

Streszczenie

Celem pracy była synteza i przebadanie aktywności nowej grupy biomimetycznych kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) jako analogów enzymów – dioksygenaz katecholowych i oksydaz katecholowych. Doniesienia literaturowe wskazują, że budowa ligandów w związkach kompleksowych odgrywa kluczową rolę w kontekście aktywności biomimetyków oraz mechanizmu konwersji katecholi, co stanowiło podstawę do zaprojektowania nowych ligandów N,O-donorowych będących zasadami Schiffa.

Na drodze syntezy chemicznej otrzymano trzy serie ligandów (27 związków), pochodnych 3-(Dimetyloamino)-1-propylaminy, 2-(Dimetyloamino)etyloaminy i 2-(Dietyloamino)etyloaminy. Budowę zasad Schiffa potwierdzono spektroskopią rezonansu magnetycznego ^1H i ^{13}C NMR, spektroskopią w podczerwieni oraz analizą elementarną. Dla 7 związków (S17L, S18L, S19L, S23L, S24L, S27L i S28L) otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne potwierdzające ich budowę. Otrzymane ligandy wykorzystano w syntezach biomimetyków. W tym celu przeprowadzono szereg syntez kompleksów żelaza(III) i miedzi(II). W formie krystalicznej uzyskano 3 kompleksy Fe(III) (S17-Fe, S19-Fe i S29-Fe), 13 kompleksów Cu(II) (S6-Cu, S7-Cu, S8-Cu, S9-Cu, S22-Cu, S26-Cu, S27-Cu, S28-Cu, S29-Cu, S31-Cu, S32-Cu, S33-Cu i S34-Cu) i 8 kompleksów potrójnych, w których związany był także substrat – katechol (S7-Fe-CAT, S9-Fe-CAT, S17-Fe-CAT, S18-Fe-CAT, S19-Fe-CAT, S27-Fe-CAT- H_2O , S27-Fe-CAT- MeOH i S28-Fe-CAT). Nie udało się otrzymać żadnego kompleksu z jonem miedzi(II) zawierającego katechol. Dla otrzymanych kryształów związków kompleksowych przeprowadzono badania strukturalne, które pozwoliły na określenie dokładnej budowy otrzymanych układów.

Dla 16 otrzymanych związków miedzi(II) i żelaza(III) potwierdzono aktywność wobec 3,5-di-*tert*-butyloKatecholu (3,5-DTBC) monitorując przebieg reakcji na widmie UV-VIS. Pojawienie się pasma z maksimum przy ok. 400 nm potwierdziło że głównym produktem konwersji 3,5-DTBC przez otrzymane związki jest 3,5-di-*tert*-butylochinon (3,5-DTBQ). W badanych układach nie zaobserwowano zmian spektralnych charakterystycznych dla biomimetyków dioksygenaz katecholowych. Ponadto obecność 3,5-DTBQ w mieszaninie poreakcyjnej została potwierdzona badaniami strukturalnymi monokryształów uzyskanych po prowadzonej reakcji konwersji. Najlepszą aktywność

wśród wszystkich badanych związków uzyskano dla S6-Cu, w którym ligand zawierał w pozycji 4 pierścienia aromatycznego grupę hydroksylową. Najmniej aktywny okazał się kompleks S28-Cu, zawierający w pozycjach 3 i 5 pierścienia aromatycznego podstawniki bromkowe. Wśród kompleksów żelaza(III) najlepszą aktywność wykazał S19-Fe, w którym ligand zawierał grupy *tert*-butylowe podstawione w pierścieniu aromatycznym w pozycjach 3 i 5.

Analiza otrzymanych wyników wskazuje na korelację aktywności katalitycznej otrzymanych związków z ich budową. Wszystkie otrzymane kompleksy żelaza(III) i miedzi(II) z zaprojektowanymi ligandami działają zgodnie z mechanizmem oksydaz katecholowych. Uzyskane wyniki wskazują, że obecność niezwiązanej sprotonowanej grupy aminowej znacząco wpływa na zwiększenie aktywności otrzymanych kompleksów, podczas gdy elektronoakceptorowe właściwości podstawników chlorkowych i bromkowych w pierścieniu aromatycznym obniżają aktywność. Badania wykazały, że obecność mostka propylodiaminowego w strukturze liganda powoduje zwiększenie efektywności katalizatora w porównaniu z związkami zawierającymi mostek etylenodiaminowy.

Karoline

Katdunskie