

Imię i Nazwisko autora rozprawy: Agnieszka Jabłońska
Dyscyplina naukowa: <Chemia nieorganiczna>

ROZPRAWA DOKTORSKA

Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe kompleksów cynku i kadmu z ligandem tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiolanowym

Synthesis, structural and spectroscopic studies of complexes of zinc and cadmium with tris(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiolate ligand.

Promotor

dr hab. inż. Anna Dołęga

podpis

Gdańsk, 2016

*Serdeczne podziękowania kieruję do mojej promotorki
dr hab. inż. Anny Dołęgi,
której pomoc, wsparcie oraz wyrozumiałość
były kluczowym elementem podczas powstawania mojej pracy.*

*Pragnę również podziękować
wszystkim Pracownikom, Koleżankom i Kolegom
z Katedry Chemii Nieorganicznej
za cenne uwagi i rady
oraz miłą atmosferę podczas realizacji tej pracy.*

*Z miłością dziękuję
mojemu Mężowi i Rodzicom
za cierpliwość, wyrozumiałość oraz ogromne wsparcie.*

Spis treści

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Wykaz skrótów i akronimów | 3 |
| 2 | Wstęp | 5 |
| 2.1 | Modelowe kompleksy cynku | 5 |
| 2.2 | Anhydraza węglanowa | 10 |
| 2.3 | Silanotiole..... | 19 |
| 3 | Cel pracy. | 22 |
| 4 | Reakcje SiS_2 z fenolami i L-mentolem..... | 24 |
| 4.1 | Reakcja SiS_2 z fenolami – fenoliza. | 26 |
| 4.2 | Reakcja SiS_2 z 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolem (L-mentol]. | 29 |
| 5 | Modelowe kompleksy cynku i kadmu z ligandem 2,6-diizopropylfenoksyilanotiolanowym..... | 31 |
| 5.1 | Reakcje tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiolu z solami cynku..... | 37 |
| 5.1.1 | Reakcja TDST z acetyloacetonianem cynku w fazie alkoholowej i wodnej. 37 | |
| 5.1.2 | Reakcje tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiolu z octanem cynku..... | 43 |
| 5.2 | Związki kompleksowe kadmu zawierające ligandy tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiolanowe..... | 50 |
| 5.2.1 | Reakcja tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiolu z octanem kadmu..... | 50 |
| 5.2.2 | Reakcja związku (11) z 2-metyloimidazolem (dane nieopublikowane).... | 52 |
| 5.3 | Badania w podczerwieni | 55 |
| 6 | Wnioski..... | 56 |
| 7 | Bibliografia | 58 |

1 Wykaz skrótów i akronimów

acac - acetyloacetonian

APTES - 3-aminopropylotrietoksysilan

Ar – 2,6-diizopropylfenyl

asp – kwas asparaginowy/asparaginian

BCA – bydlęca anhydraza węglanowa

Bu^t – *tert*-butyl

CA – anhydraza węglanowa

Cam - γ - anhydraza węglanowa

EtOH – alkohol etylowy

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z zastosowaniem transformacji Fouriera

glu– kwas glutaminowy

HCA – Ludzka anhydraza węglanowa

his – histydyna

LADH – wątrobowa dehydrogenaza alkoholowa

LK – liczba koordynacyjna

(MenO)₃SiCl - trialkoksychlorosilan

MPTES - 3-merkaptopropyl-trimetoksysilan

NADH - Dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy (forma zredukowana)

NAD⁺ - Dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy (forma utleniona)

NMR – magnetyczny rezonans jądrowy

OAPs - okta(aminofenylo)silsekwioksan

TAEA - tris(2-aminoetylo)amina

TBST - tri-*tert*-butoksysilanotiol

TEPA - tetraetylenopentamina

TDST tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiol

TIPS - tetra(2-izopropylfenoksy)silan

TLMS - tetra (L-mentoksy)silan

TPCDST - tetrakis(2,6 – diisopropylfenoksy)cyklodisiltian

thr – treonina

TP - hydrotris(3-*tert*butylo-5-izopropylpirazolilo)boran

Tp - tris(pirazolilo)boran

Tpm – tris(pirazolilo)metan

TW - *Thalassiosira weissflogii*

ZnCA - kompleks cynku w centrum aktywnym anhidrazy węglanowej

2 Wstęp

Modelowe kompleksy enzymów odgrywają ogromną rolę w zrozumieniu właściwości katalitycznych jonów metali związanych z białkami. Naukowcy do syntezy modelowego centrum aktywnego danego enzymu wykorzystują jon Zn^{2+} , który jest niezbędnym pierwiastkiem dla wszystkich form życia.

Niniejszy wstęp został podzielony na trzy podrozdziały. W pierwszym podrozdziale 2.1 wyjaśniłam pojęcie kompleksów modelowych oraz przedstawiłam różne modele enzymów cynkowych. W drugim podrozdziale 2.2 skupiłam się na opisanie enzymu anhidrazy węglanowej, którego model próbowałam otrzymać w swojej pracy doktorskiej. Do syntezy modelowych kompleksów wykorzystywałam ligandy silanotiolanowe. Ze względu na to, że związki te nie są powszechnie znane opisałam je w podrozdziale 2.3.

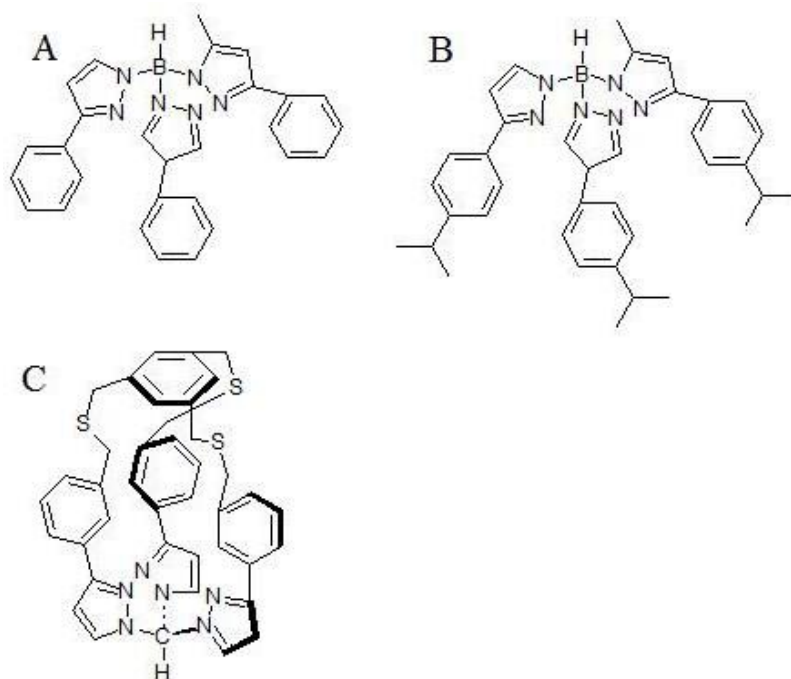
2.1 Modelowe kompleksy cynku

Pojęcie kompleksy modelowe w odniesieniu do syntetycznej chemii bionieorganicznej, oznacza takie proste związki kompleksowe, które odzwierciedlają wiernie fizyczne i chemiczne właściwości centrum aktywnego danego enzymu. Niskocząsteczkowe kompleksy metali naśladujące strukturę centrum aktywnego enzymu są łatwiejsze do otrzymania oraz oczyszczenia niż ich enzymatyczne odpowiedniki. Pozwala to w dokładny sposób scharakteryzować koordynację jonu metalu, co przekłada się na lepsze zrozumienie mechanizmu działania enzymu [1]. Podobnie jak przyroda, naukowcy do syntezy modelowych kompleksów wykorzystują przede wszystkim jony metali z pierwszego szeregu pierwiastków przejściowych takie jak: Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Ni lub jony metali z 12 grupy układu okresowego [2].

Znaczna część prac opisujących syntezę biomimetycznych kompleksów metali została poświęcona chemii koordynacyjnej cynku. Publikacje, które ukazały się do roku 2003 zebrał w bardzo obszernej pracy przeglądowej Gerard Parkin [1]. Zsyntetyzowano szczególnie wiele biomimetycznych kompleksów cynku ze specyficznymi ligandami kleszczowymi zwanymi poli(pirazolilo)boranami (Tp) [3-8]. Poli(pirazolilo)borany



zostały otrzymane po raz pierwszy w 1960 roku przez Jerry'go Trofimenko [9]. Są to trójkleszczowe ligandy N-donorowe, które wiążą się z jonem metalu tworząc kompleksy podobne do tych które występują w enzymach cynkowych [3-5]. W badaniach opisanych w pracy [6] jako ligandy kleszczowe wykorzystano $Tp^{Ph,Me}$, $Tp^{Cum,Me}$ (Rys. 1 A oraz B), które w reakcji z jonami cynku utworzyły kompleks o strukturze zbliżonej do centrum aktywnego anhidrazy węglanowej. Do syntezy kompleksów modelowych Wang i współpracownicy wykorzystali pochodną innego liganda kleszczowego tris(pirazolilo)metanu (Tpm), który zamiast atomu boru zawiera atom węgla. Użyty przez nich ligand zawierał również związany z pierścieniami pirazolowymi p-kumenyl - objętościowy podstawnik aromatyczny zamykający przestrzeń i zwiększający hydrofobowość otoczenia jonu metalu w potencjalnym kompleksie. (Rys. 1C). Stwierdzono, iż związki kompleksowe z ligandem Tpm są mniej stabilne od związków zawierających ligandy Tp [4]



Rys.1 Wzory strukturalne ligandów kleszczowych: A) $Tp^{Ph,Me}$, B) $Tp^{Cum,Me}$, C) Tpm

W 2006 roku Berrau opisała modelowe kompleksy cynku z ligandami kleszczowymi, pochodnymi trimetyloaminy, tworzącymi wewnątrzcząsteczkowe

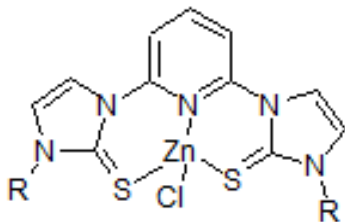


wiązania wodorowe z cząsteczkami wody lub alkoholu związanymi z jonem metalu [10]. Obecność wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych obniża wartość pK_a wody związanej z jonem cynku w wyniku czego tworzy się wodorotlenek cynku, który umożliwia hydrolizę CO_2 . Ma to szczególne znaczenie dla biomimetycznych kompleksów anhidrazy węglanowej. Kompleksy z jonami Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe z ligandami kleszczowymi opisali Reilly i Sun ze współpracownikami [8,11].

Dehydrogenaza alkoholowa jest enzymem katalizującym odwracalną reakcję utleniania pierwszo i drugorzędowych alkoholi do odpowiednich aldehydów i ketonów. Występuje ona w komórkach grzybów, roślin i ssaków. Enzym ten współdziała z cząsteczką NAD^+ lub $NADH$. W reakcji utleniania etanolu do aldehydu octowego NAD^+ jest redukowany do $NADH$ zgodnie z równaniem:



Centrum aktywne ludzkiej dehydrogenazy alkoholowej składa się z jonu cynku, który wiązany jest przez dwie cząsteczki cysteiny, jedną cząsteczkę histydyny i cząsteczkę wody [12]. W 2010 roku enzym dehydrogenazę alkoholową oraz jej modelowe kompleksy opisała Dołęga [12]. W pracy przeglądowej zebrała dane strukturalne biomimetycznych kompleksy dehydrogenazy alkoholowej (LADH) z jonami Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} oraz Ni^{2+} oraz przedstawiła kompleksy o działaniu katalitycznym w reakcji odwodornienia alkoholi. W ostatnich latach działanie tego samego enzymu przy pomocy prostych kompleksów nieorganicznych próbował odtworzyć Miecznikowski [13-15]. Otrzymał on kompleks, w którym jon cynku był otoczony przez dwa atomy S i jeden atom N co przypominało koordynację centrum aktywnego LADH (Rys. 2). Użycie tego kompleksu oraz 1-benzylo-1,4-dihydronikotynamidu spowodowało konwersję 2-pirydynokarboksyaldehydu do odpowiedniego alkoholu. Uzyskano zatem reaktywność podobną do tej jaką wykazuje LADH [13-15].



Rys. 2. Wzór kompleksu cynku otrzymanego przez Miecznikowskiego i współpracowników [13-15]
gdzie R= grupa izopropylowa neopentylowa lub n – butylowa

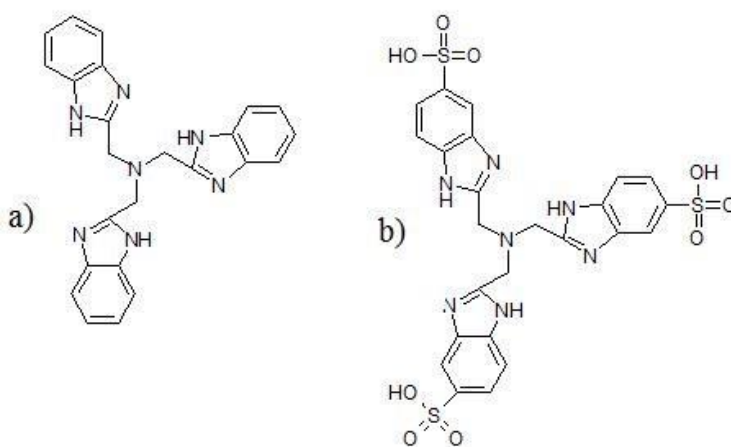
W 2010 roku Yin, a w 2016 Oszajca ze współpracownikami opisali enzymy redoksove i ich modelowe kompleksy. Oksydacja metalu przejściowego do modelu enzymu redoksovego miała służyć do usuwania kationów wodoru oraz transferu tlenu oraz elektronów w układach biologicznych [16,17].

W 2012 Desbouis ze współpracownikami opublikował pracę przeglądową, w której opisał działanie biomimetycznych nukleaz z jonami miedzi, cynku i żelaza [18]. Z kolei Daumann ze współpracownikami dwa lata później przedstawiła kolejne dwie prace przeglądowe dotyczące metalohydrolaz [19] i β - laktamaz [20] oraz ich biomimetycznych kompleksów. W tym samym roku ukazała się również praca dotycząca biomimetycznych enzymów pełniących funkcję katalizatorów w reakcjach chemicznych [21] W 2014 i 2015 roku zostały opublikowane prace przeglądowe dotyczące hydrogenaz [22,23]. Heinze opublikował zestawienie biomimetycznych kompleksów z jonami molibdenowymi naśladowujących działanie enzymów z klasy transferaz [24].

Przy pomocy wyizolowanych enzymów oraz ich modelowych kompleksów badany jest przebieg procesów zachodzących w organizmach żywych. Działanie jonu cynku w centrum aktywnym szeregu metaloenzymów polega na aktywacji niewielkich cząsteczek biorących udział w reakcji hydrolizy (woda) czy odwodornienia (alkohole). Taką właśnie rolę pełni jon cynku w centrum aktywnym dehydrogenazy alkoholowej i anhydrazy węglanowej [12,25-30]. Jako przykład można podać szereg publikacji [25-30], w których opisano proces hydratacji ditlenku węgla jaki zachodzi w anhydrazie węglanowej. Ditlenek węgla jako surowiec chemiczny może przyczynić się do rozwoju nowych szlaków syntez chemicznych bardziej bezpiecznych niż te z użyciem fosgeny, izocyjanianów czy paliw o małej masie cząsteczkowej [30]. Davy z współpracownikami



zapropowali aby modelowe kompleksy CA zostały wykorzystane do wychwytywania CO₂ z gazów spalinowych w zakresie pH od 6 – 9. W tym celu do syntezy modelowych kompleksów CA wykorzystano trójkleszczowe ligandy L1S i L1 (Rys. 3) z różnymi jonami metali Zn²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ czy Cr²⁺, które następnie immobilizowano na kulach krzemionkowych. Stabilność tak otrzymanych związków – potencjalnych katalizatorów została zbadana termogravimetrycznie i są one trwałe do około 200°C. Ponadto kompleksy te są stabilne w szerokim zakresie pH 4 – 11. Badania kinetyczne wykazały, że szybkość uwodnienia ditlenku węgla osiągnięta przy udziale katalizatorów cynkowych jest zdecydowanie mniejsza niż przy udziale CA, ale pożądane reakcje hydratacji/dehydratacji zachodzą w umiarkowanej temperaturze i przy obojętnych wartościach pH [25].



Rys.3 Trójkleszczowe ligandy a) L1, b) L1S

Vinoba w pracach [26] i [27] przedstawił katalizatory złożone z ludzkiej anhidrazy węglanowej (HCA) związanej z mezoporowatą krzemionką sfunkcjonalizowaną grupą aminową lub tiolową. W badaniach opisanych w pracy [26] do sfunkcjonalizowania krzemionki użyto: tris(2-aminoetylo)aminy (TAEA), tetraetylenopentaminy (TEPA), i okta(aminofenilo) silseskwioksanu (OAPs), które zawierają cztery, pięć i osiem grup aminowych, odpowiednio. Natomiast w pracy [27] do sfunkcjonalizowania krzemionki wykorzystano związki z grupą tiolową: 3-merkaptopropylo-trimetoksysilan (MPTES) i 3-aminopropylotrietoksysilanu (APTES). W obu tych pracach porównano aktywność i stabilność termiczną HCA niezwiązanej z



aktywnością HCA immobilizowanej na krzemionce. Wykazano, że aktywność i stabilność termiczna HCA niezwiązanej jest mniejsza, niż aktywność HCA osadzonej na materiale mezoporowatym. Aby zwiększyć aktywność i stabilność termiczną unieruchomionej HCA korzystniej jest sfunekjonalizować podłoże związkami zawierającymi grupy aminowe niż tiolowe. Z kolei zwiększanie ilości grup aminowych na podłożu powoduje większą stabilizację HCA i tym samym zwiększa jej efektywność w procesie uwodnienia CO₂.

