

Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Grzegorz Świdorski

Streszczenie rozprawy doktorskiej p.t:

Spektroskopowe i teoretyczne badania wpływu niektórych metali na układ elektronowy wybranych kwasów aromatycznych

Rozprawa doktorska wykonana
w Zakładzie Chemii
Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Politechniki Białostockiej

Promotor: Prof. zw. dr hab. Włodzimierz Lewandowski (Politechnika Białostocka, Zakład Chemii Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska)

Recenzenci:

Prof. dr hab. Aleksander P. Mazurek (Warszawski Uniwersytet Medyczny, Zakład Chemii Leków)

Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Zakład Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii)

Pracę przedstawiono Radzie Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku

Białystok 2013

Celem pracy było zbadanie wpływu niektórych metali na układ elektronowy wybranych kwasów heteroaromatycznych. Zostały zsyntezowane, a następnie zbadane przy zastosowaniu różnych metod sole kwasów heteroaromatycznych pięciocłonowych: 2-furanokarboksylowego, 2-pirolokarboksylowego, 2-tiofenokarboksylowego i 3-tiofenokarboksylowego z litowcami; kompleksy i sole kwasu pikolinowego z litowcami, berylowcami, wapniem, torem, oraz lantanowcami lekkimi (lantanem, cerem, prazeodymem, neodymem, samarem, europem i gadolinem).

W ramach badań określono, jakie parametry metali (np. stopień utlenienia, potencjał jonowy, elektroujemność, promień atomu) wpływają w największym stopniu na zmianę rozkładu ładunku elektronowego w badanych związkach chemicznych. Metale zostały dobrane w logiczne serie, co pozwoliło na systematyczne podejście do badań: (a) Li→Na→K→Rb→Cs, (b) Mg→Ca→Sr→Ba, (c) siedem lantanowców La→Gd (w wyżej wymienionych seriach metale posiadają ten sam stopień utlenienia a wzrastający lub malejący promień jonowy), (d) Na(I)→Ca(II)→La(III)→Th(IV) (bardzo zbliżony promień, a wzrastający stopień utlenienia). Badano również wpływ rodzaju heteroatomu (S, N, O) oraz jego położenia w pierścieniu aromatycznym na stopień zaburzania układu elektronowego ligandu przez metale. Porównano wpływ wybranych metali na zaburzanie lub stabilizację układu elektronowego kwasów heteroaromatycznych pięciocłonowych i sześciocłonowych oraz aromatycznych i heteroaromatycznych.

Do określenia właściwości fizykochemicznych badanych substancji, rozkładu ładunku elektronowego w cząsteczkach oraz badania mechanizmu wpływu metali na wybrane ligandy zastosowano następujące metody: (1) spektroskopię w podczerwieni (FT-IR) w matrycy KBr oraz spektroskopię IR ATR w ciele stałym, (2) ramanowską spektroskopię (FT-Raman), (3) spektroskopię magnetycznego rezonansu jądowego (^1H i ^{13}C NMR), (4) absorpcyjną spektroskopię elektronową (UV), (5) spektrofluorymetrię, (6) obliczenia kwantowo-mechaniczne. W ramach pracy korzystano również z danych krystalograficznych zawartych w bazie CSD (*Cambridge Structural Database*). Skład chemiczny badanych związków określono przy użyciu analizy elementarnej. Metody teoretyczne chemii kwantowej zastosowano do obliczeń geometrii badanych związków (długości wiązań, wartości kątów), rozkładu ładunku elektronowego, widm w podczerwieni IR, widm ^1H NMR i ^{13}C NMR, obliczeń indeksów aromatyczności. W pracy wykorzystano następujące metody teoretyczne: DFT (B3LYP) i MP2. W obliczeniach zastosowano bazy funkcyjne 6-311++G** i LANL2DZ (dla pierwiastków ciężkich o LA>56). Rozkład ładunku elektronowego został policzony trzema metodami: NBO, ChelpG i AIM.

