

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Jedno- i dwurdzeniowe związki koordynacyjne rutenu, osmu i irydu z cyklometalującymi ligandami pirenowymi i terpirydynowymi”

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom, o charakterze podstawowym, w zakresie syntezy i kompleksowej charakterystyki nowych, podwójnie NCN-cyklometalujących ligandów będących pochodnymi pirenu oraz trójkleszczowych ligandów będących pochodnymi 2,2':6',2"-terpirydiny i jej analogów. Ligandy te w kolejnych etapach badań wykorzystane zostały do otrzymania nowych, odpowiednio zaprojektowanych jedno- i dwurdzeniowych związków koordynacyjnych rutenu, osmu i irydu, których wzory można przedstawić w postaci [(NNN)M(NCN-piren-NCN)M(NNN)]ⁿ oraz [(NNN)M(NCN-piren-NCN)]^m. Dotychczasowy stan wiedzy odnośnie do tego rodzaju związków to zaledwie pięć prac naukowych zespołu z Chińskiej Akademii Nauk pod kierownictwem Prof. Yu-Wu Zhonga, w których jako metal zastosowano tylko ruten. Co więcej, NCN-cyklometalujące ligandy pirenowe są również bardzo słabo poznane. Jest to więc obszar nauki, który zdecydowanie wymaga rozwinięcia i podjęcia dogłębnych badań, które pozwolą na lepsze zrozumienie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami. Tak jak w przypadku ligandów, celem pracy jest również charakterystyka otrzymanych związków koordynacyjnych obejmująca zbadanie trwałości termicznej oraz właściwości optycznych. Ponadto, na etapie planowania struktur syntezowanych ligandów i związków koordynacyjnych, jak i analiza ich właściwości, były wspomagane metodami obliczeniowymi opartymi o metody DFT (density functional theory) i TD-DFT (time-dependent density functional theory).

W zakresie NCN-cyklometalujących ligandów pirenowych otrzymano pochodne pirenu zawierające w pozycjach 1,3,6 oraz 8 podstawniki pirydynylowe, pirazolylowe, triazolylowe, tetrazolylowe. Wyniki badań pokazały, że zmiany strukturalne w obrębie układów pirenowych nie wpływają na ich właściwości optyczne, co zostało również udowodnione za pomocą obliczeń kwantowo-chemicznych; orbitale graniczne są zlokalizowane głównie na pirenie, udział orbitali podstawników wzrasta w następującej kolejności: pirydynylowy, triazolylowy, tetrazolylowy i pirazolylowy. Jest to spowodowane geometrią cząsteczki, na co wskazuje zmiana kąta pomiędzy pirenem i podstawnikiem, który maleje dokładnie w takim samym szeregu.

W obszarze badań dedykowanych pochodnym 4'-fenylo-2,2':6',2"-terpirydiny, otrzymano pochodne zawierające motywy fluorenowe, antracenowe, karbazolowe, triazolowe i tetrazolowe w oparciu o reakcje sprzęgania i cykloaddycji. Na podstawie badań fizykochemicznych oraz teoretycznych poznano naturę liganda terpirydynowego, co było kluczowe w kolejnym etapie badań poświęconym związkom koordynacyjnym.

Otrzymano i dogłębnie zbadano związki koordynacyjne rutenu, osmu oraz irydu. Przedstawiono różnicę i podobieństwa we właściwościach pomiędzy związkami jednojądrowymi i dwujądrowymi rutenu i osmu. Co więcej, sprawdzono również wpływ braku symetrii na właściwości związków koordynacyjnych rutenu. Kolejnym elementem było zbadanie wpływu skoordynowanego metalu tj. rutenu, osmu i irydu na właściwości związków koordynacyjnych zbudowanych z dokładnie tych samych ligandów. Przeprowadzono również badania w zakresie jednojądrowych związków koordynacyjnych osmu w celu określenia wpływu grup heteroarylowych w ligandzie mostkującym na właściwości związków docelowych.