

POVZETEK

Cilj te doktorske disertacije je raziskati strukturo izmuzljive molekule trioksidana (H_2O_3) in njegovih derivatov z različnimi metodami stabilizacije in sledečo strukturno karakterizacijo z rentgensko difrakcijo na monokristalih.

Najprej je predstavljena optimizirana priprava čistih raztopin H_2O_3 , pri čemer smo proučili tudi uporabo molekulskih sit kot sušilnih sredstev. Izkazalo se je, da molekulska sita sicer učinkovito zmanjšajo vsebnost vode, vendar hkrati povzročijo tudi postopen razpad molekul H_2O_3 .

Za določitev strukture H_2O_3 v trdnem stanju smo testirali različne načine kristalizacije. Proučevali smo tvorbo kompleksov med solmi šibko koordinirajočih anionov (WCA) in trioksidanom. Strukturno in stabilnost koordinacije smo proučili tudi s preliminarimi DFT študijami.

Za ujetje H_2O_3 prek vodikovih vezi so bili kot potencialni akceptorji vodikovih vezi proučeni oksidi organopniktogenov(V). Razvili smo novo in učinkovito sintezno pot do Ph_3AsO , kar je omogočilo sistematično kristalografsko študijo vodikovih vezi v kokristalih s to spojino. Pridobljenih in strukturno opisanih je bilo več novih kokristalov Ph_3AsO s H_2O_2 in *gem*-dihidroperoksidi. Pokazali smo, da vodikov peroksid tvori strukturo v obliki stola $[\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, stabilizirano z zmerno močnimi vodikovimi vezmi, kar povečuje njegovo stabilnost in omogoča potencialno uporabo pri reakcijah oksidacije. To je prva sistematična študija kokristalov z vodikovimi vezmi pri Ph_3AsO , ki prispeva k razumevanju njegove kemije in dokazuje njegov potencial za uporabo v kristalnem inženirstvu.

Uspeh Ph_3AsO kot akceptorja vodikovih vezi s H_2O_2 in organskih dihidroperoksidov nas je spodbudil k raziskavi njegove sposobnosti tvorbe vodikovih vezi s H_2O_3 . Tvorba vodikovih vezi je omogočila nastanek in izolacijo kokristalov Ph_3AsO s H_2O_3 . To je prva kristalna struktura *anti*- H_2O_3 , kjer je H_2O_3 vezan na dve enoti $\text{Ph}_3\text{AsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Poleg tega smo spremljali stabilnost adukta v raztopini z NMR spektroskopijo pri nizkih temperaturah. Nabor akceptorjev vodikovih vezi smo razširili na fosfin okside, pri čemer sta Ph_3PO in Me_3PO omogočila tvorbo monokristalov. V kokristalu s Ph_3PO je trioksidan prisoten v *syn*-obliki. To je prva strukturna informacija o manj stabilnem *syn*- H_2O_3 konformeru. Sterična oviranost fenilnih skupin prispeva k podaljšanju stabilnosti, kar je omogočilo snemanje ramanskega spektra pri sobni temperaturi. Me_3PO se je izkazal za najbolj ustreznega akceptorja vodikovih vezi za tvorbo kokristalov, saj je trioksidan v tem kokristalu v *anti*-konformaciji dobro vpet med majhnimi molekulami Me_3PO , kar je omogočilo natančno določitev njegovih geometrijskih parametrov.

Poleg tega smo razvili optimizirano sintezno pot za sterično oviran NHC ligand IPr^{**} . Ta ligand je bil uporabljen za sintezo serije bakrovih in srebrovih kompleksov, vključno z na zrak občutljivim hidridnim kompleksom, sposobnim vstavitve O_3 .

Nenazadnje so rezultati tega dela bistvenega pomena za določitev struktur kratkoživih, nestabilnih in eksotičnih molekul. Poleg tega smo razvili in izpopolnili tehnike izolacije in karakterizacije pri nizkih temperaturah, ki so pomembne za različna znanstvena področja.

Ključne besede: trioksidan, kristalna struktura, kokristali, vodikove vezi, peroksidi, NHC