

1. STRESZCZENIE

Przedmiotem tego doktoratu były związki makrocykliczne wywodzące się z *trans*-1,2-diaminocykloheksanu oraz 2,6-diformylopirydyny. W ramach prowadzonych badań otrzymano 12 nowych makrocykli (w tym 3 makrocykle o bardzo dużych rozmiarach) oraz kryptandów, dla 8 z tych nowych ligandów makrocyklicznych wyznaczono struktury krystaliczne. Otrzymano także 32 nowe kompleksy tego typu makrocykli z jonami: Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Co(II), Ag(I), Au(III), Fe(II), Na(I) i K(I). Dla 18 z tych kompleksów wyznaczono struktury krystaliczne.

Jako substraty do dalszych syntez wykorzystano znane wcześniej makrocykle [2+2] **L1** i [4+4] **L5** powstające w kondensacji racemicznego *trans*-1,2-diaminocykloheksanu oraz 2,6-diformylopirydyny. Opracowano metodę oczyszczania makrocyklu iminowego **L5** zanieczyszczonego makrocyklem **L1**, polegającą na wykorzystaniu selektywnego kompleksowania makrocyklu **L1** w obecności azotanu(V) ołowiu. W tej reakcji odzyskiwany jest także makrocykl **L2** jako zredukowana forma makrocyklu **L1**. Zredukowano czystą iminę makrocykliczną *mezo*-**L5** otrzymując analogiczną aminę makrocykliczną *mezo*-**L6**.

Opracowano metodę otrzymywania wielkich amin makrocyklicznych poprzez wykorzystanie niezwyklej reakcji „zszywania” kilku jednostek makrocykla iminowego **L1** typu *mezo*-[2+2] templatowanej jonami kadmu(II). Wynikiem tej reakcji są wielkie parzyste makrocykle iminowe [6+6], [8+8] itp. w formie kompleksów z jonami Cd²⁺, które następnie poddane redukcji oraz demetalacji prowadzą do otrzymania amin makrocyklicznych. Opracowano metodę wydzielania makrocykli aminowych [6+6] **L8** oraz **L10** w postaci soli kwasów mineralnych. W trakcie badań nad tym zagadnieniem przebadano bibliotekę dynamicznych kadmowych kompleksów iminowych wywodzących się z *rac-trans*-1,2-DACH oraz 2,6-DFP. Określono warunki otrzymywania produktów o kinetycznej i termodynamicznej trwałości.

Makrocykliczna amina [2+2] **L2** została wykorzystana w reakcji *N,N*-alkilacji w celu otrzymania kryptandu **M22** zawierającego dwa dodatkowe fragmenty pirydynowe, zdolnego do wiązania jonów Na⁺ oraz K⁺. W tego typu reakcji otrzymano także pół-kryptand **M21** zawierający jeden dodatkowy fragment pirydynowy, który posłużył następnie do otrzymania kompleksów metali przejściowych.

Dla wszystkich otrzymanych makrocykli: **L6**, **L8**, **L10**, **M21**, **M22** wykonano pełną charakterystykę spektroskopową w oparciu o metody 2D NMR i ESI MS, a także przeprowadzono analizę rentgenostrukturalną ich pochodnych z kwasami mineralnymi. Dla ligandów **L6**, **L8**, **M21** oraz **M22** przeprowadzono badanie zdolności koordynacyjnych dla metali przejściowych układu okresowego. Dla liganda **L6** przeprowadzono kompleksowanie z wykorzystaniem soli: CuSO₄, CoSO₄, NiSO₄, ZnSO₄,

Ag_2SO_4 , CuCl_2 , ZnCl_2 , PdCl_2 , AuCl_3 , $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ oraz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Struktury krystaliczne tych kompleksów pokazują dużą różnorodność sposobów kompleksowania przez **L6** co skutkuje powstawaniem ciekawych kompleksów wielordzeniowych. Dla liganda **L8** przeprowadzono kompleksowanie z wykorzystaniem soli: CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , oraz ZnCl_2 otrzymując m.in. kompleksy sześciordzeniowe. Dla liganda **M21** przeprowadzono kompleksowanie z wykorzystaniem soli: CuSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 , FeSO_4 , CuCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ oraz $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ uzyskując kompleksy jednordzeniowe o nietypowej sferze koordynacyjnej. Dla wszystkich otrzymanych związków kompleksowych przeprowadzono pełną analizę spektroskopową oraz dla otrzymanych monokryształów wykonano pomiary rentgenostrukturalne.