



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Rozgałęzione, polidonorowe ligandy w syntezie układów koordynacyjnych

Autor:

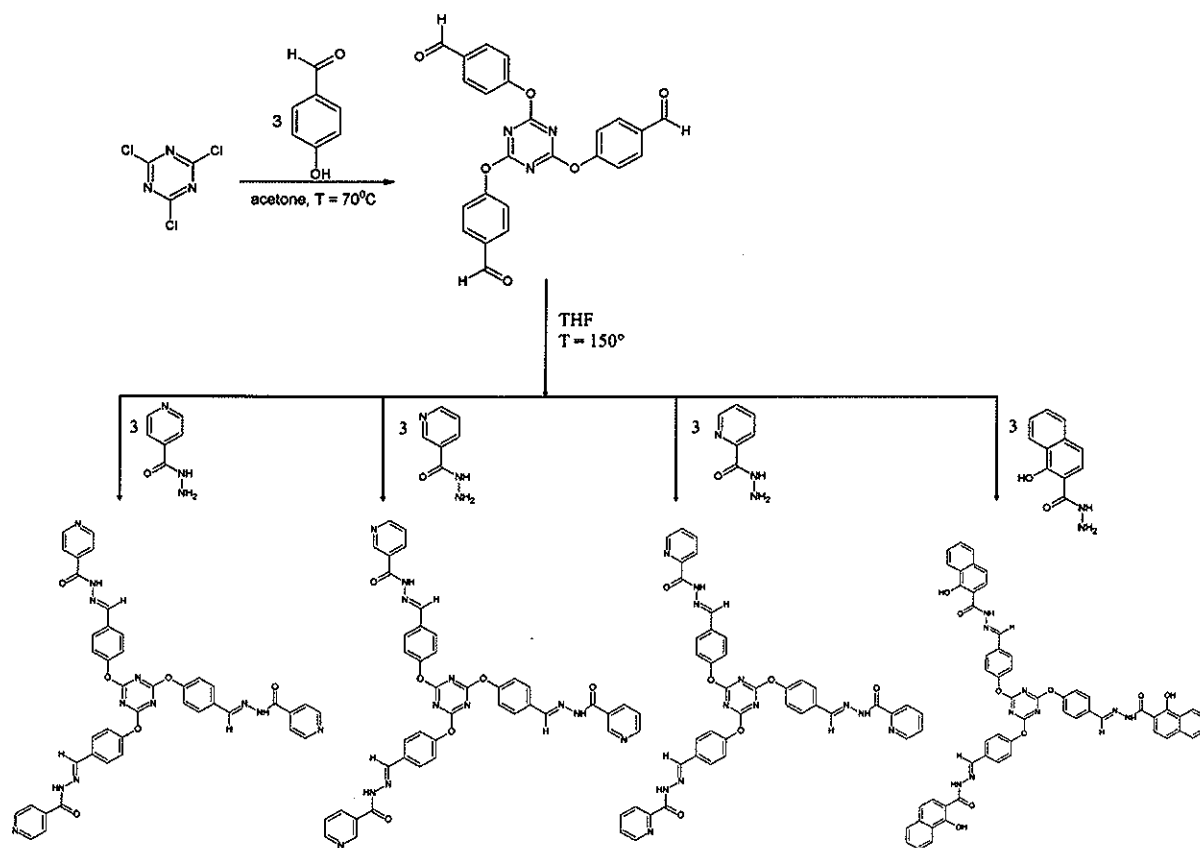
Anna Jurowska

Promotor i opiekun naukowy:

prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz

Dendrymeryczne ligandy oraz układy supramolekularne są szczególnie interesujące z uwagi na niezwykłą różnorodność strukturalną, a także potencjalne zastosowanie w materiałach optycznych, elektrycznych, magnetycznych oraz biologicznych. Celem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej była synteza i charakterystyka fizykochemiczna rozgałęzionych ligandów typu zasada Schiffa na bazie triazyny oraz kompleksów z tymi ligandami. Zastosowana w ramach badań 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyna posiada trzy atomy chloru, które mogą być stopniowo, w sposób ściśle kontrolowany warunkami reakcji, podstawione przez odpowiednie grupy (np. $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$).

