



mgr Adam Paweł Gorczyński

Rozprawa doktorska

„Nowe samoorganizujące się sieci metalosupramolekularne”

„Novel self-assembling metallosupramolecular networks”

Promotor

Prof. dr hab. Violetta Patroniak

Promotor pomocniczy

Prof. UAM dr hab. Artur Ryszard Stefankiewicz

Poznań 2017



Mojej cudownej Żonie Juliannie

za każdy wspólny dzień



Dziękuję

Pani Prof. dr hab. Violetcie Patroniak

*za wieloletnią współpracę i wprowadzenie w świat nauki
oraz wyjątkowe możliwości rozwoju i zaufanie w pracy.*



*Dr Arielowi Adamskiemu, Dr Marcie A. Fik,
Damianowi Marcinkowskiemu, Dawidowi Pakulskiemu
oraz całemu zespołowi Zakładu Chemii Bionieorganicznej
za niezapomnianą atmosferę pracy*

Prof. UAM dr hab. Teresie Łuczak

Prof. ICHB dr hab. Elizie Wyszko

dr hab. Marii Jolancie Korabik

Prof. dr hab. Maciejowi Kubickiemu

Prof. UAM dr hab. Piotrowi Pawluciowi

Prof. UAM dr hab. Arturowi R. Stefankiewiczowi

dr. hab. Arturowi Ciesielskiemu

dr. hab. Zbigniewowi Hnatejko

dr hab. Robertowi Podgajnemu

Panu Grzegorzowi Dutkiewiczowi

za współpracę, pomoc i możliwość zdobywania doświadczenia

Dr Marcinowi Lindnerowi

za owocne dyskusje na tematy naukowe oraz wspólne poszerzanie horyzontów

Rodzicom

za to, że zawsze wierzyli w trafność moich wyborów

Dziękuję.



SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW	1
STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM	3
STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM.....	6
ANKIETA DOROBKU NAUKOWEGO	9
PRZEWODNIK PO PUBLIKACJACH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ	21
1. WSTĘP TEORETYCZNY	21
2. CEL PRACY	23
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	24
4. WNIOSKI.....	53
5. LITERATURA.....	60
KOPIA CYKLU PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE, O KTÓRYM MOWA W ART. 13 UST. 2 USTAWY O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZO STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI.....	64
Polyhedron, 2014 , 77, 17-23	
Arab. J. Chem, 2016 , DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.04.006.	
Eur. J. Med. Chem., 2014 , 86, 456-468	
Polyhedron, 2015 , 97, 83-93	
Chem. Rev., 2016 , 116, 14620–14674	
Catal. Commun., 2016 , 78, 71-74	
Dalton Trans., 2015 , 44(38), 16833-16839	
Talanta, 2016 , 149, 347-355	
RSC Advances, 2016 , 6, 101888-101899	
OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW	244



WYKAZ SKRÓTÓW

1D, 2D (*one-dimensional, two-dimensional*) – jednowymiarowy, dwuwymiarowy

^1H NMR (*proton Nuclear Magnetic Resonance*) – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego protonów

^{13}C NMR (*carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance*) – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego węgla

A-549 – linia komórkowa raka płuc

AA (*ascorbic acid*) – kwas askorbinowy

bpy – 2,2'-bipirydyna

χ'' AC (*Alternating Current magnetic susceptibility*) – składowa urojona podatności zmiennoprądowej

CD (*Circular Dichroism*) – spektroskopia dichroizmu kołowego

c-MYC – onkogen kodujący przemianę zdrowej komórki w nowotworową

CV (*Cyclic Voltammetry*) – woltamperometria cykliczna

DA (*dopamine*) – dopamina

DMF – *N,N*-dimetyloformamid

dmph – grupa 2,6-dimetoksyfenylowa

DMSO – dimetylosulfotlenek

DNA – kwas deoksyrybonukleinowy

DPV (*Differential Pulse Voltammetry*) – woltamperometria pulsowa różnicowa

EP (*epinephrine*) – epinefryna

EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) – spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

ESI-TWIM-MS (*Electrospray Ionization - Traveling Wave Ion Mobility - Mass Spectrometry*) – spektrometria mas ruchliwości jonów i fali bieżącej w warunkach jonizacji przez elektrorozpylanie

FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) – spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera



G_4 – G-kwadrupeks

H_{CF} – hamiltonian pola krystalicznego

H_{SE} – hamiltonian oddziaływań wymiennych

H_{ZE} – hamiltonian efektu Zeemana

HEK-293T – linia komórkowa embrionalnych komórek nerki

HeLa – linia komórkowa raka szyjki macicy

k_B – stała Boltzmanna

λ_{ex} – długość fali wzbudzenia

NMM – Nanomagnetyk Molekularny

OLED (Organic Light-Emitting Diode) – organiczna dioda luminescencyjna

SMM (Single Molecule Magnet) – angielski odpowiednik terminu *NMM*

τ_0 – czas relaksacji magnetycznej

T47D – linia komórkowa raka piersi

TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) – fluorescencja opóźniona aktywowana termicznie

tpy – pochodne typu 2,2':6',2"-terpirydyny

tpy-(dmph)₂ – 6,6"-bis(2,6-dimetoksyfenylo)-2,2':6',2"-terpirydyna

tpy-(NHMe)₂ – 6,6''-(*N*-mezytyloamino)-2,2':6',2"-terpirydyna

UA (*uric acid*) – kwas moczowy

UV-Vis – spektroskopia w świetle ultrafioletowym oraz widzialnym

U_{eff} – bariera energetyczna dla odwrócenia procesu magnetyzacji

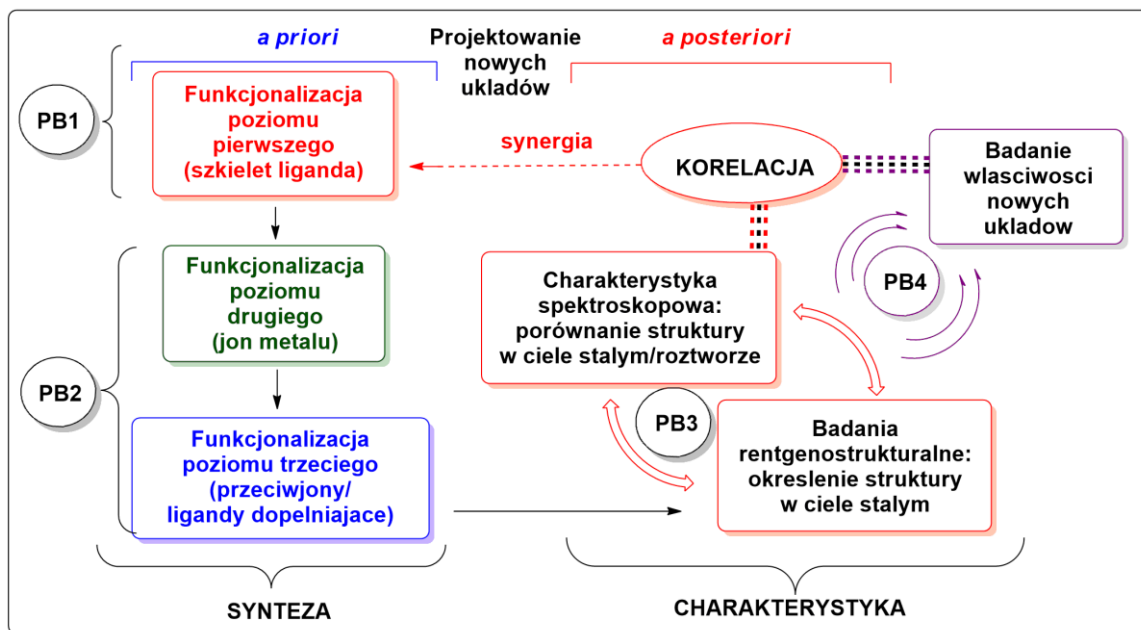
zfs (*zero field splitting*) – rozszczepienie pola zerowego

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''''-tetrapyridyny), 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 nikiel(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.

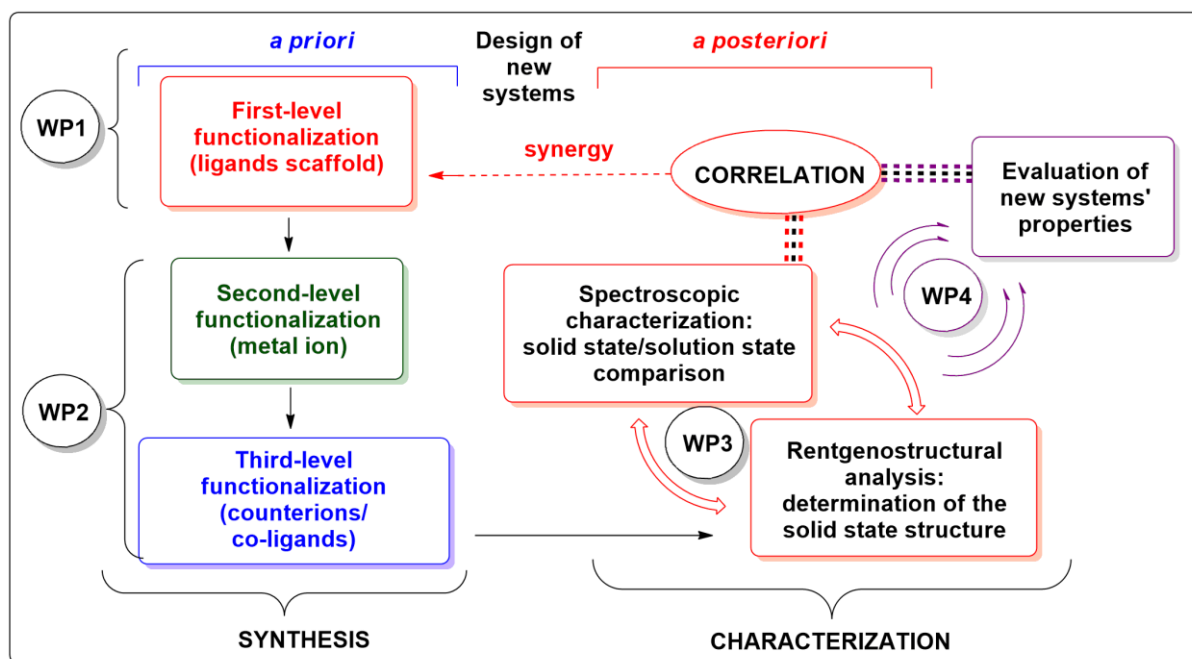
Kompleksy **20** i **21** udało się z powodzeniem trwale osadzić na elektrodzie wykonanej ze złota, prowadząc do utworzenia nanokompozytów (Au/**20**) i (Au/**21**). Tak zmodyfikowane elektrody mogą zostać z powodzeniem wykorzystane jako sensor dopaminy oraz epinefryny w środowisku niewodnym – również 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 voltamperometrycznych, ponownie podkreślając potrzebę odpowiedniego zaprojektowania syntezowanych związków za poziomie molekularnym. Należy podkreślić, że są to pierwsze przykłady wykorzystania kompozytów architektury 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).

STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

Scientific aim of the doctoral dissertation entitled "**Novel, self-assembling metallosupramolecular networks**" involves:

1) Synthesis, structural and spectroscopic characterization of new supramolecular networks that comprise chosen *d*- and *f*-block metal ions with *N*-heterocyclic ligands that are based on both coordination and hydrogen bonding

2) Investigation of their properties, with particular emphasis put on the factors that determine their structure (organic scaffold, metallic centre, counterions) and thus observed magnetic, biological, catalytic and luminescent behaviour



Doctoral dissertation focuses on the synthesis of complexes that are coordinated by ligands belonging to the class of oligopyridines (derivatives of 2,2':6',2''-terpyridine and 2,2':6',2'':6'',2'''-quaterpyridine) as well as systems, where the role of molecular organic scaffolding is maintained by mono- and bicompartamental imine ligands – Schiff bases.

Four publications describe the self-assembly of 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine (L^1) with the chosen *d*-block metal cations (nickel(II), cadmium(II), silver(I) and vanadium(III)) as well as magnetic, emissive and biological properties of the synthesized complexes in terms of the chosen counterion during the synthetic protocol.

For the following nickel(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**) and cadmium(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**) compounds it has been observed that judicious choice of the anion is responsible for the observed magnetic (Ni^{II} – magnetic anisotropy, zero field splitting) and luminescent (Cd^{II} – blue emission both in the solid and in the solution state) properties.

It was also observed that counterions influence the structure and properties of symmetric ($[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{SO}_2\text{CF}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**7**), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{NO}_2)](\text{NO}_3)$ (**8**)) and dissymmetric ($[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ (**9**), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**10**)) silver(I) double helicates as well as mononuclear vanadium $[\text{VO}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ (**11**) and $[\text{VO}_2\text{L}]_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**12**) complexes, the latter of which adopt +IV and +V oxidation states respectively. Information gathered from the biological evaluation of the above compounds are of great importance and represent an excellent starting point for the design of new metallochemotherapeutic agents.

Fifth publication is a review article which concerns the quaterpyridine-type systems, their coordination compounds as well as applications in domains such as bioassays, catalysis and photovoltaics. Apart from the state-of-the-art evaluation regarding the modern (metallo)supramolecular chemistry, outlook and perspectives on the future trends were given that could make quaterpyridines the new benchmark and render them of general interest comparable to that of terpyridines.

The remaining four publications focus on the properties of new supramolecular coordination compounds with Schiff-base ligands. First one presents synthesis of the new imine ligand L^2 and formation of its cobalt(II) complex $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ (**13**), what is followed by evaluation of the latter one in terms of catalytic behaviour. The point of interest in the next three studies is shifted towards the development of new, bicompartamental Schiff-base entity L^3 , as well as synthesis and characterization of the following complexes: dinuclear, triple-stranded lanthanide helicates $[\text{Ln}_2(\text{L}^3\text{-H})_3](\text{NO}_3)_3$ (**14-19**) (where Ln – Tb^{III} (**14**), Dy^{III} (**15**), Ho^{III} (**16**), Er^{III} (**17**), Tm^{III} (**18**), Yb^{III} (**19**)), bimetallic manganese(II) $[\text{Mn}_2(\text{L}^3\text{-H})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**) and iron(III) $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)_2(\text{MeOH})_2(\mu\text{-OMe})_2](\text{ClO}_4)_4$ (**21**) complexes.

It was shown that upon activation with NaHBEt_3 , complex **13** can induce hydrosilylation and dehydrogenative silylation of olefins, depending on the hydrosilane

substrate used. These results represent a promising starting point for further modification of substituents and moieties in the organic framework of ligand, thus rendering the synthesis of novel family of potent catalysts feasible.

Apart from the novelty associated with the synthesis of new helical architectures **14-19**, the aim of this work was to perform detailed magnetostructural characterization in terms of Single Molecule Magnet properties (*SMM*), with particular focus put on the aspects of local ion symmetry and magnetic coupling. It was established that erbium analogue **17** displays direct current field induced *SMM* behaviour and is the first reported representative example of the C_3 -symmetric family with the $\{Er_2O_3\}^{3+}$ phenoxo core. Shown results should serve as an important guideline for the design of new supramolecular architectures that display slow relaxation of magnetization based on the prolate lanthanide ions.

The preparation of new materials that can act as systems capable of sensing biologically relevant molecules constitutes a significant modern challenge as well as a necessity oriented towards disease prevention. Complexes **20** and **21** were successfully deposited on gold electrode *via* chemisorption, thus forming novel nanocomposites Au/**20** and Au/**21**. Those systems were employed as sensors for dopamine and epinephrine in the non-aqueous environment, allowing for their accurate determination up to the nanomolar concentration even in the presence of interferents such as ascorbic and uric acids. The role of non-coordinating NH units from the benzimidazole scaffold turned out to be crucial for stable formation of the self-assembled monolayers on the gold substrate, so as to use these systems as novel voltammetric sensors. It should be emphasized that those are the first examples of Schiff-base metallosupramolecular architectures capable of detecting trace amounts of neurotransmitters in the selective and very sensitive manner. Such systems might find applications as medical sensors for *in vitro* studies, indicating abnormal hormone levels and thus indicating early stages of *e.g.* Parkinson's or Alzheimer's diseases.

ANKIETA DOROBKU NAUKOWEGO

Mgr Adam Paweł Gorczyński

Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki.

A. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe, o którym mowa w art. 13 ust. 2 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, rozprawę doktorską pt. „Nowe samoorganizujące się sieci metalosupramolekularne”:

1. **Adam Gorczyński**, Monika Wałęsa-Chorab, Maciej Kubicki, Maria Korabik, Violetta Patroniak; „*New complexes of 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine with Ni(II) ions: Synthesis, structure and magnetic properties*”, **Polyhedron**, 2014, 77, 17-23. **IF = 2,047**.

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 70%, obejmował on syntezę: liganda L^1 typu terpirydyny, powtórzenie syntezy kompleksów przedstawionych jako $[NiLCl_2]$ (**1**) oraz $[NiL(NO_3)_2]$ (**2**), syntezę oraz charakterystykę strukturalno-spektroskopową nowego kompleksu $[NiL(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**3**) w tym otrzymanie monokryształu odpowiedniego do pomiarów rentgenostrukturalnych, częściowy opis struktur krystalicznych, napisanie publikacji z wyłączeniem opisu badań magnetycznych, omówienie wyników w ujęciu całościowym, dyskusję z recenzentami.

Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Monika Wałęsa-Chorab (10%), Maciej Kubicki (5%), Maria Korabik (5%), Violetta Patroniak (10%).

2. **Adam Gorczyński***, Damian Marcinkowski*, Dawid Pakulski, Zbigniew Hnatejko, Maciej Kubicki, Jack M. Harrowfield, Artur R. Stefankiewicz, Violetta Patroniak, „*Luminescent Activity of Metallosupramolecular Cd(II) Complexes Containing Dimethylterpyridine Ligand*”, **Arabian Journal of Chemistry** – praca przyjęta do druku: nr doi: 10.1016/j.arabjc.2016.04.006. **IF – 3,613. (pierwszeństwo współautorów)***

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 31,5 %, obejmuje on przeprowadzenie syntezy i charakterystyki strukturalno-spektroskopowej dwóch nowych kompleksów liganda typu terpirydyny z jonami kadmu(II) $[Cd(L^1)(CH_3OH)(ClO_4)_2]$ (**1**), $[Cd(L^1)(CH_3CO_2)_2]$ (**3**) w tym otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, omówienie oraz opisanie wyników w ujęciu całościowym, dyskusję z recenzentami.

Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Damian Marcinkowski (31,5%), Dawid Pakulski (2%), Zbigniew Hnatejko (10%), Maciej Kubicki (5%), Jack M. Harrowfield (5%), Artur R. Stefankiewicz (5%), Violetta Patroniak (10%).

3. Marta A. Fik*, **Adam Gorczyński***, Maciej Kubicki, Zbigniew Hnatejko, Agnieszka Fedoruk-Wyszomirska, Eliza Wyszko, Małgorzata Giel-Pietraszuk, Violetta Patroniak; „6,6''-Dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine revisited: new fluorescent silver(I) helicates with *in vitro* antiproliferative activity via selective nucleoli targeting”, **European Journal of Medicinal Chemistry**, 2014, 86, 456–468; **IF = 3,447. (pierwszeństwo współautorów)***

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 34%, obejmuje on przeprowadzenie syntezy i charakterystyki strukturalno-spektroskopowej liganda typu terpirydyny oraz jego nowych helikatów srebra o właściwościach przeciwnowotworowych (w tym otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych), częściowy opis struktur krystalicznych, napisanie publikacji z wyłączeniem opisu badań biologicznych oraz eksperymentów bezpośrednio z nimi związanych, omówienie wyników w ujęciu całościowym, dyskusję z recenzentami.

Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Marta A. Fik (34%), Maciej Kubicki (5%), Zbigniew Hnatejko (5%), Agnieszka Fedoruk-Wyszomirska (5%), Eliza Wyszko (5%), Małgorzata Giel-Pietraszuk (2%), Violetta Patroniak (10%).

4. Marta A. Fik*, **Adam Gorczyński***, Maciej Kubicki, Zbigniew Hnatejko, Anna Wadas, Paweł J. Kulesza, Agnieszka Lewińska, Małgorzata Giel-Pietraszuk, Eliza Wyszko, Violetta Patroniak; „New vanadium complexes with 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine in terms of structure and biological properties”, **Polyhedron**, 2015, 97, 83-93; **IF = 2,011. (pierwszeństwo współautorów)***

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 25%, obejmuje on przeprowadzenie syntezy i charakterystyki strukturalno-spektroskopowej liganda typu terpirydyny oraz jego nowych kompleksów wanadu o właściwościach przeciwnowotworowych (w tym otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych), napisanie publikacji z wyłączeniem opisu: struktur krystalicznych, widm EPR oraz CV, badań biologicznych oraz eksperymentów bezpośrednio z nim związanych, omówienie wyników w ujęciu całościowym, dyskusję z recenzentami.



Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Marta A. Fik (25%), Maciej Kubicki (5%), Zbigniew Hnatejko (5%), Anna Wadas (5%), Paweł J. Kulesza (5%), Agnieszka Lewińska (5%), Małgorzata Giel-Pietraszuk (5%), Eliza Wyszko (10%), Violetta Patroniak (10%).

5. **Adam Gorczyński**, Jack M. Harrowfield, Violetta Patroniak, Artur R. Stefankiewicz, „*Quaterpyridines as Scaffolds for Functional Metallosupramolecular Materials*”, **Chemical Reviews**, 2016, 116, 14620-14674; **IF = 37,369**.

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 80%, obejmuje on zaproponowanie koncepcji artykułu przeglądowego, dogłębny przegląd literatury naukowej, wyselekcjonowanie i zebranie pozycji literaturowych, podział artykułu na sekcje tematyczne, przygotowanie i napisanie części tekstowej oraz graficznej pracy, edycję manuskryptu i naniesienie poprawek edytorskich, w tym polemikę z recenzentami.

Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Jack M. Harrowfield (5%), Artur R. Stefankiewicz (10%), Violetta Patroniak (5%).

6. **Adam Gorczyński***, Maciej Zaranek*, Samanta Witomska, Aleksandra Bocian, Artur R. Stefankiewicz, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Piotr Pawluć, „*The cobalt(II) complex of a new tridentate Schiff-base ligand as a catalyst for hydrosilylation of olefins*”, **Catalysis Communications**, 2016, 78, 71-74; **IF – 3,389**. **(pierwszeństwo współautorów)***

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 30%, obejmuje on przeprowadzenie syntezy i charakterystyki strukturalno-spektroskopowej nowego liganda typu zasady Schiffa L^2 oraz jego kompleksu z jonami Co(II) (w tym otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych), przygotowanie i napisanie publikacji (z wyłączeniem opisu dla części krystalograficznej oraz katalitycznej), przygotowanie części graficznej pracy, edycję manuskryptu oraz naniesienie poprawek edytorskich, w tym polemikę z recenzentami.

Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Maciej Zaranek (30%), Samanta Witomska (8%), Aleksandra Bocian (2%), Artur R. Stefankiewicz (5%), Maciej Kubicki (5%), Violetta Patroniak (10%), Piotr Pawluć (10%).

7. **Adam Gorczyński**, Maciej Kubicki, Dawid Pinkowicz, Robert Pełka, Violetta Patroniak, Robert Podgajny, „*The first example of erbium triple-stranded helicates displaying SMM behavior*”, **Dalton Transactions**, 2015, 44(38), 16833-16839; **IF = 4,197**.

