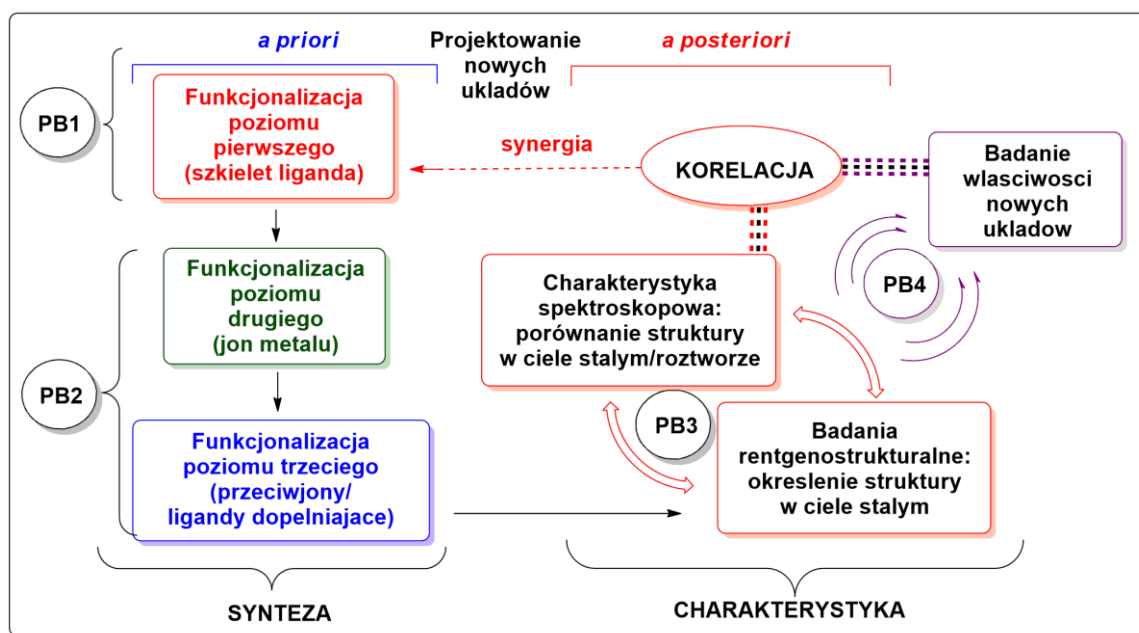


STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Celem naukowym przygotowywanej rozprawy doktorskiej pt. "Nowe samoorganizujące się sieci metalosupramolekularne" jest:

1) Synteza oraz charakterystyka strukturalno-spektroskopowa nowych sieci supramolekularnych wybranych jonów metali *d*- i *f*-elektronowych z ligandami *N*-heterocyklicznymi, opartych zarówno na wiązaniach koordynacyjnych, jak i wodorowych

2) Badanie właściwości nowo otrzymanych związków, ze szczególnym uwzględnieniem czynników odpowiedzialnych za ich budowę (szkielet organiczny liganda, jon metalu, przeciwjony) oraz wynikające z niej właściwości: magnetyczne, biologiczne, katalityczne oraz luminescencyjne



Praca doktorska opisuje syntezę związków kompleksowych ligandów oligopirydynowych (pochodnych typu 2,2':6',2''-terpirydyny oraz 2,2':6',2''':6'',2''''-tetrapirydyny), a także układów, w których rolę organicznych rusztowań molekularnych pełnią odpowiednio jedno- oraz dwukieszeniowe ligandy zawierające wiązanie iminowe – zasady Schiffa.

Cztery publikacje cyklu dotyczą samoorganizacji liganda 6,6''-dimetylo-2,2':6',2''-terpirydyny (L^1) wobec wybranych kationów metali bloku *d* (nikiel(II), kadm(II),



srebro(I) oraz wanad(III)), a także opisują właściwości magnetyczne, emisyjne oraz biologiczne otrzymanych kompleksów w zależności od zastosowanych przeciwjonów. Dla otrzymanych kompleksów niklu(II): $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) oraz kadmu(II): $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{MeOH})(\text{ClO}_4)_2]$ (**4**), $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{Cl}_{0,5}/\text{Br}_{1,5})]$ (**5**), $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ (**5a**), $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{AcO})_2]$ (**6**) zaobserwowano zależność właściwości magnetycznych (Ni^{II} – anizotropia magnetyczna, rozszczepienie pola zerowego) oraz emisyjnych (Cd^{II} – niebieska luminescencja w ciele stałym oraz w roztworze) w zależności od przeciwjonów zastosowanych podczas syntezy.

