



Mateusz Woźny

Tetraazamakrocycliczne kompleksy niklu i miedzi  
jako elektroaktywne elementy rotaksanów  
i rotaksanowych przełączników molekularnych

PRACA DOKTORSKA WYKONANA POD KIERUNKIEM  
prof. dr hab. Bohdana Korybut-Daszkiewicza

A 21-6  
K-C-123  
K-3-152



Instytut Chemii Organicznej PAN  
Warszawa 2013

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.357/14**





3. Org. 357/14

Dziękuję mojemu Promotorowi,  
prof. dr hab. Bohdanowi Korybut-Daszkiewiczowi  
za przekazaną wiedzę, doświadczenie i życzliwość,  
a także Koleżankom i Kolegom z IChO PAN oraz WCh UW  
za owocną współpracę w dobrej atmosferze.



Praca ta była finansowana ze środków:

Narodowego Centrum Nauki -  
projekty badawcze N N204 151640 (2011-2014)  
oraz 2011/01/N/ST5/05560 (2011-2013)

Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa -  
projekty „Mazowieckie Stypendium Doktoranckie” (2009)  
oraz „Potencjał naukowy wsparciem dla gospodarki Mazowsza  
- stypendia dla doktorantów” (2011-2012)



# Spis treści

<b>I. Wprowadzenie i przegląd literaturowy</b>	1
1. Rotaksanowe i katenanowe przełączniki molekularne	2
2. Synteza i właściwości rotaksanów i katenanów bazujących na oddziaływaniach $\pi$ - $\pi$	9
3. Typowe tektony w rotaksanach i katenanach donorowo-akceptorowych	20
4. Nienasycone tetraazamakrocycliczne kompleksy niklu(II) i miedzi(II)	23
5. Cele pracy doktorskiej	32
<b>II. Badania nad syntezą rotaksanów z <math>\pi</math>-donorowymi jednostkami kompleksów TAM<sup>0</sup></b>	
6. Synteza jednocentrowych kompleksów TAM <sup>0</sup> jako potencjalnych osi rotaksanowych	34
7. Synteza niesymetrycznych jednocentrowych kompleksów TAM <sup>0</sup>	39
8. Synteza dwu- i trójcentrowych kompleksów TAM <sup>0</sup>	42
9. Reakcje demetalacji miedziowych kompleksów TAM <sup>0</sup>	46
10. Badania nad szablonową syntezą rotaksanów	51
11. Badania nad syntezą rotaksanów w środowisku SAM	54
12. Synteza katenanów i rotaksanów w warunkach kontroli termodynamicznej	62
<b>III. Synteza rotaksanów z <math>\pi</math>-akceptorowymi jednostkami kompleksów TAM<sup>2+</sup></b>	74
13. Oddziaływanie dibenzo-24-korony-8 z kompleksami TAM <sup>2+</sup>	75
14. Synteza niesymetrycznych kompleksów TAM <sup>2+</sup>	79
15. Synteza rotaksanowych przełączników molekularnych	84
16. Procesy dynamiczne zachodzące w rotaksanowych przełącznikach	93
<b>IV. Część eksperymentalna</b>	104
17. Uwagi ogólne dotyczące syntez i analiz otrzymanych związków	105
18. Przepisy syntetyczne i wyniki analiz strukturalnych	108
19. Badania elektroanalitycznych monowarstw i roztworów	133
<b>V. Podsumowanie</b>	139
Bibliografia	142
Dorobek naukowy	148

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ADP	adenozyno-5'-difosforan
ATP	adenozyno-5'-trifosforan
BPP34C10	bis( <i>p</i> -fenyleno)-34-korona-10
BIPY <sup>2+</sup>	4,4'-bipirydyniowy kation
BPQT <sup>2+</sup>	1,1'-[1,4-fenylenobis(metyleno)]bis(4,4'-bipirydyniowy) kation
BPTTF	bispirolotetratiafulwalen
CBPQT <sup>4+</sup>	cyklobis(parakwat- <i>p</i> -fenylenowy) kation
CT	przeniesienie ładunku ( <i>charge transfer</i> )
CV	woltamperometria cykliczna ( <i>cyclic voltammetry</i> )
DB24C8	dibenzo-24-korona-8
DCC	dynamiczna chemia kowalencyjna ( <i>dynamic covalent chemistry</i> )
DNP	1,5-dioksynaftalenowa grupa
Fc/Fc <sup>+</sup>	ferrocen/ferroceniowy kation
HQ	hydrochinonowa grupa
HT	1-heksanotiol
MPTTF	monopirolotetratiafulwalenowa grupa
MSE	elektroda siarczanowo-rtęciowa ( <i>mercurous sulfate electrode</i> )
NPV	woltamperometria pulsowa normalna ( <i>normal pulse voltammetry</i> )
SAM	monowarstwa samorganizowana ( <i>self-assembled monolayer</i> )
SWV	woltamperometria fali prostokątnej ( <i>square wave voltammetry</i> )
TAM	tetraazamakrocykl, tetraazamakrocycliczny (kompleks)
TAM <sup>0</sup>	neutralny kompleks tetraazamakrocycliczny (TAMCu lub TAMNi)
TAM <sup>2+</sup>	kationowy kompleks tetraazamakrocycliczny (TAMCu <sup>2+</sup> lub TAMNi <sup>2+</sup> )
TBAHFP	heksafluorofosforan tetrabutylamonowy

## SYMBOLE ZWIĄZKÓW

W pracy przyjęto następujący sposób numerowania związków chemicznych:

- znane związki numerowane są kursywą (***1***...), zaś nowe normalną czcionką (**11**...),
- kluczowe substraty reprezentowane są nazwami **ometM<sup>2+</sup>**, **diolM** oraz **bismMM<sup>4+</sup>** (ostatni symbol oznacza kompleks bismakrocycliczny z dwoma łącznikami (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>, o ile nie stwierdzono inaczej),
- symbole kompleksów kationowych uwzględniają wartość ładunku sumarycznego (np. **40NiNi<sup>4+</sup>**), a przemilczanymi przeciwionami są aniony heksafluorofosforanowe,
- związki mechanicznie związane oznaczane są wcześniej występującymi symbolami komponentów rozdzielonymi kropką (np. **40NiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**).

# **Wprowadzenie i przegląd literaturowy**

W wykładzie „*There's Plenty of Room at the Bottom*”, postrzeganym dziś w roli manifestu nanotechnologicznego, R. P. Feynman poświęca uwagę nanomaszynom, które manipulując pojedynczymi atomami, dokonują syntez chemicznych.<sup>1</sup> Obecnie maszyny molekularne, stanowiące obiekt zainteresowania chemików, fizyków i biologów molekularnych, definiowane są jako cząsteczki, bądź agregaty supramolekularne wykonujące ruch mechaniczny i/lub pracę.<sup>2</sup>

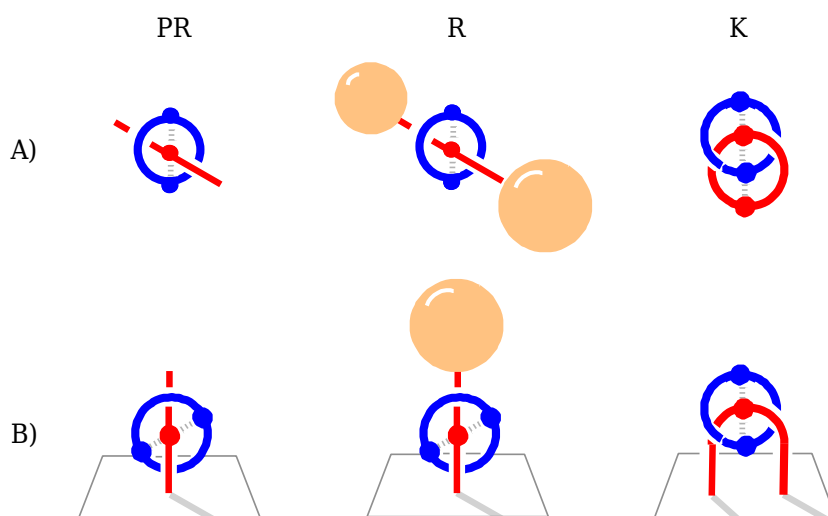
Szczególnie dużym stopniem skomplikowania strukturalnego i funkcjonalnego cechują się naturalne maszyny molekularne, będące komponentami zarówno eukario-, jak i prokariotycznych komórek organizmów żywych. Główną ich grupę stanowią tzw. białka motoryczne zasilane energią chemiczną pochodzącą z hydrolizy ATP. Przykładowo miozyna odpowiada za kontrakcję mięśni, kinezyzna transportuje organelle po mikrotubulach, zaś dyneiny wywołują zewnątrzkomórkową rotację rzęsek.<sup>3,4</sup> Przedstawicielem naturalnych nanomaszyn jest również syntaza-ATP, będąca enzymem katalizującym syntezę adenozyno-5'-trifosforanu (ATP) z odpowiedniego difosforanu (ADP).

Zdecydowanie prostszymi strukturami są syntetyczne maszyny molekularne.<sup>5</sup> Zalicza się do nich motory molekularne, będące cząsteczkami posiadającymi fragmenty strukturalne zdolne do wykonywania ruchu rotacyjnego pod wpływem bodźców,<sup>6</sup> przy czym jeśli rotacja jest jednokierunkowa, motor może wykonywać pracę na otoczeniu.<sup>7</sup> Drugą dużą grupą cząsteczek na ogół zaliczanych do syntetycznych maszyn molekularnych są przełączniki molekularne, w których zewnętrzny sygnał wywołuje określony, wewnątrzcząsteczkowy ruch mechaniczny o dużej amplitudzie.

Zarówno białka motoryczne, syntetyczne motory, jak i przełączniki molekularne spełniają definicję maszyny molekularnej jako obiektu wykonującego określony ruch mechaniczny, w odpowiedzi na zewnętrzny bodziec.<sup>8</sup> Bardziej restrykcyjna definicja stawia za dodatkowe kryterium zdolność do wykonywania fizycznej pracy,<sup>2</sup> wykluczając z grupy maszyn przełączniki molekularne, w których proces przełączania ma charakter odwracalny i nie jednokierunkowy.

### **Cząsteczki mechanicznie związane i przełączniki molekularne**

Większość spośród cząsteczek określanych mianem przełączników molekularnych to rotaksany i katenany, będące obok knotanów przykładami tzw. cząsteczek mechanicznie związanych (*Rysunek 1.1*).<sup>9,10</sup> Są one relatywnie trwałymi strukturami - przeplecione makrocykle katenanu, podobnie jak komponenty rotaksanu, czyli makrocykl i oś zaopatrzona w dostatecznie duże grupy końcowe określane mianem stoperów, nie mogą ulec odseparowaniu bez rozerwania co najmniej jednego wiązania kowalencyjnego. Cecha ta zwana jest wiązaniem mechanicznym.<sup>11</sup> Odróżnia ona rotaksany i katenany od pseudorotaksanów i innych agregatów supramolekularnych.



Rysunek 1.1. Schemat struktury pseudorotaksanów (PR), [2]rotaksanów (R) i [2]katenanów (K), jako A) niezależnych cząsteczek lub B) struktur związanych ze stałym podłożem (wartość  $[n]$  oznacza ilość mechanicznie związanych komponentów).

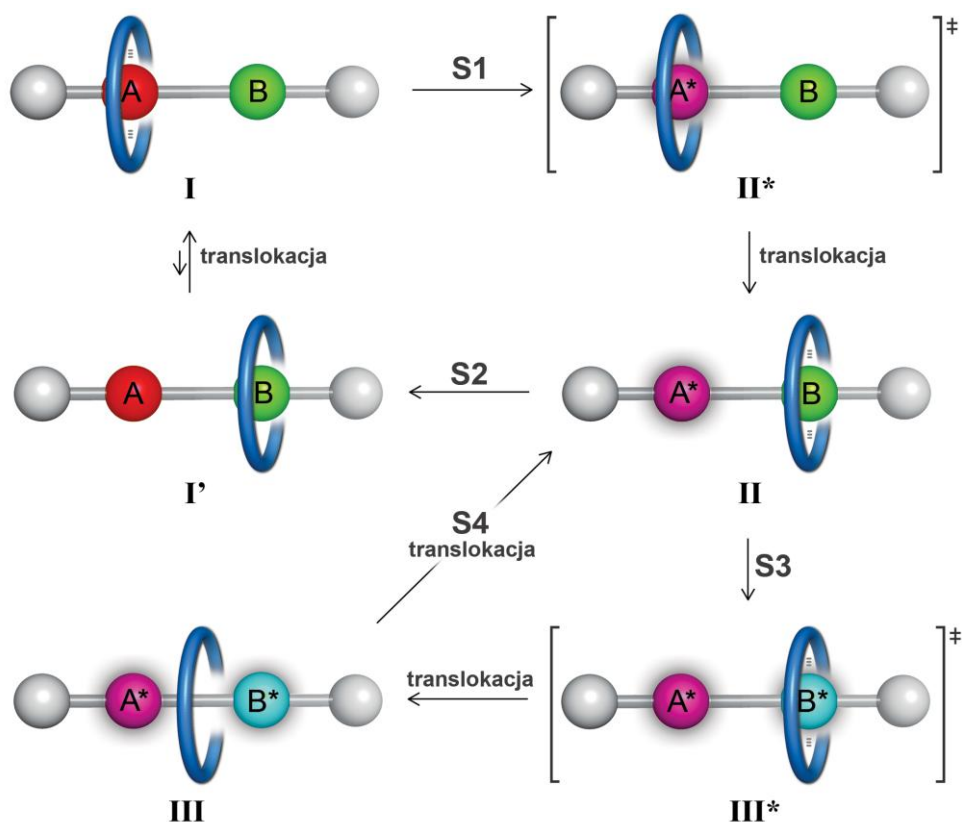
W zdecydowanej większości cząsteczek mechanicznie związanych obecny jest dodatkowy efekt stabilizujący wynikający z korzystnego energetycznie oddziaływania pomiędzy dwoma komponentami. Oddziaływanie to ma charakter lokalny i występuje pomiędzy fragmentami zwanymi stacjami oddziaływania, które celowo wbudowuje się w strukturę cząsteczki. Na wzajemnej komplementarności stacji oparte są metody syntezy rotaksanów i katenanów, a także procesy przełączania molekularnego.

Aby rotaksan lub katenan mógł funkcjonować jako przełącznik molekularny, co najmniej jeden z jego komponentów musi zostać zaopatrzony w dwie (lub więcej) stacje konkurujące o możliwość oddziaływania z drugim komponentem strukturalnym. Ponadto, właściwości supramolekularne jednej z tych stacji muszą ulegać istotnej zmianie pod wpływem zewnętrznego sygnału chemicznego, elektrochemicznego lub fotochemicznego, tak aby jej sprotonowanie, utlenienie, redukcja, czy wzbudzenie odwracało relację „powinowactwa” do drugiego komponentu rotaksanu lub katenanu. Wówczas na skutek działania bodźca dotychczas preferowana stacja staje się mniej korzystną, indukując proces translokacji będący przejawem dążenia układu do osiągnięcia minimum energetycznego w nowych warunkach termodynamicznych. Zmiana stanu jest zwykle procesem odwracalnym, a stan wyjściowy może zostać przywrócony kolejnym bodźcem wywołującym ruch elementów w kierunku przeciwnym do pierwotnego.

Na Rysunku 1.2 przedstawiony został [2]rotaksan, funkcjonujący jako przełącznik molekularny (zasada działania [2]katenanowego przełącznika jest tożsama). Cząsteczka zbudowana jest z osi zawierającej w stanie wyjściowym dwie różne stacje oddziaływania **A** i **B** konkurujące o makroczykl (niebieski torus). Preferowana stacja **A** podatna jest na działanie sygnału **S1**, który wyłącza jej zdolność do oddziaływania. Analogiczny wpływ



wywiera na stację **B** niezależny bodziec **S3**. W takiej sytuacji [2]rotaksan jest przełącznikiem molekularnym o trzech teoretycznie stabilnych stanach termodynamicznych, reprezentowanych na rysunku strukturami **I/I'**, **II** i **III**.



Rysunek 1.2. Schemat struktury oraz zasada działania [2]rotaksanowego przełącznika molekularnego.

Zakładając, że stacja **A** oddziałuje z makrocyklem silniej niż alternatywna stacja **B**, większość cząsteczek rotaksanu w stanie **I/I'** przyjmuje ko-konformację\* **I**, będącą w równowadze z metastabilną ko-konformacją **I'**. Położenie stanu równowagi zależy od relacji stałych asocjacji  $K$  pomiędzy makrocyklem a każdą z konkurujących stacji z osobna.

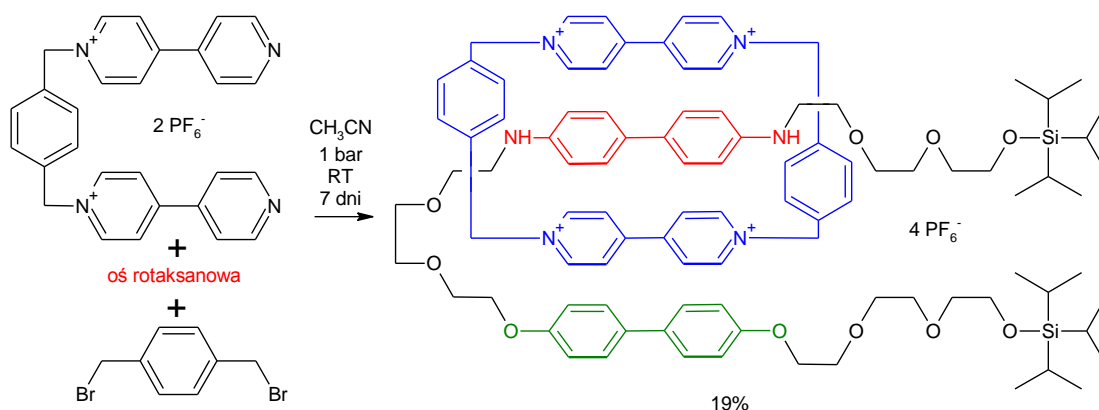
Proces przełączenia molekularnego indukowany jest zewnętrznym sygnałem **S1**, modyfikującym stację **A** ( $A \rightarrow A^*$ ) i wygaszającym jej zdolność do oddziaływania. Stacja **B** staje się preferowaną, a niestabilny produkt pośredni **II\*** ulega przełączeniu - komponenty cząsteczki mechanicznie związanej przesuwały się względem siebie na zasadzie ruchów Browna. W ten sposób osiągnany jest drugi stabilny stan przełącznika molekularnego **II** (ko-konformer **I'** ulega przełączeniu do stanu **II** bez pośrednictwa **II\***).

Sygnał odwrotny **S2** regeneruje stację **A** ( $A^* \rightarrow A$ ) i przełącznik powraca do stanu podstawowego **I/I'**. Możliwa jest również modyfikacja stacji **B** pod wpływem bodźca **S3** ( $B \rightarrow B^*$ ), na skutek której wygaszona zostaje jej zdolność do oddziaływania. W takich

\* Ko-konformacje to różne orientacje przestrzenne komponentów cząsteczek mechanicznie związanych lub asocjatyw supramolekularnych (supercząsteczek).<sup>13,14</sup>

sytuacjach przełącznik molekularny ma trójpozycyjny charakter. Stan **III** charakteryzuje się brakiem szczególnie korzystnych oddziaływań pomiędzy makrocyklem a osią rotaksanową. Odpowiedni sygnał odwrrotny **S4**, wywołuje przekształcenie **B\*** → **B**, a uzyskana struktura metastabilna przełącza się z odtworzeniem stanu **II**.

Pierwszy rotaksanowy przełącznik molekularny został otrzymany w zespole J. F. Stoddarta przez Bissell i in.<sup>12</sup> Częsteczka mechanicznie związana zbudowana była z  $\pi$ -akceptorowego cyklofanowego makrocykla CBPQT<sup>4+</sup> oraz osi zawierającej stacje bifenolową i benzydynową. Oś zawierała grupy triizopropylsililowe, pełniące funkcję stoperów (Schemat 1.3):



Schemat 1.3. Synteza pierwszego przełącznika molekularnego (1994 r.).<sup>12</sup>

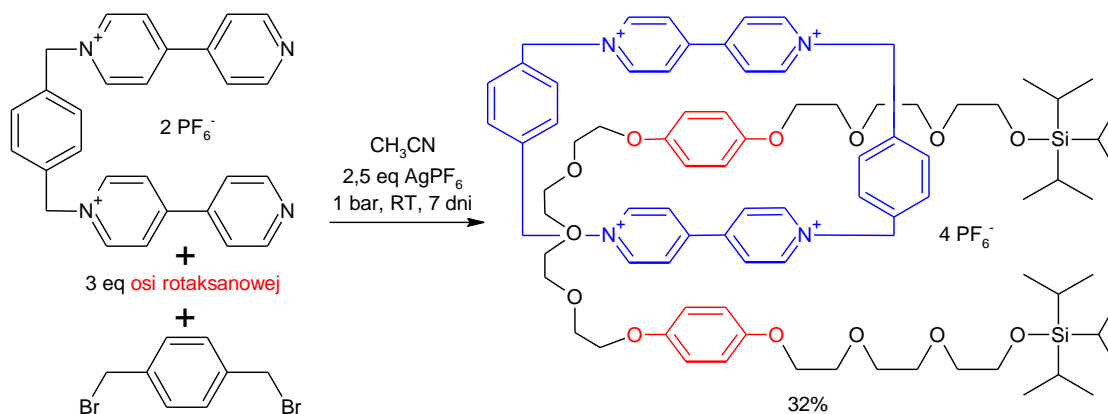
Widmo <sup>1</sup>H NMR wykonane w temperaturze -44 °C wskazywało na preferencyjne obsadzenie przez CBPQT<sup>4+</sup> stacji benzydynowej, będącej silniejszym  $\pi$ -donorem z uwagi na większy donorowy wpływ grup aminowych w porównaniu z eterowymi. W ko-konformacji przedstawionej na powyższym schemacie znajdowało się 84% cząsteczek. Niemniej jednak, pod wpływem sygnału chemicznego, jakim było dodanie kwasu tlenotetrafluorooctowego, właściwości  $\pi$ -donorowe grupy benzydynowej uległy całkowitemu wyłączeniu (ponadto  $\pi$ -akceptorowa forma sprotonowana odpycha elektrostatycznie dodatnio naładowany cyklofan). W konsekwencji obserwowano przełączenie cząsteczki do nowego stanu, ze 100%-owym obsadzeniem stacji bifenolowej przez CBPQT<sup>4+</sup>. Analogiczne zjawisko można wywołać sygnałem elektrochemicznym utleniającym grupę benzydynową do kationorodnika.

