

KOMPLEKSY METALI DUŻYCH MAKROCYKLI IMINOWYCH I AMINOWYCH

METAL COMPLEXES OF LARGE IMINE AND AMINE MACROCYCLES

Jerzy Lisowski

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 15,
50-383 Wrocław
e-mail: jerzy.lisowski@chem.uni.wroc.pl

Abstract

Wprowadzenie


1. Kompleksy makrocykli typu [2+2]
 - 1.1. Kompleksy makrocykli [2+2] wywodzących się z 2,6-diformylopirydyny
 - 1.2. Kompleksy makrocykli [2+2] wywodzących się z 2,6-diformylofenoli
 - 1.3. Kompleksy innych makrocykli [2+2]
2. Kompleksy makrocykli typu [3+3]
3. Kompleksy makrocykli typu [4+4] i [6+6]

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Jerzy Lisowski obronił pracę magisterską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w roku 1986 pod kierunkiem dr Andrzeja Vogta. Na tym samym wydziale obronił w 1991 roku doktorat związany z chemią tiaporfiryn pod kierunkiem dr hab. Lechosława Latosa-Grażyńskiego. Po stażach podoktorskich w grupie Bernharda Jauna na Politechnice w Zurychu (ETH) oraz w grupie Jonathana Sesslera na University of Texas powrócił na macierzysty wydział i rozpoczął badania nad kompleksami makrocyclicznych zasad Schiffa, uzyskując w roku 2000 habilitację, a w roku 2009 tytuł profesora. W tym samym roku założył Zespół Nieorganicznej Chemii Supramolekularnej, którym kieruje do dzisiaj. W obszarze jego zainteresowań leży synteza makrocycli, kompleksy wielordzeniowe metali, metalomakrocycle, klatki organiczne i metaloorganiczne, kompleksy chiralne, rozpoznawanie enancjomeryczne oraz spektroskopia NMR i magnetyzm kompleksów lantanowców.



 <https://orcid.org/0000-0002-4793-1748>

ABSTRACT

Macrocyclic complexes continue to attract considerable attention due to their significance in biological systems, catalysis, medical diagnostics and other fields. While the most intensively studied macrocycles containing donor nitrogen atoms are tetraazamacrocycles such as porphyrins or cyclen derivatives, larger macrocyclic ligands containing up to 18 (or even more) donor atoms are also known. Due to their enlarged size, these macrocycles can bind large metal ions such as lanthanide(III) ions or bind multiple metal ions. In this review a subclass of large macrocycles will be discussed i.e. macrocyclic amines and imines that can be generated in the condensation of diamines with dicarbonyl compounds, in particular with 2,6-diformylpyridine or 2,6-diformylphenols. These macrocycles of various sizes lead to a rich variety of structures of metal complexes, including polynuclear complexes. Moreover, macrocycles derived from enantiopure *trans*-1,2-diaminocyclohexane form chiral metal complexes that exhibit unusual effects such as helicity inversion, enantioselective self-recognition or enantiodiscrimination of organic guest molecules.

Keywords: macrocycles, chirality, polynuclear complexes, lanthanides

Słowa kluczowe: makrocykle, chiralność, kompleksy wielordzeniowe, lantanowce

WPROWADZENIE

Makrocycliczne kompleksy metali stanowią jedną z najważniejszych klas związków nieorganicznych. Związki te są szeroko badane zarówno z czysto poznawczego punktu widzenia jak i ze względu na ich różnorodne zastosowania. Zainteresowanie tego typu kompleksami w dużej mierze wynika z roli, jaką odgrywają one w organizmach żywych. Od dawna znane jest kluczowe znaczenie biologiczne kompleksów żelaza z porfirynami, kompleksów kobaltu z korynami, kompleksów magnezu z chlorynami czy też kompleksów metali grupy 1 z makrocyclicznymi antybiotykami takimi jak walinomycyna. Z drugiej strony syntetyczne kompleksy makrocycliczne gadolinu(III), takie jak kompleks z ligandem DOTA (pochodna tetraazacyklododekanu z czterema ramionami octanowymi), znalazły bardzo szerokie zastosowanie w diagnostyce medycznej jako związki zwiększające kontrast w obrazowaniu techniką rezonansu magnetycznego. Syntetyczne kompleksy metali przejściowych z różnymi makrocyclicznymi są stosowane jako katalizatory, a makrocycliczne kompleksy lantanowców z makrocyclicznymi (a także kryptandami) są stosowane jako sondy luminescencyjne w badaniach biologicznych i diagnostyce medycznej.

Zastosowanie ligandów makrocyclicznych wiąże się ze szczególnie dużą trwałością ich kompleksów (tzw. efekt makrocycliczny). Taka wyjątkowa trwałość niektórych kompleksów ma np. decydujące znaczenie w zastosowaniach makrocyclicznych kompleksów Gd(III) jako środków kontrastujących w diagnostyce medycznej. Stabilizacja kompleksu makrocyclicznego związana jest z odpowiednim dopasowaniem rozmiaru jonu centralnego do rozmiaru wnęki makrocyclicznej. Istotne jest także dopasowanie charakteru atomów donorowych do preferencji wiązanego jonu metalu (np. w aspekcie teorii miękkich i twardych zasad i kwasów Pearsona). Efekty tego typu pozwalają na selektywne wiązanie danego typu jonów metali, czego klasycznym przykładem jest selektywność wiązania różnych jonów metali pierwszej grupy przez etery koronowe o różnych rozmiarach i różnej liczbie donorowych atomów tlenu. Ligandy makrocycliczne wykazują nie tylko silne i selektywne wiązanie jonów metali, ale pozwalają także modulować właściwości tych jonów związane np. z ich potencjałem utleniania-redukcji, reaktywnością katalityczną, a także z właściwościami spektroskopowymi i magnetycznymi. Te zalety makrocyclicznych sprawiają, że projektowanie, synteza i charakterystyka kompleksów makrocyclicznych stanowią wciąż żywą i szeroko rozwijaną dziedzinę chemii.

Można zaryzykować stwierdzenie, że najbardziej intensywnie badaną klasą kompleksów makrocyclicznych są kompleksy z makrocyclicznymi zawierającymi cztery donorowe atomy azotu – tetraazamakrocyclicznymi. W szczególności do tej klasy ligandów należą różnorodne porfiryny a także makrocycliczne aminy takie jak cyklam i cyklen oraz ich modyfikowane pochodne np. DOTA. Istnieją także znacznie większe makrocycliczne zawierające od 6 do 24 i więcej atomów donorowych na przykład wielkie

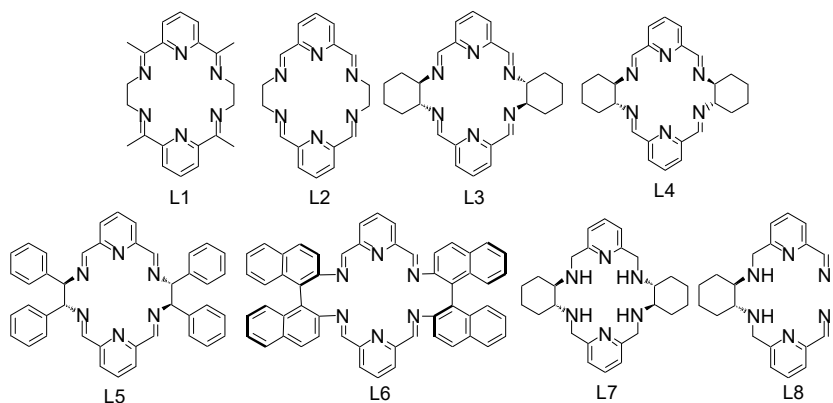
aminy i iminy makrocykliczne. Dzięki swoim rozmiarom takie rozbudowane makrocykle mogą wiązać jony metali o stosunkowo dużym promieniu, takie jak jony lantanowców(III), a także wiązać jednocześnie kilka jonów metali we wnętrzu makrocyklu. W pracy tej omówione zostaną kompleksy tego typu pochodzące od makrocykli, które otrzymuje się w wyniku kondensacji [2+2], [3+3] i [6+6] diamin ze związkami dikarbonyłowymi, w szczególności 2,6-diformylofenolami i 2,6-diformylopirydyną. Duże makrocykle i ich kompleksy były już przedmiotem prac przeglądowych [1-10], obecne opracowanie przedstawia wybrane przykłady tego typu związków i jest skoncentrowane w dużej mierze na pracach zespołu autora - Zespołu Nieorganicznej Chemii Supramolekularnej. W szczególności celem tej pracy przeglądowej jest zilustrowanie różnorodności strukturalnej kompleksów wielkich amin i imin makrocyklicznych oraz omówienie rzadkich efektów związanych z chiralnością tego typu układów takich jak samorozpoznawanie enancjomeryczne czy też inwersja helikalności układu. Wiąże się to z rosnącym zainteresowaniem, jakim cieszą się procesy rozpoznawania molekularnego oraz supramolekularne zjawiska chiralne [11-13]. Ponadto poruszone będą zagadnienia związane z syntezą, aktywnością katalityczną, oddziaływaniem z biomolekułami, spektroskopią i magnetyzmem tych związków.

Wiązanie kilku jonów metali we wnętrzu wielkiego makrocyklu związane jest z generowaniem kompleksów wielordzeniowych, które potencjalnie stwarzają nowe możliwości związane z oddziaływaniami magnetycznymi jak i z kooperatywnym działaniem jonów metali w procesie katalitycznym. W opinii autora liczy się także strona estetyczna i czysto poznawcza tego typu chemii – możliwość generowania coraz większych i bardziej skomplikowanych układów, kontrola nad labilnymi jonami lantanowców(III) czy też sterowanie chiralnością złożonych kompleksów.

1. KOMPLEKSY MAKROCYKLI TYPU [2+2]

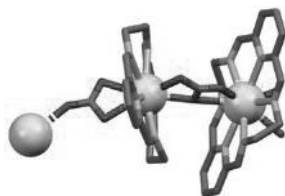
Kondensacja aromatycznych dialdehydów lub diketonów z diaminami prowadzi zazwyczaj do skomplikowanej mieszaniny makrocyklicznych jak i oligomerycznych zasad Schiffa. Ponieważ tworzenie wiązania iminowego jest procesem odwracalnym, mieszaninę taką można traktować jako tzw. dynamiczną bibliotekę kombinatoryczną. Zastosowanie jonów metali jako czynników templatujących w tego typu układzie prowadzi często do przesunięcia równowagi w kierunku selektywnego tworzenia makrocykli powstałych z kondensacji dwóch cząsteczek związku dikarbonylowego z dwiema cząsteczkami diaminy, czyli produktów typu [2+2] powstających w formie skompleksowanej. W szczególności omówione zostaną tutaj kompleksy tego typu wywodzące się z pochodnych pirydyny i pochodnych fenolu.

