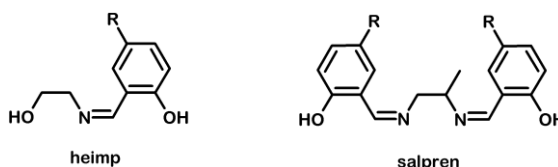


Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.

„Wpływ podstawników oraz atomu centralnego na strukturę i właściwości fizykochemiczne iminowych kompleksów miedzi, wanadu i kobaltu na bazie aldehydu salicylowego oraz dialdehydu *o*-ftalowego”

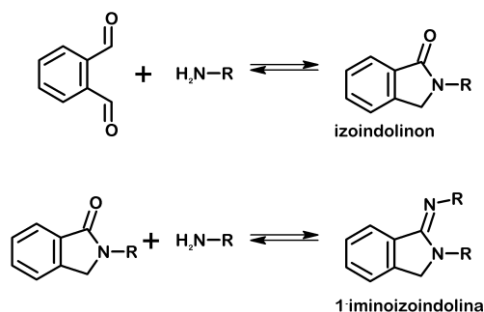
mgr Piotr Zabierowski

Głównymi celami pracy było zbadanie wpływu na strukturę i właściwości fizykochemiczne: (A) podstawników w pierścieniu aromatycznym ligandów typu *heimp* i *salpren* (wzory strukturalne ligandów przedstawione na rys. 1) w niewysyconych koordynacyjnie kompleksach miedzi i wanadu oraz (B) atomu centralnego w kompleksach wanadu, miedzi i kobaltu z nowymi ligandami 1-iminoizoindolinowymi (rys. 2).



Rys. 1. Wzory strukturalne ligandów typu *salen*.

W pierwszym etapie (A) badano kompleksy płasko-kwadratowe miedzi(II) z ligandem *heimp* (publikacje 1 i 2, str. 3). Porównanie struktur krystalicznych z różnymi podstawnikami w pozycji *para* do grupy fenolowej pozwoliło na wyciągnięcie ważnych wniosków dotyczących wpływu podstawników na upakowanie w kryształach. Mianowicie, w zależności od rozmiaru podstawnika obserwuje się samoorganizację



Rys. 2. Reakcje tworzenia ligandów 1-iminoizoindolinowych.

w jednowymiarowe łańcuchowe polimery lub monomery. Podstawnik bromo wpływa na separację pomiędzy pierścieniami aromatycznymi i tym samym płaskich cząsteczek między sobą, co z kolei stwarza możliwość powstania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksyetylowymi. Mniejszy podstawnik, chloro, pozwala na gęstsze upakowanie a tym samym zmienia konformację grup hydroksyetylowych, które „zepchnięte” są w kierunku płaszczyzny kwadratu tworząc tylko i wyłącznie wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe z fenolowymi atomami tlenu oraz dokoordynowując do centrum miedziowego. Dodatkowy podstawnik bromo w pierścieniu (w pozycji *meta*) wyklucza możliwość oddziaływań typu „ π - π stacking”, co zostało potwierdzone dzięki rozwiązaniu struktury analogu z dwoma podstawnikami *m*-bromo-*p*-chloro.