Pasma w widmach w podczerwieni zarejestrowane w matrycy KBr, techniką ATR w ciele stałym i Ramana w widmach soli kwasów heteroaromatycznych pięciocłonowych z litowcami przypisano w oparciu o dostępne dane literaturowe oraz obliczenia teoretyczne. Pasma pochodzące od drgań pierścienia aromatycznego w badanych związkach (2PCA, 2FCA, 2TCA, 3TCA i ich soli z litowcami) występują w całym zakresie spektralnym. W widmach soli obserwuje się zmniejszanie się liczb falowych oraz zmniejszanie intensywności pasm odpowiadających drganiom układu aromatycznego w porównaniu do widm kwasów. Liczby falowe niektórych pasm zmieniają się regularnie w serii Li→Na→K→Rb→Cs. Szczegółowa analiza porównawcza pasm w widmach 2-furano-, 2-pirol- i 2-tiofenokarboksylanów litowców (uwzględniająca zmiany liczb falowych i

intensywności pasm) wykazała, że w największym stopniu metale te zaburzają układ aromatyczny kwasu 2FCA, a w najmniejszym 2PCA. W każdym z przypadków stopień zaburzania układu elektronowego kwasu rośnie w serii Li→Na→K→Rb→Cs. Porównanie liczb falowych oraz intensywności pasm w widmach 2-tiofenokarboksylianów litowców z 3-tiofenokarboksylianami wykazało, iż położenie heteroatomu w pierścieniu względem grupy karboksylowej wpływa na stopień zaburzania układu elektronowego ligandu przez metale. W obydwu przypadkach wzrost zaburzenia układu aromatycznego pierścienia tiofenowego wzrasta w szeregu Li→Na→K→Rb→Cs, przy czym w przypadku pochodnych kwasu 2TCA wpływ ten jest większy w odniesieniu do 3-tiofenokarboksylianów.

Zbadano korelacje pomiędzy parametrami spektralnymi w widmach soli litowców z kwasami heterocyklicznymi pięcioczłonowymi a wielkościami opisującymi metale: elektroujemnością, energią jonizacji, potencjałem jonowym, promieniem jonowym, masą atomową metalu. W przypadku niektórych pasm zaobserwowano korelacje na wysokim poziomie pomiędzy liczbami falowymi tych pasm a wybranymi parametrami metali w badanej serii pochodnych. Najwyższe współczynniki korelacji uzyskano pomiędzy liczbami falowymi pasm a potencjałem jonowym, promieniem jonowym i energią jonizacji litowców. Na podstawie obserwacji sformułowano wniosek, że głównymi wielkościami charakteryzującymi metale decydującymi o rozkładzie ładunku elektronowego w kompleksach litowców z kwasami heterocyklicznymi pięcioczłonowymi są: potencjał jonowy i energia jonizacji.

Porównano wpływ litowców na układ heteroaromatyczny pięcioczłonowy z sześcioczłonowym. Podstawienie jonów metali alkalicznych w grupie karboksylowej kwasu 2-pirydynokarboksylowego powoduje mniejsze zmiany w liczbach falowych i intensywnościach pasm w porównaniu do kwasu 2-pirolokarboksylowego. Układ pięcioczłonowy pierścienia pirolu jest mniejszy od układu sześcioczłonowego pirydyny, przez co jest bardziej wrażliwy na podstawienie metalu w grupie karboksylowej przyłączonej do pierścienia. Litowce w większym stopniu zaburzają układ elektronowy kwasu 2-pirolokarboksylowego, a w mniejszym 2-pirydynokarboksylowego. Stopień zaburzenia kwasu PA przez litowce następuje analogicznie jak w przypadku kwasu 2PCA, tj. w kierunku Li→Na→K→Rb→Cs.

Badania ^1H i ^{13}C NMR prowadzone dla soli litowców z kwasami heteroaromatycznymi pięcioczłonowymi wykazały, że podstawienie atomu litowca w grupie karboksylowej w największym stopniu zaburza układ elektronowy kwasu 2-furanokarboksylowego, a w najmniejszym w przypadku kwasu 2-pirolokarboksylowego. Porównanie wartości przesunięć chemicznych protonowych i węglowych w widmach NMR 2- i 3-tiofenokarboksylianów litowców wykazało, że litowce w większym stopniu zaburzają układ elektronowy kwasu 2-tiofenokarboksylowego. Zaobserwowano wysokie wartości współczynnika korelacji liniowej pomiędzy niektórymi wartościami przesunięć chemicznych soli litowców badanych kwasów a wybranymi parametrami opisującymi metale. Najwyższe współczynniki korelacji uzyskano pomiędzy przesunięciami chemicznymi 2-pirolokarboksylianów i 2-tiofenokarboksylianów litowców a potencjałem jonowym, promieniem jonowym i energią jonizacji litowców. Znacznie niższe korelacje zaobserwowano w przypadku 2-furano- i 3-tiofenokarboksylianów litowców. Podobnie jak w przypadku wyników analizy widm w podczerwieni badanych soli litowców stwierdzono, że potencjał jonowy i energia jonizacji są głównymi parametrami metali decydującymi o