1.1. KOMPLEKSY MAKROCYKLI [2+2] WYWODZĄCYCH SIĘ Z 2,6-DIFORMYLOPIRYDyny



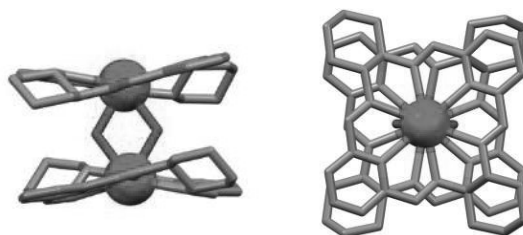
Rysunek 1. Makrocykle L1-L8 (enancjomery *RRRR* dla L3, L5-L8)
Figure 1. Macrocycles L1-L8 (*RRRR*-enantiomers of L3, L5-L8)

Jednym z pierwszych iminowych układów heksaazamakrocyklicznych typu [2+2] są kompleksy makrocyklu L1 (Rys. 1) z jonami metali ziem rzadkich, powstające w templatowanej kondensacji 2,6-diacetylopirydyny z etylenodiaminą. Kompleksy L1 były badane od dawna przez prof. W. Radecką-Paryzek [14] a później także [3, 6-8]] przez inne grupy badawcze i budzą one zainteresowanie do dnia dzisiejszego [15]. Prace prof. W. Radeckiej-Paryzek są owocnie kontynuowane przez jej uczniów m.in. prof. V. Patroniak – ostatnio ukazało się ciekawe doniesienie na temat kompleksu lantanu(III) ze zmodyfikowanym makrocyklem L1, stabilizującym selektywnie pewne formy DNA [16]. Znane są także analogiczne kompleksy liganda L2 pochodzącego od 2,6-diformylopirydyny. Kompleksy L2 z jonami lantanowców(III) to nie tylko układy monomeryczne, ale także dimery mostkowane anionami wodorotlenkowymi i polimery koordynacyjne mostkowane anionami węglanowymi (Rys. 2) [17].



Rysunek 2. Fragment polimerycznego łańcucha kompleksu La(III) z L2 (jony metalu przedstawione jako kule, atomy wodoru pominięte dla uproszczenia)
Figure 2. Fragment of the polymeric chain formed by La(III) complex of L2 (metal ions shown as spheres, hydrogen atoms omitted for simplicity)

Użycie czystych enancjomerycznie chiralnych diamin zamiast etylenodiaminy w reakcji kondensacji z 2,6-diformylopirydyną prowadzi do czystych enancjomerycznie kompleksów jonów metali ziem rzadkich z chiralnymi makrocyklami L3, L5 i L6. Kompleksy te charakteryzują się nie tylko występowaniem centrów stereogenicznych na fragmentach diaminowych, ale także charakterystycznym helikalnym skręceniem całego makrocyklu w kompleksie. Dla kompleksów typu azotanowego lantanowców(III) z makrocyklem L3 zarówno badania techniką NMR jak i struktury krystaliczne pokazały wysoką symetrię D_2 . W przeciwieństwie do kompleksów azotanowych struktura krystaliczna kompleksów chlorkowych tego typu wykazuje wygięcie makrocyklu oraz niesymetryczną koordynację ligandów aksjalnych i stąd niższą symetrię C_2 kompleksu obserwowaną w ciele stałym. [18]. Badania NMR wykazują jednak występowanie efektywnej symetrii D_2 w roztworze, wynikającej z uśrednienia struktury kompleksu w skali czasowej NMR poprzez wymianę chemiczną anionów chlorkowych. Dla kompleksów iterbu(III) z L3 zaobserwowano silny wpływ liganda aksjalnego na wartości przesunięć chemicznych [19]. Wykazano, że pochodne zawierające skoordynowany anion octanowy, difenylofosforanowy, fenylofosforanowy i benzenosulfonianowy różnią się znacząco zarówno wartościami przesunięć chemicznych ^1H NMR, jak i liczbą sygnałów. Na podstawie symulacji komputerowych tzw. przesunięć dipolowych wykazano, że za zmiany przesunięć chemicznych nie odpowiadają zmiany konformacji liganda makrocyklicznego lub zmiany jego budowy chemicznej, ale zmiany parametrów tensora podatności magnetycznej dla jonu iterbu(III). Te ostatnie powodowane są z kolei zmianami parametrów pola krystalicznego wywołanymi kompleksowaniem różnych ligandów aksjalnych. Dla kompleksów o symetrii C_2 za zmiany przesunięć izotropowych odpowiadają nie tylko zmiany wartości własnych tensora podatności magnetycznej χ_{xx} , χ_{yy} i χ_{zz} ale także zmiany głównych kierunków tego tensora.



Rysunek 3. Widok z boku i z góry struktury $[\text{Nd}_2(\text{OH})_2(\text{L3})_2]^{4+}$ (jony metalu przedstawione jako kule, atomy wodoru i ligandy azotanowe pominięte dla uproszczenia)

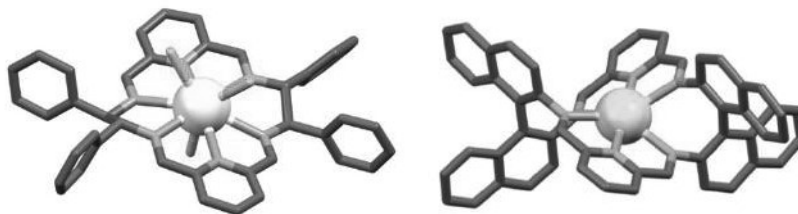
Figure 3. Top and side view of the $[\text{Nd}_2(\text{OH})_2(\text{L3})_2]^{4+}$ (metal ions shown as spheres, hydrogen atoms and nitrate anions omitted for simplicity)

Dwie monomeryczne jednostki kompleksów L3 można połączyć poprzez mostki hydrokso z utworzeniem dwurdzeniowych kompleksów typu $[\text{Ln}_2(\text{OH})_2\text{X}_2(\text{L}3)_2]\text{X}_2$ (gdzie X oznacza anion azotanowy lub chlorkowy) [20-22]. Dla szeregu kompleksów tego typu wyznaczono struktury krystaliczne (rys. 3) oraz zostały one scharakteryzowane metodami NMR i CD, co stanowi rzadki przykład szczegółowej charakterystyki w roztworze wielordzeniowych kompleksów lantanowców z mostkami hydrokso. Tworzenie się tego typu dimerów związane jest z unikatowym procesem samorozpoznawania enancjomerycznego [21]. Jak wykazano na przykładzie tworzenia się kompleksów heterordzeniowych, jednostki dwurdzeniowe tego typu tworzą się w przypadku pary wyjściowych kompleksów z różnymi jonami lantanowców(III), ale z tą samą chiralnością makrocykli np. $\text{L}3_{RRRR}$ i $\text{L}3_{RRRR}$. Z drugiej strony zastosowanie pary substratów jednordzeniowych, z których jeden odpowiada chiralności $\text{L}3_{RRRR}$ a drugi $\text{L}3_{SSSS}$ nie prowadzi do tworzenia dimeru heterochiralnego. Odpowiada to sortowaniu narcystycznemu jednostek makrocyklicznych pod względem chiralności. Interesujące są także efekty sortowania w mieszanym układzie, w którym kompleksy dwurdzeniowe z mostkami hydrokso powstają z jednordzeniowej jednostki makrocyklicznej opartej o chiralny ligand L3 oraz drugiej jednostki makrocyklicznej opartej o niechiralny ligand L2, zawierającej inny jon metalu [22]. W układzie takim występuje preferencja do tworzenia heterodwurdzeniowych kompleksów zawierających dwa różne makrocykle w porównaniu z tworzeniem kompleksów homodwurdzeniowych zawierających jednakowe makrocykle. Mamy tutaj do czynienia z socjalnym sortowaniem jednostek makrocyklicznych ze względu na rodzaj makrocyklu. Tworzenie się tego typu kompleksów heterodwurdzeniowych związane jest z jeszcze jednym ciekawym efektem – przeniesieniem chiralności z makrocyklu L3 na makrocykl L2. Dla kompleksów metali ziem rzadkich z chiralnym L3, kierunek helikalnego skręcenia makrocyklu jest jednoznacznie zdeterminowany przez konfiguracje na asymetrycznych atomach węgla jednostki diaminocykloheksanowej. Z drugiej strony wolny L2 jest makrocyklem niechiralnym zbudowanym z niechiralnych jednostek etylenodiaminy, jednak w formie skompleksowanej również przyjmuje konformację helikalną. W ten sposób kompleksy L2 są w istocie chiralne, ale występują jako mieszanina racemiczna zawierająca jednakowe ilości kompleksów z helisą prawo- i lewoskrętną (enancjomery te o różnym kierunku skręcenia można oznaczyć np. jako Δ i Λ). Inna sytuacja występuje jednak dla mieszanego kompleksu heterordzeniowego zawierającego zarówno makrocykl chiralny L3 oparty o jednostki *trans*-1,2-diaminocykloheksanu jak i makrocykl niechiralny L2 zbudowany z jednostek etylenodiaminy. Na podstawie widm CD można wykazać, że połączenie tych dwóch jednostek poprzez mostki OH⁻ powoduje przyjęcie

helikalnej struktury tylko o jednym kierunku skręcenia dla niechiralnego makrocyklu L2 i kierunek ten determinowany jest przez chiralność sąsiadującego makrocyklu L3. Na przykład enancjomer *SSSS* kompleksu Y(III) liganda L3 wymusi konformację Δ dla kompleksu Nd(III) z makrocyklem L2, z którym wystąpi w parze w ramach dwurdzeniowego kompleksu połączonego mostkami hydrokso.