Warto również wspomnieć o rotaksanach i katenanach, zawierających w stanie wyjściowym dwie identyczne stacje oddziaływania. Tego rodzaju cząsteczki nazywane są wahadłowcami molekularnymi (ang. *molecular shuttle*). Jeśli energia aktywacji procesu translatacji jest odpowiednio mała i/lub temperatura otoczenia odpowiednio wysoka, w wahadłowcu molekularnym dochodzi do ciągłego, samoistnego przemieszczania się komponentów (Rysunek 1.4). W stanie wyjściowym tego rodzaju cząsteczka nie wykazuje wielostabilności.



Rysunek 1.4. Stan wyjściowy [2]rotaksanowego wahadłowca molekularnego.

Pierwszy wahadłowiec molekularny otrzymali w 1991 roku Anelli i in.<sup>15</sup> Był on symetrycznym [2]rotaksanem zbudowanym z CBPQT<sup>4+</sup> oraz osi zawierającej dwie grupy hydrochinonowe (HQ) (Schemat 1.5). Proces ciągłej translokacji komponentów objawiał się silną zależnością postaci widma <sup>1</sup>H NMR tego związku od temperatury. W 140 °C obserwowano jeden uśredniony sygnał rezonansowy protonów pierścieni hydrochinonowych, który w niższej temperaturze ulegał rozbiciu na dwa odrębne sygnały, w efekcie wyhamowania procesu translokacji.



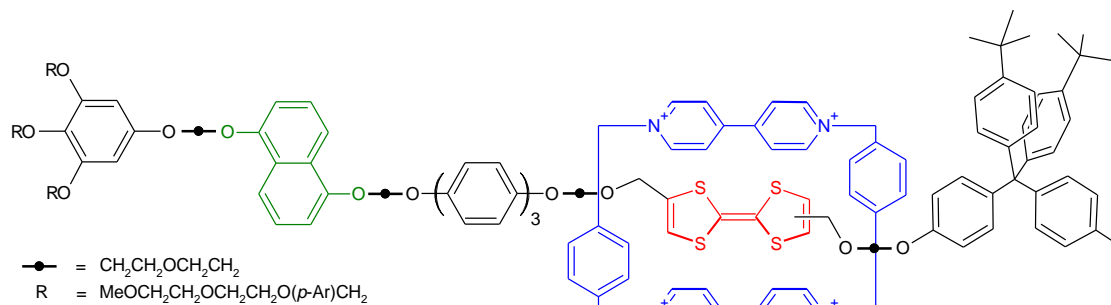
Schemat 1.5. Synteza pierwszego wahadłowca molekularnego (1991 r.).<sup>15</sup>

### Przewidywane zastosowania przełączników molekularnych

Obecne w przyrodzie naturalne maszyny molekularne pełnią funkcje neuralgiczne dla istnienia życia. Przewidzenie zastosowań dla ich syntetycznych odpowiedników, będących jak dotąd obiektami o zdecydowanie prostszej budowie i funkcji, wydaje się trudne. Postulowane są zastosowania w fotonice,<sup>16</sup> czy systemach nanoelektromechanicznych,<sup>17</sup> jednak w literaturze dominują opinie o wykorzystaniu przełączników jako nanoskopowych, a więc minimalizujących wymagania materiałowe i energetyczne elementów aktywnych w molekularnych układach elektronicznych.<sup>6,18,19</sup>

Należy jednak zauważyć, że proces zmiany stanu w rotaksanowym lub katenanowym przełączniku realizowany jest poprzez ruchy Browna obiektów molekularnych, a więc w sposób relatywnie powolny. W konsekwencji cząsteczka mechanicznie związana nie może w praktyce stanowić odpowiednika tranzystora, ale jej charakter umożliwia wykorzystanie

m.in. jako elementu pamięci komputerowej. W tym kontekście na uwagę zasługują osiągnięcia współpracujących zespołów Stoddarta i Heatha. W pracy opublikowanej w 2007 roku opisano 160-kilobitową pamięć molekularną typu DRAM (ang. *dynamic random-access memory*) opartą o [2]rotaksanowe przełączniki molekularne (Rysunek 1.6).<sup>20</sup>

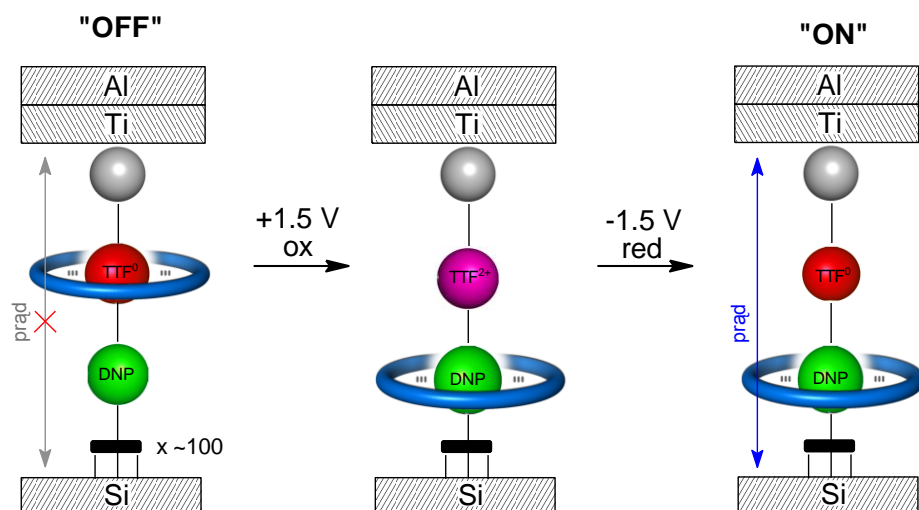


Rysunek 1.6. Struktura [2]rotaksanowego przełącznika molekularnego, wykorzystanego do konstrukcji pamięci molekularnej.<sup>20</sup>

Skonstruowanie i zbadanie tego prototypowego systemu elektronicznego wymagało wykorzystania innowacyjnego typu architektury układu, tzw. *crossbar device*. Struktura charakteryzowała się dużą liczbą defektów, wymagających kompensacji specjalnym oprogramowaniem komputerowym, niemniej jednak stanowiła „w pełni funkcjonalny (...) układ do przechowywania i odczytywania informacji”. Osiągnięcie to jest kulminacją prac badawczych prowadzonych w zespołach Stoddarta i Heatha przez około dziesięć lat.<sup>18,21-23</sup>

Elementem przechowującym bit informacji w opisywanym układzie elektronicznym było molekularne złącze tunelowe (MTJ, ang. *molecular tunnel junction*) zbudowane z monowarstwy około 100 rotaksanów zamkniętych pomiędzy półprzewodnikową elektrodą z krzemu polikrystalicznego a elektrodą tytanową, pokrytą aluminium.

Na podstawie wcześniejszych badań prowadzonych nie tylko w środowisku warstw molekularnych, ale i w roztworze, określono mechanizm działania przełącznika, przekładający się na funkcjonowanie pamięci molekularnej. W stanie wyjściowym, oznaczonym na Rysunku 1.7 i określanym przez Autorów jako „OFF”, makrocykl CBPQT<sup>4+</sup> oddziałuje z jednostką tetratiafulwalenu (TTF). Dwustopniowe utlenienie TTF generuje dikation TTF<sup>2+</sup> i indukuje translokację jednostki CBPQT<sup>4+</sup> na stację 1,5-dioksynaftalenową (DNP). Sygnał odwrotny odtwarza TTF<sup>0</sup>, a utworzona metastabilna ko-konformacja, określana jako „ON” relaksuje w ramach złącza MTJ do ko-konformacji podstawowej przez około godzinę (w roztworze 4000 razy szybciej).



Rysunek 1.7. Fragment złącza MTJ w pamięci molekularnej Stoddarta i Heatha w wyjściowym stanie „OFF”, w momencie zapisu informacji oraz w stanie „ON”.

Złącze MTJ z przełącznikami w stanie podstawowym „OFF” cechuje się dziesięciokrotnie mniejszym przewodnictwem elektrycznym niż MTJ z rotaksanami w metastabilnym stanie „ON”. Tym sposobem bistabilny charakter przełączników molekularnych w potencjałowo sterowanym złączu MTJ, przekłada się na prostą cechę fizyczną, którą można zapisywać i odczytywać w układzie elektronicznym. Każde złącze jest fizycznym odpowiednikiem bitu informacji o wartości 1 („ON”, duże przewodnictwo) lub 0 („OFF”, małe przewodnictwo). Warto zauważyć, że metastabilny charakter stanu ON nie jest wadą rozwiązania, ponieważ opisana pamięć molekularna DRAM z założenia nie jest pamięcią typu trwałego.

### **Syntezy w warunkach kontroli kinetycznej - reakcje templatowe**

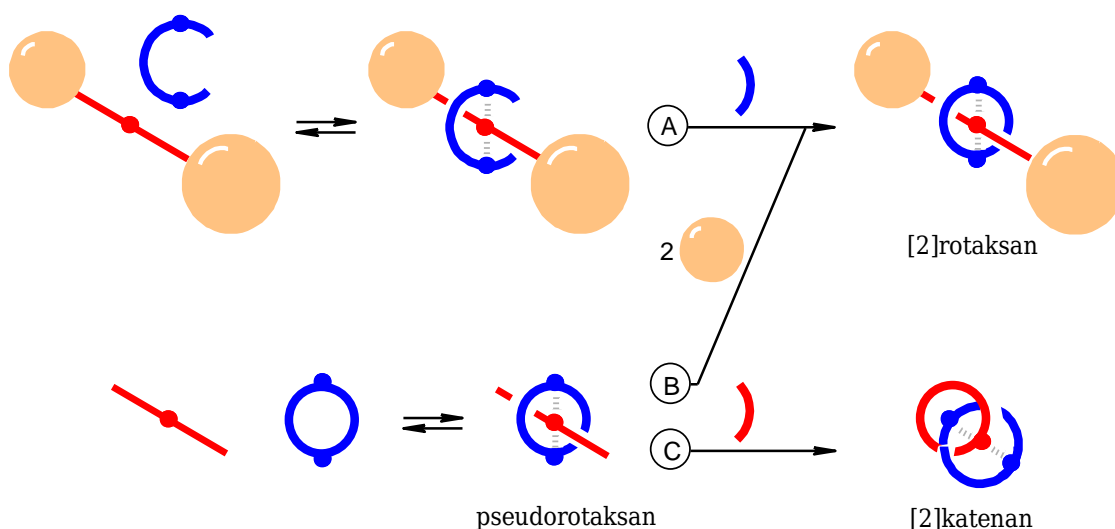
Podstawową metodą syntezy rotaksanów i katenanów bazujących na oddziaływaniach  $\pi$ - $\pi$  oraz donorowo-akceptorowych z przeniesieniem ładunku (CT, *charge transfer*) są reakcje templatowe. Przebiegają one w warunkach kontroli kinetycznej. O ile rolą katalizatora w reakcji chemicznej jest jej przyspieszenie, dzięki obniżeniu energii aktywacji, tak rolą templaty jest kierowanie reakcji do pożądanego produktu dzięki odpowiedniej organizacji przestrzennej substratów. Reakcja templatowa jest zatem każdą reakcją zachodzącą w obecności templatującego indywiduum chemicznego, umożliwiającego zaistnienie tzw. efektu templatowego, dzięki któremu dystrybucja produktów jest inna niż w analogicznym procesie, przebiegającym bez dodatku templaty.

Terminy „templat” i „reakcja templatowa” wywodzą się z chemii koordynacyjnej, gdzie oznaczają syntezę makrocyklicznego liganda z preorganizowanego substratu, już kompleksującego kation metalu. Klasycznymi przykładami reakcji templatowych są syntezy eterów koronowych wspomagane kationami metali alkalicznych,<sup>24</sup> w których dzięki efektowi templatowemu uzyskuje się wyższe wydajności makrocykli, kosztem niepożądanych produktów oligomerycznych.

W kontekście syntezy cząsteczek mechanicznie związanych bazujących na oddziaływaniach  $\pi$ - $\pi$ , reakcją templatową określa się syntezę, w której rotaksan lub katenan powstaje z substratów preorganizowanych w kompleks gość-gospodarz dzięki istnieniu oddziaływania międzycząsteczkowego. Następnie odpowiednia reakcja chemiczna przeprowadzana na utworzonym asocjacie wiąże mechanicznie jego komponenty.

Spośród uniwersalnych templatowych syntez rotaksanów najbardziej rozpowszechnioną strategią jest „przypinanie” (ang. *clipping*) (*Rysunek 2.1*). W mieszaninie osi rotaksanowej (templaty) i liniowego prekursora komponentu cyklicznego dochodzi do samoistnej preorganizacji obu cząsteczek, a następnie w reakcji makrocyklizacji zachodzącej w ramach asocjatu powstaje rotaksan. Drugą metodą jest „nawlekanie-stoperowanie” (ang. *threading-stoppering* lub *threading-capping*). W reakcji używa się gotowego komponentu makrocyklicznego oraz prekursora osi rotaksanowej, niezaopatrzonego w duże grupy końcowe zwane stoperami. Cząsteczki samoistnie organizują się z utworzeniem pseudorotaksanu, a następnie przeprowadza się reakcję przyłączania stoperów do osi, co wiąże mechanicznie komponenty. Z udziałem struktury pseudorotaksanowej przebiegają również reakcje typu „nawlekanie-cyklizacja” (ang. *threading-cyclization*), stanowiące jedyną templatową metodę syntezy katenanów.

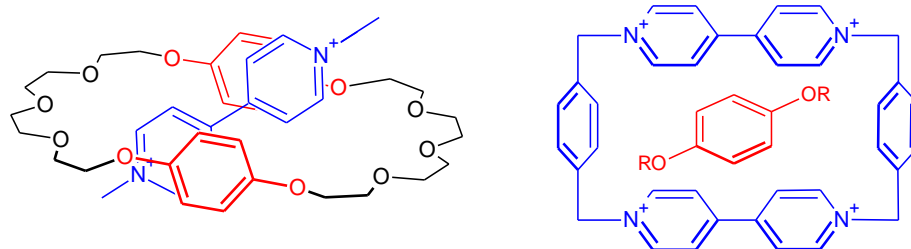




Rysunek 2.1. Metody templatowej syntezy rotaksanów i katenanów bazujących na oddziaływaniach  $\pi$ - $\pi$ : A) przypinanie, B) nawlekanie-stoperowanie oraz C) nawlekanie-cyklizacja.

Rotaksany i katenany opierające się na oddziaływaniach  $\pi$ - $\pi$  oraz CT syntezowane są w zespołach Stoddarta od początku lat 90'. Tematyka wywodzi się z obserwacji formowania się kompleksu inkluzyjnego w roztworze, a także kokryształu pomiędzy bis(*p*-fenyleno)-34-koroną-10 (BPP34C10) a gościem parakwatowym (Rysunek 2.2).<sup>25</sup> Rok później opublikowano pracę, w której wykazano, że *p*-dimetoksybenzen tworzy silny kompleks gość-gospodarz z cyklobis(parakwat-*p*-fenylenem) (CBPQT<sup>4+</sup>).<sup>26</sup>

Makrocykl CBPQT<sup>4+</sup> będący obecnie prawdopodobnie najbardziej powszechnym elementem strukturalnym w chemii cząsteczek mechanicznie związanych, otrzymuje się z dikationu 1,1'-[1,4-fenylenobis(metyleno)]bis(4,4'-bipirydyniowego) (BPQT<sup>2+</sup>), zawierającego dwie jednostki 4,4'-bipirydyniowe (BIPY<sup>2+</sup>) połączone jedną grupą *p*-fenylenową.

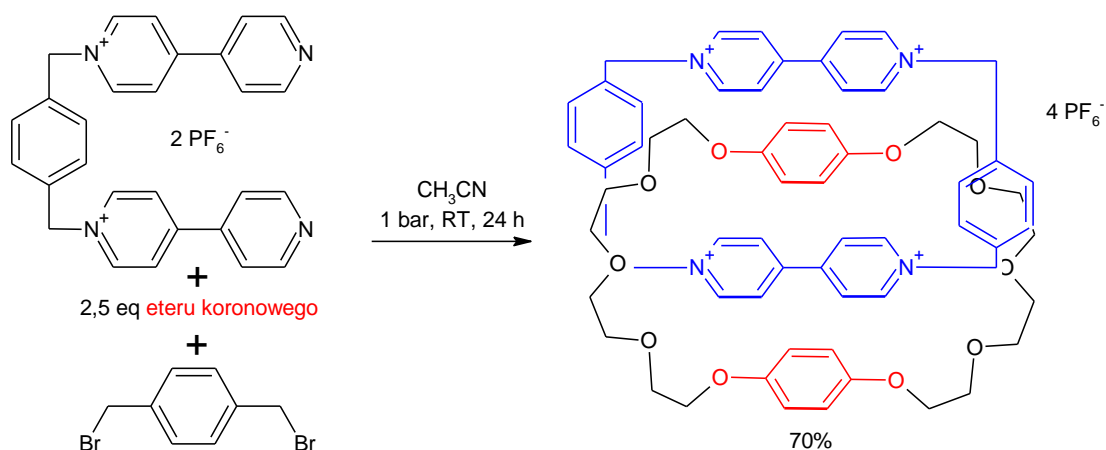


Rysunek 2.2. Struktura pierwszych kompleksów inkluzyjnych pomiędzy  $\pi$ -akceptorowymi jednostkami parakwatowymi a  $\pi$ -donorowymi pochodnymi hydrochinonu.

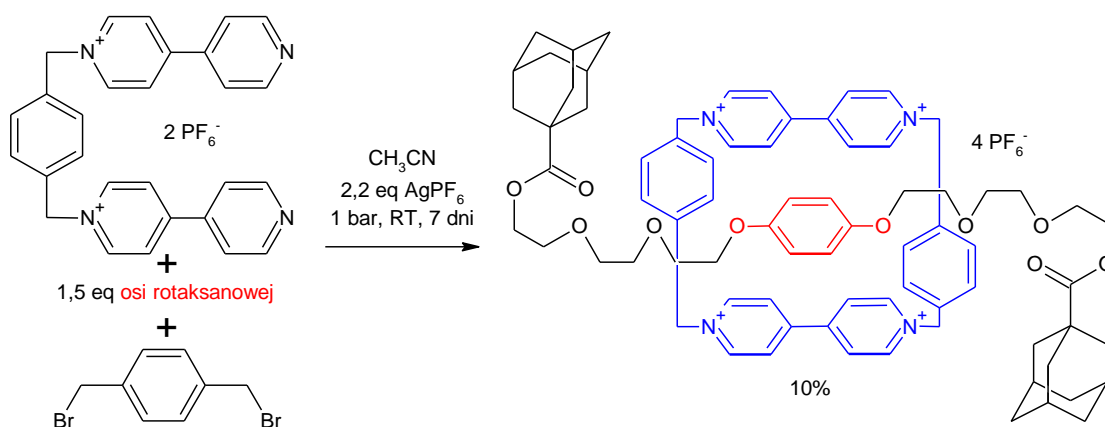
Heksafluorofosforanowa sól BPQT<sup>2+</sup> poddana reakcji Menshitkina,<sup>27</sup> tj. alkirowaniu 1,4-bis(bromometylo)benzenem w acetonitrylu w temperaturze wrzenia, przekształca się w docelowy CBPQT<sup>4+</sup> z niską, 12%-ową wydajnością.<sup>28</sup> Jednakże korzystając z wiedzy o zdolności jednostek BIPY<sup>2+</sup> do oddziaływania z pochodnymi hydrochinonu (HQ), szybko wykazano, że modyfikacja procedury syntetycznej, polegająca na zastosowaniu nadmiaru

stechiometrycznego symetrycznych pochodnych HQ typu  $H(OCH_2CH_2)_nO-p-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_nH$ , pozwala na zwiększenie wydajności do 23% ( $n = 3$ ) lub 35% ( $n = 2$ ) w temperaturze pokojowej.<sup>29</sup> Reakcje w wysokich ciśnieniach zwiększają wydajność do 62% (10 kbar), jak wykazał Jurczak i in.<sup>30</sup> Usunięcie podandowego templaty jest proste i polega na wyekstrahowaniu go z wodnego roztworu jego kompleksu z  $CBPQT^{4+}$ .

Skłonność  $CBPQT^{4+}$  do formowania kompleksów gość-gospodarz z pochodnymi HQ zaopatrzonymi w grupy glikolowe umożliwiła Stoddartowi zsyntezowanie pierwszego donorowo-akceptorowego [2]katenanu<sup>31</sup> oraz strukturalnie podobnego [2]rotaksanu<sup>32</sup> (Schematy 2.3 i 2.4).