W 2012 roku Sahoo z współpracownikami przedstawili pracę, opisującą unieruchamianie bydłęcej anhydrazy węglanowej (BCA) na nanocząstkach magnetycznych (γ -Fe₂O₃), nanocząstkach magnetycznych pokrytych krzemionką (SiO₂/ γ -Fe₂O₃) i nanocząstkach magnetycznych z krzemionką i chitozaniem (CS/SiO₂/ γ -Fe₂O₃). Dodatkowo w celu porównawczym zsyntezowano kompleks cynku przypominający centrum aktywne CA (ZnCA), który unieruchomiono na tych samych nanocząstkach. Do immobilizacji BCA oraz ZnCA wykorzystano aldehyd glutarowy. Stabilność i efektywność procesu hydratacji przy użyciu BCA, ZnCA oraz otrzymanych katalizatorów cynkowych zbadano w temp. od 30 do 70°C przy pH = 8 w ciągu 4 godzin zachodzenia reakcji. Podczas wzrostu temperatury efektywność procesu hydratacji spada szybciej u niezwiązanej z nanocząstkami BCA niż w przypadku unieruchomionej BCA. Efektywność hydratacji nie związanego ZnCA i unieruchomionego ZnCA była niemal identyczna. Ponowne użycie tych katalizatorów do reakcji hydratacji CO₂ wykazało tylko niewielki spadek ich aktywności [28]. Podobne badania w tym samym roku zostały przeprowadzone przez Vinoba i współpracowników. Unieruchomili oni BCA na mezoporowatej krzemionce trzema różnymi sposobami a następnie otrzymane kompozyty poddali badaniom termicznym oraz zbadali aktywność enzymu po ponownym użyciu [29].

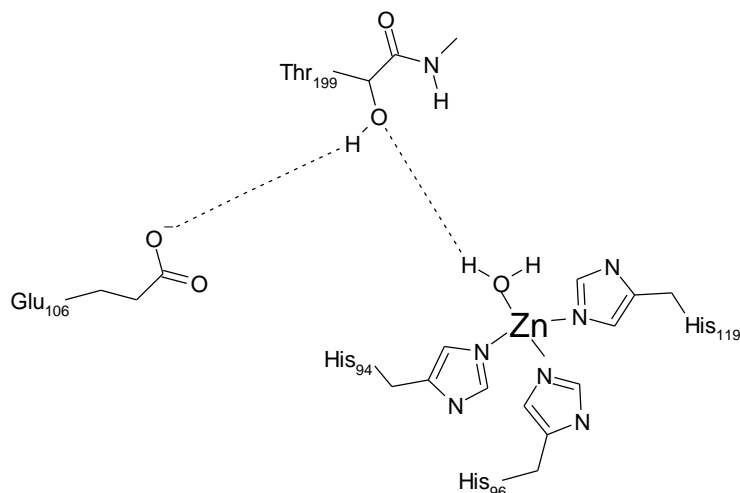
2.2 Anhydraza węglanowa

Pierwszym odkrytym enzymem cynkowym była anhydraza węglanowa (CA), która odegrała kluczową rolę w rozwoju enzymologii [1,31-34]. Jednak do roku 1990 informacje o strukturze tego cynkozależnego białka były raczej skromne. Dzięki rozwojowi genomiki strukturalnej na przestrzeni lat poznano budowę tysięcy enzymów,



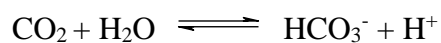
w tym wielu białek zawierających cynk m.in. anhidrazy węglanowej [31,33,35]. Dzięki strukturom krystalicznym o dużej rozdzielczości oraz badaniom mechanistycznym można uzyskać informacje dotyczące funkcji cynku w centrach aktywnych enzymów [33].

Anhidraza węglanowa występuje w różnych częściach komórek np. w mitochondriach, cytozolu czy w błonach komórkowych [35]. W centrum aktywnym CA znajduje się jon cynku, wyjątkowo jon kadmu u jednokomórkowych glonów morskich – okrzemków. Okrzemki żyją w otwartych oceanach, w których stężenie cynku jest zbyt niskie co mogłoby ograniczyć wzrost fitoplanktonu. Zatem wykorzystanie przez anhidrazę węglanową jonu kadmu w tych warunkach jest korzystne mimo tego, że pierwiastek ten jest uważany za bardzo toksyczny. Struktura oraz mechanizm działania anhidrazy węglanowej zostały opisane w licznych pracach oryginalnych i przeglądowych. [1,32,36-41] Anhidraza węglanowa jest kodowana przez pięć różnych ewolucyjnie niespokrewnionych genów: α -CA, β -CA, γ -CA, δ -CA i ε -CA. Enzym ten posiada eliptyczny kształt, ma masę cząsteczkową 30 kDa i składa się z 260 reszt aminokwasowych [42]. Centrum aktywne anhidrazy węglanowej składa się z jonu Zn(II) (*Rys. 4*) umieszczonego w dolnej części hydrofobowej „kieszni” utworzonej przez część białkową enzymu. Jon Zn(II) jest związany z białkiem poprzez trzy grupy imidazolowe pochodzące od trzech reszt histydynowych (His94, His96, His119). Tetraedyczną sferę koordynacyjną wokół atomu Zn(II) zamyka czwarte miejsce koordynacyjne dostępne dla wody (przy pH kwaśnym) lub jonu wodorotlenkowego (przy pH>8) [1,38,43,44]. Skoordynowana cząsteczka wody tworzy wiązania wodorowe z grupą hydroksylową reszty Thr199, która z kolei tworzy mostek z grupą karboksylową Glu106 [1,33,38,45]. Oddziaływania te zwiększają nukleofilowość cząsteczki wody związanej z jonem cynku i orientują cząsteczkę ditlenku węgla w położeniu odpowiednim do przyłączenia jonu hydroksylowego[45].

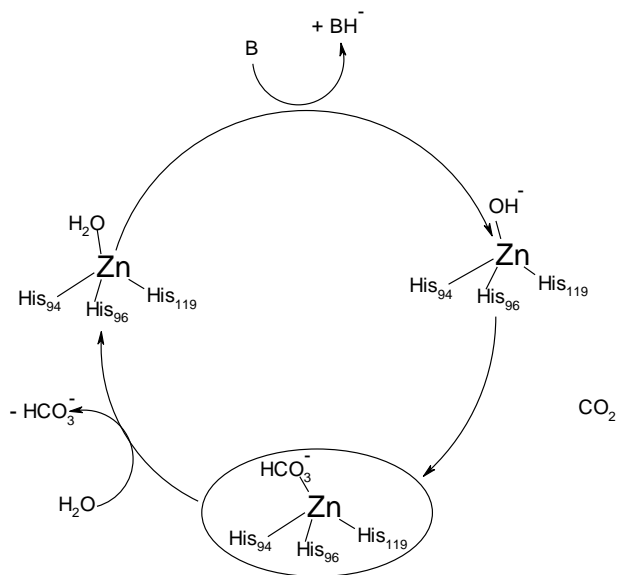


Rys 4. Schematyczna reprezentacja centrum aktywnego anhidrazy węglanowej

Główną funkcją anhidrazy węglanowej jest kataliza reakcji hydratacji ditlenku węgla, która przebiega wg poniższego równania:

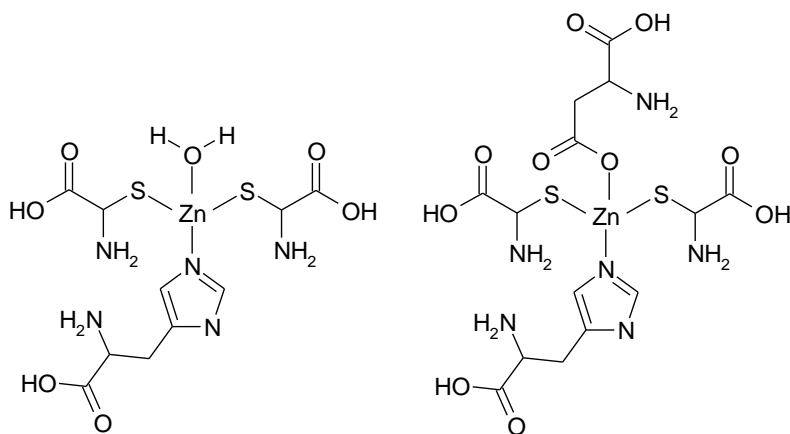


przez co odgrywa ona znaczącą rolę w procesie oddychania transportując CO_2 pomiędzy tkankami a płucami. Utrzymuje również równowagę $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ w płynie międzykomórkowym. Przebieg procesu hydratacji ditlenku węgla został przedstawiony na (Rys. 5) [1].



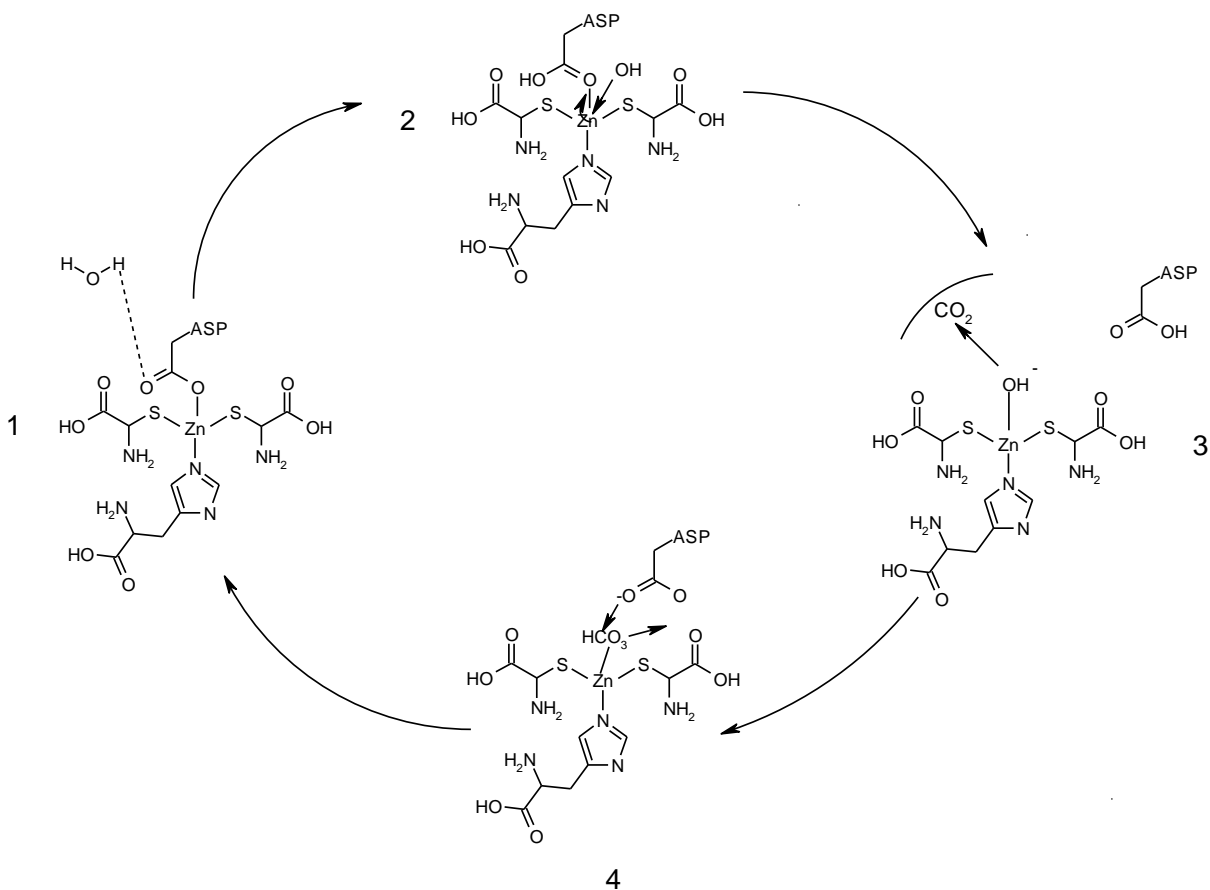
Rys.5. Mechanizm hydratacji CO₂.

Pierwsza β -CA została odkryta w 1939 roku przez Neish w chloroplastach liści jednak dopiero 50 lat później, dzięki pojawieniu się techniki sekwencjonowania DNA, została uznana za drugą odmianę (β) anhidrazy węglanowej [46]. β -CA jest oligomerem składającym się z 2-8 monomerów o masie cząsteczkowej w zakresie 25-400 kDa [46,47]. β -CA występuje zarówno u prokariotów i eukariotów, zaś jej centrum aktywne składa się z atomu Zn(II) otoczonego przez dwie reszty cysteinowe oraz resztę histydyny. W zależności od organizmu, do czwartego miejsca koordynacyjnego jonu cynku może być koordynowana cząsteczka wody (eukarioty) albo grupa karboksylowa pochodząca od reszty asparaginianu (asp) (prokarioty) (Rys 6.) [41,45,46]. Cząsteczka wody, pomimo iż nie jest bezpośrednio skoordynowana do atomu Zn, znajduje się w bliskim sąsiedztwie tego atomu i tworzy wiązanie wodorowe z tlenem pochodzącym z grupy karboksylowej (lub karboksylanowej) reszty asp, związanej z Zn(II). Ligandy skoordynowane bezpośrednio do Zn(II) są również zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych z innymi resztami aminokwasowymi znajdującymi się w najbliższym otoczeniu [45].



Rys.6 Fragment łańcucha peptydowego zawierające centrum aktywne β anhidrazy węglanowej a) u eukariontów, b) u prokariotów.

Brak cząsteczki wody przy atomie Zn u prokariotów stawia pytanie dotyczące mechanizmu hydratacji ditlenku węgla. Mitsuhashi ze współpracownikami, przedstawił możliwy mechanizm hydratacji CO_2 (Rys. 7) w *Porphyridium purpureum*. Reszta kwasu asparaginowego związanego z atomem cynku przejmuje proton pochodzący z cząsteczki wody na skutek czego powstaje jon wodorotlenkowy. Anion ten wiąże się z jonem Zn(II) zajmując miejsce sprotonowanej reszty asp. Ze względu na swój nukleofilowy charakter jon OH^- atakuje cząsteczkę CO_2 i powstaje wiązanie Zn – HCO_3^- . Proton z asp jest transportowany do otaczającego białko roztworu za pomocą układu wiązań wodorowych, utworzonego przez ligandy otaczające Zn(II). Zdeprotonowana reszta asp ponownie ulega związaniu z jonem cynku, uwalniając tym samym jon wodorowęglanowy HCO_3^- do roztworu i odtwarzając wiązanie Zn – asp. Reszta asp ponownie tworzy wiązanie wodorowe z cząsteczką wody i cały cykl zaczyna się od początku[48].



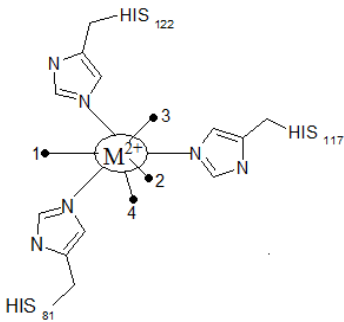
Rys.7. Mechanizm hydratacji CO₂ w β-CA.

Prototyp γ -CAs nazywany „Cam”, został wyizolowany z metanogennych archeowców *M. Thermophila*. Cam posiada kilka cech odróżniających ją od α i β CA. Pierwszą z nich jest możliwość występowania w miejscu aktywnym enzymu jonu Co²⁺ lub Fe²⁺ zamiast Zn²⁺. Łańcuch polipeptydowy Cam składa się z lewoskrętnej β -helisy, która jest poprzerywana przez 3 wystające pętle oraz krótką i długą α -helisę [45]. Trzy takie cząsteczki tworzą aktywny enzym – trimer, którego masa cząsteczkowa w przybliżeniu wynosi 70kDa [49]. Bez względu na to czy atomem centralnym jest cynk czy kobalt dwudodatni kation metalu otoczony jest przez 3 reszty histydyny. Dwie reszty histydyny koordynują do atomu metalu należącego do jednego monomeru. Trzecia reszta histydyny koordynuje do atomu centralnego należącego do sąsiedniego monomeru. Zatem centra aktywne znajdują się na granicy pomiędzy monomerami [45,49]. Koordynacja centrum aktywnego γ -CA zależy od rodzaju metalu występującego w enzymie oraz od ligandów skoordynowanych do kationu metalu. Dla atomu cynku



najczęstszą geometrią jest bipiramida trygonalna, a dla kobaltu oktaedryczna. Podsumowanie geometrii γ -CA z uwzględnieniem różnych ligandów zostało przedstawione w *tabeli 1* [50]. Schematyczną ilustrację budowy centrum aktywnego γ -CA z uwzględnieniem różnych ligandów przedstawiono w *tabeli 2*.