Kompleksy lantanowców(III) z L3 katalizują hydrolizę DNA [23]. Dla dwurdzeniowych kompleksów Sm(III) i Eu(III) z ligandem L3 stwierdzono aktywność katalityczną enancjomerów *SSSS* w procesie hydrolizy DNA, podczas gdy enancjomery *RRRR* są praktycznie nieaktywne katalitycznie [24]. Jest to pierwszy przykład pokazujący, że chiralność kompleksu może mieć decydujący wpływ na hydrolityczne rozszczepienie łańcuchów DNA.

W przypadku użycia racemicznego *trans*-1,2-diaminocykloheksanu w reakcji kondensacji z 2,6-diformylopirydyną templatowanej jonami metali otrzymuje się racemiczną mieszaninę kompleksów makrocyklu L3. W przeciwieństwie do syntezy templatowanej synteza nietemplatowana prowadzi do niechiralnego makrocyklu [2+2] typu *mezo* L4, który jest izomerem chiralnego L3 [25]. Z tak otrzymanego makrocyklu niechiralnego można następnie otrzymać kompleksy lantanowców(III) [26]. Zastąpienie fragmentu *trans*-1,2-diaminocykloheksanu w strukturze makrocyklu L3 przez fragment *trans*-1,2-diaminocyklopentanu prowadzi do kompleksów jedno- i dwurdzeniowych o budowie analogicznej do kompleksów L3 [27, 28].



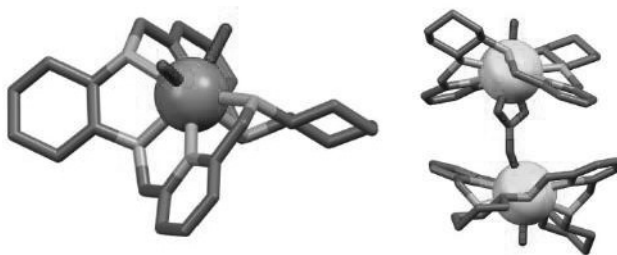
Rysunek 4. Struktury molekularne $[\text{Ce}(\text{L5})\text{Cl}_3]$ and $[\text{Eu}(\text{L6})(\text{NO}_3)_2]^+$ (jony metalu przedstawione jako kule, atomy wodoru i ligandy azotanowe pominięte dla uproszczenia)

Figure 4. Molecular structures of the $[\text{Ce}(\text{L5})\text{Cl}_3]$ and $[\text{Eu}(\text{L6})(\text{NO}_3)_2]^+$ (metal ions shown as spheres, hydrogen atoms and nitrate anions omitted for simplicity)

W templatowanej kondensacji 2,6-diformylopirydyny z enancjomerycznie czystą 1,2-difenyloetylenodiaminą otrzymuje się chiralne kompleksy lantanowców z makrocyklem L5 [29, 30]. Dla kompleksu Ce(III) struktura krystaliczna pokazuje stosunkowo płaską konformację makrocyklu z niewielkim skręceniem helikalnym i niewielkim dodatkowym wygięciem [29] (Rys. 4), które jest jednak znaczące dla kompleksów Eu(III) i Dy(III) [29, 30].

Z kolei czyste enancjomerycznie kompleksy La(III), Ce(III) i Eu(III) z ligandem makrocyklicznym L6, otrzymuje się w analogicznej syntezie z użyciem (*R*)-(+)-2,2'-diamino-1,1'-binaftyłu [31]. Zarówno wyniki modelowania metodami mechaniki molekularnej jak i struktura krystaliczna pokazują konformację kompleksów typu $[LnL6]^{+3}$ różniącą się od konformacji kompleksów lantanowców z ligandami typu L3 i L5. O ile w tych ostatnich obserwuje się umiarkowane helikalne skręcenie makrocyklu, mierzone np. wzajemnym skręceniem pierścieni pirydynowych, to dla kompleksów liganda L6 obserwuje się bardzo silne helikalne odkształcenie makrocyklu (Rys. 4), ze skretem pierścieni pirydynowych równym około 60 stopni, co stanowi największą wartość z dotychczas opisanych przypadków. Scharakteryzowano właściwości fotofizyczne tego typu kompleksów z jonami europu(III), terbu(III), gadolinu(III) i iterbu(III). W szczególności udało się wykazać, że kompleks Yb(III) wykazuje luminescencję w bliskiej podczerwieni związaną z przeniesieniem energii z liganda makrocyklicznego.

Znane są także enancjomerycznie czyste kompleksy lantanowców(III) z chiralnym makrocyklem L7, będącym aminową pochodną makrocyklu L3 [32-34]. Również w tych kompleksach obserwuje się skręcenie makrocyklu (Rys. 5). W przeciwieństwie do kompleksów L3, w których kierunek helikalnego skręcenia makrocyklu jest jednoznacznie zdeterminowany przez chiralność fragmentu diaminocykloheksanowego, w przypadku kompleksów L7 mogą występować różne formy diastereomeryczne. Na przykład dla enancjomeru $L7_{RRRR}$ można otrzymać kompleksy zarówno z prawo- jak i lewoskrętną formą helikalną. Co ciekawe, można w sposób odwracalny sterować tymi formami diastereomerycznymi i dokonać odwracalnej inwersji helikalności układu pod wpływem bodźca takiego jak zmiana rozpuszczalnika [32] lub wymiana ligandów aksjalnych [33].



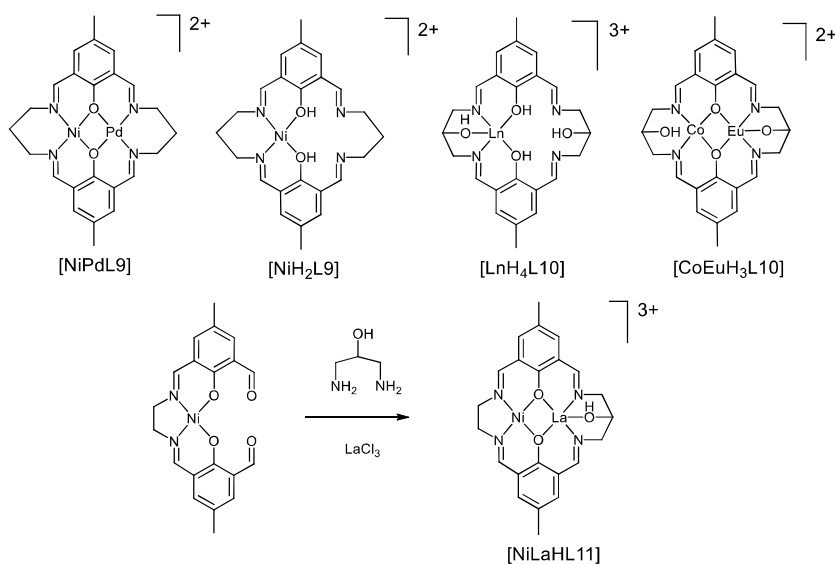
Rysunek 5. Struktury molekularne $[Lu(L6)(H_2O)_2]^{3+}$ and $[Eu_2(L6)_2(CO_3)(H_2O)_2]^{4+}$ (jony metalu przedstawione jako kule, atomy wodoru pominięte dla uproszczenia)

Figure 5. Molecular structures of $[Lu(L6)(H_2O)_2]^{3+}$ and $[Eu_2(L6)_2(CO_3)(H_2O)_2]^{4+}$ (metal ions shown as spheres, hydrogen atoms omitted for simplicity)

Ponadto znane są kompleksy niesymetrycznych heksaazamakrocykli aminowo-iminowych, takich jak L8, które otrzymuje się na drodze syntezy wieloetapowej [35].

Redukcja kompleksu Pb(II) makrocyklu L2 i następująca demetalacja prowadzi do wolnego makrocyklu typu aminowego, który zdolny jest kompleksować zarówno jony metali przejściowych jak i jony lantanowców. Zdolność do wiązania tych ostatnich można polepszyć wprowadzając na aminowych atomach azotu dodatkowe ramiona boczne z grupami donorowymi [36-39]. Innym ciekawym przykładem kompleksów lantanowców z aminowym makrocyklem pochodzącym z kondensacji typu [2+2] 2,6-diformylopirydyny z diaminami jest kompleks zawierający wiązania potrójne w szkieletcie makrocyklu [40].

1.2 KOMPLEKSY MAKROCYKLI [2+2] WYWODZĄCYCH SIĘ Z DIFORMYLOFENOLI

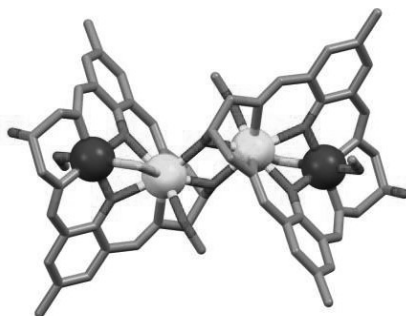


Rysunek 6. Skompleksowane jednostki makrocykliczne L9 i L10 oraz synteza heterodwurdzeniowego kompleksu L11 (ligandy aksjalne pominięte)

Figure 6. Complexed macrocyclic units L9 and L10 as well as synthesis of heterodinuclear complex of L11 (axial ligands omitted)

Kondensacja [2+2] 2,6-diformylofenoli z diaminami templatowana jonami metali przejściowych prowadzi do dwurdzeniowych kompleksów makrocykli zawierających dwa „przedziały” z zestawem donorowym N₂O₂, takich jak znane od dziesięcioleci kompleksy liganda Robsona L9 (Rys. 6) [6-8]. Makrocykl ten

tworzy także jednordzeniowe kompleksy metali przejściowych [41] oraz dwurdzeniowe kompleksy z jonami lantanowców(III), które otrzymuje się jednak w bardziej skomplikowany sposób [42]. Dla liganda Robsona można otrzymać nie tylko kompleksy homodwurdzeniowe, ale także kompleksy heterodwurdzeniowe zawierające dwa różne jony metali np. mieszany kompleks Ni(II) i Pd(II) wykazujący aktywność katalityczną w reakcjach Hecka i Suzuki [41]. Selekttywne otrzymanie takich kompleksów wymaga jednak przeprowadzenia syntezy etapowo. Dla analogicznego makrocyklu L10 z dodatkowymi ramionami bocznymi można podobnie otrzymać kompleks zawierający skoordynowane obok siebie jony kobaltu(II) i jon lantanowca(III) [43, 44]. Dla kompleksu Eu(III)/Co(II) struktura krystaliczna pokazuje istnienie w fazie stałej kompleksu czterordzeniowego (Rys. 7), który jest dimerem złożonym z dwóch heterodwurdzeniowych jednostek makrocyklicznych.

