

Streszczenie

*Ekspert to taki człowiek,
który popełnił wszystkie możliwe błędy w bardzo wąskiej dziedzinie.*

Niels Bohr

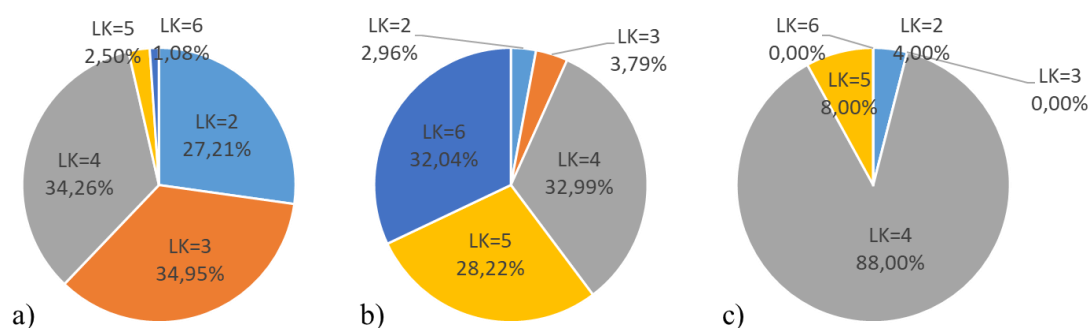
Niniejsza praca poszerza wciąż kameralną rodzinę związków koordynacyjnych Cu–PTA oraz Cu–PTA=O o nowe oraz unikalne przykłady.

W części teoretycznej przedstawiono wiedzę na temat polimerów koordynacyjnych (CP), sieci metaloorganicznych (MOF) oraz możliwych metod ich syntezy. Krótko opisano atomy centralne i ligandy użyte w syntezie związków koordynacyjnych, a także zaprezentowano już opublikowane, możliwe zastosowania praktyczne tej klasy związków.

W części doświadczalnej zaprezentowano wyniki zoptymalizowanych syntez siedmiu związków koordynacyjnych: dwóch zawierających Cu(I/II) i ligand PTA ((**1**) i (**2**)) oraz pięciu zawierających Cu(II) i ligand PTA=O ((**3**), (**4**), (**5**), (**6**) oraz (**7**)) w ich strukturach krystalicznych. Związki te zostały otrzymane za pomocą konwencjonalnej syntezy niesolwotermalnej oraz krystalizacji poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika w atmosferze otoczenia. Szczególnie istotne jest to, że niewielkie zmiany warunków reakcji oraz modyfikacja głównego liganda (PTA vs. PTA=O) zaowocowały powstaniem szeregu nowych, fascynujących związków koordynacyjnych, stabilnych na powietrzu, z wyjątkiem jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego 1D (**3**). Wszystkie związki uzyskano w postaci monokrystalicznej, co umożliwiło jednoznaczne określenie ich struktur krystalicznych przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej. W badaniach produktów reakcji zastosowano takie metody jak spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), analiza elementarna (AE), badania termogravimetryczne (TG-DTA) oraz badania magnetyczne.

W części poświęconej analizie i dyskusji opisano otrzymane struktury krystaliczne. Dwa związki, (**4**) i (**6**), reprezentują dyskretne jednostki 0D, dwa kolejne, (**1**) i (**3**), to jednowymiarowe polimery koordynacyjne 1D, jeden związek, (**7**), to dwuwymiarowy

polimer koordynacyjny 2D, a dwa pozostałe, **(2)** i **(5)**, to trójwymiarowe polimery koordynacyjne 3D (*Tabela 16*). W związkach, w których miedź występuje na +I stopniu utlenienia (**(1)** i **(2)**), liczba koordynacyjna (LK=4) oraz geometria wokół atomu centralnego (tetraedryczna) należą do najczęściej spotykanych wśród opublikowanych związków. W związkach, w których miedź występuje na +II stopniu utlenienia, liczby koordynacyjne (LK=5, LK=6) oraz geometrie wokół atomu centralnego (piramida kwadratowa, oktaedr) również są powszechne w literaturze. Wyjątkiem jest związek **(6)**, w którym geometrię wokół atomu centralnego można opisać jako bipiramidę trygonalną, występującą jedynie w 3,42% związków Cu(II) (*Rysunek 9, Tabela 3*).