Tabela 1. Strefa koordynacyjna γ -CA wg [50]

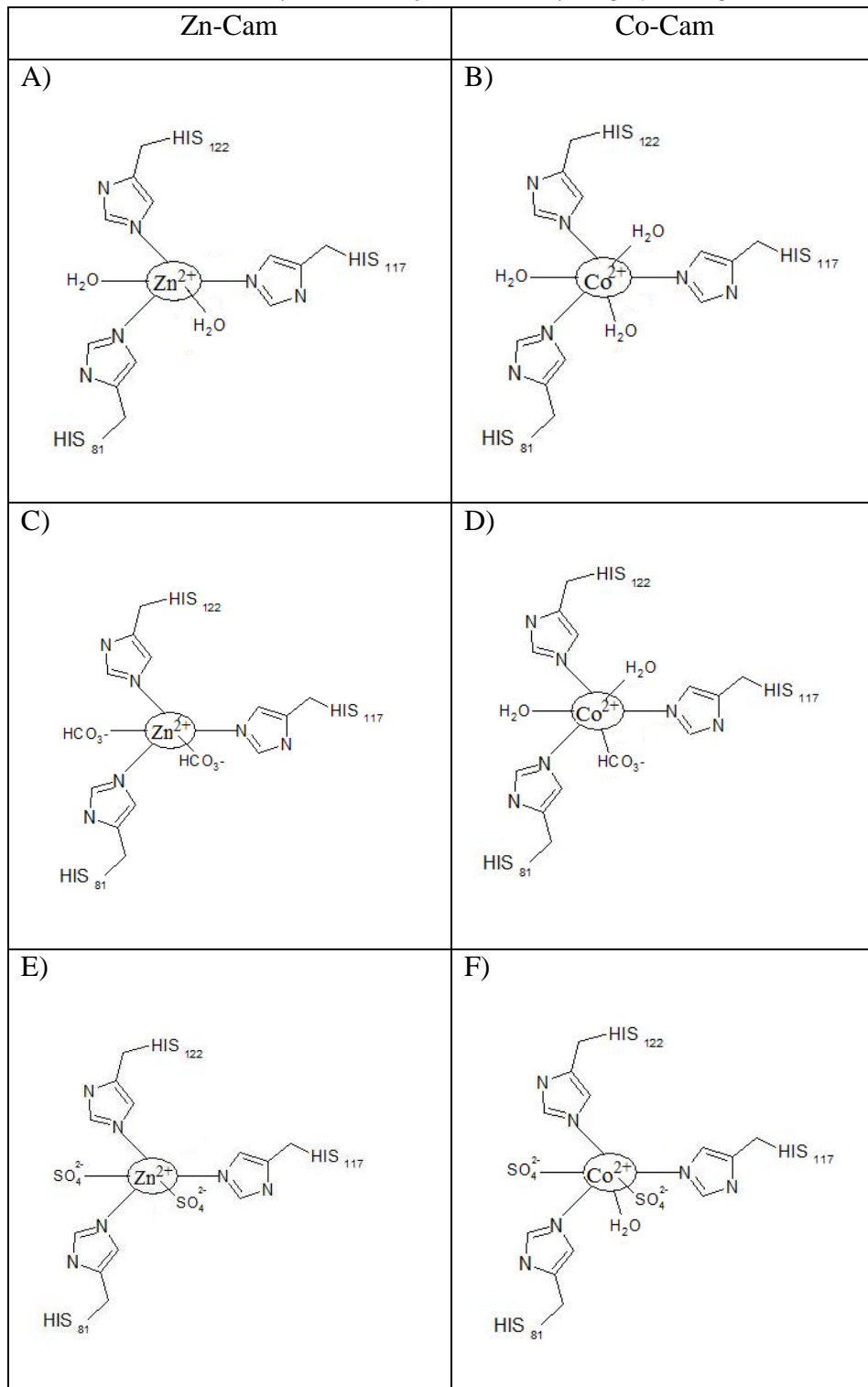


| Ligand\Pozycja | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|
| Zn-Cam-H ₂ O | woda 1 | woda2 | X | X |
| Co-Cam-H ₂ O | woda 1 | X | woda 2 | woda 3 |
| Zn-Cam-HCO ₃ ⁻ | HCO ₃ ⁻ | HCO ₃ ⁻ | X | X |
| Co-Cam-HCO ₃ ⁻ | woda 1 | X | woda 2 | HCO ₃ ⁻ |
| Zn-Cam-SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | X | X |
| Co-Cam-SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | X | woda 36 |

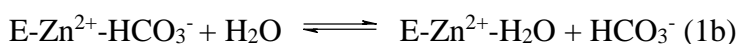
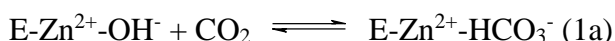
Zn-Cam-H₂O i Co-Cam-H₂O oprócz 3 reszt histydynowych posiadają dodatkowo dwie cząsteczki wody, które są skoordynowane w pozycji 1 i 2 (*tabela 1*) oraz 3 cząsteczki wody skoordynowane w pozycji 1, 3 oraz 4 pozycji (*tabela 1*). Poszczególne centra aktywne zostały schematycznie przedstawione w *tabeli 2*. Tylko jedna z trzech cząsteczek wody w centrum aktywnym do Co-Cam odpowiada cząsteczce wody występującej Zn-Cam. Tak więc pozostałe cząsteczki wody przyłączone do atomów metali są unikalne dla każdej ze struktur (*tabela 2A i 2B*). W przypadku Zn-Cam-HCO₃⁻ - wszystkie cząsteczki wody zostały wyparte przez jon wodorowęglanowy (*tabela 2C*) albo jon siarczanowy (*tabela 2E*). Natomiast w Co-Cam-HCO₃⁻ jon wodorowęglanowy podstawiał cząsteczkę wody znajdującą się w pozycji 4 (*tabela 2D*), zaś jon SO₄²⁻

podstawił cząsteczkę wody znajdującą się w pozycji na 1 oraz 2 i wyeliminował cząsteczkę wody znajdującą się na pozycji 3 (tabela 2F) [50].

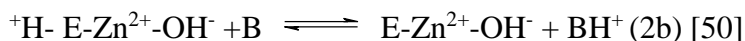
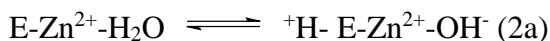
Tabela 2. Schematyczna ilustracja centrum aktywnego γ -CA wg [50].



Badania kinetyczne wykazały, że hydratacja CO₂ w γ -Cam przebiega wg podobnego mechanizmu jak w ludzkiej anhidrazie węglanowej HCA II [45,50]. Reakcję katalizy można podzielić na dwa etapy pośrednie. Pierwszy z nich polega na konwersji ditlenku węgla do wodorowęglanu - w atak nukleofilowy na CO₂ zaangażowany jest układ Zn²⁺-OH⁻. Następnie zachodzi wymiana liganda na atomie centralnym - jon wodorowęglanowy jest zastępowany przez cząsteczkę wody. W przedstawionych poniżej reakcjach 1a i 1b E oznacza enzym:



Kolejne etapy odpowiadają za szybkość wewnątrzcząsteczkowego i międzycząsteczkowego przenoszenia protonu i mają wpływ na szybkość regeneracji jonu cynku związanego z jonem wodorotlenkowym w centrum aktywnym enzymu (reakcje 2a i 2b).



δ -CA została wyizolowana z jednokomórkowych organizmów morskich *Thalassiosira weissflogii* (TW) – okrzemków, które żyją w otwartych oceanach gdzie stężenie jonów cynku jest bardzo niskie. Ze względu na to ograniczenie okrzemki nauczyły się wykorzystywać inny metal w centrum aktywnym swojej anhidrazy węglanowej – kadm. Atom centralny, podobnie jak w α -CA u ssaków, jest otoczony przez trzy reszty histydynowe i jedną cząsteczkę wody [51]. W pracy [52] przedstawiono badania dotyczące wzrostu TW w środowisku ograniczonego stężenia cynku, a zwiększonego stężenia kadmu tak jak ma to miejsce w środowisku naturalnym okrzemków. Wykazano, że zwiększony dodatek Cd powoduje wzrost aktywności Cd-CA w komórkach, ale nie podwyższa stężenia δ -CA u TW. Wyizolowana frakcja Cd-CA posiada masę cząsteczkową 43kDa i jest ona większa o 16kDa niż ta, którą wyizolowano w pracy [53].

2.3 Silanotiole

Silanotiolami nazywamy związki krzemoorganiczne zawierające wiązanie Si – SH. Pierwszym przedstawicielem tej klasy związków był trichlorosilanotiol. Został on otrzymany w reakcji tetrachlorku krzemu z siarkowodorem w temperaturze 650°C z wydajnością 20 – 40% [54].

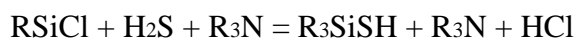


Silanotiole są związkami, które nie występują w środowisku. Możemy je otrzymać tylko na drodze syntezy chemicznej. Jedynymi silanotiolami, które można zakupić na rynku są: trifenylosilanotiol oraz triizopropylosilanotiol [55]. Znalazły one zastosowanie jako „zamienniki” siarkowodoru w syntezie tioli organicznych oraz tioeterów [56].

Silanotiole bardzo dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych oraz charakteryzują się nieprzyjemnym zapachem. Część silanotiole jest bezbarwnymi lub żółtawymi cieczami np. alkilosilanotiole, alkiloarylosilanotiole czy alkoksylsilanotiole. Natomiast arylo- i aryloksylsilanotiole są bezbarwnymi, krystalicznymi ciałami stałymi [54,57]. Wiązanie Si – S w porównaniu do wiązania C – S oraz Si – O wykazuje większą podatność na reakcje heterolitycznego rozszczepienia. Spowodowane jest to niewielkim udziałem wiązania ($p - d$) π , dużą polaryzowalnością, niższą energią a przede wszystkim łatwością z jaką atom krzemu tworzy pięciowiązalne stany przejściowe [58].

Do metod otrzymywania silanotiole należą:

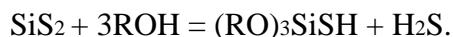
- Reakcja chlorosilanów z siarkowodorem w obecności amin trzeciorzędowych [54]



- Reakcja silanów z siarką elementarną

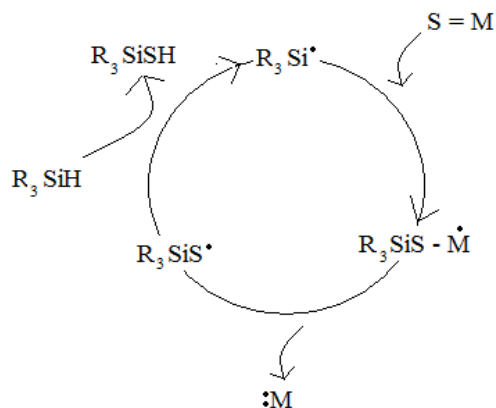


- Reakcja alkoholizy i fenolizy disiarczku krzemu [54,57,60]



Ta ostatnia metoda wykorzystywana jest w Katedrze Chemii Nieoorganicznej do otrzymywania organoksylosilanotiole [61-63]. W wyniku alkoholizy disiarczku krzemu powstają obok silanotiole inne związki: cyklodisilany [54,64,65], diorganoksylosilanoditiole [54,66,67], organoksylosilanotritiole [56] oraz tetraorganoksylosilany [58,61,64].

Inną metodą otrzymywania silanotiole opracowaną przez Cai i Roberta jest reakcja silanów z siarczkiem karbonylu, tryfenylofosfiny lub z tiolem organicznym w obecności inicjatora rodnikowego, którym jest TBHN. Silany reagują z wyżej z wymienionymi związkami mechanizmem rodnikowym (Rys. 8) gdzie $M = CO$ lub PR_3 , dając odpowiedni silanotiol [56, 68].



Rys. 8 Otrzymywanie silanotiole wg [56, 68].

Kwasowość silanotiole określa się na podstawie widm w podczerwieni oraz badań potencjometrycznych [54,69]. Jednak czasami określenie kwasowości związków na podstawie widm w podczerwieni dostarcza trudności ze względu na zbyt małe zmiany częstości grupy SH tiole [54].

Na podstawie badań potencjometrycznych stwierdzono, że silanotiole są silniejszymi kwasami niż ich odpowiedniki węglowe: $(C_6H_5)_3SiSH > C_6H_5SH > (C_6H_5)_3CSH > C_6H_5OH > (C_6H_5)_3SiOH > (CH_3)_3SiSH > (CH_3)_3CSH$ [73],

zaś trójalkoksylianotiole są silniejszymi kwasami niż trójalkilosilanotiole:

$(CH_3O)_3SiSH \gg (i - C_3H_7O)_3SiSH > (s - C_4H_9O)_3SiSH > (s - n - C_5H_{11}O)_3SiSH > (c - C_6H_{13}O)_3SiSH > (s - i - C_5H_{11}O)_3SiSH > C_6H_5SiSH \gg C_6H_5SH$ [56].

Większa kwasowość silanotiole w stosunku do tiole jest spowodowana sprzężeniem orbitali $(p - d)_\pi$ siarki i krzemu [54,70] które powoduje wzrost charakteru protonowego wodoru w układzie Si - SH. Mniejsza elektroujemność siarki sprzyja wzrostowi tego sprzężenia [49,71].

Silanotiole ulegają reakcji polikondensacji tworząc disilany oraz ulegają reakcjom:



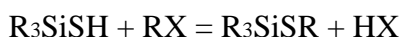
- z metalami alkalicznymi i ziem alkalicznych tworząc sole [54, 72,73],



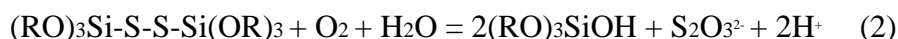
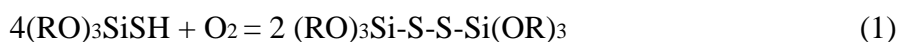
- z aminami organicznymi lub z amoniakiem dając sole amoniowe [74,75]



- z halogenkami alkilowymi [76]

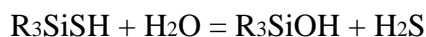


- utleniania. Pierwszy etap utleniania silanotiole jest podobny do analogicznej reakcji tioli, w której silanotiol jest utleniany do disulfidów (równanie 1). Dalszy etap utleniania siarki prowadzi do rozerwania wiązania Si – S i utworzenia (najprawdopodobniej) silanolu oraz tiosiarczanu (równanie 2) [63].

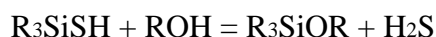


Wiązanie Si – S w porównaniu do wiązania C – S, które występuje w tiolach znacznie łatwiej ulega atakowi reagentów nukleofilowych. Spowodowane jest to głównie zdolnością do tworzenia stanów pięciowiązalnych przez udział orbitali *d* krzemu oraz większą polaryzowalnością krzemu w porównaniu do węgla [58]. Przykłady reakcji przebiegających z rozszczepieniem wiązania Si – S to:

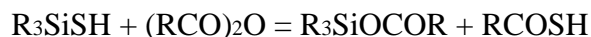
- hydroliza [77]



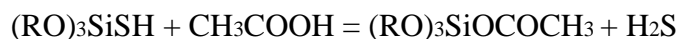
- alkoholiza, fenoliza [78]



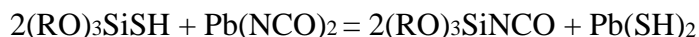
- reakcja z bezwodnikami kwasowymi [54]



- reakcja z kwasami karboksylowymi [54]

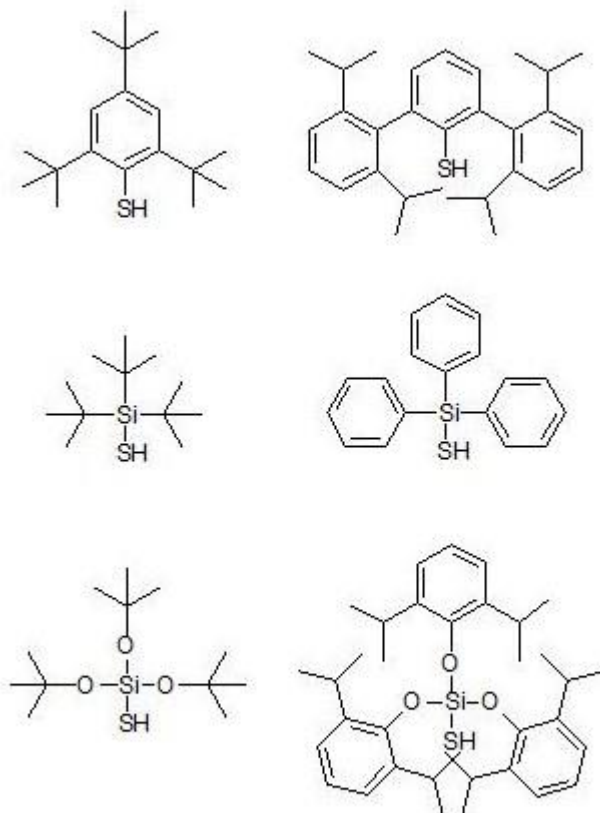


- reakcja z cyjanianami [54]



3 Cel pracy.

W niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próby syntezy biomimetycznych kompleksów β anhidrazy węglanowej oraz dehydrogenazy alkoholowej przy użyciu ligandów silanotiolanowych. Ligandy tiolanowe stosowane są bardzo często zamiast cysteiny do syntezy prostych modeli centrów aktywnych białek. Pośród olbrzymiej liczby ligandów tiolanowych ciekawą grupę stanowią krzemoorganiczne tiole. Wybrane przykłady tioli i silanotiooli o dużej zawadzie przestrzennej, które były stosowane w syntezach biomimetycznych kompleksów przedstawiono na (Rys. 9). [12,79-82]



Rys. 9. Przykłady tioli o dużej zawadzie sterycznej.

Celem pracy doktorskiej było zbadanie wpływu jonów metali na właściwości wody i alkoholu związanych z jonami metalu w serii modelowych kompleksów cynku i kadmu.

Cel ten został zrealizowany w następujących etapach:

- a) synteza związków krzemosiarkowych – potencjalnych ligandów silanotiolanowych,
- b) synteza silanotiolanowych kompleksów cynku i kadmu
- c) synteza heteroleptycznych kompleksów cynku i kadmu
- d) badanie struktury i właściwości spektroskopowych otrzymanych kompleksów

Związkiem wykorzystywanym do syntezy związków modelowych był tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiol (TDST) – jako hydrofobowa cząsteczka tiolu o dużej zawadzie sterycznej umożliwiająca otrzymanie jednordzeniowych kompleksów metali przejściowych 12 grupy układu okresowego: cynku i kadmu.

Przeprowadzone badania zostały przedstawione w trzech publikacjach naukowych (załącznik 1, 2, 3).

P.1

A. Jabłońska, Ł. Ponikiewski, K. Ejsmont, A. Herman, A. Dołęga: Syntheses, spectroscopic and structural properties of phenoxysilyl compounds: X-ray structures, FT-IR and DFT calculations. *J. Mol. Struct.* **1054-1055** (2013) 359–366 .

