

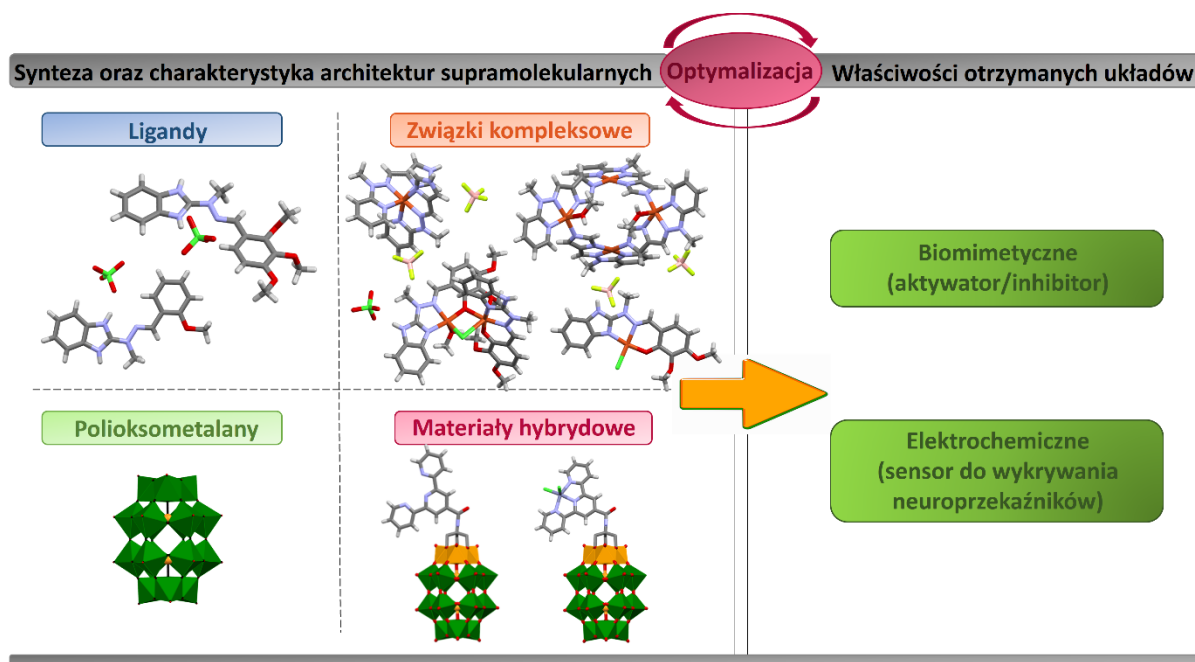
„Wielordzeniowe architektury supramolekularne jako układy wielozadaniowe”

mgr Daria Anna Nowicka

STRESZCZENIE

Celem naukowym niniejszej rozprawy doktorskiej pt. "Wielordzeniowe architektury supramolekularne jako układy wielozadaniowe" jest:

1. Projektowanie, synteza oraz charakterystyka strukturalno-spektroskopowa architektur supramolekularnych jonów metali *d*-elektronowych, poliokso metalanów oraz materiałów hybrydowych.
2. Zbadanie właściwości biomimetycznych oraz elektrochemicznych otrzymanych związków z uwzględnieniem wpływu szkieletu organicznego liganda, aldehydu, jonu metalu, przeciwjonu, rozpuszczalnika, temperatury oraz stosunku molowego substratów na multifunkcjonalność otrzymanych architektur supramolekularnych.



Praca doktorska obejmuje pięć publikacji naukowych, które opisują syntezę oraz charakterystykę strukturalno-spektroskopową układów supramolekularnych w postaci związków kompleksowych metali *d*-elektronowych, poliokso metalanów oraz materiałów hybrydowych. Opracowanie strategii syntetycznych poprzez odpowiednie zaprojektowanie struktur architektur supramolekularnych jest kluczowe dla efektywnego wykazywania właściwości biomimetycznych oraz elektrochemicznych przez otrzymane układy.

