AUTOREFERAT

Dr Izabela Pospieszna-Markiewicz

Supramolekularne iminowe kompleksy jonów metali

Załącznik 2A

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Poznań 2018

1.Informacje o autorze

Imię i nazwisko: Izabela Pospieszna-Markiewicz

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

| 2002- doktor nauk chemicznych | Tytuł rozprawy: "Synteza i charakterystyka kompleksów jonów metali s- i f-elektronowych zawierających ligandy N- i N,O-donorowe typu zasad Schiffa", Wydział Chemii UAM, promotor: prof. dr hab. W. Radecka-Paryzek |
|----------------------------------|--|
| 1998 | Studium Podyplomowe Zarządzanie jakością w świetle norm |
| | ISO 9000, Akademia Ekonomiczna, Poznań |
| 1996- magister chemii | Tytuł pracy: "Kompleksy jonu wanadylu z ligandami N- i N,O- |
| | donorowymi", Wydział Chemii UAM, promotor: prof. dr hab. |
| | W. Radecka-Paryzek |

3. Informacje o zatrudnieniu:

Adiunkt od 01. 10. 2002 r. do chwili obecnej, Wydział Chemii UAM w Poznaniu

Asystent od 01.02.2002 r. do 30.09. 2002 r., Wydział Chemii UAM w Poznaniu

4. Wskazane osiągnięcia stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. W Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Osiągnięcie stanowi jednotematyczny cykl obejmujący 9 publikacji naukowych w czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR).

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

"Supramolekularne iminowe kompleksy jonów metali"

b) wykaz tematycznie związanych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego:

H1 I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, M. Kubicki, "Cadaverinium dichloride: a case of centro-non-centrosymmetric ambiguity"
Acta Cryst., 2006, C62, o399-o401
Impact Factor 2006/2017/ 5-letni Impact Factor: IF=0,896/4,099/1,704
Liczba punktów MNiSW: 15
Szacowany udział własny: 35%

Mój udział polegał na syntezie opisywanego związku i przygotowaniu wstępu o poliamidach oraz współudziale w opracowaniu koncepcji pracy.

H2 W. Radecka-Paryzek, **I. Pospieszna-Markiewicz**, M. Kubicki, "Self-assembled twodimensional salicylaldimine lanthanum(III) nitrate coordination polimer"

Inorg. Chim. Acta, 2007, **360**, 488-496

Impact Factor 2007/2017/ 5-letni Impact Factor: IF=1,65/2,002/1,749

Liczba punktów MNiSW: 20

Szacowany udział własny: 40%

Mój udział polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i wykonaniu syntezy oraz pełnej charakterystyki opisywanego polimeru.

H3 I. Pospieszna-Markiewicz, M. T. Kaczmarek, M. Kubicki, Wanda Radecka-Paryzek, "Self-assembly in lanthanum(III) and calcium(II) complexes of salicylaldimines derived from putrescine"

J. Alloys Comp., 2008, 451, 403-405

Impact Factor 2008/2017/ 5-letni Impact Factor: IF=1,51/3,133/2,919

Liczba punktów MNiSW: 35

Szacowany udział własny: 35%

Mój udział polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu, wykonaniu syntez oraz charakterystyce opisywanych związków.

H4 W. Radecka-Paryzek, **I. Pospieszna-Markiewicz**, M. Kubicki, "Self-assembly as a route to one-dimensional lanthanum(III) salicylaldimine coordination polymer"

J. Rare Earths, 2010, 28 (SUPPL. 1), 51-55

Impact Factor 2010/2017/ 5-letni Impact Factor: IF=1,086/2,429/1,898

Liczba punktów MNiSW: 25

Szacowany udział własny: 40%

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie opisywanych związków, charakterystyce analitycznej i spektralnej.

H5 I. Pospieszna-Markiewicz, M. Kozłowski, W. Radecka-Paryzek, M. Kubicki, "*N*,*N*'-Bis(2-hydroxybenzylidene)pentane-1,5-diamine"

Acta Cryst., 2007, C63, 0559-0561

Impact Factor 2007/2017/ 5-letni Impact Factor: IF=0,719/4,099/1,704

Liczba punktów MNiSW: 15

Szacowany udział własny: 50%

Mój udział polegał na zaplanowaniu i nadzorowaniu procesu od syntezy do krystalizacji opisywanego związku.

 H6 W. Radecka-Paryzek, I. Pospieszna-Markiewicz, B. Kędzia, "Self-assembled Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Dinuclear Lanthanide Salicylaldimine Complexes Derived from Cadaverine"

Polish J. Chem., 2009, 83 (10), 1693-1700

Impact Factor 2009: IF=0,523

Liczba punktów MNiSW: 15

Szacowany udział własny: 40%

Mój udział polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, syntezie opisywanych związków, charakterystyce analitycznej i spektralnej.

H7 I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, "Self-Assembly in Lanthanum Complexes of Salicylaldimines Derived from Biogenic Diamines"

Polish J. Chem., 2008, 82, 1207-1212

Impact Factor 2008: IF=0,518

Liczba punktów MNiSW: 15

Szacowany udział własny: 40%

Mój udział polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, syntezie opisywanych związków, charakterystyce analitycznej i spektralnej.

H8 I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, M. Kubicki, Z. Hnatejko "One-pot metal template synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of selfassembled rare earth metal ion complexes of salicylaldimine ligands" *Inorg. Chim. Acta*, 2016, 453, 409-414

Impact Factor 2016/2017/ 5-letni Impact Factor: IF=1,918/2,002/1,749

Liczba punktów MNiSW: 25

Szacowany udział własny:70%

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie opisywanych związków, charakterystyce analitycznej i spektralnej, a także przygotowaniu manuskryptu oraz korespondencji z edytorem i recenzentami.

H9 I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, M. Kubicki, M. Korabik, Z. Hnatejko, "Different supramolecular architectures in self-assembled praseodymium(III) and europium(III) complexes with rare coordination pattern of salicylaldimine ligand" *Polyhedron*, 2015, 97, 167-174

Impact Factor 2015/2017/ 5-letni Impact Factor: IF=2,011/1,926/1,790

Liczba punktów MNiSW: 30

Szacowany udział własny:65%

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie opisywanych związków, charakterystyce analitycznej i spektralnej, a także przygotowaniu manuskryptu oraz korespondencji z edytorem i recenzentami.

Podsumowanie dorobku naukowego:

Liczba wszystkich publikacji z listy filadelfijskiej: 21

Sumaryczny Impact Factor wszystkich publikacji: z roku wydania 22,213; z roku 2017 IF=39,713; IF 5-letni =30,314

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science: 151 (125 bez autocytowań)

Indeks Hirscha według bazy Web of Science: 7

Liczba publikacji wchodzących w skład habilitacji: 9

Sumaryczny Impact Factor publikacji wchodzących w skład habilitacji: z roku wydania

10,831; z roku 2017 IF=20,731; IF 5-letni =14,554

Liczba punktów MNiSW: 195

Wprowadzenie

Od wielu lat poszukuje się przyczyn różnorodnych procesów zachodzących w naturze oraz próbuje odtworzyć i wykorzystać do aktualnych potrzeb. W ten sposób pokonano długą drogę od obserwacji do opracowania bardzo skomplikowanych teorii molekularnych i podstaw nanotechnologii. Obecnie coraz więcej uwagi poświęca się badaniom nad procesami zachodzącymi nie na poziomie cząsteczkowym a na wyższym poziomie organizacji cząsteczek – na poziomie ponadmolekularnym. Dziedziną zajmującą się tymi zagadnieniami jest dzisiaj nauka o supermolekułach, określona przez jednego z jej twórców Jean-Marie Lehn'a jako "chemia agregatów molekularnych oraz wiązań międzycząsteczkowych". Lawinowy rozwój tej gałęzi chemii spowodował, że wraz ze wzrostem zakresu badań nazwa tej dyscypliny zmieniała się od: chemii polieterów koronowych (*crown ether chemistry*), chemii związków makrocyklicznych (*macrocyclic chemistry*), chemii zjawisk inkluzyjnych (*chemistry of inclusion phenomena*), chemii kompleksów gość-gospodarz (*host-gues chemistry*), chemii układów dopasowanych (klucz do zamka) (*lock-and-key chemistry*) do powszechnie dzisiaj stosowanej nazwy chemii lub nauki supramolekularnej (*supramolecular chemistry or science*).

Ukoronowaniem nowego podejścia do oddziaływań cząsteczkowych było przyznanie, w 1987 roku Charlesowi J. Pedersenowi, Donaldowi J. Cramowi oraz Jean-Marie Lehnowi Nagrody Nobla. Współpraca uczonych różnych dziedzin naukowych, z jednej strony zdecydowała o interdyscyplinarności chemii supramolekularnej, natomiast z drugiej strony nadała jej praktyczny charakter.

