

Zamknięcie przewodu doktorskiego

„Związki koordynacyjne renu(V) z ligandem imidowym – synteza, badania strukturalne, spektroskopowe i katalityczne”

Związki koordynacyjne renu od wielu już lat cieszą się zainteresowaniem ośrodków badawczych na całym świecie. W kręgu zainteresowań naukowców znajdują się związki renu na niskich stopniach utlenienia, -1 do +1, ciekawe głównie z uwagi na ich własności luminescencyjne, związki renu na +4 stopniu utlenienia, w formie związków heterobimetalicznych wykazujące interesujące własności magnetyczne oraz związki na wysokich stopniach utlenienia. W tej grupie, badania skupiają się wokół związków renu na +7 a także na +5 stopniu utlenienia, z uwagi na ich wysoką aktywność katalityczną jak również potencjalne możliwości wykorzystania ich jako radiofarmaceutyków.

Niniejsza praca doktorska dotyczy związków renu(V), zawierających w swej cząsteczce ligand imidowy oraz ligandy N,O-donorowe o alkoholowej, fenolowej i karboksylowej grupie hydroksylowej. Donorowe atomy azotu pochodzą od różnych pierścieni N-heterocyklicznych: benzimidazolu, benzoksazolu, benzotiazolu, benzotriazolu, indazolu, pirydyny, pirazyny, chinoliny i izochinoliny. Związki renu(V) z ligandem imidowym są stosunkowo słabo zbadaną grupą połączeń koordynacyjnych tego pierwiastka.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej opracowałam metody syntezy oraz otrzymałam w formie krystalicznej 36 związków koordynacyjnych typu $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$, 4 związki typu $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$, 8 związków typu $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ oraz związki $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$ i $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{hmbzim} = 2\text{-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazol}$, $\text{hpbzim} = 2\text{-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazol}$). Ich struktura krystaliczna i cząsteczkowa została potwierdzona w sposób jednoznaczny za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Ponadto dla wszystkich otrzymanych związków wykonałam badania spektroskopowe (UV-Vis, IR i ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR), a energię poziomów orbitali cząsteczkowych oraz udział orbitali atomowych w zajętych (HOMO) i niezajętych (LUMO) orbitalach cząsteczkowych wyznaczyłam w oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne w metodzie DFT. Umożliwiło to określenie wpływu rodzaju N,O-donorowego liganda kleszczowego na strukturę elektronową badanych związków renu(V). Dodatkowo, dla opisanego wiązania $\text{Re-N}_{\text{imido}}$ przeprowadziłam analizę naturalnych orbitali wiązań przy zastosowaniu programu NBO 5.0

Ponadto, przeprowadziłam wstępne badania aktywności katalitycznej 14 z otrzymanych związków względem reakcji syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny oraz utleniania alkanów i alkoholi.