P.2

A. Dołęga, **A. Jabłońska**, A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, W. Ferenc, J. Sarzyński, A. Herman: Synthesis and characterization of mononuclear Zn(II), Co(II) and Ni(II) complexes containing a sterically demanding silanethiolate ligand derived from tris(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiol *Dalton Trans.* **43** (2014) 12766-12775

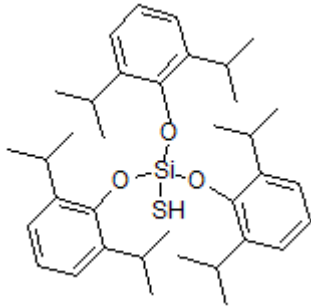
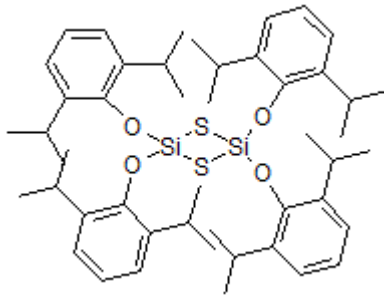
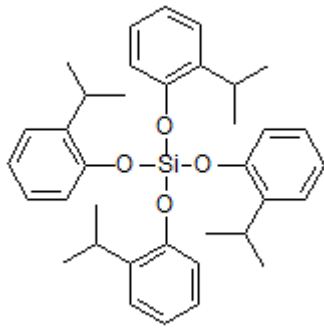
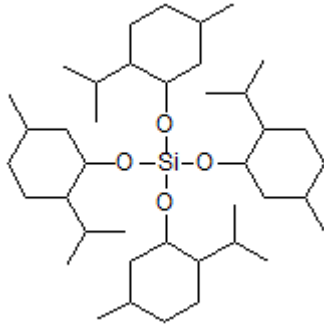
P.3

A. Jabłońska, J. Bender, D. Gudat, Ł. Ponikiewski, A. Dołęga, Comparison of coordination geometries of Zn(II) and Cd(II) ions within the complexes with water, methanol and bulky aryloxysilanethiolate ligand *Polyhedron* **115** (2016) 219-227

4 Reakcje SiS₂ z fenolami i L-mentolem.

W 1959 Wojnowski opracował prostą i tanią metodę otrzymywania disiarczku krzemu [54], która do dzisiaj w Katedrze Chemii Nieorganicznej jest wykorzystywana. Polega ona na reakcji żelazokrzemu z siarką, którą przeprowadza się w metalowych puszkach. Czystość otrzymanego SiS₂ badano metodą jodometryczną i wynosi ona około 60%. Otrzymany w ten sposób SiS₂ został wykorzystany w reakcji fenolizy w celu otrzymania nowych krzemoorganicznych tioli, które zamierzano wykorzystać jako ligandy do syntezy kompleksów modelowych centrów aktywnych białek. W *tabeli 3* zamieszczono zestawienie wszystkich otrzymanych związków krzemosiarkowych.

Tabela 3. Zestawienie otrzymanych w ramach pracy doktorskiej związków krzemosiarkowych

| Nazwa związku | Wzór sumaryczny | Wzór strukturalny | Odnosnik literaturowy |
|--|--------------------------|--|--|
| tris(2,6-diizopropylfenoksy)-silanotiol (1) TDST | $C_{36}H_{52}O_3SiS$ |  | Zał. 1/P.1 |
| tetrakis(2,6-diisopropylfenoksy)-cyklodisiltian (2) TPCDST | $C_{48}H_{68}O_4S_2Si_2$ |  | Zał. 1/P.1 |
| tetra(2-izopropylfenoksy)silan (3) TIPS | $C_{36}H_{44}O_4Si$ |  | Zał. 1/P.1 |
| tetra(L-mentoksy)silan (4) TLMS | $C_{40}H_{84}O_4Si$ |  | związek otrzymany również przez innych badaczy przy użyciu $SiCl_4$ i opisany w [83], dane nieopublikowane |

4.1 Reakcja SiS₂ z fenolami – fenoliza.

Do syntezy krzemoorganicznych tioli wykorzystano fenole o różnej liczbie podstawników w pozycji orto: 2,6–diizopropylfenol oraz 2–izopropylfenol. Oba te związki są ciekłe w szerokim zakresie temperatur co pozwoliło na prowadzenie reakcji z disiarczkiem krzemu bez użycia dodatkowych rozpuszczalników. Warunki prowadzenia reakcji disiarczku krzemu z 2–izopropylfenolem oraz 2,6–diizopropylfenolem były bardzo zbliżone. Szczegółowy opis syntezy zamieszczono w publikacji P1.

W wyniku reakcji SiS₂ z 2,6–diizopropylfenolem otrzymano dwa związki:

- tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiol (TDST) (1) jako główny produkt reakcji, z wydajnością 15,3%
- tetrakis(2,6 – diisopropylfenoksy)cyklodisiltian (TPCDST) (2) jako uboczny produkt reakcji z wydajnością 2,8% w stosunku do czystego SiS₂

Natomiast w wyniku reakcji disiarczku krzemu z 2–izopropylfenolem otrzymano jeden produkt reakcji tetra(2–izopropylfenoksy)silan (TIPS) (3) z bardzo dużą wydajnością wynoszącą 53%

Tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiol (TDST) (1) po raz pierwszy został otrzymany w 2012 roku przez Dołęgę i współpracowników [82] jako jedyny produkt reakcji łatwo krystalizujący z heksanu. Opierając się na tej publikacji podjęto próbę zwiększenia wydajności reakcji poprzez:

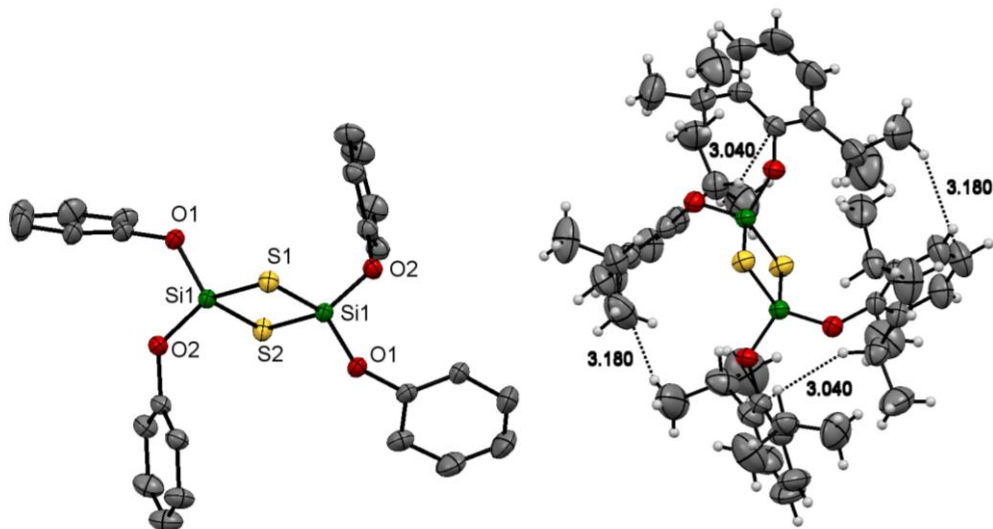
- zwiększenie masy substratów reakcji przy zachowaniu odpowiednio stosunku molowego
- obniżenie temperatury reakcji z 180°C do 160°C.

Zastosowane zmiany warunków reakcji spowodowały spowolnienie reakcji fenolizy i otrzymanie mieszaniny produktów: silanotiolu TDST (1) oraz cyklodisiladitianu TPCDST (2). Stosunek molowy TPCDST (2) do TDST (1) wynosił 1:8. Tetrakis(2,6–diisopropylfenoksy)cyklodisiltian jest słabo rozpuszczalny w heksanie w przeciwieństwie do TDST (1) co umożliwiło rozdzielanie i oczyszczenie otrzymanych produktów reakcji. Charakterystyka strukturalna i spektroskopowa TDST (1) została opisana w publikacji [82].

Tetrakis(2,6–diisopropylfenoksy)cyklodisiltian TPCDST krystalizuje z toluenu w temperaturze -18°C w układzie jednoskośnym. Temperatura topnienia tego związku jest dość wysoka i wynosi 191 - 193°C. Centralny pierścień Si₂S₂ jest płaski. Konformacja pierścieni fenyłowych oraz upakowanie cząsteczek tego związku w ciele stałym jest determinowane przez wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania CH --- π co zostało przedstawione na (Rys. 10). Są to



oddziaływania typu dyspersyjnego o niewielkiej energii (~4-10 kJ/mol), której komponent elektrostatyczny wyraźnie zależy od orientacji wiązania C-H względem płaszczyzny pierścienia aromatycznego.



Rys.10. Konformacja pierścieni fenylowych i wewnętrzcząsteczkowe wiązania CH --- π tetrakis(2,6-diizopropoxyfenoksy)cyklodisilicianu.

Reakcja disiarczku krzemu z mono podstawionym 2-izopropylfenolem prowadzi do otrzymania tetra(2-izopropylfenoksy)silanu (TIPS) z wydajnością 90%. Reakcja ta początkowo była prowadzona w temperaturze 180°C. Po stwierdzeniu, iż jedynym produktem reakcji w tej temperaturze jest tetra(2-izopropylfenoksy)silan obniżono temperaturę reakcji do 120°C z zamiarem wyizolowania krzemoorganicznego tiolu. Jednak w niższej temperaturze również jedynym produktem reakcji był tetra(2-izopropylfenoksy)silan. Pozwala to stwierdzić, że zawada przestrzenna w obu pozycjach orto w cząsteczce fenolu jest ważnym czynnikiem, który pozwala zatrzymać reakcję na etapie silanotolu [62,74,82] oraz zapobiec dalszemu postępowi reakcji do tetrafenoksyksilanu, co zostało przedstawione na schemacie w publikacji P1 [65]. TIPS krystalizuje z heksanu w temperaturze -18°C w układzie jednoskośnym. Wykazuje on niską temperaturę topnienia wynoszącą 56°C. W kryształach TIPS występują jedynie bardzo słabe oddziaływania międzycząsteczkowe C-H—O, C-H—C and C-H— π . Związek ten wykazuje typową tetraedyczną strefę koordynacyjną wokół atomu krzemu. Niewielkie odchylenia od geometrii tetraedycznej spowodowane są przez wewnętrzcząsteczkowe wiązania CH --- π



pierścieni aromatycznych i ich alkilowych podstawników kąty O-Si-O mieszczą się w przedziale od 107,78(5) do 111,59(5).

Wyjątkowo dużą różnicę temperatur pomiędzy TPCDST i TIPS wyjaśniono dzięki obliczeniom kwantowo-chemicznym. Wykazały one, że cząsteczki tetrakis(2,6-diisopropylfenoksy)cyklodisilicianu wykazują zaskakująco duży moment dipolowy, zaś elektrostatyczne oddziaływania dipol – dipol, mają prawdopodobnie wpływ nie tylko na temperaturę topnienia ale również na rozpuszczalność w heksanie.

Charakterystykę spektroskopową i strukturalną związku TPCDST przedstawiono w publikacji P.1 ([65], załącznik 1)

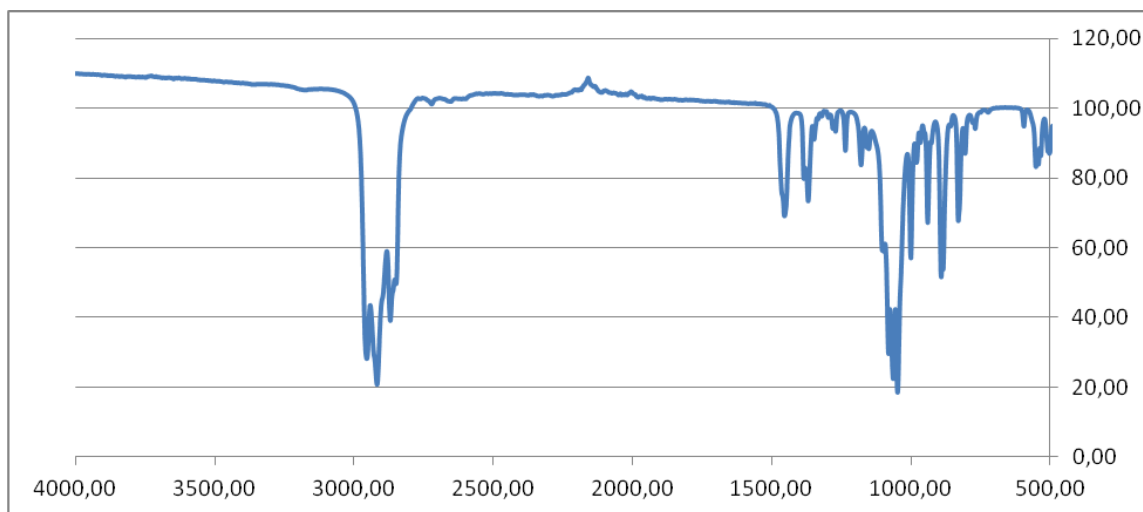
4.2 Reakcja SiS₂ z 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolem (L-mentol).

W celu zbadania możliwości otrzymania silanotolu z cyklicznym podstawnikiem alifatycznym przeprowadzono reakcję alkoholizy SiS₂ z L-mentolem. W celu otrzymania pożądanego produktu zaplanowano syntezę na wzór prowadzonej poprzednio syntezy TDST opisaną w pracach [65,82]. Reakcja była prowadzona w następujący sposób: do kolby trój szyjnej dodano 0,13 mola (20 g produkt techniczny o czystości 60%) disiarczku krzemowego i 0,58 mola (92 g) 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolu oraz 5 ml toluenu. Wprowadzone substraty mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 70 °C przez 7 dni. Temperatura reakcji została znacząco obniżona, gdyż w wyższych temperaturach alkohole alifatyczne w reakcji z disiarczkiem mogą ulegać odwodnieniu do odpowiednich alkenów. Wydzielający się w wyniku reakcji siarkowodór wiązano przy pomocy wodnego roztworu octanu kadmu. Po skończonej syntezie do mieszaniny poreakcyjnej dodano około 50 ml toluenu i nie przereagowany SiS₂ odwirowano (5000 obr/min w czasie 15 minut) w celu oddzielenia go od produktu reakcji. Nadmiar 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolu oraz toluenu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt reakcji poddano dodatkowo destylacji molekularnej w celu otrzymania czystego produktu. Otrzymany olej rozpuszczono w heksanie i odstawiono do krystalizacji w niskiej temperaturze. Krystaliczny produkt reakcji poddano badaniom rentgenostrukturalnym i spektroskopowym. Na podstawie widm FT-IR (*Rys.11*) oraz wyznaczonej dla otrzymanych kryształów komórki elementarnej stwierdzono, że jest to opisany wcześniej pełen ester kwasu ortokrzemowego tetra(L-mentoksy)silan (TLMS) (4). Po raz pierwszy został on otrzymany w 2002 roku przez Beckamana i współpracowników w reakcji tetrachlorosilanu z mentolem [83]. Reakcja SiCl₄ z L-mentolem przebiegająca w obecności katalizatora – pirydyny prowadzi do trialkoksychlorosilan (MenO)₃SiCl gdzie Men to podstawnik L-mentylowy. Otrzymany związek jest bezbarwnym olejem, który w zetknięciu z powietrzem powoli hydrolizuje. Po kilku tygodniach można zaobserwować przemianę (MenO)₃SiCl w krystaliczne produkty, a jednym z nich jest tetra(L-mentoksy)silan (4) [83]. Związek ten krystalizuje w układzie rombowym. Na podstawie długości wiązań oraz kątów można stwierdzić, że atom krzemu posiada geometrię zniekształconego tetraedru Wybrane parametry geometryczne zostały zebrane w *tabeli 4*.

Z przeprowadzonych badań wynika, iż w przypadku reakcji disiarczku krzemu z L-mentolem zawada steryczna użytego alkoholu jest zbyt mała by zatrzymać reakcję na etapie utworzenia silanotolu – podobnie jak miało to miejsce w przypadku reakcji SiS_2 z 2-izopropylofenolem.

Tabela 4. Wybrane długości wiązań i kątów dla *tetra(L-mentoksy)silanu (4)* [83].

| Związek | <i>tetra(L-mentoksy)silan</i> |
|----------------------|-------------------------------|
| Długość wiązania[Å] | |
| Si – O1 | 1,615(5) |
| Si – O2 | 1,615(5) |
| Si – O3 | 1,624(4) |
| Si – O4 | 1,625(5) |
| Długości kątów [deg] | |
| O1-Si-O2 | 108,0(2) |
| O1-Si-O3 | 114,7(3) |
| O1-Si-O4 | 107,3(2) |
| O2-Si-O3 | 106,7(3) |
| O2-Si-O4 | 113,7(3) |
| O3-Si-O4 | 106,7(2) |

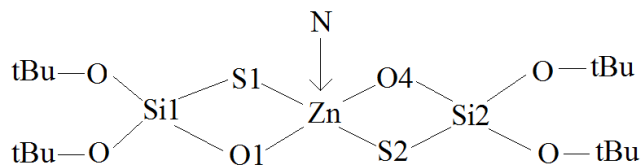


Rys. 11. Widmo IR *tetra(L-mentoksy)silanu (4)*

5 Modelowe kompleksy cynku i kadmu z ligandem 2,6-diizopropylofenoksysilanotiolanowym.

Do syntezy prostych modeli centrów aktywnych metaloenzymów zawierających jony metali związane przez resztę cysteiny wykorzystałam 2,6-diizopropylofenoksysilanotiol. Do rodziny silanotiole zaliczane są alkoksysilanotiole, którego przedstawicielem jest tri-*tert*-butoksysilanotiol (TBST) [84] i aryloksysilanotiole do których należy tris(2,6-diizopropylofenoksy)silanotiol (TDST) [82]. W odróżnieniu od TDST, TBST występuje w postaci ciekłej w szerokim zakresie temperatur między -21° a 115°C przy ciśnieniu 35 torów. Związek ten został m.in. użyty jako jeden z substratów do syntezy dwurdzeniowych modelowych kompleksów Zn(II) takich jak $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{acac}\}]_2$ i $[\{(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{SiS}\}(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}\text{Zn}(\text{acac})\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}]$ [85] oraz Cd(II) [86-89]. Pierwszym scharakteryzowanym strukturalnie związkiem kompleksowym kadmu(II) z ligandem tri-*tert*-butoksysilanotiolanowym był dwurdzeniowy homoleptyczny kompleks $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}]_2$ [87]. Otrzymano również mieszanoligandowe kompleksy z ligandem TBST oraz pochodnymi imidazolu Cd(II) $\{\text{Cd}[(t\text{BuO})_3\text{SiS}]_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\{\text{Cd}[(t\text{BuO})_3\text{SiS}]_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)-(\text{CH}_3\text{OH})\}$ [86], $[\text{Cd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{SSi})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ [83], $[\text{Cd}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{SSi})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ [89]. W literaturze opisano również szereg jednordzeniowych kompleksów Zn(II) [85, 90-103] i Cd(II) [104-107] z ligandem tri-*tert*-butoksysilanotiolanowym oraz różnymi ligandami N-donorowymi. Jako ligandy N-donorowe wykorzystywano najczęściej pochodne imidazolu np. 2-metyloimidazol, 2-etyloimidazol, ze względu na ich podobieństwo do łańcucha bocznego histydyny, oraz pochodne pirydyny takie jak 2-(2'-hydroksyetylo)pirydyna czy α -pikolina. W kompleksach cynku o liczbie koordynacyjnej wynoszącej 5 atom metalu najczęściej wiąże się bezpośrednio z dwoma atomami siarki i dwoma atomami tlenu reszty silanotiolanowej oraz jednym atom azotu liganda N-donorowego, zatem koordynacja jonu metalu może być opisana jako ZnS_2NO_2 . (Rys. 12) [91,94-99]. We wszystkich tych związkach geometria koordynacyjna jonu metalu może być opisana jako zbliżona do bipiramidy trygonalnej.





