

mgr Dorota Maria Kwiatek

„Synteza i charakterystyka fizykochemiczna kompleksów wybranych jonów metali z amidowymi pochodnymi aromatycznych kwasów karboksylowych”

Niniejsza rozprawa doktorska oparta jest na czterech publikacjach stanowiących spójny tematycznie zbiór artykułów naukowych opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych. Cel naukowy rozprawy doktorskiej tj. synteza i fizykochemiczna charakterystyka serii nowych ligandów pirydynokarboksyamidowych i ich związków koordynacyjnych z jonami metali d- i f-elektronowych został w pełni osiągnięty. Hipoteza badawcza, która zakładała bardzo dobre właściwości kompleksotwórcze nowych ligandów i wielofunkcyjność oraz różnorodność strukturalną otrzymanych związków koordynacyjnych, została całkowicie zweryfikowana i potwierdzona. Dokonano szczegółowej analizy i charakterystyki spektroskopowej otrzymanych związków, zbadano właściwości kompleksotwórcze nowych ligandów oraz właściwości luminescencyjne, magnetyczne i grzybobójcze wybranych kompleksów.

Otrzymano dziewięć nowych ligandów stanowiących pochodne amidowe kwasów pirydynokarboksylowych o bardzo dużym potencjale koordynacyjno-strukturalnym. Związki te posiadają grupy funkcyjne, bogate w donorowe atomy tlenu i azotu, zdolne do koordynacji centralnych jonów metali. Ponadto, otrzymane ligandy zawierają w swojej strukturze wiązania amidowe, które wpływają pozytywnie na generowanie oddziaływań międzycząsteczkowych, magnetycznych i aktywność biologiczną. Otrzymana seria ligandów różni się położeniem atomu azotu pierścienia pirydynowego w cząsteczce liganda, w stosunku do wiązania amidowego, co istotnie wpływa na stabilność termiczną, geometrię strukturalną amidów oraz ich związków koordynacyjnych.

Bardzo dobre właściwości kompleksotwórcze otrzymanych pirydynokarboksyamidów zweryfikowano poprzez syntezę kompleksów jonów metali d- i f-elektronowych przy użyciu dwóch metod: syntezy przebiegającej w warunkach podwyższonej temperatury lub w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia (tzw. synteza solwotermalna). Dodatkowo, do wybranych układów reakcyjnych wprowadzano łączniki: anion tiocyjanianowy (SCN^-) i kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (BTC), które miały pełnić rolę czynników mostkujących lub koligandów generujących dodatkowe oddziaływania międzycząsteczkowe.

W trakcie prowadzonych działań badawczych zsyntezowano szereg związków kompleksowych o różnorodnych strukturach krystalicznych tj. kompleksy pojedyncze, polimery koordynacyjne, układy trójskładnikowe z łącznikami, kompleksy jonowe oraz układy typu kompleks dimeryczny i sól hybrydowa.

Dzięki zastosowaniu metody syntezy solwotermalnej otrzymano luminescencyjne związki koordynacyjne z jonami lantanowców(III). Polimer koordynacyjny z udziałem jonów Tb(III) generuje emisję z zakresu światła widzialnego o barwie zielonej podczas gdy kompleks jonu Eu(III) emisję barwy czerwonej. Właściwości luminescencyjne obu związków są wynikiem przebiegającego procesu przeniesienia energii z liganda do jonu

lantanowca. W wyniku tradycyjnej syntezy zachodzącej w podwyższonej temperaturze otrzymano luminescencyjny kompleks jonu Zn(II), którego niebiesko-zielona emisja związana jest z przejściami elektronowymi zachodzącymi w cząsteczce pirydynokarboksyamidu.

Badana seria ligandów wykazała większe powinowactwo do jonów metali d-elektronowych w porównaniu z jonami f-elektronowymi. Z jonami Cu(II), Zn(II), Co(II) i Ni(II) otrzymano szereg nowych związków różniących się w sposób istotny strukturami. Wprowadzenie anionu tiocyjanianowego do mieszaniny reakcyjnej skutkowało powstaniem polimeru koordynacyjnego jonów miedzi(II), a także kompleksów trójskładnikowych, w których SCN⁻ jest koligandem. Związki cynku utworzyły zaś ciekawe struktury kompleksów jonowych.