Rysunek 9 Procentowy udział ilości opisanych związków miedzi a) Cu(I), b) Cu(II), c) Cu(III) w zależności od liczby koordynacyjnej. [31]

Tabela 3 Procentowy udział geometrii koordynacyjnych z uwzględnieniem stopnia utlenienia metalu. [31]

Liczba koordynacyjna	Geometria koordynacyjna	Cu(I) %	Cu(II) %	Cu(III) %
2	liniowy	26,14	2,76	4,00
	zgięty	1,07	0,20	-
3	płaski trójkąt	20,46	2,15	-
	kształt T	5,13	0,63	-
	piramida	9,36	1,01	-
	płaski kwadrat	2,26	20,99	80,00
4	tetraedr	22,45	2,43	4,00
	piramida trygonalna	9,55	9,58	4,00
	piramida kwadratowa	0,53	24,77	8,00
	bipiramida trygonalna	1,70	3,42	-
5	planarna	0,28	0,02	-
	oktaedryczna	1,04	32,02	-
6	pryzmat trygonalny	0,05	0,01	-

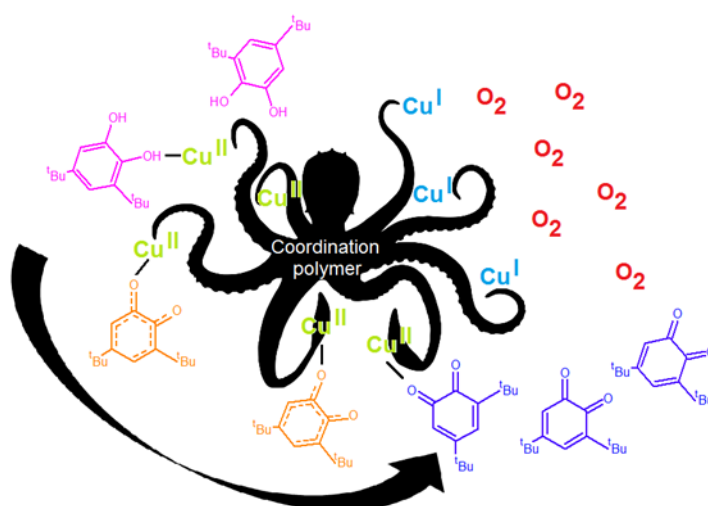
Pod względem krystalograficznym na szczególną uwagę zasługują związki **(1)** [113] oraz **(2)**, ponieważ stanowią one rzadki przykład polimerów koordynacyjnych, zawierających miedź na mieszanym stopniu utlenienia – Cu(II)/Cu(I). Związek **(5)** jest pierwszym znanym przykładem trójwymiarowej sieci metaloorganicznej (3D MOF) zawierającej w swojej strukturze miedź oraz ligand PTA=O lub jakąkolwiek inną pochodną PTA. Warto podkreślić, że ligand PTA=O wykazuje nietypową trójkleszczową koordynację (N,N,O–PTA=O) do atomów centralnych. [113] Dodatkowo związki **(2)** oraz **(6)** są pierwszymi przykładami tej klasy związków zawierającymi w strukturach krystalicznych fluorowaną pochodną kwasu karboksylowego.

Poddane badaniom magnetycznym związki koordynacyjne wykazują właściwości antyferromagnetyczne.

Tabela 16 Otrzymane związki koordynacyjne.