Poznanie budowy, stechiometrii czy typu oddziaływań pomiędzy składnikami supermolekuł, jak również stałych trwałości układów czy parametrów kinetycznych najczęściej sprowadza się do badań kompleksów gość-gospodarz. Zwykle gospodarzem-receptorem molekularnym jest duża cząsteczka albo agregat zawierający w swojej strukturze znaczną wnękę lub specyficzne wgłębienia na powierzchni, natomiast gościem może być jednoatomowy kation, prosty anion lub bardziej złożona cząsteczka. Utworzenie kompleksu gość-gospodarz wymaga wzajemnej komplementarności cząsteczek go tworzących, to znaczy osiągnięcia odpowiedniego stanu energetycznego, elektronowego, geometrycznego i sferycznego. Jest to zasada nazywana powszechnie rozpoznawaniem molekularnym (*molecular recognition*). Powstanie supercząsteczki jest więc wysoce selektywne z powodu rozpoznania molekularnego, czyli informacji zawartych w cząsteczkach tworzących kompleksy. Podstawowymi cechami charakteryzującymi jednostki supramolekularne są zatem: rozpoznawanie molekularne, czyli selektywność oraz samoorganizacja-spontaniczność, dopasowanie: elektronowe, geometryczne, energetyczne, steryczne [1-5].

W 1983 roku Jean-Pierre Sauvage opisał skonstruowany przez siebie poruszający się względem siebie łańcuch dwóch cząsteczek, nazwany przez niego katenanem (od łacińskiego *catena* – łańcuch). Powstała w ten sposób nieistniejąca dotąd w naturze supercząsteczka, w której dwa składowe ogniwa połączone były nieistniejącym dotąd wiązaniem chemicznym, nazwanym wiązaniem mechanicznym. Następnym etapem było otrzymanie prototypu

6

molekularnego motoru, czyli udoskonalonej cząsteczki katenanu, w którym jedno z ogniw molekularnego łańcucha, po dostarczeniu energii z zewnątrz, obracało się w stosunku do drugiego w kontrolowany sposób. Badaniem tego typu cząsteczek zajmuje się nowa dziedzina chemii-chemia topologiczna.

Sir Fraser Stoddart w roku 1991 zaprezentował inną maszynę molekularną -rotaksan. Cząsteczka składająca się z dwóch indywiduów chemicznych, jedno w postaci liniowej, a drugie w postaci pierścienia. Oś i makrocykl rotaksanu są również związane mechanicznie, co określa się mianem wiązania mechanicznego lub wiązania topologicznego. W roku 1999 Ben Feringa dokonał syntezy pierwszej molekuły pełniącej rolę silnika. Składał się on z dwóch części, z których jedna mogła wirować tylko w określonym kierunku, a druga część blokowała jej obroty wsteczne. Kontrolowany ruch fragmentu cząsteczki uzyskiwano dzięki zastosowaniu światła ultrafioletowego do wzbudzania tego przemieszczenia. Zmiana konformacji lub działanie światła ultrafioletowego powodują, że struktury te wykonują ruchy, których celem jest gromadzenie energii skondensowanej w strukturze molekularnych maszyn. Za wybitne osiągnięcia naukowe, za syntezę miniaturowych maszyn, działających w skali molekularnej w roku 2016 Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii otrzymali Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart i Bernard Feringa. Obecnie celem badań naukowców jest skoordynowanie uwalniania przechowywanej we wnętrzu cząsteczki energii, tak aby uzyskać nowego typu baterię pozwalającą na wykorzystanie jej w dowolnym czasie [6-9].

Wyniki i dyskusja

Przedmiotem moich badań była synteza i charakterystyka acyklicznych kompleksów typu zasad Schiffa. Swoje badania naukowe w nurcie chemii supramolekularnej nowoczesnej i perspektywicznej gałęzi nauki rozpoczęłam już w czasie wykonywania pracy magisterskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Wandy Radeckiej-Paryzek. Pani Profesor należy do grona wybitnych naukowców zajmujących się tematyką chemii koordynacyjnej, szczególnie kompleksów z zasadami Schiffa. Przez wiele lat pracując w Jej grupie badawczej zgłębiałam tajniki syntezy związków kompleksowych przede wszystkim metodą templatową. Wiele uwagi poświęciłam poznawaniu właściwości jonów metali: wapnia(II), itru(III) i lantanowców(III) w tworzeniu nowych związków kompleksowych. Korzystając z doświadczenia i cennych rad Pani prof. dr hab. Wandy Radeckiej-Paryzek opracowałam koncepcje ramowe mojej rozprawy habilitacyjnej. Założeniem moich badań było otrzymanie i zbadanie nowych kompleksów zasad Schiffa z jonami metali s-, d-, f-elektronowych. Pierwsze badania związane z określaniem właściwości templatowych jonów metali w syntezie kompleksów z zasadami Schiffa dotyczyły diketonu 2,6-diacetylopirydyny i odpowiedniej diaminy. Moim pomysłem, zrealizowanym w rozprawie habilitacyjnej, było zastosowanie aldehydu salicylowego i jego pochodnej oraz zbadanie ich efektywności w syntezie kompleksów, stosując metodę opartą na efekcie templatowym, polegającym na reakcjach kondensacji pomiędzy aldehydem i aminą w obecności czynnika templatującego. Funkcję templatu pełnił jon metalu, który organizował cząsteczki substratów różniących się

7

długością oraz ilością i rodzajem atomów donorowych, tak aby powstający w wyniku kondensacji chelatowy ligand organiczny tworzył wokół atomu centralnego strukturę zgodną z jego wymogami sterycznymi.

Przedstawiony cykl prac [H1-H9] zawiera wyniki badań, których celem było opracowanie warunków syntezy nowych związków supramolekularnych typu zasad Schiffa. Badano wzajemne oddziaływanie centrum metalicznego, sztywnych (aldehyd salicylowy; aldehyd 5-metylosalicylowy; 1,3-fenylenodiamina) lub/i labilnych (1,4-butanodiamina; 1,5-pentanodiamina; dietylenotriamina) subkomponentów w procesie samoorganizacji [10, 11]. Na schemacie 1 przedstawiono wzory i podstawowe informacje dotyczące ligandów, organicznych centrów donorowych, tworzących oprócz jonów metali i przeciwjonów opisywane kompleksy.

Schemat 1. Uproszczona procedura otrzymywania ligandów w reakcjach jednoetapowych



| Ligand chelatowy | -R | -R' | Sole metali | Produkt kondensacji typu | Publikacja |
|---|-----|-------------|---|--------------------------------|------------|
| L1 C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ | Н | C_4H_8 | $Ca(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, $LaCl_3$ | [2+1] | H2, H3, H7 |
| L2 C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ | Н | C_5H_{10} | La(NO ₃) ₃ , Eu(NO ₃) ₃ , Gd(NO ₃) ₃ | [2+1] | H4, H6, H7 |
| L3 C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O | Н | C_4H_9N | Tm(NO₃)₃ | [1+1] | Н8 |
| L4 C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₂ | Н | C_4H_9N | Y(NO ₃) ₃ , Eu(NO ₃) ₃ , Lu(NO ₃) ₃ | [2+1] | Н8 |
| L5 C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ | CH₃ | C_6H_4 | Eu(NO ₃) ₃ , Pr(NO ₃) ₃ | [2+1] | Н9 |



Kompleksy metali z tego typu ligandami są powszechnie badane ze względu na ich prostą syntezę i dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Są również stabilne zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym [12]. Zasady Schiffa to wielofunkcyjne ligandy chelatujące. Obecność atomów tlenu i atomów azotu lub siarki jako donorów par elektronowych sprzyja otrzymywaniu trwałych kompleksów i uzyskiwaniu przez atomy centralne różnych liczb koordynacyjnych. Kompleksy z zasadami Schiffa pełnią istotną rolę w rozwoju nowoczesnej chemii ze względu na szerokie spektrum zastosowań [13-26]. Nowe związki kompleksowe, z uwagi na swoje właściwości można wykorzystać w katalizie, farmacji, medycynie oraz jako materiały funkcjonalne nowej generacji takie jak magnesy molekularne SMM (single molecular magnets) [27-41]. Wykazano, że bioaktywne zasady Schiffa wykazują zarówno działanie przeciwbakteryjne jak i przeciwgrzybicze [42, 43]. Związki te projektuje się tak, aby w dużym stopniu przypominały związki występujące w naturze [44, 45] i stanowiły modele układów biologicznych. Powszechna dostępność amin i związków karbonylowych oraz jonów s-, d- i f-elektronowych umożliwia otrzymanie kompleksów zawierających różne ligandy typu zasad Schiffa [46-50]. Synteza nowych związków o niespotykanej i często zaskakującej budowie jest wyzwaniem dla badaczy wykorzystujących metody analityczne i spektralne do określenia oraz potwierdzenia struktury i ich właściwości.