Pierwsza publikacja z cyklu opisuje pierwszy w literaturze przykład oksydacyjnej *O*-demetylacji zachodzącej przy udziale centrum Cu(II) opartego na ligandzie iminowym, bez dodatku silnych utleniaczy, takich jak nadtlarki. W pracy przedstawiono procesy samoorganizacji trzech ligandów N,N,O-donorowych typu zasady Schiffa **L1** [C₁₈H₂₀N₄O₃], **L2** [C₁₆H₁₆N₄O] oraz **L3** [C₁₈H₂₀N₄O₂] wobec jonów Cu²⁺ w obecności wybranych kationów: Mn²⁺, Na⁺ oraz anionów: Cl⁻, ClO₄⁻, mających pełnić rolę biomimetyków enzymu jakim jest demetylaza oksydacyjna. Szczególnie istotna jest obecność wiązania C-O-C w strukturze szkieletu liganda, na bazie którego została badana reakcja oksydacyjnej *O*-demetylacji polegająca na usunięciu grupy metylowej przyłączonej do atomu tlenu, prowadząc do powstania grupy hydroksylowej. Optymalizacja reakcji pozwoliła określić wpływ różnych czynników na otrzymane produkty, co z kolei umożliwiło opracowanie strategii prowadzącej do uzyskania demetylowanego produktu w łagodnych warunkach reakcji. W publikacji przedstawiono sześć związków kompleksowych: **K1** [Cu(L1)Cl₂], **K2** [Cu((L1)-CH₃)Cl], **K3** [Cu₂((L1)-CH₃)₂Cl(MeOH)]ClO₄, **K4** [Cu(L2)Cl₂], **K5** [Cu(L3)Cl₂] oraz **K6** [Cu(L3)₂Cl(ClO₄)]MeOH. *O*-demetylację oksydacyjną obserwowano tylko dla związków bazujących na ligandzie **L1** przy zastosowaniu odpowiednich warunków reakcji. Po dodaniu anionu chloranowego(VII) do kompleksu **K1**, ligand **L1** ulega demetylacji w centrum metalu, co powoduje utworzenie kompleksów **K2** i **K3** z demetylowanym ligandem.

Druga oraz trzecia publikacja przedstawiają samoorganizację liganda N,N,N-donorowego typu zasady Schiffa **L4** [C₁₀H₁₁N₅] w obecności soli Cu(CH₃CN)₄BF₄ oraz Cu(BF₄)₂·xH₂O tworząc kolejno wielordzeniowy związek kompleksowy **K7** [Cu₄((L4)-H)₄(BF₄)₂(MeOH)₂](BF₄)₂ oraz monometaliczny kompleks **K8** [Cu(L4)₂](BF₄)₂. Otrzymane układy supramolekularne zastosowano do modyfikacji powierzchni elektrody złotej i sprawdzono czy tak zmodyfikowana elektroda może posłużyć jako element przewodzący w elektrochemicznym sensorze do wykrywania neuroprzekaźników obecnych w żywych organizmach (dopamina oraz epinefryna). Budowa badanych układów supramolekularnych pozwoliła na ich adsorpcję na powierzchni złota bez konieczności wykorzystania ugrupowań tiolowych, które pomimo swoich licznych i dobrze znanych wad, takich jak podatność na zmiany pH, utleniacze i rozpuszczalniki organiczne, są szeroko stosowane w modyfikacji powierzchni złota ze względu na łatwość wiązania S-Au. Kolejnym atutem jest fakt, że tak zmodyfikowane elektrody złote mogą być stosowane do niezależnej detekcji dopaminy oraz epinefryny, a także do ich wykrywania w obecności czynników zakłócających (kwas askorbinowy oraz kwas moczowy) w warunkach wodnych, czyli zbliżonych do fizjologicznych. Wykorzystanie zaproponowanych czujników voltamperometrycznych może

przyczynić się do kontrolowania zawartości neuroprzekaźników w organizmach żywych zwiększając szansę na szybsze wykrycie chorób neurodegeneracyjnych.

Czwarta publikacja dotyczy materiałów hybrydowych **H1 – H3** otrzymanych w wyniku reakcji pomiędzy ligandem pirydynowym **L5** [$C_{20}H_{19}N_3O_2$] z ugrupowaniem $R^1-C(=O)-O-R^2$, gdzie $R^1 - C_{17}H_{14}N_3$, $R^2 - C_2H_5$, bądź jego kompleksami **K9** $[Zn(L5)Cl_2]$ lub **K10** $[Zn(L5)_2](ClO_4)_2$ oraz zmodyfikowanym polioksometalanem typu Wellsa-Dawsona **WD-POM** $(TBA)_4H_2 [H_2NC(CH_2O)_3P_2V_3W_{15}O_{59}] \cdot 3C_3H_7NO$ zawierającym ugrupowanie R^3-NH_2 . Publikacja koncentruje się na dobraniu odpowiedniej drogi syntezy pożądaných produktów, badaniu stabilności oraz interakcji z kwasami nukleinowymi.

Ostatnia publikacja z cyklu jest publikacją przeglądową obejmującą obszerny temat polioksometalanów typu Wellsa-Dawsona, ich strukturę, typy modyfikacji, możliwości funkcjonalizacji wykorzystujące wprowadzenie podstawników organicznych, w tym ligandów bądź ich kompleksów, specjacje w środowiskach o różnych wartościach pH, a także możliwości aplikacyjne w dziedzinach takich jak: kataliza, magnetyzm, medycyna oraz jako inne materiały funkcjonalne.