

## Streszczenie w języku polskim

W części literaturowej pracy dokonano przeglądu piśmiennictwa na temat porfirynoidów, ze szczególnym uwzględnieniem porfirazyn posiadających grupy siarkowe w części peryferyjnej, możliwości ich modyfikacji na potrzeby zastosowania w medycynie, w tym również terapii fotodynamicznej. Ponadto zwrócono uwagę na aspekty badań wpisujących się w nurt nanotechnologii i jej aplikacyjności w terapii celowanej, jako nośników dla leków oraz sensorów. Omówiono istotę terapii fotodynamicznej oraz wyjaśniono jej mechanizm. Dokonano przeglądu procedur i metodyki zastosowanej w pracach oraz przedstawiono podstawowe cele niniejszej rozprawy doktorskiej.

W omówieniu wyników stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej ujęto syntezę, ocenę właściwości fizykochemicznych oraz charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych pochodnych porfirynoidów wraz z właściwościami nowopowstałych hybrydowych nanomateriałów. Przeprowadzone badania pozwoliły na otrzymanie jedenastu nowych związków makrocyklicznych, w tym trzech dendrymerycznych porfirazyn generacji G0-G2 (**6a-c**), jednej porfirazyny z nitrowym ugrupowaniem peryferyjnym (**10**), serii porfirazyn z ugrupowaniami izoftaloksyłowymi posiadających różne motywy linkerowe (**3a-c**), formę bezmetaliczną (**4**) oraz porfirazyny z jonami metali bloku d w centrum koordynacyjnym pierścienia (**4a-c**). Substraty niezbędne do otrzymania docelowych związków makrocyklicznych to 8 nowych pochodnych dimerkaptomaleonitrylowch (**2a-d**, **5a-c** oraz **9**) oraz dwie nowe pochodne bromoalkilowe **1c** oraz **8**. Czystość otrzymanych związków makrocyklicznych potwierdzono metodą HPLC. Budowę chemiczną wszystkich nowych związków chemicznych określono przy wykorzystaniu spektrofotometrii UV-Vis, spektrometrii mas (ES, MALDI), a także różnych technik 1D i 2D magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC i  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC).

Dla porfirazyn (**3a-c** oraz **4**) z podstawnikami izoftaloksyłowymi przeprowadzono szczegółowe badania fotofizyczne i fotochemiczne metodami emisyjno-absorpcyjnymi, w tym również zbadano wydajność kwantową generowania tlenu singletowego. Wartości te nie przekraczały 0,04. W serii pochodnych różniących się długością łańcucha między pierścieniem porfirazyny i podstawnikiem izoftalowym **3a-c**

zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem długości łańcucha zdolność do generowania tlenu singletowego maleje, stąd najwyższą wartość odnotowano dla związku **3a**. Usunięcie jonu metalu z rdzenia makrocyklu spowodowało obniżenie wartości generowania tlenu singletowego **4** do wartości poniżej 0.01. W przypadku serii dendrymerycznych porfirazyn **6a-c** najwyższą wartość równą 0.02 odnotowano dla **6b**.

Dla związków makrocyklicznych **4a-c**, **6a-c** oraz **10** przeprowadzono wnikliwą charakterystykę elektrochemiczną metodami woltamperometrycznymi, w tym DPV oraz CV. Związki o obiecujących właściwościach katalitycznych immobilizowano na nanomateriałach węglowych, takich jak tlenek grafenu (GO) oraz wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT), a następnie oceniono ich rozmiar oraz morfologię powierzchni metodami mikroskopowymi SEM lub AFM. Właściwości elektrokatalityczne badanych materiałów przypisano efektowi synergii pomiędzy przewodzącą matrycą grafenową i porfirazynami posiadającymi peryferyjne grupy izoftaloksyłowe. Stwierdzono, że elektroda GC/RGO/**4b** może być wykorzystana do oznaczania L-cysteiny w zakresie stężeń od 1,0 do 660 mM (LOD = 0,79 mmol/l), natomiast elektroda GC/RGO/**4c** może posłużyć jako narzędzie do oznaczania nadtlenu wodoru w zakresie stężeń od 4,5 do 460 mM (LOD = 4,0 mmol/l). Wytworzone materiały na bazie zredukowanego tlenku grafenu i porfirazyn, zawierające jony metali przejściowych, takie jak Co i Fe, wykazują obiecujące właściwości w kontekście ich wykorzystania w rozwoju zaawansowanych elektrod do zastosowań elektrokatalitycznych.

W badaniach elektrochemicznych dendrymerycznej porfirazyny wykazano silny synergistyczny efekt między dwoma składnikami nanostrukturalnymi, mianowicie wielościennymi nanorurkami węglowymi i związkiem **6a**. Zaobserwowano znaczącą poprawę odpowiedzi elektrochemicznej dla porfirazyny po jej połączeniu z wielościennymi nanorurkami węglowymi. Elektrody modyfikowane dendrymerem **6a** i wielościennymi nanorurkami węglowymi zostały wykorzystane do elektrokatalitycznego oznaczania nadtlenu wodoru. Odwracalne pary redoks, pochodzące od wymiany elektronów pierścienia porfirazyny, przełożyły się na polepszony sygnał elektrokatalityczny zmodyfikowanej elektrody podczas redukcji nadtlenu wodoru.