Zależność między budową związków chemicznych, a ich działaniem, szczególnie biologicznym i katalitycznym, jest obiektem zainteresowania wielu naukowców. Poznane

zależności są wykorzystywane w syntezie nowych związków. Rozpatrując budowę chemiczną badanego związku można np. przewidzieć toksyczność innych substancji o podobnej budowie. Nawet niewielka zmiana w składzie chemicznym, (np. zastosowanie innych przeciwjonów) ma duży wpływ na właściwości fizykochemiczne i strukturalne badanych układów. W badaniach struktury i właściwości materii stosowane są różne metody fizyczne. Najszersze zastosowanie znalazły metody spektroskopowe wykorzystujące zjawiska związane z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego na materię. Obserwacja i analiza rozkładu energii promieniowania emitowanego, pochłanianego lub rozpraszanego przez dany związek prowadzi do identyfikacji i określenia budowy związku chemicznego. Techniki spektroskopowe mają wiele zalet, są proste i szybkie w wykonaniu oraz wymagają niewielkiej ilości próbki. Jednoznaczne ustalenie struktury możliwe jest w przypadku produktów reakcji otrzymanych w postaci kryształów, odpowiednich do wykonania pomiarów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. W przypadku kompleksów metoda ta pozwala na wyznaczenie liczby koordynacyjnej oraz także opisanie wewnętrznej i zewnętrznej sfery koordynacyjnej. Dzięki wieloletniej współpracy z prof. dr hab. Maciejem Kubickim z Zakładu Krystalografii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu możliwa była rejestracja obrazów dyfrakcyjnych promieniowania X, wyznaczenie trójwymiarowej mapy gęstości elektronowej w komórkach elementarnych monokryształów oraz opracowanie danych strukturalnych opisywanych kryształów.

Nowe kompleksy typu zasad Schiffa otrzymano stosując metodę templatową [H2-H4, H6-H9]. Uwzględniono wpływ różnych czynników na przebieg reakcji i proces krystalizacji. Zdecydowanie największym wyzwaniem badawczym było otrzymanie produktów reakcji w postaci krystalicznej. Pierwsze próby otrzymania monokryształów okazały się fiaskiem, w wyniku przeprowadzanych eksperymentów otrzymano związek: chlorek kadaweryny opisany w manuskrypcie [H1] lub inne sole poliamin, chlorek putrescyny [51] oraz chlorek sperminy [52]. Nie były to oczekiwane produkty, ale zdobyte doświadczenie zostało wykorzystane w kolejnych syntezach. Badania miały na celu opracowanie metody i optymalnych kryteriów procesu krystalizacji otrzymywanych związków kompleksowych tak, aby otrzymać monokryształ takiej jakości, aby nadawał się do badań rentgenograficznych. Produkty reakcji niespełniające kryteriów krystalograficznych scharakteryzowano spektralnie i analitycznie, wykorzystując analizę elementarną, termograwimetryczną, spektrometryczną (MS FAB, ESI-MS, MS TOF) oraz spektroskopową (IR, ¹H NMR, ¹H COSY, UV-VIS).

Jednym z etapów badań była synteza i charakterystyka jedno- i polirdzeniowych kompleksów jonów lantanowców wywodzących się z aldehydu salicylowego i poliamin. Wysoką aktywność fizjologiczną związków wykazujących właściwości terapeutyczne przypisuje się tworzeniu kompleksów jonów metali z poliaminami występującymi w komórkach. Kompleks metalu musi być trwały w organizmie w warunkach fizjologicznych, bierny w stosunku do metalu występującego w komórkach nieuszkodzonych.

10

Bardzo ciekawe rezultaty otrzymano, gdy jako substratu w reakcjach kompleksowania użyto putrescyny (1,4-butanodiaminy), giętkiej aminy alifatycznej, będącej donorem atomów azotu (Schemat 2).



Schemat 2. Synteza kompleksów w reakcjach aldehydu salicylowego z 1,4-butanodiaminą w obecności różnych soli metali

Włączenie fragmentu putrescyny w cząsteczkę syntezowanej zasady Schiffa zdolnej do kompleksowania jonów metali wynika z zainteresowania jakim cieszą się aminy biogenne w wielu dziedzinach nauki: biochemii, farmakologii, medycynie. Aminy biogenne działają jako stabilizatory błon komórkowych, łączą się z kwasami nukleinowymi, regulują syntezę uczestniczą w procesie endocytozy białek i hormonów peptydowych. białka, W jednoetapowej reakcji tej aminy i aldehydu salicylowego prowadzonej w obecności azotanu lantanu otrzymano dwuwymiarowy polimer koordynacyjny o wzorze [La₂(NO₃)₆(µ- $C_{18}H_{20}N_2O_2)_4]_{\infty}$. Był to pierwszy udokumentowany badaniami rentgenograficznymi polimer koordynacyjny z jonem lantanu oraz z ligandem typu salenu. Jednocześnie jeden z niewielu przykładów kompleksów z ligandem typu zasady Schiffa, w którym tylko atomy tlenu biorą udział w koordynacji do atomu centralnego. Interesujący jest fakt, że tworzące się w wyniku reakcji templatowej z udziałem metalu ligandy organiczne są obojętne (Rys. 1). Atomy lantanu(III) mają liczbę koordynacyjną 10, cztery atomy tlenu pochodzą od czterech różnych cząsteczek liganda organicznego, natomiast trzy grupy azotanowe(V) dostarczają sześć atomów donorowych tlenu [H2].



Rys. 1. Struktura krystaliczna polimeru koordynacyjnego 2D $[La_2(NO_3)_6(\mu-L1)_4]_{\infty}$ [H2]

W publikacji H3 opisano istotny aspekt badań dotyczący syntezy i zastosowań jonu lantanu(III). Kompleksy wapnia(II) i lantanu(III) otrzymano w jednoetapowej syntezie templatowej prowadzonej z użyciem azotanowych soli wapnia(II) lub lantanu(III), aminy biogennej putrescyny oraz aldehydu salicylowego. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wzorów produktów odpowiednio: $[Ca(NO_3)_2(L1)_2] \cdot 2H_2O$ i $[La_2(NO_3)_6(\mu-L1)_4]_{\infty}$ kompleksom przypisano stechiometrię metal:ligand 1:2. Otrzymana w obecności templatu zasada Schiffa, to produkt kondensacji typu [2+1] dwóch cząsteczek aldehydu salicylowego i jednej cząsteczki diaminy. Równocześnie dokonano syntezy liganda N,N'-bis(salicylideno)-1,4-butanodiaminy L1 i jego charakterystyki (AE, ESI-MS, IR, ¹H NMR, ¹H COSY, UV-Vis) która posłużyła do efektywniejszej interpretacji widm otrzymanych kompleksów. Jon lantanu(III), nazywany jest "super wapniem". Wynika to z faktu, że jony wapnia(II) i lantanu(III) wykazują podobieństwa w sposobie koordynacji. Konsekwencją tego jest wykorzystywana możliwość izomorficznego podstawiania jonów wapnia jonami lantanu(III). Jon wapnia(II) jako pierwiastek o znaczeniu biologicznym może zostać podstawiony w miejscach aktywnych biocząsteczek lub układów modelowych jonem lantanu(III), który wykazuje specyficzne właściwości spektralne i magnetyczne, odróżniające go od jonu wapnia(II) [H3] [53-56].

Następnym celem prowadzonych badań było zastosowanie dłuższej aminy, czyli kadaweryny (1,5-pentanodiaminy) i wykazanie właściwości substratów w tworzeniu kompleksów (Schemat 3).



Schemat 3. Synteza kompleksów w reakcjach aldehydu salicylowego z 1,5-pentanodiaminą w obecności różnych soli metali

Nowy kompleks o wzorze $[La(NO_3)_3(\mu-L2)_2]_{\infty}$ otrzymano na drodze samoorganizacji subkomponetów aldehydu salicylowego i kadaweryny w obecności azotanu(V) lantanu(III). Dane krystalograficzne potwierdziły, że występująca w kompleksie zasada Schiffa jest obojętna (niedeprotonowana) i dostarcza dwóch atomów tlenu. Każda cząsteczka organiczna jest ligandem mostkującym łączącym kolejne 10-koordynacyjne jony lantanu(III). Wysoce interesująca jest obecność w sferze koordynacyjnej jonu centralnego tylko atomów tlenu. Pochodzą one od czterech atomów tlenu z grup fenolowych czterech różnych zasad Schiffa i trzech dwufunkcyjnych grup azotanowych(V). Udowodniono tym samym, że samoorganizacja układów supramolekularnych z zastosowaniem alifatycznych, giętkich amin do prowadzi otrzymania polimerów koordynacyjnych, w tym przypadku do jednowymiarowej struktury (Rys. 2) [H4].



Rys. 2. Struktura krystaliczna polimeru koordynacyjnego $[La(NO_3)_3(\mu-L2)_2]_{\infty}$ 1D [H4]

Aby w pełni spektralnie scharakteryzować otrzymane kompleksy zsyntezowano ligand będący produktem kondensacji [2+1] jednej cząsteczki kadaweryny oraz dwóch cząsteczek aldehydu salicylowego. Ligand *N*,*N'*-bis(salicylideno)-1,5-pentanodiaminę L2 scharakteryzowano wykorzystując analizę elementarną, spektralną (IR, ¹H NMR, ¹H COSY, MS ESI, UV-Vis) i rentgenowską (Rys. 3). Spektroskopia ¹H NMR potwierdziła otrzymanie zasady Schiffa i zajście reakcji kondensacji typu [2+1]. Wykonane widmo dwuwymiarowe COSY, pozwoliło to jednoznacznie zidentyfikować i przypisać wszystkie sygnały do odpowiednich protonów [**H5, H7**].



