mgr Katarzyna Choroba: *Związki koordynacyjne wybranych jonów metali przejściowych z ligandami triiminowymi – synteza, struktura, właściwości fotoluminescencyjne i magnetyczne oraz aktywność katalityczna i biologiczna*

Streszczenie

2,2′:6′,2″-Terpirydyna i jej analogi są szeroko stosowanymi blokami budulcowymi w chemii koordynacyjnej, umożliwiającymi otrzymanie trwałych związków koordynacyjnych metali przejściowych o właściwościach istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Łatwość strukturalnych modyfikacji tych ligandów, dzięki opracowaniu jednoetapowej syntezy Kröhnke'go, pozwala także na prowadzenie systematycznych badań wpływu struktury liganda na właściwości związku koordynacyjnego. Niniejsza praca przedstawia badania nad grupą związków koordynacyjnych wybranych metali przejściowych: platyny(II), złota(III), miedzi(II), kobaltu(II) oraz renu(II) z pochodnymi 2,2′:6′,2″-terpirydyny, 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydyny oraz 2,6-di(pirazyn-2-ylo)pirydyny. Otrzymane związki poddane zostały analizie strukturalnej oraz eksperymentom określającym ich właściwości w zakresie aktywności biologicznej, katalitycznej, luminescencji oraz magnetyzmu.

W grupie związków złota(III), platyny(II) i miedzi(II) wykazujących aktywność biologiczną stwierdzono, że wprowadzenie podstawnika do liganda triiminowego prowadzi do zwiększenia cytotoksyczności związków, a podstawniki warunkujące mały kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną podstawnika a płaszczyzną centralnej pirydyny rdzenia sprzyjają uzyskaniu płaskiej struktury jonu kompleksowego $[MCl(N^{\frown}N^{\frown}N\text{-}\kappa^3N)]^{n+}$ i zwiększają zdolność ich oddziaływania z DNA komórek. Badania mechanizmu śmierci komórkowej wykazały, że otrzymane związki wywoływały stres oksydacyjny wskutek wytwarzania reaktywnych form tlenu powodując apoptozę komórek. Szczególnie silny wpływ rdzenia na właściwości biologiczne i katalityczne potwierdzono w przypadku związków miedzi(II). Związki Cu(II) z ligandami 2,6-di(tiazol-2-ylo)pirydynowymi były zdecydowanie lepszymi katalizatorami reakcji utleniania alkanów lub alkoholi z udziałem „zielonych" utleniaczy w porównaniu z analogami terpirydynowymi, a ich mechanizm katalizowania reakcji opierał się na generowaniu rodnika hydroksylowego $HO^{\bullet}$. Z kolei terpirydynowe związki koordynacyjne Cu(II) z reguły wykazywały większą aktywność cytotoksyczną. Dla karbonylowych związków renu(I), badania właściwości emisyjnych oraz fotodynamiki stanów wzbudzonych wykazały, że wprowadzanie silnie elektronodonorowych podstawników przyłączonych do rdzenia liganda prowadzi do wyraźnego wzrostu czasów życia stanów wzbudzonych i zwiększenia potencjału tych związków jako warstwy aktywnej w diodach elektroluminescencyjnych OLED. Badania niskotemperaturowe podatności magnetycznej w stałym oraz zmiennym polu magnetycznym potwierdziły, że otrzymane związki koordynacyjne kobaltu(II) posiadają właściwości magnesów pojedynczego jonu (SIM) w których powolna relaksacja magnetyczna typu spin-sieć zachodzi z udziałem różnorodnych mechanizmów.

Korelacja wyników badań strukturalnych z wynikami badań biologicznych, katalitycznych, spektroskopowych i magnetycznych dla poszczególnych grup związków, pozwoliła na wyznaczenie szeregu zależności struktura–właściwości, istotnych dla projektowania kolejnych związków koordynacyjnych i poprawy ich pożądanych parametrów fizykochemicznych.