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 60%, obejmuje on syntezę i charakterystykę strukturalno-spektroskopową nowych metalosupramolekularnych helikatów lantanowców z ligandem typu zasady Schiffa (w tym otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych), częściowym opisie struktur krystalicznych, przygotowaniu i napisaniu publikacji (z wyłączeniem opisu dla części magnetycznej), udział w przygotowaniu części graficznej pracy, edycji manuskryptu i naniesieniu poprawek edytorskich.

Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Maciej Kubicki (5%), Dawid Pinkowicz (10%), Robert Pełka (5%), Violetta Patroniak (10%), Robert Podgajny (10%).

8. **Adam Gorczyński**, Dawid Pakulski, Martyna Szymańska, Maciej Kubicki, Kornelia Bułat, Teresa Łuczak, Violetta Patroniak, „*Electrochemical deposition of the new manganese(II) Schiff-base complex on a gold template and its application for dopamine sensing in the presence of interfering biogenic compounds*”, **Talanta**, 2016, 149, 347-355; **IF = 3,545**.

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 69%, obejmuje on syntezę i charakterystykę strukturalno-spektroskopową nowego kompleksu manganu(II) z ligandem typu zasady Schiffa (w tym otrzymanie monokryształu odpowiedniego do pomiarów rentgenostrukturalnych) oraz jego nanokompozytu z elektrodą wykonaną ze złota, wspólne przeprowadzenie badań z wykorzystaniem modyfikowanej elektrody wobec detekcji dopaminy, przygotowanie i napisanie publikacji (z wyłączeniem opisu dla części krystalograficznej oraz elektrochemicznej), przygotowanie części graficznej pracy, edycję manuskryptu oraz naniesienie poprawek edytorskich, w tym polemikę z recenzentami.

Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Dawid Pakulski (2%), Martyna Szymańska (2%), Maciej Kubicki (5%), Kornelia Bułat (2%), Teresa Łuczak (10%), Violetta Patroniak (10%).

9. **Adam Gorczyński**, Maciej Kubicki, Klaudia Szymkowiak, Teresa Łuczak, Violetta Patroniak, „*Utilization of new gold/schiff-base iron(III) complex composite as highly sensitive voltammetric sensor for determination of epinephrine in the presence of ascorbic acid*”, **RSC Advances**, 2016, 6, 101888-101899; **IF = 3,289**.

Wkład procentowy doktoranta szacuje się na 73%, obejmuje on syntezę i charakterystykę strukturalno-spektroskopową nowego liganda typu zasady Schiffa L^3 , jego kompleksu żelaza(III) (w tym otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych), a także nanokompozytu z elektrodą wykonaną ze złota, wspólne przeprowadzenie badań z wykorzystaniem modyfikowanej elektrody wobec detekcji epinefryny, wykonanie obliczeń SHAPE dla kompleksów, przygotowanie i napisanie publikacji (z wyłączeniem opisu dla części krystalograficznej oraz elektrochemicznej), przygotowanie części graficznej pracy, edycję manuskryptu oraz naniesienie poprawek edytorskich, w tym polemikę z recenzentami.

Udział procentowy pozostałych współautorów wynosi: Maciej Kubicki (5%), Klaudia Szymkowiak (2%), Teresa Łuczak (10%), Violetta Patroniak (10%).

B. Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JRC) na rok wydania publikacji wynosi: **62,892**

C. Łączna liczba cytowań:

- publikacji zawartych w prezentowanym cyklu według bazy Web of Science oraz Scopus (08.03.2017): **36**

- wszystkich publikacji Doktoranta: **84**

D. Indeks Hirscha według bazy Web of Science oraz Scopus dla:

- publikacji zawartych w prezentowanym cyklu według bazy Web of Science oraz Scopus (08.03.2017): **4**

- wszystkich publikacji Doktoranta: **5**

E. Inne:

- **Zgłoszenie patentowe**

Nazwa wynalazku: Nowy kompleks żelaza (III) i jego zastosowanie jako adsorbent CO_2 .

Opis wynalazku: Przedmiotem wynalazku jest nowy związek chemiczny - kompleks żelaza(III), jego synteza oraz zastosowanie jako adsorbent ditlenku

węgla. Kompleks podczas syntezy przy użyciu metanolu tworzy strukturę posiadającą pory, będące rezultatem templatującego efektu rozpuszczalnika. Kompleks posiada małą powierzchnię właściwą równą $6 \text{ m}^2/\text{g}$, jednak charakteryzuje się wysoką adsorpcją CO_2 rzędu $0,17 \text{ mmol/m}^2$ pod ciśnieniem 1 bar w temperaturze 0°C oraz $0,10 \text{ mmol/m}^2$ pod ciśnieniem 1 bar w temperaturze 25°C . Dla porównania, adsorpcja CO_2 pod ciśnieniem 1 bar w temperaturze 0°C dla węgla aktywnego – wykorzystywanego w tym samym celu - wynosi $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2$.

Numer zgłoszenia patentowego: P.418522

Data i miejsce rejestracji: 2016-09-02; Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej,

Zasięg rejestracji: krajowy

Autorstwo: Współautorstwo: 20%. Violetta Patroniak, Adam Gorczyński, Dawid Marcinkowski, Beata Michalkiewicz, Jarosław Serafin

• **Zajęcia dydaktyczne**

Skrypt do zajęć z chemii nieorganicznej w języku angielskim na Wydziale Chemii UAM 2015/2016: M. Majchrzak, A. Tolińska, I. Pospieszna, K. Staniński, J. Darul, A. R. Stefankiewicz, **A. Gorczyński**; „Selected laboratory experiments in inorganic chemistry: For I year students of 2^o course”

• **Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych:**

Tytuł publikacji: Bio catalyst mimicking potential of vanadium(IV) and zinc(II) Schiff base complexes: Synthesis, crystal structure and DFT calculations

Czasopismo: New Journal of Chemistry

Rok napisania: 2017

F. Udział w konferencjach:

Doktorant jest autorem oraz współautorem **ponad sześćdziesięciu** komunikatów na konferencjach krajowych oraz zagranicznych, w szczególności wliczając pięć prelekcji w języku angielskim na konferencjach międzynarodowych oraz współautorstwo pięciu nagrodzonych posterów.

a) Wystąpienia ustne

- **Data i miejsce konferencji:** Karpacz, Polska, 06–10.12.2010

Nazwa konferencji: XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry

Zasięg konferencji: Międzynarodowa

Tytuł referatu: *N*-heterocyclic ligands in favour of supramolecular chemistry

- **Data i miejsce konferencji:** Przesieka, Polska, 07–11.05.2012

Nazwa konferencji: Self-organization and interactions behind - Central European School on Physical Organic Chemistry

Zasięg konferencji: Międzynarodowa

Tytuł referatu: Two-Dimensional Nanoporous Systems at the Graphite Surface: Tuning of the Self-Assembly Process on the Nanometric Scale

- **Data i miejsce konferencji:** Szanghaj, Chiny, 17–22.10.2013

Nazwa konferencji: 9th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis

Zasięg konferencji: Międzynarodowa

Tytuł referatu: Self-assembly of tridentate *N*-heterocyclic ligands in the presence of transition metal ions: from structure to potential applications

- **Data i miejsce konferencji:** Wrocław, Polska, 28.06-01.07.2015

Nazwa konferencji: Third EuCheMS Inorganic Chemistry Conference

Zasięg konferencji: Międzynarodowa

Tytuł referatu: Single ion magnet (SIM) behavior in new Schiff-base lanthanide coordinating systems

- **Data i miejsce konferencji:** Queenstown, Nowa Zelandia, 12-16.02.2017

Nazwa konferencji: 8th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN8)

Zasięg konferencji: Międzynarodowa

Tytuł referatu: New Schiff-Base scaffolded coordination compounds: Single Molecule Magnet behaviour, catalytic properties and beyond

b) Nagrodzone postery

- **Data i miejsce konferencji:** Poznań, Polska, 28–29.11.2011

Nazwa konferencji: Misja chemo- bio- i nanotechnologii w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii – Materiały i Biomateriały

Zasięg konferencji: Krajowa

Tytuł posteru: Dwuwymiarowe Sieci Nanoporowate na Powierzchni Grafitu: Kontrolowanie Procesu Samoorganizacji w Skali Nanometrycznej (**współautor**)

- **Data i miejsce konferencji:** Białystok, Polska, 16–20.09.2012

Nazwa konferencji: 55. Zjazd PTChem i SITPCChem

Zasięg konferencji: Ogólnopolska

Tytuł posteru: Nowe kompleksy ligandów typu zasad Schiffa zawierające ugrupowania imidazolowe o potencjalnych właściwościach katalitycznych (**współautor**)

- **Data i miejsce konferencji:** Poznań, Polska, 07–08.11.2014

Nazwa konferencji: Oxygenalia 2014 – Water. the molecule of life

Zasięg konferencji: Międzynarodowa

Tytuł posteru: Novel supramolecular architectures of Schiff base ligands with *d*- and *f*-block metal ions: magnetostructural and spectroscopic aspects (**autor prezentujący**)

- **Data i miejsce konferencji:** Poznań, Polska, 05.11.2016

Nazwa konferencji: III Sympozjum Młodych Naukowców

Zasięg konferencji: Ogólnopolska

Tytuł posteru: Nowe kompleksy żelaza (III) i ich zastosowanie jako adsorbent CO₂ (współautor)

- **Data i miejsce konferencji:** Dunedin, Nowa Zelandia, 08-10.02.2017

Nazwa konferencji: SANZ-O-MAG2 workshops on magnetism

Zasięg konferencji: Międzynarodowa

Tytuł posteru: New Single Molecule Magnets based on lanthanide ions: tuning of U_{eff} by the choice of ligand and/or counterions within Schiff-base scaffold (**autor prezentujący**)

G. Udział w projektach badawczych:

- a) **Nazwa projektu:** Grant nr 0111/DIA/2012/41 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (**Diamentowy Grant**)

Okres uczestnictwa w grantie badawczym: 05.2012-05.2016

Pełniona funkcja w grantie badawczym: Kierownik

Nazwa uczelni lub jednostki naukowej współrealizującej projekt:

- ISIS, Université de Strasbourg (publikacja nr 5)

- Uniwersytet we Wrocławiu (publikacje nr 1 i 4)

- Uniwersytet Jagielloński w Krakowie (publikacja nr 7)

Cel i efekty udziału w projekcie: Celem naukowym projektu pt. „Samoorganizujące się prekursorzy dwuwymiarowych sieci nanoporowatych na powierzchniach oraz trójwymiarowych sieci metalo-organicznych (Metal Organic Framework - MOF) w roztworze” była synteza oraz charakterystyka spektroskopowa i strukturalna nowych architektur supramolekularnych otrzymanych na powierzchniach ciał stałych oraz w roztworze, utworzonych w oparciu o wiązania wodorowe oraz koordynacyjne. Projekt badawczy, wpisując się w aktualne trendy chemii supramolekularnej, obejmuje opracowanie oryginalnych strategii syntetycznych wykorzystujących zaprojektowanie i zdefiniowanie planowanych układów, które dzięki zjawisku samoorganizacji, zarówno na powierzchni substratu, jak i w roztworach, posiadają zdolność do tworzenia układów nanoporowatych. Udokumentowanym efektem podjętego problemu badawczego jest sześć publikacji naukowych w czasopismach z Listy Filadelfijskiej (**publikacje nr 1, 4, 5, 7-9**)

- b) **Nazwa projektu:** Grant nr 2015/17/N/ST5/01973 Narodowego Centrum Nauki (**PRELUDIUM**)

Okres uczestnictwa w grantie badawczym: 02.2016-02.2018

Pełniona funkcja w grantie badawczym: Kierownik

Cel i efekty udziału w projekcie: Celem naukowym projektu pt. „Nowe katalizatory utleniania alkoholi jako wynik racjonalnego projektowania bibliotek typu Zasad Schiffa” jest synteza oraz charakterystyka strukturalno-spektroskopowa nowych kompleksów jonów metali d-elektronowych, ukierunkowanych na dalsze

badanie ich właściwości katalitycznych, w aspekcie utleniania alkoholi. Udokumentowanym efektem podjętego problemu badawczego jest **publikacja naukowa nr 5** w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej

- c) **Nazwa projektu:** Grant nr 2016/20/T/ST5/00187 Narodowego Centrum Nauki (ETIUDA)

Nazwę uczelni lub jednostki naukowej współrealizującej projekt:

- Institute for Nanotechnology (INT) w Karlsruhe Institute of Technology (KIT)

Zagraniczny Opiekun Naukowy: Prof. Marcel Mayor

Okres uczestnictwa w projekcie badawczym: 09.2016-06.2017

Pełniona funkcja w grantie badawczym: Kierownik

Cel i efekty udziału w projekcie: Przedstawienie wyników pracy doktorskiej pt. „Nowe samoorganizujące się sieci metalosupramolekularne” na seminarium grupy badawczej w INT-KIT stało się punktem wyjścia do nawiązania dalszej współpracy, w pełni uzasadnionej w związku z doświadczeniem zagranicznego ośrodka naukowego w aspektach chemii (metalo)supramolekularnej, chemii organicznej oraz chemii powierzchni. Udokumentowanym efektem udziału w projekcie jest trzymiesięczny staż w grupie Prof. Marcela Mayora, gdzie Doktorant zajmował się syntezą i charakterystyką właściwości fizyko-chemicznych nowych układów z grupy tetraedrycznych przełączników (metalo)supramolekularnych o interesujących właściwościach optoelektronicznych.

- d) **Nazwa projektu:** Grant nr 2011/03/B/ST5/01036 Narodowego Centrum Nauki (OPUS)

Nazwę uczelni lub jednostki naukowej współrealizującej projekt:

- ISIS, Université de Strasbourg (publikacje nr 2 i 5)

- Uniwersytet we Wrocławiu (publikacja nr 4)

- Uniwersytet Warszawski (publikacja nr 4)

- IChB, Polska Akademia Nauk w Poznaniu (publikacja nr 3 i 4)

Okres uczestnictwa w grantie badawczym: 10.2012-09.2015

Kierownik: Prof. Violetta Patroniak

Pełniona funkcja w grantie badawczym: Wykonawca

Cel i efekty udziału w projekcie: Celem naukowym projektu pt. „Architektury supramolekularne w nowych kompleksach jonów metali d- i f-elektronowych” była synteza oraz charakterystyka szeregu nowych ligandów *N*-heterocyklicznych o ściśle zdefiniowanym szkielecie molekularnym oraz ich koordynacja w układach z jonami metali bloków *d*- i *f*-elektronowych. Szczególny nacisk został położony na takie związki, których syntezę można przeprowadzić w sposób prosty i wydajny, z nastawieniem na interesujące właściwości jakie niosą nowo otrzymane układy. Udokumentowanym efektem podjętego problemu badawczego jest 15 publikacji naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej, z czego Doktorant jest współautorem pięciu z nich (**publikacje nr 2-6**).

- e) **Nazwa projektu:** Grant nr 2016/21/B/ST5/00175 Narodowego Centrum Nauki (OPUS)
Okres uczestnictwa w grantie badawczym: 02.2017-02.2020
Kierownik: Prof. Violetta Patroniak
Pełniona funkcja w grantie badawczym: Wykonawca
Cel projektu: Celem naukowym projektu pt. „Oddziaływania supramolekularne w układach opartych na heteropolianionach skondensowanych” jest ich synteza oraz pełna charakterystyka, w szczególności skupiając się na aspektach takich jak właściwości magnetyczne oraz fotoluminescencja. Zaprojektowane układy przyczynią się do rozwoju tematyki związanej z polianionami, ich zachowaniem w kontekście właściwości luminescencyjnych oraz wpływu otoczenia. Projekt ten ponadto uwzględnia badanie właściwości magnetycznych w odniesieniu do zachowania się hybryd organiczno-nieorganicznych jako Nanomagnetyków Molekularnych (ang. Single Molecule Magnets – SMM).
- f) **Nazwa projektu:** Grant nr 024/391/L-5/13/NCBR/2014 Narodowego Centrum Badań Nauki i Rozwoju (LIDER)
Nazwę uczelni lub jednostki naukowej współrealizującej projekt:
- ISIS, Université de Strasbourg (publikacje nr 2 i 5)
- **Okres uczestnictwa w grantie badawczym:** 03.2015-03.2016
Kierownik: Prof. UAM dr hab. Artur Ryszard Stefankiewicz
Pełniona funkcja w grantie badawczym: Wykonawca
Cel i efekty udziału w projekcie: Celem naukowym projektu jest synteza nowych dynamicznych szkieletów metalo-organicznych, a także badanie ich właściwości fizyko-chemicznych pod kątem zastosowań takich jak magazynowanie gazów cieplarnianych. W szczególności odnosi się to układów typu zasad Schiffa jako prekursorów nowych układów z dziedziny dynamicznej chemii kombinatorycznej. Udokumentowanym efektem podjętego problemu badawczego są dwie publikacje naukowe w czasopismach z Listy Filadelfijskiej (**publikacje nr 2 i 5**)
- g) **Nazwa projektu:** Współpraca z ADVACHEMLAB SP. Z O.O. w ramach przedsięwzięcia pt. „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski”, Poddziałanie 8.2.2 PO KL realizowanego w latach 2013-2014.
Okres uczestnictwa w projekcie: od 12.2014.
Funkcja pełniona w projekcie: Wykonawca
Cel i efekty udziału w projekcie: Celem naukowym projektu jest wykorzystanie doświadczenia podmiotu ADVACHEMLAB SP. Z O. O. oraz zaplecza laboratoryjnego do syntezy nowych kompleksów metalosupramolekularnych o interesujących właściwościach. Udokumentowanym efektem podjętego problemu badawczego jest **publikacja naukowa nr 5** w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej (**afiliacja Doktoranta**)

H. Staże międzynarodowe:1. **Państwo:** Francja**Instytucja:** Institut de Science et d'Ingenierie Supramoleculaire (ISIS)**Rodzaj pobytu:** Staż naukowy w ramach programu Erasmus**Data trwania:** 01/06/2009–31/08/2009**Opis działań:** Badania naukowe z zakresu chemii supramolekularnej, wykorzystujące Mikroskopię Sond Skanujących (Skaningowy Mikroskop Tunelowy - STM, Mikroskop Sił Atomowych - AFM) do obrazowania procesów samoorganizacji na powierzchni międzyfazowej ciecz/ciało stałe.**Opiekun naukowy:** Prof. Paolo Samori**Opiekun pomocniczy:** Dr hab. Artur Ciesielski2. **Państwo:** Włochy**Instytucja:** Universita degli Studi di Catania (UdS)**Rodzaj pobytu:** Staż naukowy w ramach programu Erasmus**Data trwania:** 28/02/2015–02/06/2015**Opis działań:** Badania naukowe z zakresu chemii metalosupramolekularnej kompleksów bloku d z zasadami Schiffa, w szczególności skupiające się na wykorzystaniu technik spektroskopii NMR do badania równowag agregatów supramolekularnych w roztworze**Opiekun naukowy:** Prof. Giuseppe Consiglio3. **Państwo:** Niemcy**Instytucja:** Karlsruhe Institute of Technology (KIT)**Rodzaj pobytu:** Krótki wyjazd naukowy związany z prezentacją wyników badań naukowych oraz wymianą poglądów**Data trwania:** 01/10/2016–31/12/2016**Opis działań:** Badania naukowe z zakresu chemii organicznej oraz nanotechnologii obejmujące syntezę nowych szkieletów organicznych wykorzystywanych w dziedzinie elektroniki molekularnej**Opiekun naukowy:** Prof. Marcel Mayor**I. Nagrody:**1. **Laureat programu Narodowego Centrum Nauki 'ETIUDA', 2016 r.**2. **Laureat Programu Narodowego Centrum Nauki 'PRELUDIUM', 2015 r.**

3. Laureat stypendium Miasta Poznania, 2016 r.

4. Nagroda Zespołowa II Stopnia w uznaniu za osiągnięcia naukowe przyznana przez Rektora UAM, 2015 r.

5. Laureat VII edycji konkursu na stypendia naukowe Fundacji UAM na rok 2014/2015 dla doktorantów UAM.



6. Stypendium Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Poznaniu w ramach projektu: "Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski", Poddziałanie 8.2.2 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki – edycja 2013/2014 r.
7. Stypendium dla najlepszych doktorantów w roku akademickim: 2012/2013 r., 2013/2014 r., 2014/2015 r., 2015/2016 r.
8. Zwiększenie stypendium doktoranckiego z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań projakościowych w roku akademickim: 2012/2013, 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016.
9. Laureat I stopnia Stypendium Naukowego Marszałka Województwa Wielkopolskiego w uznaniu za osiągnięcia naukowe 2012 r.
10. Wyróżnienie w konkursie PTChem im. Janiny Janikowej na najlepszą pracę magisterską za pracę magisterską pt. Nowe architektury supramolekularne *d*- i *f*-elektronowych jonów metali z ligandami zawierającymi trójdonorowe kieszenie koordynacyjne, 2012 r.
11. **Laureat Programu MNiSW: DIAMENTOWY GRANT, 2012 r.**
12. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, 2011 r./2012 r.
13. Stypendium Funduszu Rodziny Kulczyków dla studentów, 2011 r./2012 r.
14. Laureat I stopnia Stypendium Naukowego Marszałka Województwa Wielkopolskiego w uznaniu za osiągnięcia naukowe 2012 r.

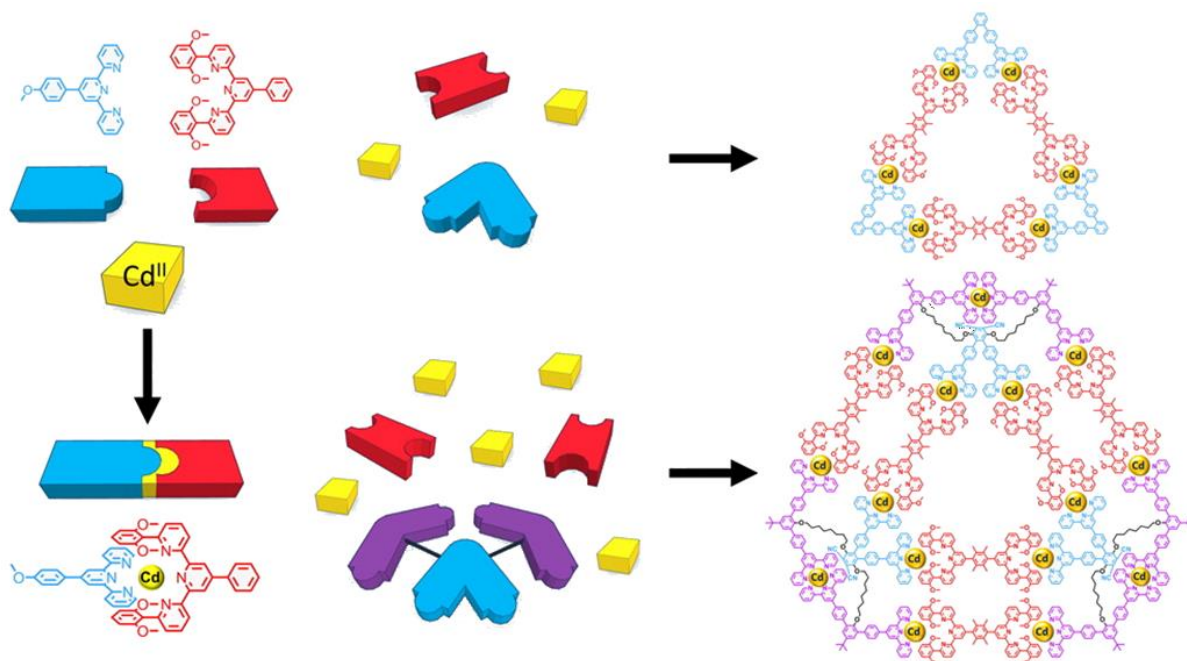
PRZEWODNIK PO PUBLIKACJACH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

„Nowe samoorganizujące się sieci metalosupramolekularne”

1. Wstęp teoretyczny

Chemia supramolekularna jako odrębna dziedzina nauki sięga późnych lat sześćdziesiątych, niemniej jednak pierwsze układy z powodzeniem wpisujące się w jej definicje – klatraty chloru w sieci krystalicznej wody – znane były już na początku XIX wieku¹, aczkolwiek nie podlegały one klasyfikacji mającej miejsce ówczesnie. Definicja wprowadzona przez Jean-Marie Lehn’a - ‘chemia poza cząsteczką’ (*chemistry beyond the molecule*) trafnie oddaje jej istotę, jako że to właśnie obecność oddziaływań niekowalencyjnych jest niezbędną aby mówić o syntezie układów określanych mianem supramolekularnych.² Supracząsteczki stanowią indywidua chemiczne, obejmujące cząsteczki kowalencyjne oraz/lub jony utrzymywane przez oddziaływania odwracalne w swej naturze, nie będące wszakże zwykłą wypadkową pojedynczych cząsteczek. Kooperatywność oraz idący za tym synergizm przyczyniają się do stałego rozwoju owej dziedziny nauki, stojącej na pograniczu chemii organicznej, nieorganicznej oraz fizycznej.