Rys. 3. Struktura krystaliczna *N*,*N*'-bis(salicylideno)-1,5-pentanodiaminy L2 [**H5**, **H7**]

Tworzenie kompleksów jonów metali z poliaminami występującymi w komórkach wiąże się z możliwościami aplikacyjnymi, czyli syntezę związków o potencjalnych właściwościach terapeutycznych [57-61]. Homodwurdzeniowe kompleksy lantanu(III), europu(III) i gadolinu(III) otrzymano w wyniku jednoetapowej reakcji aldehydu salicylowego z kadaweryną (1,5-pentanidiaminą). Działające jako czynnik templatowy lantanowce użyto w

postaci uwodnionych soli azotanowych(V). Dane uzyskane na podstawie wykonanej charakterystyki spektralnej i analitycznej wskazują, że stechiometria metal:ligand wynosi 2:3 i otrzymanym kompleksom przypisano wzór ogólny Ln₂(L2)₃(NO₃)₆·2H₂O. Ponadto obecność sześciu jonów azotanowych wskazuje, że tworzące się w wyniku działania templatu ligandy organiczne są obojętne. Część związków wywodzących się z kadaweryny została scharakteryzowana pod kątem aktywności antymikrobiologicznej przeciwko *Staphylococcus aureus* w ramach współpracy z prof. Bogdanem Kedzią z Instytutu Roślin i Przetworów Zielarskich w Poznaniu. Wykorzystano metodę mikrorozcienczeń oznaczając tzw. minimalne stężenie hamujące (MIC). Wykazano dwa razy większą efektywność kompleksu europu (MIC 80 μg mL⁻³) w porównaniu z wolnym ligandem (MIC 150 μg mL⁻³), co jest odzwierciedleniem działania kompleksów jonów metali z ligandami w procesach komórkowych zachodzących w naturze [**H6**].

Zbadano właściwości kompleksotwórcze jonów lantanu(III) [H7] w rekcjach z użyciem amin biogennych i aldehydu salicylowego. W reakcji templatowej chlorku lantanu(III), putrescyny (1,4-butanodiaminy) aldehydu salicylowego i otrzymano kompleks o stechiometrii metal:ligand 1:2. Stosując azotan(V) lantanu(III), aldehyd salicylowy i kadawerynę otrzymano kompleks o takim samej stechiometrii metalu do liganda. Otrzymanym kompleksom odpowiednio przypisano wzory: $LaCl_3(L1)_2 \cdot H_2O$ oraz La(NO₃)₃(L2)₂·2H₂O. Pełną charakterystykę kompleksów supramolekularnych najlepiej przeprowadzić w oparciu o analizę strukturalną, jednak otrzymanie kryształów nie należy do najprostszych eksperymentów. Dla tych kompleksów nie uzyskano monokryształów odpowiedniej jakości i wielkości i z tego względu wykorzystano inne nowoczesne techniki badań (ESI-MS, IR, ¹H NMR, UV-VIS). Analiza widm uzyskanych po charakterystyce spektralnej potwierdziła zaobserwowany wcześniej fakt, że uzyskane wyniki są konsekwencją właściwości oraz preferowanej przez jony lantanu(III) geometrii koordynacyjnej. Interesująca jest obserwacja, że w otrzymywanych kompleksach ligandy nie ulegają deprotonacji, a sferę koordynacyjną wypełniają tylko atomy donorowe tlenu, z potencjalnie czterodonorowego N₂O₂ liganda. Sferę koordynacyjną wokół jonu centralnego uzupełniają atomy donorowe przeciwjonów [H7].

Badania opisane w publikacji [**H8**] dotyczą templatowej reakcji z udziałem aldehydu salicylowego i dietylenotriaminy przeprowadzanych w obecności soli metali ziem rzadkich: itru(III), europu(III), tulu(III), lutetu(III) (Schemat 4).

15



Schemat 4. Synteza kompleksów w reakcjach aldehydu salicylowego z dietylenortiaminą w obecności różnych soli metali

Wykorzystanie aminy długością odpowiadającej kadawerynie, ale z atomem azotu w łańcuchu alifatycznym spowodowało otrzymanie kompleksów ze zmienioną sferą koordynacyjną wokół jonu centralnego. Założeniem było otrzymanie kompleksów, z ligandem, produktem kondensacji [2+1] dwóch cząsteczek aldehydu salicylowego i jednej cząsteczki diaminy. Otrzymano związki kompleksowe, o wzorach: $[Tm(L3-H)_2]NO_3\cdot CH_3OH$ z ligandem będącym produktem kondensacji [1+1] (Rys. 4, 5) oraz bardziej oczekiwane z ligandem typu [2+1], czyli *N*,*N'*-bis(salicylideno)-dietylenotriaminą, kompleksy dimeryczne o wzorze ogólnym $[M_2(L4-2H)_2(NO_3)_2]$ (Rys. 6).



Rys. 4. Struktury krystaliczne: (a) kompleksu [Tm(L3-H)₂]NO₃·CH₃OH (b) kationu [Tm(L3-H)₂]⁺ [H8]

W kompleksie [Tm(L3-H)₂]NO₃·CH₃OH jon centralny ma liczbę koordynacyjną 8. Atomy donorowe pochodzą z dwóch czterofunkcyjnych ligandów, produktów kondensacji jednej

cząsteczki diaminy i jednej cząsteczki aldehydu salicylowego. Każdy ligand jest deprotonowany i oprócz atomu tlenu, dostarcza par elektronowych od trzech atomów azotu. W zewnętrznej sferze koordynacyjnej występują cząsteczki azotanów(V) kompensujące ładunek kationu kompleksowego oraz cząsteczki rozpuszczalnika, miedzy którymi tworzą się wiązania wodorowe stabilizujące strukturę oraz tworzą supramolekularny polimer 2D (Rys. 5). Jak wiemy chemia supramolekularna opiera się na oddziaływaniach niekowalencyjnych, w których olbrzymią rolę pełnią właśnie wiązania wodorowe Jest to kolejny przykład tworzenia tego typu układów supramolekularnych z prostych bloków budulcowych, w których kluczowe jest wzajemne uzupełnianie się kształtów i rozmiarów substratów. Obecność cząsteczek rozpuszczalnika oraz przeciwjonów, których rola polega na kompensowaniu ładunku kationu kompleksowego, okazała się kluczowa. Wiązanie wodorowe to szczególny typ wiązania chemicznego, ponieważ jest wystarczająco silne aby łączyć molekuły, a jednocześnie dość słabe, aby w warunkach fizjologicznych ulec zerwaniu.



Rys. 5. Struktura krystaliczna supramolekularnego polimeru 2D {[Tm(L3-H₂]NO₃·CH₃OH}_∞ [**H8**]

W otrzymanych izostrukturalnych kompleksach dimerycznych (Rys. 6) o wzorze ogólnym $[M_2(L4-2H)_2(NO_3)_2]$ (M=Y³⁺, Eu³⁺, Lu³⁺) jon metalu uzyskuje liczbę koordynacyjną 8, a wielościan koordynacyjny przyjmujące kształt zniekształconego antypryzmatu kwadratowego. Sferę koordynacyjna wokół jonów odpowiedniego metalu, wypełniają atomy donorowe azotu i tlenu z pięciofunkcyjnych deprotonowanych ligandów, jeden atom

tlenu z grupy fenolowej jest mostkujący. Sferę koordynacyjną oprócz atomów donorowych liganda uzupełniają dwa atomy tlenu pochodzące z dwufunkcyjnego jonu azotanowego(V).



Rys. 6. Struktura krystaliczna dimeru [Y₂(L4-2H)₂(NO₃)₂] [H8]

Otrzymane kompleksy jonów itru(III), europu(III), tulu(III), lutetu(III) poddano również analizie spektroskopowej. Charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych kompleksów i liganda dokonano we współpracy z prof. UAM dr hab. Zbigniewem Hnatejko.

Trójdodatnie jony lantanowców Ln(III) i niektóre jony promieniotwórczych aktynowców wykazują właściwości luminescencyjne. Specyficzne właściwości spektroskopowe lantanowców wynikają z zachodzących przejść elektronowych wewnątrz podpowłoki *4f*. Powstające w widmach absorpcji i emisji charakterystyczne pasma o bardzo wąskim zakresie spektralnym są przydatne w badaniach jako sondy luminescencyjne. Jony lantanowców skompleksowane ligandem organicznym pełnią jednocześnie funkcję jonu centralnego i sondy. Analiza intensywności luminescencji w takich układach, poznanie mechanizmów jej wygaszania i pomiary czasów życia poziomów wzbudzonych jonów Ln(III) pozwalają prowadzić badania strukturalne zarówno w roztworach, jak i fazie stałej [62, 63].

Rysunek 7 przedstawia widma absorpcji liganda L4 (5) i kompleksów tulu(III) (1) oraz lutetu(III) (4). W zarejestrowanych widmach, w zakresie 230-500 nm, stwierdzono w każdym układzie obecność dwóch pasm związanych z przejściami π - π ^{*}, które w przypadku kompleksów są przesunięte batochromowo, względem nieskompleksowanego liganda.



