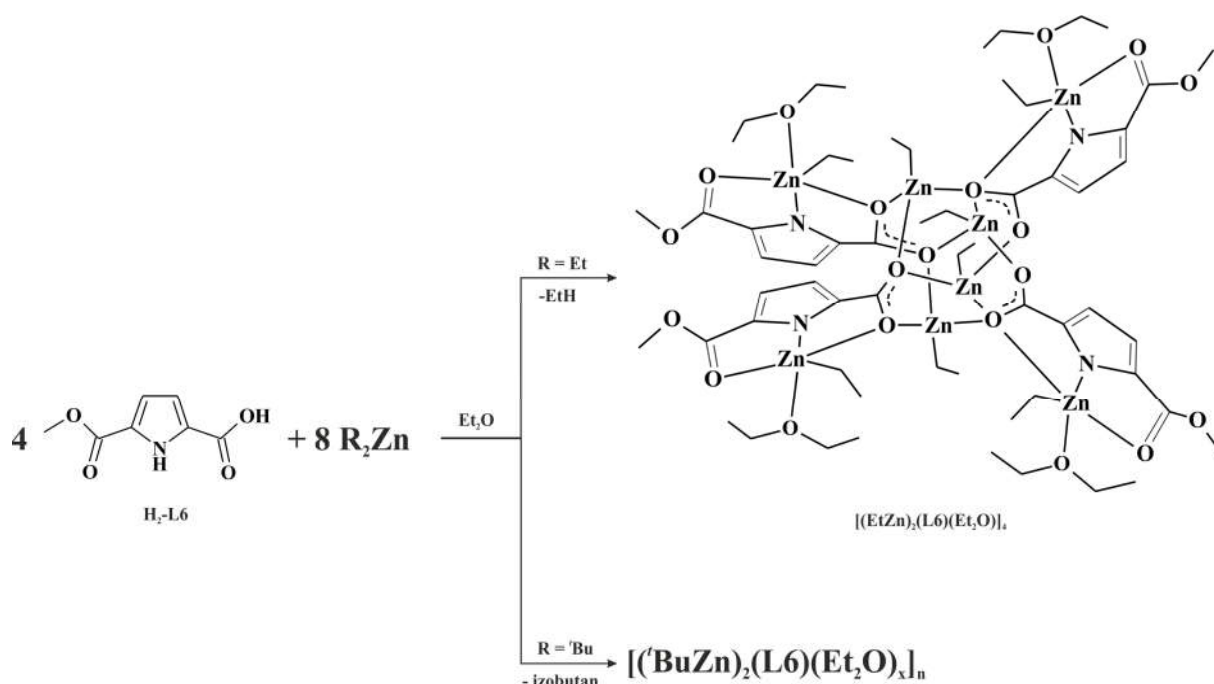
Rysunek 62. Widmo ¹H NMR mieszaniny reakcyjnej ^tBu₂Zn z proliganem H₂-L5, otrzymane w d₈-THF w 20°C; gwiazdką zaznaczono sygnały od deuterowanego rozpuszczalnika.

3.1.3. Kompleksy molekularne oraz polimery koordynacyjne zawierające trójfunkcyjny dianionowy ligand pirolowy

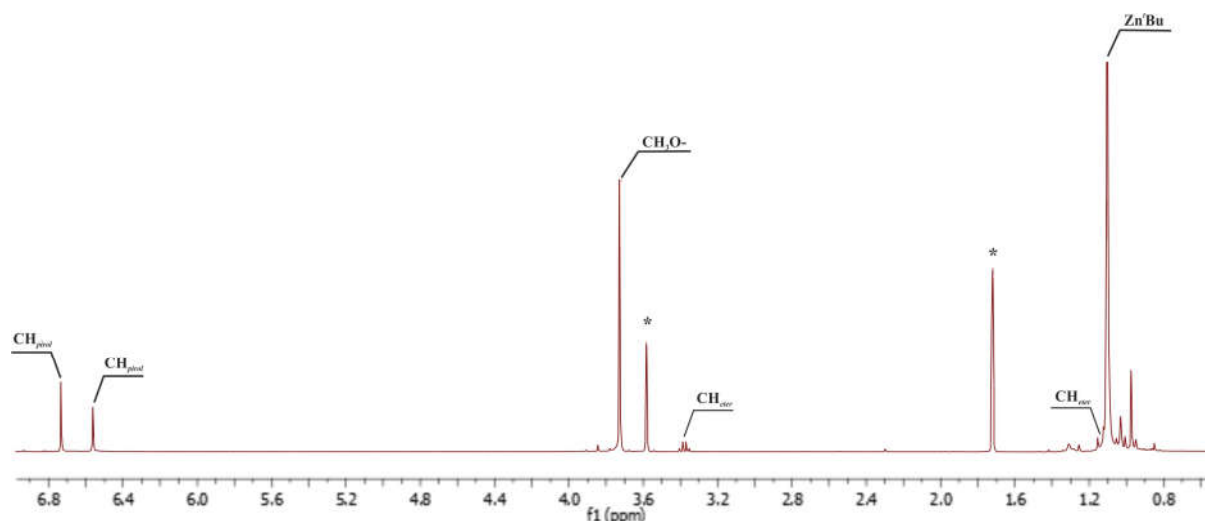
W tym podrozdziale rozszerzono badania o zastosowanie trójfunkcyjnego proliganda pirolowego zawierającego odpowiednio spozycjonowane zarówno grupę estrową jak i grupę karboksylową, tj. estru metylowego kwasu-2,5-pirolodikarboksylowego. Obecność grupy karboksylowej w znaczący sposób powinna wpływać na budowę otrzymywanych kompleksów, ze względu na różnorodność sposobów koordynacji tej grupy funkcyjnej jak i motywów strukturalnych charakterystycznych dla karboksylanów metali. Jednocześnie ligandy pirolowe sprzyjają występowaniu oddziaływania typu $Zn \cdots \pi$, między koordynacyjnie niewysyconym centrum metalicznym i chmurą elektronów π pierścienia pirolowego. Dzięki temu zastosowanie estru metylowego kwasu-2,5-pirolodikarboksylowego powinno sprzyjać otrzymaniu nowych oryginalnych połączeń w wyniku kombinacji koordynacyjnych i niekowalencyjnych układów. Poniżej opisano badania reakcji tego proliganda z wybranymi związkami dialkilocynkowymi, które doprowadziły do otrzymania oryginalnego multinuklearnego kompleksu $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$. Następnie kompleks ten wykorzystano jako molekularną jednostkę do konstruowania jedno- i wielowymiarowych metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych. *Te ostatnie badania doprowadziły do opracowania nowego podejścia do zapobiegania interpenetracji polimerów koordynacyjnych, co jest niewątpliwie jednym z największych osiągnięć naukowych prezentowanej rozprawy.*

3.1.3.1. Synteza i charakterystyka kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych dianionem monoestru metylowego kwasu 2,5-pirolodikarboksylanowego

Bezpośrednią reakcję między estrem metylowym kwasu-2,5-pirolodikarboksylowym (H_2-L6) a Et_2Zn lub tBu_2Zn prowadzono w stosunku molowym reagentów 1:2 w naczyniu Schlenka. Reakcja była prowadzona analogicznie do sposobu opisanego w Rozdziale 3.1.1.2, zastępując jedynie toluen eterem dietylowym. Odpowiednią ilość związku dialkilocynkowo była wkraplana do zawiesiny proliganda w eterze dietylowym w temperaturze $-78^\circ C$. Przebieg syntezy był monitorowany na podstawie wydzielanego gazu. (Schemat 26). Po zmieszaniu reagentów mieszaninę reakcyjną pozostawiono do samoistnego ogrzania do temperatury pokojowej. Po tym czasie mieszanina reakcyjna stawała się klarowna. Kompleks $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$ otrzymano z wydajnością 82%. Obydwa kompleksy zostały scharakteryzowane w roztworze z zastosowaniem metody 1H NMR.



Schemat 26. Schemat reakcji związków R_2Zn (gdzie $\text{R} = \text{Et}$ lub tBu) z proliganem $\text{H}_2\text{-L6}$.



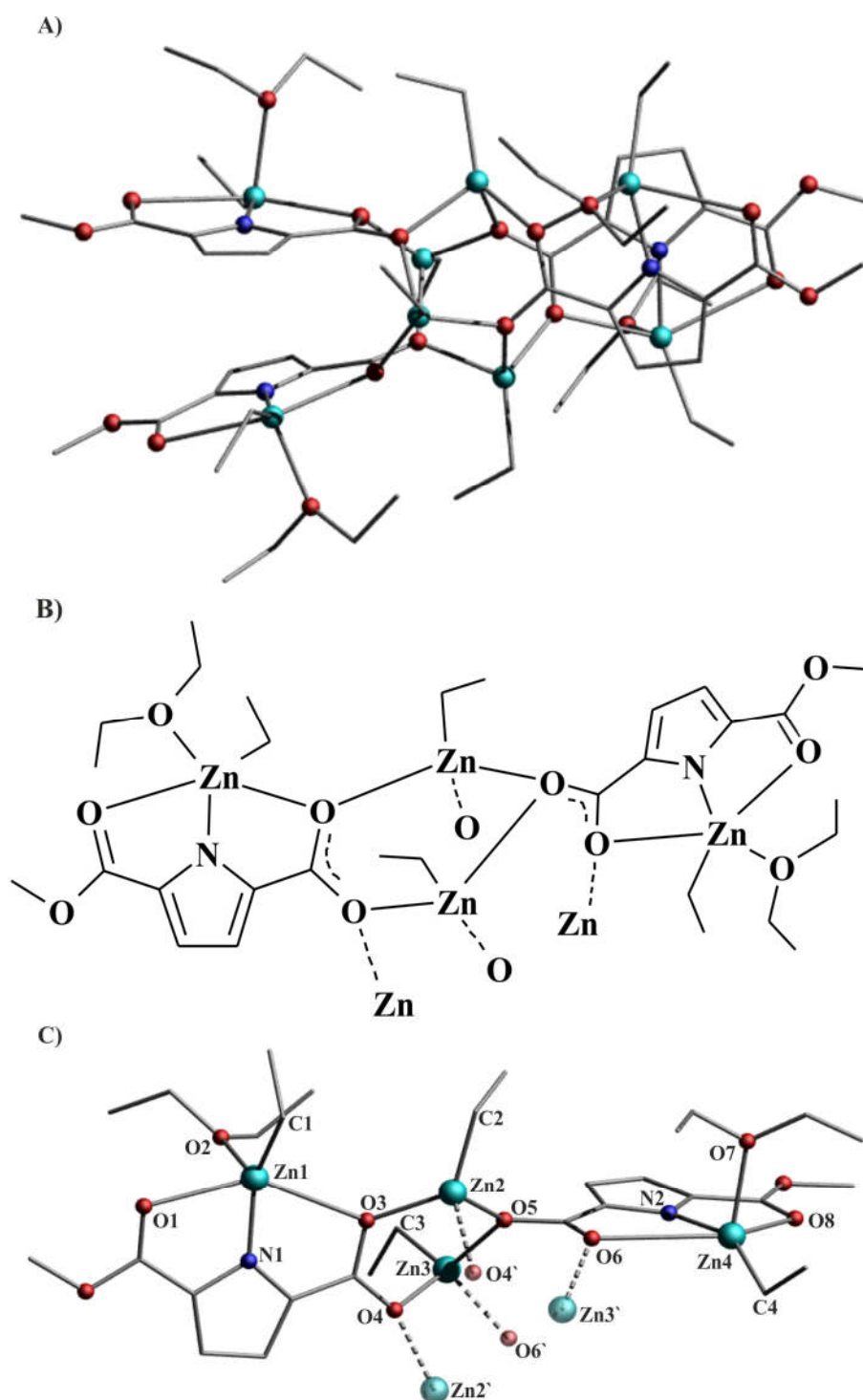
Rysunek 63. Widmo ^1H NMR mieszaniny reakcyjnej tBu_2Zn z proliganem $\text{H}_2\text{-L6}$, otrzymane w d_8 -THF w 20°C ; gwiazdką zaznaczono sygnały pochodzące od deuterowanego rozpuszczalnika.

Dodatkowo w reakcji proliganu z Et_2Zn wyizolowano na drodze krystalizacji z zatężonego roztworu macierzystego w -20°C , bezbarwne monokryształy kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$ odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych. Próby otrzymania monokryształów związku $[(\text{tBuZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})_x]_n$ nie powiodły się. Kompleks jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wykorzystywanych rozpuszczalnikach.

W widmach ^1H NMR kompleksów $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$ oraz $[(\text{tBuZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})_x]_n$ można wyróżnić charakterystyczne sygnały przy 0,22 ppm (kwartet) i 1,23 ppm (triplet) oraz

1,06 ppm (singlet), które odpowiadają protonom od grup alkilowych odpowiednio $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Zn}$ i ${}^t\text{Bu-Zn}$. W kompleksach $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$ i $[({}^t\text{BuZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})_x]_n$ sygnały od analogicznych protonów dianionowego liganda występują przy tych samych przesunięciach 3,72 ppm (singlet) od grupy estrowej $\text{CH}_3\text{O-}$ oraz przy 6,55 ppm i 6,72 ppm od protonów znajdujących się w pierścieniu pirolowym CH_{pirol} . W obydwu kompleksach sygnały obecne przy 1,13 ppm (triplet) i 3,40 ppm (kwartet) odpowiadają protonom skoordynowanego rozpuszczalnika Et_2O , odpowiednio $\text{CH}_{3\text{eter}}$ i $\text{OCH}_{2\text{eter}}$. Stosunek intensywności sygnałów protonów pochodzących od grup $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Zn}$ lub ${}^t\text{Bu-Zn}$ do protonów od grupy estrowej liganda pirolowego jest zgodny z przyjętą stechiometrią produktów.

Budowę otrzymanego kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$ w ciele stałym przedstawiono na Rysunku 64, a wybrane długości wiązań umieszczono w Tabeli 7. Kompleks $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$ w ciele stałym występuje jako ośmiocynkowy tetrameryczny klaster o symetrii molekularnej S_4 . W jego budowie można wyróżnić centralnie usytuowany czterocynkowy rdzeń składający się z połączonych układów pierścieniowych, dwóch ośmioczłonowych $[\text{Zn}_2\text{O}_3\text{C}_3]$ i czterech sześcioczłonowych $[\text{Zn}_2\text{O}_3\text{C}]$, które są stabilizowane przez grupy karboksylowe ligandów. Dodatkowo każda z grup karboksylowych łączy po cztery centra metaliczne. Wszystkie centra cynkowe w tym rdzeniu posiadają geometrię sfery koordynacyjnej zbliżoną do tetraedru, o otoczeniu koordynacyjnym ZnO_3C . Wysyconym przez trzy atomy tlenu pochodzące od grup karboksylowych liganda oraz grype alkilową. Cztery pozostałe atomy cynku są chelatowane przez pirolowo-estrowe części ligandów tworząc po dwa płaskie pięcioczłonowe pierścienie $[\text{ZnONC}_2]$ na obu końcach molekuly. Dzięki czemu, sposób koordynacji liganda do centrów cynkowych przybiera charakter chelatująco-mostkujący. Co ciekawe, centra te posiadają geometrię sfery ligandów zbliżoną do bipiramidy tetragonalnej, o otoczeniu koordynacyjnym ZnO_3CN , z atomem azotu od liganda i tlenu od rozpuszczalnika oraz grupą alkilową jak i atomami tlenu grupy estrowej i anionu karboksylowego. Długości występujące w wiązaniu $\text{Zn-O}_{\text{karboksylowa}}$ mieszczą się w przedziale od 2,002 do 3,032 Å, $\text{Zn-O}_{\text{estrowa}}$ wynosi od 2,281 do 2,443 Å, a Zn-N między 1,945 a 1,964 Å. Dodatkowo odległości między atomem cynku a tlenu od cząsteczki rozpuszczalnika $\text{Zn-O}_{\text{eter}}$ znajdują się w granicach od 2,122 do 2,219 Å.



Rysunek 64. A) struktura molekularna; B i C) jednostka asymetryczna kompleksu $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)_4]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunków.

Tabela 7. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie [(EtZn)₂(L6)(Et₂O)]₄.

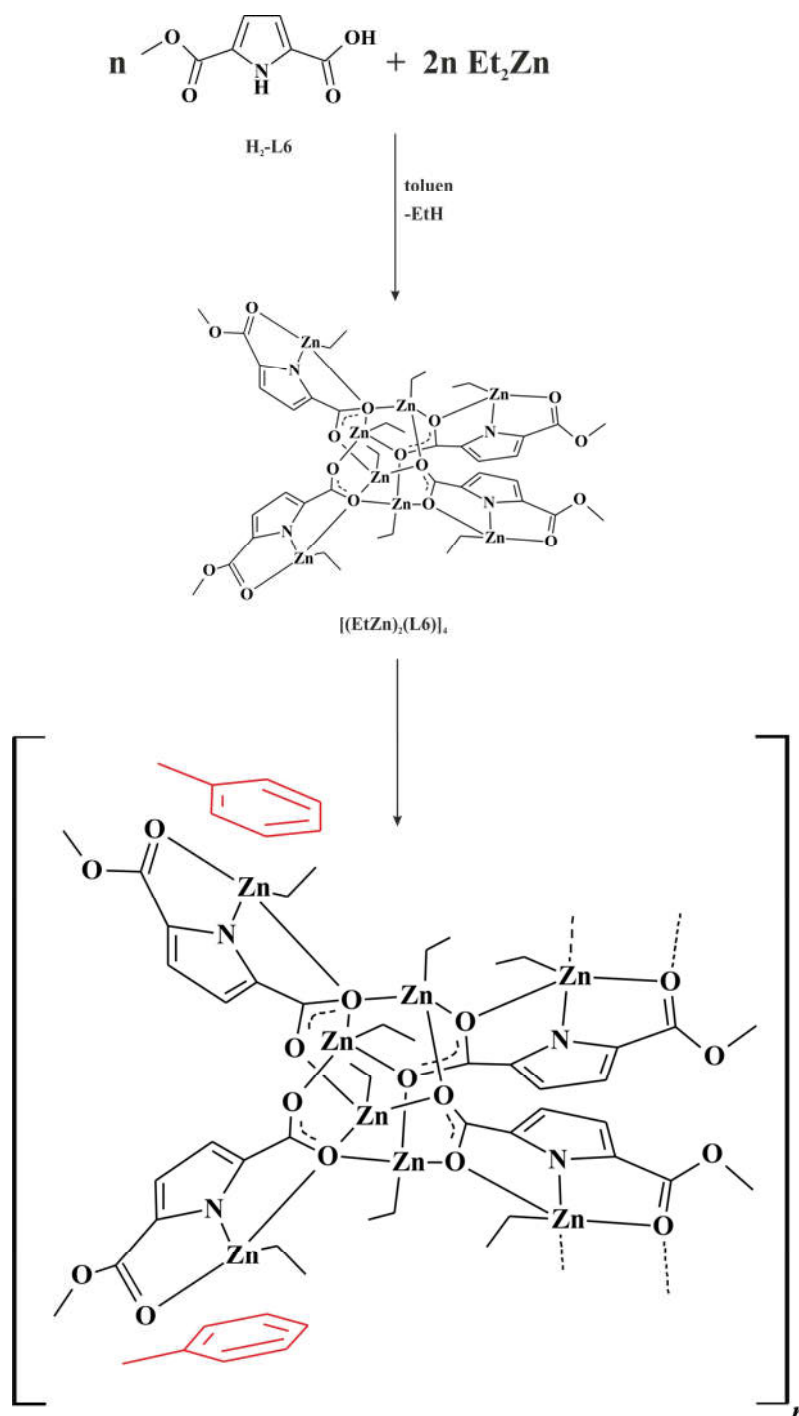
długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-N1	1.9447(99)	N1-Zn1-C1	151.807(419)	Zn3-C3-O5	121.282(435)
Zn1-C1	1.9533(12)	N1-Zn1-O2	96.663(363)	Zn3-O6'-O4	94.682(281)
Zn1-O2	2.1221(83)	N1-Zn1-O1	75.177(309)	Zn3-O6'-O5	94.414(253)
Zn1-O1	2.4427(71)	N1-Zn1-O3	66.106(287)	Zn3-O6-O5	42.304(246)
Zn1-O3	2.8243(72)	C1-Zn1-O2	110.959(433)	Zn3-O4-O5	92.652(250)
Zn2-C2	1.9637(16)	C1-Zn1-O1	111.283(391)	Zn4-C4-N2	150.795(415)
Zn2-O3	2.0115(58)	C1-Zn1-O3	105.683(380)	Zn4-C4-O7	111.814(411)
Zn2-O5	2.0910(67)	O2-Zn1-O1	85.860(314)	Zn4-C4-O8	115.279(376)
Zn2-O4'	2.0913(77)	O2-Zn1-O3	92.825(279)	Zn4-C4-O6	99.719(339)
Zn3-C3	1.9696(125)	O1-Zn1-O3	140.850(221)	Zn4-N2-O7	93.432(320)
Zn3-O4	2.0876(71)	C2-Zn2-O3	127.099(428)	Zn4-N2-O8	78.111(287)
Zn3-O5	2.1202(55)	C2-Zn2-O5	113.104(431)	Zn4-N2-O6	62.193(246)
Zn3-O6'	2.0022(76)	C2-Zn2-O4'	125.157(467)	Zn4-O7-O8	89.081(299)
Zn4-C4	1.9560(11)	O3-Zn2-O5	97.073(259)	Zn4-O7-O6	95.148(251)
Zn4-N2	1.9642(58)	O3-Zn2-O4'	94.059(273)	Zn4-O8-O6	140.238(223)
Zn4-O7	2.2188(99)	O5-Zn2-O4'	92.319(273)	Zn3'-O6-Zn4	116.651(280)
Zn4-O8	2.2810(69)	Zn3-C3-O6'	129.308(472)	Zn2'-O4-Zn3	114.433(337)
Zn4-O6	3.0321(68)	Zn3-C3-O4	116.064(441)		

3.1.3.2. Badanie zdolności kompleksu [(EtZn)₂(L6)(Et₂O)]₄ do tworzenia metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych. Nowe podejście do zapobiegania interpenetracji sieci koordynacyjnych.

Otrzymywanie jednowymiarowego cynkoorganicznego polimeru koordynacyjnego.

We wstępie literaturowym zostały omówione podstawowe pojęcia związane z polimerami koordynacyjnymi oraz metody ich konstruowania. Bazując na strukturze otrzymanego kompleksu [(EtZn)₂(L6)(Et₂O)]₄, opisanego w Rozdziale 3.1.3.1 postanowiono wykorzystać go jako molekularną jednostkę budulcową do syntezy bardziej złożonych układów polimerycznych. W tym celu przeprowadzono analogiczne syntezy w rozpuszczalniku niedonorowym, co miało uniemożliwić wysycenie sfery koordynacyjnej atomów cynku

poprzez solwatowanie oraz zwiększyć prawdopodobieństwo wystąpienia oddziaływań typu $Zn \cdots \pi$ pomiędzy kompleksami alkilocynkowymi.

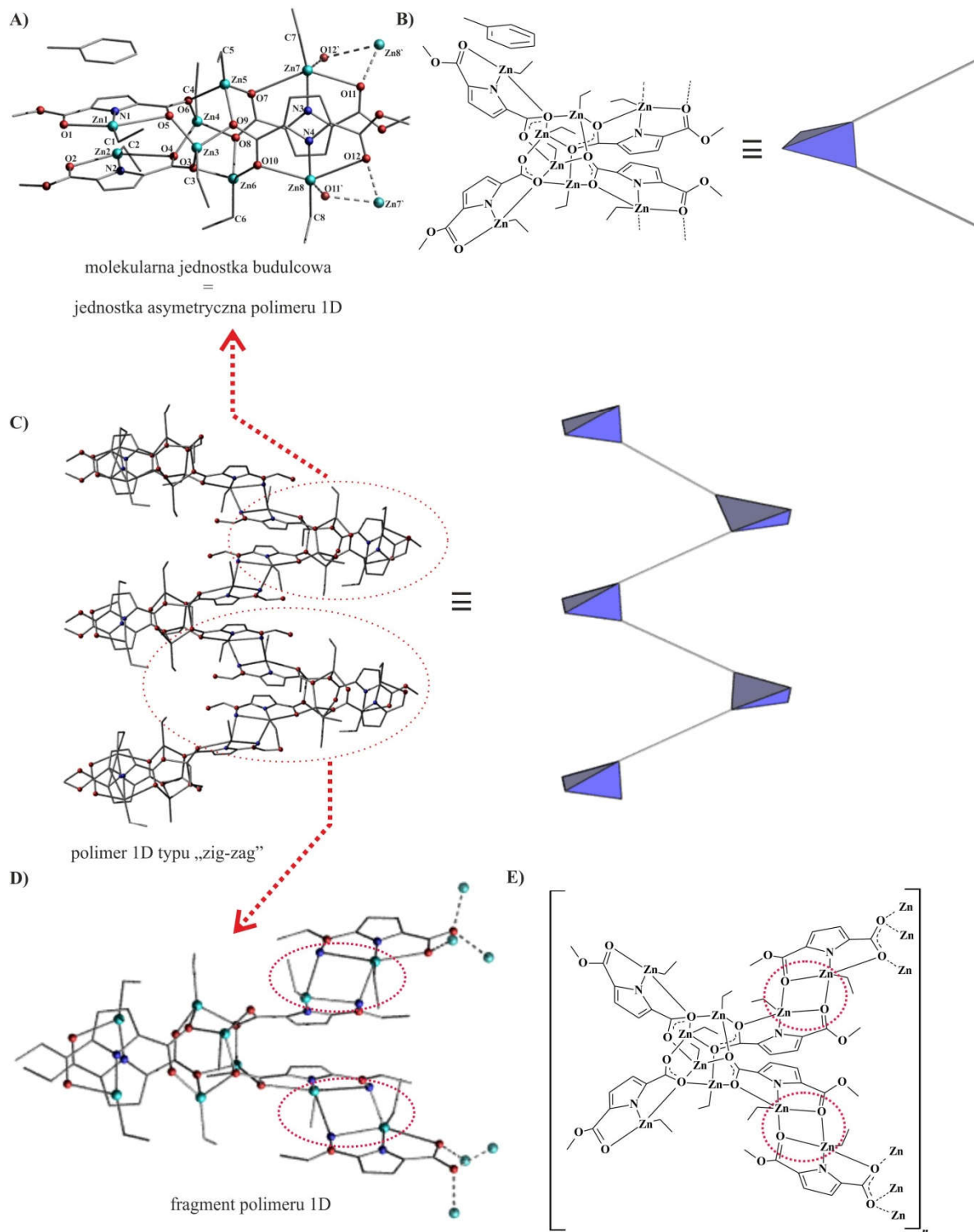


Schemat 27. Synteza etylcynkowego klastra stabilizowanego ligandem pirolowym L6 i jego transformacja w procesie krystalizacji do 1D polimeru koordynacyjnego.

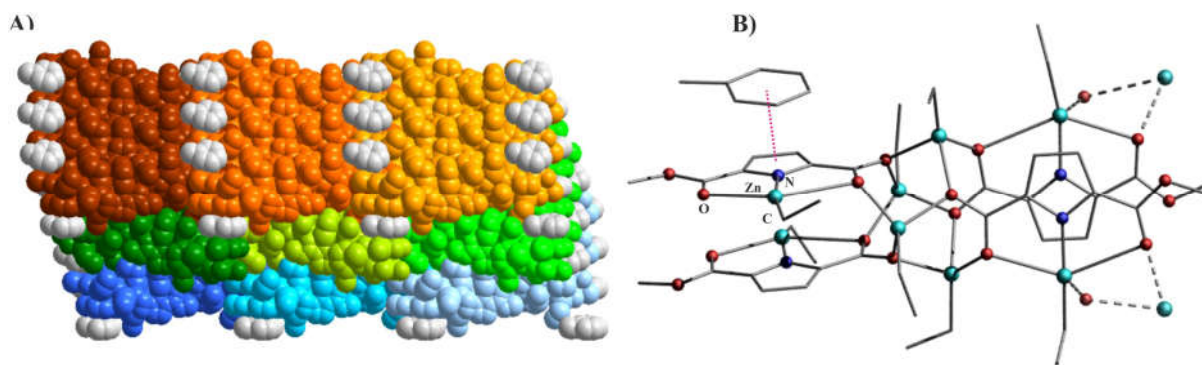
Bezpośrednia reakcja między proligandem H_2-L6 a Et_2Zn była prowadzona w stosunku molowym 1:2, analogicznie jak w przypadku syntezy kompleksu $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$. Jediną różnicą było zastąpienie eteru dietylowego toluenem (Schemat

27). Następnie roztwór macierzysty zatężono do momentu pojawienia się pierwszych zarodków krystalizacji, po czym umieszczono go w lodówce. Bezbarwne monokryształy kompleksu alkilocynkowe $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$ wyizolowano w temperaturze 5°C z zatężonego roztworu macierzystego z wydajnością 56%. Otrzymany związek $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$ scharakteryzowano w roztworze metodą spektroskopową 1H NMR, a jego budowę w ciele stałym potwierdzono za pomocą badań rentgenograficznych. W widmie 1H NMR obecny jest kwartet przy 0,23 ppm i triplet przy 1,23 ppm, sygnały charakterystyczne dla protonów od grup etylowych CH_3CH_2-Zn . Sygnały od protonów pochodzących od liganda występują przy: 3,72 ppm singlet od grupy estrowej oraz przy 6,59 jak i 6,72 ppm od pierścienia pirolowego CH_{pirol} . Sygnały o przesunięciach 2,32 i 7,28 ppm można przypisać protonom od cząsteczek rozpuszczalnika, toluenu: CH_{3tol} i CH_{tol} . Stosunek intensywności sygnałów od protonów pochodzących od grup etylowych CH_3CH_2-Zn do protonów od grupy estrowej liganda jest zgodny z przyjętą stechiometrią produktu.

Kompleks $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$ krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Jego strukturę przedstawiono na Rysunku 65A-B. Wybrane długości wiązań oraz kąty zestawiono w Tabeli 8. W ciele stałym omawiany kompleks posiada strukturę jedno wymiarowych (1D) metaloorganicznych polimereów koordynacyjnych typu „zig-zag”, które są zbudowane z ośmiocynkowych molekularnych jednostek budulcowych o wzorze $[(EtZn)_2(L6)]_4$, będących niesolwatowanymi odpowiednikami wcześniej opisanego w Rozdziale 3.1.3.1 kompleksu $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$. Jednostki te mają strukturę molekularną analogiczną do wcześniej opisanego solwatu, lecz zamiast stabilizować chelatowane atomy cynku poprzez koordynację dodatkowych cząsteczek rozpuszczalnika, tworzą one podwójne Zn-O mostki pomiędzy poszczególnymi molekułami (Rysunek 65C-E). Centra metaliczne wchodzące w skład owych mostków mają geometrię sfery koordynacyjnej ZnO_3CN zbliżoną do piramidy tetragonalnej, w której podstawa jest tworzona przez grupę alkilową, atom tlenu od grupy estrowej i karboksylowej oraz atom azotu pochodzący od tego samego liganda. Wierzchołek piramidy jest zajmowany przez atom tlenu grupy estrowej liganda pirolowego z sąsiedniej cząsteczki. Peryferyjne atomy cynku ZnO_2CN są czterokoordynacyjne o geometrii płaskiej kwadratowej, o podstawie utworzonej z grupy estrowej, pirolowej i alkilowej oraz anionu karboksylowego.



Rysunek 65. A i B) Struktura molekularnej jednostki budulcowej $[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3$; C) 1D polimer koordynacyjny $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$ typu „zig-zag”; D i E) fragment polimeru z zaznaczonym sposobem łączenia poszczególnych merów. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunków.



Rysunek 66. A) Struktura supramolekularna 1D polimeru, kolorami zaznaczono indywidualne łańcuchy 1D polimerów, na szaro molekuly rozpuszczalnika; B) fragment polimeru z zaznaczonymi oddziaływaniami typu $\pi \cdots \pi$ między cząsteczką rozpuszczalnika a fragmentem pirolowym. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

W sieci krystalicznej cząsteczki $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$ kookrystalizują z molekułami toluenu, które są ciasno zamknięte wewnątrz ich struktury supramolekularnej, tworząc sandwichowe kooperacyjne oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ z aromatycznymi fragmentami ligandów pirolowych (Rysunek 66). Uniemożliwia to samoorganizację cynkoorganicznych jednostek budulcowych $[(EtZn)_2(L6)]_4$ w bardziej zorganizowane układy przestrzenne. Oddziaływujące wzajemnie pierścienie aromatyczne układają się w 1D układy, które dodatkowo stabilizują strukturę supramolekularną kompleksu. Z kolei łańcuchy 1D poszczególnych polimerów tworzą dwu wymiarową płaszczyznę. Długości wiązań Zn-N wynoszą od 1,91 do 1,93 Å, a Zn-O_{karboksyl} i Zn-O_{ester} odpowiednio od 2,001 do 2,822 Å oraz od 2,353 do 2,85 Å. Długości wiązań Zn-O_{ester} w kompleksie $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$ są większe niż od analogicznych wiązań w kompleksie $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$. Natomiast, długości wiązań Zn-O_{karboksyl} i Zn-N w związku $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$ są mniejsze od analogicznych wiązań w kompleksie $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$. Wiązania Zn-O_{ester} łączące mery alkilocynkowe w polimer koordynacyjny mieści się w przedziale od 2,319 do 2,85 Å.

Tabela 8. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$.