Rys.12 Pięciokoordynacyjne kompleksy cynku gdzie N = ligand N donorowy użyty do syntezy.

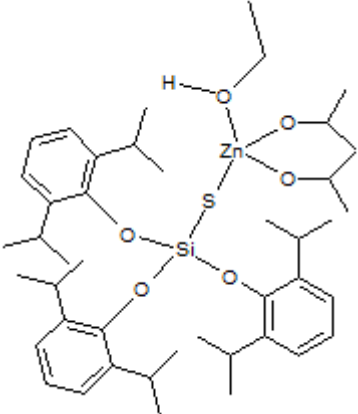
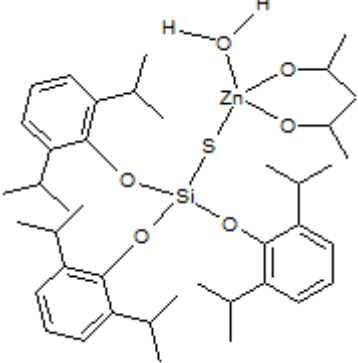
W cytowanych wyżej pracach oprócz kompleksów cynku o LK=5 otrzymano również związki cynku, w których otoczenie jonu cynku można przedstawić w uproszczony sposób jako ZnS_2N_2 [91,97,99], ZnN_3S^+ [92], ZnS_2NO [93,98], $ZnSO_2N$ [103]. Kompleksy te posiadają geometrię zniekształconego tetraedru.

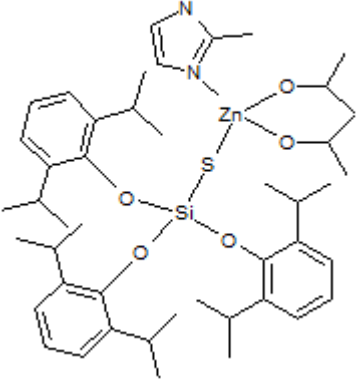
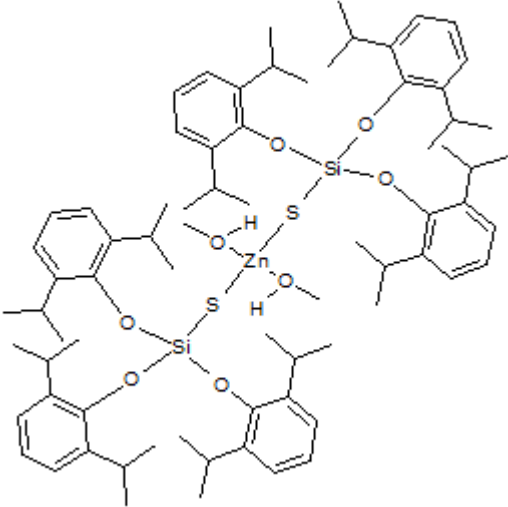
W pracach [86,92,93,102] opisano kompleksy cynku, w których w jednej komórce krystalizują obok siebie dwa różne kompleksy $Zn(II)$ połączone między sobą poprzez wiązanie wodorowe albo poprzez solwatującą cząsteczkę alkoholu.

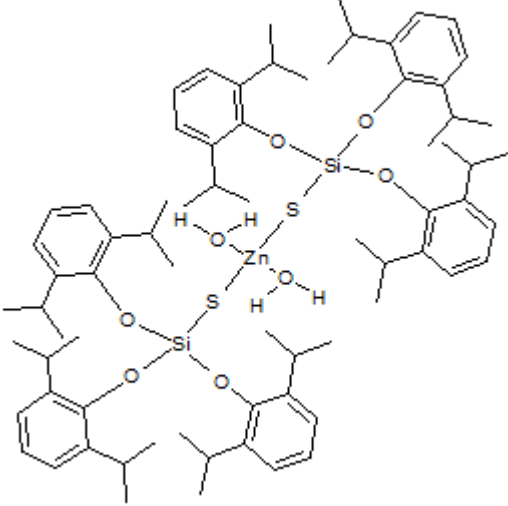
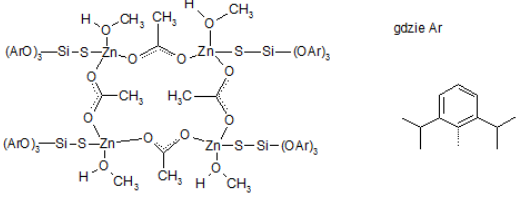
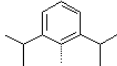
W literaturze opisano liczną grupę jednordzeniowych kompleksów kadmu zawierających jako ligandy reszty silanotiolanowe. Otrzymano cały szereg związków kompleksowych kadmu zbliżonych budową do kompleksów cynku, których koordynację można przedstawić schematycznie jako CdS_2NO_2 [104,105,106], a także kompleksy o liczbie koordynacyjnej 4, CdS_2N_2 [104,107]. Opisano związki, w których do atomu metalu skoordynowane są dwa atomy tlenu i siarki pochodzące od reszty TBST oraz atom azotu liganda N -donorowego tj. 1-metyloimidazolu, 4-hydroksymetyloimidazolu oraz 3,5-dimetylopirydyny. Kompleksy te posiadają geometrię piramidy trygonalnej.

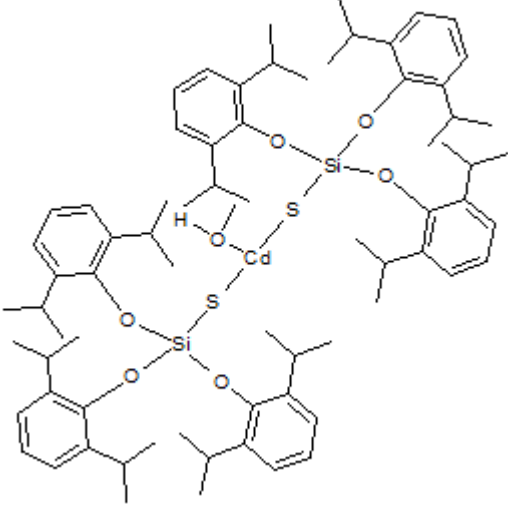
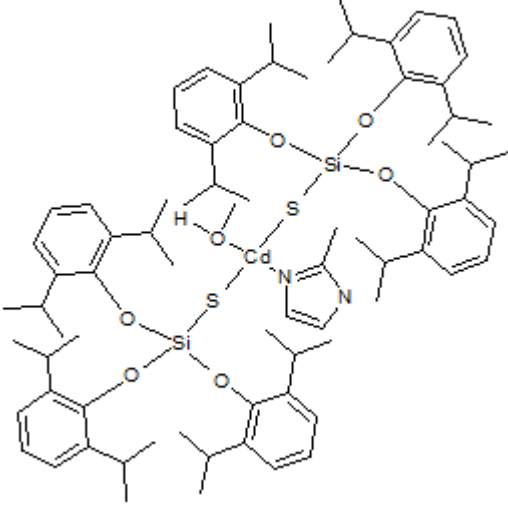
W swojej pracy badawczej podjęłam próbę syntezy biomimetycznych kompleksów β anhidrazy węglanowej wykorzystując jako ligand S -donorowy tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiol. Otrzymane związki zestawiono w tabeli 5

Tabela 5. Zestawienie otrzymanych kompleksów Zn(II) i Cd(II) z ligandem tris(2,6-diizopropylofenoksy)silanotiolanowym

| Nazwa związku | Wzór sumaryczny | Wzór strukturalny | Odnosnik |
|--|--|---|------------|
| [Zn{SSi(OAr) ₃ }(acac)(EtOH)] (5) | C _{46,5} H ₆₈ O ₆ SSiZn |  | Zał. 2/P.2 |
| [Zn{SSi(OAr) ₃ }(acac)(H ₂ O)] (6) | C _{43,5} H ₆₄ O ₇ SSiZn |  | Zał. 2/P.2 |

| | | | |
|---|--------------------------------|---|-------------------------|
| $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(C_4H_6N_2)]$ (7) | $C_{45}H_{65}N_2O_5SSiZn$ |  | Dane nieopublikowane |
| $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2]$ (8) | $2(C_{74}H_{110}ZnO_8S_2Si_2)$ |  | Zał.3/P.3 |

| | | | |
|--|---|--|-------------------|
| $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ <p>(9)</p> | $\text{C}_{86}\text{H}_{122}\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2\text{Zn}$ |  | <p>Zał. 3/P.3</p> |
| $[\text{Zn}_4(\text{CH}_3\text{OH})_4\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_4(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ <p>(10)</p> | $\text{C}_{156}\text{H}_{225}\text{O}_{24}\text{S}_4\text{Si}_4\text{Zn}_4$ |  <p>gdzie Ar</p>  | <p>Zał. 3/P.3</p> |

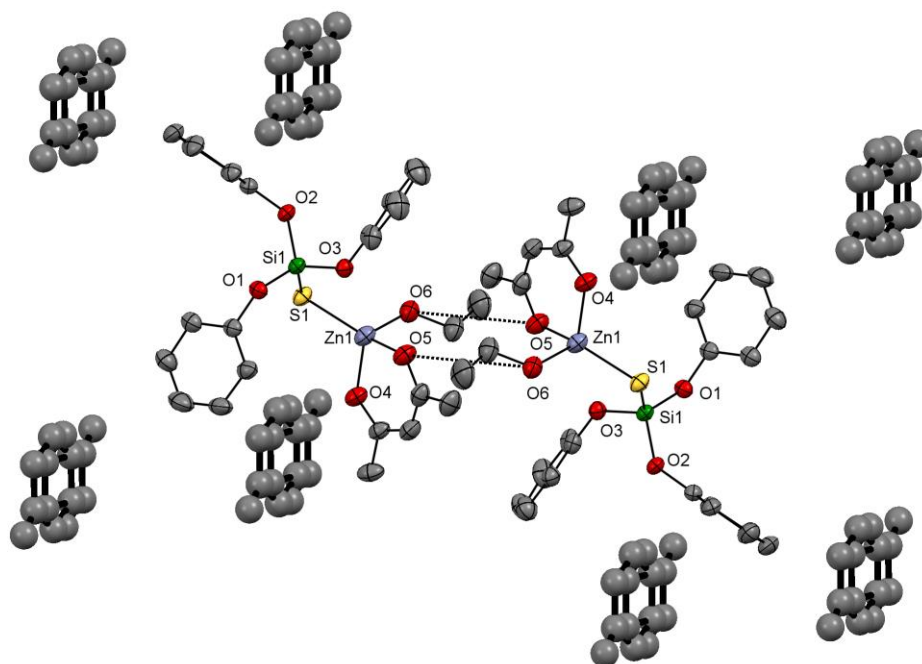
| | | | |
|--|--|---|-----------------------------|
| <p>$[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})] \text{ (11)}$</p> | <p>$\text{C}_{74}\text{H}_{110}\text{CdO}_8\text{S}_2\text{Si}_2$</p> |  | <p>Zał. 3/P.3</p> |
| <p>$[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2] \text{ (12)}$</p> | <p>$\text{C}_{41}\text{H}_{116}\text{CdN}_2\text{O}_7\text{S}_2\text{Si}_2$</p> |  | <p>Dane nieopublikowane</p> |

5.1 Reakcje tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiolu z solami cynku.

5.1.1 Reakcja TDST z acetyloacetonianem cynku w fazie alkoholowej i wodnej.

Pierwsze dwa kompleksy Zn(II) z ligandem tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiolanowym zostały otrzymane w wyniku reakcji TDST z acetyloacetonianem cynku w środowisku alkoholu etylowego oraz wody. Szczegółowy opis syntezy zamieszczono w publikacji P.2. Siłą napędową tej reakcji było wypieranie słabego CH-kwasu jakim jest acetyloaceton przez mocniejszy kwas jakim jest aryloksysilanotiol. W wyniku prostej reakcji wymiany podwójnej otrzymano $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}(\text{acac})(\text{EtOH})]$ (5) i $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})]$ (6) gdzie acac – acetyloacetonian, Ar – 2,6-diizopropylfenyl. Oba związki poddano badaniom rentgenostrukturalnym. Dane krystalograficzne tych związków przedstawiono w tabeli 6.

Związek (5) jest tetraedycznym kompleksem, w którym jon cynku jest otoczony przez 3 atomy tlenu liganda acetyloacetonianowego i etanolu oraz dodatkowo wiąże jeden atom siarki liganda tris(2,6 – diizopropylfenoksy)silanotiolanowego. Luki w przestrzeni krystalicznej wypełnione są przez nieuporządkowane cząsteczki toluenu. Grupa hydroksylowa cząsteczki etanolu tworzy wiązanie wodorowe $\text{OH}\cdots\text{O}$ z anionem acetyloacetonianowym sąsiedniej cząsteczki kompleksu (rys. 13).



Rys.13 Wiązania wodorowe występujące w $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(EtOH)]$ (5). Elipsoidy drgań termicznych 30%.
Dla czytelności rysunku usunięto atomy wodoru i grupy izopropylowe. Atomy węgla cząsteczek toluenu przedstawiono jako kule.

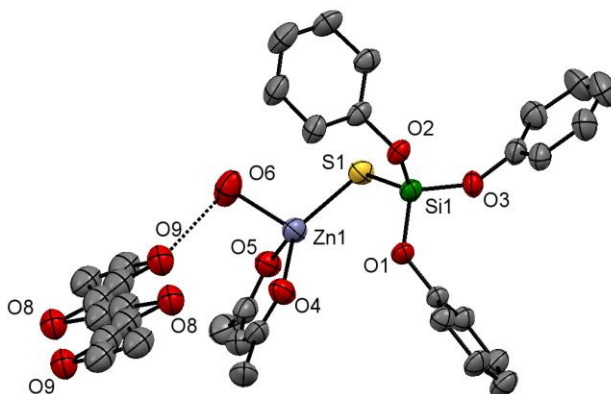
W związku (6), w którym jon cynku znajduje się w otoczeniu podobnym do otoczenia jonu cynku w kompleksie (5), skoordynowany etanol został zastąpiony przez cząsteczkę wody. Wymiana liganda nie wpływa na ogólną geometrię kompleksu, która w zasadzie pozostaje taka sama. Można to prześledzić na podstawie zestawienia długości wiązań i kątów dla obu związków zamieszczonego w tabeli 7. Jednakże wymiana liganda ma zdecydowany wpływ na upakowanie cząsteczek w kryształach. Cząsteczka wody zawiera dodatkowy atom wodoru, który może tworzyć wiązania wodorowe. Ponadto nieuporządkowane solwujące cząsteczki toluenu w kryształach zostały zastąpione przez solwujące cząsteczki acetyloacetonu przyjmujące dwa różne położenia w komórce elementarnej. Dla części symetrycznie niezależnej kryształów związku (6) zastosowano model nieuporządkowania cząsteczki acetyloacetonu w dwóch pozycjach. pomiędzy grupą karbonylową acetyloacetonu, a cząsteczką wody tworzą się wiązania wodorowe (rys. 14).

Tabela 6. Dane krystalograficzne $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(EtOH)]$ (5), $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(H_2O)]$ (6)

| Nazwa związku | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(EtOH)]$ (5) | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(H_2O)]$ (6) |
|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Wzór sumaryczny | $C_{46,5}H_{68}O_6SSiZn$ | $C_{43,5}H_{64}O_7SSiZn'$ |
| Masa molowa | 848,6 | 824,47 |
| Temperature /K | 298(2) | 298(2) |
| Długość fali /Å | 0,71073 (Mo K_α) | 0,71073 (Mo K_α) |
| Układ | trójskośny | trójskośny |
| Grupa przestrzenna | P-1 | P-1 |
| a /Å | 11,4794(6) | 11,5878(11) |
| b /Å | 12,4070(6) | 12,8151(10) |
| c /Å | 18,2427(9) | 18,4508(17) |
| α /deg | 72,017(5) | 72,260(8) |
| β /deg | 84,044(4) | 82,188(8) |
| γ /deg | 87,136(4) | 63,586(9) |
| V /Å ³ | 2457,5(2) | 2337,2(4) |
| Z | 2 | 2 |

Tabela 7. Wybrane długości kątów i wiązań dla $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(EtOH)]$ (5)
i $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(H_2O)]$ (6)

| Związek Długość wiązania[Å] | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(EtOH)]$ (5) | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(H_2O)]$ (6) |
|--------------------------------|---|---|
| Zn1 - O5 | 1,926(4) | 1,970(5) |
| Zn1 - O4 | 1,995(4) | 1,938(4) |
| Zn1 - O6 | 2,056(4) | 2,068(6) |
| Zn1 - S1 | 2,2219(14) | 2,2449(18) |
| Si1 - O2 | 1,619(3) | 1,641(4) |
| Si1 - O1 | 1,627(3) | 1,655(4) |
| Si1 - O3 | 1,628(3) | 1,626(4) |
| Si1 - O4 | 2,0737(17) | 2,089(3) |
| Długości kątów [deg] | | |
| O5-Zn1-O4 | 95,23(15) | 95,5(2) |
| O5-Zn1-O6 | 101,30(17) | 100,1(3) |
| O4-Zn1-O6 | 98,36(16) | 96,4(3) |
| O5-Zn1-S1 | 137,32(12) | 114,42(15) |
| O4-Zn1-S1 | 110,44(11) | 135,78(15) |
| O6-Zn1-S1 | 107,66(12) | 108,7(2) |



Rys.14 Wiązania wodorowe występujące w $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(H_2O)]$ (6). Elipsoidy drgań termicznych 30%.
Dla czytelności rysunku usunięto atomy wodoru oraz grupy izopropylowe.

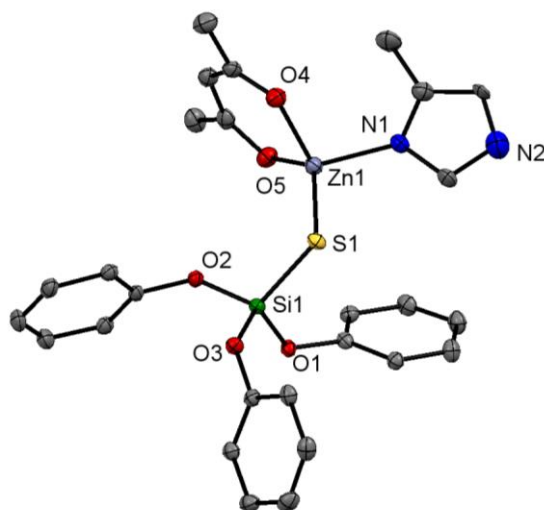
Geometria koordynacyjna jonu metalu w kompleksach (5) i (6) jest podobna. Jednak próby nałożenia struktur wykazały, że związki te są pseudo atropoizomerami. Spowodowane jest to różnicą chiralności anionu tris(2,6-diizopropylufenoksylsylanotiolanowego), o której pisał m.in. Herman ze współpracownikami [108].