Schemat 2.3. Pierwszy [2]katenan donorowo-akceptorowy zsyntezowany metodą templatową poprzez nanizanie i cyklizację.<sup>31</sup>

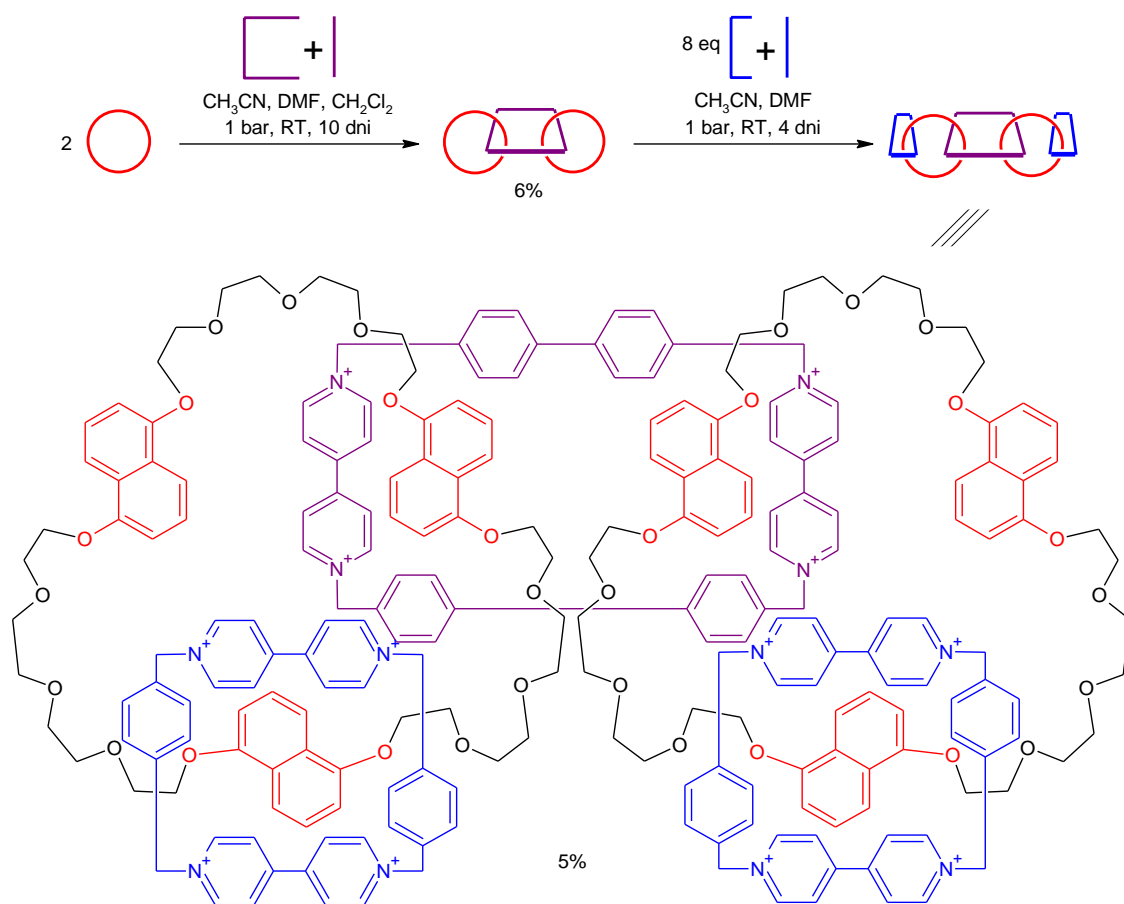


Schemat 2.4. Pierwszy [2]rotaksan donorowo-akceptorowy zsyntezowany metodą templatową poprzez przypinanie.<sup>32</sup>

Oba związki zsyntezowano w acetonitrylu, w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Katenan otrzymano z wydajnością 70% (po 24 h), co jest dobrą ilustracją działania efektu templatowego, zaś rotaksan z wydajnością 10% (7 dni). Wkrótce potem otrzymano wspomniany w poprzednim rozdziale pierwszy [2]rotaksanowy wahadłowiec

molekularny (32%) oraz pierwszy [2]rotaksanowy przełącznik molekularny (19%). Warto dodać, że rolą heksafluorofosforanu srebra użytego w reakcjach przedstawionych na *Schematach 1.5* i *2.4* jest usuwanie ze środowiska reakcji powstających podczas alkilowania BPQT<sup>2+</sup> anionów bromkowych (AgBr↓). W reakcjach zachodzących bez dodatku AgPF<sub>6</sub> obserwowano częściowe wytrącanie soli bromkowych BPQT<sup>2+</sup> i zmniejszenie wydajności.

Interesującym przykładem, będącym ilustracją skuteczności templatowych syntez cząsteczek mechanicznie związanych zawierających CBPQT<sup>4+</sup>, jest opisany w publikacji z 1994 roku [5]katenan nazwany „olimpiadanem”.<sup>33</sup> Cząsteczka ta zawiera pięć przeplecionych komponentów makrocyklicznych (*Schemat 2.5*) i została zsyntezowana w dwóch następujących reakcjach templatowych.

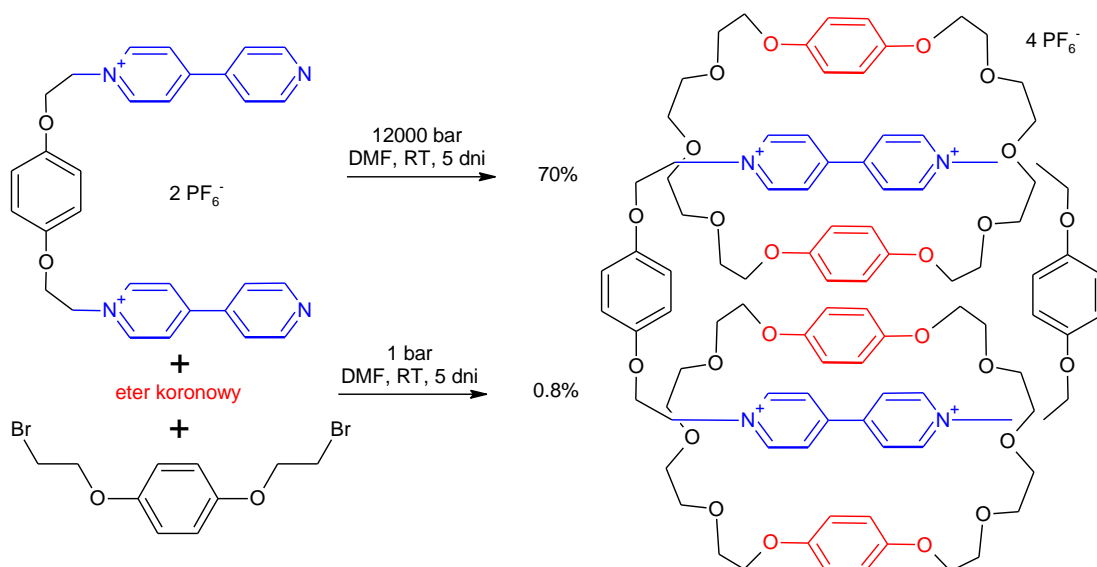


*Schemat 2.5.* Schemat syntezy i struktura „olimpiadanu”.<sup>33</sup>

W pierwszej reakcji zachodzącej wobec eteru koronowego zawierającego po trzy jednostki DNP w cząsteczce, prowadzona jest templatowa cyklizacja analogu CBPQT<sup>4+</sup> - cyklofanu zawierającego jednostki 4,4'-bisfenylenowe zamiast *p*-fenylenowych. Uzyskany z 6%-ową wydajnością [3]katenan użyto w roli templat w kolejnej reakcji, polegającej na typowej

cyklizacji BPQT<sup>2+</sup>. Głównym produktem jaki wydzielono był [4]katenan (31%), jednak Autorom udało się również odizolować towarzyszący mu „olimpiadan” (5%).

W zdecydowanej większości późniejszych prac syntetycznych, cyklofan CBPQT<sup>4+</sup> i jego analogi otrzymano templatowo w reakcjach prowadzonych w warunkach wysokiego ciśnienia, ponieważ metoda ta pozwala na uzyskanie większych wydajności. Dobrą ilustracją wpływu ciśnienia jest fakt, że [3]katenan zaprezentowany na *Schemacie 2.6* powstaje z wydajnością 34% pod ciśnieniem 12 kbar, podczas gdy w analogicznej reakcji prowadzonej pod ciśnieniem atmosferycznym wydziela się zaledwie 0.8% produktu.<sup>34</sup>

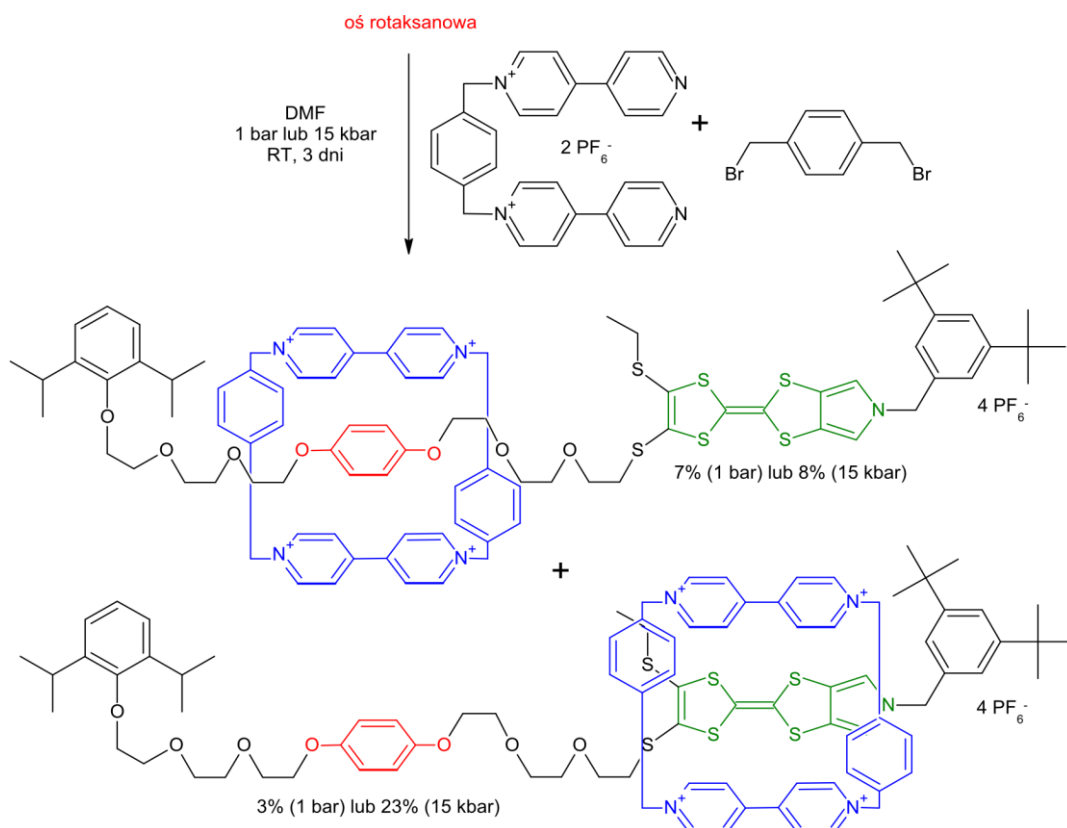


*Schemat 2.6.* Synteza [3]katenanu donorowo-akceptorowego zawierającego cyklofan z jednostkami BIPY<sup>2+</sup>, w warunkach wysokiego ciśnienia i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Pozytywny wpływ ciśnienia na wydajność syntezy cząsteczek mechanicznie związanych zawierających CBPQT<sup>4+</sup> lub jego analogi, wynika z dwóch przyczyn. Po pierwsze, ciśnienie sprzyja asocjacji cząsteczek w myśl reguły Le Chateliera-Brauna (w powyższej reakcji trzy mole cząsteczek substratów ulegają preorganizacji do mola asocjatu międzycząsteczkowego). Po drugie, reakcja Menshutkina na pochodnych pirydyny cechuje się silnie ujemnymi wartościami objętości aktywacji,  $\Delta V^\ddagger = -20$  do  $-50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , w związku z czym ze wzrostem ciśnienia wzrasta wydajność N-alkilowania.<sup>35</sup>

Warto wspomnieć, że Sorensen i in. zaobserwowali wpływ ciśnienia nie tylko na wydajność reakcji, ale także na izomerię produktu.<sup>36</sup> W reakcji zaprezentowanej na *Schemacie 2.7* używano osi rotaksanowej zawierającej barierę przestrzenną (grupa -SEt), uniemożliwiającą swobodną translokację CBPQT<sup>4+</sup> pomiędzy stacjami oddziaływania. W syntezie prowadzonej pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskano izomeryczne rotaksany (sumaryczna wydajność 10%) z CBPQT<sup>4+</sup> na stacji HQ lub MPTTF w proporcji 73:27. W reakcji prowadzonej pod ciśnieniem 15 kbar zaobserwowano zwiększenie wydajności (do 31%) i odwrócenie proporcji izomerów - 26:74.

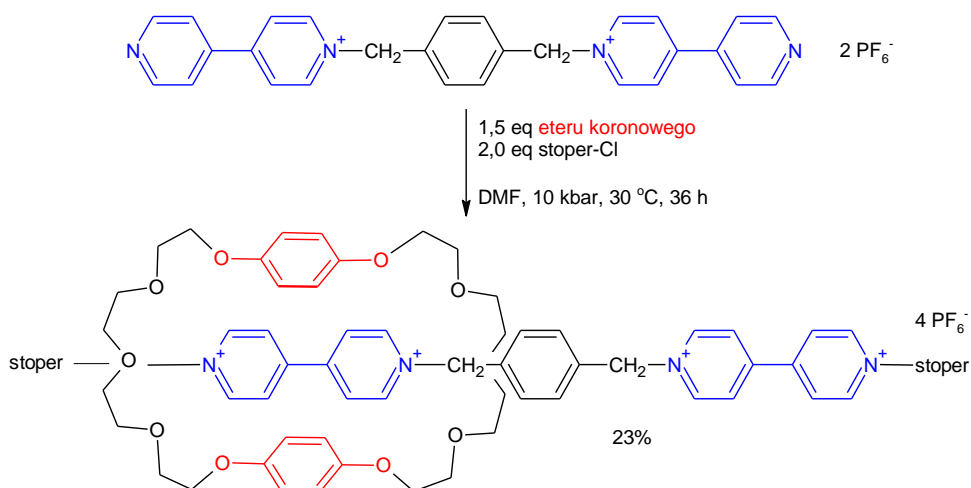




Schemat 2.7. Przykład syntezy templatowej, w której ciśnienie wywiera wpływ nie tylko na wydajność procesu, ale również na proporcję izomerycznych rotaksanów.<sup>36</sup>

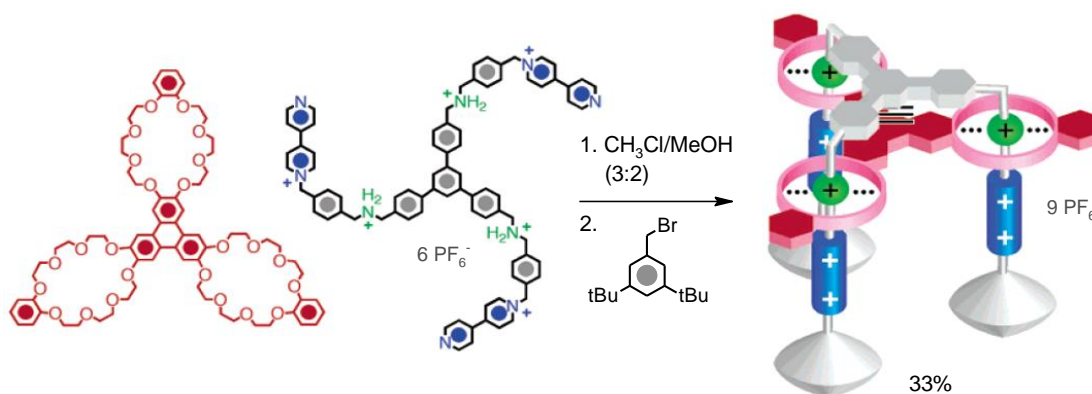
Omówione dotychczas przykłady syntez reprezentują strategię polegającą na templatowej syntezie CBPQT<sup>4+</sup>. Możliwe jest „odwrócenie relacji” i konstruowanie cząsteczek mechanicznie związanych w których  $\pi$ -akceptorowa jednostka BIPY<sup>2+</sup> stanowi element osi rotaksanowej (tak jak BIPY<sup>2+</sup> może wnikać w lukę  $\pi$ -donorowego gospodarza, Rysunek 2.2). Takiego rodzaju mechanicznie związane cząsteczki otrzymywano w zespołach Stoddarta w reakcjach templatowych typu nawlekanie-stoperowanie. Jednym z wczesnych przykładów jest praca Ashtona i in., w której opisano syntezę [2]rotaksanowego wahadłowca molekularnego z dwiema 4,4'-bipirydyniowymi stacjami oddziaływania (Schemat 2.8).<sup>37</sup>

Syntezę przeprowadzono w mieszaninie BPP34C10, prekursora osi i stoperów (w stosunku molowym 1.5 : 1 : 2), a [2]rotaksan wydzielono z wydajnością 23%. Wykazano że jednostka 4,4'-bipirydyniowa zalkilowana z jednej strony (monokationowa) nie ulega asocjacji z eterem koronowym, choć tożsama grupa uczestniczy z powodzeniem w reakcjach podobnych do przedstawionej na Schemacie 2.6. Autorzy postulowali, że indywiduum chemicznym ulegającym preorganizacji do pseudorotaksanu jest dopiero monostoperowany prekursor osi rotaksanowej z jednostką BIPY<sup>2+</sup>. Tłumaczy to brak [3]rotaksanu w mieszaninie preakcyjnej, a także brak produktu mechanicznie związanego w eksperymencie syntetycznym, polegającym na przyłączaniu stopera bezpośrednio do 4,4'-bipirydyny wobec nadmiaru BPP34C10.



Schemat 2.8. Synteza [2]rotaksanowego wahadłowca molekularnego z jednostkami BIPY<sup>2+</sup> w osi rotaksanowej. Stoper = (*p*-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>.<sup>37</sup>

Drugim przykładem rotaksanu o podobnych cechach strukturalnych jest tzw. „winda molekularna” opisana przez Bajdić i in. w 2004 roku (Rysunek 2.9),<sup>38</sup> otrzymana metodą nawlekania-stoperowania. Oś rotaksanowa niezabezpieczona stoperami spontanicznie asocjowała z eterem benzokoronowym,<sup>39</sup> dzięki korzystnemu, potrójnemu oddziaływaniu pomiędzy grupami NH<sub>2</sub><sup>+</sup> należącymi do osi a tlenami eteru koronowego (tego rodzaju oddziaływanie wykorzystywane jest w syntezie cząsteczek mechanicznie związanych przez liczne zespoły badawcze).<sup>40</sup> Następnie, asocjat poddawano alkilowaniu bromkiem 3,5-di-*tert*-butylobenzylu, co prowadziło do uzyskania pożądanego [2]rotaksanu z wydajnością 33%. Winda molekularna charakteryzowała się bistabilnością, a proces przełączania platformy koronowej indukowany był zmianami pH – w środowisku kwasowym preferowane było oddziaływanie platformy z grupami NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, zaś po ich zdeprotonowaniu bardziej korzystne stawało się oddziaływanie π-π z jednostkami BIPY<sup>2+</sup> w osi rotaksanowej.



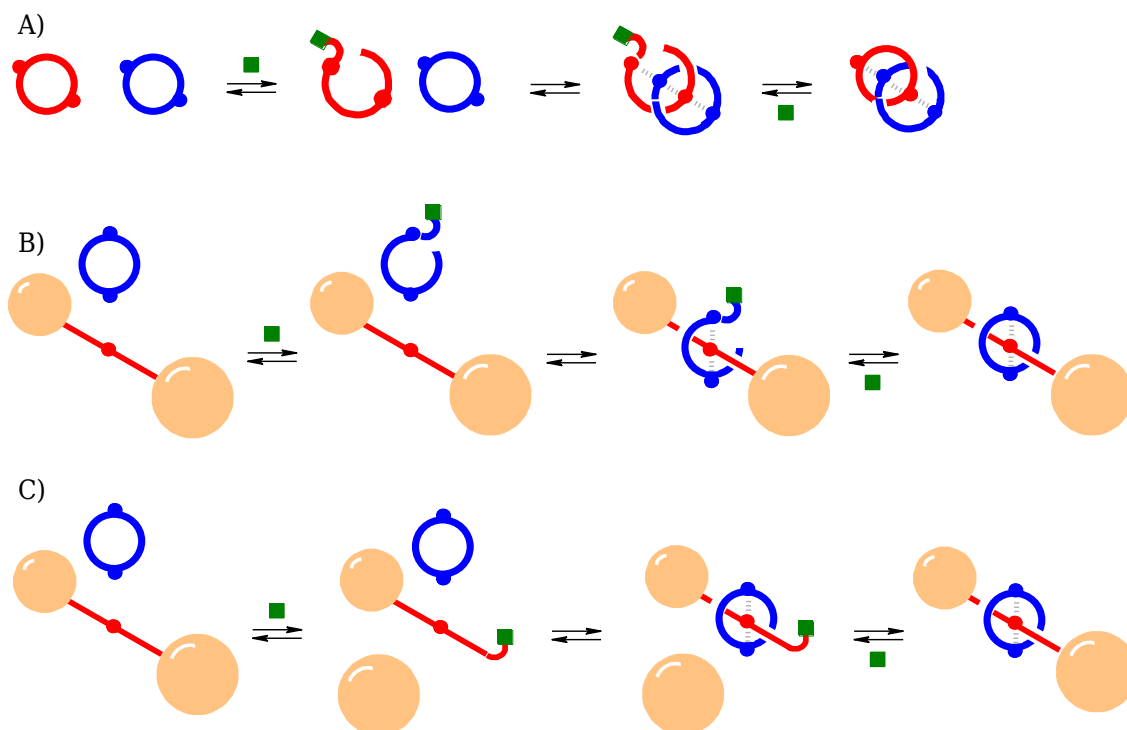
Rysunek 2.9. Synteza przełącznika zwanego „windą molekularną”<sup>41</sup> (przedruk przedstawiający typowy dla J. F. Stoddarta sposób prezentacji: π-donory oznaczone są czerwonymi kołami, zaś kolor niebieski odpowiada fragmentom π-akceptorowym).