rozkładzie ładunku elektronowego w kompleksach litowców z kwasami heterocyklicznymi pięcioczłonowymi są: potencjał jonowy i energia jonizacji.

W ramach badań nad strukturą analizowanych kwasów i soli z litowcami przeprowadzono ich optymalizację geometryczną metodami B3LYP i MP2. Obliczone zostały długości wiązań, wartości kątów, momenty dipolowe i energia oraz rozkład ładunku elektronowego. W przypadku kwasów obliczono kilka struktur konformacyjnych w celu określenia optymalnej geometrii (kryterium stanowiło minimum energetyczne). Dostępne dane rentgenograficzne struktur kwasów 2PCA, 2FACA, 2TCA, 3FCA, 3TCA pozwoliły na porównanie struktur wyznaczonych eksperymentalnie z danymi teoretycznymi. Analiza rozkładu gęstości elektronowej obliczonej trzema metodami NBO, AIM i ChelpG potwierdziła wyniki badań (kierunek zaburzenia układu elektronowego w serii soli litowców) uzyskanych metodami spektroskopowymi.

Aromatyczność badanych kwasów heterocyklicznych zawierających heteroatom w pozycji 2 maleje w serii: 2PCA>2TCA>2FCA zarówno dla struktur krystalograficznych, jak i modelowanych teoretycznie. Wartości indeksów aromatyczności obliczonych dla kwasów zawierających heteroatom podstawiony w pozycji 3 również zmieniają się w analogiczny sposób: 3PCA>3TCA>3FCA. Z danych literaturowych wynika, że aromatyczność pochodnych piroli, furanów i tiofenów maleje wraz ze wzrostem elektroujemności heteroatomu, czyli zmienia się w kierunku tiofen>pirol>furan (wartości elektroujemności: S-2,6; N-3,0; O-3,5). Można stwierdzić, że aromatyczność kwasów heterocyklicznych 5-członowych wraz ze zmianą heteroatomu w pierścieniu nie zmienia się w charakterystyczny dla piroli, tiofenów i furanów sposób. Zmiana pozycji heteroatomu w pierścieniu względem grupy karboksylowej w wyraźny sposób wpływa na aromatyczność układu π -elektronowego. Aromatyczność kwasów zawierających heteroatom w pozycji 2 jest znacznie wyższa niż w przypadku kwasów zawierających heteroatom w pozycji 3. Wskazują na to zarówno obliczenia indeksów aromatyczności HOMA i I_5 dla struktur rzeczywistych jak i modelowanych teoretycznie metodami B3LYP i MP2. Obliczenia teoretyczne wykazały, iż podstawienie atomu litowca (Li, Na, K) w grupie karboksylowej kwasu heteroaromatycznego pięcioczłonowego powoduje zmniejszanie się aromatyczności pierścienia aromatycznego w szeregu HA>Li>Na>K. Zmiany te są charakterystyczne i zachodzą w tym samym kierunku dla wszystkich rozpatrywanych kwasów (2PCA, 3PCA, 2FCA, 3FCA, 2TCA i 3TCA). Na podstawie obliczonych wartości indeksu HOMA i Birda I_5 można stwierdzić, że aromatyczność maleje w serii HA>Li>Na>K, co potwierdzają przeprowadzone badania eksperymentalne (IR, Raman, NMR). Z obliczonych różnic pomiędzy wartościami indeksów aromatyczności dla kwasów i ich soli wynika, że pod wpływem podstawienia atomu litowca w grupie karboksylowej aromatyczność zmniejsza się w większym stopniu w przypadku kwasów zawierających heteroatom w pozycji 2. Stopień zaburzenia układu aromatycznego przez litowce w szeregu kwasów maleje w serii: 2FCA>2TCA> 2PCA oraz 3FCA>3TCA>3PCA. W największym stopniu litowce zaburzają aromatyczność kwasów furanokarboksylowych, a w najmniejszym stopniu kwasów pirolkarboksylowych.