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-N1	1.9128(0)	N1-Zn1-C1	168.894(1)	O10-Zn6-O8	93.110(1)
Zn1-C1	1.9324(0)	N1-Zn1-O1	76.255(1)	O10-Zn6-C4	141.586(1)
Zn1-O1	2.3771(1)	N1-Zn1-O5	67.391(1)	O3-Zn6-O8	89.934(1)
Zn1-O5	2.7894(0)	C1-Zn1-O1	114.679(1)	N3-Zn7-C7	164.869(2)

Zn2-N2	1.9096(0)	C1-Zn1-O5	101.622(1)	N3-Zn7-O12'	90.294(1)
Zn2-C2	1.9277(0)	O1-Zn1-O5	143.628(1)	N3-Zn7-O11	72.800(1)
Zn2-O2	2.3533(0)	N2-Zn2-C2	160.467(1)	N3-Zn7-O7	67.756(1)
Zn2-O4	2.7714(0)	N2-Zn2-O2	76.471(1)	C7-Zn7-O12'	102.808(1)
Zn3-C3	1.9673(0)	N2-Zn2-O4	67.194(1)	C7-Zn7-O11	117.615(1)
Zn3-O5	2.0204(0)	C2-Zn2-O2	113.640(1)	C7-Zn7-O7	100.245(1)
Zn3-O9	2.0737(0)	C2-Zn2-O4	100.558(1)	O12'-Zn7-O11	74.986(1)
Zn3-O3	2.1219(1)	O2-Zn2-O4	143.584(1)	O12'-Zn7-O7	109.657(1)
Zn4-C4	1.9652(0)	C3-Zn3-O5	135.528(1)	O11-Zn7-O7	140.209(1)
Zn4-O4	2.0014(0)	C3-Zn3-O9	121.918(1)	N4-Zn8-C8	171.405(2)
Zn4-O8	2.0579(0)	C3-Zn3-O3	108.662(1)	N4-Zn8-O11'	90.882(1)
Zn4-O6	2.1707(1)	O5-Zn3-O9	94.221(1)	N4-Zn8-O10	73.184(1)
Zn5-C5	1.9265(1)	O5-Zn3-O3	92.730(1)	N4-Zn8-O12	68.066(1)
Zn5-O7	2.0321(0)	O9-Zn3-O3	93.102(1)	C8-Zn8-O11'	97.628(1)
Zn5-O6	2.0695(0)	C4-Zn4-O4	132.320(1)	C8-Zn8-O10	104.562(1)
Zn5-O9	2.1525(0)	C4-Zn4-O8	122.040(1)	C8-Zn8-O12	113.872(1)
Zn6-C6	1.9514(1)	C4-Zn4-O6	112.468(1)	C8-Zn8-C10	28.926(1)
Zn6-O10	2.0528(0)	O4-Zn4-O8	95.366(1)	O11'-Zn8-O10	111.323(1)
Zn6-O3	2.0688(0)	O4-Zn4-O6	92.981(1)	O11'-Zn8-O12	69.280(1)
Zn6-O8	2.1265(0)	O8-Zn4-O6	91.586(1)	O10-Zn8-O12	141.243(1)
Zn7-N3	1.9304(1)	C2-Zn5-O7	134.790(2)	Zn8'-O11-Zn7	96.873(1)
Zn7-C7	1.9469(1)	C2-Zn5-O6	119.801(2)	Zn7'-O12-Zn8	90.533(1)
Zn7-O12'	2.3194(0)	C2-Zn5-O9	112.962(1)		
Zn7-O11	2.5760(1)	O7-Zn5-O6	94.301(1)		
Zn7-O7	2.8221(1)	O7-Zn5-O9	92.679(1)		
Zn8-N4	1.9205(1)	O6-Zn5-O9	92.170(1)		
Zn8-C8	1.9352(1)	C6-Zn6-O10	127.145(2)		
Zn8-O11'	2.355(1)	C6-Zn6-O3	111.795(2)		
Zn8-O10	2.5510(1)	C6-Zn6-O8	128.455(1)		
Zn8-O12	2.8502(0)	O10-Zn6-O3	97.125(1)		

Otrzymywanie trójwymiarowego zinterpretowanego cynkoorganicznego polimeru koordynacyjnego. Polimer 1D otrzymano w niskiej temperaturze co może sugerować, że jest

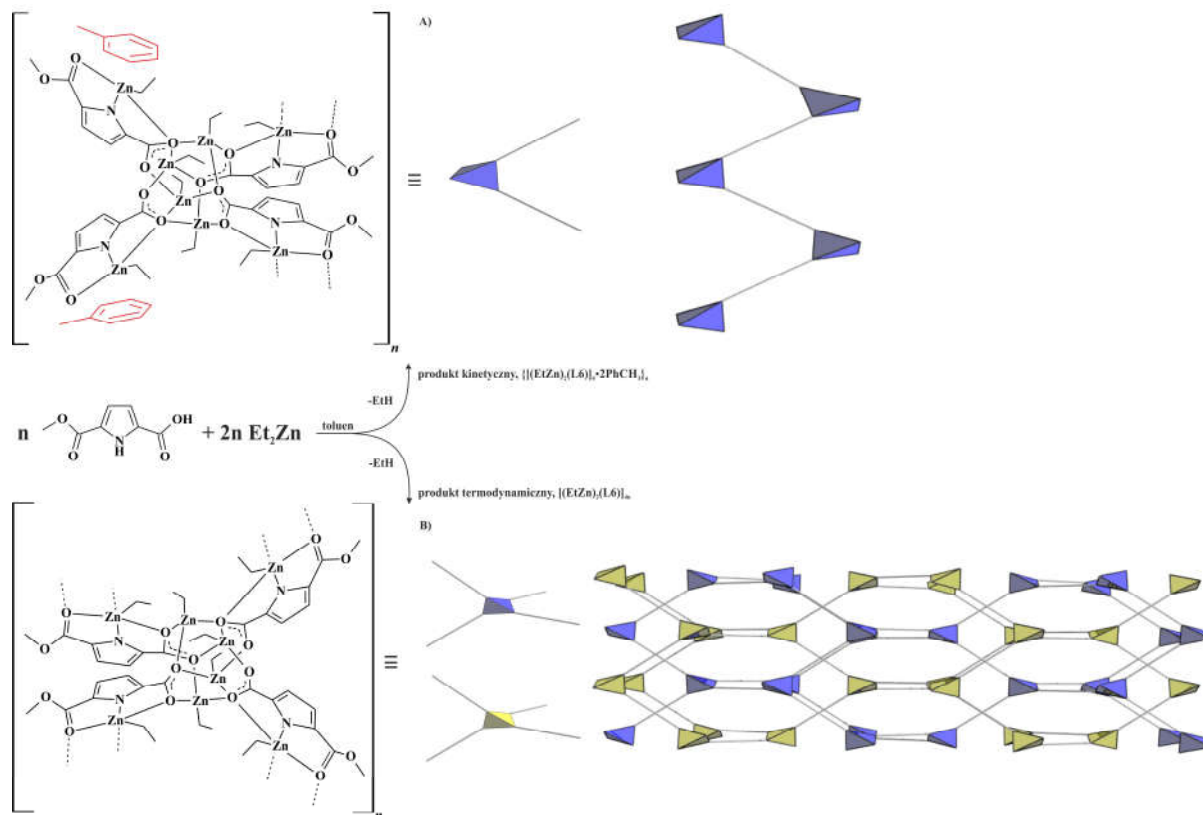
produktem kinetycznym. Chcąc sprawdzić tę hipotezę zdecydowano przeprowadzić analogiczną reakcję w celu otrzymania produktu stabilnego termodynamicznie. Jak zostało wspomniane powyżej, w trakcie zatężania mieszaniny poreakcyjnej zaobserwowano tworzenie się zarodków w temperaturze pokojowej. Stąd też postanowiono przeprowadzić proces krystalizacji w temperaturze otoczenia. Okazało się, że produktem tej reakcji nie jest polimer jednowymiarowy tylko interesujący trójwymiarowy polimer koordynacyjny.

Reakcję pomiędzy Et_2Zn a trójfunkcyjnym ligandem $\text{H}_2\text{-L6}$ przedstawiono na Schemacie 27. Jest ona analogiczna do reakcji otrzymywania 1D polimeru koordynacyjnego. Po dodaniu reagentów reakcję prowadzono kilka godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie mieszanina reakcyjna została zatężona. Co ciekawe, podczas zatężania roztworu macierzystego można zauważyć powstawanie monokryształów. Finalnie, bezbarwne monokryształy kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ otrzymano w temperaturze pokojowej po upływie kilku godzin z wydajnością 62%.

Otrzymany kompleks scharakteryzowano w roztworze na podstawie widm ^1H NMR, a budowę w ciele stałym potwierdzono pomiarami rentgenostrukturalnymi. W widmie ^1H NMR obecny jest charakterystyczny kwartet przy 0,21 ppm i triplet przy 1,22 ppm odpowiadający protonom grupy etylowej $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Zn}$. Tak jak w widmach poprzednich kompleksów $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$ i $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4\cdot\text{PhCH}_3\}_n$, w widmie $[(\text{EtZn})_2(\text{L5})]_{4n}$ sygnały o przesunięciach chemicznych 3,72, 6,58 oraz 6,72 ppm odpowiadają protonom od liganda pirolowego, odpowiednio od grupy estrowej $-\text{OCH}_3$ jak i pierścienia pirolowego CH_{pirol} . Ponadto stosunek intensywności sygnałów pochodzących od protonów grupy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Zn}$ do protonów od grupy estrowej liganda pirolowego jest zgodny z przyjętą stechiometrią produktu.

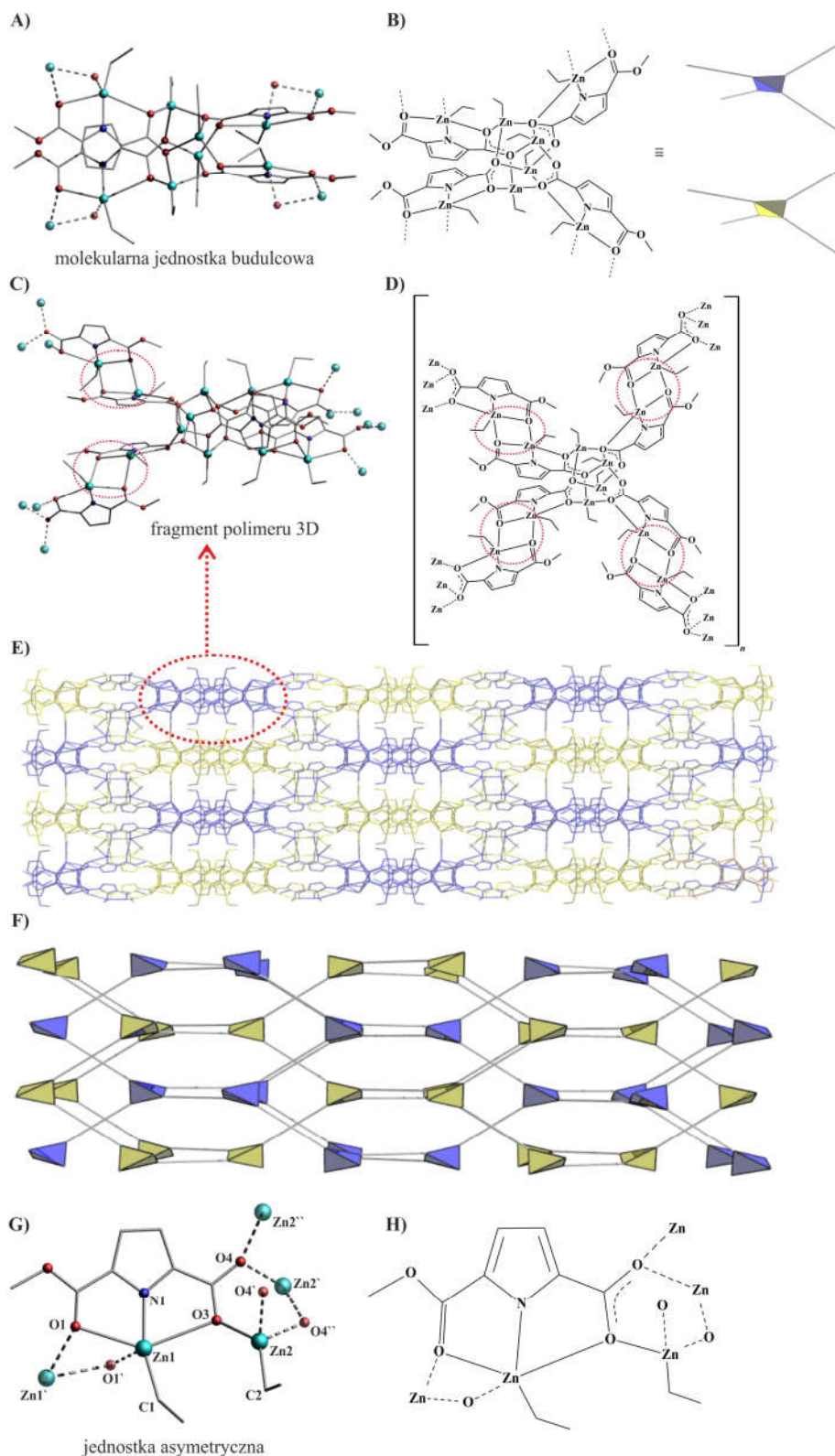
Omawiany kompleks krystalizuje w grupie przestrzennej $I4_1/acd$. W ciele stałym $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ tworzy interesującą strukturę 3D interpentrowanego metaloorganicznego polimeru koordynacyjnego o topologii diamentu. Molekularne jednostki budujące strukturę supramolekularną $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ są izostrukuralne z jednostkami 1D polimeru koordynacyjnego, $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4\cdot\text{PhCH}_3\}_n$ i solwatem $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$. W sieci krystalicznej można wyróżnić dwie niezależne podsieci, które wzajemnie się przeplatają tworząc gęsto upakowaną strukturę. Co interesujące, uzyskany w ten sposób produkt termodynamiczny nie zawiera oddziałujących cząsteczek toluenu, które stabilizowały strukturę supramolekularną $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4\cdot\text{PhCH}_3\}_n$. Kompleksy $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ i $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4\cdot\text{PhCH}_3\}_n$ różnią się tym że w przypadku polimeru 3D podwójne mostki Zn-O tworzą się po obu stronach jednostek molekularnych, podczas gdy w polimerze 1D

jedna strona jednostek molekularnych uczestniczy w tworzeniu oddziaływań $\pi \cdots \pi$ z cząsteczkami toluenu (Schemat 28).



Schemat 28. Schemat obrazujący otrzymywanie produktu termodynamicznego $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ oraz kinetycznego $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4 \cdot \text{PhCH}_3\}_n$. A) graficzne przedstawienie molekularnej jednostki budulcowej oraz otrzymanego polimeru 1D; B) graficzne przedstawienie molekularnej jednostki budulcowej oraz otrzymanego zinterpenetrowanego polimeru 3D.

W strukturze unikatowego zinterpenetrowanego metaloorganicznego polimeru koordynacyjnego 3D $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$, analogicznie jak w przypadku wcześniej opisanego kompleksu $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4 \cdot \text{PhCH}_3\}_n$ tworzącego polimer 1D można wyróżnić identyczną podstawową jednostkę budulcową. Jej budowa jest izostrukuralna z ośmiocynkowym klastrem $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4$. W strukturze związku $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ można wyodrębnić dwie grupy centrów metalicznych. Cztery atomy cynku są stabilizowane przez grupy karboksylanowe pochodzące od ligandów pirolowych tworząc centralnie zlokalizowany



Rysunek 67. A i B) Struktura molekularnej jednostki budulcowej $[(EtZn)_2(L5)]_4$; C i D) fragment polimeru z zaznaczonym sposobem łączenia poszczególnych merów; E i F) 3D zinterpretowany polimer koordynacyjny $[(EtZn)_2(L5)]_{4n}$; G i H) jednostka asymetryczna kompleksu $[(EtZn)_2(L5)]_{4n}$. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunków.

rdzeń. Pozostałe, cztery skrajnie położone centra metalicznie tworzą analogiczne połączenie zaobserwowane w 1D polimerze koordynacyjnym (opisanym powyżej). Występuje między atomem tlenu grupy estrowej a centrum cynkowym. Prowadzi to do otrzymania połączeń typu $[\text{Zn}(\mu_2\text{-O})_2]$ pomiędzy alkilocynkowymi jednostkami budulcowymi $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4$, dzięki czemu zostaje utworzona trójwymiarowa struktura (Rysunek 67A-H). Wszystkie atomy cynku występujące w strukturze 3D polimeru koordynacyjnego są czterokoordynacyjne o tetraedrycznej sferze koordynacyjnej. Długość wiązania Zn-N wynosi 1,926 Å, a wiązania między atomem cynku a tlenem karbonylowym grupy estrowej $\text{Zn-O}_{\text{ester}}$ 2,499 Å. Natomiast odległość między centrami metalicznymi, a atomami tlenu pochodzącymi od grupy karboksylowej $\text{Zn-O}_{\text{karboksylowy}}$ mieści się w przedziale od 2,016 do 2,762 Å.

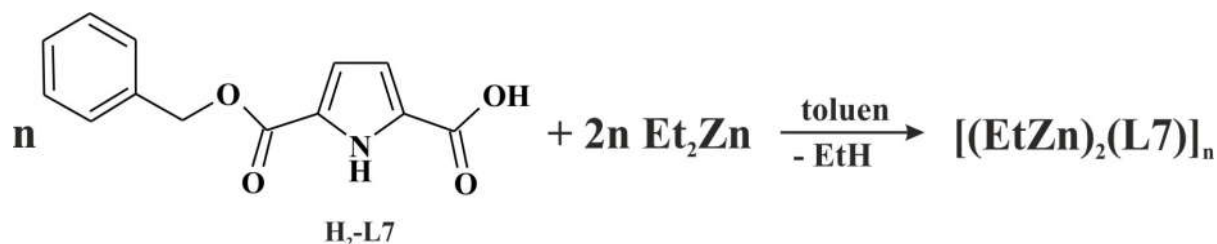
Tabela 9. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$.

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]	
Zn1-N1	1.9265(12)	N1-Zn1-C1	160.648(156)
Zn1-C1	1.9384(43)	N1-Zn1-O3	67.912(143)
Zn1-O1	2.4997(23)	N1-Zn1-O1	74.157(138)
Zn1-O3	2.7620(29)	N1-Zn1-O3	67.912(198)
Zn2-C2	1.9585(33)	C1-Zn1-O3	97.872(112)
Zn2-O3	2.0164(56)	C1-Zn1-O1	118.918(108)
Zn2-O4'	2.139(89)	O1-Zn1-O3	142.068(111)
		Zn1-O3-Zn2	115.274(167)
		O3-Zn2-C2	132.611(145)
		O3-Zn2-O4'	95.328(178)
		O4'-Zn2-C2	112.303(146)
		O4'-Zn2-O4''	92.943(122)

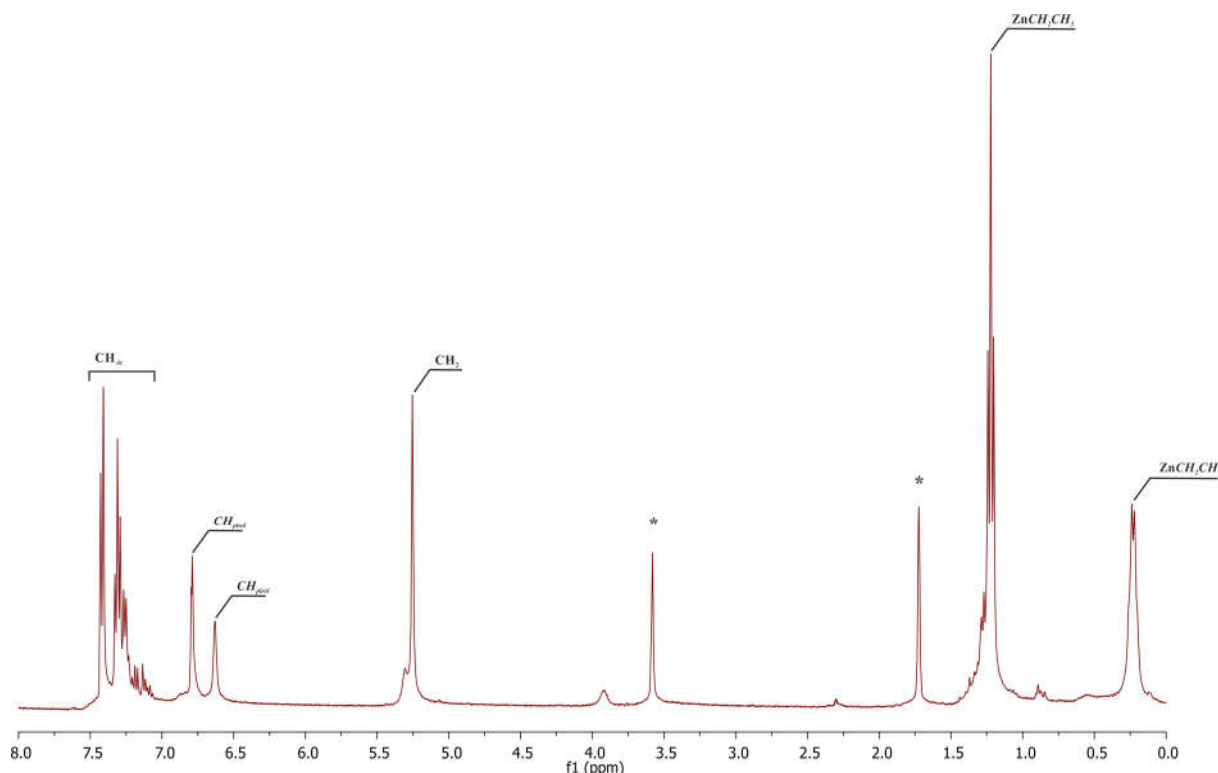
Otrzymywanie trójwymiarowego niezinterpenetrowanego cynkoorganicznego polimeru koordynacyjnego: nowe podejście do przeciwdziałania zjawiska interpenetracji. Kolejnym postawionym wyzwaniem było otrzymanie niezinterpenetrowanego odpowiednika $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$, który posiadałby właściwości porowate. W części literaturowej niniejszej pracy zostały opisane sposoby związane z przeciwdziałaniem zjawisku interpenetracji występującego w materiałach porowatych. Bazując na tej wiedzy postanowiono wykorzystać

ligand w budowie którego można wyróżnić fragment wprowadzający zawadę steryczną uniemożliwiającą interpenetrację. Do dalszych prac wybrano benzyłową pochodną proliganda pirolowego, H₂-L7.

Reakcje przeprowadzono w stosunku molowym 2:1 między Et₂Zn a wybranym proligandem w analogicznych warunkach jakich użyto do wyizolowania kompleksów $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$ i $[(EtZn)_2(L6)]_{4n}$ (Schemat 29).



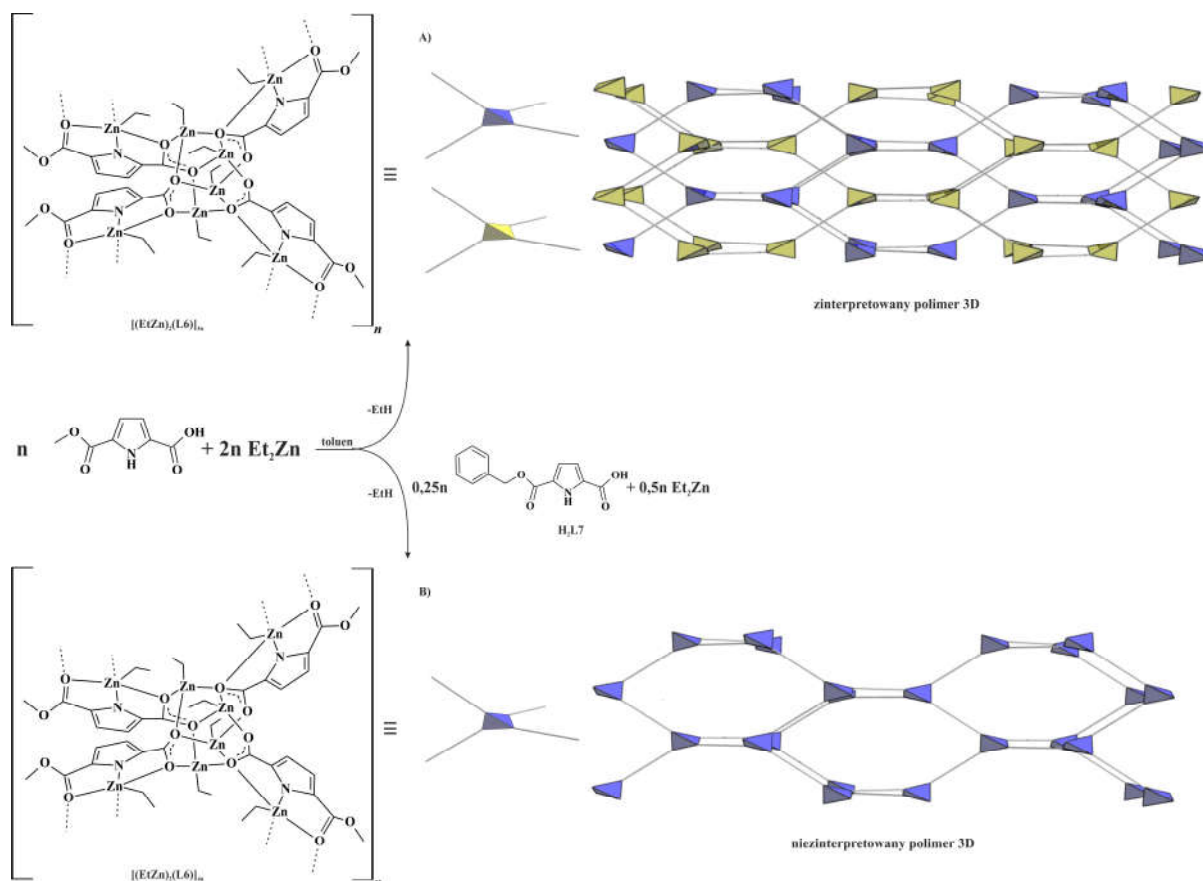
Schemat 29. Schemat reakcji związku Et₂Zn z proligandem H₂-L7.



Rysunek 68. Widmo ¹H NMR mieszaniny reakcyjnej Et₂Zn z proligandem H₂-L7 otrzymane w d₈-THF w 20°C; gwiazdką zaznaczono sygnały pochodzące od deuterowanego rozpuszczalnika.

Otrzymany kompleks alkilocynkowy scharakteryzowano w roztworze na podstawie badania ¹H NMR. Pomimo wielokrotnych prób nie wyizolowano monokryształów odpowiednich do badań rentgenostrukturalnych, produkt jest bardzo dobrze rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. W widmie ¹H NMR oprócz sygnałów, które odpowiadają protonom pochodzącym od gryp alkilowych CH₃CH₂-Zn kwartet przy 0,24 ppm i triplet przy

1,23 ppm, obecne są sygnały należących do protonów diaanionowego liganda pirolowego. Występują przy 5,28, 6,64, 6,82 ppm oraz w zakresie od 7,18 do 7,47 ppm. W widmie omawianego kompleksu sygnały od protonów rozpuszczalnika THF-u mają wartości 1,46 i 3,58 ppm (CH_2_{THF} i $\text{OCH}_2_{\text{THF}}$). Stosunek intensywności sygnałów od protonów Et-Zn do protonów liganda pirolowego jest zgodny z stechiometrią zaproponowanego produktu.



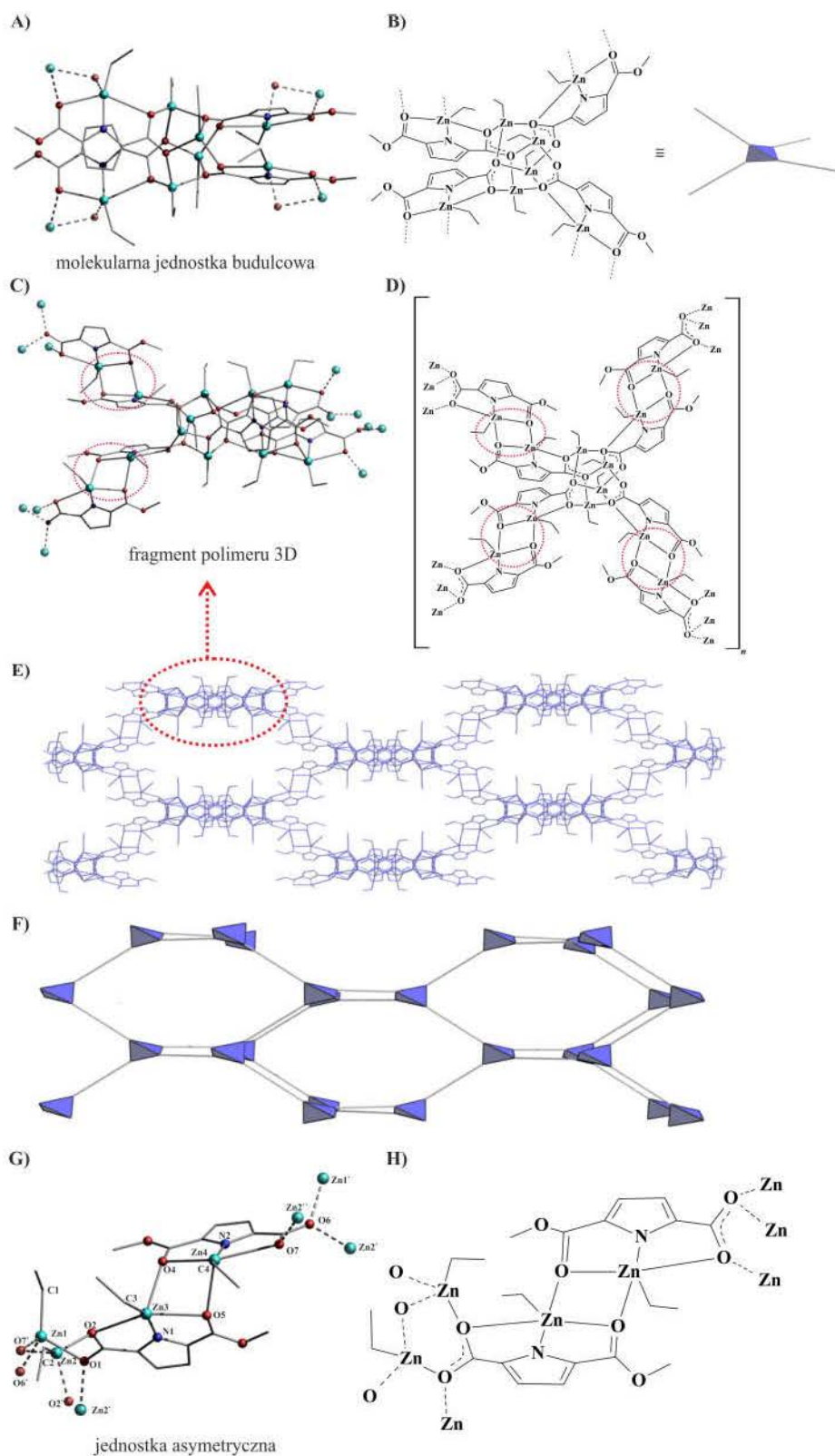
Schemat 30. Synteza trójwymiarowego alkilocynkowego polimeru koordynacyjnego stabilizowanego ligandem L6. A) graficzne przedstawienie molekularnej jednostki budulcowej oraz otrzymanego zinterpenetrowanego polimeru 3D; B) graficzne przedstawienie molekularnej jednostki budulcowej oraz otrzymanego niezinterpenetrowanego polimeru 3D.

W kolejnym etapie prac podjęto próbę otrzymania mieszanych metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych, wykorzystując kombinację dwóch przedstawionych wyżej proligandów pirolowych z różnymi podstawnikami przy grupie estrowej, t.j. H₂-L6 i H₂-L7. Zastosowanie obu typu ligandów, a w szczególności proliganda o rozbudowanej grupie estrowej miało na celu zapobiegnięcie interpenetracji materiału porowatego.

Reakcję pomiędzy Et₂Zn a proligandami pirolowymi prowadzono w stosunku molowym 2:1 (Schemat 30). Metodyka prowadzenia syntezy jest identyczna z opisem wcześniejszych reakcji otrzymywania kompleksów $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4 \cdot \text{PhCH}_3\}_n$ i $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$. Bezbarwne monokryształy produktu otrzymano z zatężonego roztworu

macierzystego w -20°C po upływie 24 godzin. Ze względu na słabą wydajność opisanej reakcji wyizolowany produkt scharakteryzowano jedynie na podstawie badań rentgenostrukturalnych.

Otrzymany kompleks (Rysunek 69A-H) jest niezinterpenetrowanym analogiem metaloorganicznego polimeru koordynacyjnego 3D $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ opisanego powyżej. Związek krystalizuje w grupie przestrzennej $Fdd2$. Budowa podstawowej jednostki budulcowej $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4$ jest identyczne do budowy jednostki omówionego wcześniej zinterpenetrowanego analogu. Niestety, ze względu na słabą jakość pomiaru rentgenostrukturalnego dokładna analiza wartości kątów jak i długości wiązań w otrzymanym kompleksie nie była możliwa. Wyizolowany mikroporowaty metaloorganiczny polimer koordynacyjny zbudowany z ośmiocynkowych podjednostek alkilocynkowych jest interesujący z kilku aspektów. Obecnie prowadzone są intensywne badania nad otrzymywaniem niezinterpenetrowanych materiałów porowatych zdolnych do sorpcji gazów, szczególnie wodoru. W przyszłości materiały tego typu mogą znaleźć zastosowanie m.in. w produkcji efektywnych zbiorników na wodór w przemyśle motoryzacyjnym. Drugą ciekawą cechą opisanego materiału jest występowanie reaktywnych wiązań metal-węgiel, Zn-C. Dzięki temu możliwa jest w bardzo łagodnych warunkach dalsza post-syntetyczna modyfikacja związku. Pozwoli to na wprowadzanie w łatwy sposób m.in. centrów chiralnych co umożliwi rozdział mieszanin racemicznych. Z tego względu prowadzone są intensywne badania nad optymalizacją syntezy $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ w celu uzyskania większej ilości materiału do badań sorpcyjnych jak i dalszych prób post-syntetycznych modyfikacji. Niemniej jednak przytoczone zagadnienia znajdują się poza obrębem tematyki niniejszej dysertacji.



Rysunek 69. A i B) Struktura molekularnej jednostki budulcowej $[(EtZn)_2(L6)]_4$; C i D) fragment polimeru z zaznaczonym sposobem łączenia poszczególnych merów; E i F) 3D niezinterpenetrowany polimer koordynacyjny $[(EtZn)_2(L6)]_{4n}$; G i H) jednostka asymetryczna kompleksu $[(EtZn)_2(L6)]_{4n}$. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunków.

3.1.4. Podsumowanie badań dotyczących syntezy i charakterystyki kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych monoanionowymi ligandami ze szkieletem pirolowym lub ftalimidowym

Podsumowując, badania opisane w tym rozdziale znacząco poszerzają stan wiedzy w obszarze chemii kompleksów cynkoorganicznych stabilizowanych ligandami pirolowymi oraz ftalimidem. Obrazują wpływ budowy liganda, jak i rodzaj grupy alkilowej znajdującej się przy atomie cynku na strukturę uzyskanych kompleksów alkilocynkowych. W trakcie prac wykazano m. in., że kompleksy etylcynkowe stabilizowane estrami metylowymi kwasów 2-pirolokarboksylowego oraz 2-indolokarboksylowego są izostrukuralne, co sugeruje, że zastosowane ligandy mają zbliżone właściwości elektronowe oraz steryczne. Szczegółowa analiza budowy tych kompleksów w cieple stałym pokazała, że tworzą one polimery koordynacyjne 1D, utworzone poprzez niekowalencyjne oddziaływania typu $Zn \cdots \pi$ (występuje między koordynacyjnie niewysyconym atomem cynku, a chmurą elektronów π pochodzących od pierścieni pirolowych) występujące pomiędzy monomerycznymi alkilocynkowymi fragmentami. Ponadto, wykorzystanie kwasu 2-pirolokarboksylowego pozwoliło na wyizolowanie, oprócz izostrukuralnych kompleksów etylo- oraz tertbutylcynkowego, także unikalnego związku litowo-cynkowego o wzorze $[(EtZn)_2(L4)_3Li_4(THF)_7]_2$.

Zastosowanie trójfunkcyjnych ligandów pirolowych w połączeniu z odpowiednio dobranymi warunkami prowadzenia reakcji oraz krystalizacji umożliwiły uzyskanie szeregu związków alkilocynkowych, począwszy od oktanuklearnego kompleksu alkilocynkowego poprzez metaloorganiczne polimery koordynacyjne 1D oraz zinterpenetrowany 3D, jak i jego niezinterpenetrowany analog. Otrzymanie niezinterpenetrowanego układu 3D było możliwe dzięki zastosowaniu nietypowego podejścia, polegającego na wprowadzeniu do układu reakcyjnego katalitycznej ilości związku cynkoorganicznego stabilizowanego trójfunkcyjnym ligandem pirolowym różniącym się grupą estrową, o innych właściwościach elektronowych oraz sterycznych. Ponadto, interesujący wynik otrzymano wykorzystując ftalimid jako ligand stabilizujący kompleksy cynkoorganiczne, gdzie z bezpośredniej reakcji pomiędzy ftalimidem a homoleptycznym związkiem Et_2Zn wyizolowano jednowymiarowy metaloorganiczny polimer koordynacyjny $[EtZn(L1)]_n$.