## Syntezy w warunkach kontroli termodynamicznej - metodologia DCC

W ostatnich latach synteza mechanicznie związanych cząsteczek stała się prostsza dzięki wydajnym technikom tzw. dynamicznej chemii kowalencyjnej (DCC, ang. *dynamic covalent chemistry*).<sup>42,43</sup> Metodologia DCC w syntezie katenanów i rotaksanów sprowadza się do przeprowadzania reakcji z użyciem gotowych komponentów, czyli dwóch makrocykli lub makrocykla i osi rotaksanowej zaopatrzonej w stopery, które pozornie nie mogą ulegać mechanicznemu związaniu. Jednocześnie jednak, jeden z komponentów musi zawierać co najmniej jedno wiązanie kowalencyjne zdolne do równowagowego rozrywania i ponownego formowania („wiązanie dynamiczne”), przy czym odwracalny charakter ujawnia się na ogół dopiero w obecności odpowiedniego katalizatora.

Uruchomienie procesu dynamicznego umożliwia templatową preorganizację, a regeneracja wiązania w ramach uformowanego asocjatu wiąże mechanicznie oba komponenty (Rysunek 2.10). Układ DCC ulega równowagowaniu w czasie, ewoluując od stanu będącego mieszaniną wolnych komponentów i katalizatora, do układu zawierającego także związek mechanicznie związany. Maksymalna teoretyczna wydajność reakcji dyktowana jest położeniem stanu równowagi i zależy od relatywnej stabilności cząsteczek w danym środowisku. Reakcje typu DCC stanowią zatem przykład procesu chemicznego zachodzącego w warunkach kontroli termodynamicznej.

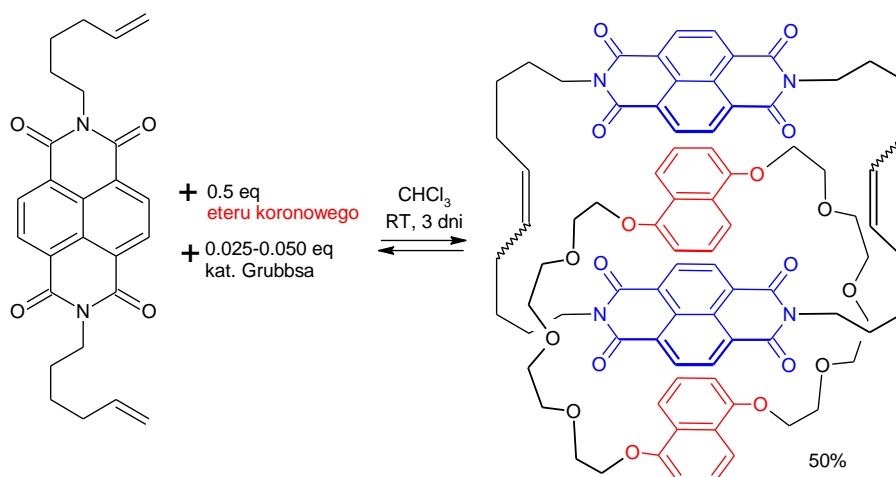


Rysunek 2.10. Schemat ideowy metodologii DCC w syntezie A) katenanów oraz B) rotaksanów z dynamicznym makrocyklem lub C) rotaksanów z dynamiczną osią.

W templatowej syntezie cząsteczek mechanicznie związanych ostateczna wydajność zależy przede wszystkim od położenia stanu równowagi pomiędzy wolnymi komponentami a preorganizowanym asocjatem. Zaletą metodologii DCC jest umożliwienie bardziej wydajnych syntez, ponieważ do szeregu przekształceń powiązanych równowagą termodynamiczną włączone zostaje utworzenie cząsteczki mechanicznie związanej, a ta, w myśl efektu makrocyclicznego, może cechować się większą stabilnością niż poprzedzający ją asocjat.

Pozornie wadą metodologii DCC jest konieczność wystąpienia dynamicznego wiązania kowalencyjnego w stosowanych substratach, jednak w praktyce nie stanowi to problemu. Z powodzeniem wykorzystuje się m.in. wiązania C(O)OR i C(O)SR w grupach estrowych i tioestrowych (równowagowe podstawianie grup OR i SR), wiązanie C=NR w grupie iminowej (podstawienie NR aminami), wiązanie S-SR w grupie sulfidowej (podstawienie SR tiolanami), a także wiązanie C=C w grupie alkenylowej, wykazujące dynamiczny charakter w obecności katalizatorów metatezy olefin. Dyskusji wiązań dynamicznych oraz reakcji typu DCC, w ogólnym, wykraczającym poza syntezę cząsteczek mechanicznie związanych kontekście, dokonują S. Otto, J. Sanders i in. w artykule przeglądowym zatytułowanym „*Dynamic Combinatorial Chemistry*”.<sup>44</sup>

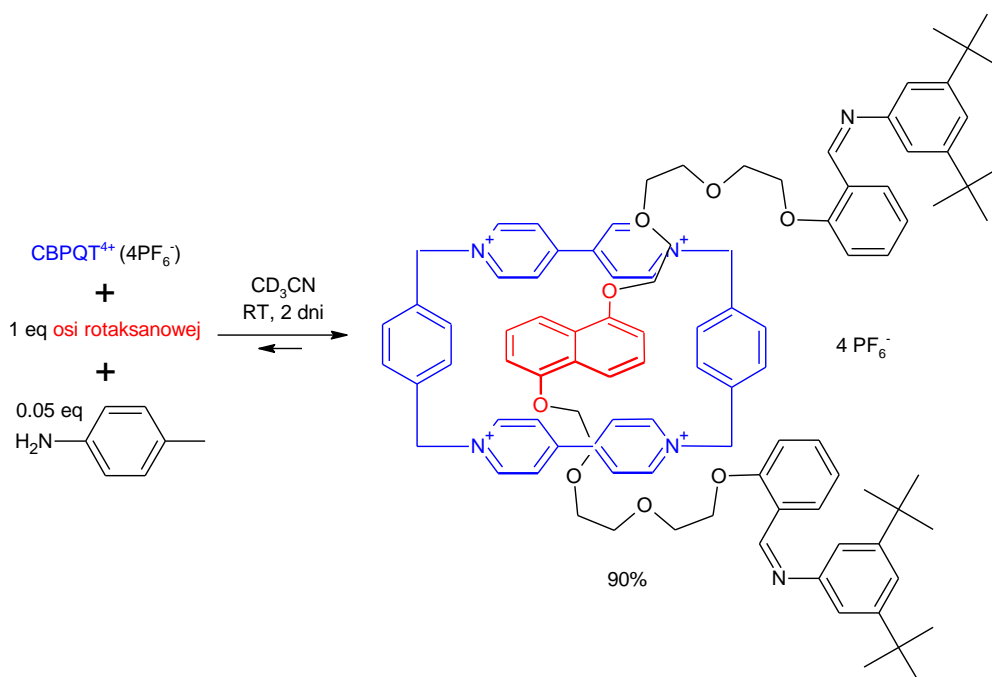
J. Sanders i in. opublikowali w 1998 roku pierwszą syntezę DCC [2]katenanu bazującego na oddziaływaniach  $\pi$ - $\pi$ .<sup>45</sup> W cząsteczce tej w roli jednostki  $\pi$ -akceptorowej występuje aromatyczny diimid, nie zaś dobrze znany kation BIPY<sup>2+</sup>. Autorzy zaobserwowali, że w mieszaninie zawierającej katalizator Grubbsa (0.025-0.050 eq), eter koronowy z jednostkami DNP (0.5 eq) oraz pochodną diimidu zawierającą dwie grupy winylowe, dochodzi do powstawania [2]katenanu (*Schemat 2.11*). Przy pomocy analizy LC-MS stwierdzono, że reakcja osiąga stan równowagi po 3 dniach. Mieszaninę izomerycznych alkenów poddano hydrogenacji i wydzielono katenan z wydajnością 50%.



*Schemat 2.11.* Synteza pierwszego [2]katenanu wykonana w warunkach kontroli termodynamicznej, opierająca się na reakcji metatezy olefin.<sup>45</sup>

Warto dodać, że podobna reakcja przeprowadzona bez dodatku eteru koronowego prowadzi do otrzymania białego osadu oligomerycznych pochodnych diimidu. Dynamiczny charakter procesu przedstawionego na *Schemacie 2.11* zilustrowano w eksperymencie, w którym osad ten wymieszano z eterem koronowym (0.5 eq) i świeżą porcją katalizatora Grubbsa. W efekcie zaobserwowano stopniowe rozpuszczanie osadu, a analiza LC-MS wykazała obecność [2]katenanu w uzyskanej mieszaninie. Po trzech dniach reakcji i uwodornieniu wiązań podwójnych wydzielono [2]katenan z taką samą wydajnością, jak w pierwotnej syntezie.

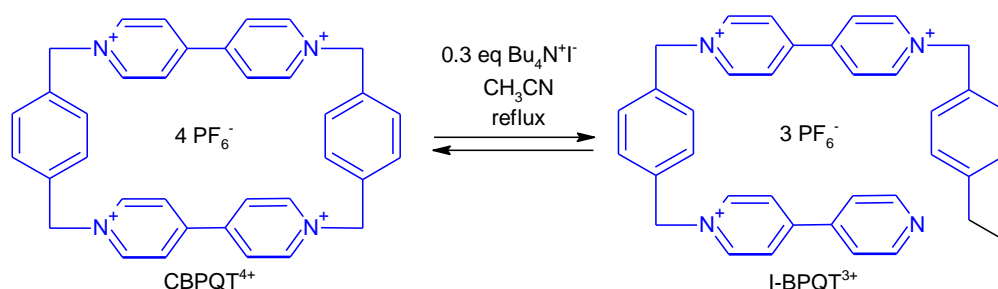
Z kolei Rowan i in. zastosowali dynamiczny charakter wiązania C=N do otrzymania [2]rotaksanu zawierającego makrocykl CBPQT<sup>4+</sup> (*Schemat 2.12*).<sup>46</sup> Reakcję prowadzono z użyciem równomolowej mieszaniny makrocykla i osi zawierającej jednostkę DNP oraz dwa stopery przyłączone za pośrednictwem wiązań iminowych. Do mieszaniny w CD<sub>3</sub>CN dodano katalityczną ilość *p*-toluidyny (0.05 eq), której rolą było podstawianie stoperów na drodze wymiany iminowej. Postęp reakcji kontrolowano przy użyciu spektroskopii NMR, a szacunkowa wydajność syntezy rotaksanu po 2 dniach (niezbędnych do osiągnięcia przez układ stanu równowagi), wyniosła 90%. Wyłączenie dynamicznego charakteru produktu osiągnięto na drodze redukcji wiązań C=N kompleksem BH<sub>3</sub> z 2,6-lutydyną. Pożądany rotaksan z drugorzędowymi grupami aminowymi w miejscu grup iminowych wydzielono z wydajnością 40%.



*Schemat 2.12.* Synteza [2]rotaksanu wykonana w warunkach kontroli termodynamicznej, opierająca się na reakcji wymiany iminowej.<sup>46</sup>

Wyniki badań nad możliwością wykorzystania CBPQT<sup>4+</sup> jako dynamicznego substratu w reakcjach typu DCC zostały opublikowane przez zespół Stoddarta w 2007 roku.<sup>47</sup>

Dowodzono, że w obecności nukleofili makrocykl CBPQT<sup>4+</sup> ulega otwarciu na skutek reakcji substytucji pomiędzy nukleofilem a benzylovym atomem węgla (*Schemat 2.13*).



*Schemat 2.13.* Dynamiczny charakter wiązania N-C<sub>sp3</sub> w cyklofanie CBPQT<sup>4+</sup>.<sup>47</sup>

Reakcji tej towarzyszy zmniejszenie naprężenia cząsteczki, przez co osiągnięcie odwracalności stanowiło duże wyzwanie. W tym względzie skuteczny okazał się dopiero jodek tetrabutylamoniowy, ponieważ atom jodu w produkcie stanowi grupę łatwo odchodzącą. W konsekwencji małej reaktywności anionu I<sup>-</sup> wobec CBPQT<sup>4+</sup> reakcja otwierania pierścienia zachodziła dopiero w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i nie była obserwowana w niższych temperaturach.

Opisany proces został następnie wykorzystany przez Autorów w dynamicznej syntezie [2]katenanu identycznego z przedstawionym wcześniej na *Schemacie 2.3*. Obserwując postęp reakcji za pomocą spektroskopii NMR określono, że stan równowagi w równomolowej mieszaninie korony i CBPQT<sup>4+</sup> osiągnięty został po 6 dniach i charakteryzował się 70%-ową wydajnością katenanizacji (46% po wydzieleniu; dla porównania, wcześniej omawiana templatowa synteza tego katenanu, pozwalała na uzyskanie produktu z wydajnością 70%, ale przy zastosowaniu 2.5-krotnego nadmiaru eteru koronowego). Ponadto Autorzy wykonali również eksperyment syntetyczny typu DCC z udziałem równomolowej ilości korony zawierającej centra DNP w miejscu HQ, uzyskując odpowiedni katenan z wysoką, 95%-ową wydajnością (93% po wyizolowaniu).

Większość rotaksanów i katenanów donorowo-akceptorowych opiera się na jednostkach BIPY<sup>2+</sup>, w tym na  $\pi$ -akceptorowym cyklobis(parakwat-*p*-fenylenie). Makrocykl CBPQT<sup>4+</sup>, będący „znakiem firmowym” zespołu Stoddarta wykorzystany został przez niego i setki jego współpracowników<sup>49</sup> do stworzenia bogactwa struktur mechanicznie związanych. Istotną rolę w tym sukcesie odgrywają wyjątkowe właściwości supramolekularne cząsteczki. Stwierdzono, że duże stałe asocjacji (Tabela 3.1) pomiędzy CBPQT<sup>4+</sup> a  $\pi$ -donorami są efektem kooperatywnego działania co najmniej trzech czynników:

- (1) oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  oraz przeniesienia ładunku (CT) pomiędzy pierścieniami aromatycznymi zubożonymi (BIPY<sup>2+</sup>) i wzbogaconymi (HQ, DNP, TTF) w gęstość elektronową,<sup>50-53</sup>
- (2) wiązania wodorowego C-H $\cdots$ O pomiędzy  $\alpha$ -protonami i protonami benzyłowymi w CBPQT<sup>4+</sup> a niektórymi atomami tlenu w grupach -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, w które zaopatrzone są stosowane osie rotaksanowe lub etery koronowe,<sup>54-56</sup>
- (3) oddziaływania typu C-H $\cdots$  $\pi$  pomiędzy protonami związanymi z  $\pi$ -donorowymi pierścieniami aromatycznymi eterów koronowych oraz chmurą elektronów  $\pi$  w grupach *p*-ksylenylowych CBPQT<sup>4+</sup>.<sup>57-60</sup>

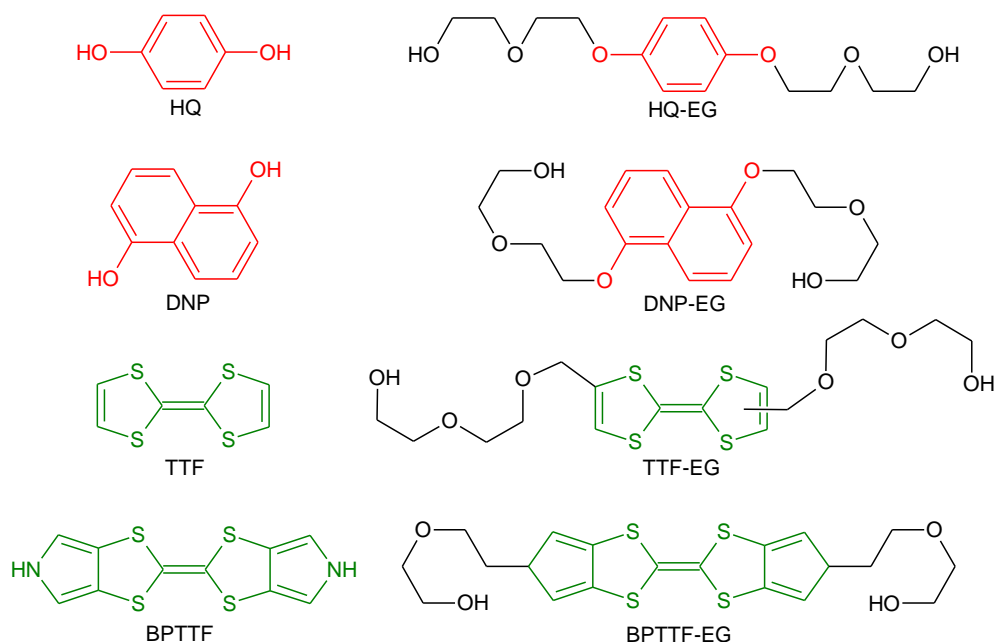
Jak wskazują dane w Tabeli 3.1, szczególnie silną tendencję do asocjacji z CBPQT<sup>4+</sup> wykazują  $\pi$ -donory funkcjonalizowane łańcuchami glikolowymi. Zespół Stoddarta zawsze zaopatruje syntezowane cząsteczki mechanicznie związane w grupy CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, aby wykorzystywać pozytywny wpływ wiązań wodorowych.<sup>64</sup> Warto wspomnieć, że Nygaard i in. z zespołu J. O. Jeppesena wykazali, że obecność tych fragmenów strukturalnych nie jest jednak konieczna.<sup>65</sup> Wykorzystali oni dwie relatywnie proste osie rotaksanowe - jedną z centrum oddziaływania w postaci DNP, drugą z jednostką BPTTF, bezpośrednio zalkilowane bromkiem 3,5-di-*tert*-butylobenzylu na atomach tlenu w DNP lub azotu w BPTTF. W klasycznej już reakcji ciśnieniowego spinania BPQT<sup>2+</sup> w obecności osi, uzyskano [2]rotaksany z wydajnością odpowiednio 22 i 27%, dowodząc, że brak wiązań wodorowych nie wygasza efektu templatowego, a jedynie zmniejsza ostateczną wydajność. Dla porównania wydajność syntezy rotaksanu z centrum oddziaływania w postaci BPTTF sfunkcjonalizowanego grupami glikolowymi, otrzymanego metodą przypinania przez Choi i in. wynosiła 47%.<sup>66</sup> Z kolei rotaksan zawierający w osi jednostkę DNP i grupy -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- został otrzymany z wydajnością 82% przez Dichtel i in.<sup>67</sup> (w tym przypadku stosowano jednak metodę nawlekania-stoperowania, tj. korzystano z gotowego już cyklofanu CBPQT<sup>4+</sup>).

Omówione w poprzednich rozdziałach metody syntezy rotaksanów i katenanów, zarówno reakcje templatowe przebiegające w warunkach kontroli kinetycznej, jaki i reakcje typu DCC, bazują na istnieniu oddziaływania pomiędzy komponentami docelowej cząsteczki

Tabela 3.1. Wartości stałych asocjacji  $K_a$  pomiędzy CBPQT<sup>4+</sup> a różnymi cząsteczkami-gośćmi (CH<sub>3</sub>CN, 25 °C; stechiometria kompleksów 1:1)

gość	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ]	ITM*	ref	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ]	UV-VIS**	ref
HQ				18		
HQ-EG				3 400		[61]
DNP	400			1 000		
DNP-EG	36 000			25 000		
TTF	7 000		[23]	10 000		[62]
TTF-EG	380 000					
BPTTF	71 000			12 000***		[63]
BPTTF-EG	168 000					

\* izotermiczne miareczkowanie mikrokalorymetryczne (ang. *isothermal titration microcalorimetry*), \*\* miareczkowanie w spektrofotometrze UV-VIS, \*\*\* pomiar w acetonie.

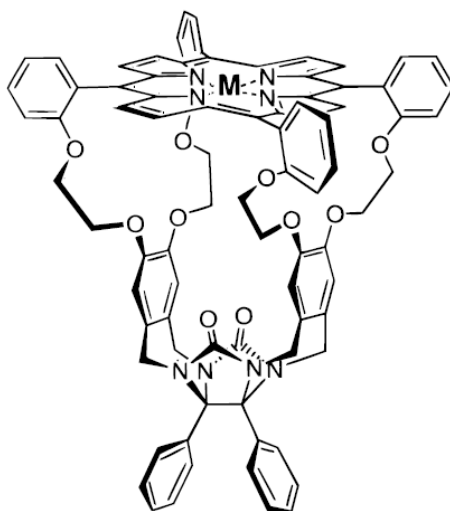


Rysunek 3.1. Struktury cząsteczek gości z Tabeli 3.1.

