

W ostatnich latach zaobserwowano znaczny wzrost zainteresowania związkami kompleksowymi metali przejściowych zawierających w swojej strukturze więcej niż jeden jon metalu. Właściwości takich układów pozwalają na rozwój nowych funkcjonalnych materiałów znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach, począwszy od urządzeń fotoelektrycznych, poprzez magnesy molekularne aż do biomedycznych czujników obrazowania czy też nośników elektronów w systemach biologicznych. Jedną z interesujących klas związków posiadających w swojej strukturze zwiększoną liczbę atomów metalu przejściowego są metalakorony (MC). Są to samoorganizujące się metaloorganiczne związki cykliczne uważane za nieorganiczne analogi eterów koronowych z uwagi na swoją strukturę oraz funkcje. Ich strukturę stanowi powtarzająca się w układzie cyklicznym jednostka składająca się z atomów metalu, azotu oraz tlenu, $-[M-N-O]_n-$. Dzięki skierowanym do wnętrza swojej struktury cyklicznej atomom donorowym, MC, podobnie jak etery koronowe, są zdolne do wiązania cząsteczek gości, kationów lub anionów wewnątrz centralnej wnęki.

Pomimo, że od czasu odkrycia pierwszej MC minęło ponad 25 lat, a liczba nowosyntezyzowanych kompleksów wzrasta z roku na rok, wiele aspektów mówiących o zachowaniu się MC w roztworze wciąż pozostaje niedostatecznie zbadanych. Dokładne poznanie takich właściwości jak stabilność MC w roztworze, czy też ich selektywność wobec jonów metali oraz anionów pozwoliłoby na projektowanie funkcjonalnych materiałów opartych na szkielecie tych kompleksów. Ponadto, dokładna charakterystyka parametrów termodynamicznych oraz właściwości spektroskopowych ułatwiłaby opracowanie nowych MC o pożądanej trwałości termodynamicznej w różnych warunkach środowiska. Opracowanie możliwości dostosowania wymienionych parametrów poprzez odpowiedni dobór metalu czy też liganda ma szczególne znaczenie w aspekcie potencjalnego zastosowania MC jako materiałów biomedycznych, takich jak czynniki kontrastowe, selektywne chelatory jonów metali czy też sondy fluorescencyjne.

Celem przedstawionego projektu jest opracowanie serii ligandów hydroksamowych, które zapewnią (i) silne oddziaływanie z jonami metali i wysoką stabilność termodynamiczną binarnych

i ternarnych MC w roztworze w szerokim zakresie pH, (ii) zdolność MC do interakcji z wybranymi bioligandami oraz (iii) stabilność MC w obecności bioligandów. Realizacja celu zostanie podzielona na dwa etapy pośrednie. Celem pierwszego etapu będzie zbadanie właściwości termodynamicznych binarnych oraz ternarnych MC. Znalezienie stabilnych w roztworze kompleksów pozwoli przejść do badania interakcji pomiędzy tymi kompleksami a bioligandami takimi jak transferyna czy albumina.

Do osiągnięcia powyższego celu wykorzystane zostaną różnorodne metody fizykochemiczne. Umiejętne wykorzystanie kombinacji tych technik umożliwi przeprowadzenie pełnej fizykochemicznej i termodynamicznej charakterystyki ligandów i ich binarnych oraz ternarnych kompleksów metalakoronowych, co pozwoli na dogłębne zrozumienie wpływu elementów strukturalnych budowy liganda na termodynamiczną trwałość i zakres pH występowania MC. Ponadto pozwoli skontrolować stabilność MC w obecności biomolekuł i zaobserwować interakcje pomiędzy MC a biomolekułami. Charakterystyka tych oddziaływań będzie wykonywana również za pomocą ITC, techniki pozwalającej określić parametry termodynamiczne wiązania kompleks-białko.

Oczekujemy, że projekt wniesie duży wkład do ogólnej wiedzy w zakresie chemii koordynacyjnej badanych układów, a także pozwoli wyłonić najlepszych kandydatów do efektywnego oddziaływania z biologicznie istotnymi ligandami, co o krok przybliży nas do potencjalnego biomedycznego zastosowania MC.