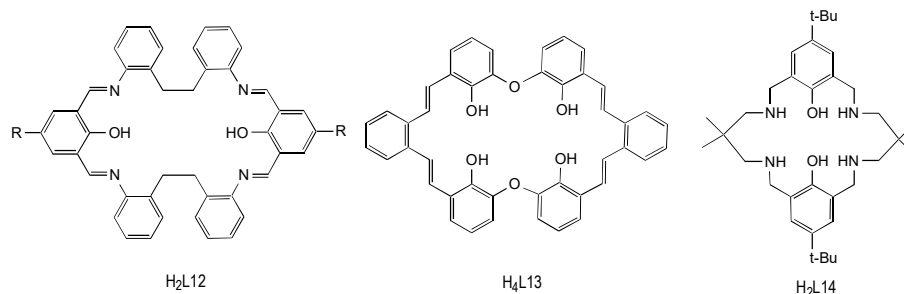


Rysunek 7. Struktura molekularna czterordzeniowego kompleksu L10 (jony Eu(III) przedstawione jako jasnoturkusowe kule, Co(II) jako niebieskie kule, atomy wodoru pominięte dla uproszczenia)

Figure 7. Molecular structure of tetranuclear complex of L10 (Eu(III) ions represented as light-turquoise spheres, Co(II) as blue spheres, hydrogen atoms omitted for simplicity)

Podobnie stosując dwa etapy syntezy templatowanej, można otrzymać kompleksy makrocykli niesymetrycznych zawierających dwa różne fragmenty diaminowe i dwa różne metale (Rys. 6). Sterując liczbą atomów donorowych w dwóch przedziałach można w ten sposób otrzymać kompleksy makrocyklu L11 zawierające skoordynowane obok siebie jony metali przejściowych i jony lantanowców [45]

Rozbudowanym analogiem makrocyklu Robsona jest imina [2+2] L12, w której zastosowano powiększony substrat diaminowy (Rys. 8) [46]. Heterobimetaliczny kompleks Co/Zn tego makrocyklu wykazuje aktywność jako katalizator polimeryzacji z otwarciem pierścienia.



Rysunek 8. Makrocykle L12-L14
Figure 8. Macrocycles L12-L14

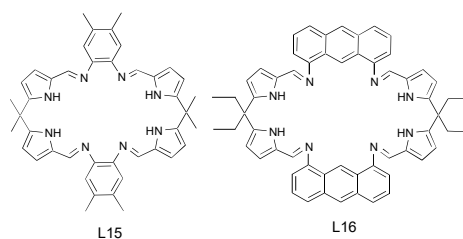
Innym sposobem rozbudowania makrocyklu fenolowego typu Robsona jest zastąpienie substratu typu 2,6-difomylofenolu bardziej rozbudowanym dialdehydem zawierającym dwie jednostki fenolowe. Prowadzi to do reakcji kondensacji typu [2+2] i otrzymania makrocyklu L13 [47-49]. W formie zdeprotonowanej makrocykl ten wiąże po bokach dwa jony kobaltu(III) w dwóch przedziałach typu salofenu N_2O_2 . Pozostawia to centralny zestaw sześciu atomów tlenu odpowiadający eterom koronowym. W tej centralnej wnęce O_6 wiązany może być jon gościa np. $K(I)$ lub $La(III)$, przy czym można sterować kinetyką wymiany takiego gościa za pomocą doboru dodatkowych ligandów aksjalnych.

Podobne rozbudowane jednostki budulcowe - dialdehydy zawierające dwa fragmenty fenolowe – były używane przez grupę W. Huanga do otrzymania szeregu rozbudowanych imin [2+2] z dodatkowymi ramionami bocznymi, które zdolne były wiązać dwa jony metali takie jak $Zn(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ [50-53] a także jony lantanowców(III) takie jak $Yb(III)$ [54]. Szeroko badane są także aminowe analogi makrocyklu Robsona takie jak ligand L14, którego kompleksy dicynkowe(II) używane są jako katalizatory w reakcjach insercji ditlenku węgla i polimeryzacji [55].

1.3. KOMPLEKSY INNYCH MAKROCYKLI [2+2]

Grupa prof. Love intensywnie bada kompleksy makrocykli iminowych powstających w wyniku kondensacji aromatycznych diaminy z dialdehydami zawierającymi fragment dipirolowy, takie jak makrocykle L15 i L16 (Rys. 9). Makrocykle te tworzą kompleksy wielordzeniowe np. dwurdzeniowe, czterordzeniowe i więcej rdzeniowe kompleksy z jonami takimi jak $U(III)$, $Mg(II)$ i $Zn(II)$ [56-60]. Inna duża makrocykliczna imina [2+2] tworzy kompleks dicynkowy(II), który jest obiecującym katalizatorem do polimeryzacji laktydów [61]. Warto też wspomnieć, że duże makrocykle powstające w wyniku

kondensacji dialdehydów i diamin mogą wiązać nie tylko kationy, ale również aniony [62].

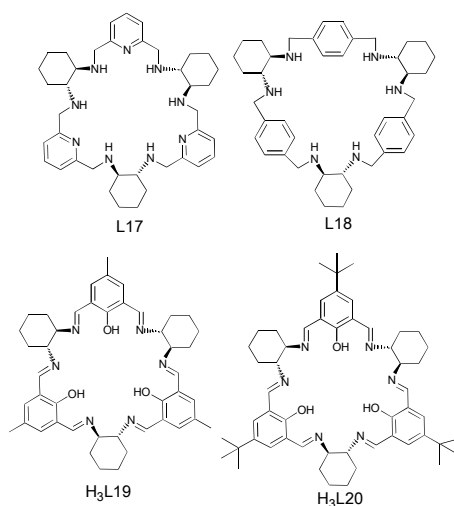


Rysunek 9. Makrocykle L15 i L16

Figure 9. Macrocyces L15 and L16

2. KOMPLEKSY MAKROCYKLI TYPU [3+3]

Niekiedy kondensacja dialdehydów aromatycznych z diaminami prowadzi do produktów typu [3+3]. W szczególności kondensacja z użyciem czystego enancjomerycznie *trans*-1,2-diaminocykloheksanu bez użycia jonów templatujących często prowadzi do selektywnego otrzymywania makrocykli tego typu zwanych triangliminami (pochodne diformylofenoli noszą także nazwę kalikssalenów). Warto wspomnieć, że triangliminy zostały odkryte w poznańskiej grupie prof. J. Gawrońskiego i są dalej intensywnie badane przez jego uczniów [4]. Redukcja tego typu makrocyklicznych zasad Schiffa [3+3] za pomocą borowodorku sodu prowadzi do analogicznych amin makrocyklicznych takich jak L17 i L18 (Rys. 10).

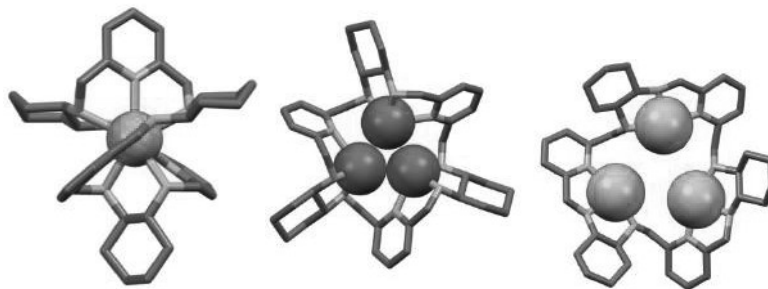


Rysunek 10. Makrocykle L17- L20 (enancjomery RRRRRR)

Figure 10. Macrocyces L17- L20 (RRRRRR-enantiomers)

Makrocycliczna amina L17 (otrzymana przez redukcję mieszaniny imin zawierających produkt [3+3]) pomimo dużych rozmiarów i posiadania 9 donorowych atomów azotu koordynuje tylko jeden duży jon metalu, taki jak jon lantanowca(III), Pb(II) czy Hg(II) [63-65]. Podobnie zachowują się inne analogiczne makrocykle [3+3] zawierające trzy jednostki pirydynowe [66, 67]. W kompleksach tego typu ligand L17 zawija się ściśle dookoła 9-koordynacyjnego jonu metalu, a dwie połowy makrocyklu tworzą rodzaj podwójnej helisy (Rys. 11). Dla tego samego enancjomeru liganda L17 można w odpowiednich warunkach selektywnie otrzymać enancjomerycznie czyste diastereoizomery kompleksów Ln(III) odpowiadające helisie lewo- i prawoskrętnej, co udowodniono na podstawie danych strukturalnych oraz spektroskopii NMR i CD. Wykazano także występowanie unikatowego zjawiska polegającego na odwróceniu kierunku helikalnego skręcenia liganda makrocyclicznego przy przejściu od kinetycznego do termodynamicznego produktu kompleksowania. Helikalna struktura kompleksów lantanowców(III) z makrocyklem L17 i możliwość otrzymania kompleksów zarówno z helisą prawo- jak i lewoskrętną związana jest z selektywną stabilizacją różnych form DNA, w szczególności z przeciwstawną stabilizacją GC-DNA przez przeciwne enancjomery tych kompleksów[65].

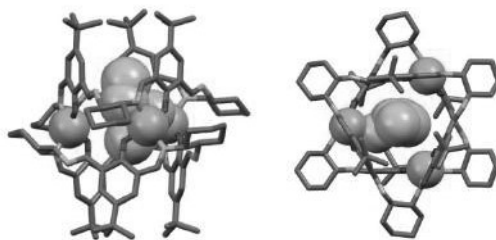
W przeciwieństwie do dużych jonów metali, które tworzą z L17 kompleksy jednordzeniowe, mniejsze jony metali przejściowych M(II) tworzą z tym makrocyklem kompleksy trójrdzeniowe lub dwurdzeniowe (Rys. 11) o ciekawych właściwościach magnetycznych [68, 69]. Innym przykładem kompleksu trójrdzeniowego z aminą makrocycliczną pochodzącą od kondensacji [3+3] jest kompleks cynkowy makrocyklu L18, wykazujący aktywność katalityczną w enancjoselektywnej hydrosililacji imin. [70].