W drugiej części pracy badano wpływ litowców, berylowców oraz lantanowców lekkich i toru na układ elektronowy kwasu pikolinowego. Badania spektroskopowe (FT-IR, FT-Raman, NMR) oraz obliczenia teoretyczne widm w podczerwieni i NMR wykazały, że kationy litowców zaburzają układ

elektronowy kwasu pikolinowego, a stopień zaburzenia rośnie w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. Obliczenia teoretyczne prowadzone metodą B3PW91 w bazie funkcyjnej 6-311++G** oraz LANL2DZ (obejmującej pierwiastki ciężkie) wykazały, że struktura pierścienia aromatycznego kwasu pikolinowego zmienia się w niewielkim stopniu pod wpływem podstawienia atomu litowca. Wskazują na to również obliczone indeksy aromatyczności.

W oparciu o badania własne i dane literaturowe porównano wpływ litowców na układ elektronowy pirydyny w zależności od położenia atomu azotu w pierścieniu aromatycznym względem grupy karboksylowej. Podstawienie w grupie karboksylowej kwasu kolejnego z serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ atomu litowca powoduje zmiany w rozkładzie ładunku elektronowego anionu karboksylanowego oraz pierścienia aromatycznego, czego odzwierciedleniem są przesunięcia pasm w widmach IR i Ramana. Obecność atomu azotu w pierścieniu oraz jego położenie względem grupy karboksylowej ma wpływ na stopień zaburzania rozkładu ładunku elektronowego ligandu przez metale alkaliczne. Na podstawie zmian w wartościach liczb falowych wybranych pasm odpowiadających drganiom pierścienia aromatycznego w widmach IR i Ramana stwierdzono, iż litowce w mniejszym stopniu wpływają na układ elektronowy kwasu pikolinowego niż nikotynowego i izonikotynowego. W największym stopniu litowce zaburzają układ elektronowy kwasu nikotynowego. W widmach nikotynianów litowców zanika najwięcej pasm aromatycznych obecnych w widmie ligandu. W przypadku benzoesanów również obserwuje się zanikanie szeregu pasm charakterystycznych dla pierścienia aromatycznego.

Berylownice (Ca, Mg, Sr, Ba), podobnie jak litowce zaburzają, układ elektronowy kwasu pikolinowego. Z analizy widm IR i Ramana oraz NMR wynika, że stopień zaburzenia układu elektronowego kwasu 2-pirydynokarboksylowego rośnie w badanej serii $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$. Analiza korelacyjna wykazała, że niektóre pasma dobrze korelują z potencjałem jonowym, elektroujemnością, promieniem atomowym i odwrotnością masy atomowej berylownic. Podstawienie kationu metalu (Na, Ca, La, Th) w miejsce wodoru w grupie karboksylowej kwasu pikolinowego nie powoduje znaczących zmian w położeniu większości pasm pochodzących od drgań pierścienia aromatycznego.

W badanej serii kompleksów $\text{Na(I)} \rightarrow \text{Ca(II)} \rightarrow \text{Ln(III)} \rightarrow \text{Th(IV)}$ z kwasem pikolinowym nie zaobserwowano istotnych korelacji pomiędzy parametrami kationów metali a liczbami falowymi pasm w widmach w podczerwieni IR i Ramana. Największe zmiany w położeniu pasm zaobserwowano w przypadku drgań anionu karboksylanowego. Związane jest to z liczbą przykoordynowywanych ligandów przez metal jak i występowaniem różnych typów koordynacji badanych metali w połączeniu z kwasem pikolinowym. Porównując położenie pasm odpowiadających drganiom pierścienia aromatycznego kwasu pikolinowego i badanych związków można zaobserwować, że w przypadku pikolinianów sodu i wapnia następuje przesunięcie pasm w kierunku niższych wartości liczb falowych, a w przypadku pikolinianów lantanu i toru pasma te przesuwają się w kierunku wyższych wartości. W badanej serii kompleksów metali $\text{Na(I)} \rightarrow \text{Ca(II)} \rightarrow \text{Ln(III)} \rightarrow \text{Th(IV)}$ nie zaobserwowano jednak regularnych zmian w rozkładzie ładunku elektronowego pierścienia aromatycznego pod wpływem podstawiania kolejnego z serii metalu w grupie karboksylowej kwasu.

