

**Streszczenie pracy doktorskiej pt. „Kompleksy metali przejściowych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz magnetycznych”**

Tematyka niniejszej pracy doktorskiej dotyczy jedno- i wielordzeniowych związków koordynacyjnych wybranych jonów metali przejściowych konstruowanych w oparciu o ligand 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazynowy (*tppz*) oraz jony halogenowe i pseudohalogenowe. Jej nadrzędnym celem było poszukiwanie w tej grupie połączeń nowych związków wykazujących właściwości fotoluminescencyjne, będących efektywnymi katalizatorami lub atrakcyjnych w kontekście magnetyzmu molekularnego. Przedstawiona w części teoretycznej analiza literaturowa dowiodła, że związki metali przejściowych zawierające ligand *tppz* mogą stanowić funkcjonalne materiały w wielu dziedzinach. W porównaniu jednak ze związkami koordynacyjnymi zawierającymi 2,2';6',2"-terpirydynę jest to stosunkowo słabo zbadana grupa połączeń. Prowadzenie prac badawczych w tym zakresie miało więc także na celu poszerzenie wiedzy na temat czynników determinujących dany typ koordynacji liganda *tppz* oraz możliwości kształtowania struktury i właściwości fizykochemicznych związków koordynacyjnych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną.

W ramach przeprowadzonych prac otrzymano 21 nowych związków koordynacyjnych, wśród których można wyróżnić kompleksy Mn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Re(IV) oraz Re(III). Dla wszystkich otrzymanych układów przeprowadzono szczegółową analizę rentgenostrukturalną, dzięki której określono sposób koordynacji liganda *tppz* oraz jonów nieorganicznych. Warto podkreślić fakt, że w wyniku przeprowadzonych badań otrzymano typy połączeń dotychczas nie spotykane w literaturze, tj.  $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$  lub  $[\text{Co}(\mu\text{-1,3-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ .

Wyniki niniejszej pracy potwierdzają również założenie, że związki koordynacyjne zawierające w swojej strukturze ligand *tppz* są atrakcyjne nie tylko pod względem strukturalnym, ale także z uwagi na ich właściwości katalityczne, spektroskopowe czy magnetyczne.

Dla kompleksów opartych na paramagnetycznych jonach metalu przeprowadzono badania właściwości magnetycznych. Dla grupy związków o wzorze ogólnym  $[\text{M}(\text{tppz})_2\text{X}_n]$  (gdzie X = dca, tcm,  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  oraz  $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ , n = 1 lub 2) stwierdzono obecność niekompletnego przejścia spinowego  $1/2$  (LS)  $\leftrightarrow$   $3/2$  (HS). Natomiast, w przypadku izomorficznych polimerów koordynacyjnych  $[\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-1,3-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$  (gdzie  $\text{M}^{\text{II}}$  = Co(II) oraz Ni(II)), których atomy centralne, połączone ze sobą poprzez pojedyncze mostki tiocyjanianowe zaobserwowano obecność oddziaływań ferromagnetycznych. Z drugiej strony, temperaturowe badania podatności magnetycznej  $[\text{H}_2\text{tppz}][\text{ReCl}_4]$  wykazały, że jony Re(IV) są magnetycznie izolowane, co jest ściśle związane z upakowaniem cząsteczek  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$  w sieci krystalicznej i obecnością dużych kationów  $[\text{H}_2\text{tppz}]^{2+}$ . Z kolei, podatność magnetyczna  $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  wynika wyłącznie z efektu Zeemana drugiego rzędu zachodzącego pomiędzy niemagnetycznym stanem podstawowym ( $M_J = 0$ ), a stanami wyżej energetycznymi ( $M_J \neq 0$ ). Związki  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$  i  $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$  okazały się efektywnymi katalizatorami w reakcjach utleniania alkoholi do aldehydów oraz siarczków do sulfotlenków, zapewniając wysokie wydajności reakcji oraz stuprocentową selektywność. Natomiast, wszystkie otrzymane związki koordynacyjne Cd(II) z *tppz* wykazywały emisję w stanie stałym w zakresie widzialnym. Co ciekawe, w przypadku związku  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-1,3-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ , emitowane promieniowanie ma najprawdopodobniej charakter fosforescencji, na co wskazuje długi czas życia stanu wzbudzonego (88  $\mu\text{s}$ ) wraz z dużą wartością przesunięcia Stokesa.