Rysunek 11. Struktury molekularne kompleksów makrocyklu L17 z jonami Yb(III) (lewy), Cu(II) (środkowy) i Ni(II) (prawy). Jony metali przedstawione jako kule, dodatkowe ligandy aksjalne i atomy wodoru pominięte dla uproszczenia

Figure 11. Molecular structures of complexes of the macrocycle L17 with Yb(III) ions (left), Cu(II) ions (middle) and Ni(II) ions (right). Metal ions represented as spheres, axial ligands and hydrogen atoms omitted for simplicity

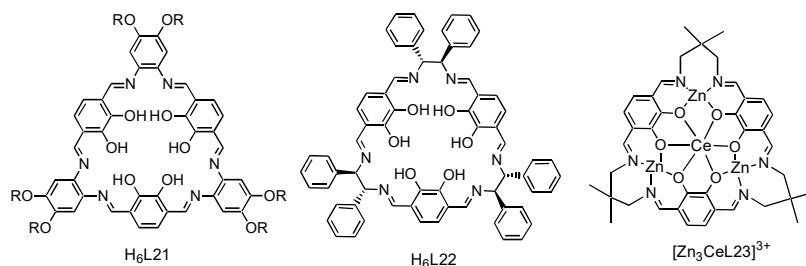
Imina L19 typu [3+3] otrzymana w nietemplatowanej kondensacji 2,6-diformylo-4-metylofenolu z enancjomerycznie czystym *R,R* lub *S,S-trans*-1,2-diaminocykloheksanem oraz analogiczna imina L20 z podstawnikiem *tert*-butylowym w reakcjach z solami dwuwartościowych metali przejściowych ulegają konwersji do skompleksowanych form typu [2+2], podobnie jak to zaobserwowano dla innych chiralnych imin [3+3] [71]. Dla chiralnych zasad Schiffa L19 i L20 można obserwować także powstawanie struktury supramolekularnej, w której trzy jony Zn(II) łączą dwa makrocykle tworząc rodzaj kapsuły $Zn_3(L20)_2$ [72, 73]. Trójwymiarowe cząsteczki kompleksów metali posiadające w centrum wnękę zdolną do pomieszczenia cząsteczek organicznych gości nazywane są klatkami metalo-organicznymi, kontenerami metal-organicznymi lub metalokawitandami. Tworzenie się klatek metalo-organicznych opartych o jony Zn(II) i chiralne makrocykle 3+3 związane jest z samorozpoznawaniem enancjomerycznym jednostek makrocyklicznych. Samorozpoznawanie to związane jest z dopasowywaniem się dwóch jednakowych enancjomerów makrocyklu L20 w kompleksie trójrdzeniowym cynku(II). Kompleksy takie mogą powstać także w wyniku kondensacji 2,6-diformylo-4-*tert*-butylofenolu i enancjomerycznie czystego *trans*-1,2-diaminocykloheksanu templatowanej octanem cynku(II) przy zastosowaniu stosunku stechiometrycznego odpowiednio 2:2:1. Co ciekawe, przy zastosowaniu w analogicznych warunkach stosunku stechiometrycznego reagentów 2:2:2 otrzymuje się selektywnie dwurdzeniowy kompleks Zn(II) mniejszego makrocyklu iminowego [2+2] typu Robsona, co stanowi pierwszy przykład selektywnego otrzymywania różnych produktów makrocyklicznych wyłącznie w oparciu o zastosowanie różnych ilości tego samego templat [72]. Dla niektórych z form krystalicznych kompleksów typu $Zn_3(L20)_2$ stwierdzono strukturę porowatą, w której występują kanały związane z wnękami kontenerów jak i kanały pomiędzy cząsteczkami tych kontenerów. Struktury porowate tego typu skutkowały właściwościami sorpcyjnymi gazów takich jak N_2 , H_2 , CH_4 i CO_2 .



Rysunek 12. Widok z boku i z góry struktury molekularnej kompleksu $Zn_3(L20)_2$ z uwieczoną w środku cząsteczką gościa – 2-butanolu (jony Zn(II) przedstawione jako fioletowe kule, cząsteczka gościa jako złote kule)

Figure 12. Side and top view of the molecular structure of the $Zn_3(L20)_2$ complex with the bound guest molecule of 2-butanol in the centre (Zn(II) ions represented as violet spheres, guest molecule as gold spheres)

Ponadto ten enancjomerycznie czysty kontener metal-organiczny oparty o jony cynku(II) i chiralny makrocykl L20 jest zdolny do rozpoznawania enancjomerycznego, tj. selektywnego wiązania chiralnych cząsteczek gości. W szczególności dla adduktu otrzymanego w reakcji z racemicznym 2-butanolem stwierdzono, że we wnętrzu enancjomeru *R* klatki $Zn_3(L20)_2$ wiąże się selektywnie izomer *S* tego chiralnego alkoholu. Struktura krystaliczna tego adduktu pokazuje wiązanie cząsteczki gościa wewnątrz ciasnej wnęki klatki poprzez koordynację grupy alkoholowej do jednego z atomów cynku (Rys. 12) [73]. Co więcej, takie enancjoselektywne wiązanie cząsteczek gości zostało wykorzystane do otrzymywania nowych kolumn chromatograficznych. Racemiczne alkohole, diole, związki epoksydowe, eter, estry halogenowane i halogenowęglowodory były rozdzielone na kolumnie GC wyprodukowanej na bazie enancjomerycznie czystego $Zn_3(L20)_2$, a enancjoselektywność podziału była w wielu przypadkach lepszą niż dla komercyjnej chiralnej kolumny beta-DEX 120 [74]. Ten sam kompleks był zastosowany jako wypełnienie dla elektrochromatografii kapilarnej co pozwoliło na rozdział enancjomerów np. kwasu migdałowego, a także na rozdział izomerów pozycyjnych nitrofenoli, nitrotoluenów, ksylenów i innych związków [75].

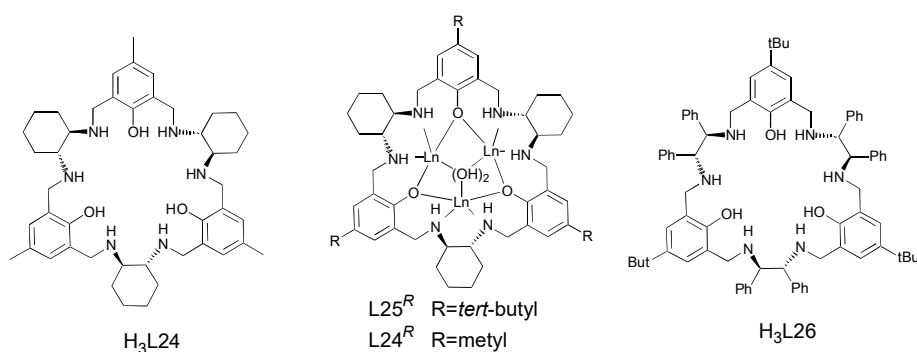


Rysunek 13. Makrocykle L21, L22 oraz skompleksowana heteroczwerniejowa jednostka L23
Figure 13. Macrocycles L21, L22 and the complexed heterotetranuclear unit of macrocycle L23

Interesujące iminy typu [3+3] takie jak L21 (Rys. 13) powstają w templatowanej kondensacji diamin (np. pochodnych 1,2-diaminobenzenu) z 1,4-diformylo-2,3-dihydroksybenzenem [76, 77]. Mogą one w swoim wnętrzu wiązać kilka jonów metali np. klaster zawierający siedem jonów Cd(II) lub Zn(II). Jednak najciekawsze kompleksy tego typu makrocykli zawierają trzy jony metali przejściowych skoordynowane w trzech otoczeniach typu N₂O₂ oraz dodatkowy duży jon lantanowca(III) skoordynowany centralnie w otoczeniu O₆ [78, 79]. Taki sam typ koordynacji obserwowany jest także dla makrocyklu L22, którego kompleks $[Er^{III}Zn^{II}_3L22(OAc)(NO_3)_2(H_2O)_{1.5}(MeOH)_{0.5}]$ [80] wykazuje wybitne właściwości magnesu pojedynczo-cząsteczkowego SMM (Single Molecule Magnet). Podobny heteroczwerniejowy kompleks makrocyklu L23 (Rys. 13)

zawierający jony cynku(II) i jony lantanowca(III) [81] jest efektywnym katalizatorem kopolimeryzacji tlenku cykloheksenu z ditlenkiem węgla.

Kolejnym przykładem gigantycznej iminy [3+3] z grupami fenolowymi, zdolnej do wiązania trzech jonów metali przejściowych jest pochodna trans-1,2-diaminocykloheksanu i dialdehydu będącego połączeniem dwóch fragmentów aldehydu salicylowego [82]. Bardzo ciekawy jest też układ makrocykliczny typu [3+3] zbudowany z połączonych trzech jednostek etylenodiaminy i trzech jednostek kompleksów tetraazamakrocyklicznych [83].

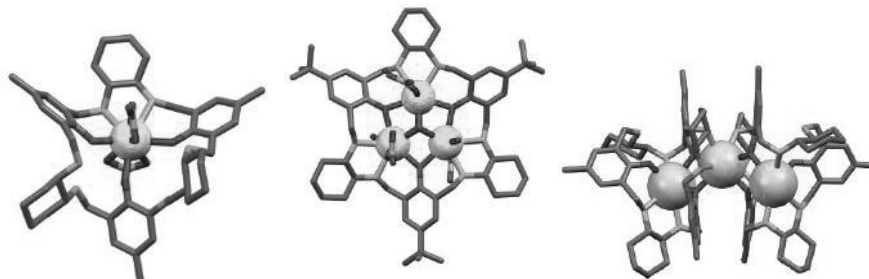


Rysunek 14. Makrocykle L24, L26 oraz skompleksowana trójrdzeniowa jednostka makrocykli L24 i L25 (izomery *RRRRRR*)

Figure 14. Macrocycles L24, L26 and the complexed trinuclear units of macrocycle L24 and L25 (*RRRRRR* enantiomers)

W przeciwieństwie do iminy L19 jej produkt redukcji, czyli chiralna makrocykliczna amina L24 (Rys. 14) tworzy trwale kompleksy Cu(II), Ni(II) i Zn(II), w których trzy jony metalu związane są wewnątrz pojedynczego makrocyklu [84]. Dla kompleksu miedzi(II) obserwuje się występowanie oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy jonami Cu(II) oraz bezprecedensowe połączenie geometrii kwadratowej, piramidy kwadratowej i bipiramidy tetragonalnej dla trzech różnych jonów Cu(II) związanych wewnątrz makrocyklu [84]. Makrocykl ten zdolny jest również do wiązania jonów lantanowców(III), w których L24 występuje na różnych stopniach protonacji liganda aminowego, a jednostka makrocykliczna może zawierać jeden, dwa lub trzy jony metalu [85-92]. Badania strukturalne wykazały tutaj dużą różnorodność konformacji makrocyklu w zależności od typu kompleksu (Rys. 15). W przypadku jednordzeniowych kompleksów Ln(III) z dodatkowo protonowaną formą makrocyklu, występuje nietypowa sytuacja koordynacji dodatniego jonu metalu do dodatnio naładowanej formy liganda $\text{H}_4\text{L24}^+$. Struktury krystaliczne takich kompleksów [85-87] pokazują większą deformację L24 w porównaniu ze

strukturami analogicznych kompleksów jednordzeniowych z obojętną lub pojedynczo zdeprotonowaną ujemną formą tego makrocyklu [92].

