

1. STRESZCZENIE

Reakcje kompleksowania biocząsteczek występujących w układach biologicznych należą do kluczowych procesów, które w istotny sposób pozwalają poznać i zrozumieć w jakim stopniu kompleksowanie wpływa na funkcjonowanie organizmów. Przeprowadzone badania na poziomie molekularnym, bezpośrednio odzwierciedlają procesy biologiczne, co pozwala wyjaśnić mechanizmy działania tych związków w organizmach żywych oraz charakter oddziaływań z innymi bioligandami lub jonami metali. Wśród ważnych jonów występujących w organizmie znajdują się jony magnezu, miedzi, niklu i kobaltu. Jony te mogą oddziaływać zarówno z fragmentami kwasów nukleinowych jak i białek, tym samym znacząco wpływając na zmianę ich właściwości. Zwłaszcza tworzenie wiązań koordynacyjnych między jonami metali i bioligandami, takimi jak nukleotydy, ma ogromne znaczenie dla zrozumienia roli kompleksowania w przekazywaniu informacji genetycznej.

W pracy doktorskiej opisano reakcje kompleksowania poliamin i ich pochodnych, a także wybranych biocząsteczek o znaczeniu biologicznym: fosfokreatyny, kwasu glukuronowego oraz nukleotydów. Ponadto przeprowadzono badania w układach dwurdzeniowych, które pozwoliły na wykazanie roli jonu magnezu jako czynnika ingerującego w sposób koordynacji w układach z jonem miedzi (II). Badania te pozwoliły wyjaśnić na poziomie molekularnym, konkurencyjność jonów metali w układach biologicznych.

Podstawową metodą badawczą pozwalającą na określenie składu tworzących się form kompleksowych oraz wartości stałych trwałości było miareczkowanie potencjometryczne połączone z komputerową analizą danych. W celu wyznaczenia aranżacji przestrzennej wewnętrznej sfery koordynacyjnej pozwalającej na określenie konkurencyjności zarówno jonów metali jak i grup funkcyjnych biocząsteczek wykorzystano metody spektroskopowe. Warunkiem wykonania analiz spektroskopowych o dobrej rozdzielczości jest przygotowanie próbek zawierających relatywnie wysokie stężenie kompleksów. W układach złożonych wysokie stężenia składników generują wytrącanie się form kompleksowych lub wodorotlenków metali, co uniemożliwia prawidłowe przeprowadzenie badań, a co za tym idzie wysunięcie wniosków dotyczących sposobu koordynacji.

Możliwość badania związków kompleksowych w roztworach wodnych w ekstremalnie niskich stężeniach pojawiła się wraz z rozwojem Powierzchniowo Wzmocnionej Spektroskopii

Ramana (SERS). Metoda ta charakteryzuje się nadzwyczaj dużą czułością, która pozwala na zarejestrowanie widm oscylacyjnych przy stężeniu na poziomie 10^{-16} mol/dm³ lub nawet pojedynczych cząsteczek. Efekt wzmocnienia sygnału widma ramanowskiego uzyskiwany jest na podłożu zawierającym nanostrukury metalu. Synteza, charakterystyka, a przez wszystkim optymalizacja technologii nanomateriałów SERS-aktywnych dąży do osiągnięcia jak najwyższego współczynnika wzmocnienia dla związków kompleksowych występujących w relatywnie niskich stężeniach. Niezwykle istotny jest fakt, że detekcja związków kompleksowych za pomocą metody SERS może zostać zaadoptowana np. do diagnostyki chorób nowotworowych, leczenia chorób cywilizacyjnych czy też detoksyfikacji organizmów żywych.

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono optymalizację procesu preparatyki, wraz z charakterystyką morfologii, materiałów SERS-aktywnych, które z powodzeniem wzmacniają sygnały Ramana związków koordynacyjnych. Wykorzystując cząsteczki nanosrebra z komercyjnej płyty CD-R oraz srebra osadzanego na powierzchni wytrawionej blaszki miedzianej uzyskano materiały o wysokim współczynniku wzmocnienia. Określono efektywność otrzymanych podłoży jako materiałów SERS-aktywnych wzmacniających sygnał Ramana związku referencyjnego oraz wykorzystano uzyskany materiał do identyfikacji izomerów koordynacyjnych w układach jonów metali z nukleotydami.