(konieczność wystąpienia etapu preorganizacji podczas wydajnej syntezy związków mechanicznie związanych przewidział już w 1983 r. J.-P. Sauvage).<sup>48</sup> Fakt ten ogranicza zestaw znanych cząsteczek mechanicznie związanych do grupy struktur opierających się na typowych parach tektonów supramolekularnych, co częściowo tłumaczy dominującą rolę  $\pi$ -akceptorowego CBPQT<sup>4+</sup> oraz jego pochodnych takich jak np. dikation diazapireniowy.<sup>68,69</sup>

Różnorodność strukturalna nie występuje również po stronie komponentów  $\pi$ -donorowych. Większość tego rodzaju cząsteczek to tlenowe i azotowe pochodne benzenu i naftalenu oraz tetratiafulwalen i jego pochodne. Do zdecydowanie bardziej unikatowych jednostek  $\pi$ -donorowych zaliczyć należy tlenową pochodną fluorenu, wykorzystaną

do syntezy [2]katenanu z CBPQT<sup>4+</sup> w zespole M. S. Fonari,<sup>70</sup> a także makrocykliczne pochodne porfiryny (Rysunek 3.2) z prac zespołu Rowana, które wykorzystano do syntezy rotaksanów zawierających BIPY<sup>2+</sup> w osi,<sup>71,72</sup> a które cechowały się niezwykle dużymi stałymi oddziaływania z dikationem BIPY<sup>2+</sup> uprzednio symetrycznie zalkilowanymi grupami CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH ( $K_a = 7\,400\,000\text{ M}^{-1}$ ; CHCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN 1:1<sub>obj</sub>; 25 °C).<sup>73</sup>

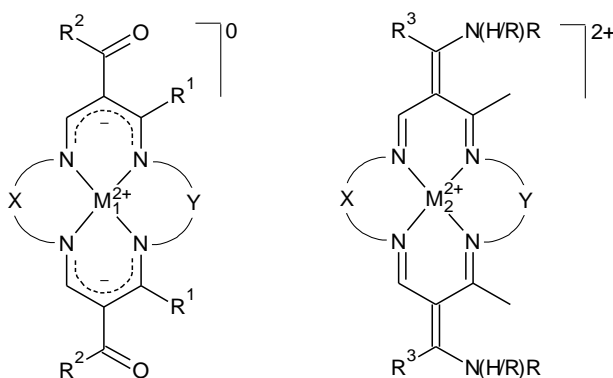


Rysunek 3.2. Struktura makrocyklicznej pochodnej porfiryny (M = 2H), zsyntezowanej w zespole Rowana i używanej do syntezy donorowo-akceptorowych rotaksanów.<sup>73</sup>

Z kolei do bardziej unikatowych jednostek  $\pi$ -akceptorowych zaliczyć należy wspomniane już w poprzednim rozdziale diimidy Sandersa, które wykorzystywano w dynamicznych syntezach katenanów,<sup>45,74-76</sup> a także występujące w pracach Korybut-Daszkiewicz kationowe tetraazamakrocykliczne kompleksy miedzi(II) i niklu(II), pełniące rolę  $\pi$ -akceptorów w [2]katenanach zawierających dibenzo-24-koronę-8 (DB24C8).<sup>77,78</sup>

## Nienasycone kationowe i neutralne kompleksy TAM

Pierwsze tetraazamakrocycliczne kompleksy niklu(II) i miedzi(II) charakteryzujące się obecnością dwóch układów sprzężonych wiązań podwójnych C=C w ligandzie, otrzymane zostały przez E.-G. Jägera, w latach 60'.<sup>79-82</sup> Tematyka kontynuowana była w zespole D. H. Buscha, gdzie otrzymano tzw. kompleksy Buscha, określane też mianem cyklidenów, a badane głównie jako modele hemoglobiny (związki odwracalnie wiążące tlen).<sup>83</sup>



Rysunek 4.1. Ogólna struktura kompleksów Jägera (po lewej) i Buscha (po prawej):

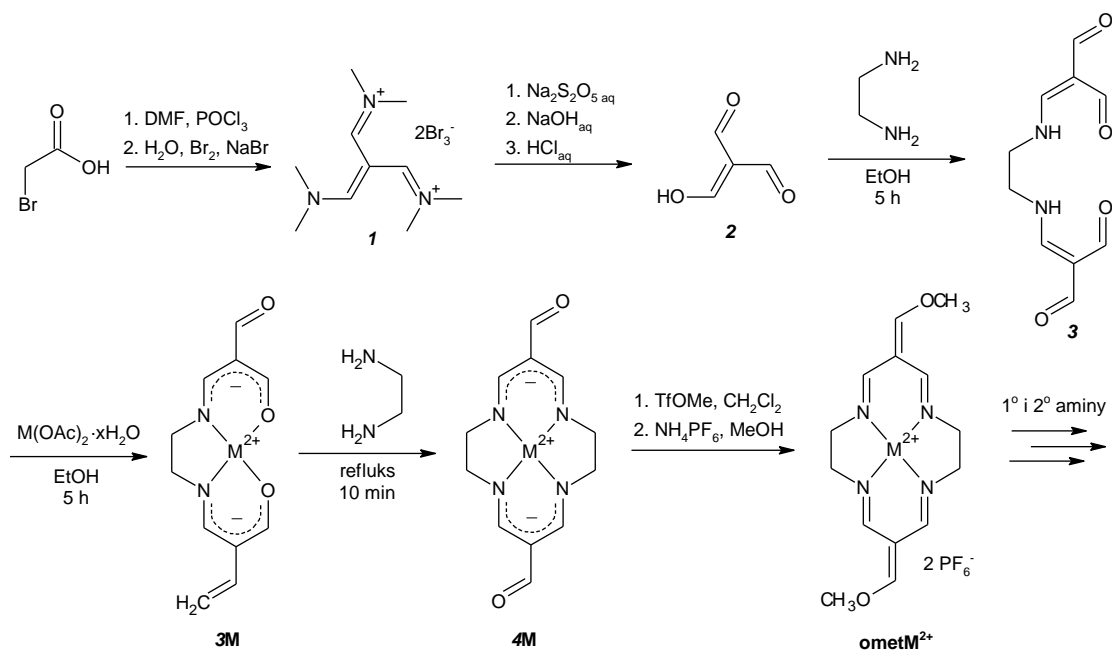
$R^1 = \text{CH}_3$  lub Ph;  $R^2 = \text{CH}_3$ , Ph lub OEt;  $R^3 = \text{H}$ , Ph, grupy i łańcuchy alkilowe;  
 $M_1 = \text{Ni(II)}$ , Cu(II), Fe(II);  $M_2 = \text{Ni(II)}$ , Cu(II), Co(II), Co(III), Fe(II); X, Y =  $(\text{CH}_2)_2$  lub  $(\text{CH}_2)_3$ .

Kompleksy Jägera i Buscha zawierają ugrupowania ketonowe lub enaminowe związane ze środkowymi atomami węgla układu sprzężonego, a także po dwie grupy metylowe lub fenyłowe przy atomach węgla grup iminowych. B. Korybut-Daszkiewicz podjął się syntezy kompleksów tetraazamakrocyclicznych (TAM) niklu(II), niezawierających podstawników węglowodorowych. Wychodząc z triformylometanu otrzymał neutralny kompleks (TAM<sup>0</sup>) niklu(II) z szesnastoczłonowym ligandem makrocyclicznym (X = Y =  $(\text{CH}_2)_3$ ).<sup>84</sup> Związek ten był analogiem kompleksów Jägera, w którym zarówno grupy  $R^1$ , jak i  $R^2$  zastąpione są atomami wodoru.

Trzy lata później, w 2001 roku Korybut-Daszkiewicz opublikował pracę,<sup>85</sup> w której przedstawione zostały 14- (X = Y =  $(\text{CH}_2)_2$ ) i 15-członowe (X =  $(\text{CH}_2)_2$ , Y =  $(\text{CH}_2)_3$ ) kompleksy TAM<sup>0</sup> niklu(II), a także ich odpowiedniki zawierające miedź(II) w centrum koordynacyjnym (Schemat 4.2).

Szereg reakcji rozpoczyna dwuetapowa synteza triformylometanu według procedury Z. Arnolda i in.<sup>86</sup> Z kwasu bromooctowego poddanego reakcji Vilsmeiera-Haacka, otrzymuje się perbromek **1**, który hydrolizuje do triformylometanu (**2**). Po dwóch etapach wydajność surowego produktu wynosi 78%. Oczyszczony na drodze sublimacji triformylometan





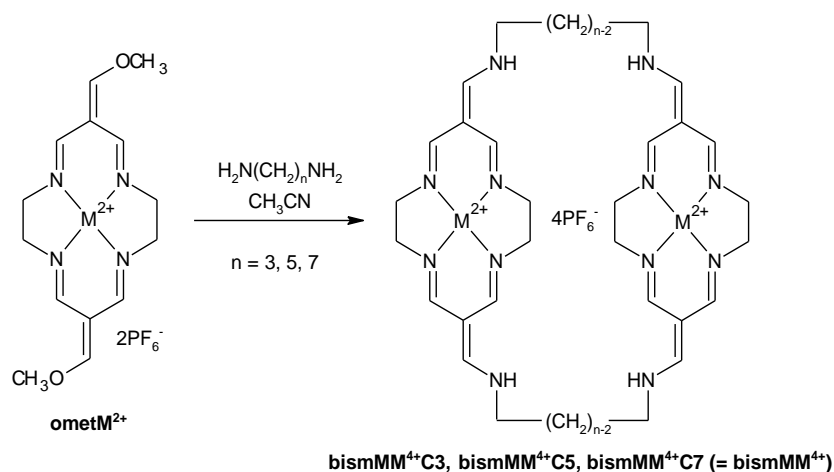
Schemat 4.2. Synteza neutralnych, czternastoczłonowych dialdehydowych kompleksów TAM<sup>0</sup> (M = Ni lub Cu) oraz ich metylowanie do kompleksów **ometNi<sup>2+</sup>** lub **ometCu<sup>2+</sup>**, będących prekursorami kationowych kompleksów Korybut-Daszkiewicza (TAM<sup>2+</sup>).

poddaje się reakcji z 0.5 eq etylenodiaminy. W miarę powstawania, addukt **3** ulega wytrąceniu w postaci bezbarwnego osadu, który po odsączeniu i wysuszeniu kompleksuje jony Ni<sup>2+</sup> lub Cu<sup>2+</sup>. Powstałe związki **3M** przekształca się w dialdehydy **4M** w reakcji z etylenodiaminą. Całkowita wydajność syntezy dialdehydów z triformylometanu wynosi 75%.

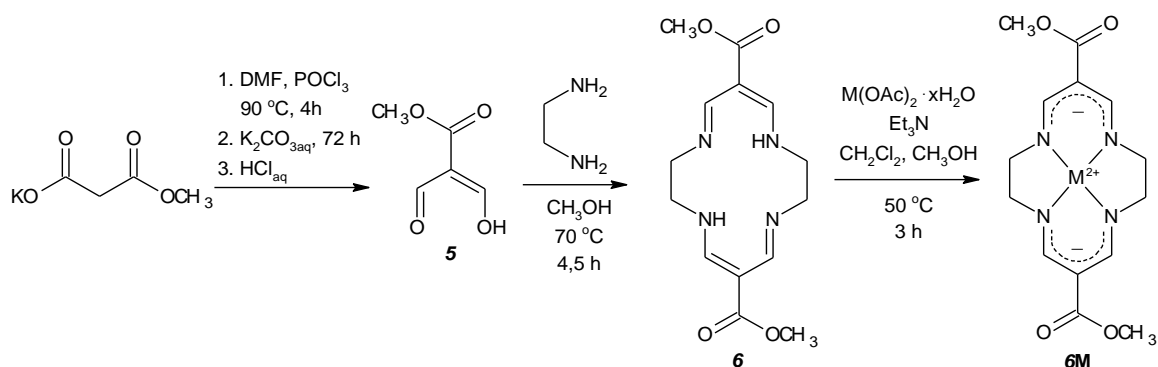
Chemizm kompleksów **4Ni** i **4Cu** jest ograniczony do tylko jednej reakcji o praktycznym znaczeniu. Jest nią O-metylowanie prowadzące z niemal ilościową wydajnością do hydrolytycznie niestabilnych pochodnych **ometNi<sup>2+</sup>** i **ometCu<sup>2+</sup>**. Analogicznie do kompleksów Buscha, w acetonitrylowych roztworach tych soli grupy OCH<sub>3</sub> ulegają szybkiemu podstawieniu pierwszo- i drugorzędowymi aminami. Czyni to kompleksy **ometM<sup>2+</sup>** prekursorami licznej grupy kompleksów TAM<sup>2+</sup> typu cyklidenowego. Różnią się one od klasycznych kompleksów Buscha tym, że w miejscu grupy CH<sub>3</sub> i R<sup>3</sup> (Rysunek 4.1) występują atomy wodoru.

Spośród grupy kompleksów TAM<sup>2+</sup> Korybut-Daszkiewicza na szczególną uwagę zasługują produkty reakcji **ometM<sup>2+</sup>** z równomolowymi ilościami diamin. W reakcjach prowadzonych w warunkach wysokich rozcieńczeń otrzymuje się symetryczne, makrocykliczne cząsteczki zawierające dwie jednostki kompleksu spięte dwoma łącznikami metylenowymi. Związki **bismMM<sup>4+</sup>** nazywane są kompleksami bismakrocyklicznymi, ponieważ zawierają dwie jednostki kompleksu (mono)makrocyklicznego (Schemat 4.3).<sup>77,85,87</sup>

Obok cyklidenowych kompleksów TAM<sup>2+</sup>, drugą grupę tetraazamakrocyklicznych kompleksów niklu(II) i miedzi(II), będących obiektem zainteresowania zespołu Korybut-



Schemat 4.3. Synteza bismakrocyklicznych kompleksów TAM<sup>2+</sup>.



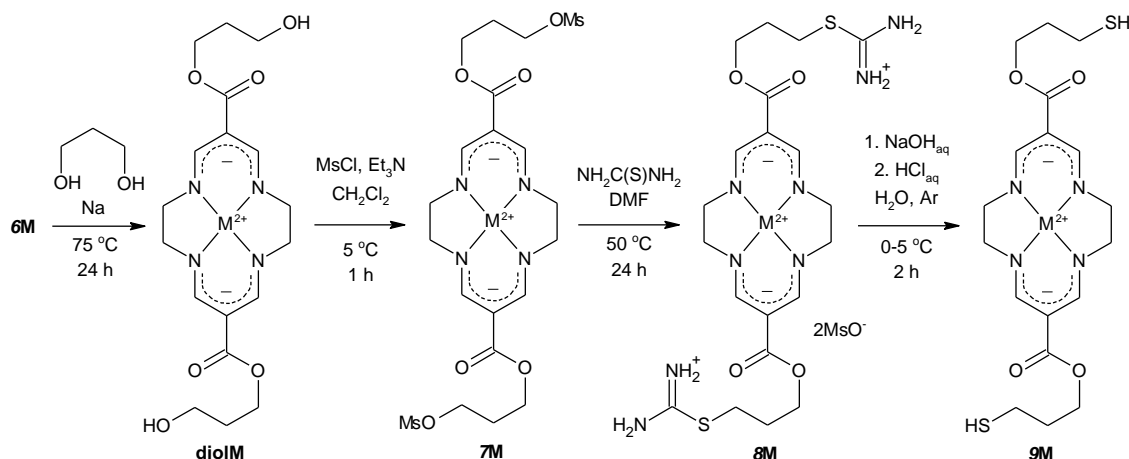
Schemat 4.4. Synteza neutralnych diestrowych kompleksów TAM<sup>0</sup> (M = Ni lub Cu).

Daszkiewicz, stanowią kompleksy diestrowe TAM<sup>0</sup>. Otrzymano je po raz pierwszy w latach dwutysięcznych, korzystając z procedury syntetycznej prowadzącej do odpowiedniego liganda makrocyklicznego, którą w 2000 r. opublikował Takamura (Schemat 4.4).<sup>88</sup>

Handlowo dostępną sól potasową monoestru metylowego kwasu maleinowego poddaje się reakcji z odczynnikiem Vilsmeiera-Haacka,<sup>89</sup> a uzyskany addukt hydrolizuje przez 2 doby. Następnie wydziela się powstały ester metylowy kwasu 2-formylo-3-hydroksypentanowego (**5**), który ulega kondensacji z etylenodiaminą, tworząc czternastoczłonowy makrocykliczny ligand **6** z sumaryczną wydajnością 41%. W 2007 r. A. Rybka i in. wykazali, że ligand **6** z łatwością kompleksuje kationy Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>, a produkty **6Ni** i **6Cu** wydziela się z ilościową wydajnością.<sup>90</sup> Warto dodać, że Autorom udało się również zastosować reakcję templatową do syntezy 15- i 16-członowych analogów tych związków (otrzymanie odpowiednich 15- i 16-członowych ligandów metodą Takamury nie jest możliwe, ponieważ produktami reakcji estru **5** z 1,3-propylenodiaminą są liniowe, oligomeryczne związki).

Więckowska i in. opisali katalizowaną kwasem transestryfikację związków **6M** 1,3-propanodiolem,<sup>91</sup> przy czym jak później stwierdzono, większe wydajności uzyskuje się w zasadowych warunkach (Schemat 4.5).<sup>92</sup> Produktami transestryfikacji są kompleksy **diolNi** i **diolCu**, których terminalne grupy hydroksylowe stanowiły centra dalszych modyfikacji chemicznych. Dzięki temu grupa diestrowych kompleksów TAM<sup>0</sup> charakteryzuje się większą użytecznością syntetyczną niż ich dialdehydowe odpowiedniki (**4M**).

Przykładowo, związki **diolM** można poddać reakcji z chlorkiem kwasu metanosulfonowego, a grupy mesylowe w produktach **7M** podstawić tiomocznikiem. Sole izotiuronione **8M** zhydrolizowano do ditioli **9M**, które były wykorzystywane przez U. Wawrzyniak i in. do badań nad formowaniem i właściwościami elektroaktywnych monowarstw samozorganizowanych kompleksów TAM<sup>0</sup> na powierzchni złota.<sup>92,93</sup> Całkowita wydajność syntezy ditioli z wyjściowych kompleksów **6M** wynosiła 49% w przypadku **9Ni** i 18% dla **9Cu**.

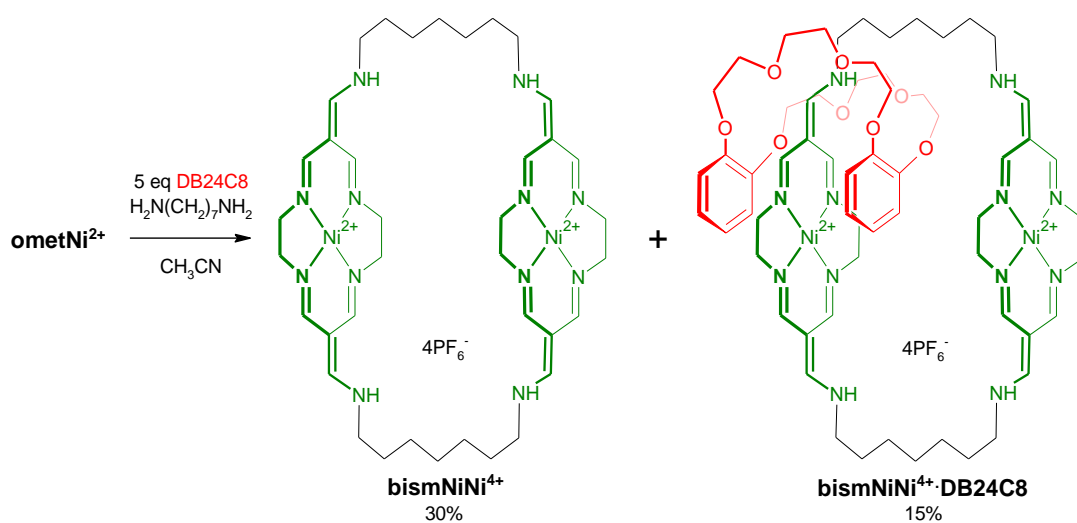


Schemat 4.5. Synteza neutralnych diestrowych kompleksów TAM<sup>0</sup>.

### Kompleksy TAM jako tektony i fragmenty strukturalne [2]katenanów

Dokonana przez Korybut-Daszkiewiczą modyfikacja kompleksów Jägera i Buscha, polegająca na uproszczeniu ich struktury chemicznej, stworzyła dwie nowe grupy związków tetraazamakrocyclicznych, symbolizowanych w tej pracy skrótami TAM<sup>0</sup> i TAM<sup>2+</sup>. Kompleksy TAM<sup>2+</sup> okazały się szczególnie interesujące, bowiem jak wykazano, wprowadzone modyfikacje uczyniły je odpornymi na autooksydację,<sup>84</sup> która charakteryzuje kompleksy Buscha. Co równie istotne z punktu widzenia późniejszych zastosowań, zarówno 14-członowe cyklidenowe kompleksy Korybut-Daszkiewiczą (TAM<sup>2+</sup>), jak i 14-członowe kompleksy TAM<sup>0</sup>, charakteryzowały się płaską geometrią makrocykla. Cechy te, w połączeniu z obecnością sprzężonych układów elektronów  $\pi$ , a także zdolnością do odwracalnego utleniania i redukcji stworzyły możliwość wykorzystania kompleksów TAM w roli nowych,  $\pi$ - $\pi$  oddziałujących tektonów supramolekularnych. Szczególnie obiecujące

wydawało się zastosowanie zubożonych w gęstość elektronową kompleksów TAM<sup>2+</sup> w roli π-akceptorowych jednostek w cząsteczkach mechanicznie związanych. Pierwsze tego rodzaju związku otrzymał Korybut-Daszkiewicz (Schemat 4.6).<sup>77</sup>

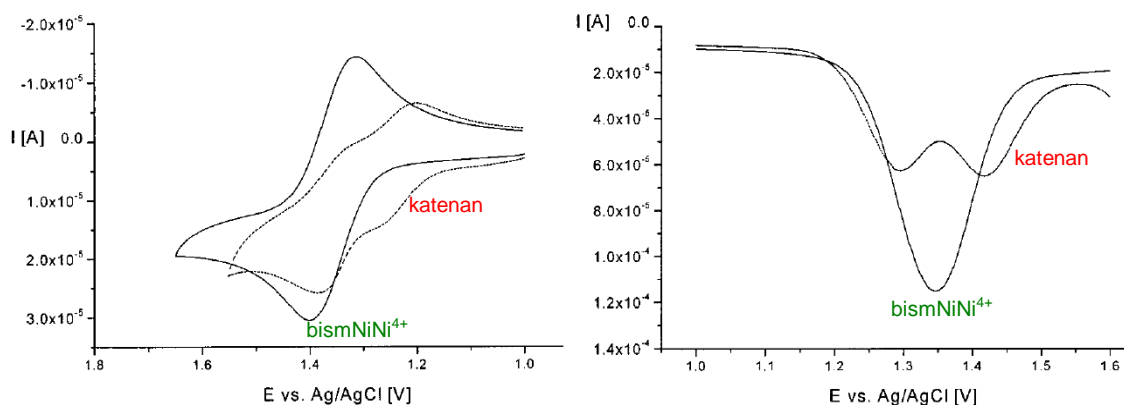


Schemat 4.6. Templatowa synteza [2]katenanu **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** z kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>**, 1,7-heptanodiaminy i dibenzo-24-korony-8.<sup>77</sup>

Synteza homodinuklearnych [2]katenanów Korybut-Daszkiewicza, zbudowanych z komponentu bismakrocyklicznego i przeplecionej dibenzo-24-korony-8 (DB24C8), polegała na reakcji pomiędzy cyklidenami **ometNi<sup>2+</sup>** lub **ometCu<sup>2+</sup>** a 1,7-heptanodiaminą w warunkach wysokich rozcieńczeń i w obecności dwóch ekwiwalentów DB24C8. Katenan **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** otrzymano z wydajnością 15%, zaś wydajność **bismCuCu<sup>4+</sup>·DB24C8** wynosiła 5.5% (głównymi produktami syntez były kompleksy bismakrocykliczne – **bismNiNi<sup>4+</sup>** (30%) lub **bismCuCu<sup>4+</sup>** (22%)). Synteza katenanu niklowego była bardziej wydajna, z uwagi na silniejsze właściwości π-akceptorowe kompleksów TAMNi<sup>2+</sup>, co wynika z ich mniejszej gęstości elektronowej (liczba elektronów d w kationie Ni<sup>2+</sup> jest o jeden mniejsza w porównaniu z Cu<sup>2+</sup>).