Warto zauważyć, że otrzymany $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(H_2O)]$ (6) jest związkiem jednordzeniowym zaś otrzymane w 2001 r przy użyciu tri-*tert*-butoksylsilanotiolu $[Zn\{\mu\text{-}SSi(OBu^t)_3\}(acac)]_2$ i $\{[(Bu^tO)_3SiS](H_2O)_2Zn\{\mu\text{-}SSi(OBu^t)_3\}Zn(acac)\{SSi(OBu^t)_3\}\}$, są związkami dwurdzeniowym [85]. Ta różnica spowodowana jest prawdopodobnie rodzajem silanotiolu, który został użyty do syntezy związków kompleksowych. TDST jest związkiem większym w porównaniu do TBST. Posiada on większą zawadę steryczną, która utrudnia powstawanie kompleksów dwurdzeniowych.

W celu otrzymania heteroligandowych kompleksów cynku naśladujących strukturę centrum aktywnego anhydrazy węglanowej przeprowadzono reakcję TDST z acetyloacetonianem cynku oraz 2 – metyloimidazolem. Syntezę przeprowadzono w następujący sposób: 1 mmol TDST (0,592g), 0,5 mmola $Zn(acac)_2$ oraz 0,5 mmol 2-metyloimidazolu rozpuszczono w 2 ml osuszonego i przedestylowanego toluenu. Reakcja była prowadzona w atmosferze gazu obojętnego. Otrzymaną mieszaninę przesączono przy użyciu nuczy filtracyjnej. Klarowny roztwór przechowywano w temp. 0 °C. Otrzymano mieszaninę produktów – bezbarwny osad siarczku cynku w postaci proszku oraz krystaliczny produkt, który poddano badaniom rentgenostrukturalnym. Wyizolowano w postaci krystalicznej kompleks cynku



[Zn{SSi(OAr)₃}(acac)(C₄H₆N₂)] (7) o LK=4, w którym atom centralny związany jest przez dwa atomy tlenu pochodzące od acetyloacetonianu, siarkę reszty silanotiolanowej oraz atom azotu obojętnej cząsteczki 2-metyloimidazolu (Rys. 15). Związek o bardzo podobnej koordynacji jonu cynku [Zn{SSi(OtBu)₃}(acac)(C₆H₁₀N₂)] otrzymała Dołęga ze współpracownikami w 2009 roku [103]. Jako liganda S-donorowego wykorzystano związek TBST, zaś jako liganda N-donorowego użyto 2-izopropylimidazolu. Porównanie danych strukturalnych uzyskanych dla obu związków oraz wybrane parametry geometryczne wyznaczonej struktury molekularnej przedstawiono odpowiednio w tabelach 8 i 9. Długości wiązań oraz wybranych kątów dla tych kompleksów są do siebie zbliżone mimo użycia innego liganda silanotiolanowego o większej zawadzie sterycznej.



Rys.15. Struktura krystalograficzna kompleksu [Zn{SSi(OAr)₃}(acac)(C₄H₆N₂)] (7). Elipsoidy drgań termicznych 30%. Dla czytelności rysunku usunięto atomy wodoru oraz grupy izopropylowe.

Tabela 8. Dane krystalograficzne $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(C_4H_6N_2)](7)$

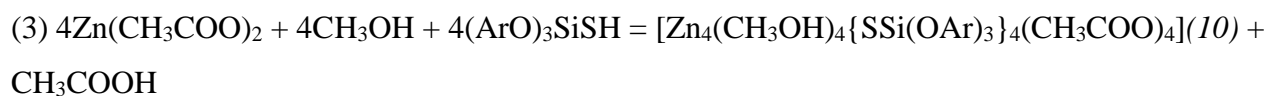
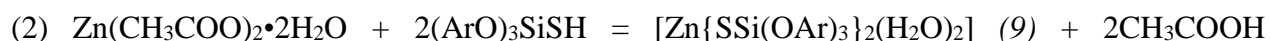
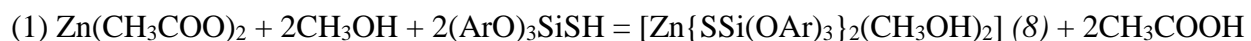
| | |
|-------------------------|--|
| Nazwa związku | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(C_4H_6N_2)](7)$ |
| Wzór sumaryczny | $C_{45}H_{65}CdN_2O_5Si$ |
| Masa molowa [g/mol] | 839,51 |
| Temperature /K | 150,0(2) |
| Długość fali /Å | 0,71073 (Mo $K\alpha$) |
| Układ krystalograficzny | rombowy |
| Grupa przestrzenna | $P2_12_12_1$ |
| a /Å | 11,2666(3) |
| b /Å | 18,2923(4) |
| c /Å | 21,7528(5) |
| α /deg | 90,00 |
| β /deg | 90,00 |
| γ /deg | 90,00 |
| V /Å ³ | 4483,08(19) |
| Z | 4 |

Tabela 9. Wybrane długości wiązań i kątów dla $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(C_4H_6N_2)](7)$ i $[Zn\{SSi(OtBu)_3\}(acac)(C_6H_{10}N_2)]$

| Wybrane długości [Å] | | |
|----------------------|--|---|
| | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}(acac)(C_4H_6N_2)](7)$ | $[Zn\{SSi(OtBu)_3\}(acac)(C_6H_{10}N_2)]$ |
| N1–Zn1 | 2,009(3) | 2,008(2) |
| Zn1–S1 | 2.2699(9) | 2,2602(17) |
| Zn1 – O4 | 1,996(3) | 2,0031(18) |
| Zn1 – O5 | 1,940(3) | 1,9683(19) |
| Wybrane kąty [°] | | |
| O5–Zn1–O4 | 94,96(11) | 94,12(8) |
| O5–Zn1–N1 | 111,95(13) | 103,01(9) |
| O4–Zn1–N1 | 105,92(12) | 102,32(9) |
| O5–Zn1–S1 | 129,83(9) | 126,96(6) |
| O4–Zn1–S1 | 106,78(8) | 106,57(6) |
| N1–Zn1–S1 | 104,74(9) | 118,57(7) |

5.1.2 Reakcje tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanoliolu z octanem cynku.

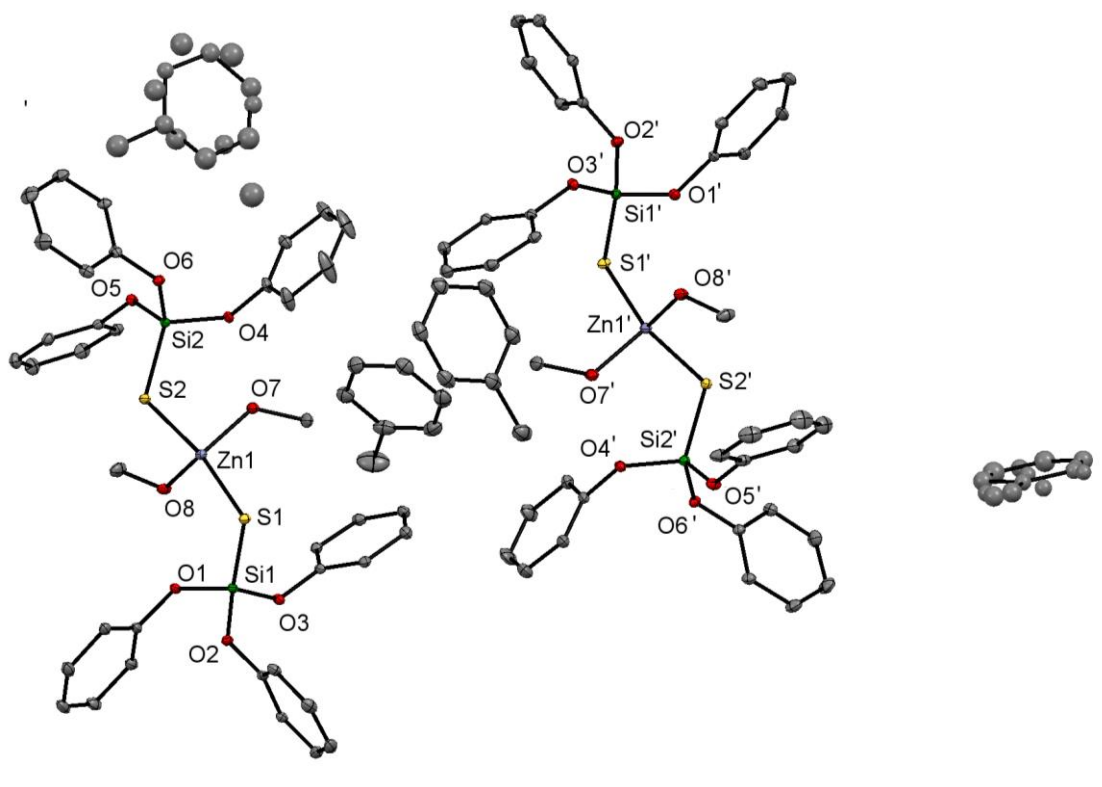
Do syntezy kolejnych kompleksów Zn(II) z ligandem silanotiolanowym użyto uwodnionego i bezwodnego octanu cynku. Syntezy przeprowadzono wg poniższych reakcji:



gdzie Ar – 2,6-diizopropylfenyl. Dokładny opis syntez został przedstawiony w załączniku 3.

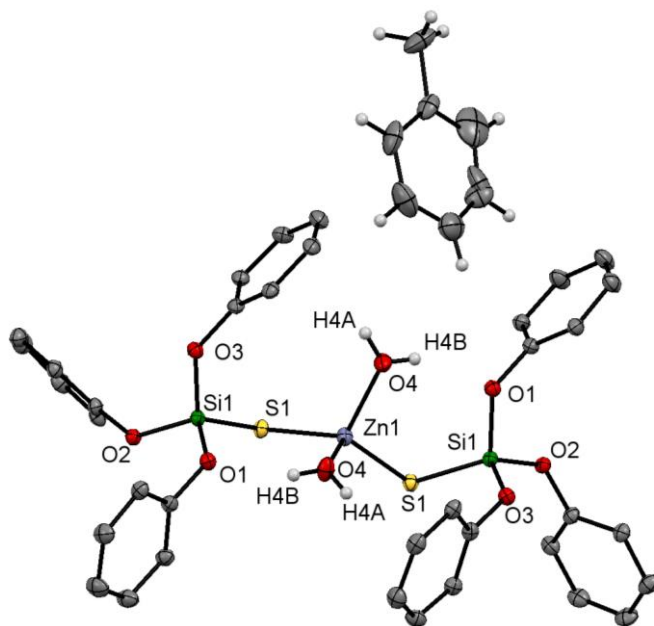
Reakcje (1), (2) i (3) zostały przeprowadzone w mieszaninie toluen-metanol. Produkty reakcji krystalizują natychmiast po zmieszaniu substratów. Jakakolwiek zmiana stosunku objętościowego rozpuszczalników lub molowego reagentów prowadziła do otrzymania jedynie produktu hydrolizy powstających kompleksów czyli siarczku cynku. Do reakcji (1) i (3) użyto substratów i rozpuszczalników, które poddano procesowi osuszania. Otrzymane kompleksy poddano badaniom rentgenostrukturalnym i spektroskopowym. Wybrane dane krystalograficzne oraz długości wybranych wiązań i kątów dla związków (8), (9) i (10) zostały przedstawione w tabeli 10 i tabeli 11 odpowiednio.

$[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] (8)$ (Rys. 16) jest tetraedycznym kompleksem cynku z dwoma ligandami silanotiolanowymi i dwoma cząsteczkami metanolu. Krystalizuje on z mieszaniny rozpuszczalników toluen – metanol 1:5 w układzie rombowym. W części symetrycznie niezależnej komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] (8)$ z ligandami silanotiolanowymi o różnej chiralności. Luki w sieci krystalicznej wypełnione są przez solwujące cząsteczki toluenu. W kryształach związku (8) można zaobserwować dwa enancjomery TDST które oznaczono jako P (wszystkie kąty torsyjne S-Si-O-C mają wartość dodatnią) oraz M (wszystkie kąty torsyjne S-Si-O-C mają wartość ujemną).



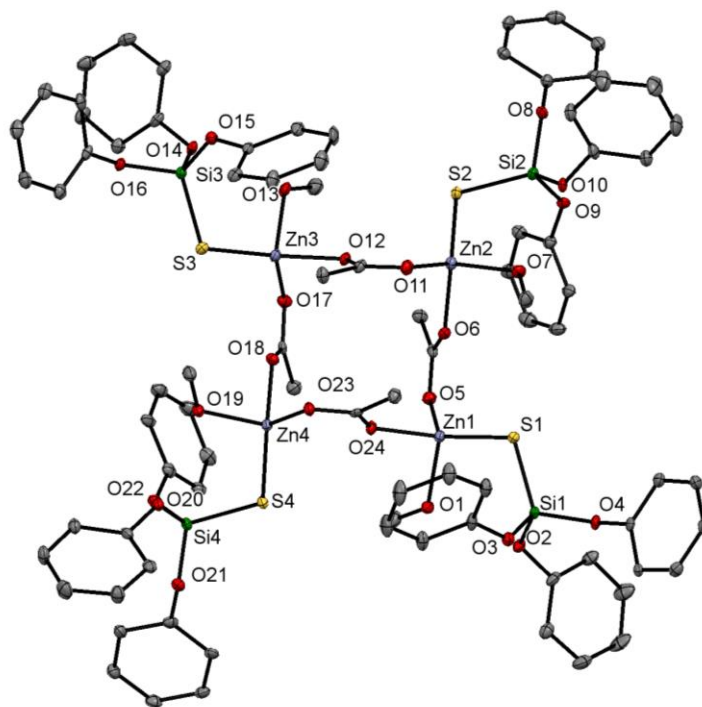
Rys.16. Struktura krystalograficzna kompleksu $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2]$ (8). Elipsoidy drgań termicznych 30%.
Dla czytelności rysunku usunięto atomy wodoru oraz grupy izopropylowe.

W związku $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(H_2O)_2]$ (9) (Rys. 17) dwie cząsteczki metanolu zostały zastąpione przez dwie cząsteczki wody pomimo niskiego stężenia wody w środowisku reakcji. Wymiana ta jest związana z reorganizacją hydrofobowego środowiska wokół jonu Zn(II) jakie tworzą silanotiolanowe ligandy. Do syntezy kompleksu (9) wykorzystano zakupione substraty i rozpuszczalniki, których nie poddano procesowi osuszania jak to miało miejsce podczas syntezy kompleksu (8). Związek ten w przeciwieństwie do $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2]$ krystalizuje w układzie jednoskośnym. Część symetrycznie niezależną komórki elementarnej stanowi połowa cząsteczki kompleksu (9). Luki w sieci krystalicznej wypełnione są przez nieuporządkowane solwujące cząsteczki toluenu. Skręcalność ligandów jest taka sama jak w związku (8): P i M. W tym tetraedrycznym kompleksie pierścienie fenyłowe liganda silanotiolanowego wraz z atomami tlenu są przesunięte o $0,06\text{\AA}$ w porównaniu do kompleksu $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2]$.



Rys.17. Struktura krystalograficzna kompleksu $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(H_2O)_2]$ (9). Elipsoidy drgań termicznych 30%.
Dla czytelności rysunku usunięto atomy wodoru oraz grupy izopropylowe.

W wyniku zmniejszenia stosunku molowego TDST do octanu cynku otrzymano czterordzeniowy związek kompleksowy $[Zn_4(CH_3OH)_4\{SSi(OAr)_3\}_4(CH_3COO)_4]$ (10) (Rys. 18). Kompleks krystalizuje z toluenu w układzie jednoskośnym. Każdy z jonów cynku posiada LK=4 o zmienionej koordynacji w porównaniu do związków (8) i (9). Jony Zn^{2+} połączone są poprzez mostkujące jony octanowe przez co tworzą zamknięty hydrofilowy rdzeń, ponadto do każdego jonu cynku przyłączone są reszty tiolanowe pochodzące od TDST i obojętne cząsteczki metanolu. Pomiędzy cząsteczkami kompleksu występują tylko słabe oddziaływania międzycząsteczkowe typu van der Waalsa. Strukturę stabilizują solwatające cząsteczki toluenu jednak ze względu na znaczny stopień ich nieuporządkowania usunięto je z modelu za pomocą instrukcji squeeze w programie PLATON.



Rys.18. Struktura krystalograficzna kompleksu $[Zn_4(CH_3OH)_4\{SSi(OAr)_3\}_4(CH_3COO)_4]$ (10). Elipsoidy drgań termicznych 30%. Dla czytelności rysunku usunięto atomy wodoru oraz grupy izopropylowe.

