

Teresa Musiał

Streszczenie

Projektowanie i synteza polimerów koordynacyjnych to jedna z najbardziej popularnych dziedzin z obszaru inżynierii krystalicznej. Związki koordynacyjne wzbudziły tak szerokie zainteresowanie ze względu na dwa aspekty: pierwszym jest ogromna różnorodność strukturalna i interesująca topologia sieci, drugim są ich właściwości, a za tym idzie i szereg potencjalnych zastosowań m.in. w absorpcji molekularnej, separacji chemicznej, katalizie heterogenicznej czy wymianie jonowej. Związki koordynacyjne to nowa klasa związków, która przyciągnęła uwagę wielu grup badawczych na całym świecie, co dokładnie zostało opisane w rozdziale 1.

W związku z interesującą topologią sieci i właściwościami polimerów koordynacyjnych przeprowadzone w ramach prezentowanej rozprawy doktorskiej badania skupiły się na zaprojektowaniu i otrzymaniu nowych związków koordynacyjnych opartych na kwasach sulfonowych i sulfokarboksyłowych. Kolejnymi istotnymi etapami prowadzonych badań było poznanie właściwości strukturalnych nowych związków, szczegółowa analiza topologiczna ich sieci krystalicznych, zbadanie preferencji koordynacyjnych głównych komponentów sieci, a także poznanie wybranych⁷ właściwości fizykochemicznych, m.in. spektroskopowych, termicznych, otrzymanych związków.

Podstawowymi komponentami związków koordynacyjnych są jony metali lub klastry metaliczne i ligandy organiczne. Ich połączenie prowadzi do utworzenia jedno-, dwu- lub trójwymiarowych sieci. Projektowanie i synteza związków jest jednak dużym wyzwaniem ze względu na szereg czynników, które ograniczają możliwość przewidywania i kontroli samoorganizacji komponentów w sieć. Projektując syntezę należy bowiem wziąć pod uwagę preferencje geometryczne jonu metalu, naturę chemiczną przeciwjonu, strukturę liganda, rodzaj rozpuszczalnika, temperaturę czy pH środowiska reakcyjnego.

Wybór ligandów został poprzedzony wnikliwą analizą dostępnych i stosowanych z dużym sukcesem ligandów karboksylowych. Z punktu widzenia inżynierii krystalicznej wybrany ligand powinien być wielofunkcyjny, umożliwiający koordynowanie jonów metali w różnych kierunkach w celu utworzenia wielowymiarowej struktury, a także na tyle sztywny, aby pozwolić tym na pewną kontrolę efektów przestrzennych podczas procesu asocjacji. W rozdziale 3 i 4 opisano wybrane ligandy – kwasy sulfonowe i sulfokarboksyłowe, jak również przedstawiono obszerną analizę przebadanych związków opartych na tych ligandach.

Wynikiem przeprowadzonych syntez, co zostało opisane w rozdziale 5, było otrzymanie 18 nowych związków koordynacyjnych:

- (1) $[\text{Cd}_4(\text{L1})_4(1,4\text{-HDAB})_4](\text{H}_2\text{O})_6$, (2) $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{HL1})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$,²⁷⁰
(3) $[[\text{Co}_2(\text{L1})(\mu_3\text{-OH})(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})]_n$, (4) $[\text{Cd}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPDPA})]_n$,
(5) $[\text{Cd}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBPA})]_n$, (6) $[[\text{Zn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPDPA})](\text{H}_2\text{O})]_n$,
(7) $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBPA})]_n$, (8) $[[\text{Zn}(4,4'\text{-BPY})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HL3})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$,
(9) $[[\text{Cd}(4,4'\text{-BPY})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L4})_{1/2}]_n$, (10) $[[\text{Zn}(4,4'\text{-BPY})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L4})_{1/2}]_n$,
(11) $[\text{NaCd}(\text{L1})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$,²⁷¹
(12) $[[\text{NaCd}_2(\text{L1})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2], \text{HDETA}, 2\text{H}_2\text{O}]_n$,²⁷¹
(13) $[[\text{Cd}_2(\text{L1})(2,2'\text{-BPY})_2(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}]_n$, (14) $[[\text{Cu}_2(\text{HL3})_2(\text{PHE})_2]\text{H}_2\text{O}]_n$,
(15) $[\text{Cd}(\text{HL3})(4,4'\text{-BPY})(\text{DMF})](\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (16) $[\text{K}_2\text{Cd}(\text{L4})_4(\text{H}_2\text{O})_6]_n$,²⁷¹
(17) $[\text{Na}_2(\text{HL1})]_n$, (18) $[\text{Na}(\text{H}_2\text{L1})(\text{DMF})]_n$.

Syntezy prowadzono zgodnie ze strategią ligandów mieszanych, prowadząc reakcje w warunkach hydrotermalnych lub wykorzystując metodę powolnego odparowania rozpuszczalnika. Otrzymane związki scharakteryzowano za pomocą metody dyfrakcji promieni rentgenowskich na próbkach monokrystalicznych, spektroskopii w podczerwieni oraz analizy termicznej. Dodatkowo dla wybranych związków wykonano badanie właściwości magnetycznych i fluorescencyjnych. Następnie przeprowadzono szczegółową analizę topologiczną sieci koordynacyjnych i metalosupramolekularnych. Analiza pokazała, że związki (1) i (2) to koordynacyjne jednostki izolowane, połączone w sieć trójwymiarową za pomocą wiązań wodorowych. Następnie związki (3) – (10) to jednowymiarowe polimery koordynacyjne, które organizowane są w trójwymiarowe sieci za pomocą wiązań wodorowych. Polimery (11) – (15) to związki wykazujące strukturę warstwową – dwuwymiarową, a polimery (16) – (18) to związki wykazujące strukturę warstwową – trójwymiarową.

Uzyskany materiał badawczy pozwolił na przeprowadzenie wnikliwej analizy otrzymanych struktur (rozdział 7), na podstawie której zebrano obserwacje i wnioski zaprezentowano w rozdziale 9. Omówiono preferencje koordynacyjne grup funkcyjnych ligandów głównych ze wskazaniem ograniczeń tych ligandów, przeanalizowano rolę jonów metali w otrzymanych strukturach, przeprowadzono analizę modów koordynacyjnych, a także wskazano wpływ warunków reakcji na preferencje koordynacyjne ligandów.