Struktura i skład katenanów Korybut-Daszkiewicza scharakteryzowane zostały za pomocą spektroskopii NMR, spektrometrii mas, analizy elementarnej, a także rentgenografii, która potwierdziła, że pierścienie katecholowe eteru koronowego zlokalizowane były przy układzie sprzężonych wiązań podwójnych jednostek TAM<sup>2+</sup>. Oba związki przebadano również z zastosowaniem technik elektroanalitycznych. Rysunek 4.7 przedstawia wyniki pomiarów voltametrycznych dla niklowej pary związków bismakrocykl/katenan.

Zgodnie z oczekiwaniami, w kompleksie bismakrocyklicznym obserwuje się jeden pik utleniania/redukcji, natomiast w **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** zachodzą dwa odrębne procesy jednoelektronowe. Jest to związane ze zróżnicowaniem jednostek TAM<sup>2+</sup> w katenanie – tylko jedna z nich doświadcza oddziaływania z grupami katecholowymi z obu stron. Jednostka ta,

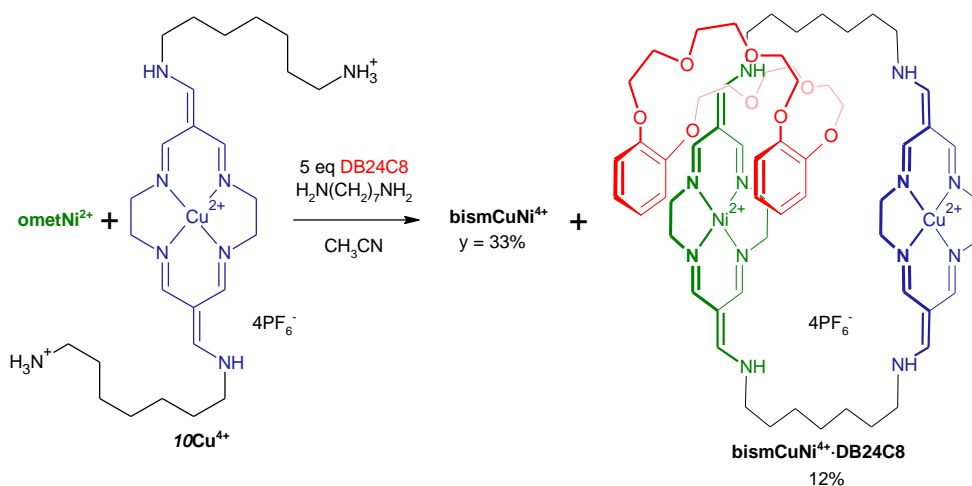


Rysunek 4.7. Woltamogram cykliczny (po lewej,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , 1 mM) i woltamogram fali prostokątnej (po prawej,  $f = 50 \text{ Hz}$ , 1 mM), zarejestrowane dla **bismNiNi<sup>4+</sup>** oraz katenanu **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**.<sup>77</sup>

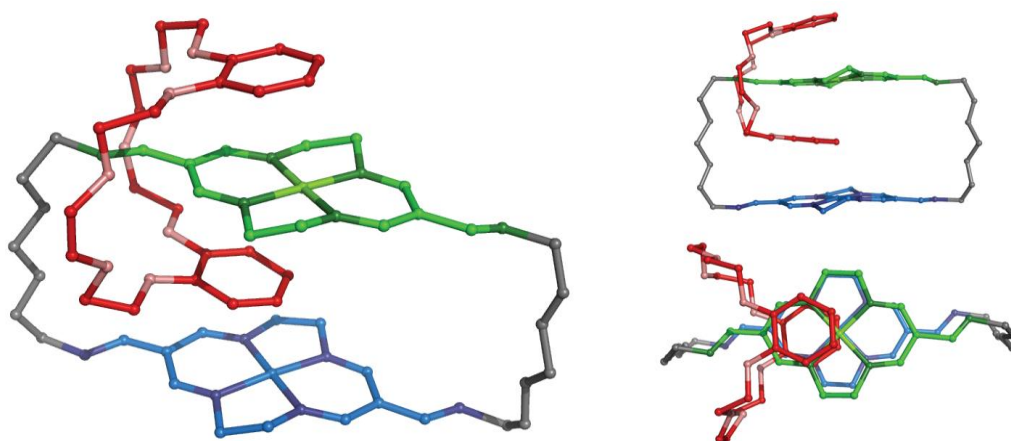
utlenia się łatwiej, czyli przy mniejszej wartości potencjału niż wolny kompleks **bismNiNi<sup>4+</sup>**, ze względu na donorowy wpływ obu grup katecholowych i wynikającą z tego zwiększoną stabilność produktu (formy utlenionej). Nieoczekiwanie, druga jednostka TAM<sup>2+</sup> w katenanie ulega utlenieniu trudniej niż w wolnym kompleksie **bismNiNi<sup>4+</sup>**. Ten efekt przypisać można wzmożonej komunikacji pomiędzy jednostkami TAM<sup>2+</sup>, w której pośredniczy umiejscowiona pomiędzy nimi grupa katecholowa – zewnętrzny kompleks TAMNi<sup>2+</sup> polaryzuje się w kierunku utlenionej jednostki TAMNi<sup>3+</sup>, stając się „bardziej dodatnim”, a w konsekwencji trudniejszym do utlenienia.

W 2004 r. Korybut-Daszkiewicz i in. opublikowali pracę opisującą syntezę i właściwości analogu powyżej opisanych związków – [2]katenanu zbudowanego z DB24C8 oraz heterodinuklearnego bismakrocykla miedziowo-niklowego **bismCuNi<sup>4+</sup>**.<sup>78</sup> W syntezie związku **bismCuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** wykorzystano kompleks **10Cu<sup>4+</sup>**, który otrzymano z wydajnością 65% w reakcji **ometCu<sup>2+</sup>** z 10-krotnym nadmiarem 1,7-heptanodiaminy. Reakcję pomiędzy równomolowymi ilościami soli **10Cu<sup>4+</sup>** i kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>** przeprowadzono wobec nadmiaru DB24C8 i *N,N*-diizopropylaoetyloaminy (Schemat 4.8), a główne produkty, jakimi były **bismCuNi<sup>4+</sup>** i [2]katenan **bismCuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** wydzielono z wydajnością odpowiednio 33 i 12%. Strukturę rentgenograficzną katenanu, podobną do struktur katenanów homodinuklearnych, przedstawia Rysunek 4.9.

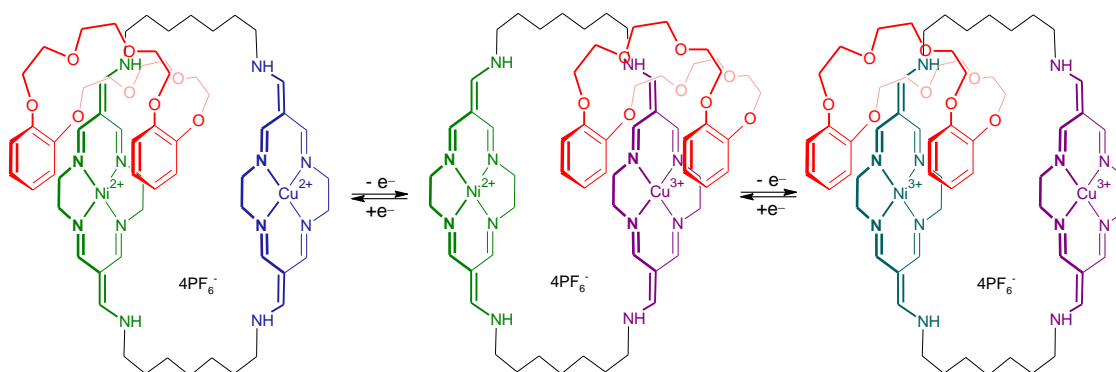
Badania elektroanalityczne wykazały, że w warunkach eksperymentu elektrochemicznego [2]katenan **bismCuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** funkcjonował jako trójpozycyjny przełącznik molekularny. W stanie wyjściowym eter DB24C8 otaczał jednostkę TAMNi<sup>2+</sup>, będącą silniejszym  $\pi$ -akceptorem. Z kolei jednostka TAMCu<sup>2+</sup>, jako słabszy akceptor gęstości elektronowej, utleniała się jako pierwsza. Zmianie stanu redoks towarzyszy wzrost ładunku, co czyni stację TAMCu<sup>3+</sup> silniejszym  $\pi$ -akceptorem niż TAMNi<sup>2+</sup> i indukuje translokację. Kolejny proces redoks, będący utlenieniem centrum niklowego, wywoływał drugie przemieszczenie DB24C8, tym razem na jednostkę TAMNi<sup>3+</sup> (Rysunek 4.10).



Schemat 4.8. Templatowa synteza [2]katenanu **bismCuNi<sup>4+</sup>-DB24C8**, w której towarzyszy powstawanie odpowiedniego kompleksu bismakrocyklicznego **bismCuNi<sup>4+</sup>**.<sup>78</sup>

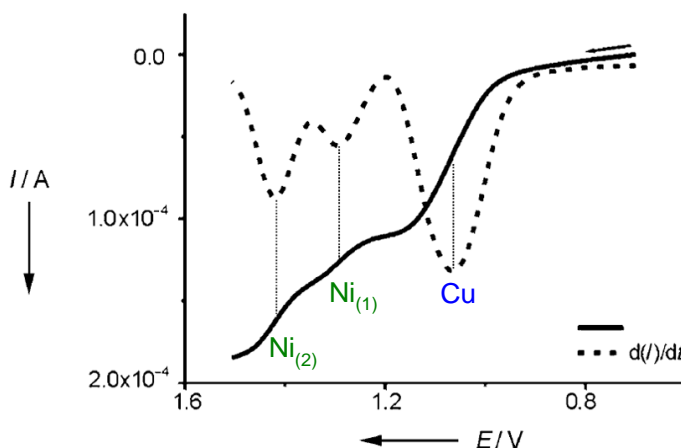


Rysunek 4.9. Struktura rentgenograficzna [2]katenanu **bismCuNi<sup>4+</sup>-DB24C8** (jednostka TAMNi<sup>2+</sup> zaznaczona kolorem zielonym, TAMCu<sup>2+</sup> niebieskim).



Rysunek 4.10. Trzy dostępne stany potencjałowo sterowanego [2]katenanowego przełącznika molekularnego.<sup>78</sup>

Dynamiczny charakter cząsteczki został zbadany elektroanalitycznie. Proces przełączania molekularnego objawiał się rozszczepieniem pików utleniania TAMNi<sup>2+</sup> na dwa sygnały, które odpowiadały dwóm różnym populacjom tego centrum redoks – jednostkom wciąż otoczonym eterem koronowym DB24C8 oraz jednostkom nieobsadzonym, stanowiącym fragmenty tych cząsteczek [2]katenanu, w których DB24C8 zdążyła już przemieścić się na stację miedziową (Rysunek 4.11). Będące miarą ilości centrów redoks powierzchni obu pików, zależne były od czasu pomiędzy pierwszym (TAMCu<sup>2+</sup> → TAMCu<sup>3+</sup>) a kolejnymi utlenieniami.



Rysunek 4.11. Woltamogram pulsowy normalny (NPV) katenanu **bismCuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** obrazujący procesy utleniania TAMCu<sup>2+</sup> oraz dwóch populacji jednostek TAMNi<sup>2+</sup> ( $C = 1$  mM w 0.1 M TBAHFP/CH<sub>3</sub>CN,  $t_p = 50$  ms,  $t_w = 2$  s,  $E_1 = 0.7$  V).<sup>78</sup>

Warto zaznaczyć, że wcześniej znane elektroaktywne przełączniki molekularne opierające się na oddziaływaniach  $\pi$ - $\pi$  konstruowano z bardzo ograniczonej puli czysto organicznych par donor-akceptor. W związkach tych zmianie stopnia utlenienia towarzyszy powstawanie struktur rodnikowych, które mogą charakteryzować się dużą reaktywnością chemiczną i być podatne na reakcje uboczne, prowadzące do postępującej destrukcji próbki przełącznika w miarę jego działania. Wykorzystanie kompleksu metalu przejściowego jako jednostki przełączającej się, a dobrze stabilizowanej na dostępnych stanach utlenienia przez nienasycony ligand, powinno skutkować dużą trwałością operacyjną przełącznika molekularnego.

Wobec opisanych powyżej sukcesów, w zespole Korybut-Daszkiewicz przeprowadzono bardziej szczegółowe badania nad właściwościami receptorowymi kationowych kompleksów TAM<sup>2+</sup>, jednocześnie stawiając interesującą hipotezę o możliwym  $\pi$ -donorowym charakterze ich neutralnych odpowiedników – diestrowych kompleksów TAM<sup>0</sup> (jednostki TAM<sup>0</sup> charakteryzują się większą niż TAM<sup>2+</sup> gęstością elektronową w układzie sprzężonych wiązań podwójnych).<sup>94</sup> W ramach realizacji swojej pracy doktorskiej J. P. Kowalski zsyntezował ponad dwadzieścia nowych pochodnych TAM<sup>2+</sup> i TAM<sup>0</sup> oraz podjął się zbadania receptorowych właściwości tych związków.<sup>95</sup>

Przeprowadzone pomiary potwierdziły  $\pi$ -akceptorowy charakter jednostek TAM<sup>2+</sup> w oddziaływaniach z klasycznymi  $\pi$ -donorami. Tworzenie kompleksów typu gość-gospodarz z udziałem związków cyklidenowych zbadano metodą miareczkowania NMR i potwierdzono tworzenie się kompleksów (1:1) pomiędzy bismakrocyklem **bismNiNi<sup>4+</sup>** a takimi gośćmi jak tetratiafulwalen, 1,5-bis(2-bromoetoksy)naftalen, czy 1,4-bis(-hydroksyetoksy)benzen. Na podstawie wykonanych pomiarów wyznaczono wartości stałych asocjacji, które wynosiły odpowiednio  $K_a = 221 \pm 30$ ,  $198 \pm 28$  oraz  $91 \pm 18 \text{ M}^{-1}$  (CD<sub>3</sub>CN).<sup>95, str. 64</sup>

Kowalski badał również właściwości receptorowe kompleksów neutralnych TAM<sup>0</sup>, pod kątem ich ewentualnego zastosowania jako jednostek  $\pi$ -donorowych. W widmach <sup>1</sup>H NMR mieszanin **bismNiNi<sup>4+</sup>** i związku **diolNi**, nie obserwowano istotnych zmian przesunięć chemicznych, natomiast część sygnałów rezonansowych gościa i gospodarza ulegała poszerzeniu. Poszerzenia sygnałów rezonansowych obserwowano również w widmach **bismNiNi<sup>4+</sup>** i **diolCu**. Miały one negatywny wpływ na precyzję pomiaru przesunięć chemicznych, w związku z czym wyznaczenie wartości  $K_a$  okazało się niemożliwe.<sup>95, str. 63</sup>

Charakter kompleksów TAM<sup>0</sup> widoczny był w eksperymentach wykonanych w spektrometrze mas. Na widmie masowym mieszaniny **bismNiNi<sup>4+</sup>** oraz kompleksów **6Ni** i **6Cu** zaobserwowano pik o wartości  $m/z$  odpowiadającej sumie **bismNiNi<sup>4+</sup>** i **6Ni**, który przypisano kompleksowi gość-gospodarz oraz znacznie bardziej intensywny pik podobnego inkluzyjnego kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>** z **6Cu**. Różnica intensywności sugeruje, że neutralne kompleksy miedziowe (TAMCu) są silniejszymi  $\pi$ -donorami niż TAMNi, co pozostaje w zgodzie z przewidywaniami teoretycznymi. Z kolei na widmie masowym, wykonanym z mieszaniny **bismNiNi<sup>4+</sup>**, **bismNiNi<sup>4+</sup>C5**, **bismNiNi<sup>4+</sup>C9** oraz **6Cu** zaobserwowano jedynie asocjat **bismNiNi<sup>4+</sup>** z **6Cu**, co potwierdza optymalny rozmiar luki kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>** (łączniki heptametylenowe). W przypadku związku **bismNiNi<sup>4+</sup>C5** luka była zbyt mała, aby zmieścić cząsteczkę kompleksu neutralnego, zaś w **bismNiNi<sup>4+</sup>C9** jest zbyt duża, aby związek wykazywał właściwości receptorowe.<sup>95, str. 70-71</sup>

Należy podkreślić, że obserwowane przez Kowalskiego w spektrometrze mas asocjaty kompleksów neutralnych z kationowymi bismakrocyklami mają charakter inkluzyjny i strukturę typu akceptor-donor-akceptor (ADA). W przeciwnym wypadku, tj. gdyby kompleks TAM<sup>0</sup> oddziaływał z bismakrocyklem od zewnątrz (A<sub>2</sub>D), na widmach masowych mogłyby pojawić się również piki odpowiadające asocjatom o stechiometrii 2:1 (DA<sub>2</sub>D). Ponadto, jeśli asocjaty nie miałyby charakteru kompleksów gość-gospodarz, rozmiar luki byłby bez znaczenia, a na widmie obserwowano by najprawdopodobniej również asocjaty **6Cu** z **bismNiNi<sup>4+</sup>C5** oraz **bismNiNi<sup>4+</sup>C9**.

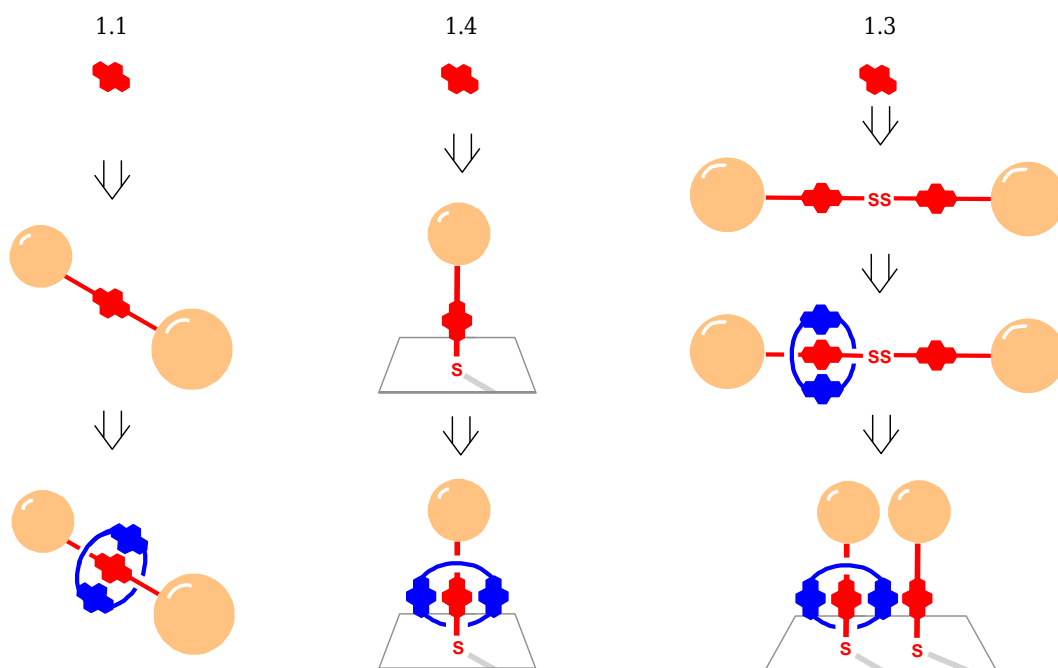


Celem pracy doktorskiej było opracowanie metod syntezy pierwszych rotaksanów zawierających jednostki nienasyconych tetraazamakrocyclicznych kompleksów niklu(II) i miedzi(II). Na ten cel składały się następujące wyzwania:

1. Zbadanie możliwości wykorzystania kompleksów neutralnych TAM<sup>0</sup> niklu(II) i miedzi(II) do konstrukcji osi rotaksanowych, a także rotaksanów, w których rolę komponentu makrocyclicznego odgrywa kompleks bismakrocycliczny **bismNiNi<sup>4+</sup>**. Badania nad syntezą rotaksanów miały być prowadzone w roztworze, jak i w środowisku monowarstw samozorganizowanych (SAM) na złocie. Realizacja tego celu wymagała w szczególności:
  - 1.1 syntezy nowych kompleksów z jedną jednostką TAM<sup>0</sup>, mogących pełnić funkcję osi rotaksanowych, a następnie wykorzystania ich w syntezie rotaksanów,
  - 1.2 opracowania pierwszej metody jednostronnego (niesymetrycznego) funkcjonalizowania kompleksów TAM<sup>0</sup>,
  - 1.3 wykorzystania niesymetrycznych kompleksów TAM<sup>0</sup> do syntezy nowych pochodnych zawierających dwie jednostki TAM<sup>0</sup> i mogących pełnić funkcję osi rotaksanowych, a następnie wykorzystania tych związków w syntezie rotaksanowych wahadłowców i przełączników molekularnych,
  - 1.4 wykorzystania niesymetrycznych kompleksów TAM<sup>0</sup> do syntezy nowych pochodnych zaopatrzonych w grupy tiolowe lub disulfidowe, otrzymania monowarstw tych związków, a następnie wykorzystania ich w syntezie rotaksanów w środowisku SAM.
2. Zbadanie możliwości wykorzystania kompleksów kationowych TAM<sup>2+</sup> niklu(II) i miedzi(II) do konstrukcji osi rotaksanowych, a także rotaksanów, w których rolę komponentu makrocyclicznego odgrywa dibenzo-24-korona-8. Realizacja tego celu wymagała w szczególności:
  - 2.1 syntezy nowych kompleksów z jedną jednostką TAM<sup>2+</sup>, mogących pełnić funkcję osi rotaksanowych, a następnie wykorzystania ich w syntezie rotaksanów,
  - 2.2 opracowania metody jednostronnego funkcjonalizowania kompleksów TAM<sup>2+</sup>,
  - 2.3 wykorzystania niesymetrycznych kompleksów kationowych do syntezy nowych pochodnych zawierających dwie jednostki TAM<sup>2+</sup> i mogących pełnić funkcję osi rotaksanowych, a następnie wykorzystania tych związków w syntezie rotaksanowych wahadłowców i przełączników molekularnych.