Rys. 7. Widma UV-Vis liganda L4 (5) oraz kompleksów tulu(III) (1) i lutetu(III) (4) [H8]

^{*} na rysunku 7 zachowano numerację identyczną jak w publikacji oryginalnej

Maksima pasm absorpcji liganda znajdują się przy długościach fali 255 i 313 nm, a pasma absorpcji kompleksów mieszczą się odpowiednio w zakresach 258-261 nm i 346-348 nm. Widmo wzbudzenia liganda i badanych kompleksów przedstawiono na rysunku 8. Widma emisji wszystkich układów zarejestrowano w wyniku wzbudzenia próbek promieniowaniem o długości fali λ_{wzb} =360 nm odpowiadającej maksimum na widmach wzbudzenia. Porównując profile zarejestrowanych widm emisyjnych, stwierdzono, że emisja kompleksów związana jest z luminescencją organicznego liganda i dokonującymi się w nim przejściami. Maksimum emisji liganda znajduje się przy 433 nm, a badanych kompleksów przy 437, 442, 440 i 435 nm odpowiednio dla: tulu(III), itru(III), europu(III) oraz lutetu(III). Mając na uwadze dobre właściwości emisyjne Eu(III), to stwierdzony brak charakterystycznej emisji jonów europu, może być spowodowany zachodzeniem procesów gaszących jego poziomy wzbudzone lub odpowiednio dużą luką energetyczną pomiędzy najniższym stanem wzbudzonym liganda (T1) a emisyjnym stanem wzbudzonym europu(III). Należy pamiętać, że jednym z czynników, które rzutują na właściwości luminescencyjne jonów Ln(III) jest skuteczny proces transferu energii z energetycznego poziomu wzbudzonego liganda do wzbudzonego poziomu energetycznego jonu lantanowca [H8].



Rys. 8. Widma wzbudzenia i emisji i etanolowych roztworów, tulu(III) (1), itru(III) (2), europu(III) (3), lutetu(III) (4) oraz liganda L4 (5) **[H8]**^{*}

Kompleks o wzorze [UO₂(L4-2H)] otrzymano w reakcji liganda *N*,*N*'-bis(salicylideno)dietylenotriaminy L4 z azotanem uranylu [64]. Reakcję prowadzono w stosunku molowym reagentów 1:1. Zsyntezowany związek zawiera deprotonowany, pięciofunkcyjny N,Odonorowy ligand będący produktem kondensacji [2+1] aldehydu salicylowego i dietylenotriaminy. Kompleks uranylu z zasadą Schiffa scharakteryzowano na podstawie analizy elementarnej i danych spektralnych (ESI-MS, IR, UV-Vis, luminescencja). Dla otrzymanego kompleksu określono także strukturę krystaliczną (Rys. 9) metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

^{*} na rysunku 8 zachowano numerację identyczną jak w publikacji oryginalnej



Rys. 9. Struktura krystaliczna kompleksu [UO₂(L4-2H)] [64]

Analiza struktury krystalicznej kompleksu wskazuje na powstanie monomeru o wzorze [UO₂(L4-2H)]. Obecność wiązań wodorowych stabilizujących strukturę prowadzi do utworzenia jednowymiarowego polimeru supramolekularnego (Rys. 10).



Rys. 10. Jednowymiarowy polimer supramolekularny [UO₂(L4-2H)] _∞ [64]

Centra donorowe to atomy azotu i tlenu pięciofunkcyjnego liganda. W pozycjach aksjalnych sferę koordynacyjną uzupełniają dwa atomy tlenu pochodzące z jonu uranylowego. Wokół atomu centralnego znajduje się więc siedem atomów donorowych, które tworzą wielościan koordynacyjny będący bipiramidą pentagonalną. Sferę koordynacyjną uranu w płaszczyźnie ekwatorialnej wypełniają dwa atomy tlenu deprotonowanych grup fenolowych, dwa atomy azotu grup azometinowych oraz atom azotu drugorzędowej aminy. Takie otoczenie koordynacyjne wymusza liniowa struktura kationu uranylowego, w której dwa atomy tlenu leżą powyżej i poniżej ekwatorialnej płaszczyzny koordynacyjnej.





Rys. 11. Sieć krystaliczna przedstawiająca tworzący kanały jednowymiarowy, supramolekularny polimer $[UO_2(L4-2H)]_{\infty}$ (a) oraz z kanałami wypełnionymi nieuporządkowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika (b)[64]

W strukturze kryształu wzdłuż osi z zaobserwowano kanały (Rys. 11a), które są wypełnione nieuporządkowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika (Rys. 11b) [64].

Przykładem wykorzystania danych uzyskanych z analizy widm kompleksów z jonami dioksouranu(VI), wykonanych w podczerwieni jest możliwość obliczenia długości wiązania U-O z położenia pasm absorpcji drgań asymetrycznych O=U=O. Współczynnik proporcjonalności [$f_{(U-O)}$] nazywany stałą siłową dla skoordynowanej części uranylowej można obliczyć metodą McGlynna [65], natomiast długość wiązania U-O w kompleksach za pomocą równania Jonesa. [66-70] Dla kompleksów dioksouranowych(VI) wartości f wynoszą 6.74-7.21 mdyn/Å, a otrzymane z obliczeń długości wiązania U-O R_{U-O} mieszczą się w zakresie 1.72-1.74Å. Badanie właściwości kompleksotwórczych jonu uranylowego jest jednym z nurtów chemii bionieorganicznej. Synteza związków koordynujących jon uranylu, tzw. uranofili ma duże znaczenia ze względu na możliwości zastosowań w skutecznym usuwaniu tego toksycznego jonu z organizmu, a także w odzyskiwaniu i utylizacji uranu z wody morskiej [71]. Liniowa struktura jonu UO2²⁺ narzuca koordynację w płaszczyźnie ekwatorialnej i dlatego jon metalu jest otoczony zazwyczaj przez 4-6 atomów donorowych ligandów, cząsteczek rozpuszczalnika i przeciwjonów [72-74].

Kolejny etap badań opierał się na zastosowaniu "sztywnej" aminy aromatycznej oraz pochodnej aldehydu salicylowego (Schemat 5).



Schemat 5. Synteza kompleksów w reakcjach 2-hydroksy-5-metylo-benzaldehydu z 1,3-fenylenodiaminą w obecności różnych soli metali

Wyniki badań prowadzące do otrzymania nowych kompleksów są niezwykle zaskakujące. W wyniku reakcji kondensacji 2-hydroksy-5-metylo-benzaldehydu z 1,3-fenylenodiaminą prowadzonych w obecności jonów lantanowców otrzymano kompleksy o nietypowych strukturach: z jonem europu(III) otrzymano dimer $[Eu_2(\mu-L5)_2(L5)_2(NO_3)_6]$ (Rys. 12), natomiast z jonem prazeodymu(III) uzyskano polimer koordynacyjny $[Pr(NO_3)_3(\mu-L5)_2]_{\infty}$ (Rys. 13). Otrzymanie supramolekularnych kompleksów o skończonej i nieskończonej strukturze z udziałem tej samej aminy było kolejnym wyzwaniem badawczym [**H9**].



Rys. 12. Struktura krystaliczna dimeru $[Eu_2(\mu-L5)_2(L5)_2(NO_3)_6]$ [H9]

Jony europu(III) w dimerze uzyskują liczbę koordynacyjną 9, ligandy mostkujące są dwufunkcyjne, a pozostałe dwa są jednofunkcyjne.



Rys. 13. Struktura krystaliczna polimeru koordynacyjnego $[Pr(NO_3)_3(\mu-L5)_2]_{\infty}$ 1D [H9]

Sferę koordynacyjną wokół jonów prazeodymu(III) wypełnia 10 atomów tlenu. Wzory związków potwierdzono rentgenowską analizą strukturalną. Mimo, że otrzymano różne struktury kompleksów, tworzący się w procesie samoorganizacji pod wpływem templatu ligand jest obojętny i dostarcza do sfery koordynacyjnej tylko atomów tlenu, ponownie atomy azotu nie tworzą wiązań koordynacyjnych.

Otrzymanie struktur krystalograficznych umożliwiło we współpracy z dr hab. Marią Korabik z Uniwersytetu Wrocławskiego zbadanie zależności molowej podatności magnetycznej i iloczynu $\chi_m T$ (Tabela 1). Do analizy tych właściwości wykorzystano czułą i efektywną metodę badawczą- czujnik nadprzewodnikowy SQUID. Badania magnetyczne pozwalają na określenie zależności temperaturowej momentu magnetycznego oraz ustalenie charakteru i typu oddziaływań magnetycznych między niesparowanymi elektronami jonów centralnych (*f*-elektronowych). Do wykrywania i pomiaru bardzo małych zmian indukcji magnetycznej wykorzystuje się kwantową interferencję nośników prądu. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur 1.8 K - 400 K w polu magnetycznym 0,5 T [**H9**].

| | | | a | a 1 |
|-------------|--------------|-----------------------------|--|--|
| Związek | Ln(III) | Stan podstawowy | <i>χ_mΤ</i> (cm³Kmol⁻¹) | $\chi_m T$ (cm ³ Kmol ⁻¹) |
| | konfiguracja | Ln ³⁺ | w 300 K, H=0.5 T | w 1.8 K, H=0.5 T |
| | | | eksp. ^{a)} /oblicz. ^{b)} | |
| Eu(III) (1) | $4f^6$ | ⁷ F ₀ | 1.05 / - | 0.042 |
| | | | (2.90)/ - | (0.58) |
| Pr(III) (2) | $4f^2$ | $^{3}H_{4}$ | 1.36/ 1.60 | 0.06 |
| | | | (3.30/3.58) | (0.69) |

Tabela 1. Dane magnetyczne [H9] *

^{a)}dla 1 Ln, ^{b)} przybliżenie dla wolnego jonu ;* w tabeli 1 zachowano numerację identyczną jak w publikacji oryginalnej

Dla kompleksu Pr(III) wykazano, że od stanu podstawowego ³H₄ do pierwszego stanu wzbudzonego ³H₅ poziomy energii różnią się o (2100 cm⁻¹). W przypadku kompleksu Eu(III) właściwości magnetyczne są znacznie bardziej skomplikowane. Poziom energii między stanem podstawowym, a pierwszym stanem wzbudzonym wynosi około 300 cm⁻¹.