W ramach pracy zsyntezowano i zbadano kompleksy kwasu pikolinowego z lantanowcami lekkimi, tj. lantanem, cerem, prazeodymem, neodymem, samarem, europem i

gadolinem. Interpretacja widm w podczerwieni wykazała istnienie różnych typów koordynacji dla badanych pikolinianów lantanowców. Stwierdzono obecność pasma odpowiedzialnych za drgania asymetryczne rozciągające anionu karboksylanowego przy dwóch różnych liczbach falowych w przypadku niektórych kompleksów. Zmiana liczb falowych pasm odpowiadających drganiom pierścienia aromatycznego w serii kompleksów pikolinianów lantanowców lekkich jest nieznaczna, co wynika z faktu, że lantanowce są metalami o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych i mają zbliżony wpływ w serii La-Gd na układ elektronowy pierścienia aromatycznego kwasu pikolinowego. Porównując widma IR i Ramana pikolinianów lantanowców z widmem pikolinianu sodu zaobserwowano szereg charakterystycznych różnic. Różnice te obejmują liczbę pasm pierścienia aromatycznego oraz ich położenie i intensywność. Widma pikolinianu sodu w większym stopniu różnią się od widma kwasu pikolinowego niż widma kompleksów lantanowców. W widmie pikolinianu sodu w porównaniu do kwasu pikolinowego zanikają niektóre pasma pochodzące od drgań pierścienia aromatycznego, inne pasma są przesunięte w kierunku niższych liczb falowych lub posiadają mniejszą intensywność, w porównaniu do pasm drgań w widmach pikolinianów lantanowców. Wraz ze wzrostem kowalencyjności wiązań w szeregu La-Gd następuje zmniejszenie różnicy między liczbami falowymi pasm pochodzących od drgań asymetrycznych i symetrycznych rozciągających anionu karboksylanowego – następuje wzrost symetryczności wiązań anionu karboksylanowego. Właściwości fizykochemicznych lantanowców, w tym także parametry spektralne widm IR niektórych kompleksów lantanowców zmieniają się w szeregu La-Lu zgodnie z tzw. efektem podwójnie-podwójnym, który wyróżnia metale konfiguracjach elektronowych f^0 , f^7 , f^{14} , $f^{3,4}$. Zaobserwowano, że miana wartości $\Delta\nu\text{COO}^-$ w serii kompleksów pikolinianów La-Gd nie przebiega zgodnie z efektem podwójnie-podwójnym. Wpływ innych czynników, takich jak liczba koordynacyjna, występowanie różnych typów koordynacji w serii badanych kompleksów, może powodować odstępstwa od efektu podwójnie-podwójnego.

Zarejestrowano widma w nadfiolecie kwasu pikolinowego i pikolinianów lantanu, ceru, prazeodymu, neodymu, samaru, europu i gadolinu. Porównując położenie pasm odpowiadających przejściom $\pi-\pi^*$ w układzie aromatycznym w widmach pikolinianów lantanowców nie zaobserwowano różnic w odniesieniu do widma kwasu pikolinowego.

Badania luminescencyjne pikolinianów lantanowców potwierdzają obserwacje poczynione metodami spektroskopowymi, z których wynika, że obecność heteroatomów oraz ich położenie względem grupy karboksylowej w pierścieniu aromatycznym ligandu odgrywają istotne znaczenie w oddziaływaniu jonu centralnego z ligandem. Z przeprowadzonych badań i przeglądu literaturowego można wnioskować, że w przypadku kompleksów metali przejściowych z kwasami aromatycznymi jako ligandami, duże znaczenie w stabilizacji układu elektronowego mogą mieć procesy przenoszenia ładunku z ligandu do jonu centralnego.