3.2. Badanie reaktywności kompleksów alikocynkowych względem małych molekuł: tlenu molekularnego, siarki elementarnej i wody

Jak opisano w Rozdziale 2.3, pomimo długoletniej historii badań nad reaktywnością związków alikocynkowych względem tlenu molekularnego, mechanizm tych reakcji, jak i budowa powstających produktów wciąż pozostają tematem szerokich dyskusji naukowych. Systematyczne badania w tym obszarze prowadzone w ostatnich latach w zespole Profesora Lewińskiego udowodniły m.in. wpływ natury liganda stabilizującego oraz podstawników związanych z centrum metalicznym na charakter powstających produktów utleniania. Prowadzone prace doprowadziły również do zaproponowania nowego mechanizmu utleniania związków alikocynkowych z nieaktywnym redoks centrum metalicznym.^[63] Ponadto odkryto nierozważany dotychczas proces homolitycznego rozpadu wiązania O-O w ugrupowaniu alkilonadtlenkowym, prowadzący do szerokiej gamy produktów, tj. związków hydroksy- i oksocynkowych,^[76,77,39] a nawet karboksylanów cynku.^[75]

Równoległe prowadzone badania w grupie Profesora Lewińskiego dotyczą reaktywności kompleksów alikocynkowych wobec innych małych molekuł, takich jak woda,^[80d,97] dwutlenek węgla,^[82a,150] dwutlenek siarki^[151] oraz siarka elementarna.^[39] W przeciwieństwie do licznych prac nad reaktywnością związków alikocynkowych wobec O₂, badania w kierunku aktywacji siarki elementarnej przez kompleksy cynkoorganiczne są ubogie. Wstępne prace prowadzone w zespole Profesora Lewińskiego dotyczące reaktywności związków alikocynkowych stabilizowanych ligandami karboksylanowymi pozwoliły na wyizolowanie pierwszego kompleksu sulfidocynkowego.^[39] Z kolei, systematyczne badania nad hydrolizą kompleksów alikocynkowych stabilizowanych głównie przez monoanionowe ligandy chelatujące pokazały, że karboksylany oraz amidy alikocynkowe są dobrymi modelowymi związkami do badania procesów hydrolizy. Wspomniane kompleksy pod wpływem wody przekształcają się z dużą wydajnością do kompleksów oksocynkowych,^[41,89] a karboksylany alikocynkowe ulegają transformacji do nanometrycznych rozmiarów ZnO z bardzo dobrze spasywowaną otoczką.^[152]

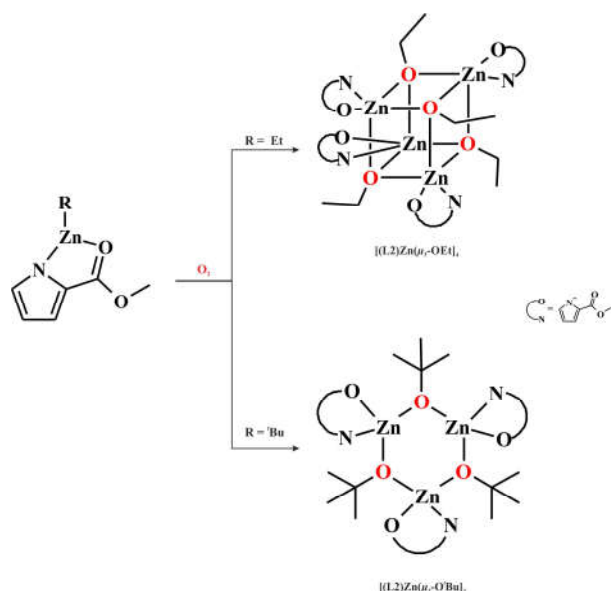
W celu pełniejszego zrozumienia procesów zachodzących podczas aktywacji małych cząstek przez związki alikocynkowe, jak i etapów transformacji powstających w tym procesie produktów, konieczne są dalsze systematyczne badania z wykorzystaniem odpowiednio zaprojektowanych modelowych kompleksów cynkoorganicznych. W ramach niniejszej pracy zbadano reaktywność otrzymanych związków alikocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi oraz ftalimidem wobec ditlenu. Wcześniejsze badania

w grupie Profesora Lewińskiego nad aktywacją cząsteczki O₂ przez kompleksy cynkoorganiczne z dwufunkcyjnymi N,N- i N,O-ligandami wykazały wysoką efektywność tego typu ligandów w stabilizacji najbardziej nietrwałych produktów utleniania,^[22,60,64,66,68,75] co szerzej omówiono w Rozdziale 2.3. Przeprowadzono również badania nad reaktywnością kompleksów cynkoorganicznych stabilizowanych ligandami organicznymi względem siarki elementarnej. Dodatkowo, związki alkilocynkowe z ligandami zawierającymi w szkielecie grupę karboksylową lub fragment imidowy poddano reakcji hydrolizy w kontrolowanych warunkach, w celu ich dalszych transformacji do materiałów funkcjonalnych.

3.2.1. Reakcje kompleksów alkilocynkowych z tlenem molekularnym

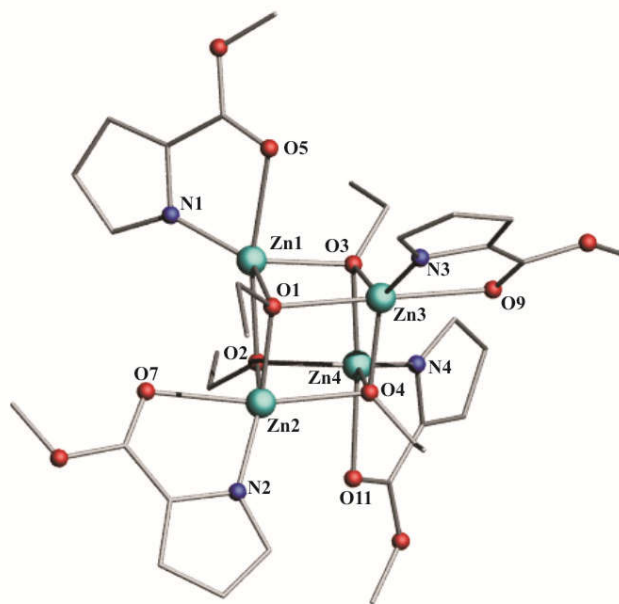
3.2.1.1. Reakcje tlenu molekularnego z alkilocynkowymi pochodnymi estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksylanowego.

Badania reaktywności kompleksów etylcynkowych [RZn(L2)] (gdzie R = Et lub ^tBu) stabilizowanych ligandem pirolowym z tlenem molekularnym wykonywano z zastosowaniem następującej procedury. Do naczynia Schlenka zawierającym toluenowy roztwór odpowiedniego związku alkilocynkowego w atmosferze azotu nałożono ekspansję wypełnioną środkiem osuszającym, CaCl₂, a następnie naczynie umieszczono w zamrażalniku (temp. ok. -20 C) i utleniano suchym powietrzem przez 2 godziny (Schemat 31). Po tym



Schemat 31. Reakcja utleniania kompleksów [RZn(L2)]_n (gdzie R = Et lub ^tBu) odpowiednio do [(L2)Zn(μ₃-OEt)]₄ i [(L2)Zn(μ₂-O^tBu)]₃.

czasie, w przypadku utleniania kompleksu [EtZn(L2)], usunięto nasadkę i zatężono roztwór macierzysty i w wyniku krystalizacji otrzymano związek alkoksyłowy [(L2)Zn(μ_3 -OEt) $_4$] z wydajnością ok. 84%. Natomiast, po utlenieniu kompleksu [tBuZn(L2)], tlen usunięto z środowiska reakcyjnego przy zastosowaniu układu pompa próżniowa/gaz obojętny i dodano heksanu do mieszaniny reakcyjnej, co pozwoliło w wyniku krystalizacji wyodrębnić związek alkoksyłowy [(L2)Zn(μ_2 -O^tBu) $_3$] z wydajnością ok. 69%. Nowe związki alkoksyłowe [(L2)Zn(μ_3 -OEt) $_4$] oraz [tBuZnO(L2) $_3$] scharakteryzowano za pomocą technik spektroskopowych, a ich budowę w ciele stałym określono metodą rentgenostrukturalną.



Rysunek 70. Struktura molekularna kompleksu [(L2)Zn(μ_3 -OEt) $_4$]. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunku.

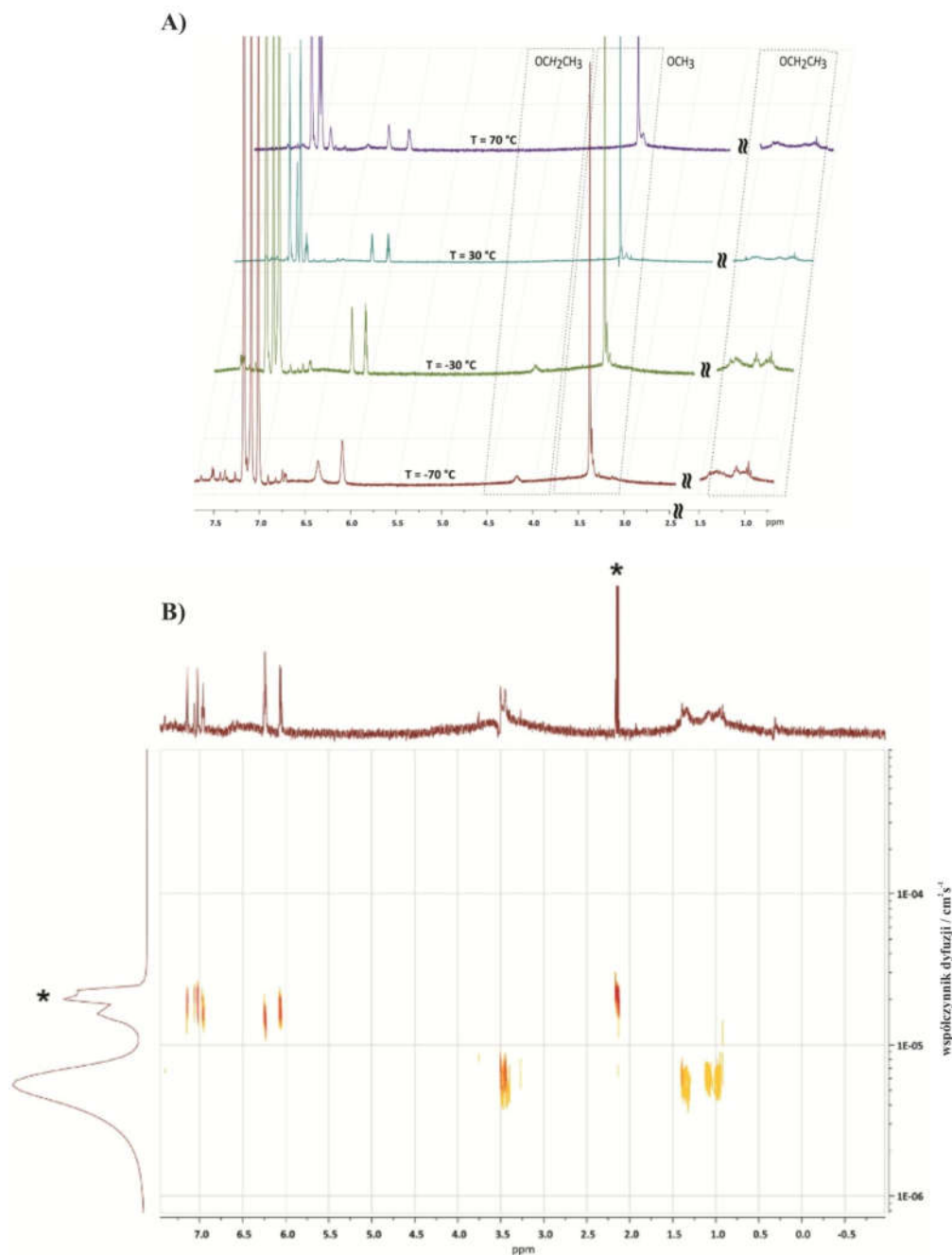
Na Rysunku 70 przedstawiono strukturę molekularną związku [(L2)Zn(μ_3 -OEt) $_4$], a w Tabeli 10 umieszczono wybrane długości wiązań oraz wielkości kątów. Związek [(L2)Zn(μ_3 -OEt) $_4$] jest tetramerycznym kompleksem krystalizującym w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Centralną część struktury tworzy kuban [Zn $_4$ O $_4$] zbudowany z naprzemiennie ułożonych atomów cynku oraz atomów tlenu pochodzących od grup etoksyłowych, które spinają trzy centra metaliczne, przyjmując koordynację typu μ_3 -OEt. Ligandy pirolowe chelatują atomy cynku, wysycając ich wolne miejsca koordynacyjne. Pięciokoordynacyjne atomy cynku o otoczeniu koordynacyjnym, ZnO $_4$ N posiadają geometrie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej. W pozycjach ekwatorialnych umiejscowione są dwa atomy tlenu pochodzące od grup alkoksyłowych oraz atom azotu od liganda. Atom tlenu karbonyłowego od grupy estrowej wraz z atomem tlenu od grupy alkoksyłowej znajdują się w pozycjach aksjalnych. Bliższa analiza długości wiązań w rdzeniu [Zn $_4$ O $_4$] wykazała, że długość wiązania

Zn-O_{etoksy} mieści się w przedziale 2,006 – 2,167 Å. Długości wiązań Zn-N i Zn-O_{karbonyl} wynoszą odpowiednio 1,921 – 1,942 Å i 2,278 – 2,319 Å. Należy podkreślić, że budowa związku [(L2)Zn(μ_3 -OEt)₄] jest wyjątkowo oryginalna i dotychczas nie była obserwowana dla związków alkoksylowych cynku stabilizowanych ligandami dwufunkcyjnymi.

Tabela 10. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w dla [(L2)Zn(μ_3 -OEt)₄].

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-N1	1.9210(38)	N1-Zn1-O1	130.495(145)	N3-Zn3-O4	135.449(127)
Zn1-O1	2.0172(32)	N1-Zn1-O3	141.021(149)	N3-Zn3-O3	135.988(139)
Zn1-O3	2.0272(31)	N1-Zn1-O2	111.074(129)	N3-Zn3-O1	108.912(147)
Zn1-O2	2.1571(26)	N1-Zn1-O5	78.175(126)	N3-Zn3-O9	79.493(151)
Zn1-O5	2.3727(28)	O1-Zn1-O3	86.324(125)	O4-Zn3-O3	87.247(118)
Zn2-N2	1.9418(34)	O1-Zn1-O2	83.649(114)	O4-Zn3-O1	82.100(119)
Zn2-O2	2.0225(32)	O1-Zn1-O5	95.431(112)	O4-Zn3-O9	94.106(122)
Zn2-O1	2.0278(26)	O3-Zn1-O2	81.472(110)	O3-Zn3-O1	82.878(121)
Zn2-O4	2.1667(34)	O3-Zn1-O5	87.100(111)	O3-Zn3-O9	88.838(124)
Zn2-O7	2.2782(34)	O2-Zn1-O5	168.57(101)	O1-Zn3-O9	171.027(120)
Zn3-N3	1.9387(38)	N2-Zn2-O2	132.598(142)	N4-Zn4-O2	137.996(148)
Zn3-O4	2.0057(26)	N2-Zn2-O1	138.500(129)	N4-Zn4-O4	134.234(143)
Zn3-O3	2.0223(33)	N2-Zn2-O4	111.648(143)	N4-Zn4-O3	108.583(126)
Zn3-O1	2.1553(31)	N2-Zn2-O7	79.555(143)	N4-Zn4-O11	79.197(126)
Zn3-O9	2.3005(34)	O2-Zn2-O1	86.903(118)	O2-Zn4-O4	86.477(131)
Zn4-N4	1.9333(40)	O2-Zn2-O4	82.515(121)	O2-Zn4-O3	81.964(111)
Zn4-O2	2.0082(31)	O2-Zn2-O7	91.000(121)	O2-Zn4-O11	92.601(113)
Zn4-O4	2.0275(33)	O1-Zn2-O4	81.316(111)	O4-Zn4-O3	83.226(112)
Zn4-O3	2.1547(26)	O1-Zn2-O7	89.108(112)	O4-Zn4-O11	90.889(112)
Zn4-O11	2.3187(27)	O4-Zn2-O7	168.680(126)	O3-Zn4-O11	172.200(101)

W widmie ¹H NMR zarejestrowanym po usunięciu lotnych produktów mieszaniny poreakcyjnej [EtZn(L2)]/O₂ nie zaobserwowano sygnałów od protonów nieutlenionych grup etylowych związanych z atomem cynku CH₃CH₂-Zn, co świadczy o utlenieniu wszystkich

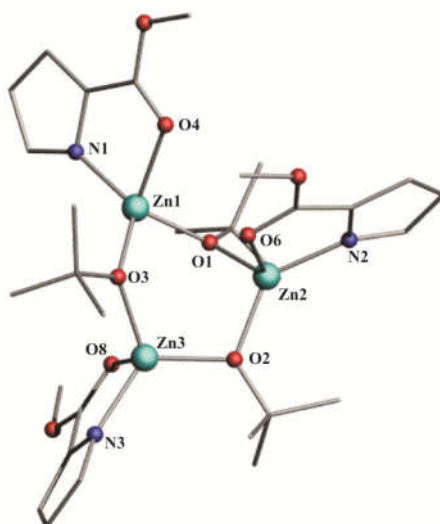


Rysunek 71. Widma ^1H NMR związku $[(\text{L}2)\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_4]$ A) wykonane w d_8 -toluenie w zakresie temperatur od -70°C do 70°C oraz B) DOSY ^1H NMR wykonane w d_8 -toluenie w 30°C ; gwiazdką zaznaczono sygnały od deuterowanego rozpuszczalnika.

grup alkilocynkowych. W widmach ^1H NMR związku alkoksylogowego $[(\text{L}2)\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_4]$ wykonanych w zakresie temperatur od -70 do 70°C (Rysunek 71) można wyróżnić tryplet przy 1,24 i kwartet przy 2,25 ppm, tj. charakterystyczne sygnały dla protonów utlenionej grupy etylowej $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-Zn}$. Singlet przy 3,62 ppm pochodzi od protonów grupy estrowej $\text{CH}_3\text{O-}$, a sygnały przy 6,74, 7,14, 7,45 ppm odpowiadają nierównocennym protonom

pierścienia pirolowego CH_{pirol} . Kompleks $[(\text{L}2)\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_4]$ scharakteryzowano również wykorzystując badania DOSY ^1H NMR, które wykazały, że zachowuje on tetrameryczną formę w roztworze toluenowym (Rysunek 71).

W kolejnym zadaniu cząstkowym, w wyniku utleniania kompleksu $[\text{tBuZn}(\text{L}2)]$ otrzymano bezbarwne monokryształy związku alkoksylogowego $[(\text{L}2)\text{Zn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_3]$ (Schemat 31). Wynik ten był w pewnym stopniu zaskakujący, ponieważ wcześniejsze badania pokazywały, że w reakcjach utleniania związków alkilocynkowych podstawnik *tert*-butylowy znajdujący się przy atomie cynku zwykle stabilizuje połączenia alkilonadtlenkowe. Wyizolowany kompleks $[(\text{L}2)\text{Zn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_3]$ scharakteryzowano w roztworze z wykorzystaniem technik spektroskopowych, a jego budowa w ciele stałym została potwierdzona badaniami rentgenograficznymi. Struktura molekularna kompleksu $[(\text{L}2)\text{Zn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_3]$ została pokazana na Rysunku 72, a wybrane długości wiązań oraz wartości kątów umieszczono w Tabeli 11. Kompleks krystalizuje w grupie przestrzennej *P-1*. Formalnie związek można przedstawić jako asocjat trzech monomerycznych cząsteczek $[\text{tBuOZn}(\text{L}2)]$. W budowie otrzymanego związku można wyróżnić centralny trinuklearny makrocykliczny rdzeń o wzorze $[\text{Zn}_3\text{O}_3]$, w którym dwa centra metaliczne są spinane przez atomy tlenu grupy *tert*-butoksylogowej, przyjmując koordynację typu $\mu_2\text{-O}$. Rdzeń $[\text{Zn}_3\text{O}_3]$ występujący w kompleksie mający formę pierścienia jest analogiczny do trimerycznej struktury postulowanej dla kompleksów alkilocynkowych.^[153] W porównaniu do opisanego wcześniej kompleksu



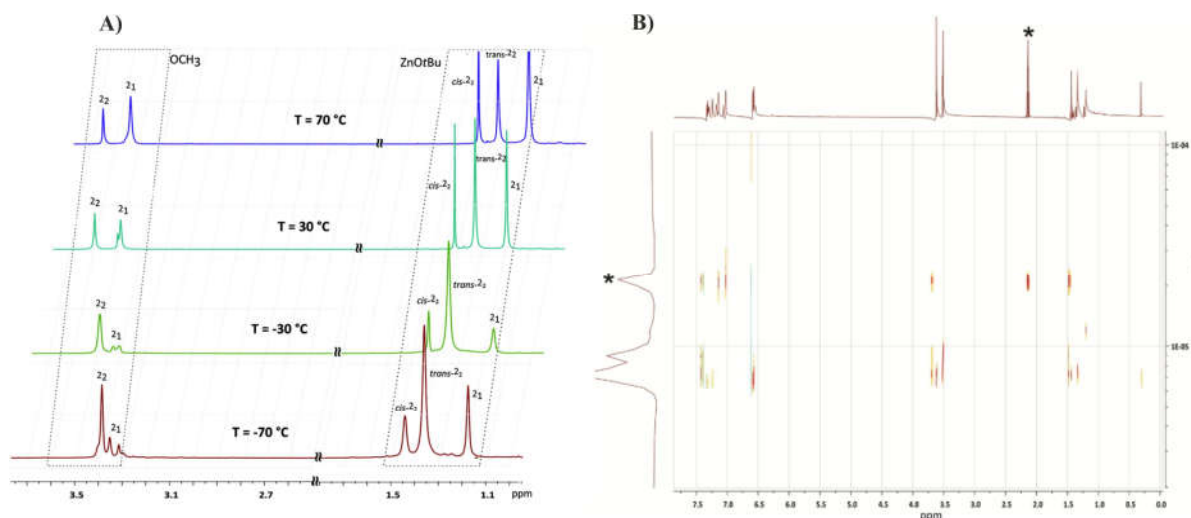
Rysunek 72. Struktura molekularna kompleksu $[(\text{L}2)\text{Zn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_3]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości rysunku.

etylocynkowego [(L2)Zn(μ_3 -OEt)₄] można zauważyć, że w przypadku związku [(L2)Zn(μ_2 -O^tBu)₃] wprowadzenie bardziej rozbudowanego podstawnika tertbutylowego uniemożliwiło utworzenie preferowanej termodynamicznie formy jaką jest tetramer. Wszystkie atomy cynku w omawianym kompleksie są czterokoordynacyjne. Zdeformowana tetraedryczna sfera koordynacyjna centrów metalicznych jest wysycona przez ligandy pirolowe, które podobnie jak w omawianym wyżej kompleksie [(L2)Zn(μ_3 -OEt)₄], przejawiają charakter chelatujący. Odległość między atomem cynku a azotu Zn-N wynosi od 1,961 do 1,978 Å, podczas gdy odległość w wiązaniu Zn-O_{karbonyl} mieści się w przedziale od 2,104 Å do 2,112 Å, a Zn-O_{alkoksy} mieści się w przedziale od 1,916 do 1,936 Å.

Tabela 11. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] dla [(L2)Zn(μ_2 -O^tBu)₃].

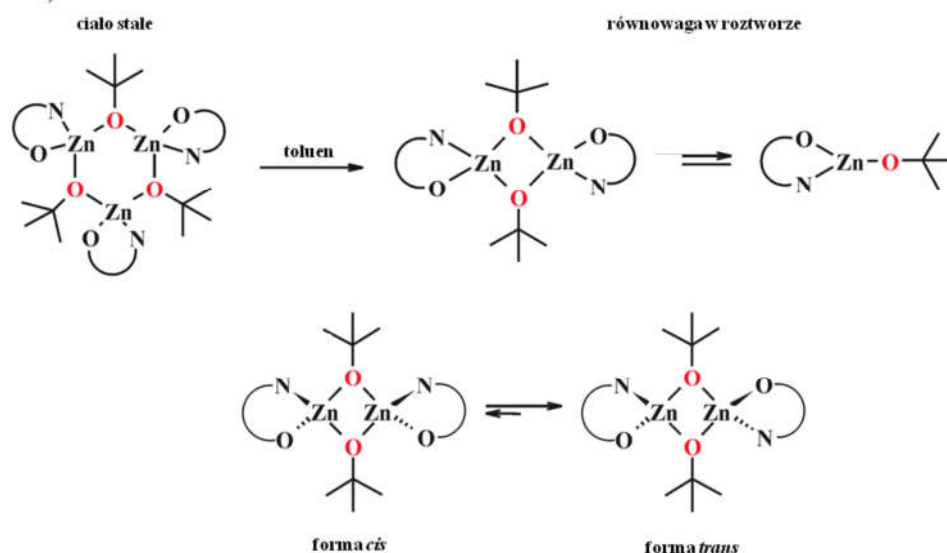
długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-O3	1.9159(19)	O3-Zn1-O1	96.199(83)	O3-Zn3-O2	107.365(83)
Zn1-O1	1.9278(20)	O3-Zn1-N1	127.671(99)	O3-Zn3-N3	123.111(90)
Zn1-N1	1.9612(25)	O3-Zn1-O4	116.782(84)	O3-Zn3-O8	105.704(82)
Zn1-O4	2.1094(23)	O1-Zn1-N1	126.638(95)	O2-Zn3-N3	121.072(96)
Zn2-O2	1.9215(21)	O1-Zn1-O4	104.931(84)	O2-Zn3-O8	112.233(81)
Zn2-O1	1.9447(19)	N1-Zn1-O4	82.922(88)	N3-Zn3-O8	83.008(98)
Zn2-N2	1.9611(25)	O2-Zn2-O1	97.984(85)		
Zn2-O6	2.1116(22)	O2-Zn2-N2	133.780(92)		
Zn3-O3	1.9339(20)	O2-Zn2-O6	107.079(83)		
Zn3-O2	1.9358(20)	O1-Zn2-N2	121.493(99)		
Zn3-N3	1.9777(25)	O1-Zn2-O6	109.491(81)		
Zn3-O8	2.1044(21)	N2-Zn2-O6	83.031(92)		

Interesujących wyników odnośnie budowy w roztworze dostarczyły widma ¹H NMR. W widmie ¹H NMR zarejestrowanym dla mieszaniny poreakcyjnej [^tBuZn(L2)]/O₂ po usunięciu lotnych produktów nie zauważono sygnałów charakterystycznych dla protonów z grupy ^tBu-Zn, co świadczy o utlenieniu wszystkich grup alkilocynkowych. Natomiast w widmie tym można wyróżnić po trzy singlety w przedziałach 1,21-1,42 ppm i 3,52-3,61 ppm, charakterystyczne odpowiednio dla utlenionej grupie *tert*-butylowej ^tBuO-Zn oraz dla protonów pochodzących od grupy estrowej liganda -OCH₃. Ponadto w zakresie od 6,70 do



Rysunek 73. Widma związku $[(L2)Zn(\mu_2-O'Bu)_3]$: A) 1H NMR wykonane w d_8 -toluenie w różnych temperaturach oraz B) DOSY NMR wykonane w d_8 -toluenie w $30^\circ C$, gwiazdką zaznaczono sygnały od deuterowanego rozpuszczalnika.

7,45 ppm występują również trzy pojedyncze sygnały odpowiadające protonom aromatycznym liganda pirolowego CH_{pirol} . Występowanie trzech grup sygnałów wskazuje, że w roztworze badany kompleks występuje w kilku formach. W celu potwierdzenia obecności układu równowagowego kilku form wykonano widma 1H NMR w zakresie temperatur od -70 do $70^\circ C$. W widmie 1H NMR zarejestrowanym w temperaturze $-70^\circ C$ widać trzy singlety odpowiadające protonom pochodzącym od grupy estrowej liganda $-OCH_3$ oraz utlenionej grupie *tert*-butylowej $^tBuO-Zn$. Wraz ze wzrostem temperatury do $70^\circ C$ wspomniane sygnały nadal są widoczne na widmie, natomiast ich względna intensywność uległa znacznej zmianie (Rysunek 73A). Otrzymane wyniki sugerują występowanie w roztworze toluenowym trzech form strukturalnych $[^tBuOZn(L2)]_n$. Badania DOSY NMR w $30^\circ C$ wskazują, że $[^tBuOZn(L2)]_n$ znajduje się w równowadze pomiędzy formą monomeryczną a dimeryczną. Dodatkowo, podwójny zestaw sygnałów odpowiadający dimerycznej formie $[^tBuOZn(L2)]_2$ dowodzi obecności dwóch izomerów pod postacią *cis* i *trans* (Rysunek 74 i Tabela 12). Analiza widm 1H NMR wykonanych w różnych temperaturach wskazuje również na dominację jednej formy dimerycznej, prawdopodobniej izomeru *trans* nad drugą *cis*. Występowanie dobrze rozdzielonych sygnałów nawet w temperaturze $70^\circ C$ świadczy o stosunkowo powolnych procesach wymiany pomiędzy poszczególnymi formami $[^tBuOZn(L2)]_n$.



Rysunek 74. Równowagi kompleksu $[(L2)Zn(\mu_2-O^tBu)_3]$ występujące w roztworze toluenowym.

Tabela 12. Parametry pomiarów DOSY NMR dla $[^tBuOZn(L2)]_3$.

	D [$10^{10} m^2 s^{-1}$]	Rh [Å]	MW _{cal} [$g \cdot mol^{-1}$]	MW _{exp} [$g \cdot mol^{-1}$]	n
$[^tBuOZn(L2)]_2$	7,23	6,00	262,61	514,55	1,96
$[^tBuOZn(L2)]$	8,99	4,83	262,61	267,65	1,02

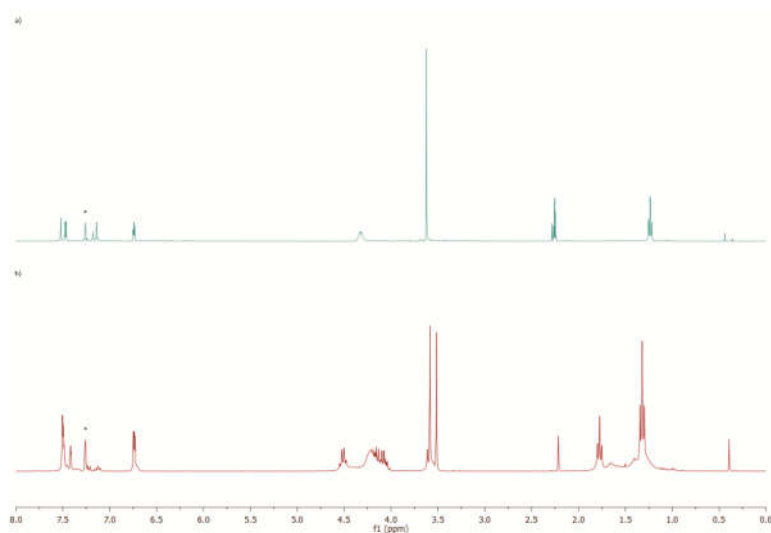
Należy podkreślić, że opisane kompleksy alkoksycynkowe, $[(L2)Zn(\mu_3-OEt)_4]$ o kubicznym rdzeniu cynkowo-alkoksyłowym i $[(L2)Zn(\mu_2-O^tBu)_3]$ o trinuclarny cyklicznym rdzeniu cynkowo-alkoksyłowym, w których centra metaliczne są chelatowane przez terminalne ligand dwyfunkcyjny, reprezentują dotychczas niespotykane motywy strukturalne w bogatej rodzinie związków alkoksyłowych cynku. Otrzymane wyniki niewątpliwie wnoszą nową jakość do chemii związków alkilocynkowych i alkoksycynkowych i stały się podstawą publikacji w Chemical Communications.¹⁵⁴

3.2.1.1.1. Badanie reaktywności kompleksu etylcynkowego stabilizowanego monoanionowym ligandem o szkieletce pirolowym względem wybranych alkoholi

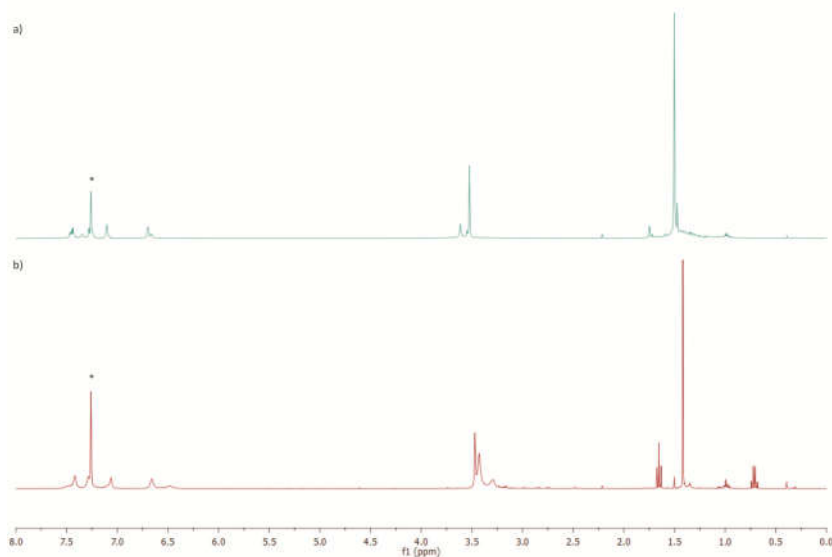
Związki alkoksyłowe cynku są powszechnie wykorzystywane jako inicjatory polimeryzacji monomerów heterocyklicznych. Zwykle tego typu inicjatory otrzymywane są *in situ* w reakcjach alkoholizy pomiędzy wyjściowym kompleksem metaloorganicznym i odpowiednim alkoholem.^[155] Dlatego w kolejnym etapie postanowiono sprawdzić czy związki alkoksycynkowe $[(L2)Zn(\mu_3-OEt)_4]$ oraz $[(L2)Zn(\mu_2-O^tBu)_3]$ można otrzymać

Wyniki własne

na drodze alkoholizy związku etylocynkowego o wzorze $[\text{EtZn}(\text{L}2)]_n$. W tym celu do roztworu kompleksu $[\text{EtZn}(\text{L}2)]_n$ w toluenie dodawano kroplami równomolową ilość bezwodnego oraz odtlenionego alkoholu etylowego lub alkoholu *tert*-butylowego w temp. -78°C . Następnie każdą z mieszanin reakcyjne ogrzano do temperatury pokojowej i reakcje kontynuowano



Rysunek 75. Widmo ^1H NMR (CDCl_3 , 20°C) produktów otrzymanych w reakcji (a) utlenienia kompleksu $[\text{EtZn}(\text{L}2)]_n$ oraz (b) jego alkoholizy z EtOH; gwiazdką zaznaczono sygnały od deuterowanego rozpuszczalnika.

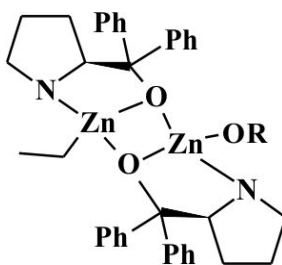


Rysunek 76. Widmo ^1H NMR (CDCl_3 , 20°C) (a) dla reakcji utlenienia kompleksu $[\text{tBuZn}(\text{L}2)]_n$ oraz (b) jego alkoholizy z tBuOH ; gwiazdką zaznaczono sygnały od deuterowanego rozpuszczalnika.

przez 24 godziny. Pomimo wielokrotnych prób przeprowadzonych w różnych warunkach, w obu przypadkach nie wyizolowano produktów w postaci monokryształów odpowiednich

do badań rentgenostrukturalnych. Dodatkowo, szczegółowa analiza widm ^1H NMR uzyskanych po usunięciu lotnych składników z mieszanin poreakcyjnych wykazała, że obie reakcje prowadziły do skomplikowanych mieszanin produktów (Rysunki 75 i 76).

