

Streszczenie w języku polskim

Przez ostatnie stulecie, a w szczególności na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat, chemia związków koordynacyjnych, obejmująca swoim zakresem projektowanie, syntezę oraz badania prowadzone nad właściwościami i przemianami związków kompleksowych jonów metali, znacznie ewoluowała i przekształciła się w rozległy i stale rozwijający się dział nauki. Właściwości danego kompleksu definiowane są przez jego geometrię koordynacyjną czy rozkład struktur elektronowych wszystkich składowych kompleksu; badania prowadzące do określenia tej struktury i powiązanie jej z właściwościami fizykochemicznymi układu mają zatem szczególne znaczenie dla rozwoju chemii koordynacyjnej.

Budowa zastosowanego w procesie koordynacji liganda może znacząco wpływać zarówno na trwałość termodynamiczną powstającego kompleksu, jak i na jego właściwości. Odpowiedni dobór ligandów do określonych potrzeb umożliwia opracowanie nowatorskich kompleksów o zastosowaniach w branży biomedycznej, technologii, czy rolnictwie.

Wielodonorowe ligandy niskocząsteczkowe należą do najpopularniejszych cząsteczek umożliwiających tworzenie związków kompleksowych, co wynika z ich zdolności do efektywnego wiązania jonów metali poprzez utworzenie więcej niż jednego wiązania koordynacyjnego w tym samym czasie. Proces ten wiąże się z uwolnieniem ze sfery koordynacyjnej jonu metalu cząsteczek rozpuszczalnika oraz z powstaniem tzw. pierścieni chelatowych, co znacząco zwiększa trwałość termodynamiczną kompleksu w stosunku do analogicznych związków kompleksowych z ligandami jednodonorowymi. Wzrost trwałości wynika głównie z dodatniego efektu entropowego na skutek wzrostu stopnia nieuporządkowania układu i nazywany jest efektem chelatowym. Dodatkową zaletą ligandów wielofunkcyjnych jest możliwość „umieszczenia” w ich strukturze rozmaitych grup donorowych, sterując właściwościami samego liganda oraz jego powinowactwem do różnych jonów metali. Liczba opisywanych w literaturze chelatorów metali stale rośnie.

Głównym celem niniejszej pracy było poszukiwanie wielofunkcyjnych związków o potencjalnym zastosowaniu w medycynie i technologii, a także szczegółowa analiza właściwości koordynacyjnych wybranych ligandów wielodonorowych względem jonów Cu(II) oraz zrozumienie wpływu zmiany struktury liganda na powstawanie związków kompleksowych. W celu przeprowadzenia pełnej fizykochemicznej charakterystyki badanych ligandów oraz ich kompleksów z jonami Cu(II) wykorzystano spektrometrię mas (ustalenie stechiometrii tworzących się kompleksów), miareczkowania potencjometryczne (wyznaczenie stałych protonacji badanych ligandów, stechiometrii oraz stałych trwałości tworzących się kompleksów), spektroskopię absorpcyjną w zakresie UV-Vis oraz spektroskopię EPR (określenie geometrii oraz charakterystyka kompleksów z jonami Cu(II)).

W ramach niniejszej pracy wybrano do analizy wielodonorową zasadę Schiffa oraz ligandy aminofosfinowe i triazolilopirydynowe, z uwagi na szerokie spektrum prezentowanych przez nie właściwości koordynacyjnych, dzięki obecności kilku alternatywnych atomów donorowych w

strukturze ligandów. Właściwości koordynacyjne wybranych ligandów przestudiowano względem jonów Cu(II), ze względu na istotne znaczenie biologiczne tego metalu, a także na jego właściwości magnetyczne, umożliwiające tworzenie związków o zastosowaniu w technologii. Wykazano, że wszystkie badane związki tworzą trwałe kompleksy z jonami Cu(II), różniące się jednak pod względem stechiometrii i trwałości termodynamicznej.

W przypadku liganda iminowego, stechiometria powstających kompleksów zależy od stosunku molowego Cu(II):L, zastosowanego w eksperymencie, a koordynacja jonów Cu(II) zachodzi w pierwszej kolejności przez ugrupowanie wiążące złożone z atomów azotu pirydylowego i hydrazydowego oraz tlenu wiązania amidowego. Zaangażowanie dodatkowego donora w postaci azotu pierścienia pirazolowego w wiązanie jonów Cu(II) następuje w przypadku utworzenia kompleksów dimerycznych i oligonuklearnych.

Niesymetryczne ligandy bis(aminometylo)fosfinowe, tworzą kompleksy z jonami Cu(II) o stechiometrii ściśle zależnej od struktury liganda. Powstawanie kompleksów typu 1:1, CuL, obserwowane jest dla ligandów zawierających kilka dodatkowych atomów donorowych w strukturze, oraz nieposiadających znacznej zawady sterycznej na azocie grupy aminometylowej. Wykazano również, że azot pierścienia tetrahydroizochinolinowego nie wykazuje zdolności do wiązania jonów Cu(II), prawdopodobnie ze względu na wpływ pierścienia aromatycznego, a zawierający go ligand, jako jedyny z badanych bis(aminometylo)fosfinianów, charakteryzuje się skłonnością do tworzenia kompleksów o stechiometrii 1:2, CuL₂.

Ligandy triazolilopirydyłowe również są zdolne do tworzenia trwałych kompleksów z jonami Cu(II), o stechiometrii zależnej zarówno od zastosowanego stosunku molowego Cu(II):L, jak i od obecności podstawnika w pierścieniu triazolowym. Ligand niepodstawiony tworzy kompleksy dwujądrowe typu Cu₂L₂ oraz Cu₂L₃, przy czym niezależnie od zastosowanego stosunku molowego układ wydaje się dążyć do uzyskania stechiometrii 2:3. Umieszczenie podstawnika w strukturze pierścienia triazolowego tworzy zawadę steryczną, uniemożliwiającą samoagregację w struktury oligomeryczne, podstawione ligandy triazolilopirydyłowe są jednak zdolne do utworzenia kompleksów dimerycznych, przy zastosowaniu równomolowego stosunku Cu(II):L. Wraz ze wzrostem właściwości elektronodonorowych grupy podstawnikowej następuje wzrost właściwości koordynacyjnych liganda, co jest szczególnie widoczne przy porównaniu widm spektroskopowych badanych układów.