

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

### pt. „Otrzymywanie i charakterystyka nanokrystalicznych form tlenku cynku z homo- i heteroligandową otoczką organiczną”

promotor: prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

promotor pomocniczy: dr inż. Małgorzata Wolska-Pietkiewicz

Nanometryczne formy tlenku cynku (ZnO) od ponad trzech dekad nieustająco cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem dzięki swoim unikalnym właściwościom fizykochemicznym, znacząco różniącym się od tego samego materiału w formie „bulk”. Do tej pory otrzymano i scharakteryzowano ogromną liczbę koloidalnych nanokryształów ZnO (ZnO NCs) z zastosowaniem przede wszystkim metody zol-żel. Procedura ta zwykle prowadzi do wytworzenia NCs o silnie zdefektowanej powierzchni i niejednorodnej otoczce ligandów organicznych, które wymagają dalszej stabilizacji na przykład poprzez dodanie surfaktantów. W efekcie otrzymuje się NCs ze słabo zdefiniowaną otoczką, niemniej traktuje się te układy jako homoligandowe. Ostatnio szeroko rozwijana w zespole macierzystym metoda metaloorganiczna OSSOM (ang. *one-pot self-supporting organometallic approach*) z wykorzystaniem prekursorów cynkoorganicznych otworzyła efektywną drogę otrzymywania wysokiej jakości koloidalnych NCs o jednorodnej, dobrze zdefiniowanej otoczce ligandów organicznych. Ogromnym wyzwaniem współczesnej chemii jest opracowanie wydajnych ścieżek wytwarzania nanokrystalicznych form ZnO stabilizowanych dwuskładnikową (heteroligandową) otoczką organiczną.

Głównym celem prezentowanej rozprawy doktorskiej było opracowanie efektywnej metody wytwarzania nanokrystalicznych form ZnO stabilizowanych heteroligandową otoczką organiczną z zastosowaniem ścieżki metaloorganicznej. Do badań wybrano szeroką gamę proligandów, które należą do grup kwasów karboksylowych, amidów, alkoholi oraz fosforanów i zastosowano w układach dwuskładnikowych o tej samej lub dwóch różnych grupach kotwiczących.

W pierwszej części prowadzonych prac wytworzono i scharakteryzowano szereg koloidalnych nanokrystalicznych form ZnO stabilizowanych jednoskładnikową otoczką organiczną zbudowaną z ligandów karboksylanowych. Uzyskane ZnO NCs stanowiły materiał referencyjny do analizy wyników uzyskanych w dalszych etapach badań. W tym celu zastosowano metodę OSSOM (ang. *one-pot self-supporting organometallic approach*), szeroko rozwijaną w zespole macierzystym. Procedura ta polega na syntezie prekursora cynkoorganicznego w wyniku bezpośredniej reakcji wybranego proliganda organicznego (X-H, gdzie X – monoanion liganda organicznego) z dietylocynkiem (Et<sub>2</sub>Zn) w proporcji molowej 1:1. Następnie, otrzymany kompleks cynkoorganiczny [RZn-X] wystawiany jest na działanie tlenu i wody z powietrza atmosferycznego w celu wytworzenia nanokrystalicznych form ZnO. W celu wytworzenia ZnO NCs stabilizowanych dwuskładnikową otoczką organiczną zaproponowano dwie modyfikacje podstawowej ścieżki syntetycznej OSSOM. Pierwsza modyfikacja (Metoda I) zakłada syntezę prekursora *in situ* w wyniku bezpośredniej reakcji dwóch wybranych proligandów typu X-H, X'-H z Et<sub>2</sub>Zn w stosunku molowym 1:1:2, a następnie poddanie mieszaniny działaniu wody i tlenu z powietrza atmosferycznego. Druga modyfikacja (Metoda II) polega na niezależnej syntezie dwóch prekursorów metaloorganicznych [RZn-X] i [RZn-X'] stabilizowanych wybranymi ligandami karboksylanowymi w stosunku równomolowym, a następnie wystawieniu mieszaniny tych prekursorów na działanie powietrza atmosferycznego. Nanomateriały heteroligandowe wytworzone obiema metodami scharakteryzowano z wykorzystaniem szeregu technik analitycznych (UV-Vis, PL, DLS, PXRD, IR, TGA, HRTEM), a wyniki zestawiono i opisano w odniesieniu do nanoukładów homoligandowych. Wykorzystanie w procesie syntezy dwóch różnych proligandów karboksylanowych pozwala na otrzymanie wysoce oryginalnych, stabilnych i funkcjonalnych ZnO NCs charakteryzujących się dwuskładnikową otoczką, które wykazują odmienne właściwości fizykochemiczne od ich jednoskładnikowych odpowiedników.