Uzyskane dane nie tylko pokazują wyraźną różnicę pomiędzy wynikami reakcji utleniania i alkoholizy badanych kompleksów alkilocynkowych, ale także zaznaczają przewagę procesu kontrolowanego utleniania nad protonolizą. Jednocześnie wyniki te pokazują, że proces alkoholizy kompleksów alkilocynkowych nie jest wbrew pozorom trywialny i może prowadzić do złożonych mieszanin produktów. Obserwacje te przeczą powszechnie spotykanym w literaturze założeniom o selektywnym przebiegu reakcji kompleksów alkilocynkowych $[\text{RZn}(\text{L})]$ (gdzie R = grupa alkilowa, L = ligand stabilizujący) z alkoholami. Szczególnie ten aspekt dotychczas umykał uwadze szerokim rzeszom badaczy, którzy rutynowo generują *in situ* aktywne układy katalityczne w reakcjach kompleksów $[\text{RZn}(\text{L})]$ z wybranym alkoholem. Jednym z najbardziej spektakularnych przykładów tego typu praktyk jest układ katalityczny generowany *in situ* w reakcji kompleksu $[\text{RZn}(\text{O},\text{N})]$ (gdzie R = grupa alkilowa, O,N = ligand stabilizujący) z alkoholem do asymetrycznej naprzemiennej kopolimeryzacji tlenku cykloheksenu z CO_2 .^[156] Na przestrzeni dwóch dekad zakłada się dimeryczną budowę centrum katalitycznego o formule $[\text{RZn}(\text{O},\text{N})][\text{ROZn}(\text{O},\text{N})]$ (Rysunek 77), jednak próby wyizolowania tego typu związków w reakcjach alkoholizy zawsze kończyły się niepowodzeniem.^[157]

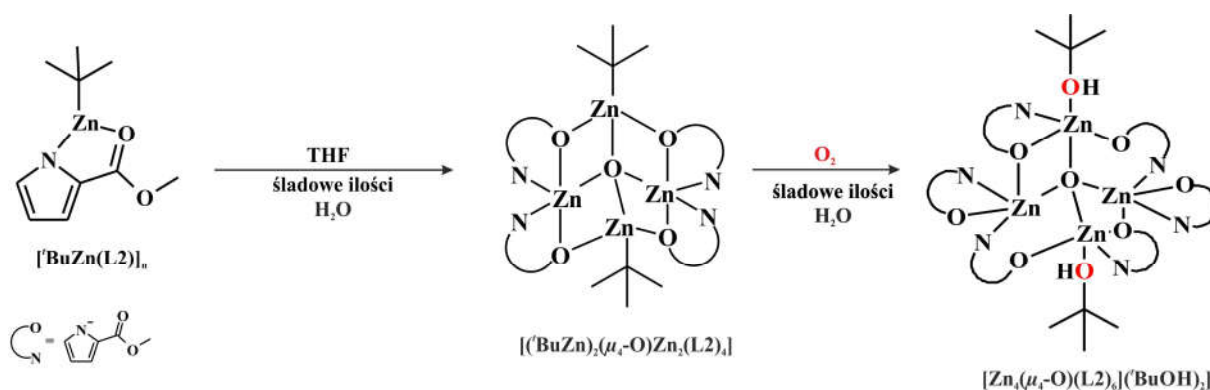


Rysunek 77. Zakładana dimeryczna budowa centrum katalitycznego o ogólnym wzorze $[\text{RZn}(\text{O},\text{N})][\text{ROZn}(\text{O},\text{N})]$ (gdzie R = grupa alkilowa, O,N = ligand stabilizujący).

3.2.1.2. Reakcja tlenu molekularnego z *tert*-butylooksocynkową pochodną estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksylowego.

W Rozdziale 3.1.1.3 została omówiona synteza kompleksu $[(^t\text{Bu})_2\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}2)_4]$ oraz jego budowa. Ciekawym aspektem prowadzonych prac było sprawdzenie wpływu motywu oksocynkowego $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ na utlenienie grupy alkilocynkowej. W tym celu otrzymano *in-situ* kompleks oksocynkowy $[(^t\text{Bu})_2\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}2)_4]$ w bezpośredniej

równomolowej reakcji między proligandem a ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$, który następnie wystawiono na działanie O_2 . W wyniku tej reakcji wyizolowano wyjątkowo oryginalny kompleks $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}2)_6({}^t\text{BuOH})_2]$. Wbrew oczekiwaniom otrzymany związek nie zawiera grup alkoksylowych $\text{Zn-O}^t\text{Bu}$, a jego budowę formalnie można przedstawić jako neutralną jednostkę okosocynkową $\{[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}2)_6]$ ze skoordynowanymi cząsteczkami ${}^t\text{BuOH}$ do dwóch centrów cynkowych. Obecność cząsteczek ${}^t\text{BuOH}$ wskazuje, że w trakcie badanej reakcji następuje utlenienie ugrupowania ${}^t\text{Bu-Zn}$ do ${}^t\text{BuO-Zn}$, ale prawdopodobnie śladowe ilości wody w środowisku reakcji prowadzą do hydrolizy grup alkoksylowych.^[40]

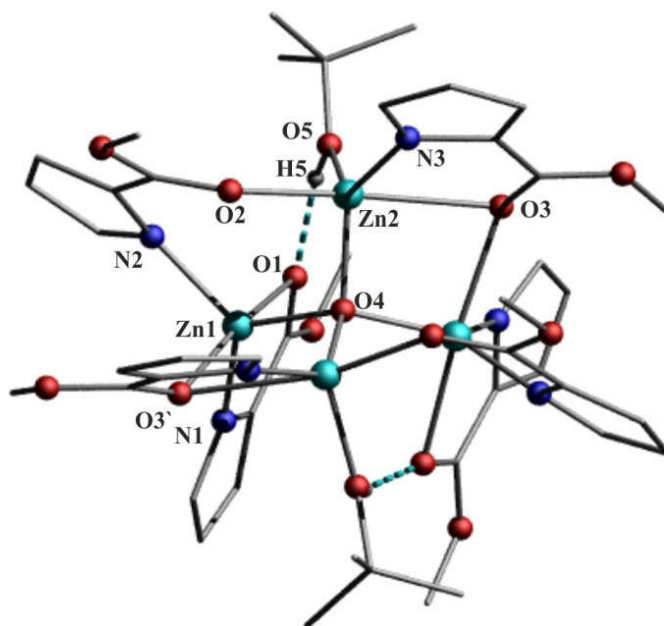


Schemat 32. Transformacje kompleksu *tert*-butylocynkowego $[\text{BuZn}(\text{L}2)]_n$ pod wpływem wody i tlenu molekularnego.

Bezbarwne monokryształy związku $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L}2)_6({}^t\text{BuOH})_2]$ odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych wyizolowano w 5°C z mieszaniny rozpuszczalników heksan\toluen po upływie doby z niską wydajnością. Dodatkowo otrzymany produkt scharakteryzowano w roztworze z wykorzystaniem pomiarów spektroskopowych ${}^1\text{H}$ NMR i IR, a jego budowa w ciele stałym została potwierdzona pomiarami rentgenostrukturalnymi. Widmo ${}^1\text{H}$ NMR wyizolowanego kompleksu nie jest do końca informatywne, ponieważ widoczne są jedynie sygnały pochodzące od protonów liganda oraz grupy *tert*-butylowej. Nie widać natomiast sygnałów, które można przypisać protonom od grupy hydroksylowej. Jednak w widmie IR można zauważyć poszerzone pasmo znajdujące się w zakresie od 3643 do 3128 cm^{-1} . Świadczy to o występowaniu ugrupowania OH^- , które można powiązać ze sprotonowaną formą grupy *tert*-butoksyłowej, tzn. alkoholu *tert*-butylowego, ${}^t\text{BuOH}$. Natomiast w widmie ${}^1\text{H}$ NMR kompleksu można wyróżnić m.in. singlet przy $1,33\text{ ppm}$ (od grupy ${}^t\text{Bu}$). Singlet przy $3,64\text{ ppm}$ oraz sygnały przy $6,69$, $7,14$ i $7,33\text{ ppm}$ można przypisać odpowiednio protonom grupy estrowej i pierścieniu pirolowemu liganda. Stosunek intensywności sygnałów

pochodzących od protonów grupy *tert*-butylowej alkoholu do protonów grupy estrowej liganda jest w dobrej zgodności z przyjętą stechiometrią otrzymanego produktu.

Struktura molekularna kompleksu $[Zn_4(\mu_4-O)(L2)_6(^tBuOH)_2]$ została jednoznacznie potwierdzona badaniami rentgenograficznymi i przedstawiona na Rysunku 78. W Tabeli 13 umieszczono wybrane długości wiązań oraz wartości kątów. Oksocynkowy związek krystalizuje w grupie przestrzennej *P-1*. Wszystkie centra metaliczne w omawianym czterocynkowym związku są pięciokoordynacyjne, przy czym sfera koordynacyjna dwóch atomów cynku typu ZnO_3N_2 przyjmuje kształt bipiramidy trygonalnej, a w pozostałych o otoczeniu ZnO_4N ma kształt piramidy tetragonalnej. W pozycjach ekwatorialnych bipiramidy trygonalnej znajdują się atomy azotu pochodzące od ligandów oraz anion μ_4-O^{2-} . W pozycjach aksjalnych zlokalizowane są atomy tlenu karbonylowego grupy estrowej pochodzące od ligandów. Sfera koordynacyjna pozostałych centrów cynkowych ZnO_4N wysycona jest przez atomy tlenu skoordynowanych cząsteczek alkoholu *tert*-butylowego. Należy również zwrócić uwagę, że w opisywanym kompleksie ligand pirolowy przyjmuje trzy sposoby koordynacji: chelatujący, mostkujący oraz chelatująco-mostkujący.



Rysunek 78. Struktura molekularna kompleksu $[Zn_4(\mu_4-O)(L2)_6(^tBuOH)_2]$ z zaznaczonym wewnętrznocząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Pozostałe atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Długości wiązań pomiędzy anionem μ_4-O^{2-} i czterema atomami cynku skoordynowanymi do niego wynosi między 1,943 a 1,979 Å i jest podobna do długości analogicznych wiązań w kompleksie $[(^tBu)_2Zn_4(\mu_4-O)(L2)_4]$, która wynosi 1,935 – 1,973 Å. Odległość między

atomem tlenu pochodzącym od alkoholu *tert*-butylowego a centrum metalicznym wynosi Zn-O 2,493 Å. Natomiast długość wiązań Zn-O_{karbonyl} i Zn-N, mieści się odpowiednio w przedziale od 2,011 do 2,365 Å oraz 1,933 – 1,981 Å. Długość wewnętrznocząsteczkowego wiązania wodorowego między O1 i H5 wynosi 1,992 Å. Analogiczne długości w kompleksie [(^tBu)₂Zn₄(μ₄-O)(L2)₄] wynoszą Zn-O_{karbonyl} 2,201 – 2,399 Å, a długość wiązań Zn-N znajduje się w granicach od 1,935 do 1,948 Å.

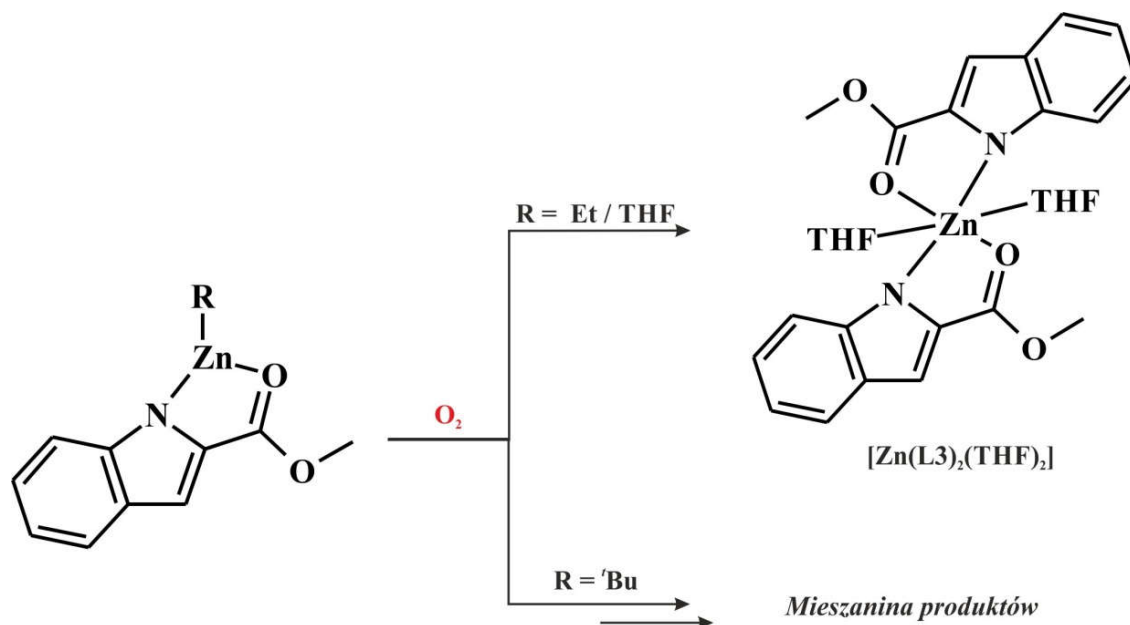
Tabela 13. Wybrane parametry geometryczne dla związku [Zn₄(μ₄-O)(L2)₆(^tBuOH)₂]

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-N1	1.9546(1)	N1-Zn1-O4	121.220(4)	N3-Zn2-O4	131.293(4)
Zn1-O4	1.9793(1)	N1-Zn1-N2	119.276(4)	N3-Zn2-O6	123.079(4)
Zn1-N2	1.9812(1)	N1-Zn1-O3'	91.491(3)	N3-Zn2-O2	95.104(3)
Zn1-O3'	2.2251(1)	N1-Zn1-O1	77.458(3)	N3-Zn2-O5	75.030(3)
Zn1-O1	2.3653(1)	O4-Zn1-N2	119.086(4)	O4-Zn2-O6	98.936(3)
Zn2-N3	1.9334(1)	O4-Zn1-O3'	89.659(3)	O4-Zn2-O2	96.002(3)
Zn2-O4	1.9430(1)	O4-Zn1-O1	96.083(3)	O4-Zn2-O5	84.469(3)
Zn2-O3	2.0112(1)	N2-Zn1-O3'	95.352(3)	O6-Zn2-O2	105.657(3)
Zn2-O2	2.0827(1)	N2-Zn1-O1	90.109(3)	O6-Zn2-O5	87.279(3)
Zn2-O5	2.4929(1)	O3'-Zn1-O1	168.948(3)	O2-Zn2-O5	166.768(4)

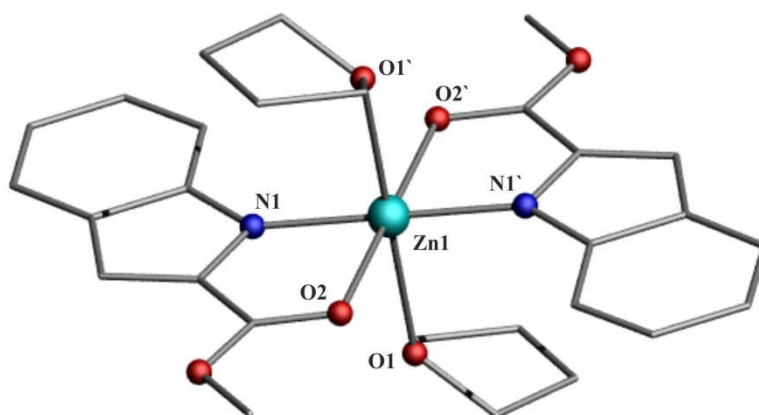
3.2.1.3. Reakcje tlenu molekularnego z alkilocynkowymi pochodnymi estru metylowego kwasu 2-indolokarboksylianowego

Wyjątkowo zaskakujące wyniki otrzymano badając reakcje utleniania alkilocynkowych pochodnych estru metylowego kwasu 2-indolokarboksylianowego, tj. związków [(RZn(L3))_n] (gdzie R = Et lub ^tBu) (Schemat 33). W przypadku utleniania kompleksu [EtZn(L3)] wyizolowano z mieszaniny poreakcyjnej bischelatowy kompleks o wzorze [Zn(L3)₂(THF)₂]. Natomiast w widmie ¹H NMR wykonanym dla mieszaniny poreakcyjnej oprócz sygnałów charakterystycznych dla związku bischelatowego cynku obserwuje się sygnały odpowiadające protonom pochodzącym od ugrupowań CH₃CH₂-Zn oraz CH₃CH₂O-Zn. W widmie ¹H NMR otrzymanym z kryształów kompleksu [Zn(L3)₂(THF)₂] obecne są sygnały charakterystyczne dla protonów od liganda indolowego, znajdujące się przy 4,18 ppm (singlet od CH₃O-) oraz w przedziale od 6,78 do 8,11 ppm (CH_{indol}). Sygnały przy 1,74 i 3,57 ppm odpowiadają protonom należącym do cząsteczek

rozpuszczalnika tetrahydrofuranu CH_2THF i OCH_2THF . Na podstawie tych obserwacji wydaje się prawdopodobne założenie, że w wyniku utleniania kompleksu $[\text{EtZn}(\text{L3})]$ powstaje związek alkoksydowy $[\text{EtOZn}(\text{L3})]$, który jest stosunkowo nietrwały i dysproporcjonuje do kompleksu bischelatowego $[\text{Zn}(\text{L3})_2(\text{THF})_2]$ i związku $[\text{EtZnOEt}]$.



Schemat 33. Reakcja utleniania kompleksów $[(\text{RZn}(\text{L3}))_n]$ (gdzie $\text{R} = \text{Et}$ lub tBu) tlenem molekularnym.



Rysunek 79. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Zn}(\text{L3})_2(\text{THF})_2]$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

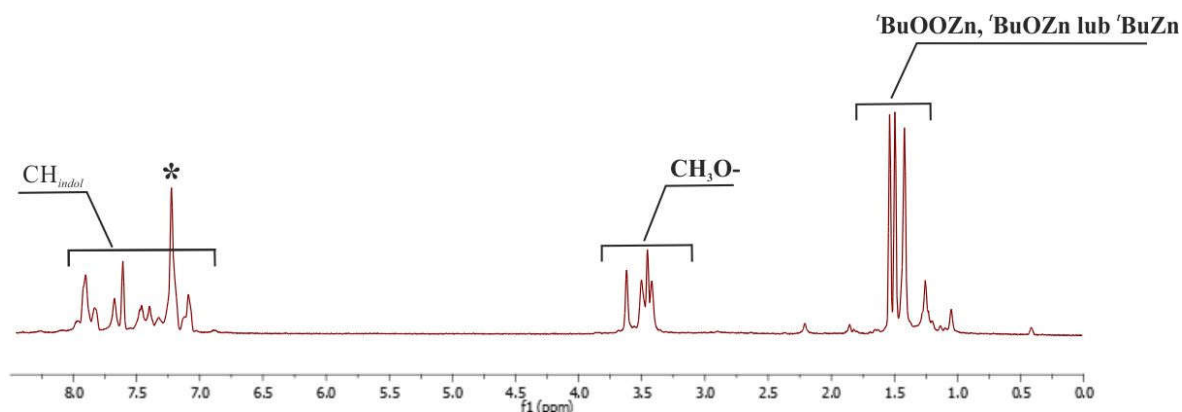
Pomiar rentgenostrukturalny dostarczył jednoznacznego potwierdzenia otrzymanego bischelatowego kompleksu $[\text{Zn}(\text{L3})_2(\text{THF})_2]$, który krystalizuje w grupie przestrzennej $P-1$. Struktura molekularna kompleksu została umieszczona na Rysunku 79, natomiast wybrane długości wiązań oraz wartości kątów zostały umieszczone w Tabeli 14. Przedstawiony

bischelatowy kompleks tworzy dwa pięciocłonowe pierścienie $ZnNC_2O$, połączone przez wspólny atom cynku. Dwa ligandy indolowe chelatujące sześciokoordynacyjne centrum cynkowe znajdują się w jednej płaszczyźnie. Sfera koordynacyjna centralnego atomu cynku jest wysycona przez dwie cząsteczki donorowego rozpuszczalnika. Dzięki temu uzyskuje on geometrię oktaedru, przypominającą zdeformowaną bipiramidę tetragonalną. Odległość w wiązaniach Zn-N i Zn-O_{karbonyl} wynosi odpowiednio 1,965 Å i 2,246 Å. Długość wiązania Zn-O_{THF} wynosi 2,332 Å.

Tabela 14. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie [Zn(L3)₂(THF)₂]

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-N1	1.9655(1)	O2-Zn1-O1	87.622(1)	O2-Zn1-O2'	180.000(1)
Zn1-O2	2.2464(2)	N1-Zn1-O2	80.418(1)	N1-Zn1-N1'	180.000(1)
Zn1-O1	2.3323(2)	N1-Zn1-O1	91.747(0)		

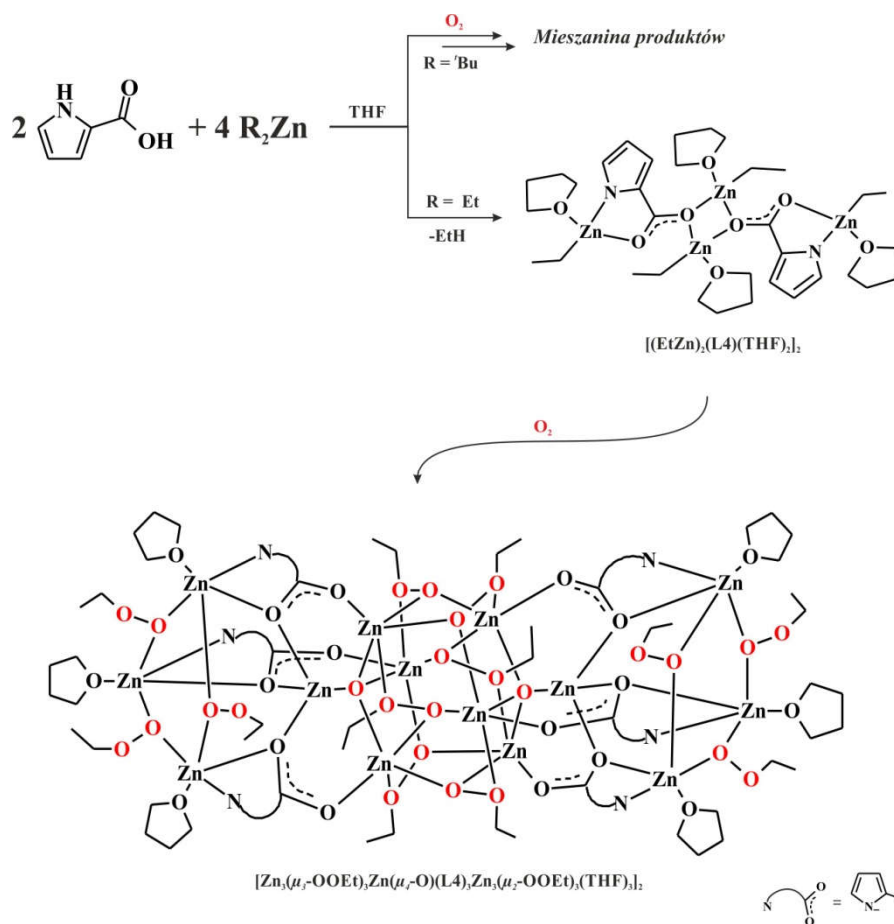
W przypadku utleniania kompleksu [^tBuZn(L3)] nie wyodrębniono zdefiniowanego produktu. Widmo ¹H NMR zarejestrowane po usunięciu lotnych produktów z mieszaniny poreakcyjnej dla układu [(^tBuZn(L3))/O₂] wskazuje złożony charakter oraz na tworzenie się złożonej mieszaniny produktów. W widmie można wyróżnić sygnały odpowiadające prawdopodobnie ugrupowaniu ^tBu-Zn jak i ^tBuO-Zn (ewentualnie też ^tBuOO-Zn) w zakresie od 1,14 do 1,42 ppm, a także sygnały od protonów pochodzących od grupy estrowej liganda CH₃O- występujące w przedziale od 3,32 do 3,52 ppm. Natomiast złożony zestaw sygnałów protonów pierścienia indolowego CH_{indol} występuje w zakresie od 7,00 do 7,86 ppm (Rysunek 80). Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że ester metylowy kwasu 2-indolokarboksyłanowego jest stosunkowo labilnym O,N-ligandem i nieefektywnym ligandem w stabilizacji produktów utlenienia.



Rysunek 80. Widmo ^1H NMR mieszaniny reakcyjnej $^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ z H-L3, otrzymane w C_6D_6 w 20°C ; gwiazdką zaznaczono sygnały od deuterowanego rozpuszczalnika.

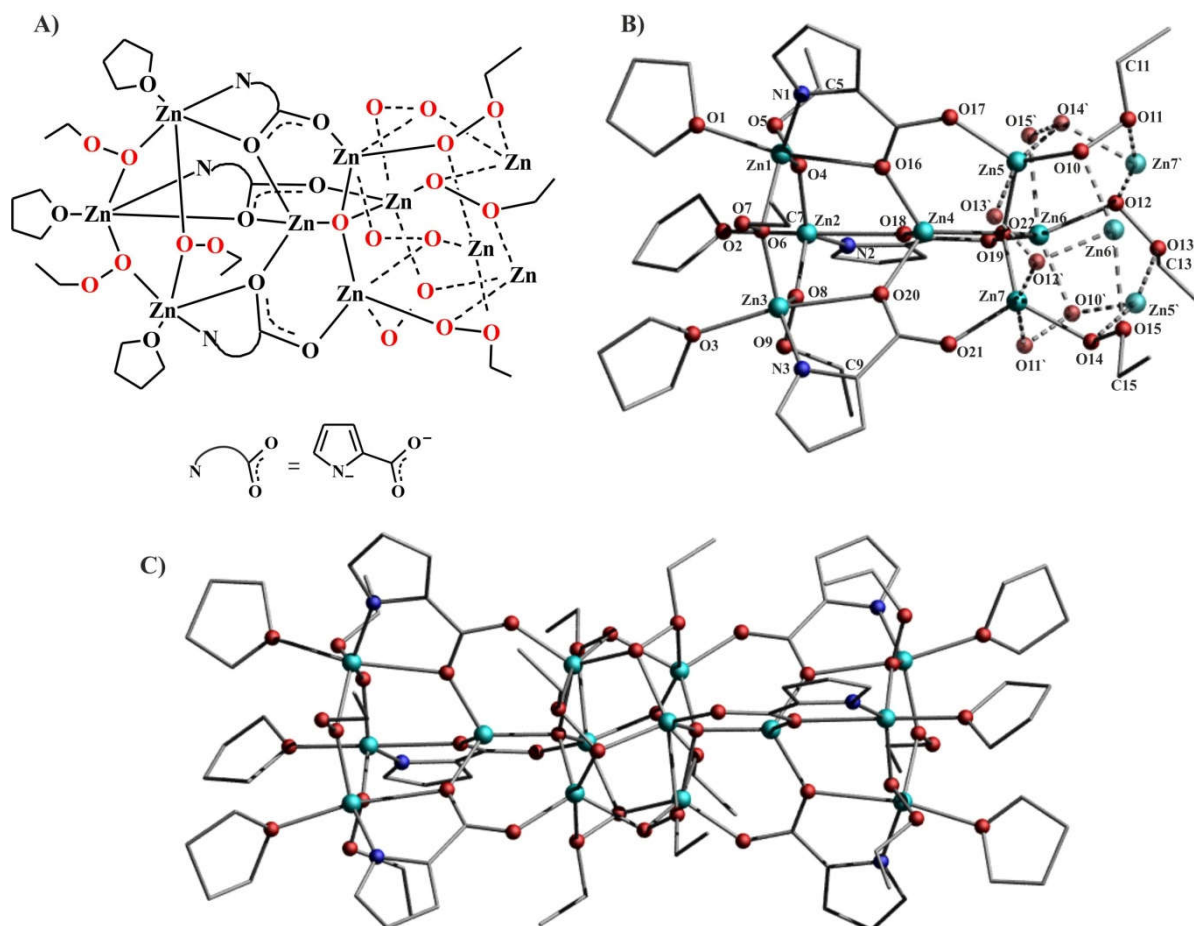
3.2.1.4. Reakcje tlenu molekularnego z alkilocynkowymi pochodnymi kwasu 2-pirolokarboksylianowego.

Alkilocynkowe pochodne kwasu 2-pirolokarboksylianowego $[(\text{RZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ (gdzie $\text{R} = \text{Et}$ lub ^tBu) utleniono według następującej procedury. W naczyniu Schlenka zawierającym roztwór kompleksu alkilocynkowego w THF, schłodzonym do temperatury -78°C , wprowadzono nadmiar suchego O_2 . Naczynie Schlenka umieszczono w lodówce (temperatura w niej panująca wynosiła 5°C) na około 30 min, po tym czasie wyrównano ciśnienie w naczyniu reakcyjnym przy użyciu układu próżnia/azot i umieszczone je ponownie w lodówce. Obrazowo przebieg badanych reakcji przedstawiono na Schemat 34. Wykorzystując powyższą procedurę, po 24 godzinach otrzymano bezbarwne monokryształy bardzo oryginalnego czternastordzeniowego kompleksu etylo-nadtlenkowego cynku $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-OOEt})_3\text{Zn}(\mu_4\text{-O})(\text{L4})_3\text{Zn}_3(\mu_2\text{-OOEt})_3(\text{THF})_3]_2$ odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych ze stosunkowo dużą wydajnością. Ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność produktu utleniania w dostępnych w laboratorium rozpuszczalnikach deuterowanych, próby scharakteryzowania kompleksu przy użyciu metod spektroskopowych nie powiodły się. Jednocześnie stwierdzono, że związek $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-OOEt})_3\text{Zn}(\mu_4\text{-O})(\text{L4})_3\text{Zn}_3(\mu_2\text{-OOEt})_3(\text{THF})_3]_2$ odznacza się dużą niestabilnością i z łatwością eksploduje w trakcie ucierania monokryształów szklaną bagietką w naczyniu Schlenka w atmosferze azotu.



Schemat 34. Reakcja utleniania kompleksów $[(\text{RZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ (gdzie $\text{R} = \text{Et}$ lub tBu) tlenem molekularnym.

Budowa molekularna związku $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-OOEt})_3\text{Zn}(\mu_4\text{-O})(\text{L4})_3\text{Zn}_3(\mu_2\text{-OOEt})_3(\text{THF})_3]_2$ została przedstawiona na Rysunku 81. Wyizolowany związek krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Kompleks może być rozpatrywany jako układ zbudowany z dwóch oksocynkowych jednostek $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$, dwóch peryferyjnych pierścieni $[\text{Zn}(\mu_2\text{-OOEt})_3]$ i centralnego rdzenia $[\text{Zn}(\mu_3\text{-OOEt})_6]$. Oprócz czternastu centrów cynkowych w kompleksie obecnych jest dwanaście grup alkilooxidynkowych oraz sześć molekuł liganda. Ponadto sześć cząsteczek rozpuszczalnika wysyca wolne miejsca koordynacyjne peryferyjnych atomów cynku. W budowie otrzymanego związku można wyróżnić centralnie umieszczony heksametryczny klaster $[\text{Zn}(\mu_3\text{-OOEt})_6]$ utworzy przez grupy alkilooxidynkowe mostkujące trzy atomy cynku w sposób $\mu_3\text{-OOEt}$. Wspomniana podjednostka $[\text{Zn}(\mu_3\text{-OOEt})_6]$ składa się z sześciu pięcioczłonowych pierścieni $[\text{Zn}_2\text{O}_3]$. Natomiast peryferyjne atomy cynku tworzą makrocykliczne pierścienie o wzorze $[\text{Zn}_3\text{O}_3]$, w których dwa sąsiednie centra metaliczne są spinane przez tleny grup alkilooxidynkowych w sposób $\mu_2\text{-OOEt}$. Zewnętrzne układy makrocykliczne są połączone z resztą klastera za pomocą atomów tlenu pochodzących od

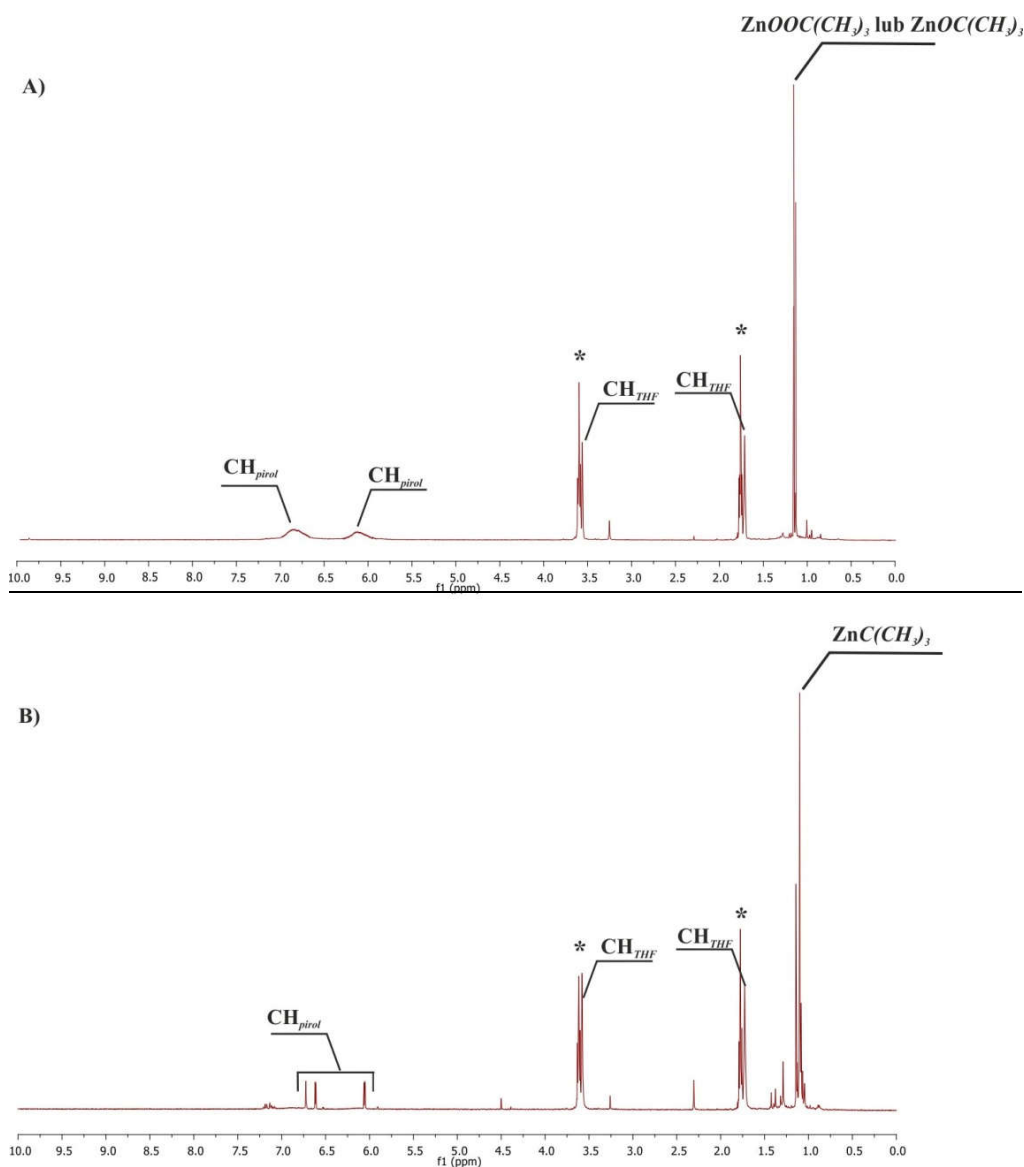


Rysunek 81. A i B) Jednostka asymetryczna oraz C) struktura molekularna kompleksu $[Zn_3(\mu_3\text{-OOEt})_3Zn(\mu_4\text{-O})(L4)_3Zn_3(\mu_2\text{-OOEt})_3(\text{THF})_3]_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

grup karboksylowych ligandów pirolowych. Sześć grup karboksylowych od ligandów wchodzących w skład kompleksu spełnia rolę mostkującą, łącząc po trzy atomy cynku. Co ciekawe, sześć peryferyjnych atomów cynku jest chelatowych przez atom azotu pochodzący od pierścienia pirolowego oraz atom tlenu od grupy karboksylowej liganda. Sposób koordynacji liganda do centrów cynkowych może być rozpatrywany jako chelatująco-mostkujący. W budowie otrzymanego związku można wyróżnić dwa czterokoordynacyjne atomy cynku o tetraedrycznym kształcie sfery koordynacyjnej ZnO_4 , która wysycona jest przez trzy atomy tlenu pochodzące od grupy karboksylowej liganda oraz anion $\mu_4\text{-O}^{2-}$. Sfera koordynacyjna połowy z dwunastu pięciokoordynacyjnych centrów metalicznych ZnO_5 , kształtem przypomina piramidę tetragonalną. Podstawę stanowią atomy tlenu pochodzące od grup alkilnadtlenkowych, a w wierzchołku usytuowany jest atom tlenu od grupy karboksylowej liganda. Pozostałe sześć atomów metalu ZnO_4N , ma sferę koordynacyjną kształtem podobną do bipiramidy trygonalnej. W pozycjach ekwatorialnych znajdują się dwa

atomy tlenu od grup alkilonadtlenkowych oraz atom azotu liganda. Pozycje ekwatorialne okupowane są przez atomy tlenu pochodzące od grupy karboksylowej liganda i solwujące cząsteczki THF-u. Na podstawie występowania ugrupowań $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$ można wnioskować o homolitycznym rozpadzie wiązania O-O w początkowo utworzonym układzie alkilonadtlenkowym $[ZnOOEt]$. W tym miejscu warto podkreślić, że analogiczny fragment $[Zn(\mu_3-OOEt)]_6$ występuje w kompleksie $[Zn_4(\mu_3-OOtBu)_3(\mu_4-O)(O_2CEt)_3]_2$. Dodatkowo sposób koordynacji typu μ_3-OOEt atomu tlenu do centrum metalicznego można zaobserwować, zarówno w związku $[Zn_4(\mu_3-OOtBu)_3(\mu_4-O)(O_2CEt)_3]_2$ jak i $[{}^tBuZn(tbo)]_2[(tbo)Zn(\mu_3-OO{}^tBu)]$.^[73,74] Słaba jakość pomiaru rentgenostrukturalnego uniemożliwiła dokładną analizę wartości kątów jak i długości wiązań w kompleksie oskonadtlenkowym.

