

Właściwości strukturalne, spektroskopowe i elektronowe wybranych pirydyno triazoli

mgr Khalil Salem M. Sheweshein

Promotor: prof. dr hab. Jerzy Hanuza

Streszczenie

W pracy doktorskiej scharakteryzowano właściwości szeregu pochodnych pirydyno triazoli na podstawie badań metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej, pomiaru widm w podczerwieni i Ramana oraz kwantowych obliczeń chemicznych. Związki tego typu mają ważne zastosowania chemiczne i farmaceutyczne z uwagi na ich aktywność biologiczną. Są stosowane jako materiały optoelektroniczne, produkty termiczne i wybuchowe oraz ligandy kompleksujące meale d- i f-elektronowe. Praca dyplomowa zajmuje się trzema podstawowymi zagadnieniami dotyczącymi kilku różnych typów pirydyno-triazoli. W ramach tych problemów zbadano następujące materiały:

1. Wyznaczono strukturę krystaliczną i molekularną hydratu azotanu 7-metylo-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-c]pirydynowego stosując metody dyfrakcji rentgenowskiej i obliczeń kwantowych DFT. Przeprowadzono także badania termogravimetryczne oraz metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Wykazano iż badany związek krystalizuje w strukturze jednoskośnej opisanej grupą przestrzenną $P2_1/n$, a komórka jednostkowa ma parametry: $a = 7,1392 \text{ \AA}$, $b = 14,3163 \text{ \AA}$, $c = 9,5900 \text{ \AA}$ i $\beta = 107,33^\circ$ oraz $Z = 4$. W widmach oscylacyjnych wydzielono układ pasm charakteryzujących drgania szkieletu 1H-[1,2,3]triazolo[4,5-c]pirydynowego – ma on znaczenie diagnostyczne dla identyfikacji obecności tego układu spośród innych pirydynotriazoli. Wykazano także że duże znaczenie dla stabilizacji struktury badanego kompozytu mają wiązania wodorowe $N-H \cdots O$ między wiązaniami N-H pierścienia triazolowego i cząsteczką wody hydratacyjnej.
2. Drugim materiałem którym zajmuje się niniejsza praca doktorska jest hydrat 4,6-dwumetylo-5H-[1,2,3,]triazolo[4,5-c]pirydyny występujący w formie jonu podwójnego. Przeprowadzono jego badania strukturalne i spektroskopowe metodami analogicznymi do omówionych w punkcie 1. Krystalizuje on w strukturze trójskośnej $P-1 = C_1^1$, $Z = 2$, o parametrach komórki elementarnej: $a = 6,7452 \text{ \AA}$, $b = 9,5292 \text{ \AA}$, $c = 9,5554 \text{ \AA}$, $\alpha =$

$69,279^{\circ}$, $\beta = 73,951^{\circ}$ i $\gamma = 74,242^{\circ}$. Pomiar widm w podczerwieni i Ramana pozwolił na identyfikację drgań normalnych charakterystycznych dla dwupierścieniowego układu 5H-[1,2,3]triazolo[4,5-c]pirydynowego. Związek ten jest stabilny do temperatury 130°C , rozkładając się w zakresie temperatur $140\text{--}190^{\circ}$.

3. Bezpośredniego porównania właściwości strukturalnych i spektroskopowych izomerycznych związków 7-metylo-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-c]pirydynowego i 6-metylo-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-b]pirydynowego dokonano w ramach trzeciego problemu badawczego rozwiązanego w niniejszej pracy dyplomowej. Dla obu materiałów zmierzono widma oscylacyjne IR i Ramana, elektronowe absorpcyjne i luminescencyjne, a eksperymentalne poziomy energetyczne porównano z obliczonymi teoretycznie metodami kwantowymi. Pozwoliło to znaleźć istotne różnice właściwości spektroskopowych obu izomerycznych szkieletów triazolo[4,5-b]- i triazolo[4,5-c]pirydynowego. Wykazano iż pierwszy z wymienionych układów charakteryzowany jest przez specyficzne następstwo poziomów oscylacyjnych, rozszczepienie HOMO-LUMO wynoszące 42.195 cm^{-1} oraz przesunięci Stokesa 7.190 cm^{-1} . Dla izomeru [4,5-c] wartości te są istotnie różne i wynoszą odpowiednio: 44.670 cm^{-1} i 8.435 cm^{-1} , a odmienny jest dla niego także układ charakterystycznych pasm oscylacyjnych.

Podsumowując uzyskane w pracy doktorskiej rezultaty należy podkreślić iż wyniki pomiarów widm w podczerwieni i Ramana stanowią diagnostyczną metodę identyfikacji obecności różnych form triazolopirydyn w materiałach chemicznych, biologicznych i farmaceutycznych.