

Streszczenie

„Badania spektroskopowe i termograwimetryczne pirydynodikarboksylanów lantanowców lekkich”

Anna Danczowska-Burdon

Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej Wydziału Chemii
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Liczne publikacje na temat kwasów pirydynodikarboksylowych i ich związków koordynacyjnych z metalami przejściowymi oraz lantanowcami wskazują na duże zainteresowanie tymi związkami. Obiecujące są potencjalne zastosowania nowo syntezowanych związków kompleksowych w dziedzinie chemii, farmacji czy medycynie.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza i zbadanie właściwości spektroskopowych i termograwimetrycznych pirydynodikarboksylanów lantanowców(III) lekkich od La(III) do Gd(III). W tym celu wykorzystano sześć izomerów kwasu pirydynodikarboksylowego: 2,3-pdca; 2,4-pdca; 2,5-pdca; 2,6-pdca; 3,4-pdca i 3,5-pdca. Posługując się analizą elementarną, rentgenowską analizą fazową, technikami analizy termicznej, teoretycznymi obliczeniami kwantowo-mechanicznymi, spektroskopią absorpcyjną w podczerwieni, spektroskopią rozproszenia FT-Raman oraz badaniami mikrobiologicznymi określono: skład chemiczny otrzymanych kompleksów lantanowców(III) lekkich, sposób koordynacji jonów lantanowców(III) lekkich przez ligandy pirydynodikarboksylanowe, trwałość termiczną uwodnionych i bezwodnych kompleksów lantanowców lekkich z ligandami pirydynodikarboksylanowymi, właściwości mikrobiologiczne soli sodowych analizowanych kwasów pirydynodikarboksylowych.

Pirydynodikarboksylany lantanowców(III) lekkich zostały otrzymane jako krystaliczne lub amorficzne ciała stałe o barwie charakterystycznej dla danego jonu Ln^{3+} . Związki krystalizują w układzie jedno bądź trójskośnym. Mają zbliżony stopień uwodnienia (8-10 cząsteczek H_2O). Wyjątek stanowią 3,5-pirydynodikarboksylany, które wykazują największy stopień uwodnienia (14 do 18 cząsteczek wody). Uwodnione kompleksy są trwałe termicznie do ok. 333 K. Procesy dehydratacji związków przebiegają przeważnie jednoetapowo (lub dwuetapowo w seriach 2,6- i 3,4-pirydynodikarboksylanów). Endotermiczne efekty dehydratacji na krzywych DSC pozwalają wyznaczyć średnie wartości energii dehydratacji cząsteczki wody mieszczące się w zakresie 11-44 kJ/mol H_2O . Niskie wartości entalpii dehydratacji świadczą o obecności znacznej liczby cząsteczek wody zewnątrzsferowej (słabiej związanej) obok wewnątrzsferowej, koordynacyjnej. Związki bezwodne charakteryzują się szerokim zakresem trwałości termicznej do ok. 700 K.

Analiza TXRD pozwoliła określić, że tlenowęgłany lantanowców $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ są produktami reakcji pirolizy bezwodnych pirydynodikarboksylanów lantanowców(III) w powietrzu, zaś tlenki lantanowców Ln_2O_3 lub tlenki CeO_2 i Pr_6O_{11} stanowią końcowe produkty rozkładu tlenowęgłanów w atmosferze powietrza.

Identyfikację pasm absorpcyjnych w widmach kwasów i soli sodowych prowadzono w oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne w programie Gaussian. Otrzymane wartości częstości pasm widm FT-IR i FT-Raman skalowano zgodnie z danymi literaturowymi w celu lepszej identyfikacji pasm drgań charakterystycznych w widmach eksperymentalnych kwasów, soli sodowych, a także kompleksów lantanowców(III). Kwasy: 2,3-pdca; 2,4-pdca; 2,5-pdca oraz 3,4-pdca występują w postaci zwitterjonów, w odróżnieniu od kwasów 2,6-pdca i 3,5-pdca. Spośród 45 drgań grupowych kwasów i ich soli sodowych najbardziej charakterystyczne są pasma drgań: $\nu(\text{C-H})$ ($2600\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$); $\nu(\text{OH})$ (występujące głównie w kompleksach w zakresie $2900\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$); $\nu(\text{N-H})$ (3100 cm^{-1} w widmach FT-IR kwasów zwitterjonowych, czyli w kwasach 2,3-; 2,4-; 2,5- oraz 3,4-pirydynodikarboksylowym); karbonylowe $\nu(\text{C=O})$ z grup COOH (około 1700 cm^{-1}) i karboksylanowe $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ odpowiednio około 1600 i 1380 cm^{-1} . Różnica częstości pasm drgań $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ jest istotna dla określenia sposobu koordynacji grup karboksylanowych ligandów pirydynodikarboksylowych z kationami Ln^{3+} . Analiza spektroskopowa pirydynodikarboksylanów lantanowców(III) lekkich w oparciu o kryterium Nakamoto wykazała, że grupy karboksylanowe w 2,4-pirydynodikarboksylanach od La do Gd generalnie mają charakter chelatujący oraz mostkujący, w 2,5- i 2,6-pirydynodikarboksylanach La-Gd charakter mostkujący zaś w 3,5-pirydynodikarboksylanach bidentny, chelatujący. Kompleksy z ligandem 2,3-pirydynodikarboksylanowym mogą być zarówno chelatujące, mostkujące jak też monodentne. Pasma absorpcyjne drgań $\nu(\text{C=N})$ występują w zakresie $1200\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ i są kluczowe przy określaniu możliwości tworzenia wiązania koordynacyjnego azot-jon metalu. Pasma drgań $\nu(\text{C-C})$ pierścienia występują ok. 1600 cm^{-1} oraz w zakresach: $1520\text{--}1580$ oraz $1420\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ i koincydują z drganiami $\nu(\text{C=N})$. W zakresie $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ występują pasma drgań rozciągających symetrycznych pierścienia $\alpha(\text{CCC})$.

Otrzymane dane spektroskopowe posłużyły do stworzenia zestawu pasm drgań charakterystycznych wiązań w cząsteczkach izomerów kwasu pirydynodikarboksylowego, soli sodowych i kompleksów z lantanowcami(III) (na przykładzie reprezentatywnych kompleksów Sm(III)).

Przeprowadzone badania mikrobiologiczne wskazały potencjalny kierunek badań nad zastosowaniem pirydynodikarboksylanów w przemyśle. Najsilniejsze działanie antybakteryjne wobec szczepów *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa* oraz przeciwgrzybiczne wobec *Candida albicans* wykazuje sól $\text{Na}_2(2,6\text{-pdc})$. Natomiast sól $\text{Na}_2(2,4\text{-pdc})$ wykazuje działanie stymulujące wzrost *Escherichia coli* oraz *Pseudomonas aeruginosa*.

Aneta Dęcińska-Brodzińska