Najbardziej interesującymi przejściami w widmach absorpcyjnych i emisyjnych jonów lantanowców (Ln³⁺) są przejścia występujące w obrębie powłoki *4f*. Przejścia tego typu są

zabronione, skutkiem czego jest powstawanie mało intensywnych, ostrych pasm. Gdy kompleksy z udziałem jonów Sm(III), Eu(III), Tb(III) i Dy(III) są wzbudzane długością fali z zakresu promieniowania UV, wówczas często emitują promieniowanie widzialne zgodnie z przejściami *f-f* elektronowymi w jonie metalu. Ogólnie emisja może nastąpić: ze wzbudzonego liganda, lub ze wzbudzonego metalu oraz w wyniku bezpromienistego przeniesienia energii ze wzbudzonego liganda do poziomu wzbudzonego jonu metalu, z którego będzie następowała emisja. Pozostałe jony (oprócz wymienionych) charakteryzują się słabą luminescencją lub jej brakiem. Intensywność luminescencji kompleksów lantanowców zależy od zdolności liganda organicznego do absorbowania światła, efektywności transferu energii i zdolności jonu lantanowca do emisji [75, 76].

Dokonano charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych kompleksów europu(III), prazeodymu(III) i liganda L5. Zarejestrowano widma absorpcji i emisji etanolowych roztworów tych związków, określono położenie pasm absorpcyjnych i wyznaczono wartości molowych współczynników absorpcji (tabela 2). W widmie absorpcji liganda stwierdzono cztery pasma, które są wynikiem przejść π - π * i n- π *. Widma absorpcji obu kompleksów są podobne do profilu widma absorpcji uzyskanego dla liganda L5. W porównaniu z ligandem pasma absorpcyjne kompleksów są przesunięte hipsochromowo, co wskazuje na koordynację liganda do jonu metalu.

| Tabela 2. Dane | e spektroskopowe | uzyskane dla | etanolowych | roztworów | liganda L | .5 (3) i k | ompleksów |
|---------------------|-----------------------|--------------|-------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Eu(III) (1) i Pr(II | l) (2) [H9]* | | | | | | |

| Związek | absorpcja λ _{max} /nm | wzbudzenie /emisja | | |
|---------------|---|--------------------|--|--|
| | $[\log(\epsilon/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1})]\cdot 10^{4}$ | λ/nm | | |
| Ligand L5 (3) | 218.0 (3.88), 281.5 (1.17), 357.0 (0.49), 415.0 (0.12), | 333/372, 401 | | |
| Eu(III) (1) | 212.0 (3.16), 259.0 (1.95), 348.0 (1,20), | 342 / 384, 425 | | |
| Pr(III) (2) | 210.0 (3.12), 274.0 (1.88), 352.5 (1,47), | 350 / 432 | | |

* w tabeli 2 zachowano numerację identyczną jak w publikacji oryginalnej

W celu ustalenia wartości długości fali wzbudzającej (λ_{wzb}), zarejestrowano widma wzbudzenia w zakresie spektralnym od 200 do 400 nm. Widma wzbudzenia i emisji zmierzone w temperaturze otoczenia przedstawiono na rysunku 14. Zarejestrowano szerokie pasma emisji w zakresie 380-550 nm z maksimum znajdującym się przy 401, 425 i 432 nm odpowiednio dla liganda L5 (3) i kompleksów Eu(III) (1) i Pr(III) (2). Z uwagi na podobne kształty zarejestrowanych widm emisyjnych przyjęto, że obserwowana emisja jest związana z przejściami dokonującymi się w ligandzie. Ponadto, brak w widmie emisji pasm charakterystycznych dla jonu Pr^{3+} i nieznaczna emisja jonu Eu³⁺ dowodzi, że proces przenoszenia energii z poziomu wzbudzonego liganda (T₁) do poziomów emisyjnych jonów Ln³⁺ nie występuje lub jest bardzo mało wydajny.



Rys. 14. Widma wzbudzenia i emisji etanolowych roztworów kompleksów Eu(III) (1) i Pr(III) (2) i liganda L5 (3) [**H9**]^{*}

Aby w pełni spektralnie scharakteryzować otrzymane kompleksy zsyntezowano ligand *N*,*N*'-(bis-5-metylosalicylideno)-1,3-fenylenodiaminę L5, produkt kondensacji [2+1] jednej cząsteczki 1,3-fenylenodiaminy oraz dwóch cząsteczek aldehydu (Rys. 15). Wykonano pełną charakterystykę spektralną i analityczną otrzymanego związku.



Rys. 15. Struktura krystaliczna liganda L5 [H9]

Poszerzeniem charakterystyki otrzymanych związków było wykonanie termicznej analizy grawimetrycznej. Za pomocą analizy termograwimetrycznej obserwowano zmianę masy próbki względem temperatury. Wykonano pomiary dla wolnego liganda i kompleksów. Analiza krzywych termograwimetrycznych TG i DTG liganda wskazuje na to, że ligand jest stabilny termicznie w zakresie temperatur 25-210 °C, a rozkład rozpoczyna się w temperaturze 210 °C i następuje w jednym etapie dekompozycji. Występujący w maksymalnej temperaturze 358 °C ubytek masy 65,57% (obliczony 65,72%), może wynikać z eliminacji fragmentu $C_{14}H_{14}N_2O$. Na krzywej DTA obserwuje się bardzo słaby pik endotermiczny w zakresie temperatur 160-182 °C.

Analiza termograwimetryczna kompleksów wyraźnie wskazuje, że mają one wysoką stabilność termiczną. Dla kompleksu europu(III) pierwsza utrata masy w zakresie 50-200 °C odpowiada utracie cząsteczek rozpuszczalnika CH₃CN. W zakresie 200-275 °C następuje utrata sześciu skoordynowanych anionów azotanowych(V). Następna dekompozycja jest spowodowana odłączeniem fragmentu C₁₄H₁₄N₂O₂ każdego z ligandów, proces ten zachodzi w sposób ciągły w zakresie 275-375 °C.

^{*} na rysunku 14 zachowano numerację identyczną jak w publikacji oryginalnej

W przypadku kompleksu prazeodymu(III) początkowa utrata masy próbki 7,42% występuje w zakresie 50-225 °C, co odpowiada utracie czterech cząsteczek CH₃CN. Drugi etap utraty masy wynoszący 37,56% obserwuje się w zakresie 225-365 °C i związany jest z utratą sześciu skoordynowanych anionów azotanowych oraz części organicznej ze sfery koordynacyjnej metalu. Trzeci etap obserwowany w zakresie 365-540 °C obejmuje utratę reszty C₁₄H₁₄N₂O₂ dwóch ligandów. W obu kompleksach ostatnim etapem jest utlenianie pozostałości, w wyniku tego procesu uzyskuje się tlenki lantanowców (Rys. 16) [**H9**].



Rys. 16. Widma TG-DTA $[Eu_2(\mu-L5)_2(L5)_2(NO_3)_6]$ (a) and $[Pr_2(\mu-L5)_4(NO_3)_6]_{\infty}$ (b) [H9]

Podsumowanie:

Przedstawiony cykl publikacji zawiera opisy tworzących się w procesie samoorganizacji układów supramolekularnych. Oczekiwane typowe układy to kompleksy, w których stosunek metalu do liganda chelatowego wynosi najczęściej 1:1, 1:2 lub 2:3. Z powodzeniem otrzymano takie związki. Należy jednak podkreślić nietypowość architektoniczną struktur, wynikającą z niezwykłego ułożenia substratów tworzących się pod wpływem jonu metalu. W badaniach wykorzystano cząsteczki aldehydu oraz amin, które w toku samoorganizacji oraz rozpoznania cząsteczkowego z kluczowym udziałem metalu jako czynnika templatowego tworzą układy supramolekularne. Atutem jonów lantanowców jest tendencja do osiągania wysokich liczb koordynacyjnych. Stosowane w reakcjach aminy różniły się długością łańcucha, charakterem aromatycznym i liczbą potencjalnych atomów donorowych. Powstanie takiej supercząsteczki jest wysoce selektywne, gdyż do uzyskania wzajemnej komplementarności wymagane jest osiągnięcie odpowiedniego stanu energetycznego, elektronowego, geometrycznego i sterycznego.