Zaobserwowano również, że przeciwjony mają zasadniczy wpływ na budowę oraz właściwości otrzymanych asymetrycznych $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{SO}_2\text{CF}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**7**), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{NO}_2)](\text{NO}_3)$ (**8**) bądź symetrycznych $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ (**9**), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) helikatów srebra(I), a także kompleksów wanadu $[\text{VO}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ (**11**) oraz $[\text{VO}_2\text{L}]_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**12**), w których atom centralny utlenia się odpowiednio do +IV oraz +V stopnia utlenienia. Informacje zgromadzone podczas badań potencjału biologicznego dla powyższych związków stanowią doskonały punkt wyjścia do dalszych badań w procesie projektowania nowych metaloterapeutyków.

Piąta publikacja jest pracą przeglądową dotyczącą układów tetrapirydynowych, ich związków kompleksowych oraz zastosowania w dziedzinach takich jak (foto)kataliza, medycyna lub inżynieria materiałowa. Oprócz umiejscowienia owej grupy związków w kontekście dzisiejszej chemii koordynacyjnej oraz supramolekularnej, wskazano tam także główne ścieżki ich dalszego rozwoju.

Pozostałe cztery publikacje dotyczą właściwości nowych kompleksów supramolekularnych zawierających ligandy, których motyw strukturalny to wiązanie azometinowe. Pierwsza praca przedstawia syntezę nowego liganda iminowego L^2 oraz katalityczne właściwości jego kompleksu z chlorkiem kobaltu(II) $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ (**13**), natomiast trzy kolejne opisują otrzymanie dwukieszeniowego liganda L^3 , jego helikatów z jonami lantanowców $[\text{Ln}_2(\text{L}^3\text{-H})_3](\text{NO}_3)_3$ (**14-19**) gdzie Ln – Tb^{III} (**14**), Dy^{III} (**15**), Ho^{III} (**16**), Er^{III} (**17**), Tm^{III} (**18**), Yb^{III} (**19**) oraz kompleksów manganu(II) $[\text{Mn}_2(\text{L}^3\text{-H})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**) i żelaza(III) $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)_2(\text{MeOH})_2(\mu\text{-OMe})_2](\text{ClO}_4)_4$ (**21**).

Wykazano, że po aktywacji NaHBEt_3 , kompleks **13** staje się efektywnym katalizatorem reakcji hydrosililowania olefin, której selektywność w dużej mierze zależy od zastosowanego wodorosilanu. Powyższa praca stanowi istotny punkt wyjścia do



modyfikacji podstawników w szkielecie organicznym liganda iminowego oraz określeniu ich wpływu na efektywność procesu hydrosililowania oraz reakcji pokrewnych jak hydroborowanie.

Pomijając sam aspekt nowości otrzymanych układów **14-19**, pierwiastek nowatorstwa badań przejawia się także w badaniu ich właściwości magnetycznych - **analog 17 okazał się być pierwszym i jedynym przedstawicielem powyższej grupy związków wykazujących zachowanie charakterystyczne dla Nanomagnetyków Molekularnych (NMM)**. Wykorzystanie właściwości *NMM* do praktycznych zastosowań pozostaje jak dotąd nieosiągalne, w związku z tym wymaga intensywnych dalszych prac badawczych.

Kompleksy **20** i **21** udało się z powodzeniem trwale osadzić na elektrodzie wykonanej ze złota, prowadząc do utworzenia nanokompozytów (Au/**20**) i (Au/**21**). Tak zmodyfikowane elektrody mogą zostać z powodzeniem wykorzystane jako sensor dopaminy oraz epinefryny w środowisku niewodnym – również w obecności interferentów takich jak kwas askorbinowy i moczowy – osiągając poziomy detekcji rzędu nM. Rola niekoordynujących grup NH podjednostek benzimidazolowych okazała się kluczowa dla trwałej chemisorpcji badanych agregatów i ich następczego wykorzystania jako czujników woltamperometrycznych, ponownie podkreślając potrzebę odpowiedniego zaprojektowania syntezowanych związków za poziomie molekularnym. Należy podkreślić, że są to pierwsze przykłady wykorzystania kompozytów architektur metalosupramolekularnych typu zasad Schiffa na złocie jako selektywnych oraz czułych sensorów elektrochemicznych wobec cząsteczek biologicznie istotnych z punktu widzenia neurochemii oraz medycyny. Takie układy mogą znaleźć zastosowanie jako czujniki medyczne w badaniach *in vitro*, wskazując potencjalne problemy zdrowotne pacjentów w kategoriach chorób neurochemicznie zależnych (Parkinson, Alzheimer).