

## „Karboksylany dimolibdenu jako chromofory pomocnicze w badaniach strukturalnych transparentnych w zakresie UV-Vis związków organicznych”

*Autor:* Magdalena Jawiczuk

*Promotor:* Profesor dr hab. Jadwiga Frelek

W trakcie realizacji niniejszej pracy zajmowałam się zastosowaniem i rozwijaniem metodologii dimolibdenowej do określania konfiguracji absolutnej różnych grup ligandów transparentnych w zakresie UV-Vis. Podstawowym celem mojej pracy doktorskiej było znalezienie alternatywnego do tetraoctanu dimolibdenu karboksylanu, który w spektroskopii elektronowego dichroizmu kołowego (ECD) spełniałby rolę chromoforu pomocniczego w badaniach strukturalnych związków transparentnych. Pierwszym zadaniem było otrzymanie szeregu kompleksów dimolibdenowych, a kolejnym sprawdzenie ich użyteczności w badaniach chiralooptycznych takich ligandów jak: 1,2-diole, 1,2-diaminy, 1,2-aminoalkohole,  $\alpha$ -amino- i  $\alpha$ -hydroksykwas. Podjęłam ponadto próby ustalenia struktury chiralnego Mo<sub>2</sub>-kompleksu powstającego *in situ* w badanej mieszaninie wykorzystując inne niż CD metody spektroskopowe oraz obliczenia DFT. Przyjęte do realizacji w ramach pracy doktorskiej założenia rozszerzyłam w trakcie jej wykonywania o porównanie wyników otrzymanych metodą elektronowego CD (w szczególności przy użyciu metodologii *in situ*) z wynikami uzyskanymi przy pomocy oscylacyjnego dichroizmu kołowego (VCD), nowego narzędzia pomiarowego dedykowanego metodom chiralooptycznym.

Uzyskane w ramach dysertacji wyniki pozwoliły mi na wyselekcjonowanie z sześciu zsyntetyzowanych i przebadanych karboksylanów dimolibdenu dwóch najbardziej użytecznych do badań strukturalnych, a mianowicie *tetrakis*( $\mu$ -izowalerianianu) oraz *tetrakis*( $\mu$ -piwalanu) dimolibdenu. Na podstawie otrzymanych rezultatów opracowałam reguły korelujące poszczególne efekty Cottona ze strukturą badanych cząsteczek.

Obliczone widma ECD i UV-Vis chiralnych adduktów odpowiednich karboksylanów z ligandami reprezentującymi wszystkie badane grupy związków pozwoliły mi na przypisanie struktur przeważających w roztworze kompleksów na podstawie ich najlepszej zgodności z widmami eksperymentalnymi.

Zastosowałam dwie techniki chiralooptyczne – ECD i VCD – by z większym stopniem ufności przypisać konfigurację absolutną badanym układom 1,2-dioli. Było to szczególnie uzasadnione w przypadkach takich jak, przykładowo, diol *erytro* czy układy posiadające inne chromofory absorbujące w zakresie diagnostycznym a zwłaszcza wtedy gdy jedna z metod zawodziła. W toku pracy udowodniłam, że oscylacyjny i elektronowy dichroizm kołowy nie stanowią technik wzajemnie się wykluczających, czy konkurujących ze sobą. Stanowią one partnerskie narzędzia w pracy współczesnego chemika analityka przydatne w rozwiązywaniu problemów strukturalnych dzięki możliwości wyboru najbardziej odpowiedniej techniki bądź też uwiarygodnienia dokonanego przypisania. Wykazałam komplementarność obu technik co podwyższa wiarygodność metod chiralooptycznych jako sondy stereochemicznej.