W drugim etapie (A) badano wpływ podstawników w pierścieniu aromatycznym cztero-wiązujących ligandów diiminowych *salpren*, powstałych w wyniku kondensacji pochodnych aldehydu salicylowego z 1,2-diaminopropanem, w kompleksach wanadylowych(IV) (**publikacja 3**, str. 3). Otrzymano serię związków podstawnikami *p*-Cl, *p*-Br, *p*-NO₂ oraz *p*-OCH₃ z chiralnymi diiminami. Porównanie struktur krystalicznych dla pochodnych *p*-bromo oraz *p*-chloro pozwoliło na określenie wpływu podstawników halogenowych na upakowanie. Wpływ steryczny tych podstawników okazał się mniejszy niż w przypadku kompleksów miedziowych i nie wniósł tak znaczących zmian w strukturach, pomijając wiązanie halogenowe pomiędzy bromem a grupą wanadylową. Znaczący okazał się wpływ elektronowy (mezomeryczny oraz indukcyjny), prowadzący do łańcuchowych struktur polimerycznych w przypadku pochodnej *p*-nitro. Podstawniki o silnym wpływie wyciągającym gęstość elektronową sprzyjają zwiększeniu kwasowości natomiast te o słabym wpływie wyciągającym lub też donującym gęstość elektronową do pierścienia zmniejszają kwasowość Lewisa centrum wanadowego, co nie prowadzi do tworzenia struktur polimerycznych. Omawiany wpływ podstawników objawia się także w znaczących zmianach właściwości fizykochemicznych. Widma elektronowe potwierdzają odmienną koordynację wanadu w przypadku pochodnej *p*-nitro w porównaniu z pozostałymi trzema związkami. Z kolei wyznaczone potencjały redoks dla pary V(IV)/V(V) metodą cyklicznej woltamperometrii wykazują silną korelację ze stałymi Hammeta podstawników. Układ V(III)/V(IV) jest quasi-odwracalny przy wysokich prędkościach przemiatań potencjałem tylko i wyłącznie dla kompleksu *p*-nitro. Potwierdza to wpływ elektronowy podstawników na kwasowość (oksofilowość) centrum wanadowego, która jest wyraźnie wyższa w przypadku kompleksu z pochodną *p*-nitro.

W trzecim etapie (B) pracy badano wpływ centrum metalicznego na upakowanie krystaliczne i właściwości fizykochemiczne kompleksów iminowych na bazie dialdehydu *o*-ftalalowego. Podobnie jak wyżej opisano, jako pochodne aminowe użyto aminoalkohol – tris(hydroksymetylo)aminometan (THAM) oraz diaminę – pikoliloaminę (2-aminometylopirydynę). Otrzymano związki o interesujących właściwościach fizykochemicznych i strukturach. W reakcji kondensacji prowadzonej *in situ* pomiędzy aldehydem *o*-ftalowym a wspomnianym aminopolialkoholem poprzedzonej dodatkiem

V(acac)₃ nie udało się wyizolować kompleksu iminowego w zastosowanych warunkach. Zamiast tego, powstaje układ wielocentrowy zawierający jedynie ligandy THAM oraz acac (**publikacja 4**, str. 3). Związek okazał się czterocentrowym klasterem o mieszanych stopniach utlenienia centrów wanadowych. Układ czterocentrowy jest szczególnie interesującym i rzadkim przykładem klasteru o zawierającym centra wanadowe na IV-tym i V-tym stopniu utlenienia, wykazującym przejścia typu „*Inter Valence Charge Transfer*” pomiędzy centrami V(V) i V(IV), obserwowane w bliskiej podczerwieni.

W czwartym etapie (B) otrzymano kompleksy iminowe z nowym typem asymetrycznych NNN donorowych ligandów 1-iminoizoindolinowych. Otrzymane związki są pierwszymi opisanymi przykładami chelatowych kompleksów z 1-iminoizoindolinami. Te *cis*-dichloro kompleksy w swojej strukturze posiadają rzadko spotykane pierścienie siedmioczłonowe. Ze względu na różnice w energiach stabilizacji w polu ligandów centrum miedziowe koordynuje w geometrii piramidy kwadratowej, zaś centrum kobaltowe występuje w geometrii bipiramidy trygonalnej. Upakowanie krystaliczne kompleksów jest odmienne i prowadzi do wstąpienia mikroporów tylko w strukturze kompleksu kobaltowego. Badania przewodnictwa dowiodły, że w roztworach wodnych kompleksy są elektrolitami, natomiast dane uzyskane z widm elektronowych pozwalają stwierdzić, że w roztworach wodnych występuje równowaga związana hydrolizą ligandu. Reakcje substytucji ligandów chloro z solami tereftalanowymi pozwoliły na otrzymanie układów dwucentrowych z mostkami tereftalowymi. Dwucentrowe związki miedzi(II) i kobaltu(II) zawierające 1-iminoizoindolinę nie wykazują znaczących różnic strukturalnych pomiędzy sobą.