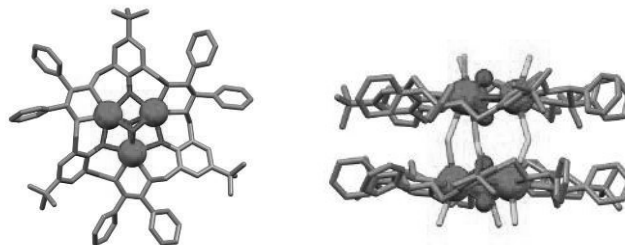


Rysunek 15. Struktury molekularne kompleksów $[\text{Eu}(\text{H}_4\text{L24})]^{4+}$ (lewy), $[\text{Gd}_3\text{L25}(\mu_3\text{-OH})_2]^{4+}$ (środkowy) i $[\text{La}_3(\text{L24})_2]^{3+}$ (prawy). Jony metali przedstawione jako kule, niektóre dodatkowe ligandy aksjalne i atomy wodoru pominięte dla uproszczenia

Figure 15. Molecular structures of complexes of $[\text{Eu}(\text{H}_4\text{L24})]^{4+}$ (left), $[\text{Gd}_3\text{L25}(\mu_3\text{-OH})_2]^{4+}$ (middle) and $[\text{La}_3(\text{L24})_2]^{3+}$ (right). Metal ions represented as spheres, some of the axial ligands and hydrogen atoms omitted for simplicity

Najciekawsze są jednak trójrdzeniowe lantanowców(III) z potrójnie zdeprotonowanym ligandem L24 oraz jego analogiem L25, dla których klaster typu hydrokso $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-OH})_2$ związany jest wewnątrz makrocyklu [88-92]. Ponadto dla jednej z form kompleksu neodymu(III) obserwuje się wiązanie klastera $[\text{Nd}_3(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_2]$ przez dwie jednostki makrocykliczne L24 [89]. Makrocykliczne kompleksy L24 i L25 zawierające jednostkę $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-OH})_2$ łączą chiralność z właściwościami magnetycznymi [89-91]. Dla trójrdzeniowego kompleksu Gd(III) stwierdzono występowanie oddziaływań antyferromagnetycznych, natomiast dla kompleksów Dy(III) wykazano właściwości typu SMM (Single Molecule Magnet). Największe spośród jonów lantanowców(III), to jest jony La(III) i Ce(III) są jednak zbyt duże, aby makrocykl L24 mógł koordynować trzy takie jony. W tym wypadku powstają kompleksy typu M_3L_2 , w których każda jednostka makrocykliczna wiąże tylko dwa jony metalu, przy czym jeden jon jest wspólny dla obydwu makrocykli w kompleksie (Rys. 15) [89, 92].

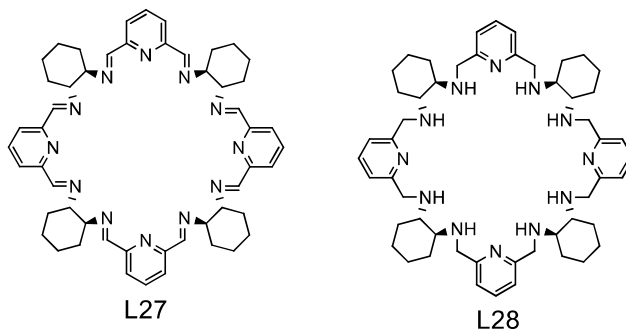
Podobnie jak amina makrocykliczna L24, również amina typu [3+3] L26 tworzy trójrdzeniowe kompleksy makrocykliczne z dwoma centralnymi mostkami typu hydrokso, ponadto możliwe jest także otrzymanie kompleksu sześciordzeniowego, w którym takie dwie trójrdzeniowe jednostki makrocykliczne połączone są przez dodatkowe mostkujące ligandy chlorkowe (Rys. 16). Dla kompleksów Dy(III) tego typu wykazano właściwości typu Single Molecule Magnet [93].



Rysunek 16. Struktury molekularne kompleksu $[\text{Dy}_3\text{L26}(\mu_3\text{-OH})_2]^{4+}$ (lewy) i $[\text{Dy}_6(\text{L26})_2(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_3]^{4+}$ (prawy). Jony metali przedstawione jako kule, niektóre dodatkowe ligandy aksjalne i atomy wodoru pominięte dla uproszczenia.

Figure 16. Molecular structures of complexes $[\text{Dy}_3\text{L26}(\mu_3\text{-OH})_2]^{4+}$ (left) and $[\text{Dy}_6(\text{L26})_2(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_3]^{4+}$ (right). Metal ions are represented as spheres, some of the axial ligands and hydrogen atoms omitted for simplicity

3. KOMPLEKSY MAKROCYKLI TYPU [4+4] i [6+6]

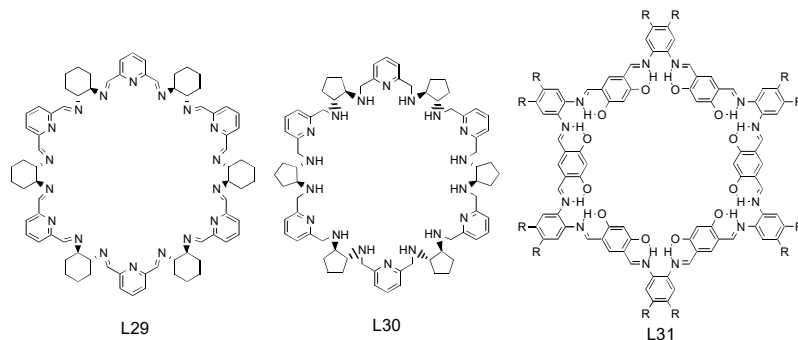


Rysunek 17. Makrocykle L27 i L28

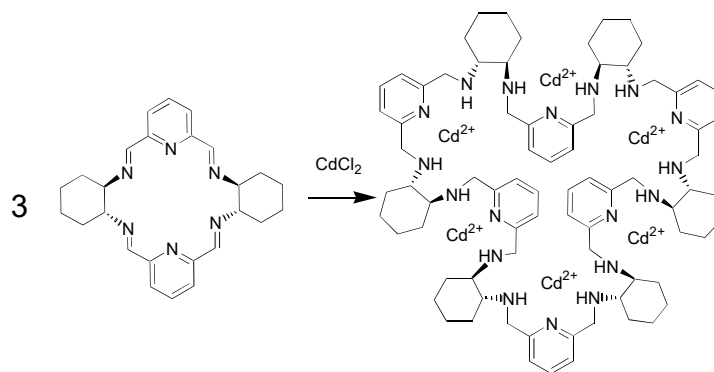
Figure 17. Macrocycles L27 and L28

Zastosowanie racemicznego *trans*-1,2-diaminocykloheksanu w reakcji kondensacji z 2,6-diformylpirydyną bez użycia templaty w postaci soli metalu prowadzi do mieszaniny wspomnianego niechiralnego makrocyklu [2+2] typu *mezo*, L4 oraz większego makrocyklu [4+4] L27 typu *mezo* zawierającego naprzemienne jednostki *R,R*- i *SS*-*trans*-1,2 diaminocykloheksanu (Rys. 17) [25]. Makrocykl L27 można wyizolować, a następnie poddać redukcji do odpowiadającej mu formy aminowej, czyli niechiralnego makrocyklu [4+4] typu *mezo* L28. Makrocykl ten jest doskonałym ligandem predysponowanym do tworzenia całego szeregu kompleksów czterordzeniowych z jonami metali przejściowych, jak również kompleksów dwurdzeniowych z jonami lantanowców(III) [94]. Innym przykładem makrocyklicznej iminy [4+4] zdolnej do wiązania wielu jonów metali

jest makrocykl, który można otrzymać z *trans*-1,2-diaminocykloheksanu i rozbudowanego dialdehydu zawierającego dwa fragmenty fenolowe [95].