Związek	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Wymiarowość	Jon	LK	Geometria	Otoczenie koordynacyjne
(1)	jednoskośny	$P2_1/m$	1D	Cu1(II)	5	piramida kwadratowa	{CuNO ₄ }
				Cu2(I)	4	tetraedr	{CuP ₃ O}
				Cu1(II)	6	oktaedr	{CuO ₆ }
(2)	regularny	$Pa\bar{3}$	3D	Cu2(II)	5	piramida kwadratowa	{CuO ₅ }
				Cu2(II)	6	oktaedr	{CuO ₆ }
				Cu3(II)	6	oktaedr	{CuO ₆ }
				Cu4(II)	5	piramida kwadratowa	{CuNO ₄ }
				Cu5(I)	4	tetraedr	{CuN ₃ P}
				Cu1(II)	5	piramida kwadratowa	{CuNO ₄ }
(3)	trójskośny	$P\bar{1}$	1D	Cu2(II)	5	piramida kwadratowa	{CuO ₅ }
(4)	jednoskośny	$I2/m$	0D	Cu1(II)	5	piramida kwadratowa	{CuO ₅ }
(5)	jednoskośny	$C2/c$	3D	Cu1(II)	5	piramida kwadratowa	{CuNO ₄ }
				Cu2(II)	5	piramida kwadratowa	{CuO ₅ }
				Cu3(II)	5	piramida kwadratowa	{CuO ₅ }
(6)	trójskośny	$P\bar{1}$	0D	Cu1(II)	5	bipiramida trygonalna	{CuNO ₄ }
				Cu2(II)	5	piramida kwadratowa	{CuO ₅ }
				Cu1(II)	5	piramida kwadratowa	{CuNO ₄ }
(7)	trójskośny	$P\bar{1}$	2D	Cu2(II)	5	piramida kwadratowa	{CuNO ₄ }
				Cu3(II)	5	piramida kwadratowa	{CuNO ₄ }
				Cu4(II)	5	piramida kwadratowa	{CuNO ₄ }
				Cu5(II)	5	piramida kwadratowa	{CuO ₅ }
				Cu6(II)			

Ponadto podczas realizacji niniejszej pracy wykonane zostały pionierskie badania aktywności katalitycznej w reakcji utleniania 3,5-dtbc do 3,5-dtbq w oparciu o model Michaelisa-Menten (*Rysunek 67*) poszerzając tym samym możliwości zastosowania związków opartych na ligandzie PTA i jego pochodnych. Badania na związkach, które naśladują działanie oksydaz są istotne dla rozwoju nowych bardziej wydajnych katalizatorów inspirowanych biologią w reakcji utleniania *in vitro*. Szybkość większości katalizowanych reakcji, które są katalizowane wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Przewagą „syntetycznych katalizatorów” nad enzymami jest fakt, iż nie posiadają części białkowej, ulegającej wraz ze wzrostem temperatury denaturacji, prowadząc do nieodwracalnej utraty aktywności katalitycznej enzymu. Wyniki przeprowadzonych badań dla związków (4) oraz (5) można uznać za obiecujące, a związki mogą być w przyszłości stosowane jako bioinspirowane katalizatory do reakcji utleniania katecholaz.



Rysunek 67 Graficzna reprezentacja utleniania 3,5-dtbc do 3,5-dtbq.

Część z przedstawionych wyników (1), (4) oraz (5) opublikowana została w czasopiśmie *Crystal Growth and Design*. [113] Aktualnie trwają prace nad publikacją związków (2) oraz (6).

Przedłożona rozprawa doktorska poszerza wiedzę na temat chemii koordynacyjnej PTA i jego pochodnej PTA=O oraz rozszerza potencjalne możliwości aplikacyjne tej klasy związków.

- [31] J. Stanley-Gray, Z. Zhang, and D. Venkataraman, “A Coordination Table of the d-Block Elements.” <https://cgt.dvgroup.umasscreate.net/coordination-geometries/> (accessed May 13, 2022).
- [113] E. I. Śliwa, D. S. Nesterov, J. Kłak, P. Jakimowicz, A. M. Kirillov, and P. Smoleński, “Unique Copper-Organic Networks Self-Assembled from 1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantane and Its Oxide: Synthesis, Structural Features, and Magnetic and Catalytic Properties,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, no. 5, pp. 2814–2823, 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.7b01581.