Samoorganizację ugrupowań cząsteczkowych w zdefiniowane, wieloskładnikowe układy supramolekularne możemy uzyskać poprzez odpowiedni dobór komplementarnych jednostek budulcowych na skutek rozpoznania cząsteczkowego (*molecular recognition*).² W szczególności wykorzystanie wiązań koordynacyjnych i/lub wodorowych pozwala w znacznym stopniu na kontrolę samoorganizacji (*self-assembly*) układów wieloskładnikowych, prowadząc tym samym do pożądaných, wstępnie zaprojektowanych sieci metalosupramolekularnych (**Rys. 1**).



Rysunek 1. Zjawisko samosortowania (*self-sorting*) jonów Cd^{II} z mieszaniną ligandów typu terpirydyny prowadzące do selektywnego wytworzenia układów heteroleptycznych typu trójkąta oraz nieregularnego heksagonu. Na podstawie i za zgodą odnośnika ³. Prawa autorskie 2016 American Chemical Society.

Termin ten został wprowadzony przez Edwina C. Constable'a w 1994 roku⁴ i został ostatnio zweryfikowany przez Ward'a i Raithby'ego w kontekście procesów samoorganizacji w celu sprostania korelacji struktura/funkcjonalność.⁵ Ich kontrola wymaga wglądu w zależności pomiędzy cechami strukturalnymi takimi jak kształt, natura oraz umiejscowienie grup wzajemnie ze sobą oddziałujących (atomy donorowe ligandów/preferencje koordynacyjne jonów metali, donory/akceptory wiązań wodorowych), jak i również właściwościami elektronowymi powstałych związków supramolekularnych. Projektowanie, a poprzez to również kontrola topologii rozpatrywanych układów, niesie ze sobą perspektywę utworzenia nowych sieci (metalo)supramolekularnych o potencjalnych zastosowaniach w wielu dziedzinach takich jak magazynowanie i rozdział gazów, kataliza, transport leków, sensory cząsteczkowe czy elektronika molekularna.

Właściwy kontekst literaturowy dla poszczególnych publikacji cyklu oraz ich umiejscowienie względem aktualnej wiedzy zostanie uwzględnione przy omówieniu wyników badań.

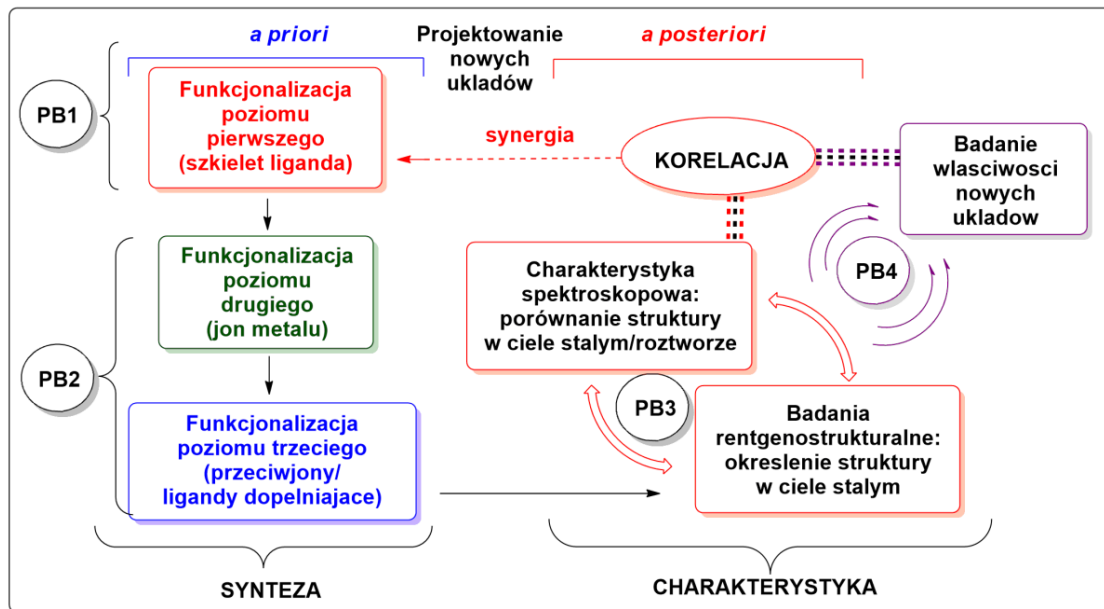
2. Cel pracy

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:

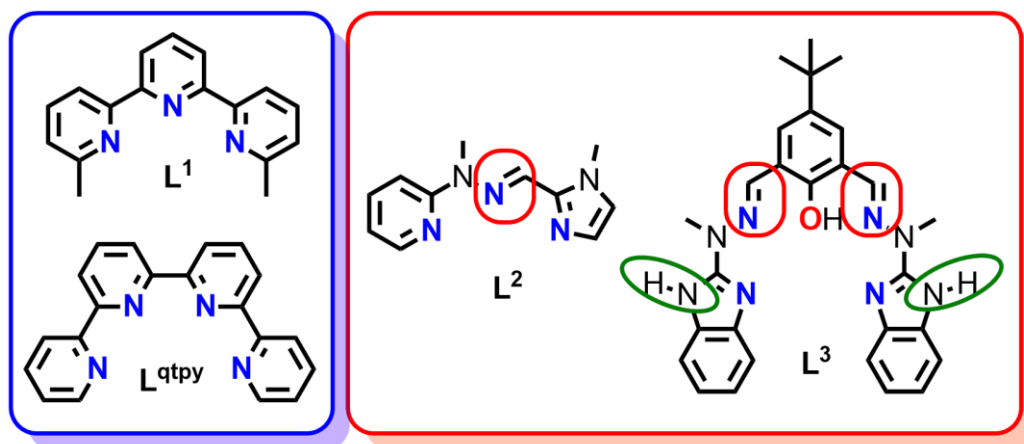
- Magnetyczne
- Biologiczne
- Katalityczne
- Luminescencyjne



Hipoteza badawcza: Właściwe zaprojektowanie układów koordynacyjnych opartych na wielodonorowych ligandach *N*-heterocyklicznych oraz jonach metali przejściowych pozwoli na otrzymanie architektur metalosupramolekularnych o wstępnie zaprojektowanych właściwościach – magnetycznych, biologicznych, katalitycznych, luminescencyjnych.

3. Omówienie wyników badań

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 (**Rys. 2**).



Rysunek 2. Schematyczne zobrazowanie organicznych bloków budulcowych będących przedmiotem rozprawy doktorskiej. Układy polipirydynowe znajdują się w niebieskiej ramce, podczas gdy ligandy iminowe umieszczono w ramce czerwonej.

Cztery publikacje cyklu dotyczą samoorganizacji liganda 6,6"-dimetylo-2,2':6',2"-terpirydyny (L^1) wobec wybranych kationów metali bloku *d* (nikiel(II)⁶, kadm(II)⁷, srebro(I)⁸ oraz wanad(III)⁹), a także opisują właściwości magnetyczne, emisyjne oraz biologiczne otrzymanych kompleksów w zależności od zastosowanych przeciwjonów. Piąta natomiast stanowi pracę przeglądową dotyczącą układów tetrapirydynowych, ich związków kompleksowych oraz zastosowania w dziedzinach takich jak (foto)kataliza, medycyna lub inżynieria materiałowa.¹⁰ 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 iminowe. Pierwsza praca przedstawia katalityczne właściwości kompleksu kobaltu(II) z nowym ligandem L^2 (z motywem N_3 -trójdonorowej kieszeni koordynacyjnej - identycznym jak w L^1), natomiast trzy kolejne opisują otrzymanie dwukieszeniowego

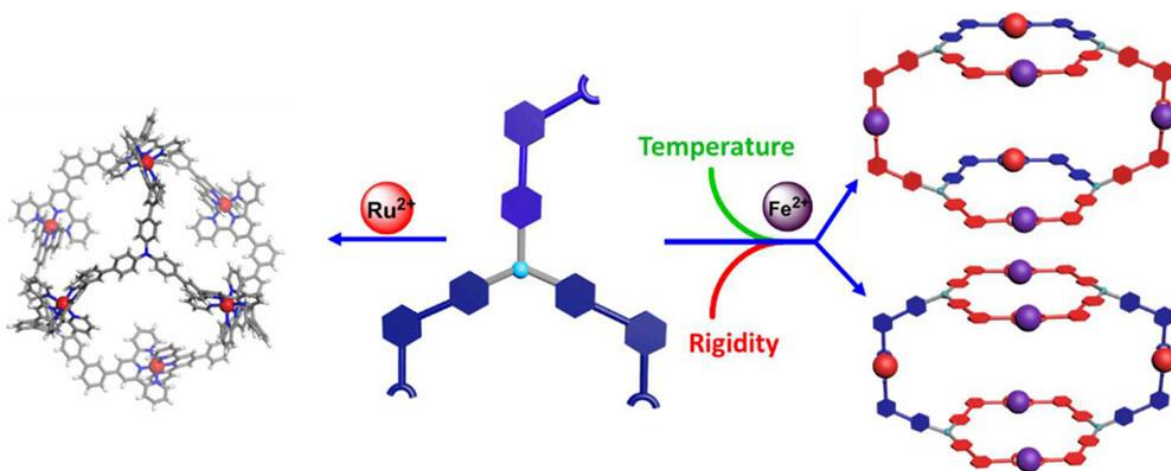
liganda L^3 , jego kompleksów z jonami lantanowców (Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Tm^{III} , Yb^{III}), manganu(II) oraz żelaza(III). Powyższe układy przebadano jako: katalizator procesu hydrosililowania¹¹, układy o własnościach Nanomagnetyków Molekularnych (NMM)¹² oraz prekursory nanokompozytów zdolnych do wykrywania nanomolarnych stężeń neuroprzekazników (dopamina, epinefryna) w warunkach *in vitro*.^{13,14}

2,2':6',2''-Terpirydyna (tpy) należy do rodziny trójkleszczowych ligandów oligopirydynowych, w której poszczególne pierścienie pirydynowe są ze sobą połączone w pozycjach *orto*- względem *N*-donorowych atomów azotu. Po raz pierwszy została otrzymana w 1932. roku przez Morgana i Burstalla jako produkt uboczny syntezy 2,2'-bipirydyny z mieszaniny pirydyny oraz bezwodnego chlorku żelaza(III) w bardzo drastycznych warunkach (340°C, 50 atmosfer).¹⁵ Jej wysokie powinowactwo względem większości jonów metali bloku *d*-elektronowego, wysoce sprzężony układ wiązań π , ale także znaczna trwałość samego szkieletu organicznego w kategoriach wytrzymałości termicznej oraz odporności chemicznej zadecydowały o jej szerokim zastosowaniu jako supramolekularnego bloku budulcowego. Rezultatem jest niesłabnące zainteresowanie dotyczące tejże grupy związków, które na przestrzeni lat znalazło odzwierciedlenie w tysiącach publikacji naukowych oraz utworzeniu materiałów o zaawansowanych właściwościach.

Poniżej zostaną pokrótce przedstawione najnowsze prace, zawierające motyw terpirydynowy w odniesieniu do ich różnych zastosowań, których arbitralny wybór podyktowany jest najnowszymi trendami w dziedzinach nauk chemicznych oraz materiałowych. Ukazały się doskonałe artykuły przeglądowe, opisujące motyw terpirydynowy w aspektach: chemii (metalo)supramolekularnej i koordynacyjnej¹⁶⁻¹⁹, elektroniki molekularnej^{20,21}, katalizy²², organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych^{23,24}, a także budowy i właściwości kompleksów z jonami platyny.²⁵⁻²⁷

Sam motyw koordynacyjny ligandów z rodziny terpirydyny jest bardzo dobrze poznany, stwarza więc możliwość jego zastosowania przy badaniu aspektów samoorganizacji oraz rozpoznania molekularnego w układach koordynacyjnych o dużo większym stopniu złożoności. Newkome oraz współpracownicy zsyntezowali ligand, który zbudowany jest z trzech ugrupowań terpirydynowych, przymocowanych do

grupy tri([1,1'-bifenyl]-4-ylo)aminowej.²⁸ Odpowiednie odseparowanie przestrzenne jednostek koordynujących pozwoliło na otrzymanie wysoce symetrycznej nanoklatki po skompleksowaniu z jonami Ru^{II} o preferencjach oktaedrycznych, której istnienie potwierdzono zarówno w roztworze (1D/2D NMR, ESI-TWIM-MS), jak i w ciele stałym z wykorzystaniem rentgenografii strukturalnej. W pracy tej zademonstrowano również w jaki sposób zwiększenie sztywności układu pozwala na otrzymanie heterometalicznych, izomerycznych względem siebie nanosfer, w których pozycja zastosowanych jonów ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) dość nieoczekiwanie zależy od temperatury (**Rys. 3**).



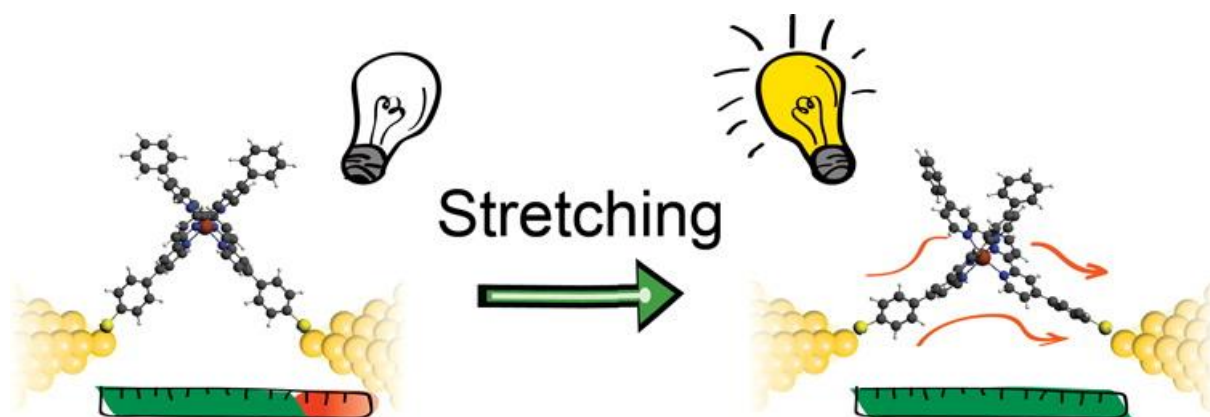
Rysunek 3. Samoorganizacja liganda typu tris(tpy) z jonami Ru^{II} i/lub $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ prowadząca do utworzenia wysoce symetrycznych nanostruktur o porowatym charakterze. Na podstawie i za zgodą odnośnika²⁸. Prawa autorskie 2017 American Chemical Society.

Tak jak powyżej przedstawiono heterometaliczny model procesu samoorganizacji w układzie homoleptycznym, Chan oraz współpracownicy skupili się na modelu homometalicznym w układzie heteroleptycznym.³ Utworzono serię ligandów typu mono-, bis- oraz tetra(tpy), a w części z nich wprowadzono grupy 2,6-dimetoksyfenylowe (dmph) w pozycjach 6 i 6'' układu terpirydynowego. Zaobserwowano, że pozwala to na trwale skompleksowanie jonów Cd^{II} w preferencyjnych układach typu $[\text{Cd}(\text{tpy})(\text{tpy}-(\text{dmph})_2)]$ z powodu sprzyjających oddziaływań jon-dipol, a także dodatkowej stabilizacji utworzonych kompleksów w wyniku oddziaływań π -stakujących pomiędzy grupami dmph a pierścieniami aromatycznymi sąsiadującej, skoordynowanej cząsteczki tpy. W rezultacie, zjawisko samosortowania (*self-sorting*) jonów Cd^{II} z mieszaniną ligandów pozwoliło otrzymać

w sposób selektywny układy heteroleptyczne typu trójkąta oraz heksagonu o naprzemiennie rozłokowanych krawędziach i kątach 120° (**Rys. 1**).

Okazuje się, że złożoność zjawiska samoorganizacji można zaobserwować również dla bardzo prostych układów typu tpy, tak jak zademonstrował to Hannon dla 4'-(metylotio)-2,2':6',2"-terpirydyny.²⁹ Niemożność zaspokojenia tetraedrycznej preferencji geometrycznej jonów srebra(I) przez ligand trójdonorowy (formalnie jest to ligand czterodonorowy N_3S , lecz siarka nie jest w stanie skoordynować tego samego centrum metalicznego) doprowadziła do tzw. frustracji układu (*per analogia* do zjawiska występującego w układach magnetycznych) i utworzenia mono-, bi- oraz spiralnych układów polimerycznych, których trwałość oraz powstawanie uzależnione było od zastosowanego rozpuszczalnika (MeCN, MeNO₂) i rodzaju przeciwjonu (PF₆⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AcO⁻). Rola oddziaływań niekowalencyjnych będących domeną chemii supramolekularnej musi być tym bardziej podkreślona, gdyż przeciwjony nie biorące udziału w bezpośredniej koordynacji centrum metalicznego nadal były w stanie wywierać wpływ na stopień agregacji kompleksów – co zaobserwowano zarówno w ciele stałym, jak i w roztworze.

Z punktu widzenia zastosowań, kompleksom terpirydynowym poświęcono wiele uwagi w kategoriach elektroniki molekularnej. Mayor i współpracownicy wykazali, że kompleksy żelaza(II) można z powodzeniem wykorzystać jako element kontrolujący przepływ prądu w tzw. złączach cząsteczkowych (*molecular junctions*) w oparciu o zjawisko *Spin Crossover*. Odpowiednio zaprojektowane kompleksy służyły jako łącznik na powierzchni złota, podczas gdy ich moment dipolowy zdeterminowany doбором odpowiednich podstawników donorowo/akceptorowych okazał się być decydujący dla osiągnięcia kontroli przepływu prądu na poziomie cząsteczkowym.³⁰ Co więcej, wykazano przy tym, że możliwe jest osiągnięcie deformacji strukturalnej kompleksu znajdującego się pomiędzy elektrodami na zasadzie mechanicznego wydłużania przerwy między nimi, co dla niektórych układów znalazło odzwierciedlenie w zwiększeniu przewodnictwa złącza (**Rys. 4**).³¹



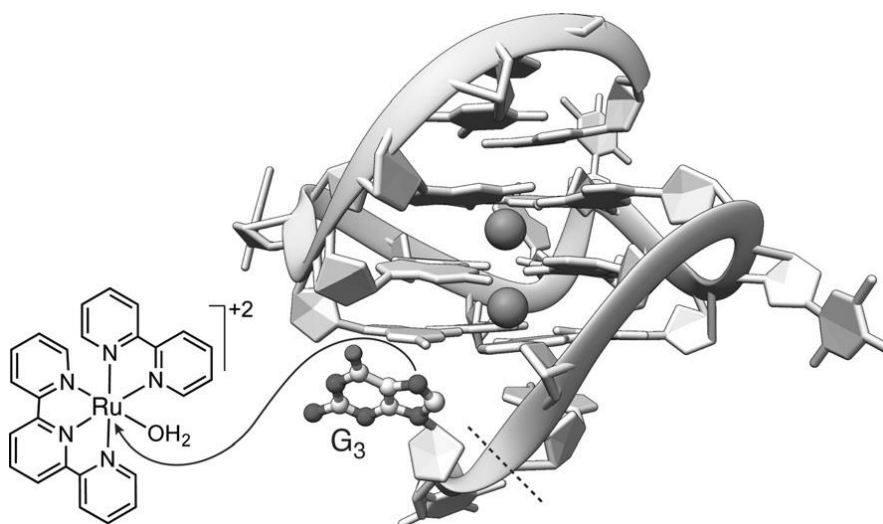
Rysunek 4. Mechaniczne rozciąganie kompleksu typu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]$ umiejscowionego pomiędzy złotymi elektrodami prowadzi do zwiększenia przewodnictwa złącza molekularnego. Na podstawie i za zgodą odnośnika ³¹. Prawa autorskie 2016 American Chemical Society.

Sasabe oraz współpracownicy z kolei otrzymali trzy cząsteczki należące do przedstawicieli koniugatów terpirydynowo-akrydynowych, które zbadano pod kątem zastosowania jako element aktywny organicznych diod luminescencyjnych *OLED* (*Organic Light-Emitting Diode*).³² Otrzymano przy tym urządzenia o doskonałych parametrach, emitujące barwę niebieską oraz zieloną, których zasada działania oparta jest na zjawisku fluorescencji opóźnionej aktywowanej termicznie *TADF* (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*). Należy zwrócić uwagę na to, że w powyższym przypadku badano właściwości optyczne samych ligandów – stwarza to możliwość dalszej modyfikacji otrzymanych urządzeń poprzez skompleksowanie i tym samym inżynierię stanów wzbudzonych otrzymanych związków, efektywnie wpływając na takie parametry jak wydajność kwantowa emisji, długość emitowanej fali oraz wydajność energetyczna procesu.