Tabela 10. Dane krystalograficzne $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2](8)$, $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(H_2O)_2](9)$ $[Zn_4(CH_3OH)_4\{SSi(OAr)_3\}_4(CH_3COO)_4](10)$

| Nazwa związku | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2](8)$ | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(H_2O)_2](9)$ | $[Zn_4(CH_3OH)_4\{SSi(OAr)_3\}_4(CH_3COO)_4](10)$ |
|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---|
| Wzór | $2(C_{74}H_{110}ZnO_8S_2Si_2)$ | $C_{86}H_{122}O_8S_2Si_2Zn$ | $C_{156}H_{225}O_{24}S_4Si_4Zn_4$ |
| Masa molowa | 3271,52 | 1469,5 | 2993,48 |
| Temperature /K | 100 | 120 | 100 |
| Długość fali /Å | 0,71073 (Mo K_α) | 0,71073 (Mo K_α) | 0,71073 (Mo K_α) |
| Układ | rombowy | Jednoskośny | Jednoskośny |
| Grupa | P1 | $I2_1/a$ | $P2_1/c$ |
| Wymiary komórki elementarnej | | | |
| a /Å | 16,0638(9) | 25,062(6) | 28,187(6) |
| b /Å | 24,0988(13) | 12,7359(17) | 39,831(8) |
| c /Å | 27,5030(15) | 28,085(6) | 19,793(4) |
| α /deg | 109,787(2) | 90,00 | 90,00 |
| β /deg | 105,457(2) | 111,427(17) | 93,85(3) |
| γ /deg | 98,688(2) | 90,00 | 90,00 |
| Z | 4 | 4 | 4 |

Tabela 11. Wybrane długości wiązań i kątów $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2](8)$, $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(H_2O)_2](9)$
 $[Zn_4(CH_3OH)_4\{SSi(OAr)_3\}_4(CH_3COO)_4](10)$

| Wybrane długości wiązań [Å] | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---|
| Nazwa związku | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2](8)$ | $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(H_2O)_2](9)$ | $[Zn_4(CH_3OH)_4\{SSi(OAr)_3\}_4(CH_3COO)_4](10)$ |
| Zn1-S1 | 2,2692(5) | 2,2484(7) | 2,2443(14) |
| Zn1-S2 | 2,2673(5) | | |
| Zn2-S2 | | | 2,2428(14) |
| Zn3 – S3 | | | 2,2499(15) |
| Zn4 – S4 | | | 2,2435(14) |
| Zn1 – O7 | 2,0359(13) | | |
| Zn1 – O8 | 2,0273(13) | | |
| Zn1 – O4 | | 2,046(2) | |
| S1 – Si1 | 2,0678(7) | 2,0586(9) | 2,0671(18) |
| S2 – Si2 | 2,0662(6) | | 2,0643(18) |
| S3 – Si3 | | | 2,0643(19) |
| S4 – Si4 | | | 2,0646(18) |
| Zn1 – O1 | | | 2,041(4) |
| Zn2 – O5 | | | 2,040(4) |
| Zn3 – O9 | | | 2,058(4) |
| Zn4 – O13 | | | 2,040(4) |
| Wybrane kąty [°] | | | |
| O8-Zn1-S1 | 109,50(4) | | |
| O7-Zn1-S1 | 106,45(4) | | |
| O8-Zn1-S2 | 106,95(4) | | |
| O7-Zn1-S2 | 110,01(4) | | |

| | | | |
|-----------------|-------------|-----------|------------|
| Si2-S2- Zn1 | 107,26(2) | | |
| Si1-S1- Zn1 | 108,32(2) | 105,54(4) | |
| O8-Zn1- O7 | 99,62(6) | | |
| S1-Zn1- S2 | 122,030(19) | | |
| O4-Zn1- S1 | | 107,77(7) | |
| O1-Zn1- S1 | | | 108,22(11) |
| O5-Zn2- S2 | | | 108,11(11) |
| O9-Zn3- S3 | | | 107,41(10) |
| O13- Zn4-S4 | | | 107,96(11) |
| Zn1-S1- Si1 | | | 106,78(16) |
| Zn2-S2- Si2 | | | 106,75(7) |
| Zn3-S3- Si3 | | | 107,31(7) |
| Zn4-S4- Si4 | | | 106,96(7) |
| O24- Zn1-O17 | | | 98,88(15) |
| O18- Zn2-O19 | | | 99,52(15) |
| O20- Zn3-O21 | | | 99,42(15) |
| O22- Zn4-O23 | | | 98,41(14) |

5.2 Związki kompleksowe kadmu zawierające ligandy tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiolanowe.

Kadm jest pierwiastkiem podobnym do cynku i zazwyczaj występuje na II stopniu utlenienia. Jony Zn(II) są nieco mniejsze niż jony Cd(II). Rozmiary tych jonów dla liczby koordynacyjnej $LK = 4$ wynoszą odpowiednio $0,6\text{\AA}$ i $0,78\text{\AA}$. Polaryzowalne jony Cd(II) wykazują silne powinowactwo do donorowych atomów siarki znajdujących się w grupach tiolanowych [19,109]. Ze względu na podobne właściwości chemiczne cynku i kadmu możliwe jest wykorzystanie Cd(II) jako sondy w cynkowych centrach aktywnych enzymów. Po wymianie jonu cynku w badanym białku na jony kadmu jest ono badane za pomocą ^{113}Cd NMR. Technika ta jest niezwykle czuła. Szeroki zakres przesunięcia chemicznego nawet do 900 ppm pozwala na określenie zmian zachodzących w najbliższym otoczeniu atomu kadmu [110-113].

5.2.1 Reakcja tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiolu z octanem kadmu.

W wyniku reakcji tris(2,6–diizopropylfenoksy)silanotiolu z octanem kadmu otrzymano związek kompleksowy $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (11) (Rys. 19). Poddano go badaniom rentgenostrukturalnym i spektroskopowym. Dane krystalograficzne oraz wybrane długości wiązań i kątów zestawiono w tabeli 12 i tabeli 13 odpowiednio. Syntezę przeprowadzono wg poniższej reakcji:

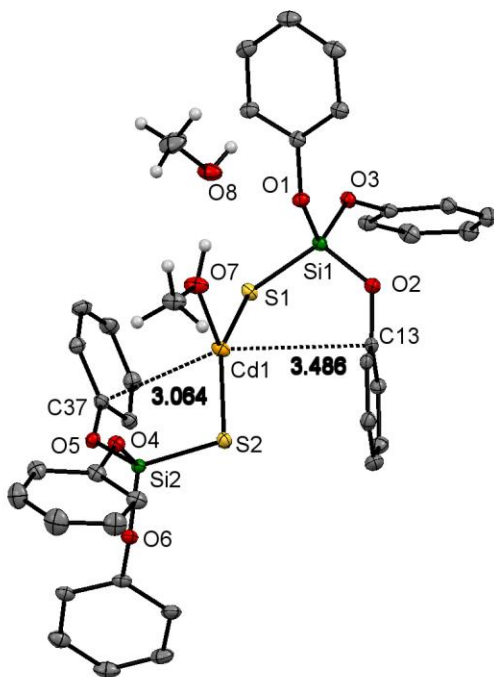


Produkt ten krystalizuje jedynie z mieszaniny rozpuszczalników toluen – metanol 1:5. Z jonom kadmu związane są dwie reszty silanotiolanowe oraz cząsteczka metanolu. Luki w sieci krystalicznej wypełnione są przez solwujące cząsteczki metanolu, które tworzą wiązanie wodorowe z atomami tlenu cząsteczek metanolu skoordynowanych do jonu kadmu. W opisywanym kompleksie kadm ma wyjątkowo niską liczbę koordynacyjną wynoszącą 3 co jest bardzo nietypowe dla kompleksów tego jonu metalu ze względu na jego znaczny promień

jonowy. W otrzymanym kompleksie $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (11) można jednak zaobserwować dodatkowe oddziaływania typu kation- π jonu kadmu z atomami węgla pierścieni fenylowych TDST Cd1-C13 3,486(3) Å i Cd1-C37 3,064(3) Å co zwiększa pozornie niską liczbę koordynacyjną jonu kadmu do 5 (Rys 19). Pomimo tego że związki (8) i (11) były otrzymywane w podobny sposób oddziaływania takie nie występują w otrzymanym kompleksie $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$.

Przykłady kompleksów, w których jon Cd^{2+} posiada LK=3 z ligandami siarkowymi możemy znaleźć w publikacjach [87,115-117]. Santos w swojej publikacji przedstawił jednordzeniowy kompleks Cd(II), którego koordynację można przedstawić schematycznie jako CdS_3 [115]. W pracach [87,116,117] opisano syntezę dwurdzeniowych kompleksów Cd(II), w których każdy jon Cd^{2+} posiada LK=3 o koordynacji CdS_3 .

Zmierzono przesunięcie chemiczne w NMR dla ^{113}Cd w związku (11). Wynosi ono 360 ppm co potwierdza obecność w roztworze jonów kadmu(II) związanych z dwoma ligandami silanotiolanowymi [112].



Rys.19. Struktura krystalograficzna kompleksu $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (11). Elipsoidy drgań termicznych 30%.
Dla czytelności rysunku usunięto atomy wodoru oraz grupy izopropylowe.

Tabela 12. Dane krystalograficzne $[Cd\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)]$ (11)

| | |
|---------------------|-------------------------------------|
| Nazwa związku | $[Cd\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)]$ (11) |
| Wzór sumaryczny | $C_{74}H_{110}CdO_8S_2Si_2$ |
| Masa molowa [g/mol] | 1360,32 |
| Temperature /K | 120,0(2) |
| Długość fali /Å | 0,71073 (Mo K_α) |
| Układ | jednoskośny |
| Grupa przestrzenna | $P2_1/c$ |
| a /Å | 17,0361(8) |
| b /Å | 20,7953(9) |
| c /Å | 21,8995(10) |
| α /deg | 90 |
| β /deg | 104,873(5) |
| γ /deg | 90 |
| V /Å ³ | 7498,4(6) |
| Z | 4 |

Tabela 13. Wybrane długości wiązań i kątów $[Cd\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)]$ (11)

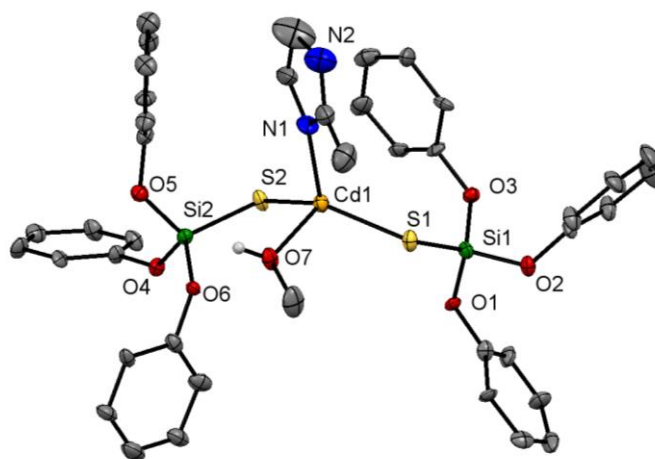
| Wybrane długości [Å] | |
|----------------------|-------------------------------------|
| Nazwa związku | $[Cd\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)]$ (11) |
| Cd1-O7 | 2,326(2) |
| Cd1-S1 | 2,4270(7) |
| Cd1-S2 | 2,4299(7) |
| S1-Si1 | 2,0873(9) |
| S2-Si2 | 2,0840(9) |
| Wybrane kąty [°] | |
| O7-Cd1-S1 | 108,05(5) |
| O7-Cd1-S2 | 100,45(5) |
| S1-Cd1-S2 | 149,30(2) |
| Si1-S1-Cd1 | 103,27(3) |
| Si2-S2-Cd1 | 107,41(3) |
| O7-Cd1-S1 | 108,05(5) |

5.2.2 Reakcja związku (11) z 2-metyloimidazolem (dane nieopublikowane).

Opisany powyżej oraz w załączniku 3 związek (11) został wykorzystany jako substrat w reakcji z 2-metyloimidazolem. Reakcję tą przeprowadzono w następujący sposób: 5 mmol (0,68 g) $[Cd\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)]$ (11) rozpuszczono w 2 ml toluenu, a 2 mmol (0,16 g) 2-metyloimidazolu rozpuszczono w 3 ml metanolu w temperaturze pokojowej. Oba roztwory



zmieszano. Ponieważ roztwór otrzymany po zmieszaniu wykazywał lekkie zmętnienie przesączono go. Z przesączu już w trakcie sączenia krystalizował produkt w postaci bezbarwnych kryształów. Otrzymane kryształy rekrystalizowano z 5 ml metanolu poprzez powolne odparowywanie rozpuszczalnika. Dla kryształów przeprowadzono analizę rentgenostrukturalną, w wyniku której ustalono, że otrzymany kompleks kadmu ma wzór $[Cd(CH_3OH)(C_4H_6N_2)(\{SSi(OAr)_3\})_2]$ (12) (Rys. 20). Otrzymany kompleks przypomina swoją budową miejsce aktywne w anhydrazie węglanowej spotykanej u roślin wyższych. Atom kadmu otoczony jest przez dwie reszty silanotiolanowe, jedną cząsteczkę 2-metyloimidazolu oraz skoordynowany metanol, który tworzy wiązanie wodorowe z atomem tlenu pochodzącym od reszty TDST. Liczba koordynacyjna jonu kadmu w tym kompleksie wynosi 4. Dane krystalograficzne oraz wybrane długości wiązań i kątów przedstawiono w tabelach 14 i 15. Podobnej koordynacji wokół jonu kadmu nie otrzymano dla kompleksów kadmu z ligandem *tert*-butoksilanotiolanowym.



Rys .20. Struktura krystalograficzna kompleksu $[Cd(CH_3OH)(C_4H_6N_2)(\{SSi(OAr)_3\})_2]$ (12). Elipsoidy drgań termicznych 30%. Dla czytelności rysunku usunięto atomy wodoru oraz grupy izopropylowe.

Tabela 14. Dane krystalograficzne $[Cd(CH_3OH)(C_4H_6N_2)(\{SSi(OAr)_3\})_2](12)$

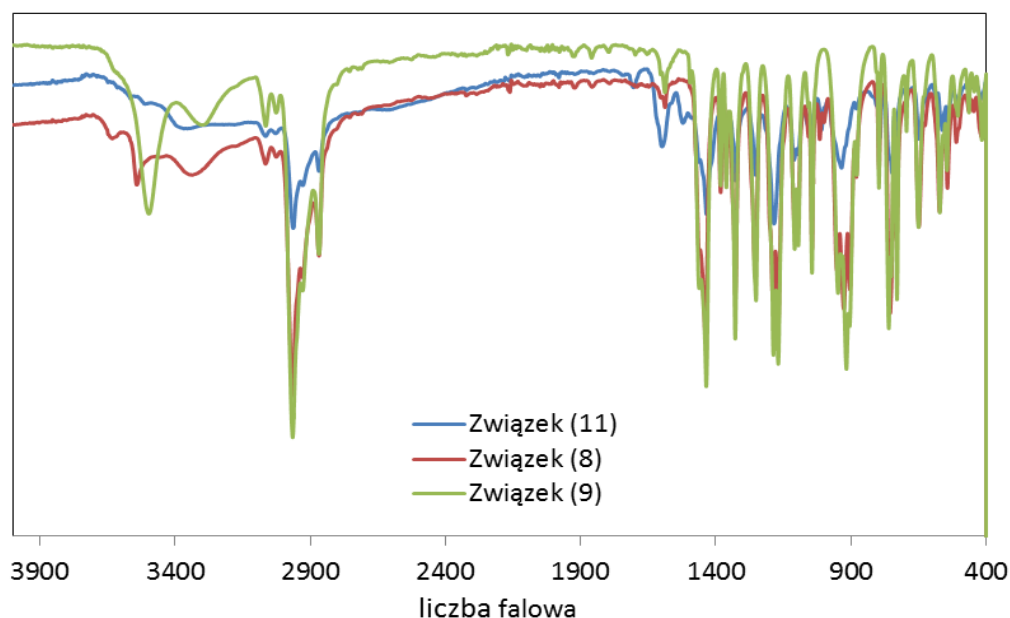
| | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Wzór sumaryczny | $C_{77} H_{112} Cd N_2 O_7 S_2 Si_2$ |
| Masa molowa [g/mol] | 1410,39 |
| Temperature /K | 120,0(2) |
| Długość fali /Å | 0,71073 (Mo K_α) |
| Układ krystalograficzny | jednoskośny |
| Grupa przestrzenna | $P2_1/c$ |
| a /Å | 17,0371(8) |
| b /Å | 22,1026(10) |
| c /Å | 21,0081(10) |
| α /deg | 90,042(4) |
| β /deg | 105,522(4) |
| γ /deg | 90,032(4) |
| V /Å ³ | 7622,4(6) |
| Z | 4 |

Tabela 15. Wybrane długości wiązań i kątów dla $[Cd(CH_3OH)(C_4H_6N_2)(\{SSi(OAr)_3\})_2](12)$

| Wybrane długości [Å] | |
|----------------------|------------|
| N1–Cd1 | 2,237(7) |
| Cd1–S1 | 2,4355(19) |
| Cd1–S2 | 2,4281(19) |
| Cd1 – O7 | 2,360(5) |
| S1–Si1 | 2,058(3) |
| S2–Si2 | 2,061(3) |
| Wybrane kąty [°] | |
| O7–Cd1–S1 | 92,45(14) |
| O7–Cd1–S2 | 103,08(14) |
| S1–Cd1–S2 | 142,08(7) |
| Si1–S1–Cd1 | 111,82(10) |
| Si2–S2–Cd1 | 108,69(9) |
| N1–Cd1–O7 | 92,2(2) |
| N1–Cd1–S2 | 109,1(2) |
| N1–Cd1–S1 | 104,5(2) |

5.3 Badania w podczerwieni

Badania w podczerwieni dla związków (8), (9), (11) zostały wykonane w cieple stałym. Widma FT-IR dla kompleksu (8) i (11) posiadają bardzo szerokie i złożone pasmo grupy OH---O pochodzące od cząsteczki metanolu w kompleksach. Można także zauważyć, że w temperaturze pokojowej cząsteczka metanolu w związkach (8) i (11) opuszcza kryształ przez co widma dla tych kompleksów stają się do siebie bardzo podobne (Rys. 21)



Rys. 21 Widma IR wykonane dla $[Cd\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)]$ (11), $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(CH_3OH)_2]$ (8), $[Zn\{SSi(OAr)_3\}_2(H_2O)_2]$ (9)

Widmo FT-IR dla kompleksu (9) charakteryzuje się obecnością dwóch wyodrębnionych pasm drgań rozciągających OH, które zaangażowane są w tworzenie dwóch różnych oddziaływań OH ---X: (Rys. 21)

- pasmo przy 3497 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym grupy OH oddziałującej z grupą fenylową liganda silanotiolanowego OH--- π
- szerokie pasmo świadczy o zaangażowaniu grupy hydroksylowej w tworzeniu wiązań wodorowych OH---O.



6 Wnioski

Prawidłowe dobranie warunków reakcji (temperatury) ma wpływ na przebieg reakcji alkoholizy disiarczku krzemu. Ilość podstawników w pozycji *orto* użytego fenolu, czy też zawada steryczna w bezpośrednim sąsiedztwie nukleofilowego atomu tlenu alkoholu, ma wpływ na rodzaj otrzymywanych związków: silanotiole, cyklodisilanianów czy tetrafenoksylanów. Grupa OH 2,6-diizopropylfenolu znajduje się w otoczeniu objętościowych podstawników alkilowych i w reakcji 2,6-diizopropylfenolu z disiarczkiem krzemu nie tworzy się tetrafenoksylan. Inaczej przebiega reakcja z użyciem 2-izopropylfenolu, który z łatwością reaguje z disiarczkiem krzemu z utworzeniem pełnego estru kwasu ortokrzemowego. Na przebieg reakcji disiarczku krzemu z fenolami duży wpływ ma również temperatura prowadzenia procesu.