Pierwsza część badań związana była z syntezą ligandów, w których nastąpiło podstawienie wszystkich trzech atomów chloru w 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazynie przez grupę hydroksylową 4-hydroksybenzaldehydu lub 4-hydroksyacetofenonu. Konieczność substytucji wszystkich atomów chloru wynikała z nietrwałości pojedynczo lub podwójnie podstawionych ligandów. Uzyskany ligand na bazie triazyny oraz 4-hydroksybenzaldehydu (*triald*) został w kolejnym etapie reakcji wykorzystany jako aldehydowa komponenta zasad Schiffa. Wyizolowano cztery nowe dendrymeryczne ligandy, w których wszystkie trzy grupy aldehydowe liganda *triald* uległy kondensacji z następującymi hydrazydami – pirydyno-2-karbohydrazidem, pirydyno-3-karbohydrazidem, pirydyno-4-karbohydrazidem oraz hydrazidem kwasu 3-hydroksy-2-naftoesowego. Schemat prowadzonych syntez zaprezentowano na rysunku 1.

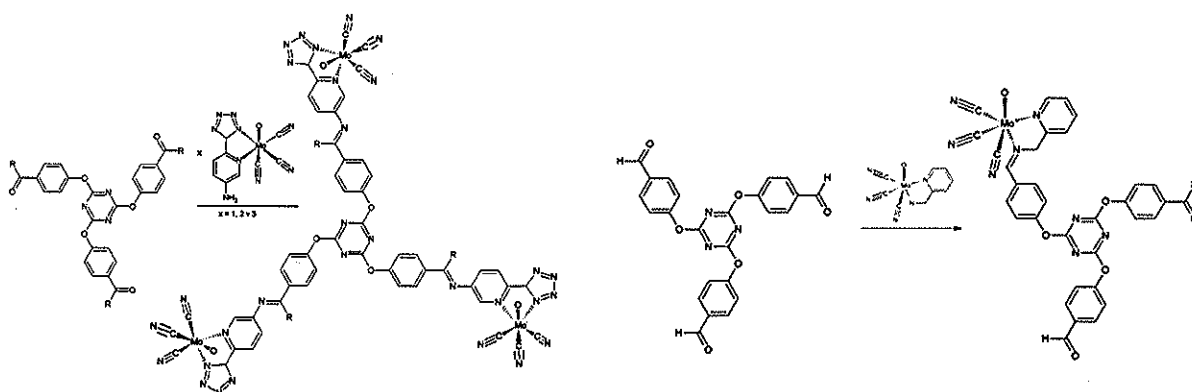


Rysunek 1. Schemat syntez rozgałęzionych ligandów typu zasada Schiffa na bazie triazyny.

Budowa każdego z ligandów została potwierdzona przez szereg badań fizykochemicznych takich jak analiza elementarna, pomiar w podczerwieni i pomiar protonowego rezonansu magnetycznego. Uzyskane ligandy wykorzystane zostały następnie w

syntezie kompleksów z metalami takimi jak lit, wanad(IV) oraz miedź(II). Z uwagi na problemy związane z rozpuszczalnością ligandów na bazie *triald* oraz pirydynokarbohydrazydów udało się uzyskać jedynie kompleksy z ligandem typu zasada Schiffa, którego komponentą hydrazydową był hydrazyd kwasu 3-hydroksy-2-naftoesowego. Dla uzyskanych kompleksów litu, wanadu(IV) oraz miedzi(II) zaproponowano wzory strukturalne na podstawie analizy elementarnej, widm w podczerwieni oraz dla związków wanadu(IV) przeprowadzono pomiary podatności magnetycznej. Dobór rozpuszczalnika, w którym prowadzono syntezy, wpływał na sferę koordynacyjną powstających kompleksów, podobnie jak zastosowanie w syntezie kompleksów wanadu(IV) 1,10-fenantroliny.