Mimo, że ligandy iminowe wydają się być atrakcyjniejsze pod kątem ich wykorzystania w katalizie z powodów przytoczonych w dalszej części pracy, ligandy z motywem terpirydynowym nadal znajdują się w centrum zainteresowania naukowców. Jako najaktualniejsze przykłady należy wskazać: (i) wysoce regio- oraz chemoselektywny katalizator $[\text{Mn}(\text{tpy})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ w procesie hydroborowania alkenów, ketonów oraz aldehydów³³; (ii) wodorkowy katalizator wielokrotnego użytku $[\text{Ru}(\text{tpy}-(\text{NHMe})_2)(\text{PPh}_3)_2\text{H}]\text{PF}_6$ (gdzie $\text{tpy}-(\text{NHMe})_2$ to 6,6''-(*N*-mezytyloamino)-2,2':6',2''-terpirydyna), umożliwiający odwodornienie alkoholi do kwasów karboksylowych³⁴ (aktywność katalityczna utrzymana została na niezmiennym

poziomie po trzech cyklach zastosowania/izolacji kompleksu – jest to bardzo istotny element *novum* dla tego rodzaju układów); (iii) kompleks molibdenu z ligandami typu terpirydyny oraz fosfinowymi jest w stanie koordynować amoniak i tym samym umożliwiać jego dalsze przekształcenia (kwestia istotna z punktu widzenia magazynowania azotu (*nitrogen fixation*)).³⁵

Wykorzystanie ligandów terpirydynowych w odniesieniu do układów biologicznych również nie może być pominięte z powodu bardzo obiecujących wyników w tej dziedzinie. Wykazano niedawno, że stosując kompleksy $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{X}]^{n+}$ (gdzie bpy – 2,2'-bipirydyna, X – Cl, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, metionina) możliwy staje się proces metalacji wolnej grupy guaninowej G-kwadrupleksów (G_4) onkogeny c-MYC pod wpływem naświetlania ($\lambda = 455 \text{ nm}$) (**Rys. 5**).³⁶



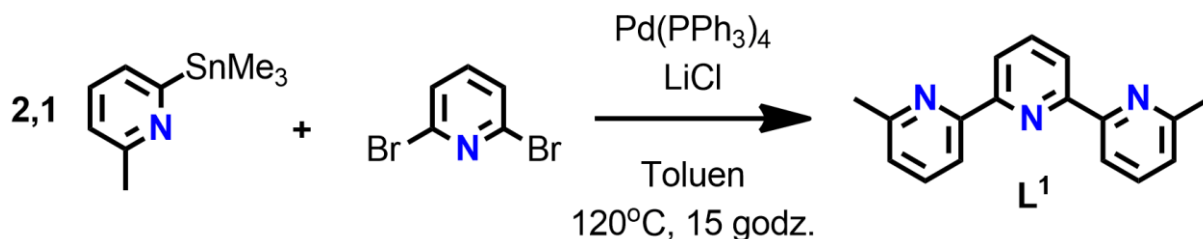
Rysunek 5. Struktura G_4 onkogeny c-MYC oraz wskazanie miejsca jego selektywnej metalacji kompleksem Ru^{II} . Na podstawie i za zgodą odnośnika ³⁶. Prawa autorskie 2016 Wiley.

Waga tego odkrycia staje się widoczna przy wskazaniu, że metalacja wzmaga ekspresję onkogeny, która stymuluje namnażanie się komórek nowotworowych. Możliwość kontroli tych procesów prowadzi do poznania mechanizmów powstawania nowotworów oraz ich wcześniejszego wykrycia, co jest bardzo istotne w kontekście poszukiwania nowych terapii leczniczych. W innej pracy przeprowadzono żmudne badania przesiewowe szeregu ligandów typu bi- oraz terpirydyny w funkcji wariacji podstawników organicznych przy pierścieniach *N*-heterocyklicznych.³⁷ Spośród dwudziestu dziewięciu związków jedynie 4,4''-bis(*N,N'*-dimetyloamino)-6,6''-dimetylo-2,2':6',2''-terpirydyna oddziaływała bardzo selektywnie ze strukturą G_4 ,

potencjalnie mogąc wpłynąć na procesy biologiczne, w których wymagane jest rozwinięcie struktury kwadrupleksu. Należy ponownie zaakcentować fakt, że połączenie liganda z centrum metalicznym – jakkolwiek zasadne i pożądane – nie jest warunkiem *sine qua non* dla przeprowadzenia wartościowych badań. Zastosowanie ligandów typu terpirydyny w poszukiwaniu nowych metaloterapeutyków przedstawiono poniżej w dwóch publikacjach Doktoranta.

Reasumując, nawet niewielkie zmiany strukturalne w szkielecie organicznym mogą mieć drastyczny wpływ na zjawisko samoorganizacji względem wybranych jonów metali, przez co badanie takich układów jest w pełni uzasadnione. Jeśli uznamy, że kation metalu jest jednym z bodźców zewnętrznych, który wymusza zmianę konformacji (odpowiedź molekularna) cząsteczki liganda, możemy wyobrazić sobie układ, w którym – w sposób odwracalny – jesteśmy w stanie kontrolować ruch na poziomie molekularnym prowadząc do tzw. przełącznika molekularnego.^{38,39} Zesłoroczna Nagroda Nobla w dziedzinie chemii supramolekularnej, którą otrzymali Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart i Bernard L. Feringa za opracowanie i syntezę maszyn molekularnych, tym bardziej skłania do poszukiwania układów odwracalnych, które wciąż mają jeszcze wiele do zaoferowania.⁴⁰

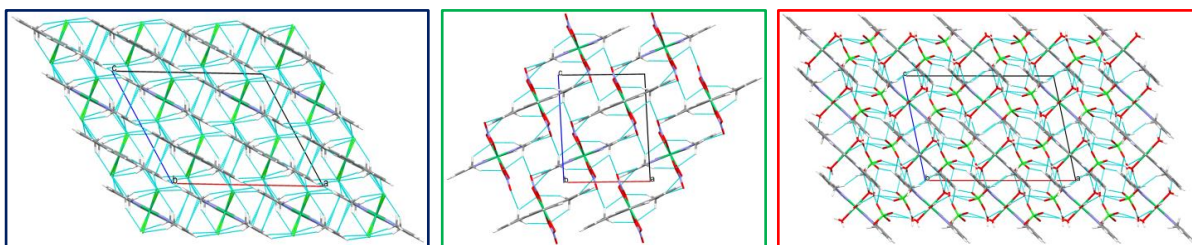
Pierwsza praca z cyklu przedstawia syntezę trzech nowych kompleksów, otrzymanych w reakcji liganda L^1 z jonami Ni^{II} przy zastosowaniu różnych przeciwjonów oraz określenie wpływu struktury na ich właściwości magnetyczne.⁶ 6,6''-Dimetylo-2,2':6',2''-terpirydynam zsyntezowano w wyniku reakcji katalitycznego sprzęgania Stille'a pomiędzy 2,6-dibromopirydyną a 2-metylo-6-(trimetylostannylo)pirydyną w warunkach bezwodnych i beztlenowych, w obecności chlorku litu jako aktywatora oraz kompleksu $Pd(PPh_3)_4$, który pełnił funkcję katalizatora (**Rys. 6**).



Rysunek 6. Synteza liganda L^1 z wykorzystaniem metodologii Stille'a. 6,6''-Dimetylo-2,2':6',2''-terpirydynam została przedstawiona w swojej najtrwalszej konformacji.

Metoda syntetyczna została zoptymalizowana, prowadząc do ponad dwuipółkrotnego wzrostu wydajności reakcji (ca. 80%) w porównaniu z metodologią opublikowaną wcześniej.⁴¹

Związki kompleksowe otrzymano w reakcji liganda oraz soli niklu(II) zmieszanych w stosunku równomolowym w mieszaninie MeOH/CH₂Cl₂, prowadząc do izolacji zielonych proszków z wydajnościami rzędu 70%. Strukturę otrzymanych kompleksów: [Ni(L¹)Cl₂] (**1**), [Ni(L¹)(NO₃)₂] (**2**) oraz [Ni(L¹)(H₂O)₃](ClO₄)₂·2H₂O (**3**) potwierdzono z wykorzystaniem technik ESI-MS, FT-IR i analizy elementarnej, a także z pomocą metod dyfraktometrycznych. Monokryształy odpowiednie do przeprowadzenia pomiarów rentgenostrukturalnych otrzymano przez: metodę powolnej dyfuzji w układzie MeNO₂/toluen (**1**), powolne odparowanie metanolowego roztworu kompleksu (**2**) i rekrytalizację z metanolu (**3**). Liczba koordynacyjna jonu Ni^{II} w otrzymanych kompleksach wynosi 5 dla neutralnych analogów chlorkowych oraz azotanowych(V) i 6 dla kationowego kompleksu chloranowego(VII). W przypadku dwóch pierwszych związków, oprócz skoordynowanego liganda L¹, przeciwjony również biorą udział w dopełnieniu pierwszej sfery koordynacyjnej atomu centralnego. Należy zwrócić uwagę na jednokoordynacyjny charakter grup azotanowych, co zaobserwowano również na widmie FT-IR ($\Delta v_{as}NO_2 - \Delta v_sNO_2 = 146 \text{ cm}^{-1}$). Na upakowanie przestrzenne związków składają się oddziaływania π -stakujące, a także C-H...anion. Kompleks **3** różni się od pozostałych, gdyż tworzy kation [Ni(L¹)(H₂O)₃]²⁺ wobec czego aniony ClO₄⁻ znajdują się w drugiej sferze koordynacyjnej kompleksu, biorąc udział w tworzeniu złożonej sieci wiązań wodorowych obserwowanych w sieci krystalicznej (**Rys. 7**).

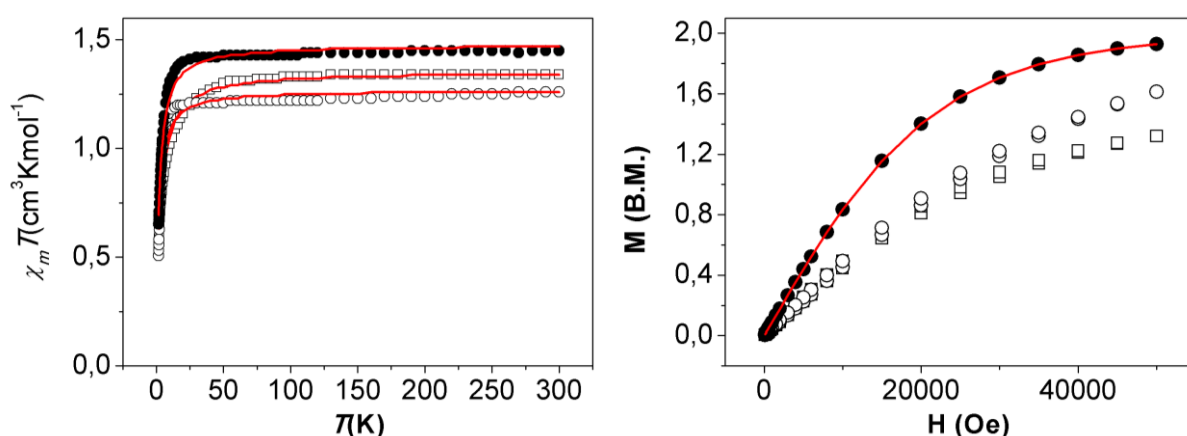


Rysunek 7. Upakowanie kompleksów niklu w sieci krystalicznej: [Ni(L¹)Cl₂] (**1** - granatowa ramka), [Ni(L¹)(NO₃)₂] (**2** - zielona ramka), [Ni(L¹)(H₂O)₃](ClO₄)₂·2H₂O (**3** - czerwona ramka).

Otrzymanie kompleksów liganda L¹ z jonami Mn^{II}, Cu^{II} oraz Zn^{II}^{41,42} umożliwiło zbadanie zależności strukturalnych w funkcji zastosowanego przeciwjonu oraz

konfiguracji elektronowej atomu centralnego. Porównanie odległości pomiędzy atomami azotu liganda L^1 a atomem centralnym kompleksów, pozwoliło zauważyć, że trwałość wiązania a przez to również trwałość kompleksów w ciele stałym maleje w następującym szeregu: $Cu^{II} \cong Ni^{II} > Zn^{II} > Mn^{II}$ niezależnie od zastosowanego anionu. Ponadto, okazało się, że struktura związków koordynacyjnych analogów chloranowych(VII) jest inna dla jonów Mn^{II} oraz Cu^{II} – $[M(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$.

Wpływ anionu okazał się być również widoczny przy badaniu właściwości magnetycznych kompleksów (Rys. 8).

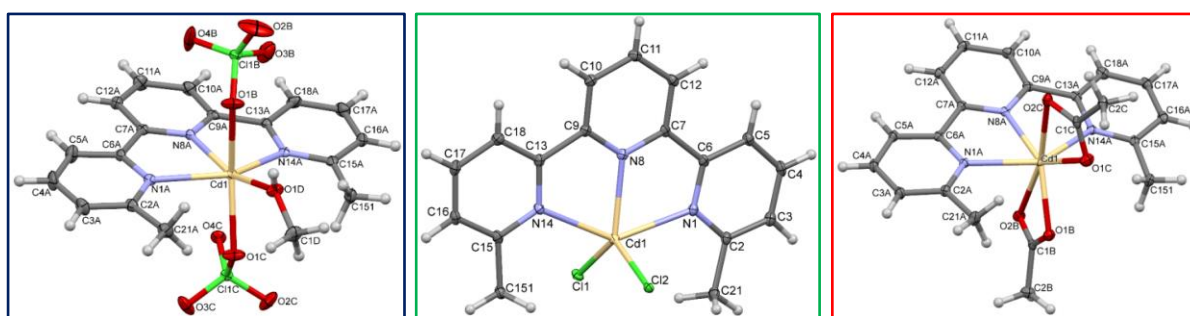


Rysunek 8. Zależności: iloczynu podatności magnetycznej i temperatury w funkcji temperatury oraz magnetyzacji w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego dla kompleksów $[Ni(L^1)Cl_2]$ (**1** - □), $[Ni(L^1)(NO_3)_2]$ (**2** - ○) oraz $[Ni(L^1)(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**3** - ●).

Zbadane właściwości okazały się typowe dla monordzeniowych kompleksów jonów Ni^{II} , z zaznaczeniem faktu wpływu geometrii wokół jonu centralnego na wartości anizotropii magnetycznej oraz parametry rozszczepienia pola zerowego *zfs* (*zero field splitting*). Zauważono m.in. że oddziaływania pomiędzy ugrupowaniem Ni-Ni są zaniedbywalne również dla kompleksu **3**, co stanowi istotną różnicę w odniesieniu do analogu $[Cu(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$ gdzie zaobserwowano bardzo interesujące zjawisko skośnego uporządkowania momentów magnetycznych (*spin canting*).⁴¹ Ponadto, anizotropia magnetyczna – jeden z kluczowych parametrów przy konstrukcji Nanomagnetyków Molekularnych – maleje w kierunku $3 > 2 > 1$.

Druga praca cyklu przedstawia zachowanie liganda L^1 w stosunku do różnych soli jonów Cd^{II} , porównuje układy otrzymane w ciele stałym oraz roztworze, a także charakteryzuje otrzymane sieci metalosupramolekularne pod kątem ich właściwości emisyjnych.⁷ Podjęto przy tym próbę określenia wpływu grup metylowych

w pozycjach 6 i 6'' liganda terpirydynowego na jego samoorganizację. Podobnie jak w poprzedniej pracy, syntezę przeprowadzono poprzez zmieszanie liganda oraz następujących soli kadmu: $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, CdBr_2 , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{AcO})_2$ w stosunkach równomolowych, co pozwoliło wyodrębnić następujące kompleksy o tzw. strukturze otwartej: $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{MeOH})(\text{ClO}_4)_2]$ (**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**). Ich budowa w ciele stałym została potwierdzona z wykorzystaniem dostępnych metod analitycznych i obejmowała analizę elementarną, FT-IR, a także rentgenografię strukturalną na monokryształach (**Rys. 9**).



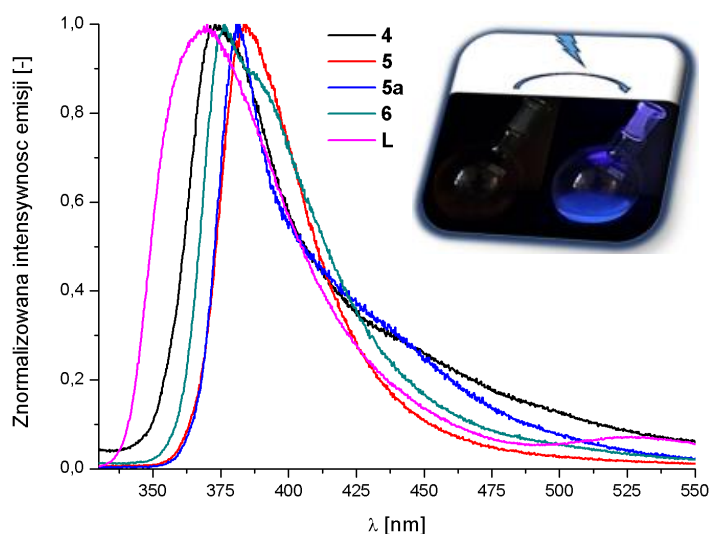
Rysunek 9. Struktury krystaliczne otrzymanych kompleksów kadmu: $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{MeOH})(\text{ClO}_4)_2]$ (**4** - granatowa ramka), $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ (**5a** - zielona ramka), $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{AcO})_2]$ (**6** - czerwona ramka); anizotropowe elipsoidy termiczne są przedstawione z prawdopodobieństwem równym 50%, atomy wodoru stanowią białe sfery o promieniu równym 0,1 Å.

Należy zwrócić szczególną uwagę na kompleks **5**, który stanowi rzadki przykład sytuacji kiedy dwa rodzaje kompleksów współkrystalizują w obrębie jednej, trójwymiarowej sieci krystalicznej. W związku z tym, że **5** jest izostrukтурalnym analogiem kompleksu **5a**, można przyjąć, że jest to przykład jednorodnego roztworu w ciele stałym o następujących proporcjach $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{Cl}_{0,5}/\text{Br}_{1,5})]$ (**5**) = 50% $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{ClBr}]$ i 50% $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Br}_2]$.

Badania powyższych układów w roztworze (^1H NMR, ESI-MS, miareczkowanie spektrofotometryczne) wykazały, że częściowa solwoliza może również mieć miejsce, czego rezultatem jest utworzenie układów typu $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2]^{2+}$. Co ciekawe, próba wyizolowania tychże związków w formie krystalicznej zawsze prowadziła do otrzymania powyżej scharakteryzowanych kompleksów o stechiometrii 1:1. Zbadano także ich luminescencję w roztworze (**Tabela 1**) oraz w ciele stałym (**Rys. 10**).

Kompleks	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])
4	241 (10,95), 274 (5,97), 292 (7,44), 325 (11,30), 337 (10,98)
5	241 (8,98), 273 (4,97), 283 (6,44), 291,5 (7,78), 323 (10,37), 335 (10,22)
5a	241 (2,45), 273 (1,22), 291 (1,57), 321 (2,35), 332 (2,34)
6	241 (2,66), 284 (1,90), 293 (2,11), 331 (3,18)

Tabela 1. Charakterystyka spektralna widm emisyjnych kompleksów **4**, **5**, **5a** i **6** w MeCN ($\lambda_{\text{ex}} = 292 \text{ nm}$).

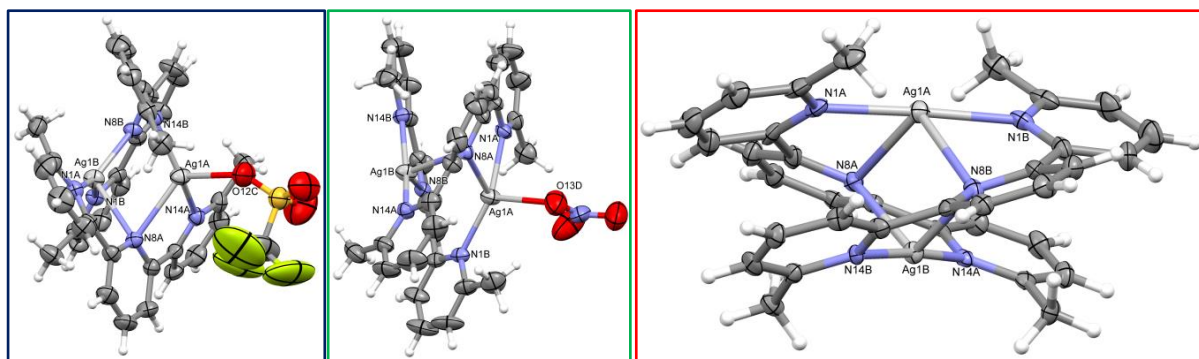


Rysunek 10. Widma emisji liganda **L**¹ i jego kompleksów w ciele stałym ($\lambda_{\text{ex}} = 292 \text{ nm}$) oraz grafika przedstawiająca wzbudzenie kompleksu $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{MeOH})(\text{ClO}_4)_2]$ w roztworze MeCN.

Zaobserwowano emisję promieniowania o barwie niebieskiej, z jednoczesnym przesunięciem maksimum pasma w kierunku fal krótszych (roztwór) lub dłuższych (ciało stałe) w porównaniu do emisji liganda. Okazało się przy tym, że wydajności kwantowe procesu w roztworze wynoszą odpowiednio: 0,30 dla **4**, 0,04 dla **5**, 0,37 dla kompleksów **5a** i **6**, mimo, że acetonitrylowe roztwory kompleksu stanowią ich mieszaninę.

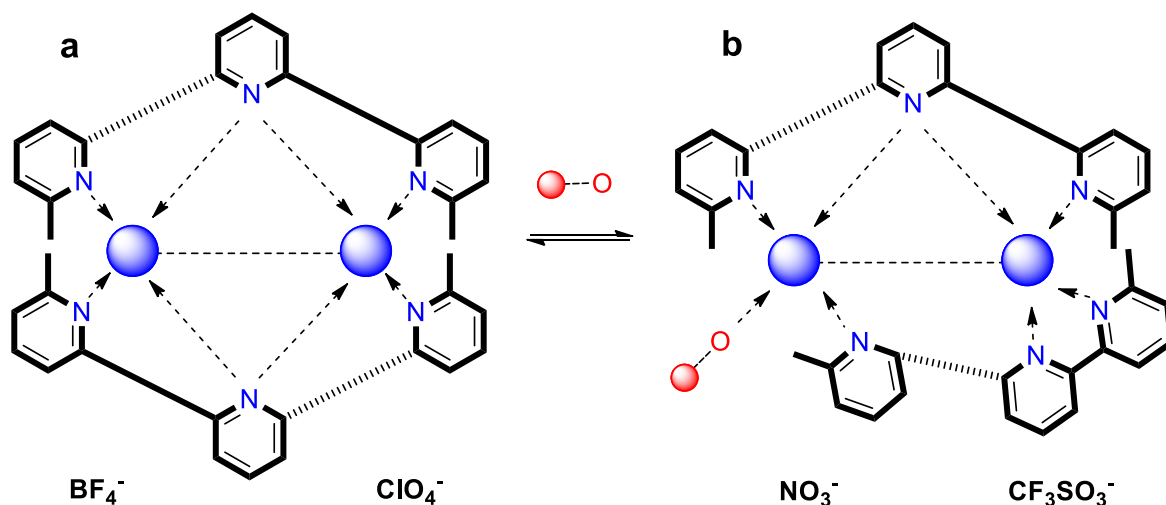
Dwie kolejne prace skupiają się na syntezie kompleksów z ligandem **L**¹ pod kątem ich zastosowania w układach biologicznych.^{8,9} Obojętność chemiczna liganda w warunkach wewnątrzkomórkowych oraz jego nietoksyczny charakter stanowią o jego wyborze jako punkt wyjścia w poszukiwaniu nowych czynników metalochemoterapeutycznych w zwalczaniu chorób nowotworowych.

Syntezę nowych architektur metalosupramolekularnych z jonami srebra(I) przeprowadzono poprzez zmieszanie roztworów liganda w CH_2Cl_2 oraz soli srebra w równomolowym stosunku w metanolu (AgOTf , AgNO_3) lub acetonitrylu ($\text{Ag}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4$) stosując zabezpieczenie przed światłem słonecznym.⁸ Wyizolowane z wydajnościami 60-75% białe osady scharakteryzowano wachlarzem metod analitycznych (analiza elementarna, ESI-MS, FTIR, ^1H NMR), a ich strukturę określono z wykorzystaniem rentgenografii strukturalnej (**Rys. 11**).



Rysunek 11. Struktury krystaliczne otrzymanych kompleksów srebra: $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{SO}_2\text{CF}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**7** - granatowa ramka), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{NO}_2)](\text{NO}_3)$ (**8** - zielona ramka), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ (**9** - czerwona ramka); anizotropowe elipsoidy termiczne są przedstawione z prawdopodobieństwem równym 50%, atomy wodoru stanowią białe sfery o promieniu równym 0,1 Å. Kompleks $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) jest izostrukuralny z kompleksem **9**.