DOROBEK NAUKOWY

PUBLIKACJE W CZASOPISMACH NAUKOWYCH Z LISTY

FILADELFIJSKIEJ

1. Zabierowski, P., Szklarzewicz, J., Kurpiewska, K., Lewiński, K., Nitek, W., Assemblies of substituted salicylidene-2-ethanolamine copper(II) complexes: From square planar monomeric to octahedral polymeric halogen analogues. *Polyhedron*, **2013**, 49, 74–83.
2. Zabierowski, P., Szklarzewicz, J., Nitek, W., Disentangling steric and electronic factors in monomeric bis(2-bromo-4-chloro-6-[(2-hydroxyethyl)imino]methylphenolato-κ² N,O)-copper(II). *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, **2014**, 70, 659–661.
3. Zabierowski, P., Szklarzewicz, J., Gryboś, R., Modryl, B., Nitek, W., Assemblies of salen-type oxidovanadium(IV) complexes: substituent effects and in vitro proteintyrosine phosphatase inhibition. *Dalton Transactions*; **2014**, doi:10.1039/C4DT02344G
4. Zabierowski, P., Radoń, M., Szklarzewicz, J., Nitek, W., Mixed-valence V^{IV}/V^V tetrametallate core V₄N₂O₁₄ cluster containing tris(hydroxymethyl) aminomethane and acetylacetone. *Inorganic Chemistry Communications*, **2014**, 41, 72–75.
5. Makowski, W., Mańko, M., Zabierowski, P., Mlekodaj, K., Majda, D., Szklarzewicz, J., Łasocha, W., Unusual adsorption behavior of volatile hydrocarbons on MOF-5 studied using thermodesorption methods. *Thermochimica Acta*, **2014**, 587, 1–10.
6. Szklarzewicz, J., Paciorek, P., Zabierowski, P., Kurpiewska, K., Mikuriya, M., Yoshioka, D. Synthesis, crystal structures and spectroscopy studies of Mo(IV) complexes

- synthesized in reactions with kojic acid, maltol and ethylmaltol. *Polyhedron*, **2012**, 37, 35–41.
7. Szklarzewicz, J., Skaisgirski, M., Paciorek, P., Kurpiewska, K., Zabierowski, P., Radoń, M. Mo(IV) and W(IV) cyanido complexes with Schiff bases. Synthesis, X-Ray single crystal structures, physicochemical properties and quantum chemical calculations. *Polyhedron*, **2014**, 68, 112–121.
 8. Gryboś, R., Paciorek, P., Szklarzewicz, J.T., Matoga, D., Zabierowski, P., Kazek, G. Novel vanadyl complexes of acetoacetanilide: Synthesis, characterization and inhibition of proteintyrosine phosphatase. *Polyhedron*, **2013**, 49, 100–104.

STAŻE ZAGRANICZNE

1. 22.06.2012-29.06.2012 - "*Electrochemistry Summer School: Electrochemistry and Electrochemical Technology*", University of Southampton, Southampton, Anglia. Staż w ramach projektu "Społeczeństwo - Technologie – Środowisko" współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

UCZESTNICTWO W PROJEKTACH BADAWCZYCH

1. „Kompleksy wanadu – innowacyjne metalofarmaceutyki w leczeniu cukrzycy”. (WND POIG.01.03.01 – 12 – 174/09), współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, udział w projekcie w charakterze wykonawcy w okresie 10.2010-08.2012. Kierownik projektu: dr Ryszard Gryboś.
2. „Sieci metalo-organiczne MOF oparte na poli-funkcyjnych ligandach hydrazonowych: synteza, struktura i właściwości fizykochemiczne”. Projekt finansowany z Narodowego Centrum Nauki, nr 2012/07/B/ST5/00904, udział w charakterze wykonawcy w okresie 09.2013-10.2014. Kierownik projektu: dr Dariusz Matoga.