W wyniku reakcji TDST z octanem kadmu i octanem cynku otrzymano związki kompleksowe. Na przebieg reakcji znaczący wpływ ma stosunek molowy reagentów oraz dobór rozpuszczalników. Zmiana stosunku molowego (2,6-diizopropylfenoksy)silanotiole do octanu cynku oraz stosunku objętościowego rozpuszczalników spowodowała otrzymanie dwóch różnych kompleksów: jednordzeniowego i czterordzeniowego. Mimo tego, że związki $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (11) i $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (8) były otrzymywane w podobny sposób to posiadają różną liczbę koordynacyjną. Spowodowane jest to oddziaływaniami typu kation- π jonu kadmu z pierścieniami fenyłowymi (2,6-diizopropylfenoksy)silanotiolanowymi co zwiększa liczbę koordynacyjną jonu kadmu do 5. Oddziaływania takie nie występują w otrzymanym kompleksie cynku $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$. Znaczący wpływ na rodzaj otrzymanych związków ma również stopień osuszenia rozpuszczalników co wykazano podczas syntezy $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (8) oraz $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OAr})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9).

Zastosowanie silanotiole o zwiększonej zawadzie sterycznej doprowadziło do wyizolowania pierwszego silanotiolanowego kompleksu kadmu o LK=4 i składzie ligandów zbliżonym do miejsca wiązania kadmu w centrum aktywnym β anhydrazy węglanowej i jednocześnie dehydrogenazy alkoholowej. Scharakteryzowane wcześniej kompleksy Cd(II) z ligandem tri-*tert*-butoksylanotiolanowym wykazywały LK=5.

Prawie wszystkie otrzymane kompleksy cynku(II) i kadmu(II) - za wyjątkiem związku (7) - zawierały w sferze koordynacyjnej jonu metalu słabo związane cząsteczki wody lub alkoholu.

Wykazano, że w sferze koordynacyjnej jonu cynku cząsteczki alkoholu bardzo łatwo ulegają wymianie na cząsteczki wody – wystarczy niewielkie stężenie wody w metanolu by z roztworu krystalizował kompleks zawierający jako ligand cząsteczki wody. W badaniach w podczerwieni wykazano, iż po usunięciu z rozpuszczalnika otrzymane krystaliczne związki szybko ulegają wietrzeniu powoli tracąc alkohol/wodę ze sfery koordynacyjnej jonu metalu.

7 Bibliografia

1. G. Parkin, *Chem. Rev.* 105, 2004, 699.
2. M. H. Salter, Jr., J. H. Reibenspies, S. B. Jones, R. D. Hancock. *Inorg. Chem.* 44, 2005, 2791.
3. G. Parkin, *Chem. Commun.* 2000, 1971.
4. L. Wang, J. C. Chambron,. *Organic letters.* vol.6, no.5, 2004, 747.
5. J. K. Voo, C. D. Incarvito, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, C. G. Riordan,. *Polyhedron.* 23, 2004, 405.
6. H. Brombacher, H. Vahrenkamp,. *Inorg. Chem.* 43, 2004, 6042.
7. J. A. Maldonado Calvo, H. Vahrenkamp,. *Inorg.Chim. Acta.* 359, 2006, 4079.
8. J. N. Rebilly, B. Colasson, O. Bistri, D. Over, O. Reinaud,. *Chem. Soc. Rev.* 44, 2015, 467.
9. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1966, 1842.
10. Berreau, L.M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 273.
11. Y. J. Sun, W. Z. Shen, P. Cheng, S.P. Yan, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, P. W. Shen,. *Polyhedron.* 2004, 211.
12. Dołęga, A. *Coord. Chem. Rev.* 254, 2010, 916.
- 13 J. R. Miecznikowski, W. Lo, M.A. Lynn, B.E. O'Loughlin, A.P. DiMarzio, A.M. Martinez, L. Lampe, K.M. Foley, L.C. Keilich, G.P. Lisi, D.J. Kwiecien, C.M. Pires, W.J. Kelly, N.F. Kloczko, K.N. Morio, *Inorg. Chim. Acta,* 376, 2011, 515
- 14 J. R. Miecznikowski, J.P. Jasinski, M.A. Lynn, S. Jain, E.E. Butrick, A.R. Drozdowski, K.A. Archer, J.T. Panarra *Inorg. Chim. Acta,* 394, 2013, 310
15. J. R. Miecznikowski, W. Lo, M. A. Lynn, S. Jain, L. C. Keilich, N. F. Kloczko, B. E. O'Loughlin, A. P. DiMarzio, K. M. Foley, G. P. Lisi, D. J. Kwiecien, E. E. Butrick, E. Powers, R. Al-Abbasee, *Inorg. Chim. Acta,* 387, 2012, 25
16. Yin, G. *Coord. Chem. Rev.* 254, 2010, 1826.
17. M. Oszajca, A. Franke, M. Brindell, G. Stochel,. *Coord. Chem. Rev.* 306, 2016, 483.
18. D. Desbouisa, I. P. Troitsky, M. J. Belousoff, L. Spiccia, B. Graham. *Coord. Chem. Rev.* 256, 2012, 897.
19. L. J. Daumann, G. Schenk, D. L. Ollis, L. R. Gahan. *Dalton Trans.* 43, 2014, 910.
20. L. J. Daumann, G. Schenk, L. R. Gahan. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 2869.

21. M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran, P.W. N. M. van Leeuwen. *Chem. Soc. Rev.* 43, 2014, 1734.
22. T. R. Simmons, G. Berggren, M. Bacchia, M. Fontecavea, V. Artero. *Coord. Chem. Rev.* 270-271, 2014, 127.
23. C. Wombwell, C. A. Caputo, E. Reisner. *Acc. Chem. Res.* 48, 2015, 2858.
24. Heinze, K. *Coord. Chem. Rev.* 300, 2015, 121.
25. Davy, R. A. Shanks, S. Periasamy, M. P. Gustafson, B. M. Zamberts, *Energy Procedia.* 4, 2011, 1691.
26. M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, S. K. Jeong, Y.I. Yoon, S. C. Nam, *J. Phys. Chem. C.* 115, 2011, 20209.
27. M. Vinoba, K. S. Lim, S. H. Lee, S. K. Jeong, M. Alagar, *Langmuir.* 27, 2011, 6227.
28. P. C. Sahoo, Y. N. Jank, S. W. Lee, *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 82, 2012, 37.
29. M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, S. K. Jeong, Y. I. Yoon, S. C. Nam, *Colloids Surf., B.* 90, 2012, 91.
30. N. J. English, M. M. El-Hendawy, D. A. Mooney, J. M. D. MacElroy, *Coord. Chem. Rev.* . 269, 2014, 85.
31. W. Maret. *J. Inorg. Bio.* 111, 2012, 110.
32. C. Andreini, I. Bertini, 111 (2012) 150–156. *J. Inorg. Bio.* 111, 2012, 150.
33. J.E Coleman. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2, 1998, 222.
34. E. Katoulakou, N. Lalioti, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi – Zoupa, S.P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.* 5, 2002, 719.
35. R. S. Herrick, C. J. Ziegler, T. C. Leeper. *J. Organomet. Chem.* 751, 2014, 90.
36. H. Keller, P. Gottwald, N. Wendling, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 3, 1960, 25.
37. E. C. Constable. *Coord. Chem. Rev.* 52, 1983, 1.
38. S. Lindskog, A. Liljas, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 3, 1993, 915.
39. S. Lindskog. *Pharmaco. Ther.* 74, 1997, 1.
40. K. M. Gilmour. *Comp. Biochem. Physiol. A Physiol.* 157, 2010, 193.
41. B. C. Tripp, K. Smith, J. G. Ferry, *J. Biol. Chem.* 276, 2001, 48615.
42. C. Muguruma. *J. Mol. Struct.* 461-462, 1999, 439.
43. I. Bertini, L. Messori, M. S. Viezzoli, *Coord. Chem. Rev.* 120, 1992, 163.
44. K. M. Merz, L. Banci, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 1997, 863.

45. C. T. Supuran, A. Scozzafava, *Bioorg. Med. Chem.* 15, 2007, 4336.
46. R. S. Rowlett. *Biochim. Biophys. Acta.* 1804, 2010, 362.
47. R. Z. Emameh, H. Barker, M. EE Tolvanen, C. Ortutay, S. Parkkila, *Parasites and vectors.* 7, 2010, 1.
48. S. Mitsuhashi, T. Mizushima, E. Yamashita, M. Yamamoto, T. Kumasaka, H. Moriyama, T. Ueki, S. Miyachi, T. Tsukihara, *J. Biol. Chem.* 275, 2000, 5521.
49. C. Kisker, H. Schindelin, B. E. Alber, J. G. Ferry, D. C. Rees, *J. EMBO*, 15, 1996, 2323
50. T. M. Iverson, B. E. Alber, C. Kisker, J. G. Ferry, D. C. Rees, *Biochem.*, 39, 2000, 9222
51. E. H. Cox, G. L. McLendon, F. M. M. Morel, T. W. Lane, R. C. Prince, I. J. Pickering, G. N. George, *Biochemistry*, 39, 2000, 12128
52. T. W. Lane, F. M. M. Morel, *Biochem.*, 97, 2000, 4627
53. S. B. Roberts, *J. Phycol.*, 33, 1997, 845
54. W. Wojnowski. Rozprawa habilitacyjna. *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Chemia XXII.* 1971, 172.
55. www.sigmaaldrich.com.
56. Y. Cai, B.P. Roberts. *Tetrahedron Letters.* 42, 2001, 4581.
57. A. Ciborska. Praca Doktorska. Politechnika Gdańska, 2008.
58. J. Pikies. Rozprawa habilitacyjna. Wydz. Chemiczny. PG, 1991.
59. B. Becker. Rozprawa habilitacyjna. Wydz. Chemiczny. PG., 1988.
60. G. Bulaj, T. Kortemme, D. P. Goldenberg. *Biochem.* 37, 1998, 8965.
61. W. Rodziewicz, W. Wojnowski, *Roczniki Chemii.* 34, 1960, 843.
62. W. Marynowski, T. Klucznik, K. Baranowska, A. Dołęga, W. Wojnowski. *Z. anorg. allg. Chem.* 636, 2010, 685.
63. A. Pladzyk, N. Daca, Ł. Ponikiewski, *Z. anorg. allg. Chem.* 638, 2012, 1497.
64. W. Wojnowski, M. Wojnowska, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 397, 1973, 69.
65. A. Jabłońska, Ł. Ponikiewski, K. Ejsmont, A. Herman, A. Dołęga. *J. Mol. Struct.* 1054-1055, 2013, 359.
66. W. Wojnowski, M. Wojnowska, *Z. anorg. allg. Chem.* 389, 1972, 302.
67. A. Ciborska, E. Conterposito, M. Milanesio, K. Kazimierczuk, K. Rzymowska, K. Brzozowski, A. Dołęga. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 3059.
68. Y. Cai, B. P. Roberts, *Tetrahedron Letters.* 42, 2001, 763.

69. W. Wojnowski. *Z. anorg. allg. Chem.* 395, 1973, 122.
70. A. Herman, W. Wojnowski. *Struct. Chem.* 4, 1992, 239.
71. J. Chojnacki, *Polyhedron* 27(3) 2008, 969
72. M. Wojnowska, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 403, 1974, 179.
73. E. Jesionka, J. Chojnacki, W. Wojnowski. *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online.* E62, 2006, 1982.
74. J. Pikies, W. Wojnowski. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 489, 1982, 211.
75. K. Baranowska, K. Liadis, W. Wojnowski. *Acta Cryst.* E64, 2008, 1329.
76. W. Wojnowski, A. Herman, B. Jackowski. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447, 1978, 249.
77. A. Herman, B. Becker, W. Wojnowski. *Z. anorg. allg. Chem.* 450, 1979, 178.
78. W. Wojnowski, B. Becker. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 397, 1973, 91.
79. M. Bochmann, G. Bwembya, R. Grinter, J. Lu, K. J. Webb, D. J. Williamson, M. B. Hursthouse M. Mazid. *Inorg. Chem.* 32, 1993, 532.
80. B. Twamley, S. T. Haubrich and P. P. Power. *Adv. Organomet. Chem.* 44, 1999, 1.
81. T. I. Kückmann, M. Hermsen, M. Bolte, M. Wagner, H.W. Lerner. *Inorg. Chem.* 44, 2005, 3449.
82. A. Dołęga, W. Marynowski, K. Baranowska, M. Śmiechowski, J. Stangret. *Inorg. Chem.* 51, 2012, 836.
83. J. Beckmann, D. Dakternieks, E.R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* 648, 2020, 188
84. R. Piękoś, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 318, 1962, 212
85. B. Becker, A. Dołęga, A. Konitz, W. Wojnowski, *Polyhedron*, 20, 2001, 949
86. A. Dołęga, K. Baranowska, D. Gudat, A. Herman, J. Stangret, A. Konitz, M. Śmiechowski, S. Godlewska, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3644
87. W. Wojnowski, B. Becker, L. Walz, K. Peters, E.M. Peters, H. Georg von Schnering *Polyhedron*, 11, 1992, 607
88. A. Pladzyk, A. Dołęga, K. Baranowska, *Acta Cryst.* E63, 2007, m1434
89. A. Dołęga, K. Baranowska, A. Pladzyk, *Acta Cryst.* E63, 2007, m3072
90. E. Katoulakou, N. Lalioti, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi – Zoupa, S.P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.*, 5, 2002, 719
91. A. Dołęga, B. Becker, J. Chojnacki, A. Konitz, W. Wojnowski, *Inorg. Chim. Acta*, 357, 2004, 461

92. A. Dołęga, A. Pladzyk, K. Baranowska, J. Jezierska, *Inorg. Chim. Acta*, 362, 2009, 5085
93. A. Pladzyk, K. Baranowska, D. Gudat, S. Godlewska, M. Wiczerzak, J. Chojnacki, M. Bulman, K. Januszewicz, A. Dołęga, *Polyhedron*, 30, 2011, 1191
94. A. Dołęga, A. Konitz, E. Baum, W. Wojnowski, *Acta Cryst. E61* 2005, m2582
95. A. Dołęga, A. Ciborska, J. Chojacki, M. Walewski, W. Wojnowski *Thermochimica Acta*, 429, 2005, 103
96. A. Dołęga, M. Wiczerzak, K. Baranowska, *Acta Cryst. E63* 2007, m1774
97. A. Dołęga, K. Baranowska, A. Pladzyk, K. Majcher, *Acta Cryst. C64* 2008, m259
98. A. Dołęga, A. Pladzyk, K. Baranowska, M. Wiczerzak, *Inorg. Chem. Commun.* 11, 2008, 847
98. B. Becker, K. Radacki, W. Wojnowski, *J.Org.Chem.*, 521, 1996, 39
100. S. Y. Shaban, R. Puchta, R. van Eldik, *Z. Naturforsch.*, 65b, 2010, 251
101. K. Y. Wu, C. C. Hsies, Y. C. Horng, *J.Org.Chem*, 694, 2009, 2085
102. A. Dołęga, K. Baranowska, *Acta Cryst. E64*, 2008, 616
103. A. Dołęga, A. Farmas, K. Baranowska, A. Herman, *Inorg. Chem. Commun.*, 12, 2009, 823
104. A. Dołęga, K. Baranowska, J. Gajda, S. Kaźmierski, M. J. Potrzebowski, *Inorg. Chim. Acta*, 360, 2007, 2973
105. A. Dołęga, K. Baranowska, Ż. Jarzabek, *Acta Cryst. E64*, 2008, m1515
106. A. Dołęga, J. Chojnacki, A. Konitz, W. Komuda, W. Wojnowski, *Acta Cryst. E62*, 2006, m636
107. A. Dołęga, S. Godlewska, K. Baranowska, *Acta Cryst. E62*, 2006, m3567 – m3569
108. A. Herman, S. Godlewska, Ł. Ponikiewski, T. Kruczyński, A. Dołęga: *Silicon* 8, 2016, 105
109. A. Martelli, E. Rousselet, C. Dycke, A. Bouron, J. M. Moulis, *Biochimie*, 88, 2006, 1807
110. O. Iranzo, T. Jakusch, K-H. Lee, L. Hemmingsen, V. L. Pecoraro, *Chem. Eur. J.*, 15 2009, 3761
111. I. M. Armitage, A. J. M. S. Uiterkamp, J. F. Chlebowski, J. E. Coleman, *JMR*, 29 1978, 375
112. M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.*, 86, 1988, 43
113. L. Ronconi, P. J. Sadler, *Coord. Chem. Rev.*, 252, 2008, 2239
114. A.-K. Duhme, H. Strasdeit, *Z. anorg. allg. Chem.* 625, 1999, 6
115. R. A. Santos, E. S. Gruff, S. A. Koch, G. S. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1991, 469
116. T.C.Deivaraj, P.A.W.Dean, J.J.Vittal, *Inorg.Chem.* ,39, 2000, 3071
117. M.Bochmann, K.Webb, M.Harman, M.B.Hursthouse *Angew.Chem.,Int.Ed.* ,29, 1990, 638

Załącznik 1

A. Jabłońska, Ł. Ponikiewski, K. Ejsmont, A. Herman, A. Dołęga: Syntheses, spectroscopic and structural properties of phenoxysilyl compounds: X-ray structures, FT-IR and DFT calculations.

J. Mol. Struct. **1054-1055** (2013) 359–366

Załącznik 2

A. Dołęga, **A. Jabłońska**, A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, W. Ferenc, J. Sarzyński, A. Herman:
Synthesis and characterization of mononuclear Zn(II), Co(II) and Ni(II) complexes containing a
sterically demanding silanethiolate ligand derived from tris(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiol.

Dalton Trans. **43** (2014) 12766-12775

Załącznik 3

- . **A. Jabłońska**, J. Bender, D. Gudat, Ł. Ponikiewski, A. Dołęga: Comparison of the coordination geometries of Zn(II) and Cd(II) ions in complexes with water, methanol and bulky aryloxysilanethiolate ligands. *Polyhedron* **115** (2016) 219-227