Związki te charakteryzują się dobrą oraz bardzo dobrą rozpuszczalnością zarówno w protycznych, jak i aprotycznych rozpuszczalnikach polarnych (DMSO, DMF, H_2O , MeCN, MeOH, MeNO_2 , Me_2CO), w przeciwieństwie do niepolarnych eterów oraz węglowodorów, które powodują ich natychmiastowe wytrącenie. Kompleks z anionami chloranowymi(VII) otrzymano z wykorzystaniem metody wymiany jonowej, stosując dwudziestokrotny nadmiar NaClO_4 . Wszystkie scharakteryzowane związki **7-10** tworzą dwurdzeniowe architektury helikalne, których budowa zależy od zastosowanego przeciwjonu: $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{SO}_2\text{CF}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**7**), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{NO}_2)](\text{NO}_3)$ (**8**), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ (**9**), $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) (**Rys. 12**).

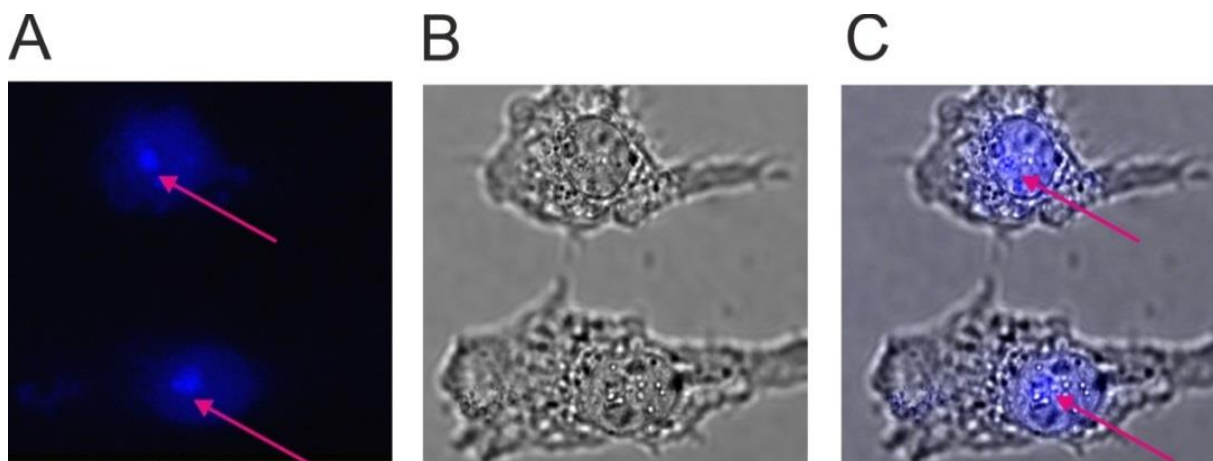


Rysunek 12. Schematyczne zobrazowanie budowy helikatów srebra(I) otrzymanych w wyniku samoorganizacji liganda L^1 z jonami Ag^I (niebieskie sfery) w obecności różnych przeciwjonów (czerwone sfery).

W obecności słabo koordynujących anionów BF_4^- oraz ClO_4^- zaobserwowano utworzenie helikatów o charakterze symetrycznym, w których dość niespodziewanie centralny atom obydwu ligandów terpirydynowych tworzy wiązanie o charakterze bifurkacyjnym, skierowane do obydwu jonów srebra(I). Zastosowanie anionu o silniejszym charakterze donującym powoduje zaburzenie symetrii wokół kationów metali, co skutkuje ich przyłączeniem do jednego z jonów Ag^I i jednoczesnym osłabieniem oddziaływań argentofilowych. Należy zwrócić uwagę, że jedna cząsteczka liganda nadal utrzymuje dwucentrowy motyw oddziaływań centralnego pierścienia pirydynowego. Powyższe motywy strukturalne w układach typu terpirydynowego z jonami srebra(I) są na tyle rzadko spotykane, że zostały szczegółowo zestawione z pozostałymi strukturami tego typu zdeponowanymi w bazie Cambridge Structural Database i opisane w publikacji. W związku z diamagnetycznym charakterem kationów srebra, możliwe było także przeprowadzenie badań 1H NMR w roztworze celem sprawdzenia trwałości otrzymanych układów w kontekście badań biologicznych. Silnie koordynujące rozpuszczalniki, takie jak $DMSO-d_6$ lub CD_3CN (solv) powodują przesunięcie równowagi $[Ag_2(L^1)_2]^{2+} \leftrightarrow 2[Ag(L^1)]^+$ w prawo, prowadząc do układów monometalicznych o strukturze $[Ag(L^1)(solv)]^+$, podczas gdy struktura helikalna jest zachowana w przypadku zastosowania rozpuszczalników słabiej koordynujących takich jak CD_3OD lub $(CD_3)_2CO$. Co najistotniejsze, medium stosowane w układach biologicznych – 2% roztwór $DMSO$ w wodzie – okazało się odpowiednie dla

zachowania helikalnego charakteru kompleksów w roztworze. Ponadto, jedynie układ helikalny wykazał profil spektralny, umożliwiając przeprowadzenie eksperymentów wizualizacji kompleksów w komórkach eukariotycznych za pomocą mikroskopu konfokalnego.

Szczegółowe analizy właściwości biologicznych były przedmiotem rozprawy doktorskiej dr Marty Anny Fik. Wykazano cytotoksyczny charakter kompleksów względem szeregu nowotworowych linii komórkowych – raka szyjki macicy (*HeLa*), raka płuc (*A-549*) oraz raka piersi (*T47D*), a także zmniejszoną toksyczność względem porównawczej zdrowej linii *HEK-293T* (embrionalne komórki nerki). Spektroskopowe analizy oddziaływań tych związków z DNA (miareczkowanie UV-Vis, CD) dowodzą mechanizmu działania cytotoksycznego kompleksów poprzez interkalację DNA. Luminescencyjny charakter przedstawionych helikatów pozwolił również na zaobserwowanie selektywnego targetowania jąder komórek nowotworowych z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej, co stanowi pierwszy przykład tego typu selektywnej migracji jakichkolwiek związków kompleksowych jonów metali *d*- lub *f*-elektronowych, zaobserwowanej z tak dużą precyzją (**Rys. 13**).

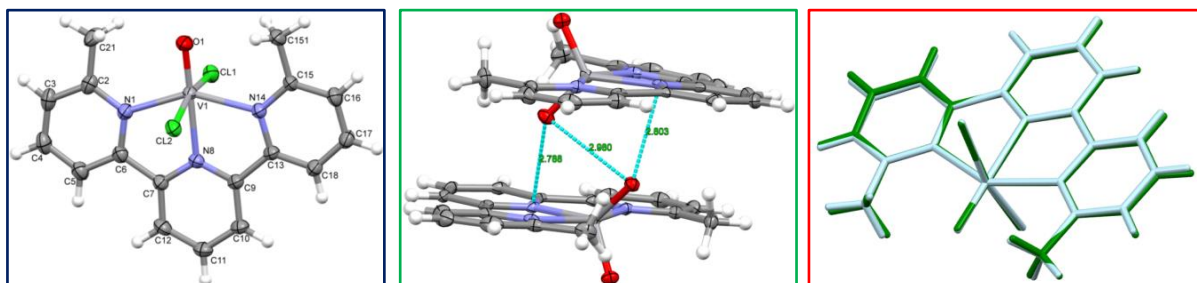


Rysunek 13. Biodystrybucja kompleksu $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)_2(\text{O}-\text{SO}_2\text{CF}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**7**) zobrazowana za pomocą mikroskopu konfokalnego prowadząca do jego selektywnej akumulacji w jąderkach (różowa strzałka): jądro komórkowe znakowane niebieską emisją helikatu (**A**), obraz w świetle widzialnym (**B**), nałożone obrazy **A** i **B** (**C**).

Dodatkowo, badane helikaty wykazują działanie bakteriostatyczne względem szczepów *Staphylococcus aureus* oraz *Escherichia coli*.

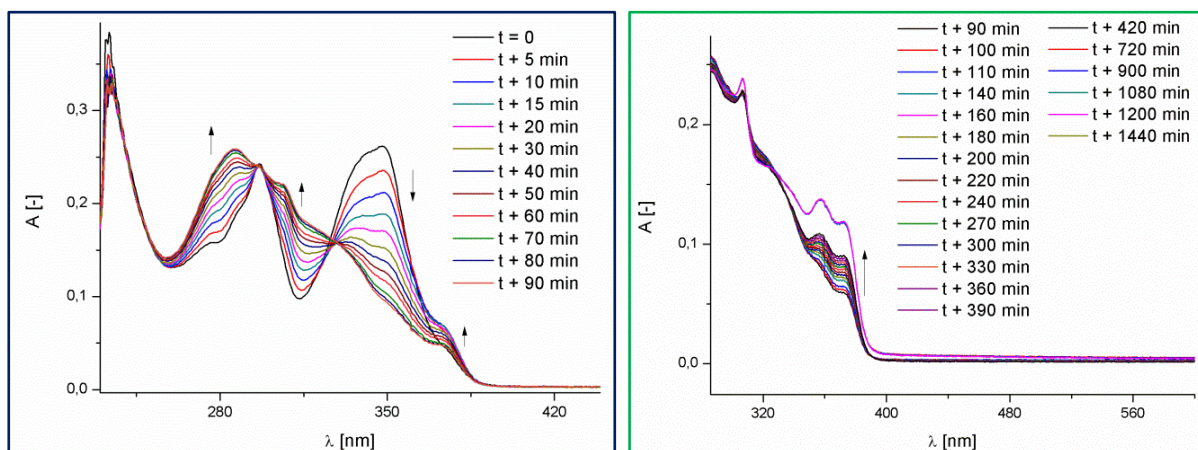
Kolejna praca dotyczy nowych kompleksów liganda L^1 z jonami wanadylu(IV) i oksowanadu(V) oraz wpływie ich budowy na oddziaływanie z DNA.⁹ Bezpośrednia

reakcja pomiędzy VCl_3 a L^1 w warunkach beztlenowych prowadzi do związku $[V(L^1)Cl_3]^{43}$, podczas gdy reakcja z dostępem powietrza w temperaturze pokojowej pomiędzy VCl_3/VBr_3 pozwala na otrzymanie następujących nowych związków: $[VO(L^1)Cl_2]$ (**11**) oraz $[VO_2(L^1)]_2Br_2 \cdot 3H_2O$ (**12**), w których wanad utlenia się odpowiednio do +IV oraz +V stopnia utlenienia. Kompleksy przyjmują postać zielonych proszków, które są trwałe na powietrzu i wykazują dobrą rozpuszczalność zarówno w protycznych, jak i aprotycznych rozpuszczalnikach polarnych (DMSO, DMF, CH_3CN , CH_3OH , H_2O). Strukturę kompleksów w ciele stałym określono z wykorzystaniem analizy rentgenostrukturalnej (**Rys. 14**).



Rysunek 14. Struktury krystaliczne otrzymanych kompleksów wanadu: $[VO(L^1)Cl_2]$ (**11** - granatowa ramka), $[VO_2(L^1)]_2Br_2 \cdot 3H_2O$ (**12** – zielona ramka), porównanie form polimorficznych kompleksu **11** (czerwona ramka); anizotropowe elipsoidy termiczne są przedstawione z prawdopodobieństwem równym 50%, atomy wodoru stanowią białe sfery o promieniu równym 0,1 Å.

Co ciekawe, monokryształy związku **11** otrzymane w wyniku powolnej dyfuzji eteru dietylowego do metanolowego (**11a**) lub acetonitrylowego (**11b**) roztworu kompleksu są układami polimorficznymi względem siebie, krystalizując w grupach przestrzennych odpowiednio: $P2_1/n$ oraz $P2_1/c$. Widma ESI-MS zarejestrowane dla kompleksów **11** i **12** w metanolu wykazują sygnały przypisane następującym indywidualom chemicznym: $\{VO(L^1)+OH\}^+$ oraz $\{VO(L^1)+MeOH-H\}^+$, których intensywność jest bardzo czuła względem zastosowanego napięcia stożkowego (*cone voltage*). Zarejestrowano także zmienność struktury świeżo rozpuszczonego kompleksu w funkcji czasu, prawdopodobnie wywołaną koordynacją cząsteczek rozpuszczalnika, co było istotne do prawidłowego wyznaczenia stałych wiązania kompleksów z DNA (**Rys. 15**).

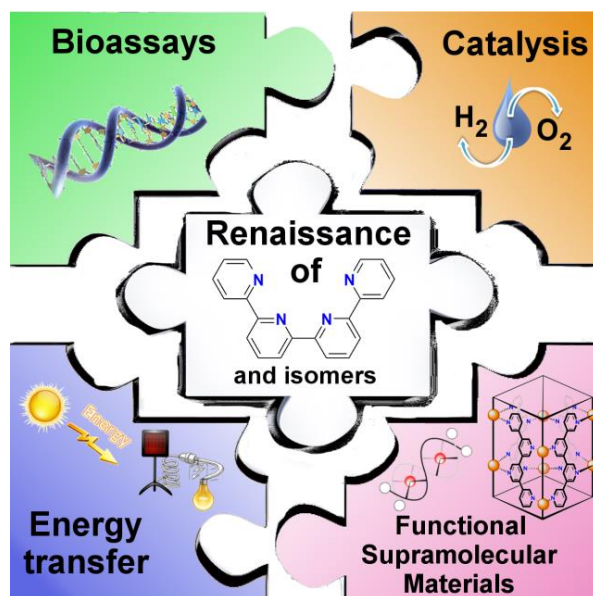


Rysunek 15. Zmiany na widmie absorpcji w funkcji czasu zarejestrowane dla kompleksu $[\text{VO}_2(\text{L}^1)]_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**12**) w 2% wodnym roztworze DMSO (interwał czasowy: 0 – 90 minut granatowa ramka, 90 minut – 14 godzin zielona ramka).

Stopień utlenienia i budowę kompleksów w roztworze potwierdzono także technikami spektroskopii ^1H NMR i elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) oraz z wykorzystaniem metod elektrochemicznych (CV). Powyższe wyniki pozwoliły na przeprowadzenie szczegółowej dyskusji wyjaśniającej w jaki sposób dobór przeciwjonu jest odpowiedzialny za otrzymanie wanadu w zaobserwowanych formach (chlorek – VO^{2+} , bromek – VO_2^+) w kompleksach z ligandem L^1 .

Szczegółowe analizy właściwości biologicznych również omówiono w publikacji i wykazano, że badane związki hamują namnażanie się komórek nowotworowych, a mechanizm działania związany jest z interkalacją DNA. Ponadto, analogi **11** oraz **12** są pierwszymi przykładami związków wanadu z ligandem z grupy terpirydyny, które są aktywne względem komórek raka piersi T47D. Informacje zgromadzone podczas badań potencjału biologicznego dla dwurdzeniowych architektur metalosupramolekularnych srebra(I) oraz monordzeniowych kompleksów z jonami wanadu(IV/V) stanowią doskonały punkt wyjścia do dalszych badań w procesie projektowania nowych metaloterapeutyków.

Następna publikacja cyklu obejmuje encyklopedyczny przegląd literatury dotyczącej układów tetrapirydynowych, ich związków kompleksowych oraz zastosowania w dziedzinach takich jak (foto)kataliza, medycyna lub inżynieria materiałowa¹⁰ (**Rys. 16**).



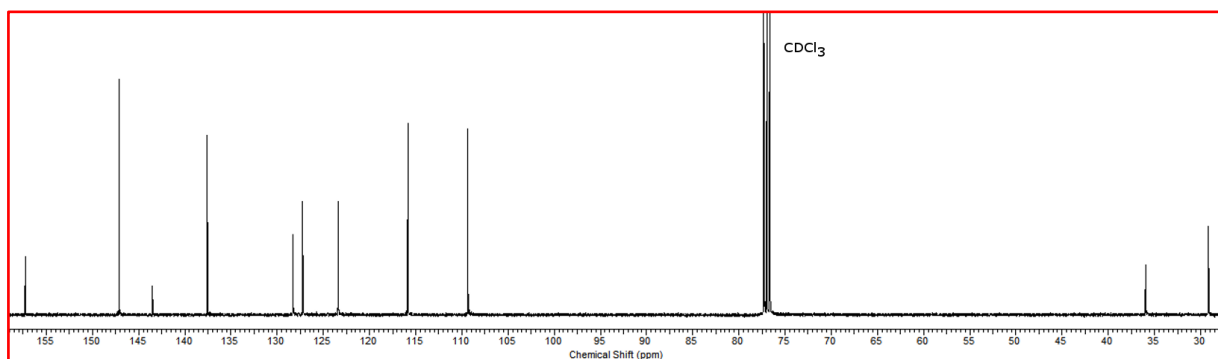
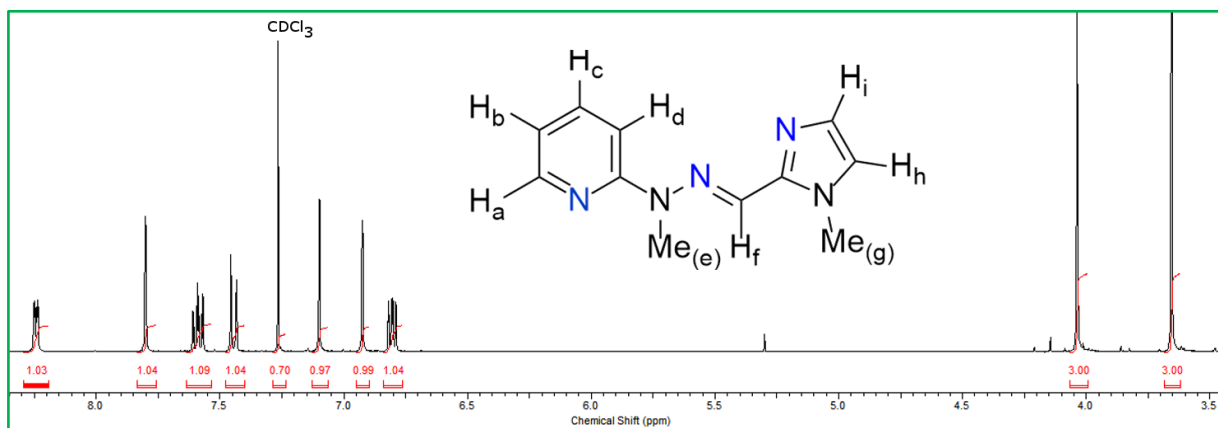
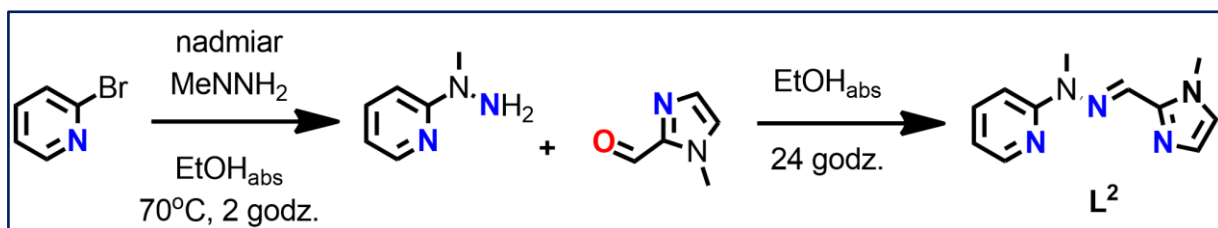
Rysunek 16. Graphical abstract z artykułu, przedstawiający rodzinę ligandów tetrapirydynowych oraz dziedziny, w których ich oddźwięk jest największy.

Oprócz trzystu czterdziestu ośmiu pozycji literaturowych i umiejscowienia owej grupy związków w kontekście dzisiejszej chemii koordynacyjnej oraz supramolekularnej, wskazano także główne ścieżki ich dalszego rozwoju. Prestiż czasopisma oraz fakt, że przedstawione związki nie zostały nigdy wcześniej zestawione całościowo, pozwala z bardzo dużym prawdopodobieństwem założyć, że owa praca wywrze istotny wpływ na wznowienie zainteresowania układów opartych na tetrapirydynach, zwiastując tym samym ich renesans.

Ilość czasu oraz nakłady finansowe, które należy ponieść podczas syntezy ligandów należących do zasad Schiffa są zdecydowanie mniejsze niż w przypadku grupy związków oligopirydynowych. Ponadto, oprócz syntezy bezpośredniej – ligand + sól metalu – uzyskanie zaplanowanych architektur metalosupramolekularnych staje się możliwe na drodze samoorganizacji subkomponentów (*subcomponent self-assembly*) – amina + aldehyd + sól metalu - czyniąc zbędnym etap izolacji liganda. Powyższe zalety imin skłoniły Doktoranta do rozszerzenia spektrum zainteresowań i stały się przyczyną powstania czterech prac cyklu publikacyjnego opisanych poniżej.

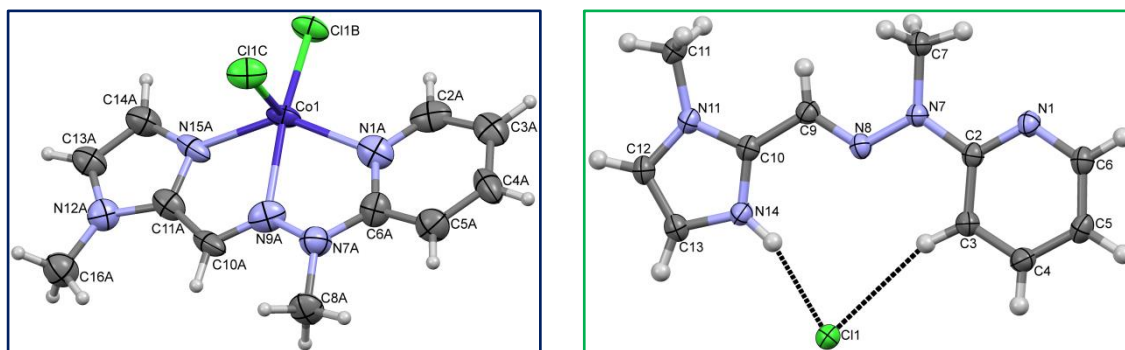
Pierwsza praca przedstawia syntezę nowego liganda iminowego L^2 , jego kompleksu z chlorkiem kobaltu(II) oraz zastosowania otrzymanego związku jako czynnika katalizującego proces hydrosililowania olefin,¹¹ reakcji stosowanej na skalę przemysłową w syntezie i modyfikacji związków krzemoorganicznych.⁴⁴

Katalizatorami stosowanymi w tym procesie są przede wszystkim związki platyny, jednak ich wysoka cena oraz brak możliwości powtórnego wykorzystania w procesach technologicznych skłaniają do zastosowania układów opartych na bardziej rozpowszechnionych w przyrodzie pierwiastkach przejściowych, takich jak żelazo, kobalt i nikiel.⁴⁵ Nowy ligand typu zasady Schiffa **L²** otrzymano z wydajnością *ca.* 85% w wyniku dwuetapowej reakcji, obejmującej podstawienie 2-bromopirydyny metylohydrazyną, a następnie skondensowanie otrzymanej pochodnej z 2-imidazolokarboaldehydem (**Rys. 17**). Mając na uwadze dostępność handlową różnych izomerów imidazolokarboaldehydów, przewiduje się również możliwość syntezy szeregu ligandów o zachowanym motywie trójdonorowej kieszeni koordynacyjnej, lecz różnym rozmieszczeniu atomów azotu i tym samym grup NH nie biorących udziału w bezpośrednim oddziaływaniu z metalem.