W przypadku produktu utleniania związku $[({}^tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ pomimo wielokrotnych prób krystalizacji jak i różnych sposobów utlenienia nie wyizolowano odpowiednich kryształów do pomiarów rentgenostrukturalnych. Produkt utlenienia krystalizuje pod postacią bezbarwnego polikrystalicznego ciała stałego. W widmie 1H NMR zarejestrowanym po usunięciu lotnych produktów z mieszaniny $[({}^tBuZn)_2(L4)(THF)_2]_2/O_2$ można wyróżnić singlet przy 1,15 ppm, który odpowiada protonom utlenionej grupy ${}^tBu-Zn$. Natomiast sygnały o przesunięciach chemicznych 6,14, 6,75 i 6,89 ppm można przypisać protonom pochodzącym od dianionowego liganda pirolowego L4 CH_{pirol} , a przy 1,72 i 3,54 ppm protonom od rozpuszczalnika THF-u, (CH_{2THF} i OCH_{2THF}) (Rysunek 82).



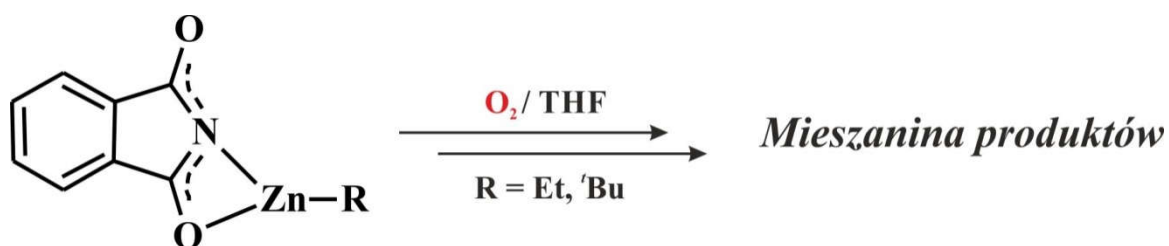
Rysunek 82. Porównanie widm ^1H NMR A) produktu utlenienia kompleksu $[(^t\text{BuZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$; B) kompleksu $[(^t\text{BuZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$, otrzymanych w d_8 -THF; gwiazdką zaznaczono sygnały od deuterowanego rozpuszczalnika.

3.2.1.5. Reakcje tlenu molekularnego z alkilocynkowymi pochodnymi ftalimidowymi.

Alkilocynkowe pochodne ftalimidu stanowią oryginalną i słabo zbadaną grupę związków cynkoorganicznych. Jednocześnie jak wykazano w Rozdziale 3.1.1.1, ligand ftalimidowy posiada oryginalne zdolności do stabilizacji centrów alkilocynkowych i tworzenie złożonych struktur polimerycznych. W literaturze nie ma doniesień na temat reaktywności kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami imidowymi wobec O_2 . Dlatego kolejnym etapem prowadzonych prac było więc utlenienie O_2 związków $[\text{RZn}(\text{L1})]$ (gdzie $\text{R} = \text{Et}$ lub ^tBu) stabilizowanych ftalimidem. Jak niżej opisano, wbrew

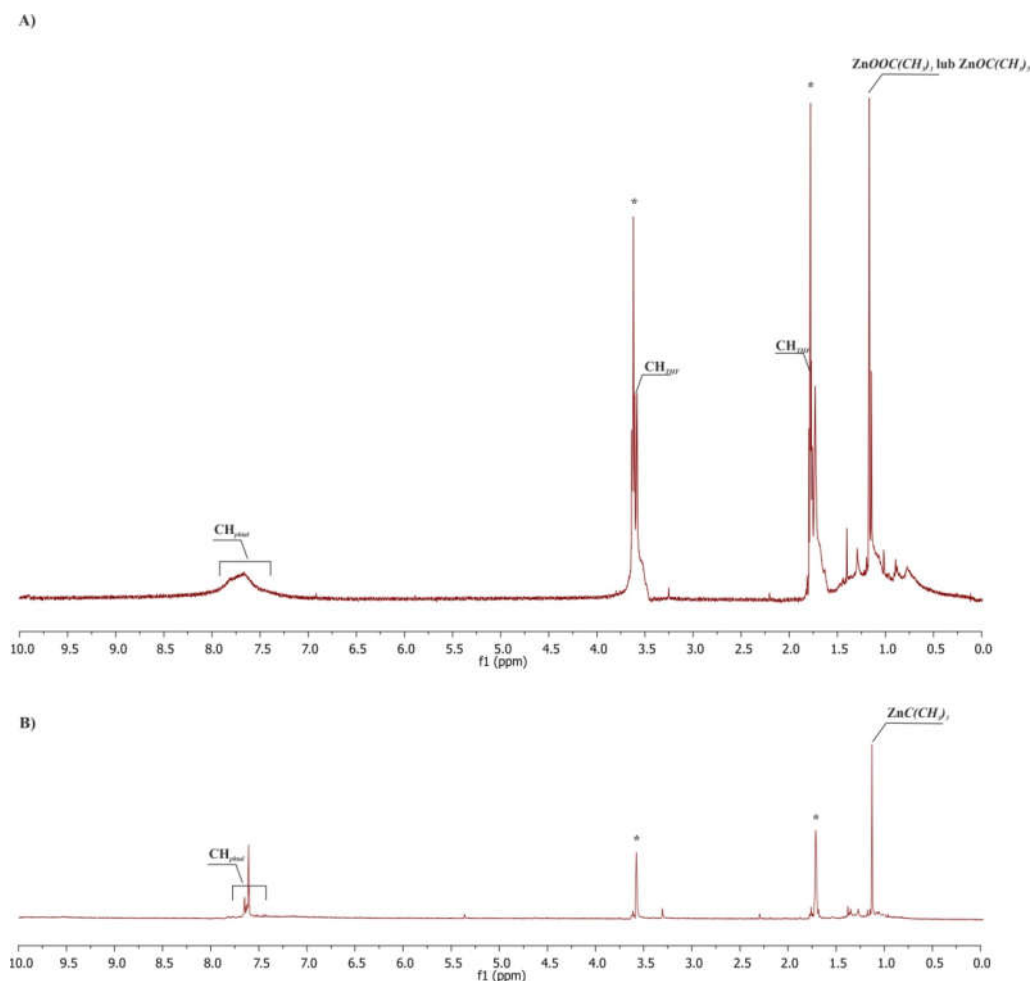
oczekiwaniom badanie te nie przyniosły spektakularnych wyników. Nie zrażając się tym niepowodzeniem i pragnąc poszerzyć wiedzę na temat chemii cynkoorganicznych pochodnych ftalamidowych przeprowadzono analogiczne badania z siarką elementarną, które w bardzo interesujący sposób dopełniają wcześniejsze badania przeprowadzone w zespole macierzystym z udziałem alkilocynkowych karboksylanów siarki elementarnej.^[39]

Reakcja kompleksu alkilocynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym z tlenem molekularnym. Reakcja utleniania kompleksów [RZn(L1)] (gdzie R = Et lub ^tBu) była prowadzona w THF według procedury opisanej w rozdziale 3.2.1.1. (Schemat 35). Wielokrotne próby wyizolowania produktów reakcji utleniania związków [RZn(L1)] w formie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych nie powiodły. Ponadto produkt utleniania związku [EtZn(L1)] jest trudno rozpuszczalny w dostępnych rozpuszczalnikach deuterowanych, stąd też jego charakteryzacja z wykorzystaniem metody spektroskopowej ¹H NMR nie była możliwa.



Schemat 35. Reakcja utleniania kompleksów [RZn(L1)] (gdzie R = Et lub ^tBu) tlenem molekularnym.

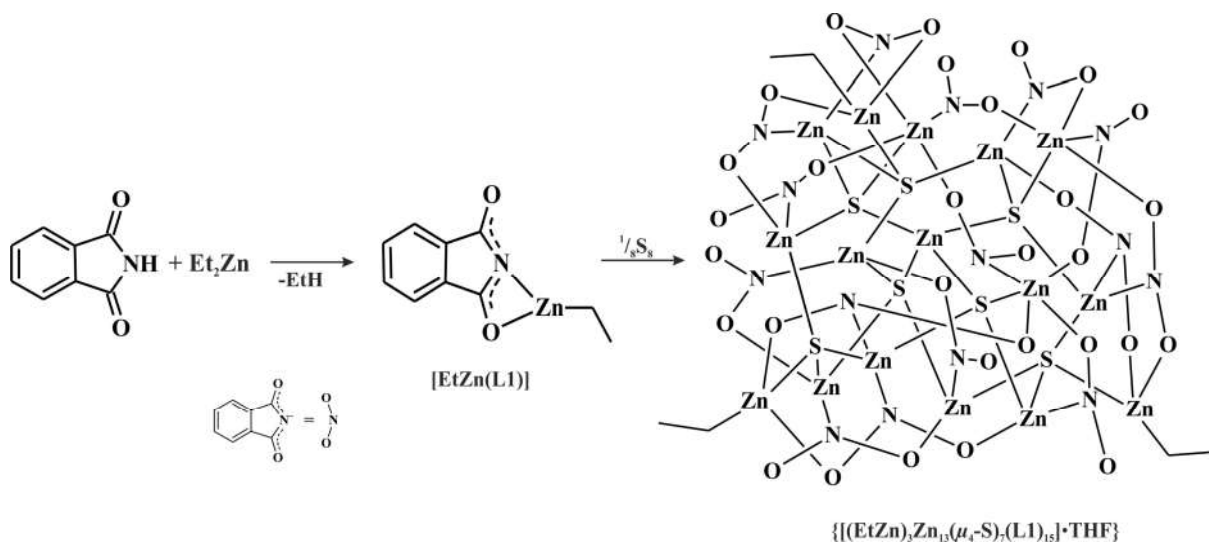
Z kolei produktu reakcji [^tBuZn(L1)]_n z O₂ krystalizuje w postaci białego polikrystalicznego osadu, który był rozpuszczalny w *d*₈-THF i został scharakteryzowany z wykorzystaniem techniki ¹H NMR. W widmie ¹H NMR utlenionego kompleksu [^tBuZn(L1)]_n widoczny jest sygnał o przesunięciu 1,70 ppm (singlet), który można przypisać protonom pochodzącym od utlenionej grupy *tert*-butylowej: ^tBuO-Zn lub ^tBuOO-Zn. Ponadto na widmie można zaobserwować sygnały charakterystyczne dla protonów liganda ftalimidowego CH_{phthal} znajdujące się w przedziale 8,05 – 7,46 ppm, jak i rozpuszczalnika, THF-u, przy 1,73 i 3,52 ppm (CH_{2THF} i OCH_{2THF}) (Rysunek 83).



Rysunek 83. Porównanie widm ^1H NMR A) produktu utleniania kompleksu $[\text{tBuZn}(\text{L1})]$; B) kompleksu $[\text{tBuZn}(\text{L1})]$, otrzymanych w d_8 -THF; gwiazdką zaznaczono sygnały od deuterowanego rozpuszczalnika.

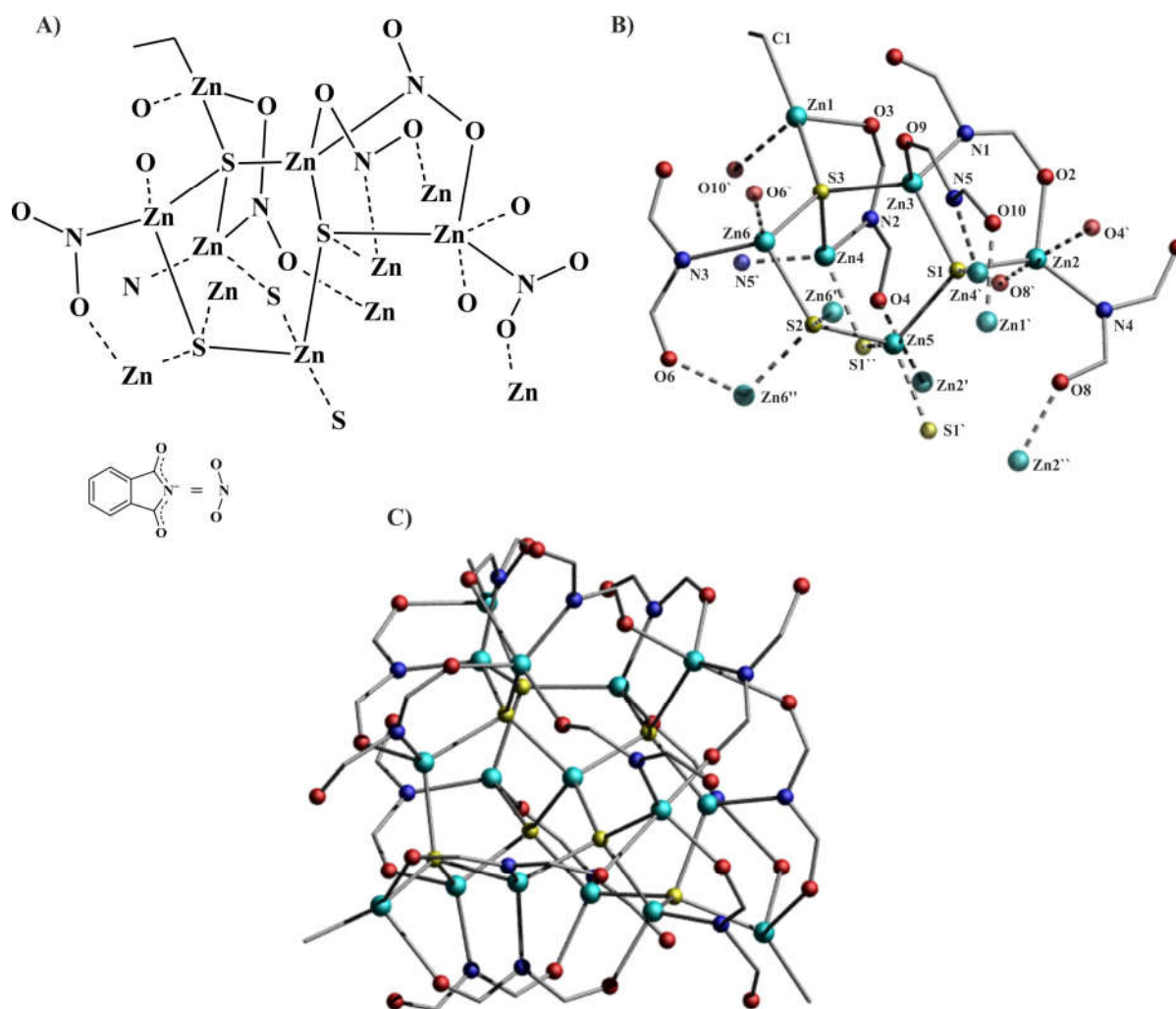
Reakcja kompleksu alkilocynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym z siarką elementarną. Do otrzymanego *in situ* kompleksu alkilocynkowego $[\text{EtZn}(\text{L1})]$ wkroplono w temperaturze pokojowej roztwór siarki elementarnej S_8 w bezwodnym oraz beztlenowym THF (Schemat 36). Reagenty zmieszano w naczyniu Schlenka w atmosferze gazu obojętnego. Na drodze krystalizacji w obniżonej temperaturze z mieszaniny poreakcyjnej otrzymano monokryształy oryginalnego związku szesnastordzeniowego $\{[(\text{EtZn})_3\text{Zn}_{13}(\mu_4\text{-S})_7(\text{L1})_{15}] \cdot \text{THF}\}$ z wysoką wydajnością. Wyizolowany kompleks scharakteryzowano w roztworze wykorzystując metodę spektroskopową ^1H NMR, natomiast budowa w ciele stałym została potwierdzona pomiarami rentgenostrukturalnymi. W widmie ^1H NMR tryplet o przesunięciu chemicznym 0,48 ppm i kwartet przy 1,31 ppm można przypisać protonom pochodzącym od grupy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Zn}$. Natomiast w przedziale od 7,58 do 7,62 ppm widoczne są sygnały, które odpowiadają protonom CH_{phtal} pochodzącym

od liganda. Dodatkowo sygnały przy 1,72 i 3,54 ppm można przypisać protonom od cząsteczek rozpuszczalnika tetrahydrofuranu $\text{CH}_{2\text{THF}}$ i $\text{OCH}_{2\text{THF}}$.



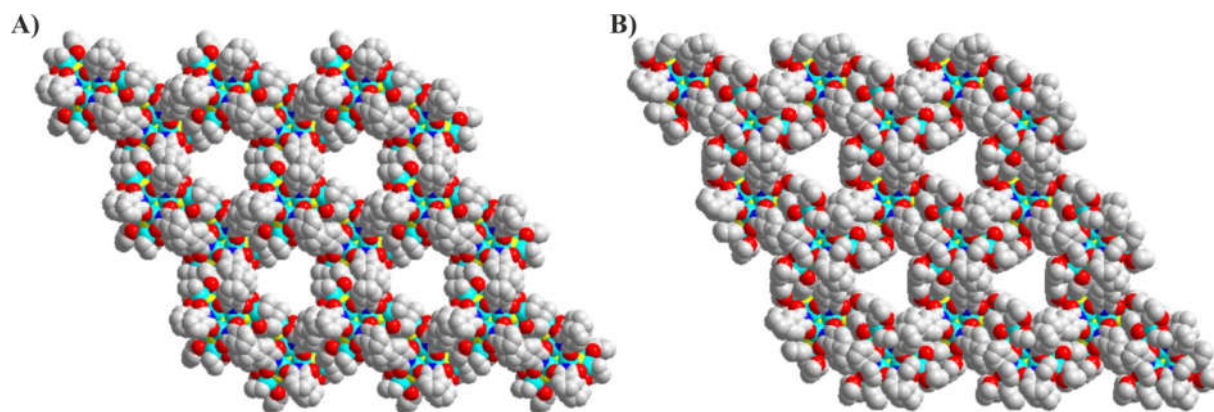
Schemat 36. Schemat przedstawiający otrzymywanie $[\text{EtZn}(\text{L1})]_n$ oraz jego utlenianie siarką elementarną do $\{[(\text{EtZn})_3\text{Zn}_{13}(\mu_4\text{-S})_7(\text{L1})_{15}]\cdot\text{THF}\}$. Cząsteczka THF-u została pominięta dla przejrzystości rysunku.

Na Rysunku 84 przedstawiono strukturę molekularną otrzymanego kompleksu $\{[(\text{EtZn})_3\text{Zn}_{13}(\mu_4\text{-S})_7(\text{L1})_{15}]\cdot\text{THF}\}$. Struktura wyizolowanego kompleksu składa się z szesnastu atomów metalu, piętnastu ligandów, siedmiu atomów siarki oraz trzech grup alkilowych. W budowie kompleksu można wyróżnić rdzeń $[(\text{EtZn})_3\text{Zn}_{13}(\mu_4\text{-S})_7]^{15+}$, w którym obecne są aniony $\mu_4\text{-S}^{2-}$ oraz ugrupowania $[\text{EtZn}]^+$. Dodatkowo, jest on stabilizowany przez piętnaście ligandów organicznych. Trzydzieści centrów cynkowych w omawianym kompleksie jest czterokoordynacyjnych, ich sfera koordynacyjna kształtem przypomina zdeformowany tetraedr. Reszta atomów cynku jest pięciokoordynacyjna, z czego sfera koordynacyjna jednego atomu ma kształt przypominający piramidę tetragonalną, a kształt pozostałych podobny jest do bipiramidy trygonalnej. W pozycjach ekwatorialnych bipiramidy trygonalnej znajdują się atomy tlenu pochodzące od ligandów ftalimidowych. Natomiast w pozycjach aksjalnych zlokalizowany jest atom tlenu oraz azotu, które można przypisać ligandom oraz atom siarki. Sześć ligandów łączy po trzy centra metaliczne, a dziewięć po dwa. Ligandy ftalimidowe w przytoczonym kompleksie przejawiają charakter mostkujący. Obecność reaktywnych ugrupowań Et-Zn stwarzają dodatkowe możliwości do dalszych funkcjonalizacji opisanego kompleksu. Słaba jakość pomiaru rentgenostrukturalnego uniemożliwiła dokładną analizę długości wiązań oraz wartości kątów w omawianym kompleksie $\{[(\text{EtZn})_3\text{Zn}_{13}(\mu_4\text{-S})_7(\text{L1})_{15}]\cdot\text{THF}\}$.



Rysunek 84. A i B) Jednostka asymetryczna oraz C) struktura molekularna kompleksu $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$. Atomy wodoru zostały pominięte jak i cząsteczka THF-u, a ligandy ftalimidowe zostały przedstawione za pomocą atomów tlenu oraz azotu dla zachowania przejrzystości rysunków.

Analiza struktury krystalicznej związku $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$ pokazała, że omawiany kompleks w ciele stałym samoorganizuje się do interesującego układu supramolekularnego, w którym można wyróżnić pory o średnicy ok. 10 Å (wzdłuż osi krystalograficznej c). W powstałych kanałach znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika, tj. cząsteczki THF-u (Rysunek 85). Tak powstały mikroporowaty materiał jest interesujący ze względu na swoje potencjalne właściwości magazynowania gazów. Dlatego też planowane są dalsze badania nad aktywacją tego materiału i badaniem sorpcji gazów, które niemniej jednak wykraczają poza zakres prezentowanej rozprawy.

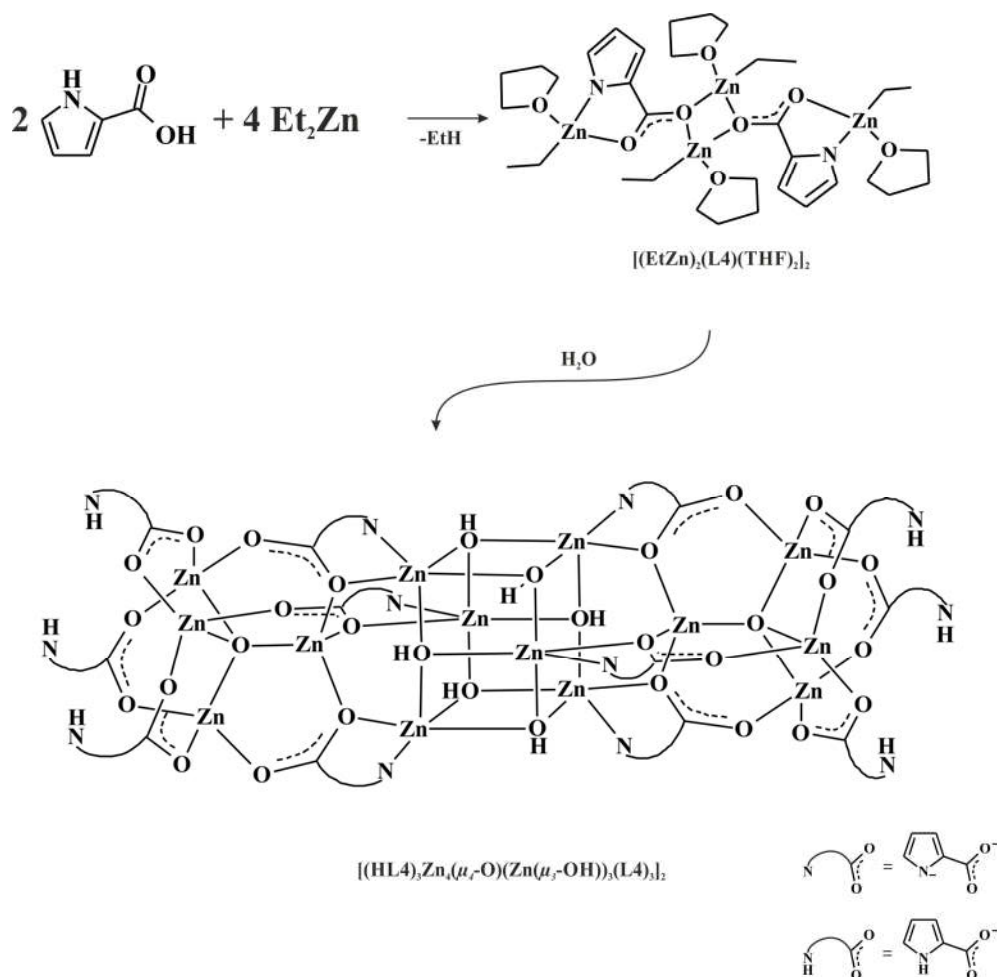


Rysunek 85. Struktura supramolekularna kompleksu $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$ wzdłuż osi c: A) bez rozpuszczalnika; B) z obecnymi cząsteczkami rozpuszczalnika w sieci krystalicznej. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

3.2.3. Badanie reaktywności wybranych kompleksów alkilocynkowych w stosunku do wody.

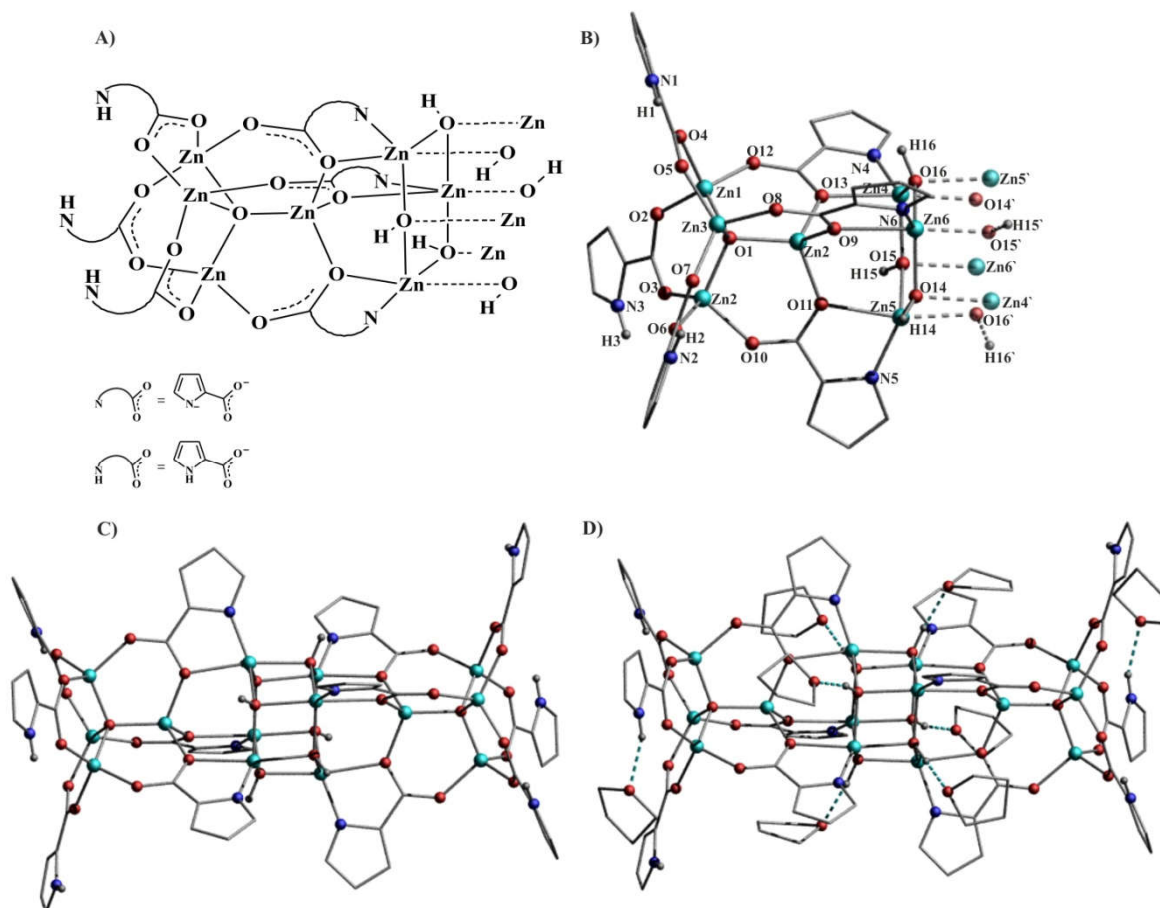
3.2.3.1. Reakcja kompleksu etylcynkowego stabilizowanego dianionowym ligandem kwasu 2-pirolokarboksyłanowym z wodą

Reakcję hydrolizy kompleksu $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ w roztworze THF prowadzono w stosunku molowym 4:1 w atmosferze gazu obojętnego w naczyniu Schlenka. Do schłodzonego do temperatury $-78^\circ C$ roztworu kompleksu alkilowego $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ dodano odpowiednią ilość wody (Schemat 37). Przebieg reakcji kontrolowano na podstawie wydzielanego gazu. Następnie usunięto łaźnię chłodzącą i reakcję kontynuowano do samoistnego ogrzania do temperatury otoczenia. Bezbarwne monokryształy oryginalnego multinuklearnego związku $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$ odpowiednie do pomiarów rentgenostrukturalnych otrzymano na drodze krystalizacji z roztworu macierzystego w temperaturze pokojowej. Ze względu na niską wydajność reakcji, związek $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$ scharakteryzowano jedynie dzięki pomiarom rentgenograficznym. Wstępne prace pokazują, że kompleksy stabilizowane przez dianinowy ligand pirolowy mogą być wykorzystywane jako wyjściowe związki do otrzymywania multinuklearnych układów oksohydroksocynkowych.



Schemat 37. Hydroliza kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$. Cząsteczki rozpuszczalnika THF-u zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Strukturę molekularną wyizolowanego związku przedstawiona na Rysunku 86. Otrzymany czternastocynkowy klaster może być rozpatrywany jako addukt powstały z dwóch fragmentów zawierających rdzeń oksocynkowy $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ oraz centralnie usytuowanej heksametrycznej klatki hydroksocynkowej $[\text{Zn}(\mu_3\text{-OH})]_6$. W budowie wyizolowanego kompleksu można wyróżnić osiem czterokoordynacyjnych, centrów cynkowych, których sfera koordynacyjna wysycona jest przez atomy tlenu ZnO_4 ,

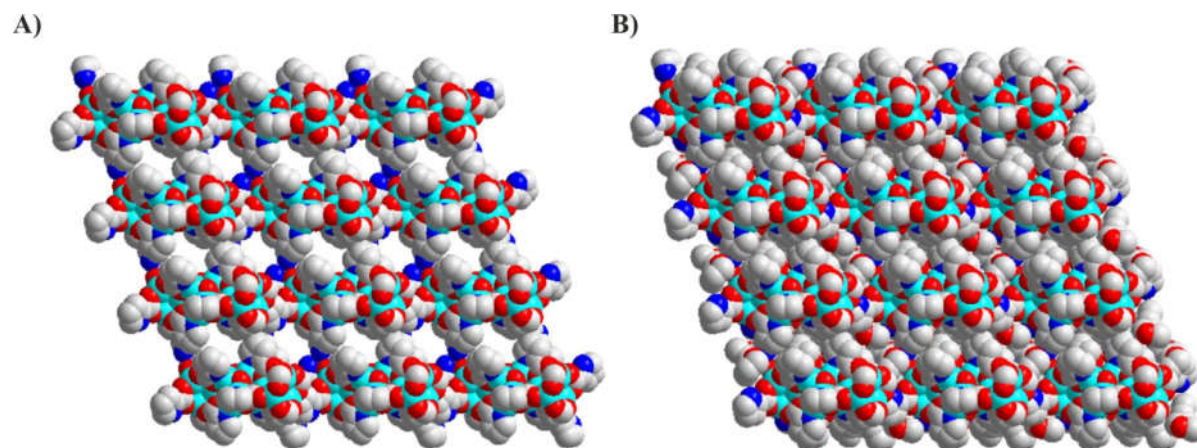


Rysunek 86. A i B) Jednostka asymetryczna oraz C) struktura molekularna kompleksu $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$ D) z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi. Pozostałe atomy wodoru jak i cząsteczki rozpuszczalnika THF-u na niektórych grafikach zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

o zdeformowanej tetraedrycznej geometrii. Trzy spośród czterech atomów tlenu można przypisać do grup karboksylowych liganda, pozostały do jonu μ_4-O^{2-} . Sfera koordynacyjna pozostałych sześciu pięciokoordynacyjnych centrów cynkowych ZnO_4N składająca się z czterech atomów tlenu i jednego atomu azotu przyjmuje kształt zdeformowanej piramidy tetragonalnej. Trzy mostkujące atomy tlenu należą do grup hydroksylowych, czwarty atom tlenu jak i atom azotu pochodzą odpowiednio do grupy karboksylowej i pierścienia pirolowego liganda. Grupy hydroksylowe łączą trzy atomy cynku, tym samym przyjmując koordynację typu μ_3-OH . Dodatkowo grupy hydroksylowe μ_3-OH wiążą poprzez wiązanie wodorowe cząsteczkami rozpuszczalnika (Rysunek 86D). W przypadku sześciu ligandów, atomy tlenu pochodzące od grup karboksylowych łączą trzy centra metaliczne. Jeden atom tlenu łączy się z centrum metalicznym fragmentu oksocynkowego, natomiast drugi atom tlenu spina jon cynku pochodzący z $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$ i $[Zn(\mu_3-OH)]_6$. Dodatkowo wolne miejsca koordynacyjne centrów cynkowych w $[Zn(\mu_3-OH)]_6$ wysycane są przez atomy azotu

pierścienia pirolowego. Dzięki temu ligandy pirolokarboksyłowe charakteryzują się chelatująco-mostkującą koordynacją do centrów cynkowych. Pozostałe sześć ligandów umiejscowionych jest na peryferiach rdzenia tego oryginalnego klastra. Atomy tlenu pochodzące od grup karboksylowych pełnią rolę mostkującą między dwoma atomami cynku wchodzącymi w skład $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$. Sprotonowane atomy azotu ligandów pirolowych tworzą wiązania wodorowe z cząsteczkami rozpuszczalnika (Rysunek 86D). Dzięki czemu ligand uczestniczy w tworzeniu zarówno wiązań wodorowych jak i przejawia mostkujący charakter w stosunku do centrów cynkowych. Słaba jakość pomiaru rentgenostrukturalnego nie pozwoliła na dokładną analizę długości wiązań oraz wartości kątów w przedstawionym kompleksie oksyhydroksycynkowym.