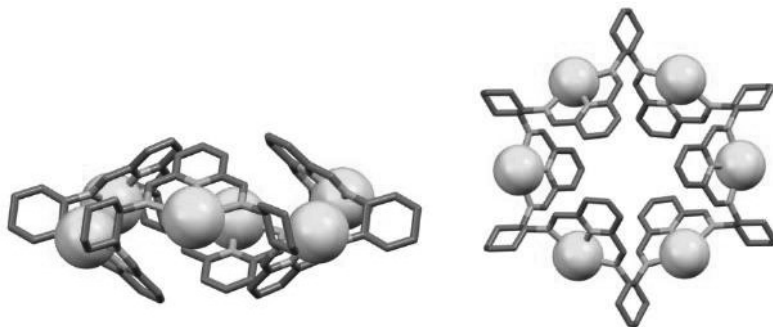
Rysunek 18. Makrocykle L29- L31
Figure 18. Macrocycles L29- L31



Rysunek 19. Templatowana reakcja powiększenia makrocyklu [2+2] do [6+6]
Figure 19. Templated expansion of the [2+2] macrocycle into the [6+6] macrocycle

Unikatowy efekt templatowy uzyskuje się w reakcji makrocyklu L4 z solami kadmu(II) [96]. W reakcji tej następuje przegrupowanie trzech molekuł makrocyklu [2+2] z utworzeniem sześciordzeniowego kompleksu Cd(II) z gigantycznym makrocyklem [6+6] typu mezo L29 zawierającym 18 donorowych atomów azotu (Rys. 18 i 19). Ogólnie powstawanie różnych makrocykli i oligomerów w układzie racemiczny *trans*-1,2-diaminocykloheksan/2,6-diformylopirydyna odpowiada koncepcji biblioteki dynamicznej [97, 98], a reakcja powiększenia makrocyklu odpowiada przesunięciu równowagi w takiej bibliotece wskutek kompleksowania jonów metalu. W sześciordzeniowym kompleksie kadmowym L29 przyjmuje konformację mocno pofałdowaną, dla której można wyróżnić sześć naprzemiennie

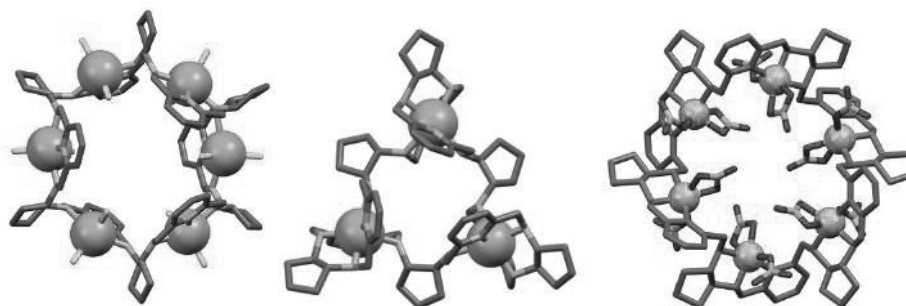
ułożonych sekcji w kształcie litery U, stanowiących miejsca koordynacyjne dla jonów Cd(II) (Rys. 20). Każda z takich sekcji zawiera trzy donorowe atomy azotu.



Rysunek 20. Widok z boku i z góry struktury molekularnej sześciordzeniowego kompleksu kadmu(II) z makrocylem L29 (jony metalu przedstawione jako kule, atomy wodoru i skoordynowane aniony chlorkowe pominięte dla uproszczenia)

Figure 20. Side and top view of the molecular structure of the hexanuclear cadmium(II) complex with macrocycle L29 (metal ions represented as spheres, hydrogen atoms and coordinated chloride anions omitted for simplicity)

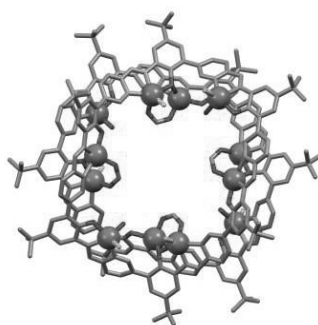
Podobne gigantyczne makrocykle powstają w analogicznej reakcji rozszerzenia makrocyklu [2+2] do makrocyklu [6+6] dla imin zawierających mieszane jednostki *trans*-1,2-diaminocykloheksanu i *trans*-1,2-diaminocyklopentanu [99] lub samego *trans*-1,2-diaminocyklopentanu [100]. Kompleks Cd(II) tej ostatniej iminy [6+6] może następnie ulec redukcji i demetalacji do wolnej analogicznej aminy [6+6] L30. Makrocykl ten zdolny jest tworzenia kompleksów sześciordzeniowych z jonami Zn(II) i Ni(II) oraz trójrdzeniowych kompleksów Zn(II) [101]. Struktury tych związków pokazują różnorodne sposoby koordynacji tego liganda. W sześciordzeniowym kompleksie cynku(II) każdy z jonów metalu wykazuje geometrię zniekształconej bipyramidy trygonalnej i związany jest przez sekcję N3 makrocyklu poprzez trzy atomy azotu. W kompleksie niklowym jony Ni(II) wykazują zniekształconą geometrię oktaedryczną a makrocykl jest bardziej otwarty. Z kolei w trójrdzeniowym kompleksie cynku jony Zn(II) są oktaedryczne a makrocykl zawija się dookoła tych jonów tworząc otoczenie N6 (Rys. 21). Analogiczne kompleksy sześciordzeniowe tworzy makrocykliczna amina [6+6] zbudowana z jednostek 1,2-diaminocykloheksanu, będąca produktem redukcji makrocyklu L29 [94].



Rysunek 21. Struktury molekularne kompleksów makrocyklu L30: sześciordzeniowy kompleks Zn(II) (lewy), trójrdzeniowy kompleks Zn(II) (środkowy) i sześciordzeniowy kompleks Ni(II) (prawy). Jony metali przedstawione jako kule, atomy wodoru pominięte dla uproszczenia

Figure 21. Molecular structures of complexes of the macrocycle L30: hexanuclear Zn(II) complex (left), trinuclear Zn(II) complex (middle) and hexanuclear Ni(II) complex (right). Metal ions represented as spheres, hydrogen atoms omitted for simplicity

Innym gigantycznym makrocyklem jest imina powstająca w wyniku autokondensacji sześciu cząsteczek prekursora zawierającego pierścień fenolowy z dodatkową grupą aminową połączony z pierścieniem pirydynowym z zabezpieczoną grupą aldehydową [102]. Ten iminowy makrocykl zawiera podobnie jak L30 sześć pierścieni pirydynowych, a w sześciordzeniowym kompleksie Zn(II) jony metalu koordynowane są w sekcjach makrocyklu z atomami donorowymi N2O. Ponadto dwie takie jednostki makrocykliczne łączą się jedna nad drugą przez dodatkowe mostkujące grupy karboksylanowe (Rys 22). Kompleks ten jest obiecującym kandydatem na katalizator, który może być sterowany allosterycznie. Obiecującym kandydatem do tworzenia kompleksów sześciordzeniowych jest także gigantyczna imina [6+6] L31 (Rys. 18) [103].



Rysunek 22. Widok z góry na dwie sześciordzeniowe jednostki makrocykliczne kompleksu Zn(II) połączone mostkami karboksylanowymi (atomy wodoru i część ligandów karboksylanowych pominięte dla uproszczenia)

Figure 22. Top view of two hexanuclear Zn(II) macrocyclic units linked by carboxylate bridges (hydrogen atoms and part of the carboxylate ligands are omitted for simplicity)

UWAGI KOŃCOWE

Jednoczesne związanie kilku jonów metalu obok siebie wewnątrz dużych makrocykli stwarza możliwość otrzymania unikatowych układów, w których struktura kompleksu i oddziaływania pomiędzy jonami mogą być modulowane w szerokim zakresie. W szczególności różnorodność potencjalnych prekursorów w tworzeniu makrocyklicznych zasad Schiffa oraz możliwość ich redukcji do odpowiednich makrocykli aminowych, które można dalej funkcjonalizować, stwarza bardzo szerokie możliwości w projektowaniu i syntezie nowych ligandów. Kolejne możliwości stwarza przejście z makrocyklicznych układów 2-wymiarowych do 3-wymiarowych klatek [72, 73] lub kryptandów [104]. Wiele z makrocyklicznych kompleksów wielordzeniowych wykazuje aktywność katalityczną w różnych reakcjach, w tym w hydrolitycznym rozszczepieniu RNA i DNA. Duże makrocykle o odpowiednio zaplanowanym zestawie atomów donorowych stwarzają tutaj możliwość jednoczesnego związania różnych typów jonów metali, które mogłyby w sposób synergistyczny uczestniczyć w procesie katalitycznym. W przypadku kompleksów makrocykli chiralnych obiecujące są potencjalne zastosowania ich kompleksów jako katalizatorów enancjoselektywnych oraz jako odczynników do analizowania i rozdzielania enancjomerów chiralnych cząsteczek gości. W ramach tej grupy kompleksów istnieje także możliwość otrzymania związków, które wykazują połączenie kilku ważnych cech takich jak chiralność, aktywność katalityczna, właściwości luminescencyjne, ferromagnetyzm i inne. Przykładem takich związków wielofunkcyjnych są chiralne magnetyki. Materiały takie mogą wykazywać efekty związane jednocześnie z chiralnością i magnetyzmem np. dichroizm magneto-chiralny (MChD).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L.F. Lindoy, K.-M. Park, S.S. Lee, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1713.
- [2] F.-F. Chang, K. Zhang, W. Huang, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 363.
- [3] W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, J. Lisowski, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2156.
- [4] M. Kwit, J. Grajewski, P. Skowronek, M. Zgorzelak, J. Gawroński, *Chem. Rec.*, 2019, **19**, 213.
- [5] S. Zhang and L. Zhao, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 2535.
- [6] P.A. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 953.
- [7] P.A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1311.
- [8] P.A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 1717.
- [9] C.D. Meyer, C.S. Joiner, J.F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1705.
- [10] N.E. Borisova, M.D. Reshetova and Y.A. Ustynyuk, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 46.
- [11] L.J. Chen, H.B. Yang, M. Shionoya, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 2555.
- [12] H. Jędrzejewska, A. Szumna, *Chem. Rev.* 2017, **117**, 4863.
- [13] J. Crassous, *Chem. Commun.* 2012, **48**, 9684.
- [14] W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chim. Acta* 1980, **45**, 147.
- [15] A. B. Canaj, S. Dey, E.R. Mart, C. Wilson, G. Rajaraman, M. Murrie, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **58**, 14146.
- [16] M.A. Fik-Jaskółka, I. Pospieszna-Markiewicz, G.N. Roviello, M. Kubicki, W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, *Inorg. Chem.* 2021, **60**, 2122.