Rozgałęzione ligandy aldehydowe lub ketonowe posłużyły również do syntezy związków kompleksowych molibdenu(IV) z tak zwanymi metaloligandami. Trudności związane z syntezą takich rozbudowanych układów (problemy z trwałością) wyeliminowano przez wykorzystanie metody mechanochemicznego ucierania substratów. Użycie niewielkich ilości rozpuszczalnika umożliwiło wyizolowanie odpowiednich kompleksów Mo(IV). W tej części badań wykorzystano uzyskany w ramach pracy magisterskiej cyjanowy kompleks molibdenu(IV) z 2-(aminometylo)pirydyną – $(PPh_4)[Mo(CN)_3O(ampy)] \cdot 2H_2O$ (ampy = 2-(aminometylo)pirydy-na). Wyizolowano również kompleks Mo(IV) z ligandem tetrazolowym na bazie 5-amino-2-cyjanopirydyny (Hapdt) - $(PPh_4)_2[Mo(CN)_3O(apdt)] \cdot 2.45H_2O$. Kompleks z ligandem ampy posiadał skoordynowaną grupę aminową, która utworzyła wiązanie iminowe z ligandem *triald*, zmieniając sferę koordynacyjną molibdenu(IV). Zostało to potwierdzone pomiarem analizy elementarnej oraz widma w podczerwieni, które porównano z widmami substratów. Z kolei kompleks z ligandem Hapdt zawierał grupę aminową, która nie była skoordynowana z centrum metalicznym, stąd zmiany na widmach w podczerwieni powstających kompleksów z ligandami typu zasada Schiffa na bazie Hapdt oraz *triald* lub *triket* (triazyna podstawiona 4-hydroksyacetonem) nie były już tak wyraźne, jak w przypadku kompleksu z ligandem, którego komponentą aminową był ampy. Na drodze reakcji *triald* lub *triket* z $(PPh_4)_2[Mo(CN)_3O(apdt)] \cdot 2.45H_2O$ wyizolowano 6 różnych kompleksów w różnych stosunkach molowych aldehyd/keton do metaloligand jak 1 : 1, 1 : 2 oraz 1 : 3. Analiza elementarna oraz porównanie widm w podczerwieni kompleksów z widmami substratów umożliwiły zaproponowanie wzorów sumarycznych uzyskanych związków. Schematy syntez i wzory uzyskanych w tej części badań związków zaprezentowano na rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat reakcji liganda *triald* lub *triket* z $(PPh_4)_2[Mo(CN)_3O(apdt)] \cdot 2.45H_2O$ przy stosunku 1:3 {R = H (dla *triald*) lub CH_3 (dla *triket*), schemat po lewej} oraz reakcji *triald* z $(PPh_4)[Mo(CN)_3O(ampy)] \cdot 2H_2O$ przy stosunku 1:1 (schemat po prawej).

Druga część badań związana była z syntezą ligandów na bazie 2,4,6-triamino-1,3,5-triazyny (melaminy). Wykorzystanie tego związku eliminowało problem związany z nietrwałością ligandów, która pojawiła się w przypadku poprzedniej grupy ligandów w momencie niecałkowitego podstawienia atomów chloru w 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazynie. Możliwa była synteza układów, w których w reakcji tworzenia zasad Schiffa brała udział jedna, dwie lub trzy grupy aminowe, a więc powstające ligandy mogły skoordynować od 1 – 3 jonów metali. Udało się wyizolować kompleks cynku z ligandem na bazie potrójnie podstawionej melaminy przez kwas 4-formylobenzoowy, a także kompleksy wanadu(IV) z ligandami uzyskanymi w wyniku reakcji melaminy i 2,3-dihydroksybenzaldehydu lub 2,3,4-trihydroksybenzaldehydu w różnych stosunkach molowych substratów. Podobnie jak w przypadku pierwszej części badań, powstające układy koordynacyjne zostały scharakteryzowane za pomocą analizy elementarnej, widm w podczerwieni i dodatkowo pomiaru proszkowego XRD dla kompleksu cynku i pomiarów widm elektronowych UV-Vis dla kompleksów wanadu(IV).

Najważniejsze rezultaty badań, prowadzonych w ramach pracy doktorskiej to:

- otrzymanie 45 związków w tym 17 ligandów oraz 28 związków koordynacyjnych,
- przeprowadzenie charakterystyki fizykochemicznej wszystkich uzyskanych związków,
- zaproponowanie wzorów strukturalnych otrzymanych związków oraz przedstawienie sposobu koordynacji metali,

- opracowanie odpowiednich warunków syntezy dendrymerycznych ligandów oraz kompleksów z tymi ligandami.