Istotny wpływ na geometrię otrzymanych kompleksów miał rodzaj pochodnej kwasu pirydynokarboksylogo obecny w cząsteczkach ligandów. Pochodne amidowe kwasu pikolinowego (pikolinamidy) częściej angażowały do koordynacji centralnego jonu metalu donorowe atomy tlenu i azotu, natomiast izonikotynamidy (pochodne amidowe kwasu izonikotynowego) wykorzystywały do tego celu, w głównej mierze, atom azotu pierścienia pirydynowego. Co więcej, pikolinamidy były zdolne do tworzenia większej ilości oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, w przeciwieństwie do izonikotynamidów, które generowały oddziaływania międzycząsteczkowe. Wiązania wodorowe, oddziaływania van der Waalsa oraz inne międzycząsteczkowe interakcje umożliwiły otrzymanie związków koordynacyjnych o różnorodnych strukturach krystalicznych, formujących interesujące architektury o trójwymiarowej sieci krystalicznej i ciekawej morfologii. Wielorakość powstałych związków jest wynikiem elastyczności strukturalnej otrzymanych amidów, które w korzystny energetycznie sposób zagospodarowują donorowe heteroatomy koordynując centralne jony metali. Powyższe właściwości wpłynęły pozytywnie na różnokierunkowy proces samoorganizacji w otrzymanych związkach kompleksowych. Powstała sól hybrydowa [(CuCl₄)²⁻(C_b)₂²⁺](H₂O) oraz kompleksy jonowe [Zn(E)Cl₃]_{2/3} [Zn(E)Cl₂SCN]_{1/3} [E-H]⁺ i [Zn(F)(Cl)₂(SCN)] [F-H]⁺ są efektem obecności sprotonowanego pierścienia pirydynowego w cząsteczkach wybranych ligandów. To właśnie jonowa struktura niektórych ligandów powoduje stabilizację trójwymiarowych sieci krystalicznych poprzez generowanie wiązań wodorowych oraz oddziaływań pomiędzy nakładającymi się warstwami cząsteczek.

Badania magnetyczne wybranych kompleksów dowiodły wpływu struktury krystalicznej otrzymanych związków koordynacyjnych na rodzaj występujących oddziaływań magnetycznych. W badanych związkach stwierdzono obecność oddziaływań paramagnetycznych i antyferromagnetycznych. Takie właściwości są wynikiem obecności w strukturze kompleksów jonów metali o niecałkowicie zapełnionych elektronami powłokach walencyjnych, a także występowania w otrzymanych kompleksach oddziaływań międzycząsteczkowych, które umożliwiają i wspomagają transfer oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami.

Wybrane kompleksy oraz ligand pikolinamidowy zbadano pod względem ich aktywności wobec grzyba z rodzaju *Fusarium*. Wykorzystano do tego celu dwie metody badawcze, które ukazały z jednej strony inhibicję wzrostu samej grzybni a z drugiej, ograniczenie rozwoju zarodników grzyba pod wpływem zastosowanych związków. Spośród przebadanych układów, największą inhibicję wzrostu grzybni i rozwoju zarodników grzyba

powodował kompleks jonu miedzi. Spowolnienie wzrostu grzybni i rozwoju zarodników grzyba wywoływał również sam ligand, jednak nie był on aż tak efektywny jak jego kompleksy.

Podsumowując, realizując badania w ramach rozprawy doktorskiej otrzymano związki o potencjale materiałów wielofunkcyjnych. Zgodnie z zakładaną hipotezą badawczą, otrzymane ligandy wykazały bardzo dobre właściwości kompleksotwórcze a ich związki koordynacyjne są różnorodnie strukturalnie i posiadają właściwości luminescencyjne, magnetyczne i biologiczne (w postaci aktywności grzybobójczej).

W toku realizacji programu badawczego dokonano optymalizacji warunków syntezy ligandów i kompleksów. Otrzymane związki szczegółowo scharakteryzowano wykorzystując różnorodne techniki spektroskopowe oraz analizę rentgenostrukturalną.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej wnoszą elementy nowości naukowej do obecnego stanu wiedzy w dziedzinie chemii pochodnych kwasów pirydynokarboksyłowych. Otrzymane rezultaty dostarczają rzetelnych informacji na temat sposobów koordynacji nowych ligandów heterocyklicznych oraz ich powinowactwa do jonów metali z grupy d i f. Szerokie spektrum struktur krystalicznych otrzymanych ligandów i kompleksów zostało zdeponowane w międzynarodowej bazie Cambridge Crystallographic Data Centre, a osiągnięte wyniki badań zaprezentowano w czterech artykułach opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych o łącznym współczynniku IF = 7.792. Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej pt. *„Synteza i charakterystyka fizykochemiczna kompleksów wybranych jonów metali z amidowymi pochodnymi aromatycznych kwasów karboksylowych”* zostały zrealizowane z myślą o szczegółowej charakterystyce serii nowych związków heterocyklicznych i ich kompleksów, co stanowi bardzo dobrą bazę danych oraz podwalinę do dalszych badań nad tymi lub podobnymi związkami.