- [17] P. Starynowicz, J. Lisowski, *Polyhedron*, 2015, **85**, 232.
- [18] J. Lisowski, J. Mazurek *Polyhedron* 2002, **21**, 811.
- [19] J. Lisowski, S. Ripoli, L. Di Bari, *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 1388.
- [20] J. Lisowski, P. Starynowicz, *Inorg. Chem. Commun.* 2003, **6**, 593.
- [21] J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5567.
- [22] P. Starynowicz, J. Lisowski, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 8717.
- [23] S.W.A. Bligh, N. Choi, E.G. Evagorou, M. McPartlin, K.N. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 3169.
- [24] A. Krezel, J. Lisowski, *J. Inorg. Biochem.*, 2012, **107**, 1.
- [25] J. Gregoliński, J. Lisowski, T. Lis, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 3161.
- [26] J. Gregoliński, A. Kochel, J. Lisowski *Polyhedron* 2006, **25**, 2745.
- [27] J. Gregoliński, K. Ślepokura, *Polyhedron*, 2020, **181**, 114433.
- [28] J. Gregoliński, K. Ślepokura, *Polyhedron*, 2018, **147**, 15.
- [29] J. Lisowski, J. Mazurek *Polyhedron* 2003, **22**, 2877.
- [30] Z.H. Li, Y.Q. Zhai, W.P. Chen, Y.S. Ding, Y.Z. Zheng, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 16219.
- [31] M. Paluch, P. Gawryszewska, T. Lis, J. Lisowski, *Polyhedron*, 2010, **29**, 3387.
- [32] J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Inorg. Chem.* 2007, **46**, 7923.
- [33] A. Gerus, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12450.
- [34] A. Gerus, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Polyhedron*, 2019, **170**, 115.
- [35] K. Wolska, J. Janczak, P. Gawryszewska, J. Lisowski *Polyhedron*, 2021, **198**, 115057.
- [36] R. Lamelas, R. Bastida, E. Labisbal, A. Macias, T. Pereira, P. Perez-Lourido, L. Valencia, J.M. Vila, C. Nunez, *Polyhedron*, 201, **160**, 180.
- [37] R. Lamelas, R. Bastida, E. Labisbal, A. Macias, T. Pereira, P. Perez-Lourido, L. Valencia, J.M. Vila, C. Nunez, *Polyhedron*, 2019, **160**, 180.
- [38] A. Nonat, D. Esteban-Gomez, L. Valencia, P. Perez-Lourido, J.L. Barriada, L.J. Charbonniere, C. Platas-Iglesias, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 4035.
- [39] G. Castro, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gomez, P. Perez-Lourido, C. Platas-Iglesias, L. Valencia, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 3490.
- [40] K.M. Kirschner, S.C. Ratvasky, M. Pink, J.M. Zaleski, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 9225.
- [41] (a) P. Starynowicz, J. Lisowski, *Chem. Commun.*, 1999, 769; (b) E. Mieczynska, J. Lisowski, A.M. Trzeciak, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **431**, 145.
- [42] F.-X. Shen, K. Pramanik, P. Brandão, Y.-Q. Zhang, N.C. Jana, X.-Y. Wang, A. Panja *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 14169.
- [43] P. Gawryszewska, J. Lisowski, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **383**, 220.
- [44] M. Hołynska, P. Gawryszewska, J. Lisowski, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **71**, 27.
- [45] J. Lisowski, P. Starynowicz, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1351.
- [46] K. Wang, T.J. Prior, C. Redshaw, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 11279.
- [47] Y. Sakata, M. Tamiya, M. Okada, S. Akine, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, **141**, 15597.
- [48] Y. Sakata, M. Okada, M. Tamiya, S. Akine, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 7595.
- [49] Y. Sakata, C. Murata, S. Akine, *Nat. Commun.* 2017, **8**, 16005.
- [50] P.-C. Zhao, F.-F. Chang, F.-D. Feng, W. Huang *Inorg. Chem.* 2020, **59**, 7504.
- [51] K. Zhang, H. F. Qian, L. Zhang, W. Huang, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 675.
- [52] K. Zhang, C. Jin, H.Q. Chen, G. Yin, W. Huang, *Chem. – Asian J.*, 2014, **9**, 2534.
- [53] G.F. Feng, Y.S. Shi, L. Zhang, R.G. Shi, W. Huang, R.Y. Wang, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 15881.
- [54] K. Zhang, L. Zhang, S. Zhang, Y. Hu, Y.X. Zheng, W. Huang, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 5295.
- [55] C. Romain, J. A. Garden, G. Trott, A. Buchard, A. J. P. White, C. K. Williams, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 7367.
- [56] P.L. Arnold, C.J. Stevens, J.H. Farnaby, M.G. Gardiner, G.S. Nichol, J.B. Love, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 29, 10218.

- [57] T. Cadenbach, J.R. Pankhurst, T.A. Hofmann, M. Curcio, P.L. Arnold, J.B. Love, *Organometallics* 2015, **34**, 2608.
- [58] J.W. Leeland, F.J. White, J.B. Love, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 7320.
- [59] P.L. Arnold, E. Hollis, G.S. Nichol, J.B. Love, J.-C. Griveau, R. Caciuffo, N. Magnani, L. Maron, L. Castro, A. Yahia, S.O. Odoh, G. Schreckenbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 3841.
- [60] J.R. Pankhurst, S. Paul, Y.Q. Zhu, C.K. Williams, J.B. Love, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 4887.
- [61] A. Thevenon, C. Romain, M.S. Bennington, A.J.P. White, H.J. Davidson, S. Brooker, C.K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 8680.
- [62] J.L. Sessler, E. Katayev, G.D. Pantos, P. Scherbakov, M.D. Reshetova, V.N. Khrustalev, V.M. Lynch, Y.A. Ustynyuk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11442.
- [63] J. Gregoliński, J. Lisowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6122.
- [64] J. Gregoliński, P. Starynowicz, K.T. Hua, J.L. Lunkley, G. Muller, J. Lisowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 17761.
- [65] C.Q. Zhao, J.S. Ren, J. Gregoliński, J. Lisowski and X.G. Qu, *Nucleic Acids Research*, 2012, **40**, 8186.
- [66] J. Gregoliński, T. Lis, M. Cyganik, J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11527.
- [67] J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 16345.
- [68] M. Löffler, J. Gregoliński, M. Korabik, T. Lis, J. Lisowski, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 15586.
- [69] A. Gonzalez-Alvarez, I. Alfonso, J. Cano, P. Diaz, V. Gotor, V. Gotor-Fernandez, E. Garcia-Espana, S. Garcia-Granda, H. R. Jimenez, F. Lloret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6055.
- [70] J. Gajewy, J. Gawroński and M. Kwit, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 3863.
- [71] J.-C. Jiang, Z.-L. Chu, W. Huang, G. Wang, X-Z. You, *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 5897.
- [72] A. Sarnicka, P. Starynowicz, J. Lisowski, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2237.
- [73] J. Janczak, D. Prochowicz, J. Lewinski, D. Fairen-Jimenez, T. Bereta, J. Lisowski, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 598.
- [74] S.M. Xie, N. Fu, L. Li, B.Y. Yuan, J.H. Zhang, Y.X. Li, L.M. Yuan, *Anal. Chem.* 2018, **90**, 9182.
- [75] Z. Li, Z. Mao, W. Zhou, Z. Chen, *Anal. Chim. Acta* 2020, **1094**, 160.
- [76] P.D. Frischmann, G.A. Facey, P.Y. Ghi, A.J. Gallant, D.L. Bryce, F. Lelj, M.J. MacLachlan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3893.
- [77] T. Nabeshima, H. Miyazaki, A. Iwasaki, S. Akine, T. Saiki, C. Ikeda, S. Sato, *Chem. Lett.*, 2006, **35**, 1070.
- [78] S. Dhers, H.L.C. Feltham, M. Rouzies, R. Clerac, S. Brooker, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 18089.
- [79] H.L.C. Feltham, C. Dumas, M. Mannini, E. Otero, P. Sainctavit, R. Sessoli, C.J. Meledandri, S. Brooker, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 2517.
- [80] A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 4016.
- [81] H. Nagae, R. Aoki, S. Akutagawa, J. Kleemann, R. Tagawa, T. Schindler, G. Choi, T.P. Spaniol, H. Tsurugi, J. Okuda, K. Mashima, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 2492.
- [82] M. Kwit, B. Żabicka, J. Gawroński, *Dalton Trans.*, 2009, 6783.
- [83] J. Małęcka, U. Lewandowska, R. Kamiński, I. Mames, A. Więckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, K. Woźniak *Chem. Eur. J.* 2011, **17**, 12385.
- [84] M.J. Kobyłka, J. Janczak, T. Lis, T. Kowalik-Jankowska, J. Kłak, M. Pietruszka, J. Lisowski, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 1503.
- [85] M. Paluch, J. Lisowski, T. Lis, *Dalton Trans.* 2006, 381.
- [86] S.-Y. Lin, C. Wang, L. Zhao, J. Wua, J. Tang, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 223,
- [87] M. Paluch, J. Lisowski, *J. Alloys. Comp.* 2008, **451**, 443.

- [88] M. Paluch, K. Ślepokura, T. Lis, J. Lisowski, *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, **14**, 92.
- [89] M. J. Kobyłka, K. Ślepokura, M. A. Rodicio, M. Paluch, J. Lisowski, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 12893.
- [90] S.-Y. Lin, Y.-N. Guo, Y. Guo, L. Zhao, P. Zhang, H. Ke, J. Tang, *Chem. Commun.* 2012, **48**, 6924.
- [91] S.-Y. Lin, C. Wang, L. Zhao, J. Tang, *Chem. Asian J.* 2014, **9**, 3558.
- [92] K. Wydra, M. J. Kobyłka, T. Lis, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 2096.
- [93] T. Bereta, A. Mondal, K. Ślepokura, Y. Peng, A.K. Powell, J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 4201.
- [94] T. Paćkowski dane niepublikowane.
- [95] Y. Hu, L. Zhang, F.F. Chang, P.C. Zhao, G.F. Feng, K. Zhang, W. Huang, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 8260.
- [96] T. Paćkowski, J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Tetrahedron Lett.*, 2018, **59**, 3669.
- [97] M.E. Belowich, J.F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2003.
- [98] N.M. Rue, J. Sun, R. Warmuth, *Isr. J. Chem.*, 2011, **51**, 743.
- [99] R. Frydrych, K. Ślepokura, A. Bil, J. Gregoliński, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 5695.
- [100] J. Gregoliński, K. Ślepokura, T. Paćkowski, J. Lisowski, *Org. Lett.* 2014, **16**, 4372.
- [101] J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 12719.
- [102] T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Nat. Commun.* 2017, **18**, 129
- [103] J.K.H. Hui, M.J. MacLachlan, *Chem. Commun.*, 2006, 2480.
- [104] A. Gerus, K. Ślepokura, J. Panek, A. Turek, J. Lisowski, *J. Org. Chem.*, 2018, **83**, 6748.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 marca 2021 r.