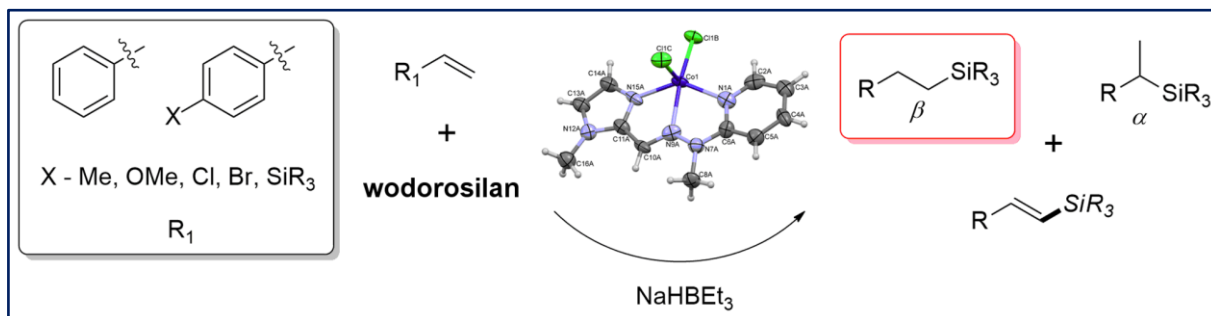
Rysunek 17. Schemat dwuetapowej syntezy prowadzącej do liganda L^2 (granatowa ramka) oraz jego charakterystyka spektralna (zielona ramka 1H NMR, czerwona ramka ^{13}C NMR): 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,24$ (dq, $J_1 - 5,5$ Hz, $J_2 - 1,0$ Hz, $J_3 - 0,9$ Hz; H_a), $\delta = 7,90$ (s, H_f), $\delta = 7,59$ (m, $J_1 - 7,9$ Hz, $J_2 - 1,9$ Hz; H_c), $\delta = 7,44$ (m, $J_1 - 8,6$ Hz, $J_2 - 0,6$ Hz; H_d), $\delta = 7,09$ (d, $J_1 - 1,2$ Hz; H_h), $\delta = 6,92$ (d, $J_1 - 0,9$ Hz; H_i), $\delta = 6,80$ (m, $J_1 - 7,0$ Hz, $J_2 - 2,6$ Hz, $J_3 - 1,0$ Hz; H_b), $\delta = 4,03$ (s, $Me_{(g)}$), $\delta = 3,65$ (s, $Me_{(e)}$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $(CD_3)_2SO$): $\delta = 157,3, 147,1, 143,5, 137,6, 128,3, 127,3, 124,4, 115,9, 109,3, 35,9, 29,1$ ppm.

W wyniku syntezy bezpośredniej pomiędzy ligandem iminowym a $CoCl_2$ otrzymano związek kompleksowy $[Co(L^2)Cl_2]$ (**13**), którego strukturę określono z wykorzystaniem metod rentgenostrukturalnych (**Rys. 18**).



Rysunek 18. Struktury krystaliczne: kompleksu kobaltu(II) $[Co(L^2)Cl_2]$ (**13** - granatowa ramka) oraz chlorowodoru liganda L^2 (zielona ramka); anizotropowe elipsoidy termiczne są przedstawione z prawdopodobieństwem równym 50%, atomy wodoru stanowią białe sfery o promieniu równym 0,1 Å.

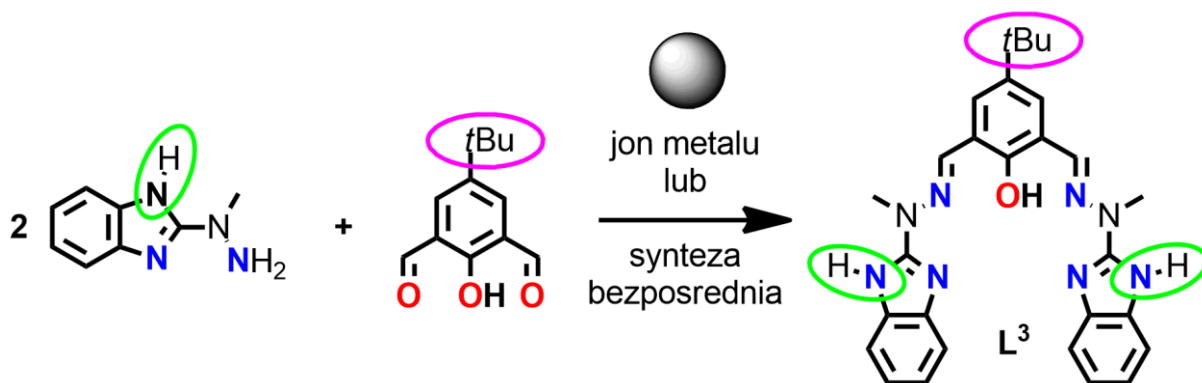
Ponadto, przekształcenie liganda w jego chlorowodorek pozwoliło na otrzymanie monokryształów, które dodatkowo potwierdziły trwałość ugrupowania azometinowego liganda w warunkach kwasowych. Niesztynność stereochemiczna jonów Co^{II} oraz liczba koordynacyjna równa 5 w otrzymanym kompleksie, sugerują, że otrzymany związek może znaleźć zastosowanie jako katalizator. Ponadto, widmo ESI-MS nie wykazało sygnałów pochodzących od ugrupowań $[Co(L^2)_2]^{n+}$ będących katalitycznie niepożądanymi, co potwierdza utrzymanie ‘otwartego’ charakteru kompleksu obserwowanego w cieple stałym, jak i również w roztworze. Badania katalityczne wykazały, że po aktywacji $NaHBet_3$, $[Co(L^2)Cl_2]$ staje się efektywnym katalizatorem reakcji hydrosililowania olefin, której selektywność w dużej mierze zależy od zastosowanego wodorosilanu (**Rys. 19**).



Rysunek 19. Graphical abstract z artykułu, przedstawiający zastosowanie kompleksu $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ (**13**) jako prekatalizator procesu hydrosililowania olefin.

Wodorosilany z podstawnikiem fenyłowym prowadzą niemal wyłącznie do β -podstawionego produktu addycji, podczas gdy zastosowanie wodorosiloksanów pozwala otrzymać produkty dehydrogenującego sililowania olefin. Obecność trialkilohydroboranu niezbędnego do przeprowadzenia procesu sugeruje, że faktycznym katalizatorem reakcji są kompleksy wodorkowe. 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.

Kolejne trzy prace z prezentowanego cyklu przesuwają punkt ciężkości zainteresowań z ligandów jednokieszeniowych na układy utworzone przez ligand o dwóch kieszeniach koordynacyjnych, czego przykładem jest cząsteczka liganda L^3 , zaprojektowana i zsyntezowana w ramach pracy doktorskiej (**Rys. 20**).

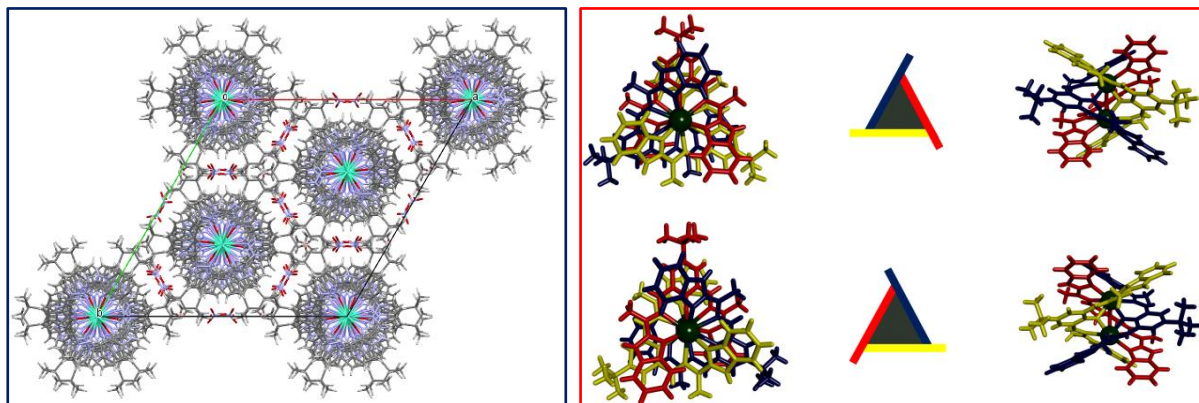


Rysunek 20. Schematyczne przedstawienie syntezy dwukieszeniowego liganda iminowego L^3 (dwie możliwości: z wykorzystaniem reakcji bezpośredniej lub wspomaganiej templatowo). Zielone i różowe owale wskazują perspektywiczne miejsca modyfikacji liganda znacząco wpływające na tworzenie oddziaływań niekowalencyjnych.

Ligand otrzymano w postaci żółtego proszku w wyniku reakcji kondensacji w etanolu absolutnym z wydajnością równą 87%. Wyboru podjednostki benzimidazolowej dokonano z myślą o wprowadzeniu donorów wiązań wodorowych, co powinno mieć zasadniczy wpływ na formowanie się i właściwości zaplanowanych architektur metalosupramolekularnych. W dalszej perspektywie możliwa staje się postfunkcjonalizacja liganda L^3 poprzez wprowadzenie aromatycznych i/lub alifatycznych grup organicznych w miejsce wodoru grupy NH. Wybór 4-*tert*butylo-2,6-diformylofenolu jako podjednostki dialdehydowej motywowano tym, że utworzone ugrupowania iminowe prowadzą do powstania dwóch wnęk koordynacyjnych z jednoczesną możliwością mostkowania sąsiednich jonów metali. Co więcej, zdeprotonowane w tym celu grupy fenoksylove sprzyjają wymianie oddziaływań elektronowych pomiędzy dwoma centrami metalicznymi kompleksu wpływając na ich właściwości spektralne. W dalszej perspektywie możliwa jest także funkcjonalizacja liganda w pozycji *para* do pierścienia fenolowego, wpływając tym samym na charakter donorowy grupy OH oraz oddziaływania supramolekularne w ciele stałym.

W wyniku syntezy templatowej pomiędzy jonami lantanowców a prekursorami liganda L^3 otrzymano żółte, drobnokrystaliczne proszki, które tworzą serię izostrukuralnych związków o wzorze ogólnym: $[Ln_2(L^3-H)_3](NO_3)_3$ (**14-19**) gdzie Ln – Tb^{III} (**14**), Dy^{III} (**15**), Ho^{III} (**16**), Er^{III} (**17**), Tm^{III} (**18**), Yb^{III} (**19**). Analiza rentgenostrukuralna wykazała, że utworzono dwurdzeniowe, trójniciowe architektury metalosupramolekularne o helikalnym charakterze, w których każdy jon Ln^{III} przyjmuje liczbę koordynacyjną 9, tworząc wiązania koordynacyjne pomiędzy sześcioma atomami azotu oraz trzema atomami donorowymi tlenu. Kompleksy cechują się symetrią C_3 , a geometria wokół centrów metalicznych jest najbardziej zbliżona do geometrii zniekształconego pryzmatu trygonalnego trójrotnie centrowanego. Mimo izostrukuralnego charakteru, można wyraźnie zaobserwować skrócenie długości wiązań przy przejściu w kierunku cięższych lantanowców, za co odpowiada zjawisko kontrakcji lantanowcowej. Ładunek trójdotatnich helikatów $[Ln_2(L^3-H)_3]^{3+}$ jest zubożony przez trzy aniony azotanowe, które oddziałują ze sobą poprzez utworzenie wiązań wodorowych z grupą NH pierścienia benzimidazolowego, tworząc razem z oddziaływaniami $CH\cdots O$ wysoce symetryczną sieć supramolekularną

w kryształach. Zaobserwowano także, że helikaty lantanowców krystalizują jako związek racemiczny, gdzie obydwa enancjomery (prawoskrętny Δ oraz lewoskrętny Λ) są obecne w ciele stałym w relacji *mezo* (**Rys. 21**).



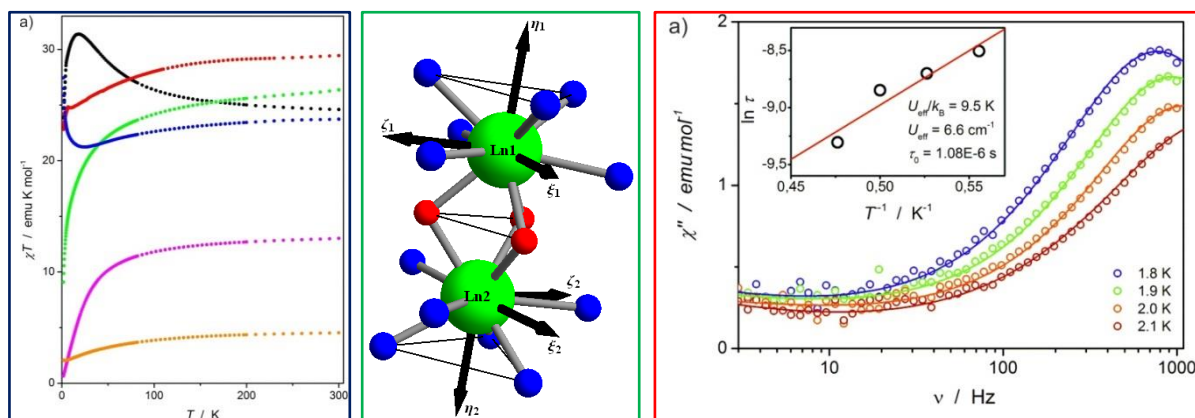
Rysunek 21. Upakowanie kompleksu $[\text{Ln}_2(\text{L}^3\text{-H})_3](\text{NO}_3)_3$ w ciele stałym widziane wzdłuż trójrotnej osi symetrii C_3 (granatowa ramka) oraz schematyczne zobrazowanie enancjomerycznych form helikatu (czerwona ramka - izomer lewoskrętny Λ (górze), izomer prawoskrętny Δ (dół)).

Na pojedynczą komórkę elementarną kompleksu składa się dwanaście niezależnych cząsteczek helikatu, które tworzą wzajemnie przesunięte kolumny typu bimodalnego (co sprowadza się do układów typu $\Delta\Delta\Lambda\Lambda$ a nie naprzemiennych $\Delta\Lambda\Delta\Lambda$ wzdłuż osi Ln-Ln).

Otrzymane związki spełniają wszystkie kryteria, aby możliwe stało się ich zbadanie pod kątem występowania powolnej relaksacji magnetycznej charakterystycznej dla Nanomagnetyków Molekularnych (*NMM* jest tożsame z angielskim odpowiednikiem *SMM* – *Single Molecule Magnet*). W ostatnich dekadach powyższa tematyka badań stała się jedną z najbardziej atrakcyjnych dziedzin magnetyzmu o istotnym znaczeniu naukowym z uwagi na potencjalną możliwość stworzenia materiałów o bardzo wysokiej gęstości zapisu informacji oraz – w dalszej perspektywie – konstrukcji komputerów kwantowych.^{46,47} Zrozumienie źródeł anizotropii magnetycznej i czynników kontrolujących wysokość bariery U_{eff} (jest to energia po przekroczeniu której *NMM* staje się zwykłym paramagnetykiem), parametrów które określają ich zastosowania jest niestety nadal niewystarczające. Uzyskanie ‘wydajnych’ magnesów nanocząsteczkowych opiera się na stworzeniu takiego układu, który będzie charakteryzować się znaczącą wartością U_{eff} , a przez to pozwoli również na utrzymanie magnetyzacji pojedynczych cząsteczek w temperaturze znacznie wyższej

niż dotychczas (obecnie są to wartości rzędu dwudziestu kelwinów).⁴⁸ Pionierska praca Ishikawy oraz współpracowników nadała impetu powyższej dziedzinie, gdyż do syntezy nowych Nanomagnetyków Molekularnych zastosowano jony Ln^{III} , które charakteryzują się anizotropią stanów elektronowych *per se* (co związane jest z budową podpowłok *f* elektronowych, a także koniecznością uwzględnienia sprzężeń spin-orbita kwantowego momentu pędu).⁴⁹ Ponadto, okazuje się, że nawet niewielkie zmiany symetrii w otoczeniu koordynacyjnym jonów Ln^{III} mogą drastycznie wpływać na anizotropię stanów energetycznych, a przez to determinować zachowanie *NMM*.⁵⁰ Co więcej, nawet wprowadzenie podstawników do szkieletu liganda, które nie biorą bezpośredniego udziału w koordynacji również potrafi całkowicie zmienić charakter związku koordynacyjnego w odniesieniu do jego właściwości magnetycznych.⁵¹

Dla helikatów **14-19** zbadano właściwości magnetyczne kompleksów w funkcji temperatury oraz zewnętrznego pola magnetycznego, w szczególności w poszukiwaniu powolnej relaksacji magnetycznej świadczącej o zachowaniu *NMM* (**Rys. 22**).



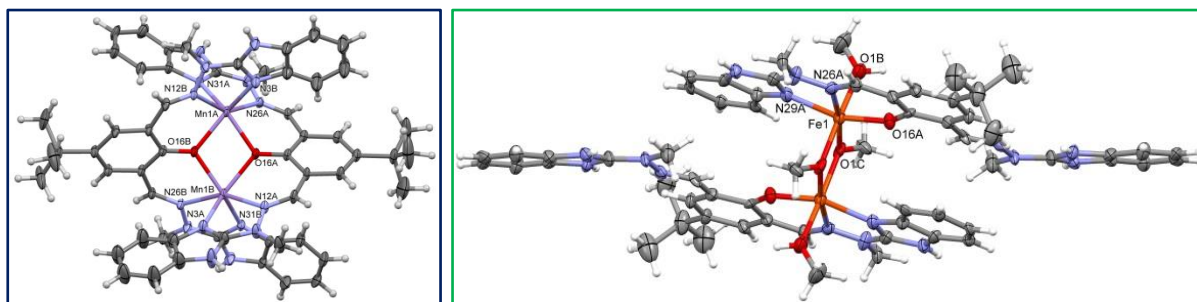
Rysunek 22. Zależność iloczynu podatności magnetycznej i temperatury w funkcji temperatury zmierzona dla kompleksów $[\text{Ln}_2(\text{L}^3\text{-H})_3](\text{NO}_3)_3$ (granatowa ramka: Ln – Tb^{III} (**14** - czarny), Dy^{III} (**15** - czerwony), Ho^{III} (**16** - zielony), Er^{III} (**17** - niebieski), Tm^{III} (**18** - różowy), Yb^{III} (**19** - pomarańczowy) $H = 1\text{kOe}$; obraz centrów metalicznych przyjętych na potrzeby obliczeń teoretycznych (zielona ramka – niebieskie oraz czerwone sfery oznaczają odpowiednio atomy azotu oraz tlenu); zależność częstotliwości sygnału składowej urojonej χ'' podatności zmiennoprądowej (AC) od częstotliwości przyłożonego pola magnetycznego w różnych temperaturach dla związku **17**.

Z przebiegu iloczynów podatności magnetycznej i temperatury oraz magnetyzacji stwierdzono, że oddziaływania Ln-Ln w analogach **14** (Tb), **15** (Dy), **17** (Er) i **19** (Yb) są natury ferromagnetycznej, podczas gdy kompleksy **16** (Ho) i **18** (Tm) cechują się występowaniem oddziaływań antyferromagnetycznych. Wyniki zostały skorelowane

z obliczeniami teoretycznymi poprzez modelowanie z wykorzystaniem przybliżenia van Vleck'a, z uwzględnieniem hamiltonianów: pola krystalicznego \mathbf{H}_{CF} , efektu Zeemana \mathbf{H}_{ZE} i oddziaływań wymiennych \mathbf{H}_{SE} . Kompleksy **14-18** charakteryzują się także wysoką anizotropią magnetyczną. Brak tejże cechy w przypadku analogu **19** prawdopodobnie zaważył na nieaktywności związku w kontekście wykazania powolnej relaksacji magnetycznej. Okazało się również, że analog Er^{III} jako jedyny przedstawiciel tejże grupy wykazuje zachowanie charakterystyczne dla Nanomagnetyków Molekularnych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Wyznaczono wartość parametru $U_{\text{eff}}/k_B = 9,5 \text{ K}$ oraz czas relaksacji $\tau_0 = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, który sugeruje, że jej charakter jest w głównej mierze aktywowany termicznie, niemniej jednak również inne mechanizmy (typu bezpośredniego oraz Ramanowski) mogą odgrywać tu znaczącą rolę. Ponadto, powolna relaksacja magnetyczna obserwowana dla analogu **17** jest typowa dla związków należących do grupy Nanomagnetyków Molekularnych lantanowców. Dwurdzeniowy, trójnieniowy kompleks erbu(III) stanowi jeden z rzadko spotykanych przykładów związków *NMM* opartych na jonach Er^{III} , których gęstość elektronowa jest wydłużona osiowo (*prolate electron density*) i stanowi pierwszy przykład takiej architektury o charakterze helikalnym. Co jest również zadziwiające, kompleks z jonami Dy^{III} (**15**) nie wykazał zjawiska relaksacji magnetycznej. Wykorzystanie właściwości *NMM* do praktycznych zastosowań pozostaje jak dotąd nieosiągalne, w związku z tym wymaga intensywnych dalszych prac badawczych. Należy jednak podkreślić, że tego rodzaju prace – poszukujące korelacji między budową izostrukuralnych kompleksów lantanowców a ich właściwościami magnetycznymi – są bardzo pożądane i zdecydowanie otwierają nowe perspektywy badawcze.

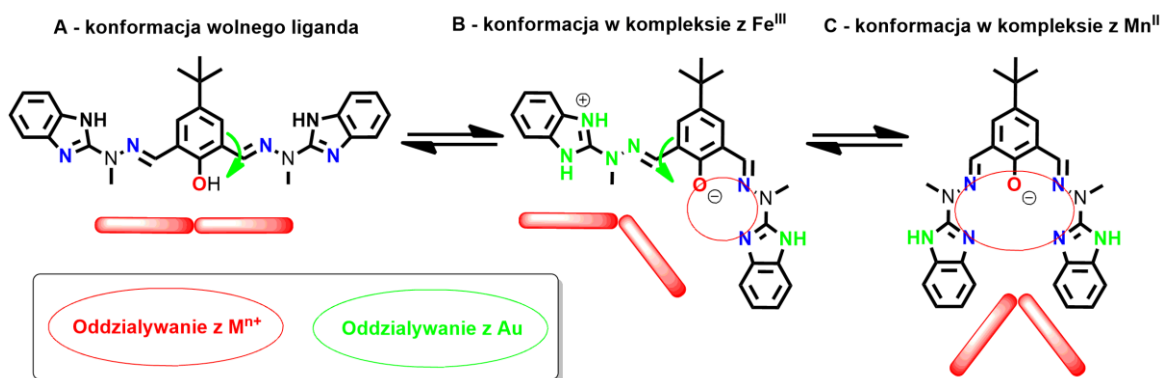
Przedstawione badania wnoszą również nowe zastosowania oraz idee, co można wywnioskować z ostatnich dwóch prac cyklu, które traktują o syntezie liganda \mathbf{L}^3 , jego kompleksów z jonami Mn^{II} oraz Fe^{III} , a także ich wykorzystaniu do utworzenia innowacyjnych nanokompozytów na elektrodzie ze złota.^{13,14} Przewidywano, że wybór izoelektronowych kationów o preferencjach oktaedrycznych pozwoli na otrzymanie układów o stechiometrii 2:2 (jon metalu:ligand), w których poszczególne jony będą mostkowane przez grupy hydroksylowe – w podobny sposób jak to miało miejsce dla helikatów lantanowców przedstawionych w poprzedniej pracy – osłaniając je tym

samym od warunków zewnętrznych (rozpuszczalnik, przeciwjony). Synteza metodą samoorganizacji subkomponentów z wykorzystaniem słabo koordynujących przeciwjonów ClO_4^- pozwoliła uzyskać związki kompleksowe o następującej budowie określonej z wykorzystaniem rentgenografii strukturalnej (**Rys. 23**).