Najważniejsze wyniki i osiągnięcia zawierające elementy nowości naukowej to:

- Synteza oraz charakterystyka strukturalno-spektroskopowa nowych jedno- lub dwuwymiarowych sieci supramolekularnych jonów metali *f*-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa opartych zarówno na wiązaniach koordynacyjnych, jak i wodorowych;
- Otrzymano nowe polimery o wzorach: [La₂(NO₃)₆(μ-L1)₄]_∞ 2D, [La(NO₃)₃(μ-L2)₂]_∞ 1D, [Pr(NO₃)₃(μ-L5)₂]_∞ 1D, dla których jednoznacznie określono geometrię cząsteczek;

- Dwuwymiarowy polimer koordynacyjny ze sferą koordynacyjną wokół centrum metalicznego tworzoną tylko przez donorowe atomy tlenu, otrzymany w jednoetapowej reakcji putrescyny i aldehydu salicylowego prowadzonej w obecności azotanu(V) lantanu(III), był pierwszym tego typu związkiem opisanym w literaturze;
- Zsyntezowano dwuwymiarowy polimer supramolekularny oparty na wiązaniach wodorowych o wzorze: {[Tm(L3-H)₂]NO₃·CH₃OH}∞; co najważniejsze w przypadku molekuł polimerycznych potwierdzono oddziaływania międzycząsteczkowe w ciele stałym;
- Dokonano pełnej charakterystyki spektroskopowej, analizy termograwimetrycznej oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej dla dimerów: [Y₂(L4-2H)₂(NO₃)₂], [Eu₂(L4-2H)₂(NO₃)₂], [Eu₂(L4-2H)₂(NO₃)₂] oraz [Eu₂(μ-L5)₂(L5)₂(NO₃)₆];
- Zbadano właściwości: magnetyczne, biologiczne oraz luminescencyjne nowo otrzymanych związków.

Dobranie odpowiednich warunków reakcji: czas prowadzenia reakcji, temperatura, wszystkie zaproponowane stosunki molowe, zostały wyselekcjonowane na drodze wielu prób i pozwoliły na opracowanie najlepszych, najbardziej efektywnych metod preparatywnych tych związków. Trudność z jaką otrzymuje się kompleksy salicylowe szczególnie z lantanowcami metodą templatową potwierdzają doniesienia literaturowe, mimo przeprowadzenia serii reakcji z jonami lantanowców otrzymano jeden kompleks [77]. Rozwój chemii supramolekularnej umożliwia zaplanowanie, a następnie otrzymanie receptorów molekularnych, charakteryzujących się specyficznymi właściwościami. Takie supermolekuły mogą pełnić rolę w procesach biologicznych jako jonofory, funkcje katalityczne lub stanowić podstawę syntezy maszyn molekularnych [78].

W tej szerokiej, lecz udokumentowanej perspektywie, aby dopełnić charakterystykę otrzymane związki zostaną zbadane pod kątem potencjalnych możliwości aplikacyjnych. W przyszłości planuję kontynuowanie nawiązanej i opisanej już współpracy dotyczącej badań właściwości strukturalnych, magnetycznych, luminescencyjnych oraz rozszerzenie tematyki o eksperymenty wykorzystujące inne nowoczesne techniki badań w zakresie wykorzystywania nowych terapeutyków przeciwko zakażeniom bakteryjnym oraz rozwinięcie tematyki aktywności biologicznej związków kompleksowych w aspekcie mechanizmów działania w komórkach zdrowych i nowotworowych przy współpracy z Prof. IChB PAN dr hab. Małgorzatą Giel-Pietraszuk z Instytutu Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu.

27

LITERATURA:

- 1. J.-M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1990, 29, 1304-1319;
- 2. J.-M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1988, 27, 69-112;
- 3. D.J. Cram, Angew. Chem., 1988, 100, 1041-1052;
- 4. F.M. Raymo, J.F Stoddart, Chem. Rev., 1999, 99, 1643-1663;
- 5. Ch.J. Pedersen, Angew. Chem., 1988, 100, 1053-1059;
- S. Saha, J.F. Stoddart, Functional Organic Materials. Syntheses, Strategies, and Applications, WILEY-VCH, ISBN: 978-3-527-31302-0, rozdział 8 "Molecular Motors and Muscles", 2007, 295-326;
- 7. M. Asakawa, P.R. Ashton, S. Iqbal, J.F. Stoddart, N.D. Tinker, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.*, 1996, **4**, 483-486;
- R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35** (9), 978–98;
- A. Livoreil, C.O. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116 (20), 9399–9400;
- 10. E. Fazio, C.J.E. Haynes, G. de la Torre, J.R. Nitschke, T. Torres, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 2651–2654;
- 11. D.A. Roberts, B.S. Pilgrim, J.R. Nitschke, Chem. Soc. Rev., 2017, 47, 626-644;
- 12. S. Akine, S. Piao, M. Miyashita, T. Nabeshima, Tetrahedron Lett., 2013, 54, 6541;
- 13. P.G. Cozzi, Chem. Soc. Rew., 2004, 33, 410-421;
- 14. S. Matsunaga, M. Shibasaki, Chem. Commun., 2014, 50, 1044-1057;
- 15. R.D. Teo, J. Termini, H.B. Gray, J. Med. Chem., 2016; 59(13), 6012-6024;
- 16. P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang, Coord. Chem. Rev., 2013, 257, 1728-1763;
- 17. N. Ishikawa, Polyhedron, 2007, 26, 2147-2153;
- 18. J.-L. Liu, B. Yan, L. Guo, Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 2290-2296;
- 19. S.V. Eliseeva, J.C.G. Bünzli, Chem. Soc. Rew., 2010, 39, 189-227;
- 20. M.L.P. Reddy, V. Divya, R. Pavithran, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 15249-15262;
- J.L. Sessler, W.C. Dow, D. O'Connor, A. Harriman, G. Hemmi, T.D. Mody, R. A. Miller,
 F. Qing, S. Springs, K. Woodburn, J. Alloys Comp., 1997, 249, 146-152
- 22. H. Tsukube, S. Shinoda, H. Tamiaki, Coord. Chem. Rev., 2002, 226, 227-234;
- J. Chakraborty, A. Ray, G. Pilet, G. Chastanet, D. Luneau, R.F. Ziessel, L.J. Charbonnière, L. Carrella, E. Rentschler, M.S. El Fallah, S. Mitra, *Dalton Trans.*, 2009, 10263-10272;
- 24. Y. Liu' K. Zhang, Y. Wu, J. Zhao J. Liu, Chem. Biodivers., 2012, 9, 1533-1544;
- 25. Q.-L. Guan, Y.-H. Xing, J. Liu, W.-J. Wei, R. Zhang, X. Wang, F.-Y. Bai, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, **128**, 57-67;
- 26. M.M. Patel, M.A. Kapadia, J.D. Joshi, Eur. Polym. J., 2009, 45, 426-436;
- 27. W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, J. Lisowski, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2156-2175;

- 28. X. Yang, B.P. Hahn, R.A. Jones, W.-K. Wong, K.J. Stevenson, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7050-7054;
- 29. K. Hashimoto, N. Kumagai, M. Shibasaki, Org. Lett., 2014, 16(13), 3496-3499;
- 30. P. Zhang, L. Zhang, J. Tang, Dalton Trans., 2015, 44, 3923-3929;
- 31. A.-J. Hutchings, F. Habib, R.J. Holmberg, I. Korobkov, M. Murugesu, *Inorg. Chem.*, 2014 **53**, 2102-2112;
- G. Zucchi, T. Jeon, D. Tondelier, D. Aldakov, P. Thuéry, M. Ephritikhine^r B. Geffroy, J. Mater. Chem., 2010, 20, 2114-2120;
- 33. X. Yang, B.P. Hahn, R.A. Jones, W.-K. Wong, K.J. Stevenson, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7050-7054;
- 34. K. Hashimoto, N. Kumagai, M. Shibasaki, Org. Lett., 2014, 16 (13), 3496-3499;
- 35. P. Zhang, L. Zhang, J. Tang, Dalton Trans., 2015, 44, 3923-3929;
- 36. A.-J. Hutchings, F. Habib, R.J. Holmberg, I. Korobkov, M. Murugesu, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 2102-2112;
- 37. G. Zucchi, T. Jeon, D. Tondelier, D. Aldakov, P. Thuéry, M. Ephritikhine, B. Geffroy, J. Mater. Chem., 2010, 20, 2114-2120;
- 38. A. Gorczyński, M. Kubicki, D. Pinkowicz, R. Pełka, V. Patroniak, R. Podgajny, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 16833-16839;
- 39. L. Lekha, K.K. Raja, G. Rajagopal, D. Easwaramoorthy, J. Organomet. Chem., 2014, **753**, 72-80;
- 40. X.-C. Huang, X.-H. Zhao, D. Shaoa, X.-Y. Wang, *Dalton Trans.*, 2017, 46, 7232-7241;
- 41. G.A. Kostin, A.O. Borodin, N.V. Kuratieva, A.S. Bogomyakov, A.A. Mikhailov, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **479**, 135–140;
- 42. E. Gungor, S. Celen, D. Azaz, H. Kara, Spectrochim. Acta Part A, 2012, 94, 216-221;
- 43. A N. Srivastva, N.P. Singh, Ch.K. Shriwastaw, Arab. J. Chem., 2016, 9, 48–61;
- 44. A.V.S. Lourenço, C.A. Kodaira, E.M. Ramos-Sanchez, M.C.F.C. Felinto, H. Goto, M. Gidlund, O.L. Malta, H.F. Brito, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, **123**, 11-17;
- 45. D.A. Gálico, M.G. Lahoud, M.R. Davolos, R.C.G. Frem, T.F.C. Fraga-Silva, J. Venturini, M.S.P. Arruda, G. Bannach, *J. Inorg. Biochem.*, 2014, **140**, 160-166;
- 46. X. Yang, R.A. Jones, S. Huang, Coord. Chem. Rev., 2014, 273-274, 63-75;
- 47. N.M. Shavaleev, S. Eliseeva, R. Scopelliti, J.-C.G. Bünzli, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 9166-9173;
- 48. L.L. Yan, C.H. Tan, G.L. Zhang, L.P. Zhou, J.-C.G. Bünzli, G. Laude, Q.F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 8550-8555;
- 49. V. Patroniak, M. Kubicki, A. Mondry, J. Lisowski, W. Radecka-Paryzek, *Dalton Trans.*, 2004, 3295-3304;
- 50. Y.-P. Cai, H.-Z. Ma, B.-S. Kang, Ch.-Y. Su, W. Zhang, J. Sun, Y.-L. Xiong, J. Organomet. *Chem.*, 2001, **628**, 99-102;
- 51. I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, M. Kubicki, *Acta Cryst.*, 2007, E**63**, 03650;
- 52. I. Pospieszna-Markiewicz, M. Kubicki, Acta Cryst., 2003, C59, o664–o665;

