

## STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Rozprawa doktorska zatytułowana „*Nowe architektury supramolekularne na bazie ligandów N-heterocyklicznych oraz heteropolianionów skondensowanych*” traktuje o budowie układów koordynacyjnych, w których badano, jak na struktury i wynikające z nich właściwości wpłynie wybór jonu metalu, struktury liganda organicznego lub rdzenia nieorganicznego oraz zmiana warunków zewnętrznych (takich jak temperatura lub rozpuszczalnik). Otrzymane związki scharakteryzowano strukturalnie i spektroskopowo, tworząc bibliotekę kompleksów typu zasad Schiffa, a także nowe hybrydy organiczno-nieorganiczne oparte na heteropolianionie skondensowanym.

Poliokso-metalany, czyli nieorganiczne tlenki zbudowane poprzez stopniową kondensację tlenku metalu  $MO_x$ , gdzie M to zazwyczaj V, W, Nb lub Mo, a wartość x waha się od 4 do 7 oraz zasady Schiffa, będące organicznym rusztowaniem dla związków kompleksowych, można uznać za związki o wysoce atrakcyjnych właściwościach katalitycznych, fotochemicznych i magnetycznych, co jest związane z ich różnymi zastosowaniami, na przykład jako elementy budulcowe do tworzenia zaawansowanych materiałów i urządzeń technologicznych.

Praca doktorska obejmuje badania opisane w pięciu publikacjach naukowych i jednym patencie. Otrzymano kompleksy z różnymi ligandami  $N_3$ -donorowymi lub hybrydami organiczno-nieorganicznymi z heteropolianionem skondensowanym o nietypowych motywach strukturalnych zależnych od użytych ligandów, jonów metali czy przeciwjonów. Przeprowadzono eksperymenty w celu sprawdzenia zdolności tych związków do: zastosowania jako materiałów luminescencyjnych; działania jako sztuczne analogi enzymu syntazy fenoksazyonu czy do katalizowania reakcji utleniania alkoholi z zastosowaniem zasad zielonej chemii.

W dwóch publikacjach (Polyhedron 2019, New J. Chem. 2019)c opisano samoorganizację kompleksów Co(II), Au(III), Ag(I) i Fe(III) z 6,6"-dimetylo-2,2':6',2"-terpirydyną ( $L^1$ ):  $[CoL^1(NO_3)_2]$  (**K1**),  $[CoL^1_2](ClO_4)_4 \cdot 5H_2O$  (**K2**),  $[CoL^1(MeOH)(CF_3SO_3)_2]$  (**K3**),  $[Co(L^1_{ox})(CH_3SOCH_3)(CF_3SO_3)]CF_3SO_3$  (**K3a**),  $[(L^1H_2)^{2+} \cdot 2AuCl_4^- \cdot H_2O]$  (**K4**),  $[(Au(L^1H)Cl_3)^+ \cdot AuCl_4^-]$  (**K5**),  $[AgL^1(O-NO_2)]_3[(AgL^1(O_2-NO))]$  (**K6**),  $[AgL^1(NCCH_3)]BF_4 \cdot CH_3CN$  (**K7**),  $[FeL^1Cl_2]FeCl_4$  (**K8**) oraz ich unikalne struktury krystaliczne, a także właściwości luminescencyjne, przy czym opisano je po raz pierwszy

w przypadku kompleksu Au(III) **K5** z ligandem terpirydynowym. Ponadto porównanie właściwości luminescencyjnych wykazało, że kompleks Au(III)  $[(\text{Au}(\text{L}^1\text{H})\text{Cl}_3)^+\text{AuCl}_4^-]$  (**K5**) charakteryzuje się najwyższą intensywnością emisji spośród wszystkich przebadanych kompleksów. W przypadku badań w stanie stałym tendencja zmian intensywności emisji kompleksów była odwrotna. Z kolei kompleks Co(II)  $[\text{Co}(\text{L}^1_{\text{ox}})(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**K3a**) wyróżnia się swoją strukturą ze względu na jedną grupę metylową z liganda terpirydynowego utlenioną do odpowiedniego ugrupowania  $\text{CH}_2\text{OH}$  (druga pozostała bez zmian), która miała wpływ na strukturę krystaliczną kompleksu. Wykazano, że kompleks Fe(III)  $[\text{FeL}^1\text{Cl}_2]\text{FeCl}_4$  (**K8**) może być potencjalnie aktywnym materiałem elektrochromowym.

Kolejne dwie publikacje (Molecules 2019, J. Mol. Liq. 2020) opisują związki z ligandami  $\text{N}_3$ -donorowym bazującymi na tym samym motywie koordynacyjnym dla siedmiu podobnych ligandów typu zasad Schiffa zawierającymi różne podjednostki. Jedna grupa zbudowana jest na rusztowaniu benzimidazolowym ( $\text{L}^2\text{-L}^4$ ) a druga na pirydynowym ( $\text{L}^5\text{-L}^7$ ) z trzema różnymi imidazolokarboksyaldehydami (2-imidazolokarboksyaldehyd, 4-imidazolokarboksyaldehyd, 1-metyl-2-imidazolokarboksyaldehyd). Ligand ( $\text{L}^8$ ) miał w swojej strukturze część benzotiazolową. Ligandy różnią się ilością (0–2) i topologią (aksjalne vs. ekwatorialne) donorowych wiązań wodorowych. Te siedem ligandów wykorzystano do syntezy kompleksów z jonami Fe(II/III) i Cu(II). Zsyntezowano związki Fe(II/III) typu A:  $[\text{Fe}(\text{L}_x)\text{Cl}_3]$  (**K9-K11**) i B:  $[\text{Fe}(\text{L}_x)_2](\text{OTf})_2$  (**K12-K17**) w celu otrzymania sztucznych analogów syntazy fenoksazyonu w reakcji syntezy aktynomycyny D. Z kolei kompleksy Cu(II):  $2[\text{CuL}^8(\text{NO}_3)_2] \cdot 1.25\text{MeCN}$  (**K18**),  $[\text{CuL}^8(\mu\text{-SO}_4)_2\text{CuL}^8] \cdot 2\text{MeOH}$  (**K19**),  $[\text{CuL}^8(\mu\text{-F})_2\text{CuL}^8](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (**K20**),  $[\text{CuL}^8\text{Cl}_2]$  (**K21**),  $[\text{CuL}^8(\text{MeOH})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**K22**) wygenerowano celem użycia ich jako katalizatorów utleniania alkoholi benzytowych, prowadzonych w wodzie jako środowisku reakcji z dostępem tlenu jako utleniacza, o wysokiej selektywności i stopniu konwersji. Te ostatnie badania są również przedmiotem zgłoszenia patentowego.

Piąta publikacja z cyklu (Nanoscale 2020) dotyczy hybryd organiczno-nieorganicznych (**H1-H3**) powstałych w wyniku reakcji heteropolianionu skondensowanego  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ , liganda  $\text{N}_2\text{O}$ -donorowego (klastry enkapsulowane surfaktantem *Surfactant-Encapsulated-Clusters* - SEC) oraz jego kompleksów (klastry enkapsulowane udekorowane kompleksami *Complex-Decorated Surfactant-Encapsulated-Cluster* - CD-SEC). Praca koncentrowała się na syntezie tych związków poprzez oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanym heteropolianionem skondensowanym a dodatnim ligandem i jego kompleksami.

Celem tego projektu było przygotowanie materiałów nowej klasy oraz potwierdzenie utworzenia struktur trójwymiarowych.