

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Synteza i właściwości związków koordynacyjnych opartych na nowych bisfosfonianach

W ostatnich latach rośnie zapotrzebowanie na materiały funkcjonalne o szerokim potencjale aplikacyjnym, co wymaga zaangażowania i współdziałania ze sobą licznych gałęzi chemii. Na tym tle rośnie znaczenie chemii koordynacyjnej, która oferuje związki oparte na trwałych połączeniach metal-ligand o różnorodnej charakterystyce fizykochemicznej. W tej grupie wyjątkowe zainteresowanie wzbudzają polimery koordynacyjne, których atrakcyjność wynika z niezwykłego zróżnicowania strukturalnego i funkcjonalnego, dzięki czemu jak dotąd z powodzeniem są stosowane jako separatory i magazyny gazów, sorbenty, sondy, nośniki leków, a także materiały wykazujące właściwości katalityczne, przeciwnowotworowe, magnetyczne czy też luminescencyjne.

Polimerami koordynacyjnymi określa się związki złożone z jonów metali bądź ich klastrów oraz ligandów organicznych, które tworzą między sobą układ połączeń koordynacyjnych powielany w jednym, dwóch lub trzech wymiarach. Indywidualne cechy elementów budulcowych determinują sposób ich wiązania, a właściwości końcowego produktu są ściśle związane z jego architekturą w ciele stałym. Jednakże możliwości planowania i kontroli struktury polimeru koordynacyjnego w takim stopniu, by otrzymać materiał o pożądanej charakterystyce, są silnie ograniczone. Wpływa na to wiele czynników, takich jak preferencje geometryczne i ładunek centrum metalicznego czy też metoda i warunki prowadzonej syntezy (pH, stosunek molowy metal:ligand, temperatura, czas trwania reakcji). Szczególnie ważny jest także właściwy dobór liganda, którego zdolność do tworzenia związków koordynacyjnych wiąże się z jego budową i wymaganiami stereochemicznymi, a także dostępnością, liczbą i rozmieszczeniem w cząsteczce potencjalnych atomów donorowych. Dlatego spośród wielu grup ligandów organicznych coraz częściej sięga się po kwasy bisfosfonowe o ogólnym wzorze $(R)H_2C_{\alpha}-C(PO_3H_2)_2(OH)$, które mogą pełnić rolę ligandów polidentnych, a do tego tetraedryczna geometria grup fosfonowych stwarza doskonałe warunki do formowania wiązań koordynacyjnych w każdym wymiarze.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, tematem niniejszej rozprawy jest zbadanie grupy nowych ligandów należących do klasy kwasów bisfosfonowych pod kątem ich predyspozycji do tworzenia połączeń koordynacyjnych z wybranymi jonami metali bloku *d*. W tym celu zsyntezowano cztery związki będące analogami kwasu zoledronowego (H_4ZO_4), których atom węgla C_{α} jest dodatkowo funkcjonalizowany dwoma grupami metylowymi

(**H₄dmtzolOH**) bądź jest włączony w alifatyczny pierścień cyklopropanowy (**H₄cppzolOH**), cyklobutanowy (**H₄cbtzolOH**) lub cyklopentanowy (**H₄cptzolOH**). Ponadto każdy z nich otrzymano w postaci monokrystalicznej i scharakteryzowano za pomocą metody wykorzystującej dyfrakcję promieni rentgenowskich na monokryształach, co pozwoliło przeanalizować ich strukturę, preferencje konformacyjne i organizację w sieci krystalicznej. Na tej podstawie stwierdzono, że H₄dmtzolOH krystalizuje w postaci bezwodnej (**L1**), podczas gdy pozostałe kwasy bisfosfonowe w kryształach tworzą hydraty H₄cppzolOH·H₂O (**L2**), H₄cbtzolOH·H₂O (**L3**) oraz H₄cptzolOH·4H₂O (**L4**).

Podstawowym założeniem prowadzonych badań było sprawdzenie w jakim stopniu rozmiar i natura chemiczna zawady sterycznej zlokalizowanej na atomie węgla C_α decyduje o skłonności związków **L1-L4** do tworzenia związków koordynacyjnych, w tym polimerów koordynacyjnych, z wybranymi jonami metali bloku *d*. W związku z tym, dla każdego z ligandów zaplanowano, przeprowadzono i ostatecznie zoptymalizowano syntezy związków koordynacyjnych z jonami Cu(II), Ni(II) i Co(II) w ściśle określonych warunkach (pH, temperatura, czas trwania, stosunek stechiometryczny M(II):L) reakcji hydrotermalnej. W ten sposób otrzymano szesnaście związków (**K1-K16**) w postaci monokrystalicznej, dla których przeprowadzono pomiar dyfrakcji promieni rentgenowskich. Umożliwił on dogłębną analizę ich budowy oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach. Trzy z nich [Cu(H₃dmtzolOH)₂(H₂O)]·8H₂O (**K1**), [Cu(H₃cbtzolOH)₂(H₂O)₂] (**K2**), a także [Cu(H₃cptzolOH)₂(H₂O)₂] (**K3**) to izolowane, jednordzeniowe jednostki koordynacyjne, a dziesięć kolejnych charakteryzuje się polimeryczną budową, z czego osiem [Co(H₂cppzolOH)(H₂O)]·H₂O (**K4**), [Ni(H₂cppzolOH)(H₂O)]·H₂O (**K5**), [Co(H₂cbtzolOH)(H₂O)]·H₂O (**K6**), [Ni₃(HdmtzolOH)₂(H₂O)₆]·6H₂O (**K7**), [Co₃(HdmtzolOH)₂(H₂O)₆]·6H₂O (**K8**), [Co₃(HcppzolOH)₂(H₂O)₆]·6H₂O (**K9**), [Co₃(HcbtzolOH)₂(H₂O)₆]·6H₂O (**K10**) i [Co₃(HcptzolOH)₂(H₂O)₄]·2H₂O (**K11**) to polimery koordynacyjne 1D, a dwa [Co₃(HdmtzolOH)₂(H₂O)₄(4,4'-bpy)]·0.2NaOH·9.8H₂O (**K12**) i [Co₃(HcbtzolOH)₂(H₂O)₄(4,4'-bpy)]·10H₂O (**K13**) ulegają rozbudowie w dwóch wymiarach. Ostatnią grupę tworzą (H₃O)[Ni₄(HcbtzolOH)₃(H₂O)₆]·13.8H₂O (**K14**), (H₃O)[Ni₄(HcptzolOH)₃(H₂O)₆]·16.8H₂O (**K15**) i (H₃O)[Co₄(HcptzolOH)₃(H₂O)₆]·10.5H₂O (**K16**), które są czterordzeniowymi klastrami.

Wyjaśnienie wpływu dodatkowego ugrupowania przyłączonego do atomu węgla C_α na tendencje ligandów do formowania związków koordynacyjnych o określonej architekturze oparto na analizie ich preferencji konformacyjnych w ciele stałym, którą dokonano na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych i wykreślonych za ich pomocą profili

energetycznych konformerów. Charakterystykę otrzymanych materiałów uzupełniono o badania spektroskopowe w podczerwieni (FT-IR) oraz stabilności termicznej (TG-DTA, DSC).