- 53. Y. Rubin, G.P. Connelly, R.E. Lenkinski, J. Inorganic Biochem., 1995, 60, 31-43;
- L.I. Ardanova, E.I. Get'man, S.N. Loboda, V.V. Prisedsky, T. V. Tkachenko, V.I. Marchenko, V.P. Antonovich, N.A. Chivireva, K.A. Chebishev, A.S. Lyashenko, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 10687–10693;
- 55. E.I. Getman, S.N. Loboda, T.V. Tkachenko, A.V. Ignatov, T.F. Zabirko, *Funct. Mat.*, 2005, **12**, 6-10;
- 56. H. Tsukube, S. Shinoda, Chem. Rev., 2002, 102, 2389-2404;
- 57. S.J. Franklin, Curr. Opin. Chem. Biol., 2001, 5, 201-208;
- 58. G. Karigiannis, D. Papaioannou, Eur. J. Org. Chem., 2000, 1841-1863;
- 59. M.R. Burns, C.L. Carlson, S.M. Vanderwerf, J.R. Ziemer, R.S. Weeks, F. Cai, H.K. Webb, G.F. Graminski, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 3632-3644;
- 60. N. Korolev, A.P. Lyubartsev, L. Nordenskiöld, Biophys. Chem., 2003, 104, 55-66;
- 61. T. Thomas, T.J. Thomas, J. Cell. Mol. Med., 2003, 2, 113-126;
- 62. J.-C.G. Bünzli, C. Piguet, Chem. Soc. Rev., 2005, 34, 1048-1077;
- 63. W.-S. Lo, H. Li, G.-L. Law, W.-T. Wong, K.-L. Wong, J. Lumin., 2016, 169, 549-552;
- 64. I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, M. Kubicki, Z. Hnatejko "Badania spektroskopowe i analiza strukturalna kompleksu dioksouranu(VI) z zasadą Schiffa", "Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości" 2017, 177-183, ISBN 978-83-94-5225-3-7;
- 65. S.P. McGlynn, J.K. Smith, W.C. Neely, J. Chem. Phys., 1961, 35, 105;
- 66. L.H. Jones, Spectrochim. Acta, 1958, 10, 359-360;
- 67. L.H. Jones, Spectrochim. Acta, 1959, 11, 409-411;
- 68. I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, J. Alloys Comp., 2004, 374, 253-257;
- 69. M.R Maurya, R.C. Maurya, Rev. Inorg. Chem., 1995, 15, 1-2;
- 70. R.C. Maurya, B. Shukla, J. Chourasia, S. Roy, P. Bohre, S. Sahu, M.H. Martin, *Arab. J. Chem.*, 2015, **8**, 655–670;
- 71. I. Tabushi, A. Yoshizawa, Inorg. Chem., 1986, 25, 1541-1546;
- 72. L. Pavelek, V. Ladányi, M. Nec^{*}as, S. Vallová, K. Wichterle, *Polyhedron*, 2016, **107**, 89-96;
- 73. A.H. Kianfar, M. Dostani, Spectrochim. Acta Part A, 2011, 82, 69-73;
- 74. M. Şahin, T. Bal-Demirci, N. Özdemir, B. Ülküseven, J.Coord. Chem., 2013, 66, 3519-3530;
- 75. Y. Liang, F. Liu, Y. Chen, X. Wang, K. Sunc, Z. Pan, *J. Mater. Chem. C*, 2017,5, 6488-6492;
- 76. J.-C.G. Bünzli, K.-L. Wong, J. Rare Earths, 2018, 36, 1-41;
- 77. A.M. Kaczmarek, P.W. Alvarez Porebski, T. Mortier, F. Lynen, R. Van Deun, K. Van Hecke, J. Inorg. Biochem., 2016, **163**, 194-205;
- 78. Ben L. Feringa, *"The Art of Building Small* "Chemistry Beyond Nature" (CBN2018) Poznań, 21-22 czerwiec 2018, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Studia magisterskie rozpoczęłam w roku 1991 na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, które ukończyłam w 1996 roku, uzyskałam tytuł magistra chemii przedstawiając pracę pt. "Kompleksy jonu wanadylu z ligandami N- i N,Odonorowymi". Był to początek mojej działalności naukowej, pierwsze badania wykonywałam pod kierunkiem prof. dr hab. Wandy Radeckiej-Paryzek i kontynuowałam od października 1996 roku, po rozpoczęciu studiów doktoranckich, w Zakładzie Chemii Bionieorganicznej, w ramach których prowadziłam badania nad syntezą kompleksów jonów metali s- i felektronowych typu zasad Schiffa. W roku 2002 ukończyłam studia doktoranckie przedstawiając pracę pt. "Synteza i charakterystyka kompleksów jonów metali s- i felektronowych zawierających ligandy N- i N,O-donorowe typu zasad Schiffa". Wyniki badań prowadzonych w czasie studiów doktoranckich zostały opublikowane w formie jednego artykułu w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, w postaci jednego komunikatu ustnego wygłoszonego na krajowej konferencji oraz 13 prezentacji posterowych. W roku 2002 rozpoczęłam pracę początkowo na stanowisku asystenta, a następnie na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza. Zdobyte doświadczenie i umiejętności pozwalają mi na kontynuowanie i rozwijanie tematyki związanej z projektowaniem i syntezą nowych związków kompleksowych stosując metode oparta na efekcie templatowym, polegającym na reakcjach kondensacji pomiędzy substratami, donorami atomów azotu i tlenu w obecności czynnika templatującego. Ponadto nawiązana współpraca dotycząca badań właściwości strukturalnych, magnetycznych, luminescencyjnych rozszerza tematykę badań o potencjalne możliwości aplikacyjne. Podczas studiów doktoranckich oraz będąc pracownikiem naukowo-dydaktycznym uczestniczyłam w realizacji czterech projektów naukowych, kierowanych przez prof. dr hab. Wandę Radecką-Paryzek, a finansowanych przez Komitet Badań Naukowych oraz Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. W roku akademickim 2016/2017 byłam promotorem pracy licencjackiej, pt. "Synteza kompleksów metali z ligandami salenowymi" oraz recenzentem pracy licencjackiej pt. "Synteza i badania spektroskopowe kompleksów lantanowców z ligandami N,O-donorowymi". W latach 2008-2012 uczestniczyłam w pracach Wydziałowej Komisji ds. Nauki i Spraw Osobowych oraz w latach 2010-2012 Wydziałowej Komisji ds. Opracowania Strategii Rozwoju Wydziału Chemii UAM. Dwukrotnie otrzymałam nagrodę zespołową JM Rektora UAM za osiągnięcia naukowe (2005, 2011) oraz za osiągnięcia dydaktyczne w 2007 roku. Obecnie mój dorobek obejmuje 21 publikacji naukowych w czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR), 4 wystąpienia ustne (wykład i 3 komunikaty) na sympozjach międzynarodowych i konferencjach krajowych. Łączna liczba cytowań według bazy Web of Science wynosi 125, a indeks Hirscha=7. Jednocześnie jestem współautorką krótkich monografii zatytułowanych: "Makrocykliczne i acykliczne kompleksy zasad Schiffa wywodzące się z amin biogennych"; "Synteza templatowa zasad Schiffa z udziałem jonów metali s-, d-, f-elektronowych", "Badania spektroskopowe i analiza strukturalna kompleksu dioksouranu(VI) z zasadą Schiffa.

Izabela Pozyiezawa - Markiewice