

Cząsteczki makrocyclicznych ligandów mają z reguły określoną liczbę miejsc donorowych, czyli atomów mogących się połączyć z jonem metalu, przy czym wszystkie te atomy skierowane są do wnętrza pierścienia makrocyclicznego. Dlatego zazwyczaj są w stanie połączyć się tylko w jeden sposób, wykorzystując wszystkie donory na koordynację jednego jonu. Porfiryny i układy pokrewne, zawierające cztery atomy azotu wewnątrz płaskiego pierścienia utworzonego z czterech pierścieni pirolowych połączonych jednowęglowymi mostkami metinowymi, nieodmiennie wiążą się z kationami o różnych ładunkach wykorzystując wszystkie cztery donory azotowe. Na obwodzie pierścienia makrocyclicznego nie ma w typowej porfirynie żadnego atomu donorowego, chyba że zostanie tam dołączony w formie podstawnika.

Tak zwana odwrócona porfiryna (NCP), która ma skład pierwiastkowy identyczny z porfiryną (czyli jest jej izomerem) nieco różni się od niej strukturą. Różnica polega na zamianie jednego z atomów azotu wewnątrz porfiryny na atom węgla, a jednego z atomów węgla na peryferiach, na atom azotu. Taka zamiana powoduje odmienne właściwości związków z metalami, ale daje również możliwość oddziaływania z nimi przez ów zewnętrzny atom azotu. NCP wykazuje również szczególną reaktywność tego, tak zwanego – odwróconego pirolu, pozwalającą na stosunkowo łatwą modyfikację wnętrza i peryferii tej porfiryny. W reakcji cykloaddycji można w tej lokalizacji wprowadzić dodatkowo dwa atomy węgla i jeden atom azotu z utworzeniem dodatkowego, sprzężonego z porfiryną pierścienia imidazolowego. W ten sposób powstaje imidazokarbachloryna (ImCC), hybrydowy ligand, który oprócz funkcjonalności makrocyclicznej, typowej dla porfiryn, zyskuje dodatkowe miejsce donorowe w postaci sprzężonego imidazolu. Dobrze wyeksponowany atom azotu imidazolu w ImCC może być wykorzystany do konstrukcji związków koordynacyjnych zawierających zewnętrzny jon metalu. Jon ten może połączyć dwie lub więcej jednostek ImCC, a także molekuł zawierających jon metalu we wnęce makrocyclicznej (MImCC) prowadząc do układów o odmiennych i pożądanym właściwościach i bezprecedensowych strukturach. Przedmiotem badań w tym projekcie będzie zbadanie oddziaływań między jonami metalu w takich układach, zapośredniczonych przez ligand makrocycliczny i wpływ tych oddziaływań na właściwości układu, takie jak łatwość przekazywania/odbierania elektronu (właściwości redoks), oddziaływania spinów elektronowych na metalach (właściwości magnetyczne) czy właściwości absorpcyjne i emisyjne promieniowania elektromagnetycznego, a także właściwości katalityczne.

Wprowadzenie podstawnika alkilowego na zewnętrzny imidazolowy atom azotu w kompleksach niektórych metali (np. triwartentnego srebra) powoduje, że związek ma charakter kationowy, a węgiel imidazolu znajdujący się pomiędzy atomami azotu w sprzężonym z porfiryną pierścieniu można przeprowadzić łatwo w stan karbenu, tj. diwartentnego węgla o silnych zdolnościach do koordynacji metali na niskich stopniach utlenienia, np. złota(I) czy rodu(I). Układy tego typu znane są ze swych zdolności do przyspieszania wielu reakcji w chemii organicznej, czyli są katalizatorami tych reakcji. W ramach realizacji tego projektu zbadany zostanie szereg takich związków pod względem ich właściwości katalitycznych.

Alkilowany na imidazolowym atomie azotu związek koordynacyjny z diwartentnym metalem we wnęce koordynacyjnej jest układem o charakterze zwitterjonu, czyli jonu obojnaczego: ładunek dodatni jest zlokalizowany na imidazolu (głównie na atomie azotu), zaś ładunek ujemny rozłożony jest na pierścieniu makrocyclicznym. Dzięki takiemu rozkładowi ładunku cząsteczki przyciągają się wzajemnie i tworzą struktury supramolekularne, zarówno w stanie stałym, jak i w roztworze. Taki układ sprzyja również przekazywaniu elektronów od cząsteczki do cząsteczki, nie tylko ze względu na ich bliskość, ale także dlatego, że każda z nich zawiera część donorową, mającą nadmiar ładunku elektrycznego (makrocykl) oraz część akceptorową, o dużej łatwości przyjmowania ładunku (imidazol). Należy się spodziewać, że tak skonstruowane układy będą mieć interesujące właściwości elektryczne i mogą być wykorzystane jako materiały półprzewodnikowe. Te zagadnienia będą również przedmiotem badań w tym projekcie.