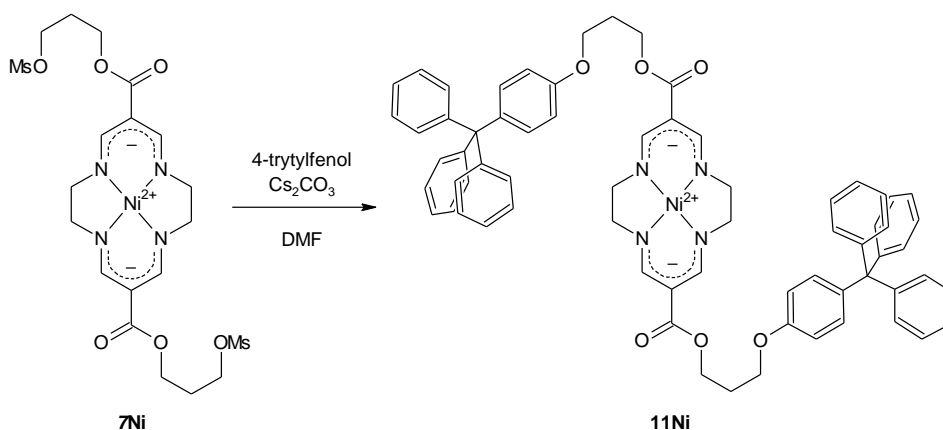
**Badania nad syntezą rotaksanów  
z  $\pi$ -donorowymi jednostkami  
kompleksów TAM<sup>0</sup>**

W Części II przedstawiono badania nad syntezą nowych symetrycznych i niesymetrycznych kompleksów TAM<sup>0</sup>, w tym związków mogących pełnić funkcję  $\pi$ -donorowych osi rotaksanowych oddziałujących z  $\pi$ -akceptorowymi kompleksami bismakrocyklicznymi.



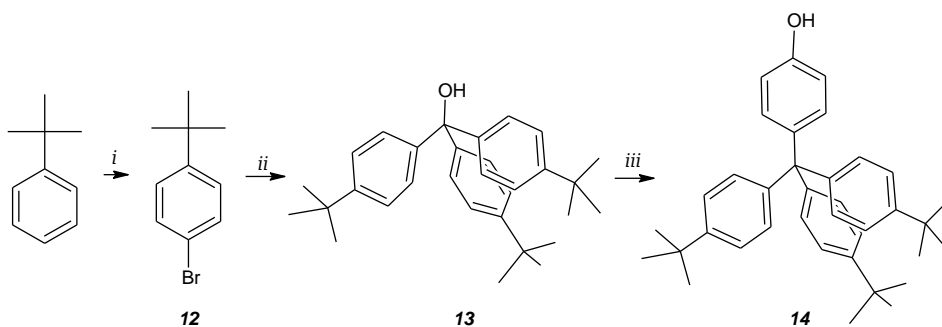
Rysunek 6.1. Zaplanowane cele badawcze: 1.1) otrzymanie symetrycznych osi jednocentrowych do badań nad syntezą rotaksanów w roztworze; 1.4) synteza niesymetrycznych osi jednocentrowych do badań nad syntezą rotaksanów w środowisku SAM; 1.3) otrzymanie osi dwucentrowych z łącznikiem disulfidowym do badań nad syntezą rotaksanów w roztworze i w środowisku SAM.

Aby cząsteczka kompleksu TAM<sup>0</sup> mogła spełniać rolę osi rotaksanowej, musi zawierać duże grupy końcowe (stopery), uniemożliwiające zejście nanizanego na oś makrocyklicznego pierścienia. Pierwszym zadaniem była synteza dwóch takich związków – kompleksu niklowego oraz jego miedziowego odpowiednika. W tym celu wykorzystałem wcześniej znany kompleks dimesylanowy **7Ni** oraz dostępny handlowo 4-trytylfenol. Reakcję substytucji nukleofilowej prowadziłem w warunkach bezwodnych, w dimetyloformamidzie i w obecności węglańca cezu (Schemat 6.2). Produkt **11Ni** wydzieliłem z wydajnością 57%. Związek ten charakteryzował się bardzo słabą rozpuszczalnością zarówno w polarnych, jak i niepolarnych rozpuszczalnikach. W syntezie rotaksanów istotne jest uzyskanie możliwie dużych stężeń substratów, w związku z czym kompleksy ze stoperami 4-trytylfenolowymi uznałem za nieużyteczne.



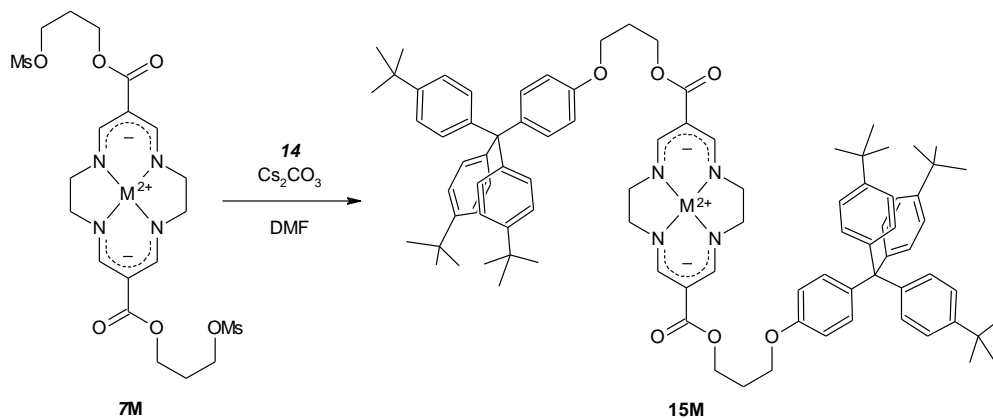
Schemat 6.2. Synteza kompleksu **11Ni** z **7Ni** i 4-trytylfenolu.

Dokonując przeglądu licznych publikacji pochodzących z zespołu Stoddarta, można zauważyć, że do konstrukcji większości rotaksanów nie wykorzystywano stoperów 4-trytylfenolowych, tylko ich alkilowe pochodne. Wprowadzenie grup alkilowych jest rozwiązaniem znanym również z chemii polimerów elektroprzewodzących, istotnie poprawiającym rozpuszczalność związków o cząsteczkach bogatych w pierścienie aromatyczne. Zsyntezowałem zatem pochodną 4-trytylfenolu zawierającą trzy grupy *tert*-butylowe – tris(*p-tert*-butylofenylo)(4-hydroksyfenylo)metan.<sup>37,96</sup> Szereg reakcji rozpocząłem od bromowania *tert*-butylobenzenu, a następnie przeprowadziłem reakcję Grignarda z węglanem dietylu. Uzyskany tris(*p-tert*-butylofenylo)metanol (**13**) przekształciłem w reaktywny chlorek, który w wyniku reakcji substytucji elektrofilowej w pozycji *para* pierścienia fenolowego tworzył docelowy produkt (**14**) z 38%-ową wydajnością po trzech etapach (Schemat 6.3).



Schemat 6.3. Synteza tris(*p-tert*-butylofenylo)(4-hydroksyfenylo)metanu (**14**);  
*i* = Br<sub>2</sub>, Py, 50 °C ; *ii* = 1. Mg, Et<sub>2</sub>O, 2. (EtO)<sub>2</sub>CO, PhCH<sub>3</sub>, refluks, 3. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>;  
*iii* = 1. (COCl)<sub>2</sub>, PhCH<sub>3</sub>, 50 °C, 2. PhOH, Ar, 150 °C.

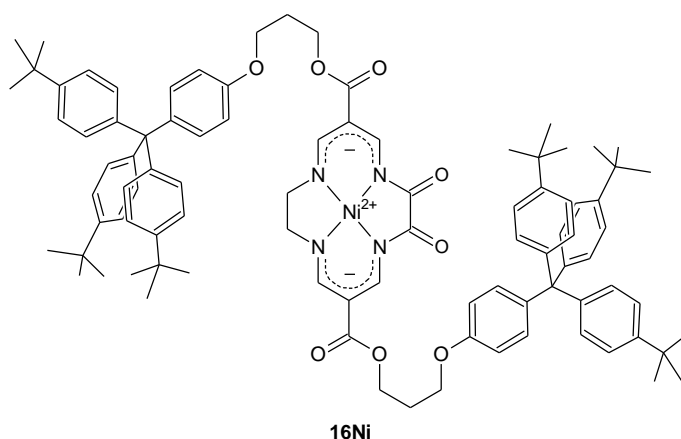
Pochodną fenolu **14** wykorzystałem do przeprowadzenia reakcji z kompleksem **7Ni**, w sposób analogiczny do wcześniej opisanego dla 4-trytylfenolu (Schemat 6.4). Po 3 dniach prowadzenia syntezy, docelowy kompleks **15Ni**, będący potencjalną osią rotaksanową zbudowaną z jednostki kompleksu TAMNi oraz dwóch stoperów wydzieliłem z wydajnością 71%. Analogiczna reakcja z użyciem substratu **7Cu** pozwoliła na otrzymanie kompleksu



Schemat 6.4. Synteza kompleksów **15M** z **7M** i **14** (M = Ni lub Cu).

**15Cu** (69%). Warto dodać, że opisane stoperowanie prowadzi się w temperaturze pokojowej, ponieważ ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej sprzyja rozkładowi mesylianów i obniża wydajność syntezy. Zgodnie z oczekiwaniami, dzięki zaopatrzeniu stoperów w grupy alkilowe, kompleksy **15M** wykazywały się bardzo dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach o pośredniej polarności, takich jak chloroform, czy dichlorometan. Prawdopodobnie ze względu na strukturę dużych objętościowo stoperów rozpuszczały się równie dobrze w toluenie, co odróżnia je od wcześniej znanych kompleksów TAM<sup>0</sup>.

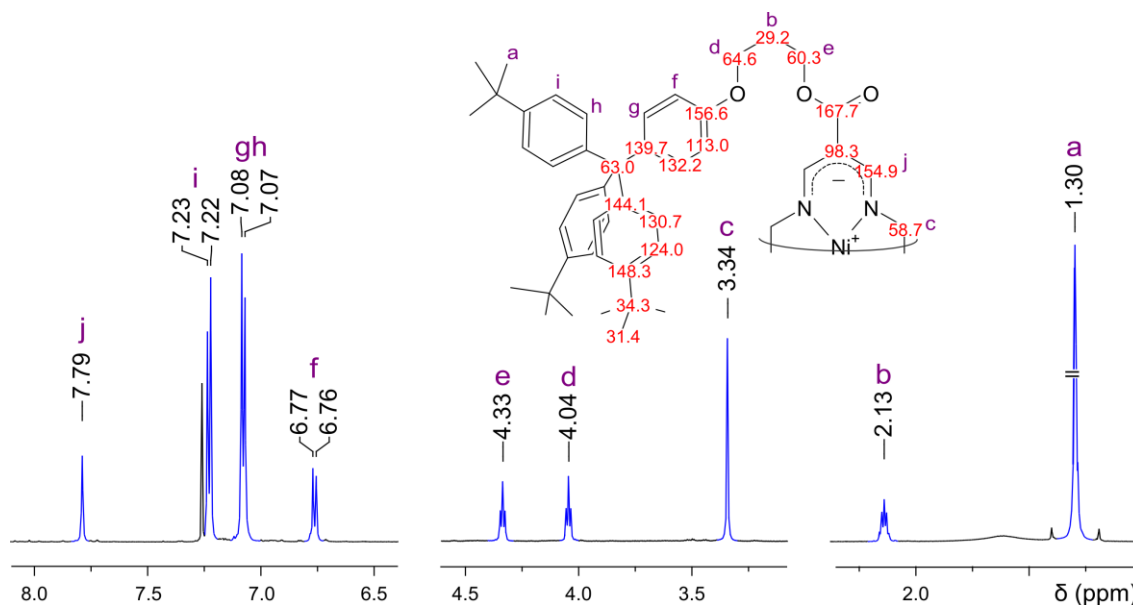
W niektórych syntezach związku **15Ni**, obserwowałem powstawanie produktu ubocznego **16Ni** o nietypowym, zielonym zabarwieniu (wszystkie kompleksy TAMNi są pomarańczowe, zaś TAMCu różowe). Wyniki analiz wykazały, że w cząsteczce związku występuje tylko jeden łącznik etylenodiaminowy, zaś w miejscu drugiego znajduje się grupa oksalilowa, NC(O)C(O)N (Rysunek 6.5). Związek **16Ni** jest zatem utlenioną formą kompleksu **15Ni**.



Rysunek 6.5. Struktura kompleksu **16Ni**, produktu ubocznego syntezy **15Ni**.

Kompleksy **15Ni** i **15Cu**, podobnie jak wszystkie inne później opisane związki zawierające stopery z grupami *tert*-butylowymi nie wykazywały tendencji do formowania kryształów o jakości umożliwiającej wykonanie badań rentgenograficznych. Strukturę i czystość obu

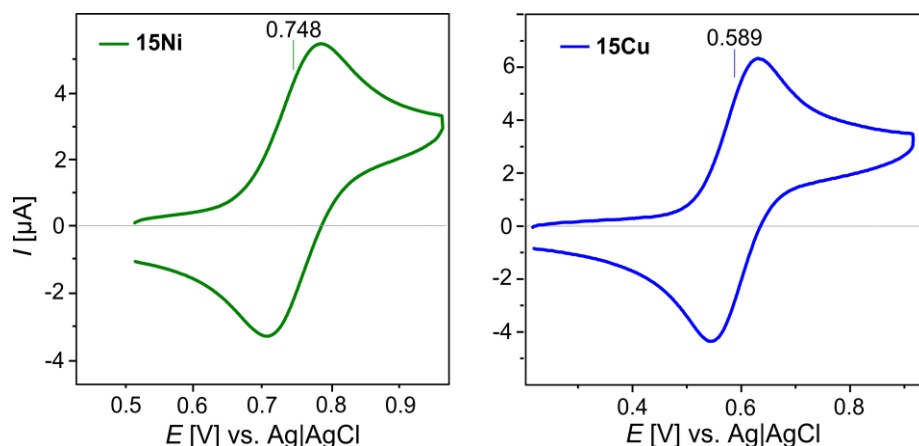
związków potwierdziłem wynikami analiz elementarnych, widmami rezonansu jądrowego i masowymi. Należy dodać, że ze względu na paramagnetyczny charakter kompleksów TAMCu, widma NMR tych związków składają się z zespołu poszerzonych, a częściowo wręcz niewidocznych sygnałów rezonansowych, przy czym poszerzenie jest tym silniejsze, im bliżej paramagnetycznego centrum znajduje się dane jądro  $^1\text{H}$ .



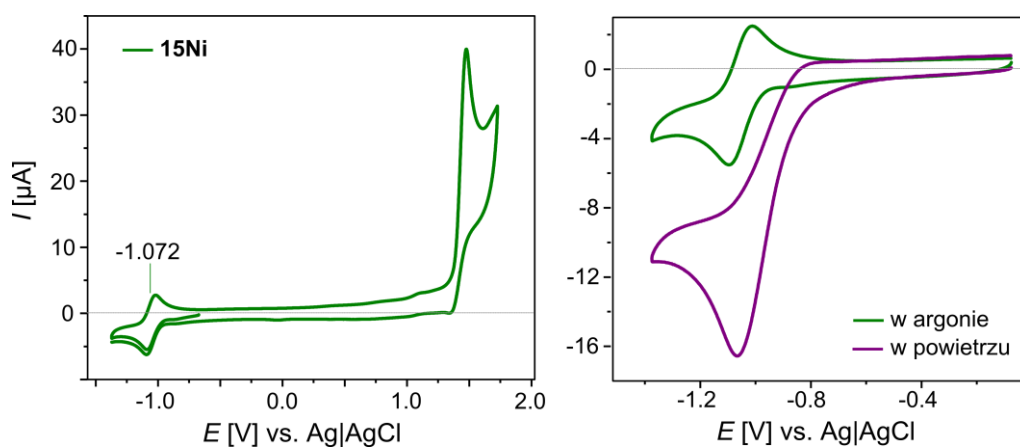
Rysunek 6.6. Widmo  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) kompleksu **15Ni** oraz wartości przesunięć chemicznych jąder  $^{13}\text{C}$ .

Pomiary wartości potencjałów redoks otrzymanych kompleksów jednocentrowych wykonano techniką woltamperometrii cyklicznej. Kompleks **15Ni** ulegał utlenieniu do **15Ni<sup>+</sup>** przy potencjale  $E^\circ = 0.75$  V (względem elektrody Ag/AgCl), zaś jego miedziowy odpowiednik przy 0.59 V (Rysunek 6.7). Co interesujące, w przypadku kompleksu **16Ni** nie obserwowano odwracalnego sygnału w zakresie dodatnich potencjałów, zapewne ze względu na wpływ indukcyjny dwóch grup karbonylowych, destabilizujący potencjalny produkt o wyższym stopniu utlenienia. Jednocześnie jednak możliwe było przeprowadzenie odwracalnej redukcji **16Ni** do anionu **16Ni<sup>-</sup>** przy -1.07 V (Rysunek 6.8). Tego rodzaju związek jest szczególnie interesujący ze względu na jego prawdopodobnie silne właściwości  $\pi$ -donorowe. Niemniej jednak proces redukcji stawał się nieodwracalny w obecności tlenu, co świadczy o niskiej stabilności chemicznej anionorodnika **16Ni<sup>-</sup>**.

Mniejsza wartość potencjału redoks kompleksów miedziowych związana jest z obecnością dziewięciu elektronów na podpowłoce d jonu Cu(II), wobec ośmiu w Ni(II). Obserwowane różnice wartości  $E^\circ$  są przejawem różnic gęstości elektronowej centrów redoks i świadczą o relatywnej zdolności kompleksów TAM<sup>0</sup> do oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ . Rzeczywiście, kompleksy TAMCu cechują się silniejszymi właściwościami  $\pi$ -donorowymi, co zostało wykazane przez Kowalskiego (Rozdział 4).



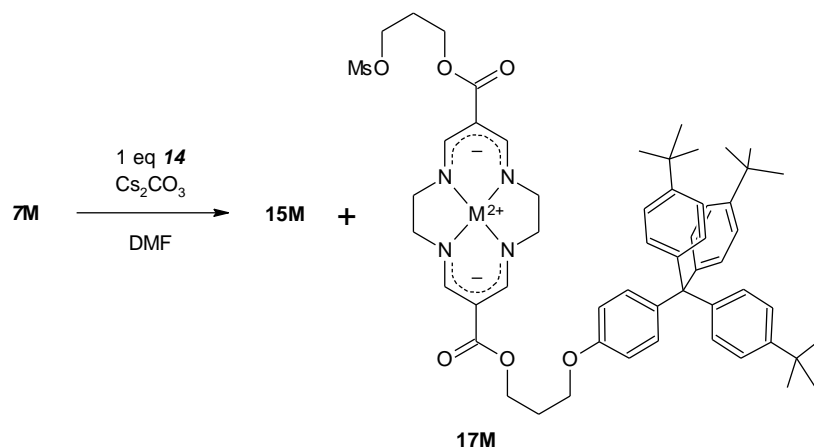
Rysunek 6.7. Krzywe voltametryczne zarejestrowane w roztworach kompleksów **15Ni** i **15Cu** ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  M w 0.1 M TBAHFP /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Rysunek 6.8. Po lewej: krzywa voltametryczna zarejestrowana w roztworze kompleksu **16Ni** ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  M w 0.1 M TBAHFP /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ); po prawej: powiększenie obszaru odwracalnej redukcji związku mierzonej w atmosferze argonu lub w obecności powietrza.

Warto dodać, że właściwości elektrochemiczne związków **15M** i **16Ni** znajdują odzwierciedlenie w ich widmach masowych. Wszystkie kompleksy  $\text{TAM}^0$ , w tym **15M**, jonizują się przez utlenienie centrum metalicznego (piki o wartościach  $m/z$  odpowiadających jonowi molekularnemu  $[\text{M}]^+$ ). Z kolei **16Ni** jako jedyny opisany w tej pracy kompleks typu  $\text{TAM}^0$  niezdolny do utleniania, jonizuje się poprzez przyłączenie protonu (pik o wartości  $m/z$  odpowiadającej kationowi  $[\text{MH}]^+$ ).

