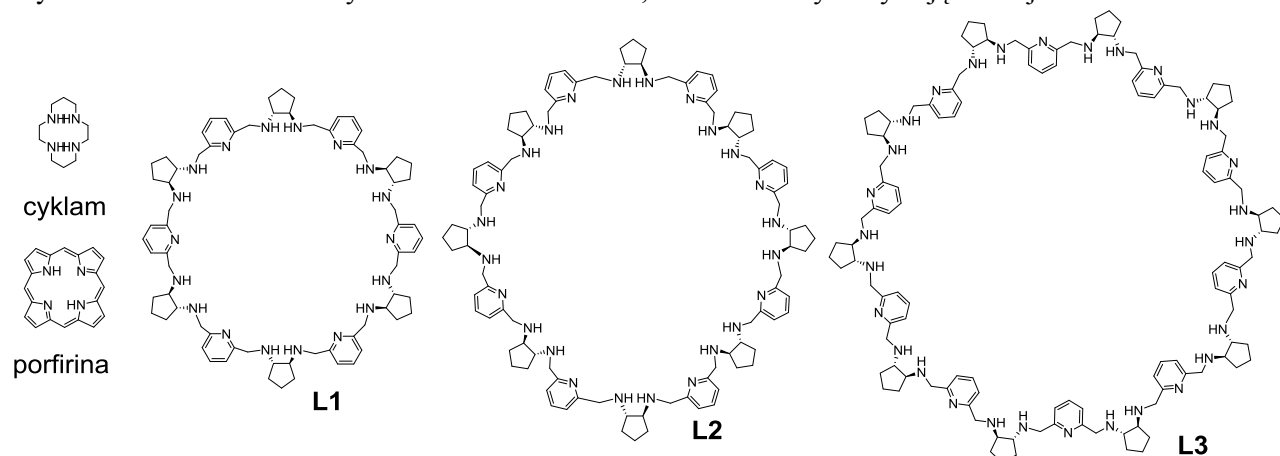


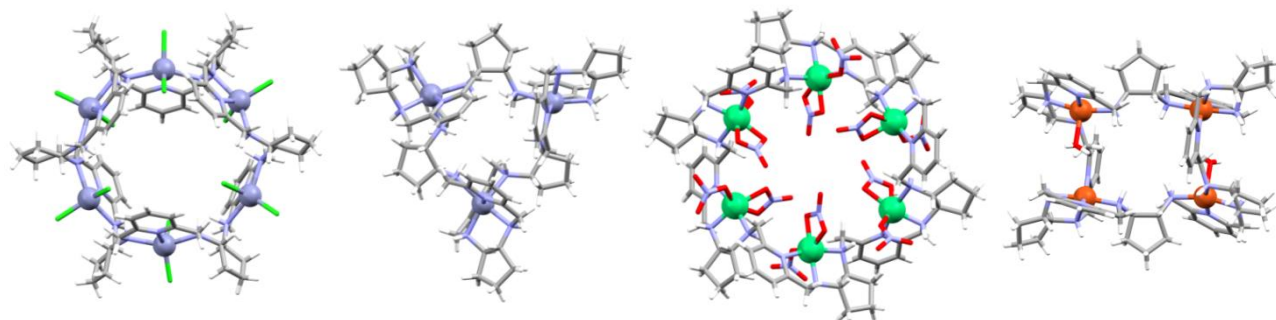
W przyrodzie wiele ważnych układów biologicznych zawiera związki makrocykliczne tj. cząsteczki o kształcie pierścieni W systemach takich jak, chlorofil, hemoglobina oraz witamina B₁₂ atomy metali utrzymywane są bardzo mocno we wnęce makrocyklu, którym jest pierścień porfirynowy (**rysunek 1**), tworząc bardzo stabilne kompleksy. Trwałość taka jest typowa także dla wielu syntetycznych kompleksów makrocyklicznych, w porównaniu z ich analogami liniowymi o otwartych łańcuchach. Nieustanny oraz spektakularny rozwój w obszarze syntetycznej chemii makrocyklicznej, jaki obserwuje się już od ponad pół wieku, związany po części z naśladowaniem niezwykłych właściwości wykazywanych przez makrocykle występujące w przyrodzie.

Pośród wielu związków makrocyklicznych makrocykle azotowe są jednymi z najbardziej interesujących ligandów w chemii koordynacyjnej. Oprócz ważnych tetrazamakrocykli, takich jak porfiryny czy cyklamy (**rysunek 1**), które zdolne są do wiązania pojedynczego jonu metalu wewnątrz pierścienia makrocyklicznego, znane są również większe makrocykle, które mogą wiązać dwa lub więcej jonów metali. Duże makrocykle koordynując jednocześnie kilka jonów metali, które znajdują się w bliskiej odległości od siebie, mogą dostarczyć ciekawych układów do badań oddziaływań magnetycznych, kooperatywnej katalizy czy naśladowania metaloenzymów - biokatalizatorów, które także wykorzystują wiele jonów metali.



Rysunek 1. Cyklam i porfiryna vs, wielkie makrocykle aminowe **L1**, **L2** oraz **L3** proponowane w projekcie

Celem naszego projektu jest otrzymanie oraz gruntowne badania wielordzeniowych kompleksów metali z wielkimi ligandami makrocyklicznymi, zdolnymi do jednoczesnego wiązania we wnęce danego makrocyklu kilku jonów metali. Synteza wielkich cząsteczek makrocyklicznych opiera się na odkrytej przez nas niezwyklej reakcji polegającej na rozszerzeniu małego makrocyklu (2+2) w jego olbrzymie homologi typu (6+6), (8+8) i większe (**rysunek 1**). Wielkie makrocykle, posiadające wiele atomów azotu, ale także wnęki o ściśle określonych rozmiarach, są doskonałymi gospodarzami do tworzenia różnych typów kompleksów z całą gamą jonów metali (**rysunek 2**). W projekcie, w reakcjach kompleksowania wielkich makrocykli azotowych, zastosowane zostaną jony metali przejściowych oraz lantanowców^{III}. Stosując różne sole danego metalu chcielibyśmy znaleźć takie układy, w których kilka jonów metali połączonych będzie dodatkowo poprzez aniony. Takie klastery powinny wykazywać szczególne właściwości magnetyczne.



Rysunek 2. Struktury krystaliczne kompleksów z makrocyklem **L1**. Od lewej: [Zn₆(**L1**)Cl₁₂], [Zn₃(**L1**)](Cl)(NO₃)₅, [Ni₆(**L1**)(NO₃)₁₂] oraz [Cu₄(**L1**)(H₂O)₂](NO₃)₈. Niekoordynowane aniony oraz cząsteczki rozpuszczalników pominięto. Niebieskie, zielone oraz pomarańczowe kulki reprezentują odpowiednio kationy cynku, niklu oraz miedzi.

Wzrost zainteresowania oraz synteza coraz bardziej skomplikowanych układów makrocyklicznych wiąże się z coraz to nowszymi i liczniejszymi zastosowaniami, jakie znajdują te związki w medycynie, w katalizie, syntezie organicznej czy chemii analitycznej. Kompleksy makrocykliczne charakteryzują się szczególnymi właściwościami termodynamicznymi, magnetycznymi, spektroskopowymi, katalitycznymi oraz redox (włączając w to stabilizację mniej powszechnych stopni utlenienia). Przyczynia się to do odkrywania i rozwoju nowych katalizatorów multimetalicznych, materiałów magnetycznych, materiałów do magazynowania gazów i selektywnego wykrywania związków chemicznych.