Rysunek 23. Struktury krystaliczne otrzymanych kompleksów manganu(II): $[\text{Mn}_2(\text{L}^3\text{-H})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20** - granatowa ramka), $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)_2(\text{MeOH})_2(\mu\text{-OMe})_2](\text{ClO}_4)_4$ (**21** - zielona ramka); anizotropowe elipsoidy termiczne są przedstawione z prawdopodobieństwem równym 50%, atomy wodoru stanowią białe sfery o promieniu równym 0,1 Å.

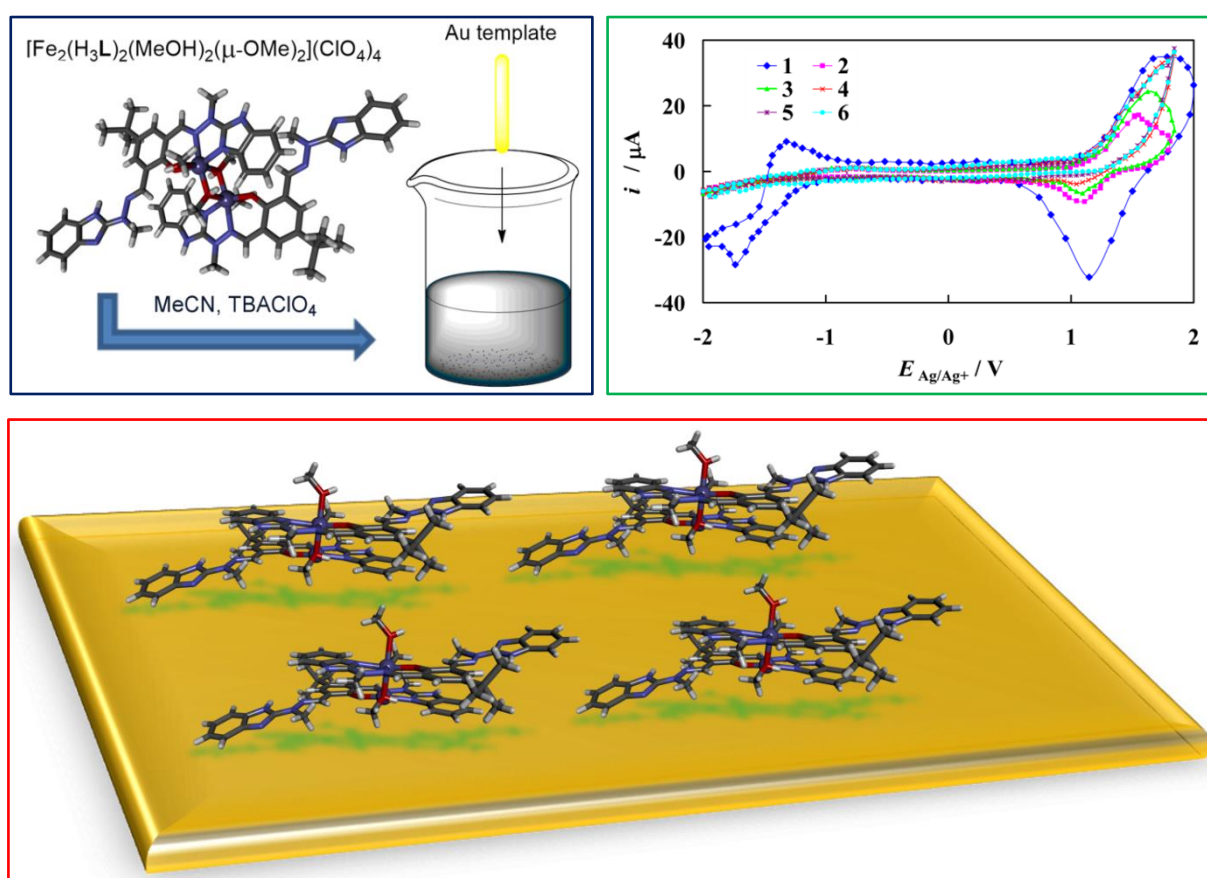
Tak jak dla kompleksu z jonami Mn^{II} otrzymano kompleks $[\text{Mn}_2(\text{L}^3\text{-H})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**) o przewidywanej budowie, tak dla analogu z jonami Fe^{III} proces samoorganizacji doprowadził, dość niespodziewanie, do innej architektury: $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)_2(\text{MeOH})_2(\mu\text{-OMe})_2](\text{ClO}_4)_4$ (**21**). W drugim przypadku doszło do przeniesienia protonu z grupy hydroksylowej do atomów azotu ugrupowań benzimidazolowych, co zablokowało ich możliwości koordynacyjne. Co ciekawe, mimo jednokieszeniowego charakteru liganda L^3 , czynnikiem mostkującym poszczególne kompleksy żelaza(III) okazały się być aniony metanolowe MeO^- powstałe podczas syntezy. Porównanie konformacji liganda L^3 dla obydwu kompleksów zostało przedstawione na **Rys. 24**.



Rysunek 24. Konformacja liganda L^3 w formie wolnej (**A**) oraz w otrzymanych kompleksach jonów żelaza(III) (**B**) oraz manganu(II) (**C**).

Geometrię sfery koordynacyjnej dla centrów metalicznych, a tym samym symetrię wokół nich wyznaczono z wykorzystaniem programu SHAPE.⁵² Obliczenia wykazały, że konformacja **C** wymusza symetrię D_{3h} wokół kationów Mn^{II} i wielościan koordynacyjny o kształcie najbardziej zbliżonym do pryzmatu trygonalnego, podczas gdy konformacja **B** sprzyja symetrii O_h i budowie oktaedrycznej kationów Fe^{III} .

Obydwa kompleksy udało się z powodzeniem trwale osadzić na elektrodzie wykonanej ze złota, prowadząc do utworzenia nanokompozytów Au/**20** i Au/**21** co schematycznie przedstawiono na **Rys. 25** na przykładzie tego drugiego.

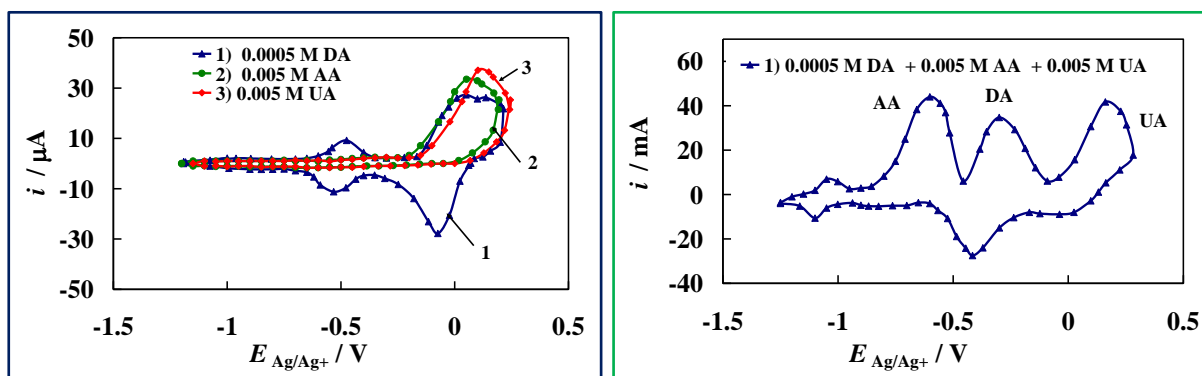


Rysunek 25. Schematyczne zobrazowanie procesu utworzenia nanokompozytu elektrody złotej i związku **21** – pominięto podłączenie elektrody do źródła zewnętrznego napięcia (granatowa ramka); voltamperogramy cykliczne elektrody złotej zarejestrowane w: 1 – roztworze elektrolitu $[Bu_4N]ClO_4$ w MeCN i po dodaniu: 1 μM (2), 10 μM (3), 50 μM (4), 100 μM (5), 1000 μM (6) roztworu kompleksu $[Fe_2(L^3)_2(MeOH)_2(\mu-OMe)_2](ClO_4)_4$ – $dE/dt = 0,1$ V/s (zielona ramka); schematyczne przedstawienie samoorganizujących się monowarstw kompleksu **21** na powierzchni elektrody złotej (czerwona ramka).

Różnice w gęstości pokrycia elektrod przez kompleksy oraz sposób ich chemisorpcji jest konsekwencją m.in. różnej budowy zastosowanych architektur

metalosupramolekularnych. Rola niekoordynujących grup NH podjednostek benzimidazolowych okazała się kluczowa dla trwałej chemisorpcji badanych agregatów. Ponadto, okazało się, że synteza kompleksów z wykorzystaniem metody bezpośredniej oraz metody samoorganizacji subkomponentów w obydwu przypadkach prowadzi do wyizolowania identycznych produktów.

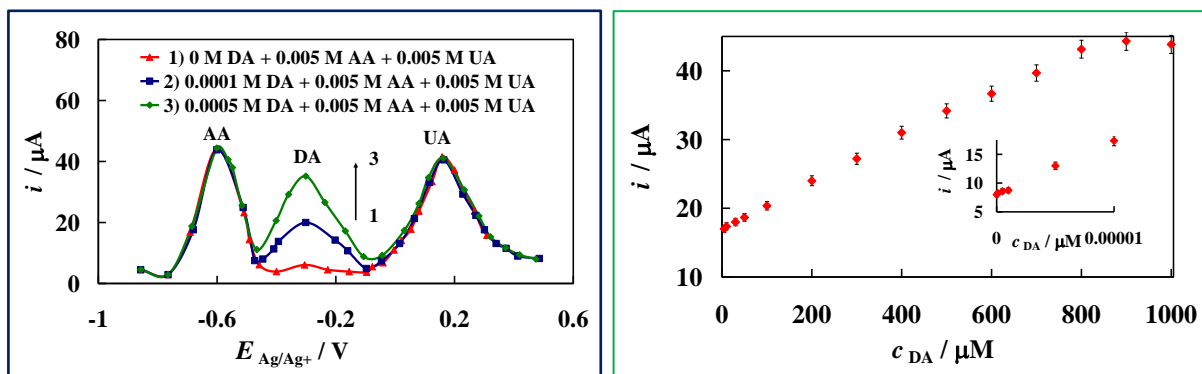
Utworzone zmodyfikowane elektrody zostały wykorzystane jako sensory elektrochemiczne wobec dopaminy oraz epinefryny – cząsteczek istotnych z punktu widzenia neurochemii oraz medycyny – w obecności interferentów, takich jak kwas moczowy oraz askorbinowy. Do wykrycia bardzo niskich stężeń neurotransmiterów można wykorzystać elektrodę wykonaną ze złota, aczkolwiek problemy z którymi ma się wtedy do czynienia to: (i) szybkie zablokowanie powierzchni aktywnej sensora produktami utlenienia wykrywanych cząsteczek; (ii) niemożność ich stosowania w obecności substancji utleniających się przy podobnej wartości potencjału elektrodowego. Otrzymane nanokompozyty mogą stanowić doskonałą alternatywę dla niezmodyfikowanej złotej elektrody, co zaprezentowano w dwóch pracach stanowiących cykl rozprawy doktorskiej. Na woltamperogramie cyklicznym złotych elektrod można zaobserwować rozdzielenie sygnałów utleniania dopaminy (DA) oraz interferentów (kwas askorbinowy AA, kwas moczowy UA) wyłącznie w przypadku nanokompozytu z kompleksem manganu(II) (**Rys. 26**).



Rysunek 26. Woltamperogram cykliczny w zakresie potencjałów podwójnej warstwy elektrycznej w roztworze elektrolitu $[Bu_4N]ClO_4$ w MeCN dla mieszaniny: 500 μ M dopaminy (DA), 5 mmol kwasu askorbinowego (AA), 5 mmol kwasu moczowego (UA) dla elektrody złotej (granatowa ramka) oraz dla kompozytu Au/20 (zielona ramka). $dE/dt = 0,1$ V/s.

Należy przy tym podkreślić, że stężenie czynników przeszkadzających w detekcji jest o rząd wielkości wyższe od wykrywanego analitu, odzwierciedlając tym samym

warunki panujące w układach biologicznych. Woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV) pozwoliła na zbadanie odpowiedzi prądowej przy maksimum sygnału dopaminy w funkcji jej zawartości w badanej próbce dla układu Au/20 (**Rys. 27**).



Rysunek 27. Woltamperogram pulsowy różnicowy zarejestrowany dla kompozytu Au/20 dla mieszanin: [0 μM DA, 5 mmol AA, 5 mmol UA] (1), [100 μM DA, 5 mmol AA, 5 mmol (UA)] (2), [500 μM DA, 5 mmol AA, 5 mmol UA] (3); parametry pomiaru: krok 4 ms, szerokość pulsu 50 ms, okres pulsu 200 ms, amplituda pulsu 10 mV oraz $v = 0,02V/s$ (granatowa ramka); liniowa zależność odpowiedzi prądowej przy maksimum sygnału dopaminy w funkcji jej stężenia molowego w badanej próbce (zielona ramka).

Zaobserwowano liniową odpowiedź dla powyższej zależności w szerokim zakresie stężeń ($1,0 \cdot 10^{-10} M - 8,5 \cdot 10^{-4} M$; $R^2 \geq 0,993$), przy bardzo dobrej czułości ($4,11 A \cdot cm^{-2} \cdot M^{-1}$ dla $dE/dt = 0,1 V/s$), wysokiej granicy oznaczalności ($6,8 \cdot 10^{-9} M$) oraz doskonałej odtwarzalności. Analogiczne badania przeprowadzono dla układu Au/21 wobec epinefryny (EP) i kwasu askorbinowego jako interferentu, otrzymując następujące parametry analityczne: zakres detekcji - $1,0 \cdot 10^{-8} M - 9,0 \cdot 10^{-4} M$; ($R^2 \geq 0,9997$), czułość - $2,83 A \cdot cm^{-2} \cdot M^{-1}$ ($dE/dt = 0,1 V/s$), granica oznaczalności - $7,4 \cdot 10^{-9} M$. Zauważono także, że rozdzielenie sygnałów prądowych jest spowodowane oddziaływaniami elektrostatycznymi pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią elektrody a badanymi cząsteczkami.

Należy podkreślić, że są to pierwsze przykłady wykorzystania kompozytów architektury metalosupramolekularnych typu zasad Schiffa na złocie jako selektywnych oraz czułych sensorów elektrochemicznych wobec cząsteczek biologicznie istotnych z punktu widzenia neurochemii oraz medycyny. Rola podjednostek benzimidazolowych okazała się kluczowa dla trwałej chemisorpcji badanych agregatów i ich następczego wykorzystania jako czujników woltamperometrycznych, ponownie podkreślając potrzebę odpowiedniego zaprojektowania syntezowanych



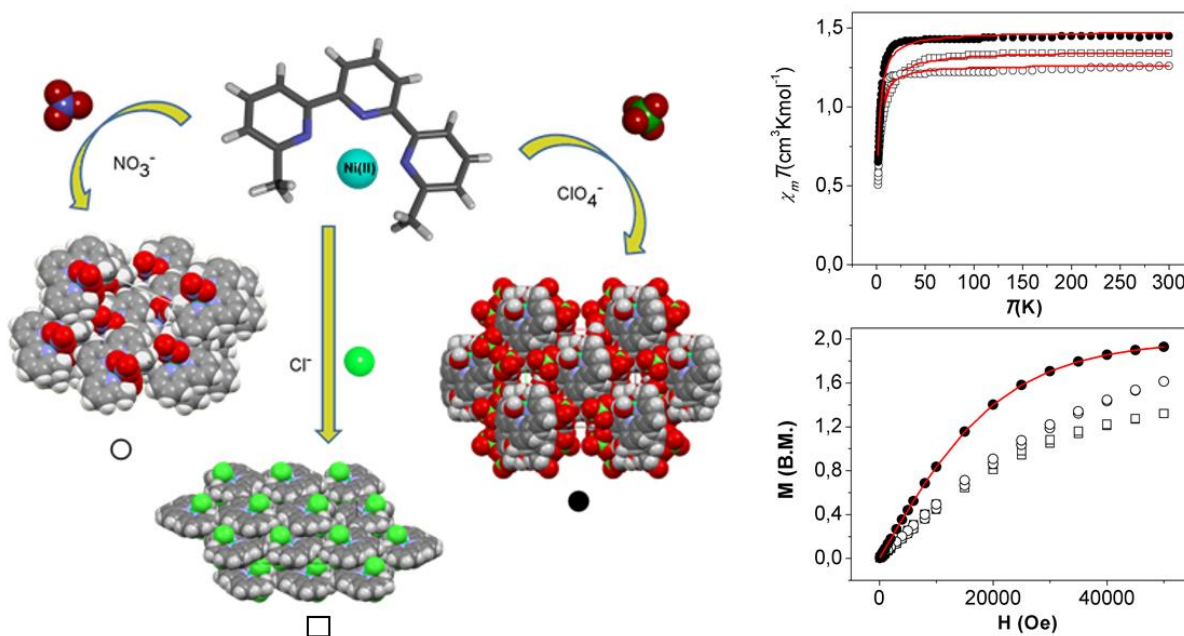
związków na poziomie molekularnym. Takie układy mogą znaleźć zastosowanie jako czujniki medyczne w badaniach *in vitro*, wskazując potencjalne problemy zdrowotne pacjentów w kategoriach chorób neurochemicznie zależnych (Parkinson, Alzheimer).

4. Wnioski

Celem naukowym niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza nowych sieci supramolekularnych, których budowa oparta jest na ligandach *N*-heterocyklicznych oraz jonach metali *d*- i *f*-elektronowych. Uzupełnieniem dysertacji jest obszerne badanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych układów, skupiając się przy tym na korelacjach struktura/funkcja w odniesieniu do ich właściwości magnetycznych, biologicznych, katalitycznych oraz emisyjnych.

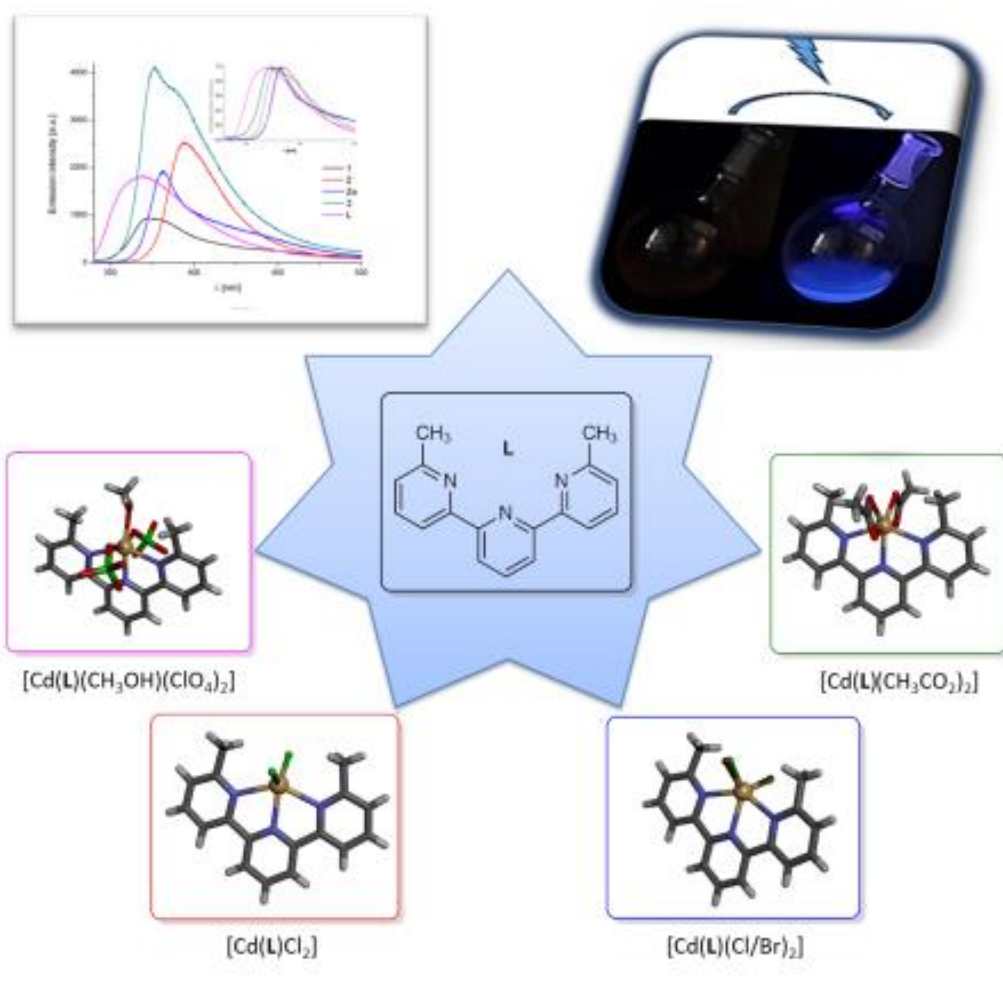
Najważniejsze wnioski oraz osiągnięcia wynikające z przeprowadzonych badań są następujące:

6,6''-Dimetylo-2,2':6',2''-terpirydyna L^1 tworzy monordzeniowe kompleksy nikielu(II): $[Ni(L^1)Cl_2]$ (**1**), $[Ni(L^1)(NO_3)_2]$ (**2**), $[Ni(L^1)(H_2O)_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**3**), których ładunek, upakowanie sieci krystalicznej oraz właściwości magnetyczne zależne są od zastosowanego przeciwjonu. Zaobserwowano przy tym wpływ geometrii wokół jonu centralnego na wartości anizotropii magnetycznej oraz parametry rozszczepienia pola zerowego.