W drugiej części prezentowanej rozprawy przeprowadzono badania nad wytwarzaniem ZnO NCs stabilizowanych otoczką dwuskładnikową zbudowaną z ligandów o różnych grupach kotwiczących, co implikuje odmienny sposób oddziaływania z rdzeniem ZnO. Wybór proligandów o różnym charakterze grupy kotwiczącej (tj. należących do kwasów karboksylowych, alkoholi lub amidów) miał na celu zbadanie wpływu typu zastosowanych cząsteczek stabilizujących na proces formowania się ZnO NCs, przy takim samym oddziaływaniu łańcucha liganda. W pierwszym etapie wytworzono i scharakteryzowano ZnO NCs stabilizowane homoligandową otoczką organiczną, które w dalszej części prowadzonej



interpretacji analiz pełniły rolę materiału referencyjnego. Integralną częścią pracy było wykazanie wpływu niestechiometrycznego stosunku zastosowanych ligandów na proces przekształcania prekursora metaloorganicznego do ZnO NCs oraz stabilności produktu końcowego zarówno w ciele stałym, jak i w roztworze. W tym celu wybrano dwa proligandy znacząco różniące się charakterem grupy kotwiczącej, tj. kwas piwalowy oraz amid piwalowy, i przeprowadzono reakcje syntezy w oparciu o Metodę I z zastosowaniem różnych stechiometrii. Scharakteryzowane nanoukłady porównano z ZnO NCs stabilizowanymi otoczką homoligandową. Opisane wyniki bez wątpienia wskazują na to, że charakter zastosowanego liganda ma znaczący wpływ na stabilność koloidalną otrzymanych heteroligandowych nanocząstek i ich parametry fizykochemiczne.

W ostatniej, trzeciej, części prac przeprowadzono systematyczne badania nad charakterystyką homoligandowych ZnO NCs stabilizowanych ligandami fosforanowymi i karboksylanowymi oraz heteroligandowymi układami wytworzonymi przy zastosowaniu Metody I oraz II. Analiza porównawcza wykazała, że otrzymane nanoukłady ZnO w otoczeniu homoligandowym znacząco różnią się parametrami fizykochemicznymi od nanoukładów stabilizowanych mieszaną otoczką organiczną fosforan-karboksylian. Ponadto, oddziaływania pomiędzy ligandami stabilizującymi powierzchnię nanoukładów wytworzonych Metodą I scharakteryzowano przy użyciu techniki DNP-NMR we współpracy z dr Saumyą Badoni z CEA Grenoble. Otrzymane wyniki pozwoliły określić z dużym prawdopodobieństwem morfologię ułożenia poszczególnych par wybranych ligandów na powierzchni pojedynczego nanokryształu.

Podsumowując, uzyskane wyniki wykazały, że wykorzystanie ścieżki z zastosowaniem prekursorów metaloorganicznych pozwalają na efektywne wytworzenie unikalnych koloidalnych ZnO NCs stabilizowanych dwuskładnikową otoczką organiczną. Przeprowadzona szeroka charakterystyka i analiza potwierdza, że synteza nanoukładów ZnO zmodyfikowanymi metodami OSSOM prowadzi do otrzymania nanomateriałów heteroligandowych znacznie odbiegających parametrami fizykochemicznymi od odpowiednich homoligandowych nanoukładów. Badania te wpisują się w nurt prac nad modyfikacją i udoskonalaniem metod racjonalnego projektowania nowej klasy materiałów funkcjonalnych pokrytych dwuskładnikową otoczką organiczną i stanowią konkurencję dla stosowanych powszechnie metod modyfikacji *post-syntetycznej*.

Anna Wojciechowska.