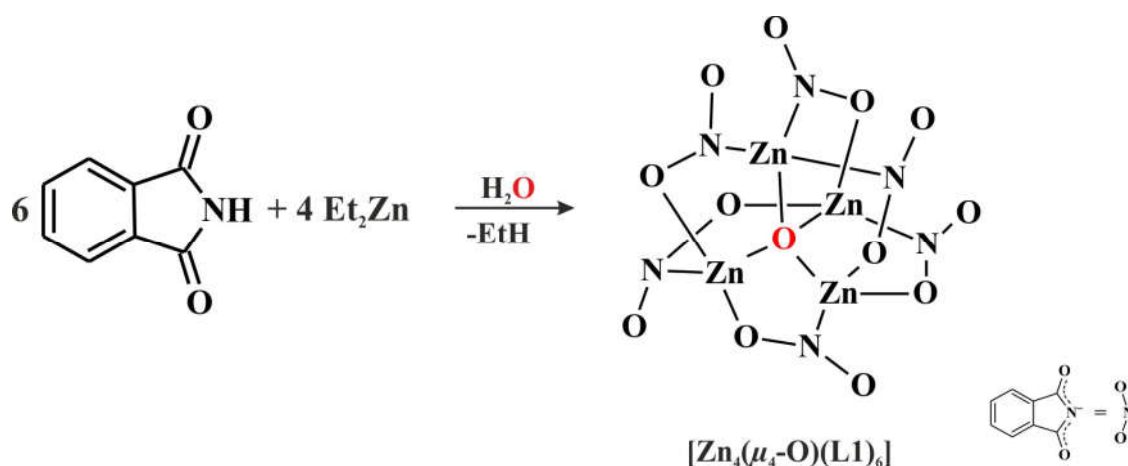
Dokładna analiza struktury krystalicznej związku $\{[(\text{HL4})_3\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{L4})_3]_2 \cdot 8\text{THF}\}$ ujawniła, że wspomniany kompleks w ciele stałym samoorganizuje się do interesującego układu przestrzennego, w którym znajdują się pory o średnicy ok. 10 Å (wzdłuż osi krystalograficznej b). Powstałe przestrzenie zawierają cząsteczki rozpuszczalnika THF-u (Rysunek 87). Powstały mikroporowaty materiał jest ciekawy ze względu na swoje potencjalne właściwości magazynowania gazów. Stąd też prowadzone są badania nad optymalizacją syntezy oraz sorpcją gazów z wykorzystaniem materiału bazującego na kompleksie $[(\text{HL4})_3\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{L4})_3]_2$, które jednak wykraczają tematyką poza prezentowaną rozprawę.



Rysunek 87. Struktura supramolekularna kompleksu $\{[(\text{HL4})_3\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{L4})_3]_2 \cdot 8\text{THF}\}$ wzdłuż osi b: A) bez rozpuszczalnika; B) z obecnymi cząsteczkami rozpuszczalnika w sieci krystalicznej. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunków.

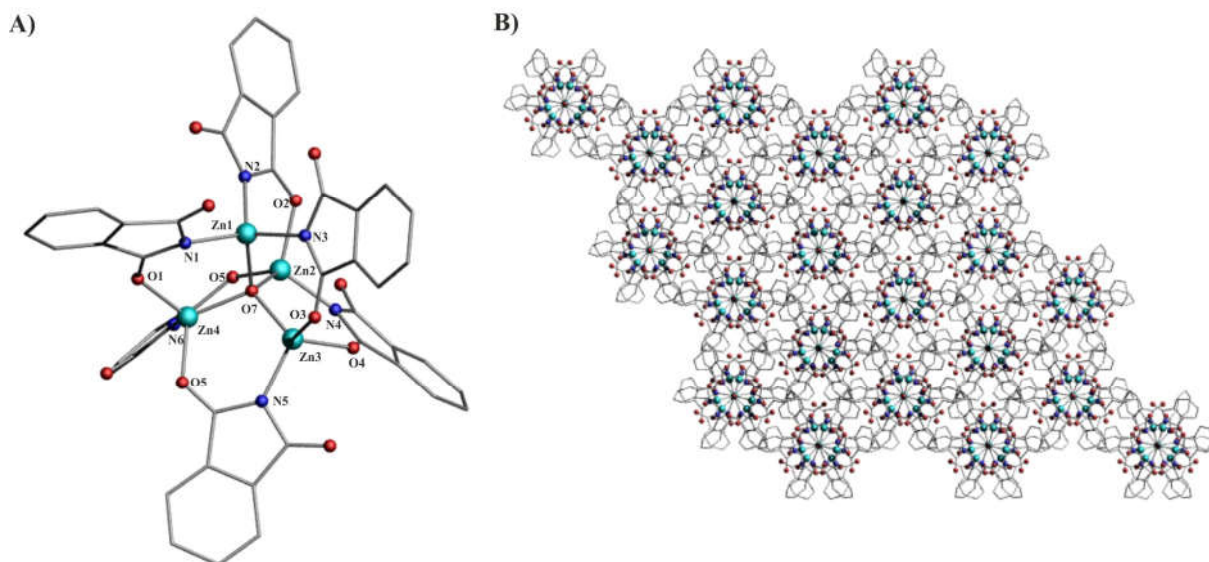
3.2.3.2. Reakcja kompleksu etylcynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym z wodą

Systematyczne badania prowadzone w grupie badawczej Profesora Lewińskiego skupiające się nad hydrolizą związków alkilocynkowych doprowadziły do uzyskania oraz scharakteryzowania szeregu izostrukuralnych klastrów o wzorze ogólnym $[Zn_4(\mu_4-O)(L)_6]$ (gdzie L = ligand organiczny). Wyizolowane kompleksy są stabilizowane ligandami kwasów karboksylowych oraz pierwszorzędowymi amidami posiadającymi zróżnicowany charakter kwasowo-zasadowy.^[41,89] Jak do tej pory nie są znane żadne przykłady związków z rodziny oksocynkowych stabilizowanych ligandami imidowymi. Z tego względu do badań nad reaktywnością względem wody wybrano związek etylcynkowy stabilizowany ftalimidem.



Schemat 38. Hydroliza kompleksu $[EtZn(L1)]_n$

Kompleks oksocynkowy o wzorze $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$ otrzymano w wyniku analogicznej reakcji jak w przypadku syntezy kompleksów oksocynkowych stabilizowanych kwasami karboksylowymi.^[89] Do roztworu związku alkilocynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym w roztworze THF wkroplono odpowiednią ilość wody (Schemat 38). Po 24 godzinach oddestylowano lotne składniki, otrzymując białe ciało stałe, które rozpuszczono w chlorku metylenu. Bezbarwne monokryształy związku $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$ odpowiednie do pomiarów rentgenograficznych wyizolowano z wydajnością ok. 80% na drodze krystalizacji z zatężonego roztworu CH_2Cl_2 w temperaturze $5^\circ C$. Produkt scharakteryzowano w roztworze przy pomocy techniki spektroskopowej 1H NMR, a budowę w ciele stałym potwierdzono badaniami rentgenostrukturalnymi. W widmie 1H NMR widoczne są sygnały od protonów pochodzących od liganda ftalimidowego CH_{Ftal} występujące w zakresie od 7,63 do 7,82 ppm.



Rysunek 88. Struktura molekularna kompleksu $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$.

Na Rysunku 88A przedstawiono strukturę molekularną otrzymanego oksocynkowego kompleksu $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$. Wybrane długości jak i wartości kątów zebrano w Tabeli 15. Scharakteryzowany czterocynkowy kompleks $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$ jest związkami oksocynkowym stabilizowanym ligandami ftalimidowymi, izostrukuralnym z amidem jak i z benzoesanem oksocynkowym. W kompleksie $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$ można wyróżnić centra metaliczne o odmiennym otoczeniu koordynacyjnym. Trzy atomy cynku posiadają otoczenie sfery koordynacyjne ZnO_3N , natomiast jeden $ZnON_3$. W skład otoczenia koordynacyjnego każdego z atomów cynku wchodzi anion μ_4-O^{2-} . Pozostałe atomy tlenu jak i azotu pochodzą od ligandów. Sfera koordynacyjna każdego z atomów cynku kształtem przypomina zdeformowanym tetraedr. Długość wiązania między centrum metalicznym a atomem tlenu $Zn-O_{okso}$, w rdzeniu oksocynkowym wynosi od 1,949 do 2,002 Å, a wiązania $Zn-O_{karbonyl}$ między 1,947, a 1,994 Å. Natomiast długość wiązania $Zn-N$ mieści się w przedziale od 1,947 do 2,002 Å. Analiza struktury krystalicznej związku $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$ pokazała, że wspomniany kompleks w cieple stałym samoorganizuje się poprzez oddziaływania niekwalencyjne do układu przestrzennego o bardzo gęstym upakowaniu (Rysunek 88B).

Tabela 15. Wybrane długości wiązań [Å] oraz wielkości kątów [°] w kompleksie $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$.

długości wiązań [Å]		wielkości kątów [°]			
Zn1-N1	2,0019(43)	N1-Zn1-N2	113,012(1)	N5-Zn3-O7	111,724(1)

Zn1-N2	2,0013(48)	N1-Zn1-N3	113,059(1)	O5-Zn4-N6	105,859(1)
Zn1-N3	2,0002(45)	N2-Zn1-N3	113,084(1)	O5-Zn4-O1	104,470(1)
Zn2-N4	1,9469(42)	N1-Zn1-O7	105,591(1)	O1-Zn4-N6	112,729(1)
Zn3-N5	1,9469(44)	N2-Zn1-O7	105,591(1)	N6-Zn4-O7	111,722(1)
Zn4-N6	1,9468(51)	N3-Zn1-O7	113,084(0)	O5-Zn4-O7	110,118(1)
Zn2-O2	1,9767(0)	O2-Zn2-N4	112,729(1)	O1-Zn4-O7	111,454(0)
Zn2-O6	1,9937(2)	O6-Zn2-N4	105,859(1)	Zn1-O7-Zn2	108,717(1)
Zn3-O3	1,9767(1)	O6-Zn2-O2	104,470(1)	Zn1-O7-Zn3	108,722(1)
Zn3-O4	1,9937(2)	O2-Zn2-O7	111,442(2)	Zn1-O7-Zn4	108,706(0)
Zn4-O5	1,9937(0)	N4-Zn2-O7	111,700(1)	Zn2-O7-Zn3	110,255(2)
Zn4-O1	1,9676(1)	O3-Zn3O4	104,470(1)	Zn2-O7-Zn4	110,118(1)
Zn1-O7	2,0015(1)	O3-Zn3-N5	112,729(0)	Zn3-O7-Zn4	110,207(0)
Zn2-O7	1,9496(0)	O4-Zn3-N5	105,859(1)		
Zn3-O7	1,9492(1)	O3-Zn3-O7	111,438(1)		
Zn4-O7	1,9508(2)	O4-Zn3O7	110,183(1)		

Warto zwrócić uwagę, że opisany kompleks jest pierwszym przykładem strukturalnie scharakteryzowanego klastra oksocynkowego stabilizowanego ligandami ftalimidowymi. Wyizolowanie i scharakteryzowanie tego typu układu otwiera ciekawy obszar badań nad reaktywnością imidów oksocynkowych w kontraście już znanych izostrukтурalnych układów oksocynkowych. Dodatkowo klastery $[Zn_4(\mu_4-O)(L)_6]$ można użyć jako jednostki budulcowej w otrzymywaniu metodami mechanochemicznymi materiałów porowatych. Pokazały to badania prowadzone w grupie Prof. Lewińskiego na analogicznych układach stabilizowanych ligandami amidowymi i karboksylanowymi.^[41] Poza tym przedstawiony klastery otwiera drogę do syntezy nowych organiczno-nieorganicznych materiałów porowatych typu MOF (które zostały opisane bardziej szczegółowo w przeglądzie literaturowym), wykorzystując nową klasę łączników organicznych jakimi są diimidy. Otrzymane materiały porowate na łącznikach diimidowych mogą różnić się od ich analogów opartych na łącznikach karboksylanowych.

3.3.3. Podsumowanie wyników badań dotyczących reaktywności kompleksów alkilocynkowych względem małych molekuł: ditlenu, siarki elementarnej oraz wody.

Prezentowane w tym podrozdziale wyniki znacząco poszerzają oraz uzupełniają stan wiedzy w obszarze reaktywności kompleksów alkilocynkowych stabilizowanych ligandami

wielofunkcyjnymi wobec małych molekuł, takich jak ditlen, siarka elementarna oraz woda. W wyniku kontrolowanego utleniania tlenem molekularnym kompleksów etylo- oraz *tert*-butylocynkowego stabilizowanego O,N-ligandem pirolowym z terminalną grupą estrową, [(L2)ZnR] (gdzie R = Et lub *t*Bu), otrzymano z wysoką wydajnością związki alkoksylowe [(L2)Zn(μ_2 -O^tBu)₃] i [(L2)Zn(μ_3 -OEt)₄] o unikalnej formie trimerycznej lub budowie tetramerycznej, których charakter jest determinowany rodzajem grupy alkilowej związanej z centrum metalicznym. Jednocześnie wykazano, że reakcja alkoholizy kompleksu [(L2)ZnEt] nie prowadzi do odpowiednich związków alkoksylowych cynku, a w jej wyniku powstaje złożona mieszanina produktów. Zaobserwowany brak selektywności w reakcjach alkoholizy kompleksów metaloorganicznych wskazuje na konieczność weryfikacji jak i zmiany dotychczasowego podejścia odnośnie projektowania i otrzymywania inicjatorów polimeryzacji monomerów heterocyklicznych opartych na związkach alkoksylowych cynku.

Bardzo interesujące wyniki otrzymano także w trakcie badań nad reaktywnością kompleksu etylocynkowego stabilizowanego kwasem 2-pirolokarboksylowym wobec ditlenu i wody. Wykazano, że w wyniku kontrolowanego utleniania powstaje multinuklearny kompleks oksonadtlenkowy cynku [Zn₃(μ_3 -OOEt)₃Zn(μ_4 -O)(L4)₃Zn₃(μ_2 -OOEt)₃(THF)₃]₂, zawierający w swojej strukturze grupy alkilonadtlenkowe o odmiennych typach koordynacji μ_2 oraz μ_3 . Otrzymany związek jest wysoce niestabilny i ulega samorzutnemu rozpadowi pod wpływem ucierania przy użyciu szklanej bagietki. Z kolei, kontrolowana hydroliza kompleksu etylocynkowego stabilizowanego dianionem kwasu 2-pirolokarboksylowym prowadzi do unikalnego kompleksu oksohydroksycynkowego {[HL4]₃Zn₄(μ_4 -O)Zn₃(μ_3 -OH)₃(L4)₃]₂•8THF}, posiadającego centralny rdzeń hydroksycynkowy stabilizowany przez dwa fragmenty oksocynkowe. Związek ten wykazuje interesujące zdolności do samoorganizacji w stanie krystalicznym tworzy oryginalny materiał mikroporowaty.

W przypadku badań nad reaktywnością siarki elementarnej względem kompleksów alkilocynkowych stabilizowanymi ligandami pirolowymi jak i indolowymi, próby wyizolowania oraz scharakteryzowania związków powstałych przez insercję S₈ w wiązanie Zn-C nie przyniosły pozytywnych rezultatów. Natomiast bardzo interesujący wynik otrzymano w reakcji kompleksu etylocynkowego stabilizowanego ligandem ftalimidowym z siarką elementarną. W tym przypadku wyizolowano oryginalny kompleks sulfidoalkilocynkowy {[EtZn]₃Zn₁₃(μ_4 -S)₇(L1)₁₅•THF} o bardzo ciekawej, porowatej budowie supramolekularnej. Dodatkowo w jego strukturze można wyróżnić motyw [Zn₄(μ_4 -S)]⁶⁺, analogiczny do układów oksocynkowych [Zn₄(μ_4 -O)]⁶⁺, jak i obecność reaktywnych wiązań Zn-Et, które mogą być wykorzystane w dalszych post-syntetycznych modyfikacjach

kompleksu. Wynik ten jest bez precedensu w chemii związków alkilowych cynku i bez wątpienia otwiera dalsze możliwości w kierunku wykorzystania tej grupy ligandów do stabilizacji kompleksów sulfidocynkowych.

Podsumowując, wyniki zaprezentowane w tym podrozdziale znacząco poszerzają wiedzę na temat reaktywności związków alkilocynkowych względem prostych, małych cząsteczek. W szczególności, wykazano przewagę reakcji utleniania nad reakcjami alkoholizy w trakcie syntezy kompleksów alkoksylowych cynku. Ponadto, po raz pierwszy zastosowano ftalimid jako ligand stabilizujący, co otwiera ścieżkę do syntezy nowych układów z tego typu ligandami imidowymi. Opisane rezultaty mogą stanowić interesującą podstawę do dalszych prac nad reaktywnością kompleksów alkilocynkowych wobec małych cząstek, co w przyszłości powinno zaowocować otrzymaniem oryginalnych prekursorów wykorzystywanych w chemii materiałowej.

4. Podsumowanie wyników własnych

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej była synteza nowych związków alkilocynkowych z wybranymi dwu- lub trójfunkcyjnymi ligandami organicznymi oraz badanie ich budowy i reaktywności względem tlenu molekularnego, siarki elementarnej i wody. Równolegle prowadzono prace nad wykorzystaniem wybranych kompleksów cynkoorganicznych jako podstawowych jednostek budulcowych w syntezie polimerów koordynacyjnych oraz wykorzystaniem wielofunkcyjnych ligandów, w szczególności z dwoma sprotonowanymi centrami kwasowymi do otrzymywania układów heterometalicznych. Istotnym elementem determinującym osiągnięcie założonych celów było racjonalne zaprojektowanie odpowiednich układów reakcyjnych. W tym celu do badań wykorzystano ligandy charakteryzujące się zróżnicowaną budową szkieletu organicznego, tj. pirolowe i indolowe ligandy z odpowiednio pozycjonowaną grupą estrową lub/i karboksylową oraz ligand ftalimidowy. Dodatkowo, w celu zbadania wpływu zawady sterycznej generowanej przez grupę alkilową związaną z centrum metalicznym na procesy samoorganizacji otrzymanych kompleksów alkilocynkowych w cieple stałym w badaniach użyto zarówno komercyjnie dostępny Et_2Zn jak i związek ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ syntezowany w zespole macierzystym.

Do najważniejszych osiągnięć opisanych w poniższej pracy doktorskiej należą:

1. **Otrzymywanie szeregu nowych metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych z wykorzystaniem wielofunkcyjnego liganda pirolowego.** Zastosowano trójfunkcyjny ligand pirolowy zawierający odpowiednio spozycjonowane zarówno grupę estrową jak i grupę karboksylową. Dzięki wykorzystaniu estru metylowego kwasu-2,5-pirolodikarboksylowego wyizolowano szeregu związków alkilocynkowych, począwszy od oktanuklearnego kompleksu molekularnego o wzorze $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$. Następnie wykorzystano kompleks $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})(\text{Et}_2\text{O})]_4$ jako molekularną jednostkę budulcową do syntezy bardziej złożonych układów przestrzennych. W wyniku odpowiedniego doboru rozpuszczalników i sposobu krystalizacji otrzymano oryginalne metaloorganiczne polimery koordynacyjne: 1D polimer o wzorze $\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4 \cdot \text{PhCH}_3\}_n$ jako produkt kinetyczny oraz produkt termodynamiczny w formie zinterpenetrowanego 3D polimeru o ogólnym wzorze $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$.

- 2. Nowe podejście do zapobiegania interpenetracji w 3D metaloorganicznych polimerach koordynacyjnych.** Kontrola nad procesami interpenetracji w materiałach hybrydowych typu MOF jest jednym z największych wyzwań. W ramach prezentowanej pracy opracowano nowatorskie podejście do zapobiegania interpenetracji polegające na wprowadzeniu do układu reakcyjnego katalitycznej ilości związku cynkoorganicznego stabilizowanego trójfunkcyjnym ligandem pirolowym różniącym się grupą estrową, o innych właściwościach elektronowych oraz sterycznych w stosunku do wyjściowego prekursora. W wyniku, wyizolowano i scharakteryzowano niezinterpretowany układ 3D o wzorze $[(EtZn)_2(L6)]_{4n}$ mający identyczną topologię co jego zinterpretowany analog. Zaprezentowane podejście otwiera nową ścieżkę w racjonalnym zapobieganiu występowania zjawiska interpenetracji w 3D hybrydowych organiczno-nieorganicznych materiałach porowatych.
- 3. Wykazanie przewagi procesu kontrolowanego utleniania nad reakcjami alkoholizy w syntezie związków alkoksylowych cynku.** Otrzymano oraz określono budowę nowych monomerycznych trójkoordynacyjnych kompleksów etylcynkowych o wzorze ogólnym $[EtZnL]_n$ (gdzie L = anion estru kwasu 2-pirolokarboksylowego [L2] lub anion estru kwasu 2-indolokarboksylowego [L3]), tworzących w cieple stałym niekowalencyjne 1D polimeryczne łańcuchy, które następnie wykorzystano jako modelowe związki do dalszych badań w reakcjach alkoholizy i aktywacji małych cząsteczek. I tak, w wyniku kontrolowanego utleniania tlenem molekularnym kompleksów etylo- oraz *tert*-butylcynkowego stabilizowanego O,N-ligandem pirolowym z terminalną grupą estrową $[(L2)ZnR]$ (gdzie R = Et lub ^tBu) otrzymano selektywnie związki alkoksylowe o unikalnej formie trimerycznej $[(L2)Zn(\mu_2-O^tBu)_3]$ lub budowie tetramerycznej $[(L2)Zn(\mu_3-OEt)_4]$, w zależności od grupy alkilowej związanej z centrum metalicznym. Jednocześnie wykazano, że reakcje alkoholizy kompleksu $[(L2)ZnEt]$ z EtOH lub ^tBuOH nie prowadzą do odpowiednich związków alkoksylowych cynku, a w ich wyniku powstają złożone mieszaniny produktów. Wynik ten pokazuje przewagę procesu kontrolowanego utleniania nad reakcjami alkoholizy w syntezie związków alkoksylowych cynku. Od szeregu lat w literaturze przedmiotu dość powszechnie zakłada się selektywność przebiegu reakcji alkoholizy związków alkilcynkowych stabilizowanych prostymi ligandami chelatującymi, czemu przeczą uzyskane wyniki w ramach prezentowanej rozprawy.

4. **Badanie reaktywności kompleksów alkilocynkowych względem małych molekuł: tlenu molekularnego, siarki elementarnej oraz wody.** Bardzo interesujące wyniki otrzymano w trakcie badań nad reaktywnością kompleksu etylcynkowego $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$ stabilizowanego kwasem 2-pirolokarboksylovym wobec ditlenu i wody. Wykazano, że w wyniku kontrolowanego utleniania oraz hydrolizy wyjściowego kompleksu alkilocynkowego, $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, powstają multinuklearne kompleksy: oksoalkilonadtlenk cynku $[Zn_3(\mu_3-OOEt)_3Zn(\mu_4-O)(L4)_3Zn_3(\mu_2-OOEt)_3(THF)_3]_2$, oraz oksohydroksycynkowy $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$. Pierwszy z wymienionych związków, alkilonadtlenk cynku zawiera w swojej strukturze grupy alkilonadtlenkowe o odmiennych typach koordynacji μ_2 oraz μ_3 . Natomiast, w strukturze związku oksohydroksycynkowego można wyróżnić centralny rdzeń hydroksycynkowy stabilizowany przez dwa fragmenty oksocynkowe. Dodatkowo w ciele stałym związek samoorganizuje się do materiału porowatego. W przypadku badań nad reaktywnością siarki elementarnej względem kompleksów alkilocynkowych stabilizowanymi wspomnianymi ligandami, jedynie w przypadku związku etylcynkowego stabilizowanego ftalimidem otrzymano oraz scharakteryzowano produkt insercji siarki elementarnej w wiązanie cynk-węgiel. Produktem reakcji jest oryginalny kompleks sulfidoalkilocynkowy o wzorze $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$, mający ciekawą, porowatą budowę supramolekularną. W jego strukturze można wyróżnić motyw $[Zn_4(\mu_4-S)]^{6+}$, który jest analogiczny do układów oksocynkowych $[Zn_4(\mu_4-O)]^{6+}$.
5. **Nowe podejście do racjonalnego otrzymywania kompleksów heterometalicznych.** Prezentowane wyniki badań otworzyły nową efektywną drogę do syntezy związków heterometalicznych. W trakcie prowadzonych prac wyizolowano oraz scharakteryzowano kompleks litowocynkowy o wzorze $[(EtZn)_2(L4)_3Li_4(THF)_7]_2$ stabilizowany dianionem kwasu 2-pirolokarboksylovego. Obecność w zastosowanym proligandzie dwóch sprotonowanych grup funkcyjnych o odmiennej kwasowości oraz różnorodnym sposobie koordynacji do centrów metalicznych otwiera nowe możliwości w racjonalnym otrzymywaniu tego typu układów, znajdujących coraz większe zastosowanie w reakcjach katalitycznych.

Podsumowując, zaprezentowane wyniki pokazują nowe spojrzenie na chemię związków alkilocynkowych stabilizowanych ligandami pirolowymi oraz ftalimidem. Dodatkowo, poszerzają jak i uzupełniają dotychczasową wiedzę w obszarze reaktywności

Podsumowanie wyników własnych

związków cynkoorganicznych wobec małych molekuł, takich jak tlen molekularny, siarka elementarna oraz woda. Rezultaty opisywanych badań wskazują niezwykle możliwości wykorzystania wielofunkcyjnych ligandów pirolowych do racjonalnego otrzymywania układów bimetalicznych oraz jedno- i trójwymiarowych cynkoorganicznych polimerów koordynacyjnych, które w przyszłości mogą znaleźć szereg zastosowań w chemii materiałowej oraz katalizie. Szczególnie spektakularnym osiągnięciem prezentowanej pracy jest opracowanie wysoce nowatorskiej metody zapobiegania zjawisku interpenetracji sieci w trójwymiarowych materiałach porowatych poprzez dodanie do środowiska reakcyjnego katalitycznej ilości kompleksu alkilocynkowego stabilizowanego ligandem różniącym się jedynie drobną modyfikacją strukturalną terminalnej grupy funkcyjnej.

5. Część eksperymentalna

5.1. Uwagi ogólne

Wszystkie operacje oprócz reakcji hydrolizy oraz utleniania były prowadzone w bezwodnej oraz beztlenowej atmosferze gazu obojętnego (azot lub argon) wykorzystując standardowe techniki Schlenka. Zarówno rozpuszczalniki jak i reagenty używane w syntezach przenoszono za pomocą jednorazowych igieł i strzykawek. Reakcje prowadzono w naczyniach Schlenkach o objętości 50 ml, zaopatrzonych w magnetyczny element mieszający. Do chłodzenia naczyń reakcyjnych stosowano mieszaninę składającą się z suchego lodu i *izo*-propanolu. Czysty tlen pobierany był z butli oraz dodatkowo osuszany za pomocą przepuszczania przez złożę zawierające bezwodny CaCl_2 , celem usunięcia pozostałości wody. Odczynniki organiczne w stanie stałym odtleniono oraz osuszano na linii Schlenka, w układzie próżnia-gaz obojętny.

Rozpuszczalniki: tetrahydrofuran (THF), toluen, heksan i eter dietylowy (Et_2O) były ogrzewane ze stopem Na/K i destylowane w atmosferze gazu obojętnego. Chlorek metylenu (CH_2Cl_2) najpierw suszono wykorzystując tlenek fosforu (V) (P_2O_5), następnie destylowano w atmosferze gazu obojętnego. Alkohol etylowy jak i *tert*-butylowy suszono nad sitami molekularnymi 4 Å, a następnie destylowano w atmosferze gazu obojętnego. Ultraczystą wodę odgazowywano w sześciu cyklach mrożenia-odpompowania próżniowego-topnienia.

Rozpuszczalniki deuterowane: C_6D_6 , d_8 -THF, d_8 -toluen destylowano znad stopu Na/K, a CDCl_3 znad tlenku fosforu (V) (P_2O_5).

Wyjściowe związki: rozpuszczalniki: THF, toluen, heksan, eter dietylowy, chlorek metylenu, alkohol etylowy i *tert*-butylowy (P. O. Chem. Gliwice/Avantor Performance Materials Poland S.A); rozpuszczalniki deuterowane: C_6D_6 , d_8 -THF, d_8 -toluen, CHCl_3 (Deutero); związki metaloorganiczne: Et_2Zn (ABCR) był stosowany w postaci roztworu w heksanie, ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ (syntezowano w pracowni Prof. Lewińskiego według procedury opisanej w literaturze) był stosowany w postaci roztworu w toluenie, 1,7M roztwór ${}^t\text{BuLi}$ w pentanie (Sigma Aldrich); związki organiczne: ester metylowy kwasu 2-pirolokarboksylowego (Sigma Aldrich), kwas 2-pirolokarboksylowy (ABCR), ester metylowy kwasu 2-indolokarboksylowego (ABCR), kwas 2-indolokarboksylowy (ABCR), ftalimid (Sigma Aldrich), monoester metylowy kwasu 2,5-pirolodikarboksylowego oraz monoester benzylowy

kwasu 2,5-pirolodikarboksylowego były otrzymane przez dr Filipa Ulatowskiego z grupy Profesora J. Jurczaka; związki nieorganiczne: siarka elementarna (Sigma Aldrich).

Aparatura:

Pomiary NMR były wykonywane w roztworze w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem spektrometrów: Varian (400 MHz) i Bruker (400 MHz). Pomiary wykonano w CDCl_3 , d_8 -THF, d_8 -toluenie i C_6D_6 w rurkach.

Pomiary temperaturowe jak i dyfuzyjne były wykonywane w roztworze na aparacie Bruker Advanced II (300 MHz) przez Profesora P. Bernatowicza. Pomiary wykonano w d_8 -toluenie w rurkach.

Widma IR zostały wykonane na spektrometrze Bruker Vertex 800V. Pomiary przeprowadzono dla próbek w formie stałej (z wykorzystaniem przystawki ATR).

5.2 Synteza związków alkilocynkowych:

Synteza kompleksu $[\text{EtZn}(\text{L1})]_n$: zawiesina ftalimidu (H-L1, 147 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 0,5 ml (2M, 1 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Kompleks $[\text{EtZn}(\text{L1})]_n$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (215 mg, 89%) z zatężonego roztworu macierzystego w temperaturze 5°C po 24h. ^1H NMR (400 MHz, d_8 -THF): $\delta = 0,41$ (q, 2H, ZnCH_2CH_3), 1,25 (t, 3H, ZnCH_2CH_3), 7,60 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{phthal}}$) ppm.

Synteza kompleksu $[\text{tBuZn}(\text{L1})]_n$: zawiesina ftalimidu (H-L1, 147 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (1M, 1 mmol) roztworu tBu_2Zn w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Po zakończeniu reakcji oddestylowano lotne składniki mieszaniny pod zmniejszonym

ciśnieniem pompy olejowej, dostając białe ciało stałe (241 mg). Związek [^tBuZn(L1)]_n scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę ¹H NMR. ¹H NMR (400 MHz, *d*₈-THF): δ = 1,15 (s, 9H, ZnC(CH₃)₃), 7,60 (m, 4H, CH_{phthal}) ppm.

Synteza kompleksu [EtZn(L2)]_n: roztwór estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H-L2, 125 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) został schłodzony do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 0,5 ml (2M, 1 mmol) roztworu Et₂Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks [EtZn(L2)] wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów przypominających kształtem igły (195 mg, 90%) z zatężonego toluenowego roztworu w temperaturze pokojowej po 24h. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,61 (q, 2H, ZnCH₂CH₃), 1,29 (t, 3H, ZnCH₂CH₃), 3,97 (s, 3H, CH₃) 6,39 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,00 (d, 1H, CH_{pirol}), 7,06 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm; IR (ATR) cm⁻¹: 3377 (w), 3112 (vw), 2953 (w), 2887 (w), 2853 (w), 2811 (vw), 2160 (vw), 2113 (vw), 1681 (w), 1600 (s), 1556 (w), 1505 (m), 1435 (s), 1402 (m), 1379 (s), 1354 (s), 1327 (m), 1308 (m), 1213 (m), 1187 (s), 1167 (s), 1129 (m), 1110 (m), 1081 (m), 1037 (s), 984 (s), 955 (m), 927 (m), 895 (m), 882 (m), 798 (m), 783 (m), 742 (vs), 640 (s), 628 (m), 609 (s), 545 (s), 533 (s), 460 (m), 438 (s), 430 (s), 422 (s), 412 (s), 405 (s)

Synteza kompleksu [^tBuZn(L2)]_n: roztwór estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H-L2, 125 mg, 1 mmol) w heksanie (5 ml) został schłodzony do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (1M, 1 mmol) roztworu ^tBu₂Zn w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji oddestylowano lotne składniki mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej, dostając białe ciało stałe (249 mg). Związek [^tBuZn(L2)] scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę ¹H NMR jak i w cieple stałym metodą IR. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,29 (q, 9H, ZnC(CH₃)₃), 3,31 (s, 3H, CH₃), 6,46 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,97 (d, 1H, CH_{pirol}), 7,20 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm; IR (ATR) cm⁻¹: 3359 (vw), 3100 (vw), 2944 (vw), 2919 (vw), 2862 (vw), 2818 (w), 2757 (vw), 2697 (vw), 1650 (w), 1618 (w), 1595 (m), 1507 (m), 1434 (m), 1402 (w), 1378 (s), 1356 (s), 1310 (w), 1213 (m), 1204 (m), 1191 (m), 1167 (m), 1112 (w), 1078 (w), 1038 (m), 1031 (m), 991 (m),

940 (vw), 918 (vw), 897 (w), 883 (vw), 814 (w), 743(vs), 645 (w), 638 (w), 605(w), 537 (w), 502 (w), 437 (w), 424 (vw).

Synteza kompleksu [EtZn(L3)]_n: roztwór estru metylowego kwasu 2-indolokarboksylowego (H-L3, 175 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) został schłodzony do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 0,5 ml (2M, 1 mmol) roztworu Et₂Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks [EtZn(L3)]_n wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów przypominających kształtem igły (239 mg, 89%) z zatężonego macierzystego roztworu w temperaturze 5°C po 24h. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0,7 (q, 2H, ZnCH₂CH₃), 1,35 (t, 3H, ZnCH₂CH₃), 3,99 (s, 3H, CH₃), 7,06 (s, 1H, CH_{indol}), 7,21 (s, 1H, CH_{indol}), 7,25 (s, 1H, CH_{indol}), 7,51 (s, 1H, CH_{indol}), 7,69 (s, 1H, CH_{indol}) ppm.

Synteza kompleksu [^tBuZn(L3)]_n: roztwór estru metylowego kwasu 2-indolokarboksylowego (H-L3, 175 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) został schłodzony do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (1M, 1 mmol) roztworu ^tBu₂Zn w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji oddestylowano lotne składniki mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej, dostając białe ciało stałe (275 mg). Związek [^tBuZn(L3)]_n scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę ¹H NMR. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1,39 (q, 9H, ZnC(CH₃)₃), 3,27 (s, 3H, CH₃), 7,14 (s, 1H, CH_{indol}), 7,38 (s, 1H, CH_{indol}), 7,54 (s, 1H, CH_{indol}), 7,63 (s, 1H, CH_{indol}), 7,95 (s, 1H, CH_{indol}) ppm.

Synteza kompleksu [(^tBuZn)₂(μ₄-O)Zn₂(L2)₄]: roztwór estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksylowego (H-L2, 125 mg, 1 mmol) w THF-ie (5 ml) został schłodzony do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (1M, 1 mmol) roztworu ^tBu₂Zn w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji oddestylowano lotne składniki mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej dostając białe ciało stałe, które rozpuszczono

w 5 ml toluenu. Kompleks $[(^t\text{BuZn})_2(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_2(\text{L2})_4]$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (32 mg, 13%) z zatężonego roztworu toluenowego w temperaturze 5°C po 24h. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_8 -toluen): $\delta = 1,36$ (s, 9H, $\text{ZnC}(\text{CH}_3)_3$), 3,66 (s, CH_3), 6,72 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,19 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,31 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm; IR (ATR) cm^{-1} : 3572 (vw), 3514 (vw), 3289 (w), 3139 (vw), 3122 (vw), 2952 (vw), 2324 (vw), 2167 (vw), 2083 (vw), 2051 (vw), 1985 (vw), 1720 (vw), 1673 (m), 1650 (m), 1613 (s), 1556 (w), 1505 (m), 1438 (s), 1404 (m), 1380 (s), 1354 (m), 1321 (s), 1265 (w), 1187 (s), 1165 (vs), 1128 (s), 1084 (s), 1040 (m), 1031 (m), 995 (m), 980 (m), 940 (w), 925 (m), 893 (m), 876 (m), 849 (m), 770 (s), 739 (vs), 645 (m), 638 (m), 606 (m), 580 (m), 533 (m), 510 (s), 491 (s), 474 (m), 458 (m), 449 (m), 436 (s), 424 (s), 414 (s).

Synteza kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$: roztwór kwasu 2-pirolokarboksyłowego ($\text{H}_2\text{-L4}$, 111 mg, 1 mmol) w THF-ie (10 ml) został wkroplony do schłodzonego do -78°C 1 ml (2M, 2 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie znajdującym się w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w element mieszający. Następnie mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks $[(\text{EtZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (397 mg, 90%) z zatężonego THF-owego roztworu w temperaturze pokojowej po 24h. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_8 -THF δ): $\delta = 0,23$ (q, 2H, ZnCH_2CH_3), 1,21 (t, 3H, ZnCH_2CH_3), 1,77 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{THF}}$), 3,61 (m, 2H, $\text{OCH}_{2\text{THF}}$), 6,08 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,63 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,72 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm.

Synteza kompleksu $[(^t\text{BuZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$: zawiesina kwasu 2-pirolokarboksyłowego ($\text{H}_2\text{-L4}$, 111mg, 1 mmol) w 5 ml toluenie (5 ml) została schłodzona do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano kroplami 2 ml (1M, 2 mmol) roztworu $^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po tym czasie do naczynia Schlenka wkroplono 2 ml THF-u. W trakcie dodawania zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się kompleksu alkilocynkowego, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Reakcje prowadzono przez kolejne 3 godziny. Kompleks $[(^t\text{BuZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]_2$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (437mg, 88%) z zatężonej mieszaniny rozpuszczalników THF\toluen w temperaturze pokojowej po 24h. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_8 -THF δ): $\delta = 1,09$ (s, 9H, $\text{ZnC}(\text{CH}_3)_3$), 1,77 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{THF}}$), 3,61 (m, 2H, $\text{OCH}_{2\text{THF}}$), 6,08 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,63 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,72 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm.

Synteza kompleksu $[(EtZn)_2(L4)_3Li_4(THF)_7]_2$: zawiesina kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H_2-L4 , 111 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do $-78^\circ C$ w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano kroplami 0,5 ml (1,7M, 1 mmol) roztworu $tBuLi$ w pentanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji oddestylowano lotne składniki mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej, otrzymując białe ciała stałe, które rozpuszczono w 5 ml THF. Klarowny roztwór schłodzono do $-78^\circ C$ i wkroplono 0,5 ml (2M, 1 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks $[(EtZn)_2(L4)_3Li_4(THF)_7]_2$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (282 mg, 81%) z zatężonego THF-owego roztworu w temperaturze pokojowej po 24h. 1H NMR (400 MHz, d_8 -THF): δ = 0,32 (q, 2H, $ZnCH_2CH_3$), 1,27 (t, 3H, $ZnCH_2CH_3$), 1,77 (m, 2H, CH_{2THF}), 3,62 (m, 2H, OCH_{2THF}), 5,89 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,62 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,68 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm.

Synteza kompleksu $[tBu_xZn_y(L4)_zLi_m(THF)_n]$: zawiesina kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H_2-L4 , 111 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do $-78^\circ C$ w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano kroplami 0,5 ml (1,7M, 1 mmol) roztworu $tBuLi$ w pentanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji oddestylowano lotne składniki mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej, otrzymując białe ciała stałe, które rozpuszczono w 5 ml THF. Klarowny roztwór schłodzono do $-78^\circ C$ i wkroplono 1 ml (1M, 1 mmol) roztworu tBu_2Zn w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks $[tBu_xZn_y(L4)_zLi_m(THF)_n]$ wyizolowano w postaci białego polikrystalicznego ciała stałego (197 mg) z zatężonego THF-owego roztworu w temperaturze

pokojoyej po 24h. Związek $[\text{}^t\text{Bu}_x\text{Zn}_y(\text{L4})_z\text{Li}_m(\text{THF})_n]$ scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę ^1H NMR. ^1H NMR (400 MHz, d_8 -THF): $\delta = 0,93$ (q, 9H, $\text{ZnC}(\text{CH}_3)_3$), 1,77 (m, 2H, CH_2THF), 3,62 (m, 2H, OCH_2THF), 5,89 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,62 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,68 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm

Synteza kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L5})(\text{THF})_x]_n$: roztwór kwasu 2-indolokarboksylowego ($\text{H}_2\text{-L5}$, 161 mg, 1 mmol) w THF-ie (10 ml) został wkroplony do schłodzonego do -78°C 1 ml (2M, 2 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie znajdującym się w naczyniu Schlenka zaopatrzanym w element mieszający. Następnie mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks $[(\text{EtZn})_2(\text{L5})(\text{THF})_x]_n$ wyizolowano w postaci białego polikrystalicznego ciała stałego (308 mg) z zatężonego THF-owego roztworu w temperaturze pokojowej po 24h. Związek $[(\text{EtZn})_2(\text{L5})(\text{THF})_x]_n$ scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę ^1H NMR. ^1H NMR (400 MHz, d_8 -THF): $\delta = 0,26$ (q, 2H, ZnCH_2CH_3), 1,25 (t, 3H, ZnCH_2CH_3), 1,77 (m, 2H, CH_2THF), 3,61 (m, 2H, OCH_2THF), 6,72 (m, 1H, CH_{indol}), 6,91 (m, 1H, CH_{indol}), 7,12 (m, 1H, CH_{indol}), 7,26 (m, 1H, CH_{indol}), 7,45 (m, 1H, CH_{indol}) ppm.

Synteza kompleksu $[(\text{}^t\text{BuZn})_2(\text{L5})(\text{THF})_x]_n$: zawiesina kwasu 2-indolokarboksylowego ($\text{H}_2\text{-L5}$, 161 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 2 ml (1M, 2 mmol) roztworu ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po tym czasie do naczynia Schlenka wkroplono 2 ml THF-u. W trakcie dodawania zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się kompleksu alkilocynkowego, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Reakcje prowadzono przez kolejne 3 godziny. Kompleks $[(\text{}^t\text{BuZn})_2(\text{L5})(\text{THF})_x]_n$ wyizolowano w postaci białego polikrystalicznego ciała stałego (368 mg) z zatężonego macierzystego roztworu w temperaturze pokojowej po 24h. Związek $[(\text{}^t\text{BuZn})_2(\text{L5})(\text{THF})_x]_n$ scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę ^1H NMR (400 MHz, d_8 -THF): $\delta = 1,18$ (s, 9H, $\text{ZnC}(\text{CH}_3)_3$), 1,77 (m, 2H, CH_2THF), 3,61 (m, 2H, OCH_2THF), 6,72 (m, 1H, CH_{indol}), 6,91 (m, 1H, CH_{indol}), 7,12 (m, 1H, CH_{indol}), 7,26 (m, 1H, CH_{indol}), 7,45 (m, 1H, CH_{indol}) ppm

Synteza kompleksu $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$: zawiesina monoestru metylowego kwasu 2,5-pirolodikarboksylogowego (H_2 -L6, 169 mg, 1 mmol) w eterze dietylowym (5 ml) została schłodzona do $-78^\circ C$ w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (2M, 2 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks $[(EtZn)_2(L6)(Et_2O)]_4$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (274 mg, 82%) z zatężonego eterowego roztworu w temperaturze $-20^\circ C$ po 24h. 1H NMR (400 MHz d_8 -THF) $\delta = 0,22$ (q, 2H, $ZnCH_2CH_3$), 1,13 (t, 3H, CH_{3eter}), 1,23 (t, 3H, $ZnCH_2CH_3$), 3,40 (q, 2H, $-OCH_{2eter}$), 3,72 (s, 3H, $-OCH_3$) 6,55 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,72 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm.

Synteza kompleksu $[(^tBuZn)_2(L6)(Et_2O)_x]_n$: zawiesina monoestru metylowego kwasu 2,5-pirolodikarboksylogowego (H_2 -L6, 169 mg, 1 mmol) w eterze dietylowym (5 ml) została schłodzona do $-78^\circ C$ w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 2 ml (1M, 2 mmol) roztworu tBu_2Zn w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po tym czasie oddestylowano lotne składniki mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej, otrzymując białe ciało stałe (388mg). Związek $[(^tBuZn)_2(L6)(Et_2O)_x]_n$ scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę 1H NMR (400 MHz d_8 -THF) $\delta = 1,06$ (s, 9H, $ZnC(CH_3)_3$), 1,18 (t, 3H, CH_{3eter}), 3,43 (q, 2H, OCH_{2eter}), 3,70 (s, 3H, $-OCH_3$), 6,51 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,70 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm.

Synteza kompleksu $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$: zawiesina monoestru metylowego kwasu 2,5-pirolodikarboksylogowego (H_2 -L6, 169 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do $-78^\circ C$ w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (2M, 2 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks $\{[(EtZn)_2(L6)]_4 \cdot PhCH_3\}_n$

wyzolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (228 mg, 56%) z zateżonego roztworu macierzystego w temperaturze 5°C po 24h. ^1H NMR (400 MHz d_8 -THF) δ = 0,23 (q, 2H, ZnCH_2CH_3), 1,23 (t, 3H, ZnCH_2CH_3), 2,32 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{tol}}$), 3,72 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6,59 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,72 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,28 (m, 5H, CH_{tol}) ppm.

Synteza kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$: zawiesina monoestru metylowego kwasu 2,5-pirolodikarboksyłowego ($\text{H}_2\text{-L6}$, 169 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (2M, 2 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (220 mg, 62%) z zateżonego roztworu macierzystego w temperaturze pokojowej po 24h. ^1H NMR (400 MHz d_8 -THF) δ = 0,21 (q, 2H, ZnCH_2CH_3), 1,22 (t, 3H, ZnCH_2CH_3), 3,72 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6,58 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,72 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm.

Synteza kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L7})]_n$: zawiesina monoestru benzyłowego kwasu 2,5-pirolodikarboksyłowego ($\text{H}_2\text{-L7}$, 245 mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (2M, 2 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po tym czasie oddestylowano lotne składniki mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej, otrzymując białe ciało stałe (391 mg). Związek $[(\text{EtZn})_2(\text{L7})]_n$ scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę ^1H NMR (400 MHz, d_8 -THF): δ = 0,24 (q, 2H, ZnCH_2CH_3), 1,23 (t, 3H, ZnCH_2CH_3), 5,28 (s, 2H, CH_2), 6,64 (s, 1H, CH_{pirol}), 6,82 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,18-7,47 (m, 5H, CH_{Ar}) ppm.

Synteza kompleksu $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$: zawiesina zawierająca monoestru metylowego kwasu 2,5-pirolodikarboksyłowego ($\text{H}_2\text{-L6}$, 169 mg, 1 mmol) oraz monoestru benzyłowego kwasu 2,5-pirolodikarboksyłowego ($\text{H}_2\text{-L7}$, 61,25 mg, 0,25 mmol) w toluenie (5 ml) została

schłodzona do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1,25 ml (2M, 2,5 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. W trakcie syntezy zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się proliganda, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Kompleks $[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów z zatężonego roztworu macierzystego w temperaturze -20°C po 24h. Ze względu na niską wydajność reakcji, finalny produkt scharakteryzowano jedynie pomiarami rentgenostrukturalnymi.

5.3 Badanie reaktywności związków alkilocynkowych z ditlenem, wodą i siarką elementarną.

Reakcje tlenu molekularnego z $[\text{EtZn}(\text{L2})]$, synteza kompleksu $[(\text{L2})\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_4]$: w naczyniu Schlenka rozpuszczono 1 mmol kompleksu $[\text{EtZn}(\text{L2})]$ w 5 ml toluenu. Następnie w atmosferze gazu obojętnego zmieniono korek na ekspansję wypełnioną środkiem suszącym CaCl_2 . Po czym naczynie reakcyjne umieszczono w temperaturze -20°C i utleniano suchym tlenem przez 2h. Po tym czasie usunięto tlen i część rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej. Kompleks $[(\text{L2})\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_4]$ wyizolowano w postaci bezbarwnych sześciennych monokryształów (194 mg, 84%) z zatężonego roztworu macierzystego w temperaturze -20°C po 24h. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,24$ (t, 3H, $\text{ZnOCH}_2\text{CH}_3$), 2,25 (q, 2H, $\text{ZnOCH}_2\text{CH}_3$), 3,62 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6,74 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,14 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,45 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm; IR (ATR) cm^{-1} : 3458 (vw), 3101 (vw), 2959 (w), 2860 (vw), 2356 (vw), 2111 (vw), 1607 (s), 1506 (s), 1435 (s), 1379 (vs), 1355 (vs), 1302 (w), 1261 (vw), 1213 (m), 1186 (vs), 1170 (vs), 1084 (s), 1038 (vs), 995 (s), 941 (w), 881 (s), 798 (w), 743 (vs), 644 (w), 609 (w), 512 (s), 423 (s).

Reakcje tlenu molekularnego z $[\text{tBuZn}(\text{L2})]$, synteza kompleksu $[(\text{L2})\text{Zn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_3]$: w naczyniu Schlenka rozpuszczono 1 mmol kompleksu $[\text{tBuZn}(\text{L2})]$ w 5 ml toluenu. Następnie w atmosferze gazu obojętnego zmieniono korek na ekspansję wypełnioną środkiem suszącym CaCl_2 . Po czym naczynie reakcyjne umieszczono w temperaturze -20°C i utleniano suchym tlenem przez 2h. Po tym czasie usunięto tlen i część rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej i dodano 2,5 ml heksanu. Kompleks $[(\text{L2})\text{Zn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_3]$ wyizolowano w postaci bezbarwnych sześciennych monokryształów (181 mg, 69%) z mieszaniny rozpuszczalników toluen\heksan w temperaturze -20°C po 24h. ^1H NMR (400

MHz, C₆D₆): $\delta = 1,50$ (s, 9H, ZnC(CH₃)₃), 3,52 (s, 3H, -OCH₃), 6,70 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,35 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,45 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm; IR (ATR) cm⁻¹: 3393 (vw), 3102 (vw), 2967 (w), 2298 (vw), 2113 (vw), 1592 (m), 1507 (m), 1470 (w), 1436 (s), 1380 (s), 1357 (vs), 1306 (w), 1242 (w), 1213 (m), 1186 (vs), 1169 (vs), 1082 (m), 1039 (s), 995 (m), 938 (m), 896 (m), 795 (w), 744 (vs), 644 (w), 586 (m), 534 (m), 496 (m), 424 (m).

Reakcje tlenu molekularnego z [(^tBu)₂Zn₄(μ_4 -O)(L2)₄], synteza kompleksu [Zn₄(μ_4 -O)(L2)₆(^tBuOH)₂]: roztwór estru metylowego kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H-L2, 125 mg, 1 mmol) w THF-ie (5 ml, THF najprawdopodobniej był zawodniony) został schłodzony do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 1 ml (1M, 1 mmol) roztworu ^tBu₂Zn w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Następnie w atmosferze gazu obojętnego zmieniono korek na ekspansję wypełnioną środkiem suszącym CaCl₂. Po czym naczynie reakcyjne umieszczono w temperaturze -20°C i utleniano suchym tlenem przez 2h. Po tym czasie usunięto tlen i substancje lotne pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej otrzymując białe ciało stałe, które rozpuszczono w 2,5 ml toluenu, po czym do roztworu dodano 2,5 ml heksanu. Kompleks [Zn₄(μ_4 -O)(L2)₆(^tBuOH)₂] wyizolowano w postaci bezbarwnych sześciennych monokryształów (48,3 mg) z mieszaniny rozpuszczalników toluen/hexan w temperaturze 5°C po 24h. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 1,33$ (s, 9H, -C(CH₃)₃), 3,64 (s, 3H, -OCH₃), 6,69 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,14 (s, 1H, CH_{pirol}), 7,33 (s, 1H, CH_{pirol}) ppm; IR (ATR) cm⁻¹: 3325 (w), 2359 (vw), 1655 (m), 1440 (vs), 1403 (s), 1382 (s), 1353 (m), 1325 (s), 1195 (m), 1166 (s), 1129 (w), 1084 (w), 1036 (m), 983 (m), 882 (m), 746 (vs).

Reakcje tlenu molekularnego z [EtZn(L3)], synteza kompleksu [Zn(L3)₂(THF)₂]: w naczyniu Schlenka rozpuszczono 1 mmol kompleksu [EtZn(L3)] w 5 ml THF-u. Następnie w atmosferze gazu obojętnego zmieniono korek na ekspansję wypełnioną środkiem suszącym CaCl₂. Po czym naczynie reakcyjne umieszczono w temperaturze -20°C i utleniano suchym tlenem przez 2h. Po tym czasie usunięto tlen i część rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej. Kompleks [Zn(L3)₂(THF)₂] wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (217 mg, 78%) z zatężonego roztworu macierzystego w temperaturze 5°C po 24h. ¹H NMR (400 MHz, d₈-THF): $\delta = 1,74$ (m, 2H, CH_{2THF}), 3,57 (m, 2H, OCH_{2THF}), 4,18 (s, 3H, -OCH₃), 6,90 (m, 1H, CH_{indol}), 7,10 (m, 1H, CH_{indol}), 7,18 (m, 1H, CH_{indol}), 7,56 (m, 1H, CH_{indol}), 8,01 (m, 1H, CH_{indol}) ppm.

Reakcje tlenu molekularnego z [^tBuZn(L3)]: w naczyniu Schlenka rozpuszczono 1 mmol kompleksu [^tBuZn(L3)] w 5 ml toluenu. Następnie w atmosferze gazu obojętnego zmieniono korek na ekspansję wypełnioną środkiem suszącym CaCl₂. Po czym naczynie reakcyjne umieszczono w temperaturze -20°C i utleniano suchym tlenem przez 2h. Produkt reakcji [^tBuZn(L3)]/O₂ wyizolowano w postaci białego polikrystalicznego ciała stałego z zateżonego THF-owego roztworu w temperaturze 5°C po 24h, które scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę ¹H NMR. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 1,27 – 1,55 (s, 9H, -OC(CH₃)₃), 3,31 – 3,68 (m, 3H, -OCH₃), 7,04 – 7.96 (m, 5H, CH_{indol}) ppm.

Reakcje tlenu molekularnego z [(EtZn)₂(L4)(THF)₂]₂, synteza kompleksu [Zn₃(μ₃-OOEt)₃Zn(μ₄-O)(L4)₃Zn₃(μ₂-OOEt)₃(THF)₃]₂: roztwór kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H₂-L4, 222 mg, 2 mmol) w THF-ie (10ml) został wkroplony do schłodzonych do -78°C 2 ml (2M, 4 mmol) roztworu Et₂Zn w heksanie znajdującym się w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w element mieszający. Następnie mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po tym czasie usunięto atmosferę gazu obojętnego pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej, po czym w temperaturze -78°C wprowadzono nadmiar czystego oraz osuszonego tlenu. Reakcja utleniania była kontynuowana przez 0,5h w temperaturze 5°C, po 30 minutach usunięto tlen i niewielką ilość rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej. Kompleks [Zn₃(μ₃-OOEt)₃Zn(μ₄-O)(L4)₃Zn₃(μ₂-OOEt)₃(THF)₃]₂ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów w temperaturze 5°C z roztworu macierzystego po 24h (456 mg, 50%). Bardzo niska rozpuszczalność finalnego produktu w wykorzystywanych rozpuszczalnikach deutereowanych nie pozwoliła na jego identyfikację w roztworze za pomocą metody spektroskopowej ¹H NMR.

Reakcje tlenu molekularnego z [(^tBuZn)₂(L4)(THF)₂]₂: zawiesina kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H₂-L4, 111mg, 1 mmol) w toluenie (5 ml) została schłodzona do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano kroplami 2 ml (1M, 2 mmol) roztworu ^tBu₂Zn w toluenie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Po tym czasie do naczynia Schlenka wkroplono 2 ml THF-u. W trakcie dodawania zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie się kompleksu alkilocynkowego, a mieszanina przyjęła formę przejrzystego roztworu. Reakcje prowadzono przez kolejne 3 godziny. Następnie usunięto

atmosferę gazu obojętnego pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej, po czym w temperaturze -78°C wprowadzono nadmiar czystego oraz osuszonego tlenu. Reakcja utleniania była kontynuowana przez 0,5h w temperaturze 5°C , następnie usunięto tlen i niewielką ilość rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej. Po usunięciu tlenu i lotnych składników mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej otrzymano białe ciało stałe mieszaniny produktów utleniania wyjściowego związku $[(^t\text{BuZn})_2(\text{L4})(\text{THF})_2]$, które scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_8 -THF) $\delta = 1,15$ (s, 9H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1,72 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{THF}}$), 3,54 (m, 2H, $\text{OCH}_{2\text{THF}}$), 6,14 (m, 1H, CH_{pirol}), 6,75 (m, 1H, CH_{pirol}), 6,89 (m, 1H, CH_{pirol}) ppm.

Reakcje tlenu molekularnego z $[\text{EtZn}(\text{L1})]$: w naczyniu Schlenka rozpuszczono 1 mmol kompleksu $[\text{EtZn}(\text{L1})]$ w 5 ml THF-u, w atmosferze gazu obojętnego zmieniono korek na ekspansję wypełnioną środkiem suszącym CaCl_2 . Następnie naczynie umieszczono w temperaturze -20°C i utleniano suchym tlenem przez 2h. Po usunięciu tlenu i lotnych składników mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej otrzymano białe ciało stałe produktu/mieszaniny produktów utleniania wyjściowego związku $[\text{EtZn}(\text{L1})]$. Bardzo niska rozpuszczalność otrzymanego ciała stałego w wykorzystywanych rozpuszczalnikach deutereowanych nie pozwoliła na jego identyfikację w roztworze za pomocą metody spektroskopowej $^1\text{H NMR}$.

Reakcje tlenu molekularnego z $[^t\text{BuZn}(\text{L1})]$: w naczyniu Schlenka rozpuszczono 1 mmol kompleksu $[^t\text{BuZn}(\text{L1})]$ w 5 ml THF-u, w atmosferze gazu obojętnego zmieniono korek na ekspansję wypełnioną środkiem suszącym CaCl_2 . Następnie naczynie umieszczono w temperaturze -20°C i utleniano suchym tlenem przez 2h. Po usunięciu tlenu i oddestylowaniu lotnych składników mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej otrzymano białe ciało stałe mieszaniny produktów utleniania wyjściowego związku $[^t\text{BuZn}(\text{L1})]$, które scharakteryzowano w roztworze wykorzystując technikę $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_8 -THF) $\delta = 1,70$ (s, 9H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1,73 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{THF}}$), 3,52 (m, 2H, $\text{OCH}_{2\text{THF}}$), 7,46 – 8,05 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{phthal}}$) ppm.

Reakcja siarki elementarnej z $[\text{EtZn}(\text{L1})]$, synteza kompleksu $\{[(\text{EtZn})_3\text{Zn}_{13}(\mu_4\text{-S})_7(\text{L1})_{15}]\cdot\text{THF}\}$: roztwór ftalimidu (H-L1, 147 mg, 1 mmol) w THF-ie (5 ml) został schłodzony do -78°C w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszący. Następnie dodano do niego kroplami 0,5 ml (2M, 1 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia.

Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Do tak przygotowanej mieszaniny poreakcyjnej wkroplono w temperaturze pokojowej 64 mg (2 mmol) siarki elementarnej $1/8S_8$ rozpuszczonej w 5 ml THF-u. Po zmieszaniu reagentów mieszanina przyjęła intensywną żółtą barwę. Kompleks $\{[(EtZn)_3Zn_{13}(\mu_4-S)_7(L1)_{15}] \cdot THF\}$ wyizolowano w postaci żółtych monokryształów (178 mg, 51%) z roztworu macierzystego w temperaturze $5^\circ C$ po 24h. Bardzo niska rozpuszczalność finalnego produktu w wykorzystywanych rozpuszczalnikach deutereowanych nie pozwoliła na jego identyfikację w roztworze za pomocą metody spektroskopowej 1H NMR.

Hydroliza związku $[(EtZn)_2(L4)(THF)_2]_2$, synteza kompleksu $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$: roztwór kwasu 2-pirolokarboksyłowego (H_2-L4 , 111 mg, 1 mmol) w 10 ml THF-ie (10 ml) został wkroplony do schłodzonego do $-78^\circ C$ 1 ml (2M, 2 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie znajdującym się w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w element mieszający. Następnie mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną schłodzono do temperatury $-78^\circ C$, po czym wkroplono 4 mmol H_2O (36 μl). Reakcję doprowadzono do temperatury pokojowej i kontynuowano przez kolejny 2h. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Kompleks $\{[(HL4)_3Zn_4(\mu_4-O)Zn_3(\mu_3-OH)_3(L4)_3]_2 \cdot 8THF\}$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów z roztworu macierzystego w temperaturze $5^\circ C$ po 24h. Ze względu na niską wydajność reakcji hydrolizy, finalny produkt scharakteryzowano jedynie pomiarami rentgenostrukturalnymi.

Hydroliza związku $[EtZn(L1)]$, synteza kompleksu $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$: roztwór ftalimidu ($H-L1$, 147 mg, 1 mmol) w THF-ie (5 ml) został schłodzony do $-78^\circ C$ w naczyniu Schlenka, w którym znajdował się element mieszający. Następnie dodano do niego kroplami 0,5 ml (2M, 1 mmol) roztworu Et_2Zn w heksanie, po czym mieszaninę pozostawiono do samoistnego ogrzania się do temperatury otoczenia. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Reakcja była prowadzona przez 3 godziny. Tak przygotowaną mieszaninę poreakcyjną schłodzono do temperatury $-78^\circ C$, po czym wkroplono 0,5 mmol H_2O (9 μl). Reakcję doprowadzono do temperatury pokojowej i kontynuowano przez kolejny 3h. Przebieg reakcji monitorowano na podstawie wydzielającego się gazu. Po usunięciu tlenu i lotnych składników mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej otrzymano białe ciało stałe, które rozpuszczono w 5 ml CH_2Cl_2 . Kompleks $[Zn_4(\mu_4-O)(L1)_6]$ wyizolowano w postaci bezbarwnych monokryształów (161 mg, 84%) z CH_2Cl_2

w temperaturze 5°C po 24h. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,63 – 7,82 (m, 4H, CH_{phial}) ppm.

5.4. Metodyka badań rentgenostrukturalnych i dane krystalograficzne.

W atmosferze gazu obojętnego wybrany monokryształ badanego kompleksu umieszczono w oleju Paratone-N. po czym był nakładany na nylonową pętlę i montowany na główce goniometrycznej. Pomiary rentgenostrukturalne przeprowadzane były w temperaturze 100K na dyfraktometrach: Enraf Nonius FR 590 z kamerą CCD i Agilent Super Nova. W obydwu aparatach do pomiarów wykorzystywano promieniowanie lampy molibdenowej Mo-K ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Redukcja danych krystalograficznych wykonywana była przy użyciu standartowego oprogramowania wyżej wymienionych dyfraktometrów. Struktury kompleksów rozwiązywano metodami bezpośrednimi (wykorzystując program SHELXS), po czym udokładniano je przy pomocy pełnomacierzowej metody najmniejszych kwadratów z użyciem F2 (program SHELXL 97). Poniżej zestawiono parametry pomiarów dla wyizolowanych kompleksów. Przedstawione struktury zostały rozwiązane oraz udokładnione przez dr inż. Iwonę Justyniak z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Część eksperymentalna

związek	[EtZn(L1)] _n	[EtZn(L2)] _n	[EtZn(L3)] _n	[(^t BuZn) ₂ (μ ₄ -O)Zn ₂ (L2) ₄]
wzór	[C ₁₀ H ₉ NO ₂ Zn] _n	[C ₈ H ₁₁ NO ₂ Zn] _n	[C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ Zn] _n	C ₃₂ H ₄₂ N ₄ O ₉ Zn ₄
masa cząsteczkowa	240.55	218.55	268.60	888.17
układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna, nr	<i>Pbca</i> (nr 61)	<i>P2₁/m</i> (nr 11)	<i>C2/m</i> (nr 12)	<i>C2/c</i> (nr 15)
temperatura pomiaru, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> /Å	7.3620(2)	8.5170(6)	16.1916(7)	18.0060(4)
<i>b</i> /Å	14.9160(7)	6.2320(3)	6.4234(2)	11.4160(2)
<i>c</i> /Å	17.4160(8)	8.7800(6)	12.8835(6)	18.1170(4)
<i>α</i> (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> (°)	90.00	112.358(3)	124.207(7)	92.1610(10)
<i>γ</i> (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
objętość komórki elementarnej <i>V</i> , Å ³	1912.48(14)	430.99(5)	1108.15(11)	3721.42(13)
<i>Z</i>	8	2	4	4
<i>F</i> (000)	976	224	552	1816
gęstość (obliczona), g/cm ⁻³	1.671	1.684	1.610	1.585
liniowy współczynnik absorpcji, mm ⁻¹	2.537	2.804	2.199	2.602
zakres kąta <i>θ</i> , (°)	3.624 - 27.503	2.508 - 27.599	3.042 - 29.165	2.113 - 27.482
ilość refleksów zebranych	4030	1818	2400	8133
ilość refleksów niezależnych	2187 (R _{int} = 0.0257)	1068 (R _{int} = 0.0284)	1384 (R _{int} = 0.0165)	4264 (R _{int} = 0.0323)
ilość danych / więzów / parametrów	2187 / 0 / 128	1068 / 0 / 74	1384 / 0 / 99	4264 / 0 / 227
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla wszystkich refleksów)	<i>R</i> 1 = 0.0422 , <i>wR</i> 2 = 0.0655	<i>R</i> 1 = 0.0488 , <i>wR</i> 2 = 0.0899	<i>R</i> 1 = 0.0249 , <i>wR</i> 2 = 0.0622	<i>R</i> 1 = 0.0491 , <i>wR</i> 2 = 0.0755
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.0306 , <i>wR</i> 2 = 0.0622	<i>R</i> 1 = 0.0398 , <i>wR</i> 2 = 0.0847	<i>R</i> 1 = 0.0241 , <i>wR</i> 2 = 0.0618	<i>R</i> 1 = 0.0372 , <i>wR</i> 2 = 0.0715
współczynnik dopasowania (Goof)	1.123	1.096	1.069	1.066
elektronowa gęstość resztkowa, e·Å ⁻³	+0.37/-0.27	+0.45/-0.35	+0.50/-0.59	+0.44/-0.38

związek	[(EtZn) ₂ (L4)(THF) ₂] ₂	[(^t BuZn) ₂ (L4)(THF) ₂] ₂	[(EtZn) ₂ (L4) ₃ Li ₄ (THF) ₇] ₂	[(EtZn) ₂ (L6)(Et ₂ O)] ₄
wzór	C ₃₄ H ₆₂ N ₂ O ₈ Zn ₄	C ₄₂ H ₇₄ N ₂ O ₈ Zn ₄	C ₉₄ H ₁₅₀ Li ₈ N ₆ O ₂₆ Zn ₄	C ₆₀ H ₁₀₀ N ₄ O ₂₀ Zn ₈
masa cząsteczkowa	888.33	1180.77	2097.29	1720.39
układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna, nr	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (nr 14)	<i>P</i> -1 (nr 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (nr 14)	<i>P</i> 2/ <i>c</i> (nr 13)
temperatura pomiaru, K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> /Å	8.8370(3)	10.1230(3)	14.6324(6)	22.7070(3)
<i>b</i> /Å	17.6040(5)	11.8550(2)	36.8312(13)	17.2550(3)
<i>c</i> /Å	15.0800(7)	14.3980(4)	19.5151(9)	21.1380(4)
α (°)	90.00	79.688(2)	90.00	90.00
β (°)	122.210(2)	70.5490(10)	96.704(4)	115.8230(10)
γ (°)	90.00	67.0470(10)	90.00	90.00
objętość komórki elementarnej <i>V</i> , Å ³	1984.90(13)	1497.86(7)	10445.3(7)	7455.0(2)
<i>Z</i>	2	1	4	4
<i>F</i> (000)	928	624	4432	3552
gęstość (obliczona), g/cm ³	1.486	1.309	1.334	1.533
liniowy współczynnik absorpcji, mm ⁻¹	2.435	1.632	0.980	2.595
zakres kąta θ , (°)	2.583 - 27.566	1.868 - 27.513	2.907 - 25.000	2.157 - 25.000
ilość refleksów zebranych	12323	12608	18402	24512
ilość refleksów niezależnych	4547 (R _{int} = 0.0618)	6838 (R _{int} = 0.0363)	10389 (R _{int} = 0.1053)	13083 (R _{int} = 0.0287)
ilość danych / więzów / parametrów	4547 / 38 / 238	6838 / 0 / 333	-	13083 / 32 / 856
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla wszystkich refleksów)	<i>R</i> 1 = 0.0593 , <i>wR</i> 2 = 0.1288	<i>R</i> 1 = 0.0572 , <i>wR</i> 2 = 0.1233	-	<i>R</i> 1 = 0.0671 , <i>wR</i> 2 = 0.1279
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>])]	<i>R</i> 1 = 0.0499 , <i>wR</i> 2 = 0.1239	<i>R</i> 1 = 0.0471 , <i>wR</i> 2 = 0.1179	-	<i>R</i> 1 = 0.0517 , <i>wR</i> 2 = 0.1182
współczynnik dopasowania (Goof)	1.036	1.030	-	1.072
elektronowa gęstość resztkowa, e·Å ⁻³	+0.61/-0.63	+0.95/-1.05	-	+1.16/-0.91

związek	$\{[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_4 \cdot \text{PhCH}_3\}_n$	$[(\text{EtZn})_2(\text{L6})]_{4n}$	$[(\text{L2})\text{Zn}(\mu_3\text{-OEt})_4$
wzór	$[\text{C}_{51}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Zn}_8]_n$	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{Zn}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Zn}_4$
masa cząsteczkowa	2939.97	355.98	1122.46
układ krystalograficzny	jednoskośny	tetragonalny	jednoskośny
grupa przestrzenna, nr	$P2_1/c$ (nr 14)	$I4_1/acd$ (nr 142)	$P2_1/n$ (nr 14)
temperatura pomiaru, K	100(2)	100(2)	100(2)
$a/\text{Å}$	25.5900(5)	15.0550(3)	16.1347(10)
$b/\text{Å}$	12.7810(3)	15.0550(3)	33.179(2)
$c/\text{Å}$	18.2260(6)	46.7190(11)	18.7682(10)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	107.9380(10)	90.00	97.351(5)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
objętość komórki elementarnej V , Å ³	5671.3(3)	10589.0(5)	9964.6(11)
Z	2	32	8
$F(000)$	2980	5760	4640
gęstość (obliczona), g/cm ⁻³	1.722	1.786	1.497
liniowy współczynnik absorpcji, mm ⁻¹	3.390	3.628	1.965
zakres kąta θ , (°)	1.673 - 27.518	2.706 - 27.477	3.034 - 29.072
ilość refleksów zebranych	18716	9672	53402
ilość refleksów niezależnych	12773 ($R_{\text{int}} = 0.0338$)	3047 ($R_{\text{int}} = 0.0408$)	22977 ($R_{\text{int}} = 0.0784$)
ilość danych / więzów / parametrów	12773 / 0 / 712	3047 / 0 / 166	22977 / 0 / 1209
wskaznik rozbieżności R (dla wszystkich refleksów)	$R1 = 0.0707$, $wR2 = 0.1035$	$R1 = 0.0433$, $wR2 = 0.0684$	$R1 = 0.1785$, $wR2 = 0.2076$
wskaznik rozbieżności R (dla $[I > 2\sigma(I)]$)	$R1 = 0.0522$, $wR2 = 0.0971$	$R1 = 0.0344$, $wR2 = 0.0658$	$R1 = 0.0860$, $wR2 = 0.1396$
współczynnik dopasowania (Goof)	1.119	1.113	0.915
elektronowa gęstość resztkowa, e·Å ⁻³	+1.51/-1.18	+0.42/-0.63	+1.12/-0.87

związek	[(L2)Zn(μ_2 -O'Bu)] ₃	[Zn ₄ (μ_4 -O)(L2) ₆ (tBuOH) ₂]	[Zn(L3) ₂ (THF) ₂]
wzór	C ₃₀ H ₄₅ N ₃ O ₉ Zn ₃	C ₄₄ H ₅₆ N ₆ O ₁₅ Zn ₄	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₆ Zn
masa cząsteczkowa	787.80	1170.42	557.92
układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny
grupa przestrzenna, nr	<i>P</i> -1 (nr 2)	<i>P</i> -1 (nr 2)	<i>P</i> -1 (nr 2)
temperatura pomiaru, K	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> /Å	9.5290(2)	12.2580(5)	7.6512(5)
<i>b</i> /Å	11.4430(3)	12.3610(8)	8.1011(5)
<i>c</i> /Å	16.9590(5)	19.3030(14)	10.7087(9)
α (°)	95.4520(10)	94.692(2)	103.914(6)
β (°)	92.720(2)	96.074(4)	101.358(6)
γ (°)	101.483(2)	93.786(4)	97.737(5)
objętość komórki elementarnej <i>V</i> , Å ³	1799.82(8)	2890.4(3)	620.01(8)
<i>Z</i>	2	2	1
<i>F</i> (000)	816	1204	292
gęstość (obliczona), g/cm ⁻³	1.454	1.345	1.494
liniowy współczynnik absorpcji, mm ⁻¹	2.034	1.701	1.038
zakres kąta θ , (°)	1.826 - 27.503	2.049 - 27.579	3.011 - 29.049
ilość refleksów zebranych	14727	17193	4682
ilość refleksów niezależnych	8178 (<i>R</i> _{int} = 0.0310)	11407 (<i>R</i> _{int} = 0.0468)	2818 (<i>R</i> _{int} = 0.0206)
ilość danych / więzów / parametrów	8178 / 0 / 418	11407 / 0 / 634	2818 / 0 / 170
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla wszystkich refleksów)	<i>R</i> 1 = 0.0549 , <i>wR</i> 2 = 0.0822	<i>R</i> 1 = 0.101 , <i>wR</i> 2 = 0.1496	<i>R</i> 1 = 0.0324 , <i>wR</i> 2 = 0.0668
wskaźnik rozbieżności <i>R</i> (dla [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)])	<i>R</i> 1 = 0.0420 , <i>wR</i> 2 = 0.0777	<i>R</i> 1 = 0.0660 , <i>wR</i> 2 = 0.1330	<i>R</i> 1 = 0.0297 , <i>wR</i> 2 = 0.0655
współczynnik dopasowania (Goof)	1.057	1.044	1.065
elektronowa gęstość resztkowa, e ⁻ Å ⁻³	+0.55/-0.63	+0.55/-0.43	+0.41/-0.29

Część eksperymentalna

związek	$[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-OOEt})_3\text{Zn}(\mu_4\text{-O})(\text{L4})_3\text{Zn}_3(\mu_2\text{-OOEt})_3(\text{THF})_3]_2$	$\{[(\text{HL4})_3\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\text{Zn}_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{L4})_3]_2 \cdot 8\text{THF}\}$	$[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L1})_6]$
wzór	$\text{C}_{78}\text{H}_{122}\text{N}_6\text{O}_{42}\text{Zn}_{14}$	$\text{C}_{102}\text{H}_{152}\text{N}_{12}\text{O}_{44}\text{Zn}_{14}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{Zn}_4$
masa cząsteczkowa	2730.99	3301.63	1154.21
układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	trygonalny
grupa przestrzenna, nr	$P2_1/c$ (nr 14)	$P-1$ (nr 2)	$R3c$ (nr 161)
temperatura pomiaru, K	100(2)	100(2)	100(2)
$a/\text{Å}$	12.2759(8)	13.351(2)	17.4910(5)
$b/\text{Å}$	15.4434(10)	15.283(2)	17.4910(5)
$c/\text{Å}$	31.797(2)	19.140(3)	27.6340(9)
α (°)	90.00	81.014(8)	90.00
β (°)	97.847(6)	70.118(7)	90.00
γ (°)	90.00	88.195(10)	120.00
objętość komórki elementarnej V , Å^3	5971.7(7)	3626.6(9)	7321.6(5)
Z	2	1	6
$F(000)$	2776	1688	3468
gęstość (obliczona), g/cm^3	1.519	1.512	1.571
liniowy współczynnik absorpcji, mm^{-1}	2.830	2.347	2.012
zakres kąta θ , (°)	3.125 - 25.499	3.092 - 26.500	3.212 - 27.468
ilość refleksów zebranych	15084	10507	7070
ilość refleksów niezależnych	11079 ($R_{\text{int}} = 0.0984$)	8593 ($R_{\text{int}} = 0.0375$)	3716 ($R_{\text{int}} = 0.0457$)
ilość danych / więzów / parametrów	-	-	3716 / 1 / 214
wskaźnik rozbieżności R (dla wszystkich refleksów)	-	-	$R1 = 0.0612$, $wR2 = 0.1274$
wskaźnik rozbieżności R (dla $[I > 2\sigma(I)]$)	-	-	$R1 = 0.0483$, $wR2 = 0.1216$
współczynnik dopasowania (Goof)	-	-	1.061
elektronowa gęstość resztkowa, $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-	-	+0.97/-0.50

6. Bibliografia

- Wybrane kompleksy cynkowe stabilizowane ligandem pirolowym typu N,N': a) H. J. Hao, S. Bhandari, Y. Q. Ding, H. W. Roesky, J. Magull, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, C. M. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 5, 1060; b) J. J. Klappa, S. A. Geers, S. J. Schmidtke, L. A. MacManus-Spencer, K. McNeill, *Dalton Trans.*, **2004**, 883; c) J. Lewiński, M. Dranka, I. Kraszewska, W. Śliwinski, I. Justyniak, *Chem. Commun.*, **2005**, 4935; d) Y. Wang, H. Fu, F. Shen, X. Sheng, A. Peng, Z. Gu, H. Ma, J. S. Ma, J. Yao, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3548; e) C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, M. T. Duarte, R. E. D. Paolo, A. L. Macanita, M. J. Calhorda, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 11176; f) H. Wang, Y. Zeng, J. S. Ma, H. Fu, J. Yao, A. I. Mikhaleva, B. A. Trofimov, *Chem. Commun.*, **2009**, 5457; g) S. Qiao, W.-A. Ma, Z.-X. Wang, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2746.
- Wybrane kompleksy cynkowe stabilizowane ligandem pirolowym typu N',N,N': a) H. V. Babu, K. Muralidharan, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 1238; b) M.-C. Wu, T.-C. Hu, Y.-C. Lo, T.-Y. Lee, C.-H. Lin, W.-H. Lu, C.-C. Lin, A. Datta, J.-H. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 791, 141; c) Q. Liu, Z. Guo, H. Han, H. Tong and X. We, *Polyhedron*, **2015**, 85, 15; d) K.-M. Chien, T.-C. Hu, C.-H. Lin, Y.-C. Lo, T.-Y. Lee and J.-H. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 779, 39.
- Wybrane kompleksy cynkowe z makrocyclicznymi ligandami pirolowymi: a) S. D. Reid, A. J. Blake, C. Wilson and J. B. Love, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 636; b) S. D. Reid, C. Wilson, C. I. De Matteis, J. B. Love, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5286; c) A. M. J. Devoille, P. Richardson, N. L. Bill, J. L. Sessler, J. B. Love, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 3116.
- a) Z. Wu, Q. Chen, S. Xiong, B. Xin, Z. Zhao, L. Jiang, J. S. Ma, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 3271; b) G. Givaja, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schroder, J. B. Love, *Chem. Commun.*, **2005**, 4423; c) S. D. Reid, A. J. Blacke, C. Wilson, J. B. Love, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 636; d) S. A. Baudron, H. Ruffin and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 5906 i zawarte tu odnośniki.
- Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób $\eta(N)$: a) N. A. Obaidi, K. P. Brown, A. J. Edwards, S. A. Hollins, C. J. Jones, J.A. McCleverty, B.D. Neaves, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 690; b) D. Coucouvanis, A. Salifoglou, M. G. Kanatzidis, A. Simopoulos, V. Papaefthymiou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6081; c) M. Mathis, W. Harsha, T.W. Hanks, R. D. Bailey, G. L. Schimek, W. T. Pennington, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3568; d) H. Lee, J.B. Bonanno, T. Hascall, J. Cordaro, J. M. Hahn, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1365; e) M. Hirano, K. Onuki, Y. Kimura, S. Komiya, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 352, 160.
- Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób $\eta(C)$: a) K. Hubler, U. Hubler, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 526, 199; b) F. Focante, I. Camurati, D. Nanni, R. Leardini, L. Resconi, *Organometallics*, **2004**, 23, 5135; c) O. Mendoza and M. Tacke, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1110; d) B. Conway, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.*, **2007**, 2864; R. Fritzsche, F. Seidel, T. Ruffer, R. Buschbeck, A. Jakob, H. Freitag, D. R. T. Zahn, H. Lang, M. Mehring, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 755, 86.
- Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób $\eta^2(C=C)$: T. J. Williams, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2007**, 26, 281.

8. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób μ_2 : a) A. J. Arce, Y. De Sanctis, L. Hernandez, M. Marquez, A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 436, 351; b) P.-C. Kuo, J.-C. Chang, W.-Y. Lee, H. M. Lee, J.-H. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4168; c) G.W. Bates, P. A. Gale, M. E. Light, M. I. Ogden, C. N. Warriner, *Dalton Trans.*, **2008**, 4106; d) C.S.B. Gomes, D. Suresh, P. T. Gomes, L. F. Veiros, M.T. Duarte, T. G. Nunes, M.C. Oliveira, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 736; e) L.-F. Hsueh, N.-T. Chuang, C.-Y. Lee, A. Datta, J.-H. Huang, T.-Y. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 5530.
9. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób μ - $\eta(N):\eta^2(C,C)$: M. Kreye, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. D. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, 641, 2109.
10. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób η^5 : a) N. Al Obaidi, K. P. Brown, A. J. Edwards, S. A. Hollins, C. J. Jones, J. A. McCleverty, B. D. Neaves, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 690; b) M.R. DuBois, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 174, 191; c) H. Schumann, J. Gottfriedsen, J. Demtschuk, *Chem. Commun.*, **1999**, 2091; c) J. R. Ascenso, A. R. Dias, A. P. Ferreira, A. C. Galvão, M. S. Salema, L. F. Veiros, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 356, 249; d) Y.-C. Chen, C.-Y. Lin, C.-Y. Li, J.-H. Huang, L.-C. Chang, T.-Y. Lee, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 9747.
11. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób μ - $\eta:\eta^5$: a) G. Aharonian, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, *Organometallics*, **2002**, 21, 4257; b) J. Llop, C. Vinas, F. Teixidor, L. Victori, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 1559; c) M. Ganesan, C.D. Berube, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, *Organometallics*, **2002**, 21, 1707; d) A.S. Hock, R.R. Schrock, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16373; e) S.-M. Ho, C.-S. Hsiao, A. Datta, C.-H. Hung, L.-C. Chang, T.-Y. Lee, J.-H. Huang, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8004.
12. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób μ_2 - $\eta^2(C=C):\eta^2(C=C)$: a) T. Murahashi, S. Kimura, K. Takase, S. Ogoshic, K. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4310; b) S. Lin, D. E. Herbert, A. Velian, M. W. Day, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 15830; c) V. K. Jha, G. Mani, Y. R. Davuluri, A. Anoop, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 1840.
13. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób μ_2 - $\eta(C):\eta(C)$: C. E. Reck, A. Bretschneider-Hurley, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics*, **1998**, 17, 2906.
14. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób μ_2 - $\eta(C):\eta^2(C=C)$: S. P. Tunik, V. D. Khripun, I. A. Balova, E. Nordlander, M. Haukka, T. A. Pakkanen, P. R. Raithby, *Organometallics*, **2001**, 20, 3854.
15. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób μ_2 - $\eta(N):\eta^2(C,C)$: M. Westerhausen, M. Wieneke, H. Noth, T. Seifert, A. Pfitzner, W. Schwarz, O. Schwarz, J. Weidlein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1175.
16. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób μ_2 - $\eta(N):\eta(C)$: a) C. C. Yin, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 2563; b) K. Burgess, *Polyhedron*, **1984**, 3, 1175.

17. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób $\mu_3\text{-}\mu_2(\text{N}):\eta(\text{C})$: S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villab, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2467.
18. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób $\mu_3\text{-}\eta(\text{C}):\eta(\text{C}):\eta(\text{C}=\text{C})$: A. J. Arce, R. Machado, Y. De Sanctis, M. V. Capparelli, R. Atencio, J. Manzur, A. J. Deeming, *Organometallics*, **1997**, 16, 1735.
19. Wybrane przykłady koordynacji pierścienia pirolowego do centrum metalicznego w sposób $\mu_3\text{-}\eta(\text{N}):\eta(\text{C}):\eta^5$: A. J. Arce, C. Acuna, A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 356, 47.
20. B. Vidjayacoumar, D. J. H. Emslie, J. M. Blackwell, S. B. Clendenning, J. F. Britten, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4854.
21. C-S. Hsiao, T-Y. Wang, A. Datta, F-X. Liao, C-H. Hu, Ch-H. Lin, J-H. Huang, T-Y. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 718, 82.
22. J. Lewiński, K. Suwała, T. Kaczorowski, M. Gałęzowski, D.T. Gryko, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Chem. Commun.*, **2009**, 215.
23. Z. Wróbel, I. Justyniak, I. Dranka, J. Lewiński, *Dalton Trans*, **2016**, 45, 7240.
24. Z. Guo, X. Wei, H. Tong, D. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 776, 136.
25. N. Komine, R. W. Buell, C-H. Chen, A. K. Hui, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1361.
26. T. Cadenbach, J. R. Pankhurst, T. A. Hofmann, M. Curcio, P. L. Arnold, J. B. Love, *Organometallics*, **2015**, 34, 2608.
27. G. A. Luinstra, *Polym. Rev.*, **2008**, 48, 192-219.
28. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1257.
29. R. Breslow, *Artificial Enzymes*, **2005**, 1.
30. a) B-H. Ye, X-Y. Li, I. D. Williams, X-M. Chen, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6426; b) B-H. Ye, M-L. Tong, X-M. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 545; c) D. A. Dickie, M. C. Jennings, H. A. Jenkins, J. A. C. Clyburne, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 828; d) H. Bußkamp, G. B. Deacon, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, W. W. Lee, D. R. Turner, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 394; e) H. Arora, R. Mukherjee, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 2357-2365; c) V. Gomez, M. Corbella, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4471; f) J. Goura, V. Chandrasekhar, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 6854.
31. T. A. Montzka, S. Swaminathan, R. A. Firestone, R. A., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13171.
32. a) R. L. Rardin, W. B. Tolman, S. J. Lippard, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 417; b) S. Herold, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 50; c) D. D. LeCloux, A. M. Barrios, T. J. Mizoguchi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9001; d) W. C. Voegtli, N. Khidekel, J. Baldwin, B. A. Ley, J. M. Bollinger, A. C. Rosenzweig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3255.
33. A. Demsar, J. Kosmrlj, S. Petricek, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3951.
34. G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1870.
35. S. Inoue, M. Kobayashi, T. Tozuka, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 81, 17.
36. a) S. Bernhardt, G. Manolikakes, T. Kunz, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9205; b) C.I. Stathakis, S. Bernhardt, V. Quint, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9428; c) S.M

- Manolikakes, M. Ellwart, C. I. Stathakis, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12289; d) A. Hernan-Gomez, E. Herd, E. Hevia, A.R. Kennedy, P. Knochel, K. Koszinowski, S.M. Manolikakes, R.E. Mulvey, C. Schnegelsberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2706; e) M. Ellwart, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10662.
37. a) K. L. Orchard, J. E. Harris, A. J. P. White, M. S. P. Shaffer, C. K. Williams, *Organometallics*, **2011**, *30*, 2223; b) M. I. Childers; J. M. Longo, N. J. Van Zee, A. M. LaPointe, G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8129.
38. M. Kubisiak, K. Zelga, W. Bury, I. Justyniak, K. Budny-Godlewski, Z. Ochal, J. Lewiński, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 3102.
39. J. Lewiński, W. Bury, M. Dutkiewicz, M. Maurin, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 573.
40. D. Prochowicz, K. Sokołowski, J. Lewiński, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 270–271, 112.
41. D. Prochowicz, K. Sokołowski, I. Justyniak, A. Kornowicz, D. Fairen-Jimenez, T. Friščić, J. Lewiński, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 4032.
42. a) K. L. Orchard, M. S. P. Shaffer, C. K. Williams, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 2443; b) N. J. Brown, J. Weiner, K. Hellgardt, M. S. P. Shaffer, C. K. Williams, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 11074; c) N. J. Brown, A. Garcia-Trenco, J. Weiner, E. R. White, M. Allinson, Y. Chen, P. P. Wells, E. K. Gibson, K. Hellgardt, M. S. P. Shaffer, C. K. Williams, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 2895.
43. M-L. Cheng, H-X. Li, L-L. Liu, H-H. Wang, Y. Zhang, J-P. Lang, *Dalton Trans.*, **2009**, 2012.
44. C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7453.
45. I. Hegelmann, A. Beck, C. Eichhorn, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 339.
46. a) D.A Dickie, M. C. Jennings, H. A. Jenkins, J. A. C. Clyburne, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 828; b) M. A. Minier, S. J. Lippard, *Organometallics*, **2014**, *33*, 1462; c) A. Grala, M. Wolska-Pietkiewicz, A. Wojewódzka, M. Dabergut, I. Justyniak, J. Lewiński, *Organometallics*, **2015**, *34*, 4959.
47. a) K. L. Orchard, A. J. P. White, M. S. P. Shaffer, C. K. Williams, *Organometallics*, **2009**, *28*, 828; b) C. Redshaw, S. Jana, C. Shang, M. R. J. Elsegood, X. Lu, Z. Xiao Guo, *Organometallics* **2010**, *29*, 6129.
48. a) A. L. Johnson, A. J. Kingsley, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, A. L. Sudlow, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 5515; b) T. J. Boyle, H. D. Pratt III, T. M. Alam, T. Headley, Mark A. Rodriguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 855.
49. D. J. Darenbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, *Organometallics*, **2001**, *20*, 4413.
50. Wang, D. R.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. R., *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2123.
51. E. Frankland, *Ann. der Chemie und Pharm.*, **1853**, *85*, 329.
52. A. Butlerov, *Z. Pharm. Chem.*, **1864**, *7*, 402.
53. A. Lissenko, *Jahresber.*, **1864**, 470.
54. R. Demuth, V. Meyer, *Ber.*, **1890**, *23*, 394.
55. H. W. Thompson, N. S. Kelland, *J. Chem. Soc.* **1933**, 746.
56. H. W. Thompson, N. S. Kelland, *J. Chem. Soc.* **1933**, 756.
57. C. H. Bamford, D. M. Newitt, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 688

-
58. M. H. Abraham, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4130.
59. A. G. Davies, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, **1968**, 1074.
60. J. Lewiński, W. Marciniak, J. Lipkowski, I. Justyniak, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12698.
61. a) M. L. Ziegler, J. Weiss, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, **1970**, 9, 905; b) M. Ishimori, T. Hagiwara, T. Tsuruta, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, 49, 1165.
62. S. Jana, R. J. F. Berger, R. Fröhlich, T. Pape, N. W. Mitzel, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4293.
63. J. Lewiński, W. Sliwiński, M. Dranka, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2006**, 45, 4826.
64. J. Lewiński, K. Suwała, M. Kubisiak, Z. Ochal, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2008**, 47, 7888.
65. G. Van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 49.
66. J. Lewiński, Z. Ochal, E. Bojarski, E. Tratkiewicz, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2003**, 42, 4643.
67. N. V. Kulkarni, A. Das, S. G. Ridlen, E. Maxfield, V. A. K. Adiraju, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 4896.
68. T. Pietrzak, M.D. Korzyński, I. Justyniak, K. Zelga, A. Kornowicz, Z. Ochal, J. Lewiński, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 33, 7997.
69. D. Mukherjee, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13018.
70. N. Hollingsworth, A. L. Johnson, A. Kingsley, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *Organometallics*, **2010**, 29, 3326.
71. J. A. Manzi, C. E. Knapp, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, *ChemistryOpen*, **2016**, 5, 301.
72. R. Petrus and P. Sobota, *Organometallics*, **2012**, 31, 4755.
73. M. Kubisiak, K. Zelga, W. Bury, I. Justyniak, K. Budny-Godlewski, Z. Ochal, J. Lewiński, *Chemical Science*, **2015**, 6, 3102.
74. M. K. Leszczyński, I. Justyniak, J. Lewiński, *Organometallics* **2017**, 36, 2377.
75. J. Lewiński, M. Kościelski, K. Suwała, I. Justyniak, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2009**, 48, 7017.
76. P. Sobota, R. Petrus, K. Zelga, L. Mąkolski, D. Kubicki, J. Lewiński, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10477.
77. L. Mąkolski, K. Zelga, R. Petrus, D. Kubicki, P. Zarzycki, P. Sobota, J. Lewiński, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 14790.
78. D. Zeng, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5316.
79. M. D. Nyman, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 802.
80. a) M. A. Malik, P. O'Brien, M. Motevalli, A. C. Jones, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5076; b) N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9988; c) L. A. Lesikar, A. F. Richards, *Polyhedron*, **2010**, 29, 1411; d) W. Bury, E. Krajewska, M. Dutkiewicz, K. Sokolowski, I. Justyniak, Z. Kaszukur, K. J. Kurzydłowski, T. Płociński, J. Lewiński, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5467.
81. D. Seyferth, *Organometallics*, 2001, 20, 2940.
82. a) K. Sokolowski, W. Bury, I. Justyniak, A. M. Cieslak, M. Wolska, K. Soltys, I. Dziecielewski, J. Lewinski, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5271; b) K. Sokolowski, W. Bury, A. Tulewicz, A. M. Cieslak, I.

- Justyniak, D. Kubicki, E. Krajewska, A. Milet, R. Moszynski, J. Lewinski, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 5496.
83. K. Sokolowski, I. Justyniak, W. Bury, J. Grzonka, Z. Kaszukur, L. Makolski, M. Dutkiewicz, A. Lewalska, E. Krajewska, D. Kubicki, K. Wojcik, K. Kurzydowski, J.; Lewinski, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 5488.
84. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, 402, 276.
85. M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6571.
86. a) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature*, **2000**, 404, 982; b) J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8239; c) G. Zhu, J. M. Tanski, G. Parkin, *J. Chem. Cryst.*, **2002**, 32, 469; d) A. L. Grzesiak, F. J. Uribe, N. W. Ockwig, O. M. Yaghi, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2553; e) Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, J. Sun, F. Sun, S. Qiu, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3582.
87. a) H. Kovama, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1954**, 27; b) L. Hiltunen, M. Leskela, M. Makela, L. Niinisto, *Acta Chem. Scand. A*, **1987**, 41, 548; c) A. Belforte, F. Calderazzo, U. Englert, J. Strahle, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3778 d) C. G. Lugmair, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 339; e) Y. Yang, J. Pinkas, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 664; f) D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, S. Farnocchi, L. Labella, F. Marchetti, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 848; g) C. S. McCowan, T. L. Groy, M. T. Caudle, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1120; h) C. S. McCowan, M. T. Caudle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 238.
88. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469.
89. W. Bury, I. Justyniak, D. Prochowicz, A. Rola-Noworyta, J. Lewiński, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7410
90. a) K. Zelga, M. Leszczyński, I. Justyniak, A. Kornowicz, M. Cabaj, A.E.H. Wheatley, J. Lewiński, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5934; b) M.K. Leszczyński, I. Justyniak, K. Zelga, J. Lewiński, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 12404.
91. a) R. Boomishankar, P. I. Richards, A. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4632; b) P. I. Richards, R. Boomishankar, A. Steiner, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2773.
92. a) A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1995**, 14, 274; b) R. C. diTargiani, S. Chang, M. H. Salter, R. D. Hancock, D. P. Goldberg, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5825.
93. a) K. Pang, Y. Rong, G. Parkin, *Polyhedron*, **2010**, 29, 1881; b) S. Schulz, J. Spielmann, D. Bläser, C. Wölper, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2676.
94. S. Jana, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 592.
95. M. Ullrich, R. J. F. Berger, S. Jana, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 1144.
96. E. Jaime, A. N. Kneifel, M. Westerhausen, J. Weston, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1027.
97. K. Sokolowski, I. Justyniak, W. Śliwiński, K. Sołtys, A. Tulewicz, A. Kornowicz, R. Moszyński, J. Lipkowski, J. Lewiński, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 5637.
98. "Coordination Polymers": J. C. Bailar, Jr., *Prep. Inorg. React.*, **1964**, 1.
99. H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, Jialuo Li, H.-C. Zhou, *Mater. Today*, **2018**, 21, 108.
100. S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 6116.

-
101. S. M. J. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepúlveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn, M. Daturi, E. V. Ramos-Fernandez, F. X. Llabrés i Xamena, V. Van Speybroeck, J. Gasco, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 3134.
102. D. N. Dybtsev, K. P. Bryliakov, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 437, 213845.
103. T. Zhang, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5982.
104. Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5815.
105. a) P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, **2010**, 9, 172; b) M. H. Teplensky, M. Fantham, P. Li, T. C. Wang, J. P. Mehta, L. J. Young, P. Z. Moghadam, J. T. Hupp, O. K. Farha, C. F. Kaminski, D. Fairen-Jimenez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 7522; c) K. Suresh, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 16790.
106. I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 3185.
107. K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y.-B. Zhang, J. K. Kang, O. M. Yaghi, *ACS Nano*, **2014**, 8, 7451.
108. a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546; b) F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature*, **1994**, 369, 727; c) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5385.
109. a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10401.
110. M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 313.
111. a) R. Robson, *Dalton Trans.*, **2008**, 5113; b) K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 2969; c) S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 3001.
112. O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705.
113. a) M. P. Suh, Y. E. Cheon, E. Y. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1007; b) R. J. Hill, D. L. Long, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 335; c) Z. Wang, V. Kravtsov, M. J. Zaworotko, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 44, 2.
114. a) K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 498; b) R. J. Marshall, R. S. Forgan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 4310; c) M. Kalaj, S. M. Cohen, *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6, 1046.
115. X.-L. Wang, C. Qin, S.-X. Wu, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, S. Wang, D.-X. Zhu, Z.-M. Su, E.-B. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5291.
116. a) G. Férey, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 37; b) Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
117. M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 3.
118. a) S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460; b) L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 247; c) D.M. Proserpio, *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 435; d) W.L. Leong, J.J. Vittal, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 688; e) G.-P. Yang, L. Hou, X.-J. Luan, B. Wu, Y.-Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 6992.
119. H.-L. Jaing, T. A. Makal, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 2232.

-
120. M. Eddaoudi, J. Kim, L.N Rosi, D. T Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469.
121. J. Zhang, L. Wojtas, R. W. Larsen, M Eddaoudi, M. J Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17040.
122. J. Tao, M. L. Tong, X. M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3669.
123. a) L. Rossa, F. Vogtle, *Top. Curr. Chem.*, **1983**, 113, 1; b) P. Knops, N. Sendhoff, H.B Mekelburger, F. Vogtle, *Top. Curr. Chem.*, **1992**, 161, 3.
124. a) D. Bara, C. Wilson, M. Mörtel, M. M. Khusniyarov, S. Ling, B. Slater, S. Sproules, R. S. Forgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 8346; b) T. He, Z. Huang, S. Yuan, X.-L. Lv, X.-J. Kong, X. Zou, H.-C. Zhou J.-R. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 13491.
125. A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 6643.
126. A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15506.
127. M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9449.
128. R. J. Marshall, C. T. Lennon a, A. Tao, H. M. Senn, C. Wilson, D. Fairen-Jimenez, R. S. Forgan, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 1181.
129. O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A Fischer, C. Wöll, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 481.
130. B. Chen, C. Linag, J.Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky. O. M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1390.
131. J. Kim, S-T. Yang, S. B. Choi, J. Sim, J. Kim, W.-S. Ahn, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 3070.
132. F. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 15390.
133. S. Bureekaew, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, R. Hirose, J. Kim, K. Kato, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7660.
134. a) J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14162; b) H. Aggarwal, P. M. Bhatt, C. X. Bezuidenhout, L. J. Barbour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 3776; c) H. Aggarwal, P. Lama, L. J. Barbour, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 14543; d) H. Aggarwal, R. K. Das, P. M. Bhatt, L. J. Barbour, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 4986.
135. S. H. Lapidus, G. J. Halder, P. J. Chupas, K. W. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 20.
136. S. B. Choi, H. Furukawa, H. J. Nam, D-Y. Jung, Y. H. Jhon, A. Walton, D. Book, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, J. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 8791.
137. S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1858.
138. a) R. K. Deshpande, J. L. Minnaar, S. G. Telfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 4598; b) D. J. Lun, G. I. N. Waterhouse, S. G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 5806; c) J. M. Roberts, O. K. Farha, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, K. A. Scheidt, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 4747; d) R. K. Deshpande, G. I. N. Waterhouse, G. B. Jameson, S. G. Telfer, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1574.
139. a) B. J. Burnett, P. M. Barron, C. Hu, W. Choe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9984; b) T. Li, M. T. Kozlowski, E. A. Doud, M. N. Blakely, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 11688; c) O. Karagiari, W. Bury, J. E. Mondloch, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 2.

-
140. W. Bury, D. Fairen-Jimenez, M. B. Lalonde, R. Q. Snurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 739.
141. a) N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 284; b) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2004**, 427, 523.
142. a) O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 1166; b) O. K. Farha, K. L. Mulfort, M. A. Thorsness, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8598.
143. S. Yang, X. Lin, W. Lewis, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, J.E. Parker, C.C. Tang, D.R. Allan, P.J. Rizkallah, P. Hubberstey, N.R. Champness, K.M. Thomas, A.J. Blake, M. Schröder, *Nat. Mater.*, **2012**, 11, 710.
144. a) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **2001**, 291, 1021; b) O. M. Yaghi, *Nature Mater.*, **2007**, 6, 92; c) B. Chen, S. Ma, E. J. Hurtado, E. B. Lobkovsky, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8490; d) B. Chen, S. Ma, F. Zapata, F. R. Fronczek, E. B. Lobkovsky, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1233; e) S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. S. Walker, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *Nature Chem.*, **2009**, 1, 487.
145. A. Ferguson, L. Liu, S. J. Tapperwijn, D. Perl, F.-X. Coudert, S. Van Cleuvenbergen, T. Verbiest, M. A. van der Veen, S. G. Telfer, *Nat. Chem.*, **2016**, 8, 250.
146. T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 1555.
147. a) K. Uemura, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2420; b) S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 109; c) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191.
148. J. Lewiński, M. Dranka, W. Bury, W. Śliwiński, I. Justyniak, J. Lipkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3096.
149. a) T. Kaczorowski, I. Justyniak, T. Lipińska, J. Lipkowski, J. Lewiński, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5393; b) J. Lewiński, T. Kaczorowski, D. Prochowicz, T. Lipińska, I. Justyniak, Z. Kaszukur, J. Lipkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7035; c) J. Lewiński, T. Kaczorowski, I. Justyniak, D. Prochowicz, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 950; d) T. Kaczorowski, I. Justyniak, D. Prochowicz, K. Zelga, A. Kornowicz, J. Lewiński, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 13460.
150. K. Sokołowski, W. Bury, I. Justyniak, D. Fairén-Jiménez, K. Sołtys, D. Prochowicz, S. Yang, M. Schröder, J. Lewiński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 13414.
151. A. Tulewicz, M. Wolska-Pietkiewicz, M. Jędrzejewska, T. Ratajczyk, I. Justyniak, J. Lewinski, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 14072.
152. a) J. Paczesny, M. Wolska-Pietkiewicz, I. Binkiewicz, Z. Wróbel, M. Wadowska, K. Matuła, I. Dziegielewska, D. Pocięcha, J. Smalc-Koziorowska, J. Lewiński, R. Hołyst, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 16941; b) J. Paczesny, M. Wolska-Pietkiewicz, I. Binkiewicz, M. Wadowska, Z. Wróbel, K. Matuła, W. Nogala, J. Lewiński, R. Hołyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 21, 13532; c) A. Grala, M. Wolska-Pietkiewicz, W. Danowski, Z. Wróbel, J. Grzonka, J. Lewiński, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 7340; d) A.M. Cieślak, E.R. Janeček, K. Sokołowski, T. Ratajczyk, M.K. Leszczyński, O.A. Scherman, J. Lewiński, *Nanoscale*, **2017**, 9, 16128; e) M. Wolska-Pietkiewicz, K. Tokarska, A. Grala, A. Wojewódzka, E. Chwojnowska, J. Grzonka, P. Cywiński, K. Kruczała, Z. Sojka, M. Chudy, J. Lewiński *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 4033.

153. a) J. M. Bruce, B. C. Cutsforth, D. W. Farren, F. G. Hutchinson, F. M. Rabagliat, D. R. Reed, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 1020; b) G. E. Coates, P. D. Roberts, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1233; c) M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3379; d) J. Lewiński, M. Dutkiewicz, M. Lesiuk, W. Śliwiński, K. Zelga, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 8266.
154. Z. Wróbel, T. Pietrzak, I. Justyniak, J. Lewiński, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 10808.
155. a) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2388; b) M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 141; c) S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 1460.
156. K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5501.
157. K. Zelga, T. Pietrzak, T. Han, I. Justyniak, E. Chwojnowska, P. Sobota, J. Lewiński, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *submitted*.



B.544/21

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.544/21



80000000343486