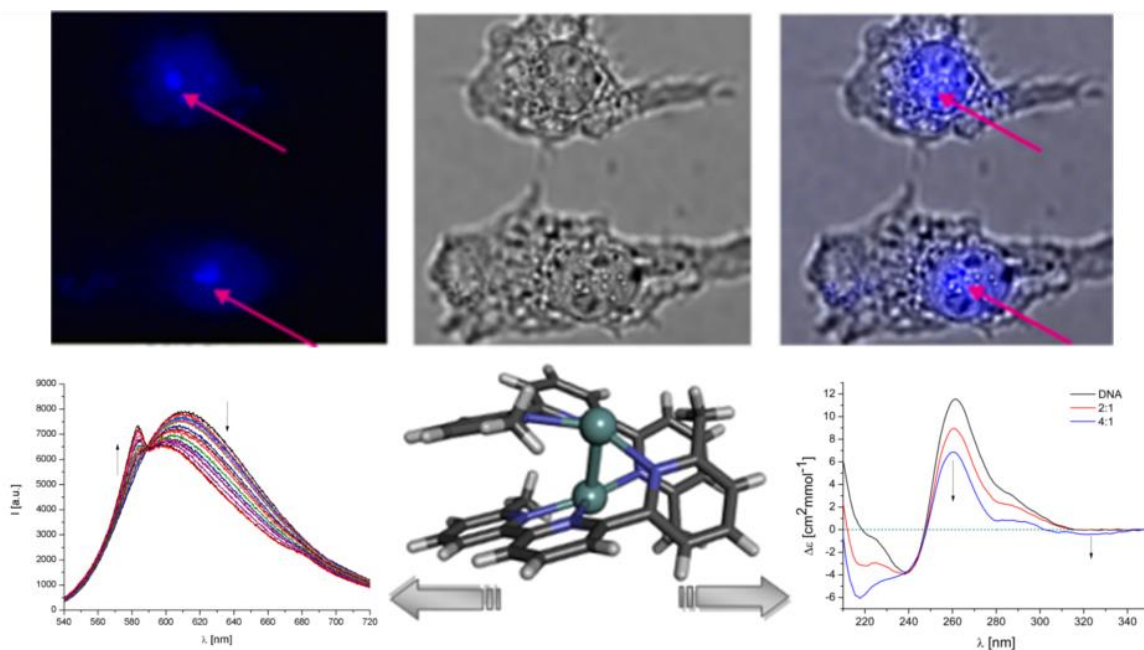
Ligand terpirydynowy L^1 tworzy szereg monordzeniowych kompleksów kadmu(II) scharakteryzowanych w ciele stałym jako $[Cd(L^1)(MeOH)(ClO_4)_2]$ (**4**), $[Cd(L^1)(Cl_{0,5}/Br_{1,5})]$ (**5**), $[Cd(L^1)Cl_2]$ (**5a**) oraz $[Cd(L^1)(AcO)_2]$ (**6**), które mogą ulec specjacji w roztworze do form $[Cd(L^1)_2]^{2+}$. Związek **5** stanowi rzadki przykład

jednorodnego roztworu w ciele stałym o następujących proporcjach $[\text{Cd}(\mathbf{L}^1)(\text{Cl}_{0,5}/\text{Br}_{1,5})]$ (**5**) = 50% $[\text{Cd}(\mathbf{L}^1)\text{ClBr}]$ + 50% $[\text{Cd}(\mathbf{L}^1)\text{Br}_2]$. Przy wzbudzeniu promieniowaniem UV, układy te charakteryzują się emisją promieniowania o barwie niebieskiej, z jednoczesnym efektem hipsochromowym (roztwór) lub batochromowym (ciało stałe) w porównaniu do emisji liganda. Wydajności kwantowe procesu luminescencji wyniosły od 4-37% i okazały się być zależne od przeciwjonów zastosowanych podczas syntezy.



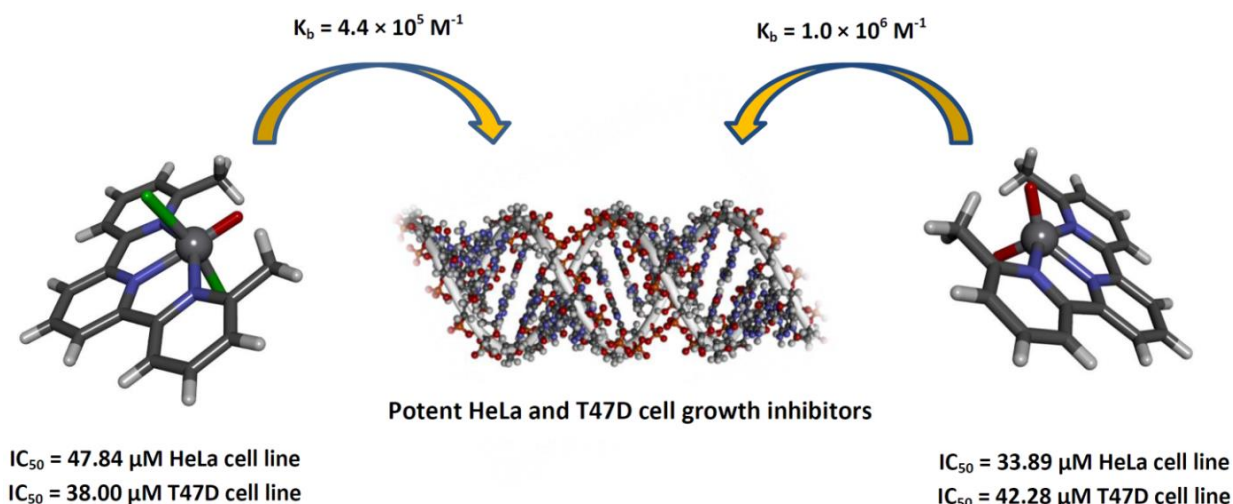
Samoorganizacja liganda \mathbf{L}^1 w obecności jonów Ag^{I} pozwoliła na otrzymanie dwurdzeniowych struktur metalosupramolekularnych o charakterze helikalnym których budowa okazała się być zależna od siły koordynacyjnej przeciwjonu: $[\text{Ag}_2(\mathbf{L}^1)_2(\text{O}-\text{SO}_2\text{CF}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**7**) i $[\text{Ag}_2(\mathbf{L}^1)_2(\text{O}-\text{NO}_2)](\text{NO}_3)$ (**8**) jako helikaty typu asymetrycznego oraz $[\text{Ag}_2(\mathbf{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ (**9**) i $[\text{Ag}_2(\mathbf{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) jako helikaty typu

symetrycznego. Powyższe motywy strukturalne w układach terpirydynowych z jonami srebra(I) są rzadko spotykane, co wykazało zestawienie z pozostałymi strukturami tego typu zdeponowanymi w bazie Cambridge Structural Database. Badanie właściwości biologicznych otrzymanych związków wykazało ich cytotoksyczny charakter względem nowotworowych linii komórkowych oraz działanie bakteriostatyczne względem szczepów *Staphylococcus aureus* oraz *Escherichia coli*. Luminescencyjny charakter przedstawionych helikatów pozwolił również na zaobserwowanie selektywnego targetowania jąderka komórek nowotworowych z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej, co stanowi pierwszy przykład tego typu selektywnej migracji jakichkolwiek związków kompleksowych jonów metali *d*- lub *f*-elektronowych, zaobserwowanej z tak dużą precyzją. Otrzymane związki można uważać za modelowe i poprzez modyfikacje strukturalne liganda przewidywać wpływ na stosunek toksyczności: komórki nowotworowe *versus* komórki zdrowe.



Otrzymano dwa nowe, monometaliczne kompleksy wanadu z ligandem L^1 : $[VO(L^1)Cl_2]$ (**11**) oraz $[VO_2L]_2Br_2 \cdot 3H_2O$ (**12**), w których wanad utlenia się odpowiednio do +IV oraz +V stopnia utlenienia. Kompleks **11** występuje w dwóch odmianach polimorficznych, krystalizujących w grupach przestrzennych odpowiednio: $P2_1/n$ (**11a**) oraz $P2_1/c$ (**11b**). Stopień utlenienia i budowę kompleksów w roztworze potwierdzono także technikami spektroskopowymi oraz elektrochemicznymi, co

pozwoliło wyjaśnić w jaki sposób dobór przeciwjonu odpowiedzialny jest za otrzymanie wanadu w formach (chlorek – VO^{2+} , bromek – VO_2^+) zaobserwowanych w kompleksach. Badania biologiczne związków wykazały, że namnażanie się komórek nowotworowych jest zahamowane, a mechanizm działania związany jest z interkalacją DNA. Ponadto, analogi **11** oraz **12** są pierwszymi przykładami związków wanadu z ligandem terpirydynowym, które są aktywne względem komórek raka piersi T47D. Informacje zgromadzone podczas badań potencjału biologicznego dla dwurdzeniowych architektur metalosupramolekularnych srebra(I) oraz monordzeniowych kompleksów z jonami wanadu(IV/V) stanowią doskonały punkt wyjścia do dalszych badań w procesie projektowania nowych metaloterapeutyków.



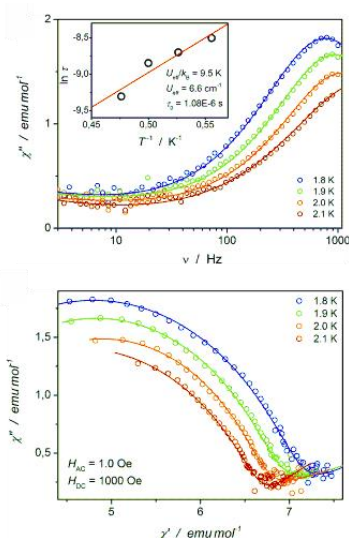
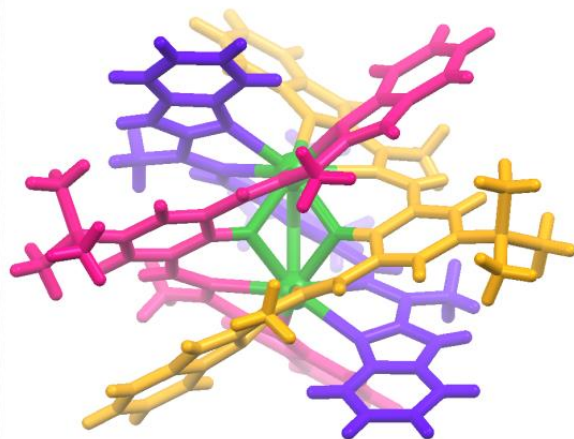
Opracowano encyklopedyczny przegląd literatury dotyczącej układów typu 2,2':6'',2'':6'',2'''-tetrapirydyny i jej izomerów szkieletowych, ich związków kompleksowych oraz zastosowania w dziedzinach takich jak (foto)kataliza, medycyna lub inżynieria materiałowa. Co więcej, powyższe układy umiejscowiono w kontekście dzisiejszej chemii koordynacyjnej oraz supramolekularnej, wskazując tym samym także główne ścieżki ich dalszego rozwoju.



Przeprowadzono syntezę nowego liganda iminowego L^2 , jego kompleksu z chlorkiem kobaltu(II) $[Co(L^2)Cl_2]$ (**13**) oraz zbadano jego właściwości katalityczne. Wykazano, że po aktywacji $NaHBEt_3$, kompleks 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 z ugrupowaniem azometinowym oraz określeniu ich wpływu na efektywność procesu hydrosililowania i reakcji pokrewnych, takich jak hydroborowanie.

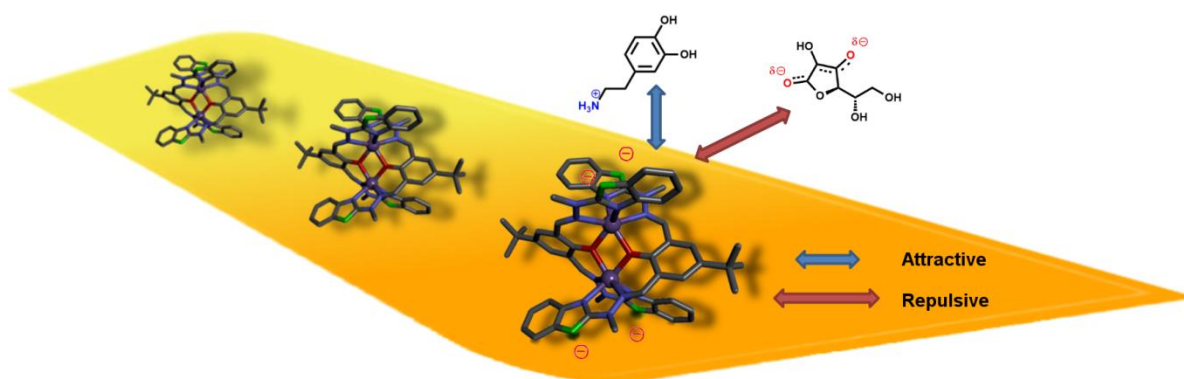
Przedstawiono syntezę oraz charakterystykę fizykochemiczną szeregu dwurdzeniowych, trójnieniowych kompleksów helikalnych z jonami $Ln(III)$ o wzorze ogólnym: $[Ln_2(L^3-H)_3](NO_3)_3$ (**14-19**) gdzie $Ln - Tb^{III}$ (**14**), Dy^{III} (**15**), Ho^{III} (**16**), Er^{III} (**17**), Tm^{III} (**18**), Yb^{III} (**19**). Pomijając sam aspekt nowości otrzymanych układów,

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



Przeprowadzono syntezę nowego liganda typu zasady Schiffa **L³**, jego kompleksów z jonami Mn^{II} oraz Fe^{III} , a także udało się z powodzeniem trwale osadzić je na elektrodzie wykonanej ze złota, prowadząc do utworzenia nanokompozytów $\text{Au}/[\text{Mn}_2(\text{L}^3\text{-H})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**Au/20**) i $\text{Au}/[\text{Fe}_2(\text{L}^3)_2(\text{MeOH})_2(\mu\text{-OMe})_2](\text{ClO}_4)_4$ (**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. Należy podkreślić, że są to pierwsze przykłady wykorzystania kompozytów architektury metalosupramolekularnych typu zasad Schiffa na złocie jako selektywnych oraz czułych sensorów elektrochemicznych wobec cząsteczek biologicznie istotnych z punktu widzenia neurochemii oraz medycyny. 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. Takie układy

mogą znaleźć zastosowanie jako czujniki medyczne w badaniach *in vitro*, wskazując potencjalne problemy zdrowotne pacjentów w kategoriach chorób neurochemicznie zależnych (Parkinson, Alzheimer).



5. Literatura

- (1) J.W. Steed, D. R. T., K.J. Wallace. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry* **2007**, Wiley.
- (2) Lehn, J.-M. *Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives* **1995**, VCH New York.
- (3) Wang, S.-Y.; Fu, J.-H.; Liang, Y.-P.; He, Y.-J.; Chen, Y.-S.; Chan, Y.-T. Metallo-supramolecular self-assembly of a multicomponent ditrison based on complementary terpyridine ligand pairing. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (11), 3651.
- (4) Constable, E. C. Metallo-supramolecular chemistry. *Chem. Ind. (London)* **1994**, (2), 56.
- (5) Ward, M. D.; Raithby, P. R. Functional behaviour from controlled self-assembly: Challenges and prospects. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1619.
- (6) Gorczyński, A.; Wałęsa-Chorab, M.; Kubicki, M.; Korabik, M.; Patroniak, V. New complexes of 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine with Ni(II) ions: Synthesis, structure and magnetic properties. *Polyhedron* **2014**, *77*, 17.
- (7) Gorczyński, A.; Marcinkowski, D.; Pakulski, D.; Kubicki, M.; Harrowfield, J. M.; Stefankiewicz, A. R.; Hnatejko, Z.; Patroniak, V. Luminescent activity of metallo-supramolecular Cd(II) complexes containing dimethylterpyridine ligand. *Arab. J. Chem.* DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.04.006.
- (8) Fik, M. A.; Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Hnatejko, Z.; Fedoruk-Wyszomirska, A.; Wyszko, E.; Giel-Pietraszuk, M.; Patroniak, V. 6,6''-Dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine revisited: New fluorescent silver(I) helicates with in vitro antiproliferative activity via selective nucleoli targeting. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *86*, 456.
- (9) Fik, M. A.; Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Hnatejko, Z.; Wadas, A.; Kulesza, P. J.; Lewińska, A.; Giel-Pietraszuk, M.; Wyszko, E.; Patroniak, V. New vanadium complexes with 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine in terms of structure and biological properties. *Polyhedron* **2015**, *97*, 83.
- (10) Gorczyński, A.; Harrowfield, J. M.; Patroniak, V.; Stefankiewicz, A. R. Quaterpyridines as scaffolds for functional metallo-supramolecular materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (23), 14620.
- (11) Gorczyński, A.; Zaranek, M.; Witomska, S.; Bocian, A.; Stefankiewicz, A. R.; Kubicki, M.; Patroniak, V.; Pawluć, P. The cobalt(II) complex of a new tridentate Schiff-base ligand as a catalyst for hydrosilylation of olefins. *Catal. Commun.* **2016**, *78*, 71.
- (12) Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Pinkowicz, D.; Pełka, R.; Patroniak, V.; Podgajny, R. The first example of erbium triple-stranded helicates displaying SMM behaviour. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (38), 16833.
- (13) Gorczyński, A.; Pakulski, D.; Szymańska, M.; Kubicki, M.; Bułat, K.; Łuczak, T.; Patroniak, V. Electrochemical deposition of the new manganese(II) Schiff-base complex on a gold template and its application for dopamine sensing in the presence of interfering biogenic compounds. *Talanta* **2016**, *149*, 347.
- (14) Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Szymkowiak, K.; Łuczak, T.; Patroniak, V. Utilization of a new gold/Schiff-base iron(III) complex composite as a highly sensitive voltammetric sensor for determination of epinephrine in the presence of ascorbic acid. *RSC Adv.* **2016**, *6* (104), 101888.
- (15) Morgan, G. T.; Burstall, F. H. Dehydrogenation of pyridine by anhydrous ferric chloride. *J. Chem. Soc.* **1932**, 20.

- (16) Hofmeier, H.; Schubert, U. S. Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine-metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (6), 373.
- (17) Constable, E. C. Expanded ligands: An assembly principle for supramolecular chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (8–9), 842.
- (18) Gao, Y.; Rajwar, D.; Grimsdale, A. C. Self-assembly of conjugated units using metal-terpyridine coordination. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (20), 1727.
- (19) Constable, E. C. 2,2':6',2"-Terpyridines: From chemical obscurity to common supramolecular motifs. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (2), 246.
- (20) Wild, A.; Winter, A.; Schlutter, F.; Schubert, U. S. Advances in the field of π -conjugated 2,2':6',2"-terpyridines. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1459.
- (21) Sakamoto, R.; Wu, K.-H.; Matsuoka, R.; Maeda, H.; Nishihara, H. π -Conjugated bis(terpyridine)metal complex molecular wires. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (21), 7698.
- (22) Winter, A.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S. Catalytic applications of terpyridines and their transition metal complexes. *ChemCatChem* **2011**, *3* (9), 1384.
- (23) Andres, P. R.; Schubert, U. S. New functional polymers and materials based on 2,2':6',2"-terpyridine metal complexes. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (13), 1043.
- (24) Winter, A.; Hager, M. D.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S. The marriage of terpyridines and inorganic nanoparticles: Synthetic aspects, characterization techniques, and potential applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (48), 5728.
- (25) Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. Luminescence platinum(II) terpyridyl complexes: From fundamental studies to sensory functions. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (17–20), 2477.
- (26) Cummings, S. D. Platinum complexes of terpyridine: Synthesis, structure and reactivity. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (3–4), 449.
- (27) Cummings, S. D. Platinum complexes of terpyridine: Interaction and reactivity with biomolecules. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (9–10), 1495.
- (28) Chakraborty, S.; Hong, W.; Endres, K. J.; Xie, T.-Z.; Wojtas, L.; Moorefield, C. N.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. Terpyridine-based, flexible tripods: from a highly symmetric nanosphere to temperature-dependent, irreversible, 3D isomeric macromolecular nanocages. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (8), 3012.
- (29) Hannon, M. J.; Painting, C. L.; Plummer, E. A.; Childs, L. J.; Alcock, N. W. Competing supramolecular interactions give a new twist to terpyridyl chemistry: Anion- and solvent-induced formation of spiral arrays in silver(I) complexes of a simple terpyridine. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (10), 2225.
- (30) Harzmann, G. D.; Frisenda, R.; van der Zant, H. S. J.; Mayor, M. Single-molecule spin switch based on voltage-triggered distortion of the coordination sphere. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (45), 13425.
- (31) Frisenda, R.; Harzmann, G. D.; Celis Gil, J. A.; Thijssen, J. M.; Mayor, M.; van der Zant, H. S. J. Stretching-induced conductance increase in a spin-crossover molecule. *Nano Lett.* **2016**, *16* (8), 4733.
- (32) Sasabe, H.; Hayasaka, Y.; Komatsu, R.; Nakao, K.; Kido, J. Highly luminescent π -conjugated terpyridine derivatives exhibiting thermally activated delayed fluorescence. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (1), 114.
- (33) Zhang, G.; Zeng, H.; Wu, J.; Yin, Z.; Zheng, S.; Fettingner, J. C. Highly selective hydroboration of alkenes, ketones and aldehydes catalyzed by a well-defined manganese complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (46), 14369.

- (34) Dahl, E. W.; Louis-Goff, T.; Szymczak, N. K. Second sphere ligand modifications enable a recyclable catalyst for oxidant-free alcohol oxidation to carboxylates. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (14), 2287.
- (35) Bezdek, M. J.; Guo, S.; Chirik, P. J. Coordination-induced weakening of ammonia, water, and hydrazine X–H bonds in a molybdenum complex. *Science* **2016**, 354 (6313), 730.
- (36) Rodríguez, J.; Mosquera, J.; Couceiro, J. R.; Vázquez, M. E.; Mascareñas, J. L. Ruthenation of non-stacked guanines in DNA G-quadruplex structures: Enhancement of c-MYC expression. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (50), 15615.
- (37) De Rache, A.; Gueddouda, N. M.; Bourdoncle, A.; Hommes, P.; Reissig, H.-U.; Mergny, J.-L. A flexible terpyridine derivative interacts specifically with G-quadruplexes. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (36), 12651.
- (38) Isla, H.; Srebro-Hooper, M.; Jean, M.; Vanthuynne, N.; Roisnel, T.; Lunkley, J. L.; Muller, G.; Williams, J. A. G.; Autschbach, J.; Crassous, J. Conformational changes and chiroptical switching of enantiopure bis-helicenic terpyridine upon Zn²⁺ binding. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (35), 5932.
- (39) Adamski, A.; Osińska, M.; Kubicki, M.; Hnatejko, Z.; Consiglio, G.; Patroniak, V. Molecular switching of copper complexes with quaterpyridine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017 (5), 859.
- (40) Oficjalna strona internetowa Nagrody Nobla: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/.
- (41) Wałęsa-Chorab, M.; Stefankiewicz, A. R.; Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Kłak, J.; Korabik, M. J.; Patroniak, V. Structural, spectroscopic and magnetic properties of new copper(II) complexes with a terpyridine ligand. *Polyhedron* **2011**, 30 (2), 233.
- (42) Wałęsa-Chorab, M.; Stefankiewicz, A. R.; Ciesielski, D.; Hnatejko, Z.; Kubicki, M.; Kłak, J.; Korabik, M. J.; Patroniak, V. New mononuclear manganese(II) and zinc(II) complexes with a terpyridine ligand: Structural, magnetic and spectroscopic properties. *Polyhedron* **2011**, 30 (5), 730.
- (43) Tutusaus, O.; Ni, C.; Szymczak, N. K. A transition metal lewis acid/base triad system for cooperative substrate binding. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (9), 3403.
- (44) Marciniak, B.; Maciejewski, H.; Pietraszuk, C.; Pawluć, P. *Hydrosilylation: a Comprehensive review on recent advances* **2009**, Springer.
- (45) Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation reaction of olefins: Recent advances and perspectives. *RSC Advances* **2015**, 5 (26), 20603.
- (46) Sanvito, S. Molecular spintronics. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (6), 3336.
- (47) Troiani, F.; Affronte, M. Molecular spins for quantum information technologies. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (6), 3119.
- (48) Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Ungur, L.; Liu, J.; Li, Q.-W.; Wang, L.-F.; Ni, Z.-P.; Chibotaru, L. F.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. Symmetry-Supported Magnetic Blocking at 20 K in Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (8), 2829.
- (49) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (29), 8694.
- (50) Chen, G.-J.; Zhou, Y.; Jin, G.-X.; Dong, Y.-B. [Dy(acac)₃(dppn)]C₂H₅OH: Construction of a single-ion magnet based on the square-antiprism dysprosium(III) ion. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (44), 16659.



- (51) Dreiser, J. Molecular lanthanide single-ion magnets: From bulk to submonolayers. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, 27 (18), 183203.
- (52) Alvarez, S. Distortion pathways of transition metal coordination polyhedra induced by chelating topology. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (24), 13447.



**KOPIE CYKLU PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH
OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE, O KTÓRYM MOWA
W ART. 13 UST. 2 USTAWY O STOPNIACH NAUKOWYCH
I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH
I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI**



OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW