

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr inż. Magdaleny Wilk

pt. *Polimery koordynacyjne oparte na kwasach fosfonowych*

– *projektowanie, synteza i właściwości*

Obecnie polimery koordynacyjne są jedną z najbardziej popularnych dziedzin z obszaru inżynierii krystalicznej. Polimery koordynacyjne budzą duże zainteresowanie nie tylko z powodu ich ogromnej różnorodności strukturalnej, ale również dlatego, że mają potencjalne zastosowanie w adsorpcji molekularnej, separacji chemicznej, wymianie jonowej i katalizie heterogenicznej.

Celem rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie i otrzymanie nowych polimerów koordynacyjnych opartych na kwasach fosfonowych oraz zbadanie ich właściwości strukturalnych, spektroskopowych i termicznych.

Polimery koordynacyjne są zbudowane z jonów metali lub klastrów metalicznych i ligandów organicznych, tworząc jedno-, dwu- lub trójwymiarowe struktury. Jednak możliwości przewidywania i kontroli struktury polimerów koordynacyjnych są poważnie ograniczone przez wiele czynników takich, jak preferowana geometria koordynacyjna jonu metalu, natura chemiczna przeciwjonu, struktura liganda, stosunek molowy jonu metalu do liganda, rozpuszczalnik, temperatura czy pH mieszaniny reakcyjnej. Odpowiednio zaprojektowany łącznik organiczny ma znaczący wpływ na strukturę polimerów koordynacyjnych. Z punktu widzenia inżynierii krystalicznej ligand powinien być (i) wielofunkcyjny, (ii) strukturalnie predysponowany do koordynowania jonów metali w różnych kierunkach w celu utworzenia wielowymiarowej sieci koordynacyjnej, (iii) stosunkowo sztywny, pozwalając tym samym na pewną kontrolę efektów przestrzennych podczas procesu asocjacji. Mając na uwadze powyższe rozważania, zsyntezowano następujące kwasy fosfonowe: kwas 4-nitrobenzylofosfonowy (**H₂L1**), 4-karboksybenzylofosfonowy (**H₃L2**), 1,2-bis(dihydroksyfosforylometylo)benzen (**H₄L3**), 1,2,4,5-tetrakis(dihydroksyfosforylometylo)benzen (**H₈L4**), kwas 4-karboksyfenylofosfonowy (**H₃L5**), kwas 3-pirydylofosfonowy (**H₂L6**), kwas 5-karboksypirydyn-3-ylofosfonowy (**H₃L7**) oraz kwas 3,5-pirydynodiylofosfonowy (**H₄L8**). Kluczowym etapem w syntezie tych związków było utworzenie wiązania C–P poprzez zastosowanie reakcji Arbuzowa lub katalitycznej fosforylacji. Struktury molekularne wszystkich kwasów fosfonowych potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H NMR i ³¹P{¹H} NMR. Ponadto kwasy oznaczone

jako **H₂L1**, **H₃L2**, **H₄L3** i **H₈L4** otrzymano w postaci monokrystalicznej. Otrzymane kryształy scharakteryzowano z wykorzystaniem metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach oraz spektroskopii w podczerwieni i Ramana, przeanalizowano ich organizację w ciele stałym.

Pięć kwasów fosfonowych, **H₃L2**, **H₃L5**, **H₂L6**, **H₃L7** i **H₄L8** wykorzystano jako ligandy organiczne w celu uzyskania nowych polimerów koordynacyjnych. Otrzymano dwanaście związków koordynacyjnych: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**7**), $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2\text{H}_2\text{L2} \cdot 0.188(\text{O})$ (**8**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}(\text{H}_2\text{L5})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Mn}(\text{L6})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (**10**), $[\text{Co}(\text{L6})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (**11**), $[\text{ZnCl}(\text{HL6})]_n$ (**12**), $[\text{Co}_2(\text{L7})(\text{H}_2\text{L7})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (**13**), $[\text{Ca}(\text{H}_3\text{L8})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**14**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{L8})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5(\text{O})$ (**15**), $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L8})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**16**), $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{L8})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**17**) and $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{L8})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**18**) metodą powolnego odparowania rozpuszczalnika lub metodą hydrotermalną. Uzyskane związki scharakteryzowano za pomocą metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na próbkach poli- i monokrystalicznych, spektroskopii w podczerwieni i Ramana oraz analizy termicznej (TG-DTA-MS). Następnie przeprowadzono szczegółową analizę topologiczną polimerycznych sieci koordynacyjnych pod względem oddziaływań międzycząsteczkowych, odpowiedzialnych za samoorganizację cząsteczek w ciele stałym. Związki **7**, **9**, **10**, **11** i **15** stanowią izolowane jednostki koordynacyjne, które łączą się za pomocą wiązań wodorowych typu O–H···O w trójwymiarowe sieci supramolekularne. Warto podkreślić, że związek **15** krystalizuje w postaci struktury niecentrosymetrycznej i chiralnej w jednej z grup przestrzennych Sohnckeego ($P2_12_12_1$). Oznacza to, że jednostki koordynacyjne związku **15** organizują się w trójwymiarową sieć supramolekularną, wykorzystując do tego celu jedynie operację symetrii pierwszego rodzaju. Związki **8** i **12** są jednowymiarowymi polimerami koordynacyjnymi. Związek **8** posiada strukturę drabiny. Sąsiednie drabiny łączą się za pomocą wiązania wodorowego typu N–H···O oraz oddziaływań aromatycznych. Jeżeli chodzi o związek **12**, to jony kobaltu(II) są propagowane za pomocą cząsteczek 4,4'-bipirydyny, tworząc dodatnio naładowane łańcuchy koordynacyjne. Natomiast aniony kwasowe służą do kompensacji dodatniego ładunku łańcuchów oraz ich spajania za pomocą wiązań wodorowych typu O–H···O. Związki **13**, **16**, **17** i **18** wykazują strukturę warstwową. Jeżeli chodzi o związek **13**, to kolejne warstwy są połączone za pomocą silnego wiązania wodorowego typu O–H···O. Natomiast w przypadku związków **16–18** sąsiednie warstwy łączą się za pomocą wiązań wodorowych typu N–H···O i O–H···O oraz oddziaływań aromatycznych. W związku **14**, jedno- i dwuwymiarowe podsieci przeplatają się, tworząc trójwymiarową sieć koordynacyjną.