

Małgorzata Ostrowska

Praca doktorska: „Wpływ struktury ligandów hydroksamowych na właściwości termodynamiczne metalakoronowych kompleksów Cu(II), Zn(II) i Ni(II)”

Promotor: dr hab. Elżbieta Gumienna-Kontecka, Prof. UWr

W ostatnich latach zaobserwowano znaczny wzrost zainteresowania związkami kompleksowymi metali przejściowych zawierającymi w swojej strukturze więcej niż jeden jon metalu. Właściwości takich układów pozwalają na rozwój nowych funkcjonalnych materiałów znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach, począwszy od urządzeń fotoelektrycznych, poprzez magnesy molekularne aż do biomedycznych czujników obrazowania czy też nośników elektronów w systemach biologicznych. Spośród najwcześniej zidentyfikowanych samoorganizujących się klas związków posiadających w swojej strukturze zwiększoną liczbę atomów metalu przejściowego oraz ligandów są metalakorony (MC). Są to związki cykliczne uważane za nieorganiczne analogi eterów koronowych z uwagi na swoją strukturę oraz funkcje. Ich strukturę stanowi powtarzająca się w układzie cyklicznym jednostka składająca się z atomów metalu, azotu oraz tlenu, $-[M-N-O]_n-$. Dzięki skierowanym do wnętrza swojej struktury cyklicznej atomom donorowym, MC, podobnie jak etery koronowe, są zdolne do wiązania cząsteczek gości, kationów lub anionów wewnątrz centralnej wnęki.

Pomimo, że od czasu odkrycia pierwszej MC minęło ponad 30 lat, a liczba nowosyntezowanych kompleksów wzrasta z roku na rok, wiele aspektów mówiących o zachowaniu się MC w roztworze wciąż pozostaje niedostatecznie zbadanych. Dokładne poznanie takich właściwości jak trwałość metalakoron w roztworze, czy też ich selektywność wobec jonów metali oraz anionów pozwoliłoby na projektowanie funkcjonalnych materiałów opartych na szkieletach tych kompleksów. Ponadto, dokładna charakterystyka parametrów termodynamicznych oraz właściwości spektroskopowych ułatwiłaby opracowanie nowych MC o pożądanej trwałości termodynamicznej w różnych warunkach środowiska. Opracowanie możliwości dostosowania wymienionych parametrów poprzez odpowiedni dobór metalu czy też liganda ma szczególne znaczenie w aspekcie potencjalnego zastosowania MC jako materiałów biomedycznych, takich jak czynniki kontrastowe, selektywne chelatory jonów metali czy też sondy fluorescencyjne.

Głównym celem badań zawartych w rozprawie było poznanie właściwości koordynacyjnych wybranych ligandów hydroksamowych funkcjonalizowanych w pozycjach α - lub β -, oraz ich zdolności do tworzenia kompleksów metalakoronowych, względem jonów Cu(II), Ni(II) oraz Zn(II) i zrozumienie jak zmiany w strukturze liganda wpływają na tworzenie się kompleksów metalakoronowych, ich strukturę i topologię. Do przeprowadzenia pełnej fizykochemicznej i termodynamicznej charakterystyki badanych ligandów i ich kompleksów wykorzystano następujące techniki eksperymentalne: spektrometrię mas, miareczkowanie potencjometryczne, spektroskopię

absorpcją w zakresie UV-Vis oraz spektroskopię EPR, a także izotermiczne miareczkowanie kalorymetryczne.

Do badań wybrano grupę trzech ligandów będących kwasami hydroksamowymi posiadającymi podstawnik aromatyczny z donorowym atomem azotu w pozycji α - w stosunku do grupy hydroksamowej oraz kwas etylofosfonohydroksamowy, będący analogiem β -. Wykazano, że grupa ligandów aromatycznych tworzy trwałe kompleksy metalakoronowe z jonami Cu(II), Ni(II) oraz Zn(II) różniące się między sobą strukturą, trwałością termodynamiczną oraz zakresem pH występowania w roztworze, w zależności od użytej pary metal-ligand. Czwarty z ligandów, w którym atomami donorowymi nie są dwa atomy azotu, lecz atom tlenu i azotu utworzył kompleks typu 12-MC-4 tylko z jonami Cu(II). Z jonami Ni(II) oraz Zn(II) ligand ten utworzył tylko kompleksy monojądrowe.

Porównanie trwałości termodynamicznej kompleksów metalakoronowych jonów Cu(II), Ni(II) oraz Zn(II) badanych ligandów pozwala zauważyć, że przez modyfikację struktury liganda można dostroić zakres pH samoorganizacji metalakoron, jak również termodynamiczną trwałość tych kompleksów, co jest szczególnie istotne w aspekcie ich potencjalnego zastosowania, gdy wymagane są określone warunki pH, tj. m.in. selektywne wiązanie anionów i kationów. Ponadto zastosowanie rozpuszczalnika organicznego w układzie MeOH/H₂O (80/20 w/w) ma ogromny wpływ na zwiększenie trwałości termodynamicznej kompleksów metalakoronowych.