Symetryczne cząsteczki **15Ni** i **15Cu** stanowią potencjalne osie rotaksanowe z jedną stacją oddziaływania. Realizacja celów 1.2-1.4 wymagała otrzymania pierwszych niesymetrycznych kompleksów TAM<sup>0</sup> zawierających stopery trytylfenolowe. Pierwotnym pomysłem na otrzymanie tego rodzaju związków była synteza „monostoperowanych” pochodnych **17M** w reakcji **7M** z jednym ekwiwalentem stopera **14** (Schemat 7.1).



Schemat 7.1. Synteza kompleksów **15M** i **17M** z **7M** i fenolu **14**.

Metoda ta okazała się nieefektywną, ponieważ wydajności produktów o niesymetrycznych cząsteczkach były niezadowalające. Z reakcji kompleksu **7Ni** z 1 eq **14** wydzieliłem zaledwie 8% pożądanego związku **17Ni** oraz 42% **15Ni** i 39% nieprzereagowanego dimesylanu. W analogicznej reakcji kompleksu miedziowego uzyskałem odpowiednio 6% **17Cu**, 40% **15Cu** i 34% **7M**. Niekorzystny przebieg reakcji wynikał zapewne z większej reaktywności stopera **14** wobec półproduktów **17M** niż substratów **7M**.

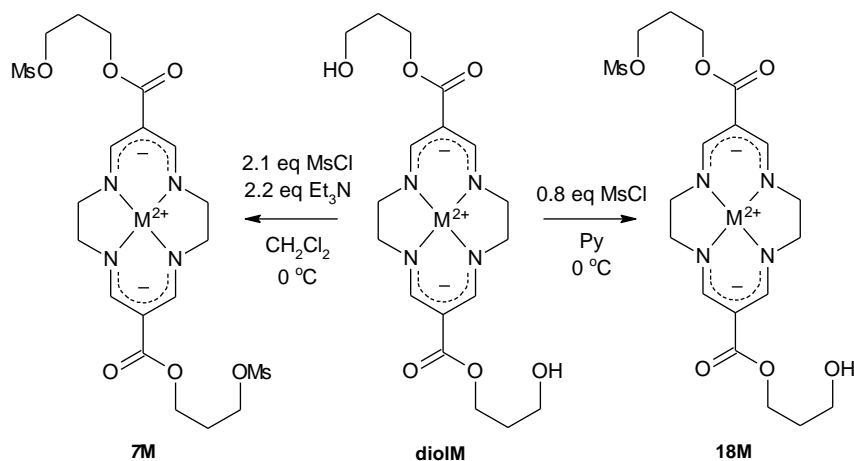
W drugiej kolejności badałem możliwość przeprowadzenia symetrycznych dioli **diolM** w pochodne monomesylanowe. Mesylowanie związków **diolM** wobec jednego ekwiwalentu chlorku mesylu w chlorku metylenu jako rozpuszczalniku prowadziło preferencyjnie do produktów symetrycznych (dimesylanów **7M**). Nawet w dużym rozcieńczeniu, gwarantującym pełne rozpuszczenie względnie polarnych substratów **diolM**, wydajność monomesylowania wynosiła 20-25%, a zatem była około dwa razy mniejsza od spodziewanej dla reakcji o statystycznej dystrybucji produktów.

W tym miejscu warto również wspomnieć o metodzie Bouzide i in.,<sup>97</sup> z powodzeniem stosowanej przez różne zespoły badawcze (około 100 cytowań publikacji),<sup>98</sup> a pozwalającej na selektywne monotosylowanie symetrycznych dioli. Reakcję tosylowania prowadzi się w obecności Ag<sub>2</sub>O i KI w chlorku metylenu lub toluenie. Proponowany przez Autorów mechanizm polega na formowaniu mostka -O-H...Ag<sup>+</sup>...O- lub -O-H...K<sup>+</sup>...O- pomiędzy dwiema grupami hydroksylowymi, które tym sposobem ulegają zróżnicowaniu chemicznemu. Testowane przeze mnie reakcje tosylowania i mesylowania kompleksu **diolNi** w obecności



Ag<sub>2</sub>O i KI zachodziły jednak z niezadowalającą wydajnością produktu niesymetrycznego (20%), co oznaczało, że warunki reakcji nie wywierały oczekiwanego wpływu na zachowanie chemiczne diolu. Prawdopodobnie odległość pomiędzy grupami hydroksylowymi w cząsteczce **diolNi** jest zbyt duża, aby możliwe było utworzenie mostka z Ag<sup>+</sup> lub K<sup>+</sup>.

Najlepsze rezultaty uzyskałem wykonując reakcję mesylowania w bezwodnej pirydynie. Wkraplając do roztworów związków **diolM** 0.8 eq chlorku mesylu (MsCl) w temperaturze 0 °C uzyskałem pożądane produkty monomesylowania **18M** z zadowalającymi wydajnościami i korzystną proporcją do produktu symetrycznego (56% : 9% **18Ni** i **7Ni** oraz 55% : 7% dla **18Cu** i **7Cu**; wydajności produktów **18M** obliczone względem MsCl użytego w niedomiarze wynosiły 70% (**18Ni**) i 69% (**18Cu**)) (Schemat 7.2). Z obu reakcji odzyskiwałem ok. 30% substratów **diolM**. Należy podkreślić, że proporcje produktów odbiegały od dystrybucji 1 : 2 : 1 spodziewanej dla reakcji o statystycznym przebiegu, co oznacza, że pirydyna sprzyjała powstawaniu związków o niesymetrycznie sfunkcjonalizowanych cząsteczkach.



Schemat 7.2. Dwie metody mesylowania **diolM** prowadzące do kompleksów **7M** lub **18M** jako głównych produktów reakcji.

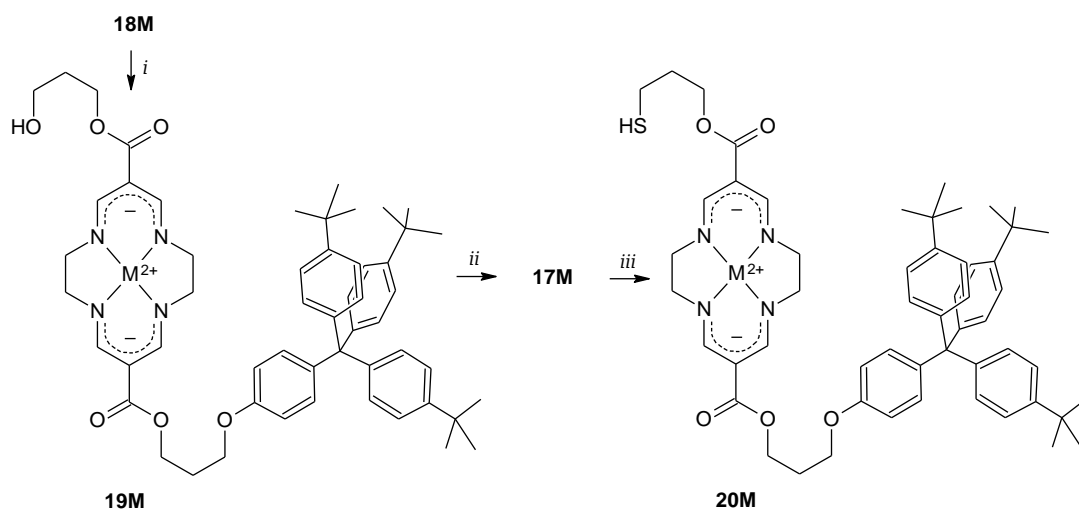
Wydzielanie produktów **18M** z mieszaniny poreakcyjnej nie było możliwe na drodze krystalizacji, w związku z czym stosowałem rozdział na złożu chromatograficznym z tlenku glinu (żelu krzemionkowy powodował częściowy rozkład próbki). Wadą metody jest konieczność stosowania dużej ilości drobnoziarnistego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przeznaczonego do preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej (30 g na 1 g substratu **diolM**).

Niesymetryczna struktura monomesylanu **18Ni** znajduje odzwierciedlenie w widmie <sup>1</sup>H NMR tego związku. Zgodnie z oczekiwaniami zawierało ono dwa singlety charakteryzujące się przesunięciami chemicznymi 7.81 i 7.82 ppm, a pochodzące od dwóch różnych grup protonów iminowych CH=N, po stronie grup końcowych OMs lub OH.

Kolejnym etapem pracy było przeprowadzenie reakcji monomesylianów **18M** ze związkiem **14**, co pozwoliło na uzyskanie monostoperowanych kompleksów **19Ni** i **19Cu** z wydajnością odpowiednio 64 i 61%. Syntezę i wydzielanie prowadziłem w sposób

analogiczny do procedury dotyczącej kompleksów **15M**. Następnie poddałem alkohole **19M** reakcji mesylowania, a uzyskane kompleksy **17Ni** i **17Cu** posłużyły do syntezy docelowych tioli (**20M**) (Schemat 7.3).

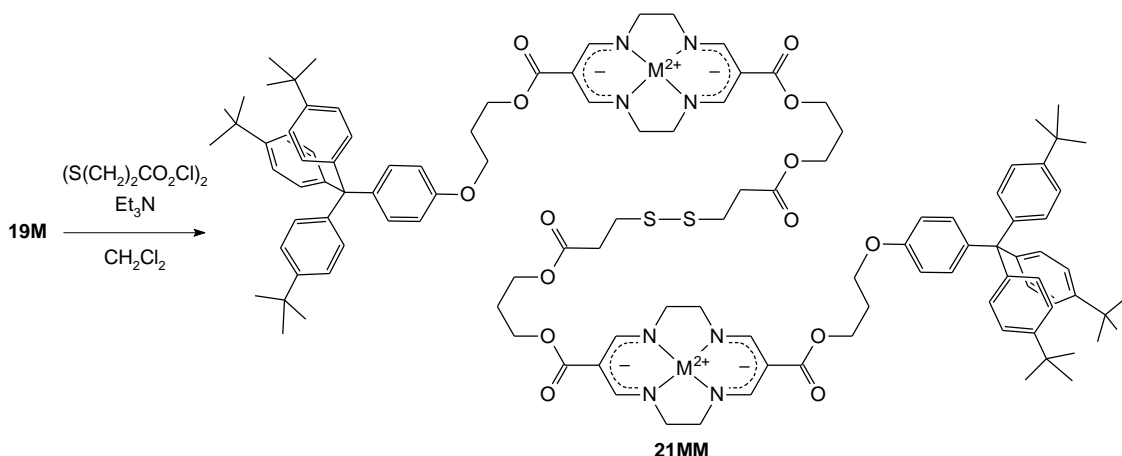
Związki **20M** zsyntezowałem poprzez sole izotiuronioowe, które otrzymałem w reakcji mesylianów **17M** z tiomocznikiem. Po oczyszczeniu chromatograficznym wydajność syntezy tioli **20M** z substratów **diolM** wynosiła 15% dla **20Ni** i 10% w przypadku **20Cu**.



Schemat 7.3. Synteza tioli **20M** z mesylianów **18M**; *i* = 1 eq **14**, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF; *ii* = MsCl, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C; *iii* = 1. (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS, DMF, 50 °C; 2. NaOH<sub>aq</sub>; 3. HCl<sub>aq</sub>.

Kolejnym etapem prac syntetycznych było wykonanie syntez związków z dwiema jednostkami kompleksów tetraazamakrocyclicznych TAM<sup>0</sup> w cząsteczce. Zaplanowałem wykorzystanie łączników zawierających grupę sulfidową, aby uzyskać obok tioli **20M** nową parę związków zdolnych do samoorganizacji na powierzchni złota.

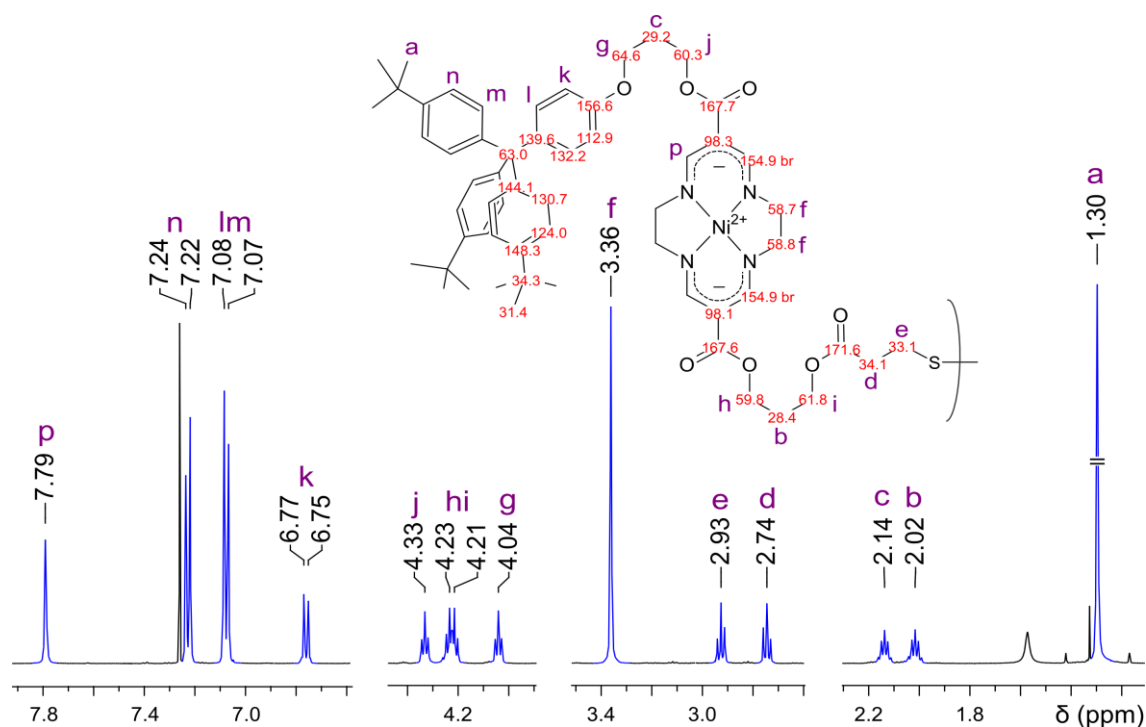
Wychodząc z takich założeń zrealizowałem reakcję łączącą dwie cząsteczki alkoholu **19M** na drodze estryfikacji kwasem 3,3'-ditiopropionowym. Na syntezę składają się dwa etapy, z których pierwszy polegał na przekształceniu kwasu w dichlorek kwasowy wobec nadmiaru chlorku oksalilu i katalitycznych ilości DMF. Powstający dichlorek używałem bezpośrednio do syntezy docelowych kompleksów w reakcji z alkoholami **19M**. Produkty estryfikacji wydzielałem chromatograficznie, otrzymując pożądane związki **21NiNi** i **21CuCu** z dobrymi wydajnościami - odpowiednio 56 i 49% (Schemat 8.1):



Schemat 8.1. Synteza kompleksów **21MM** z **19M** i dichlorku kwasu 3,3'-ditiopropionowego.

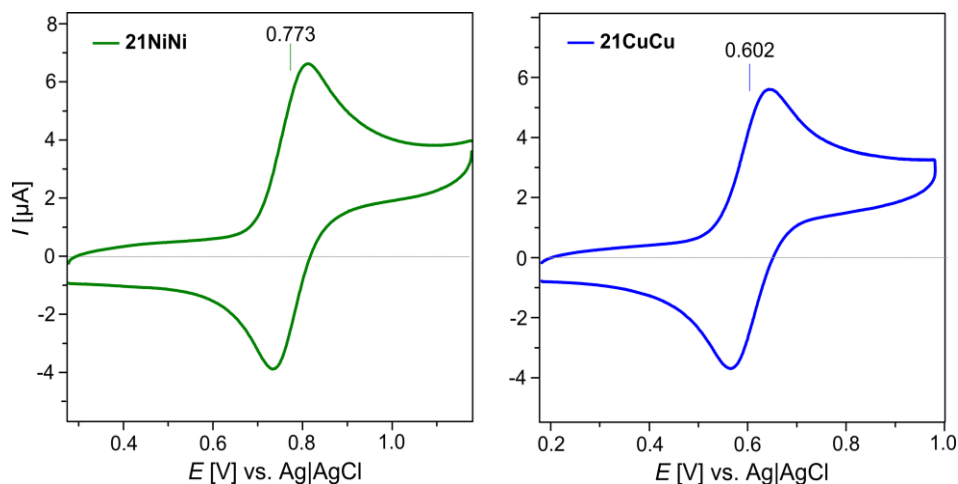
Należy zaznaczyć, że synteza heterodinuklearnego związku **21CuNi** nie mogła być zrealizowana w analogicznej reakcji z udziałem równomolowej mieszaniny **19Ni** i **19Cu**. Rozdzielenie związków **21NiNi**, **21CuCu** i **21CuNi** nie jest bowiem możliwe. Kompleksy TAM<sup>0</sup> różniące się jedynie rodzajem centrum metalicznego charakteryzują się na tyle zbliżoną wartością momentu dipolowego, że nie ulegają rozdzielaniu chromatograficznemu. W przypadku związków **21MM** pewną rolę odgrywają również dwa duże stopery, które dodatkowo „ujednolicają” charakter związków.

Widmo <sup>13</sup>C NMR dwucentrycznej osi **21NiNi** było bardziej złożone od widma kompleksu jednocentrycznego **15Ni** nie tylko ze względu na pojawienie się dodatkowych sygnałów pochodzących od łącznika 3,3'-ditiopropionowego, ale również z uwagi na niesymetryczne podstawienie jednostek TAM<sup>0</sup>. W widmie <sup>1</sup>H (500 MHz) zróżnicowaniu ulegały jedynie łączniki (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, podczas gdy sygnały rezonansowe mostków NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N i protonów CH=N były poszerzonymi singletami (Rysunek 8.2).



Rysunek 8.2. Widmo  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) oraz wartości przesunięć chemicznych jąder  $^{13}\text{C}$  kompleksu **21NiNi**.

Pomiary wartości potencjałów redoks kompleksów **21MM** wykazały, że centra metaliczne ulegały jednoczesnemu utlenieniu przy potencjałach 0.77 V (**21NiNi**) i 0.60 V (**21CuCu**) (Rysunek 8.3). Obie wartości były nieznacznie wyższe od potencjałów utleniania kompleksów **15Ni** i **15Cu**, wskazując na istnienie słabej komunikacji pomiędzy centrami redoks.

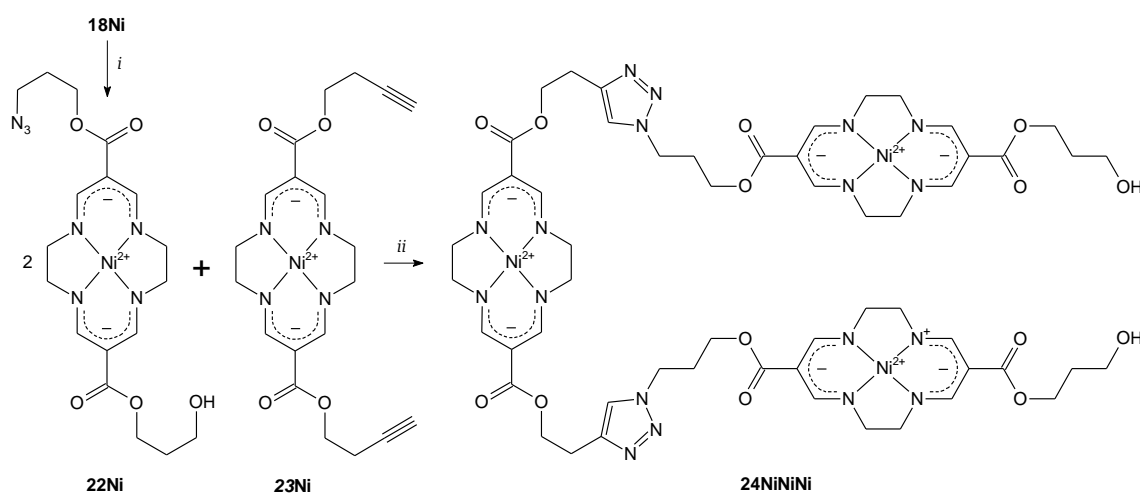


Rysunek 8.3. Voltamogramy cykliczne zarejestrowana w roztworach **21NiNi** i **21CuCu** ( $C = 5 \text{ mg/ml}$  w  $0.1 \text{ M TBAHFP} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).

W celu dalszej rozbudowy struktur o kolejną jednostkę TAM<sup>0</sup> przetestowałem możliwość wykorzystania cykloaddycji Huisgena,<sup>99</sup> będącej reakcją typu *click chemistry*.<sup>100</sup> Aby otrzymać cząsteczkę z liniowym połączeniem trzech jednostek TAM<sup>0</sup> potrzebowałem dwóch monoazydków i symetrycznego kompleksu z terminalnymi grupami acetylenowymi.

Syntezę monoazydku zrealizowałem w układzie dwufazowym. Podczas reakcji fazę organiczną stanowił roztwór **18Ni** w chlorku metylenu, zaś fazą wodną był roztwór azydku sodu. Intensywne mieszanie emulsji w obecności bromku tetrabutylamoniowego, pozwoliło na dokonanie ilościowej konwersji monomesylanu **18Ni** w monoazydek **22Ni** w przeciągu 4 dni, a produkt wydzieliłem z wydajnością 94%. Równie wydajny przebieg miało przekształcenie związku **18Cu** w **22Cu**.

Azydek **22Ni** wykorzystałem w reakcji cykloaddycji z pochodną diacetylenową **23Ni** (Schemat 8.4). Reakcję cykloaddycji prowadziłem w mieszaninie chlorku metylenu z metanolem w obecności jodku miedzi(I) i handlowo dostępnej tris[(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)metylo]aminy (TBTA), której rolą jest zabezpieczenie miedzi(I) przed dysproporcjonowaniem.<sup>101</sup>



Schemat 8.4. Synteza związku **24NiNiNi** z monoazydku **22Ni** i pochodnej acetylenowej; *i* = 25 eq NaN<sub>3</sub>, 1 eq Bu<sub>4</sub>NBr, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O; *ii* = 2 eq TBTA, 8.4 eq CuI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH.

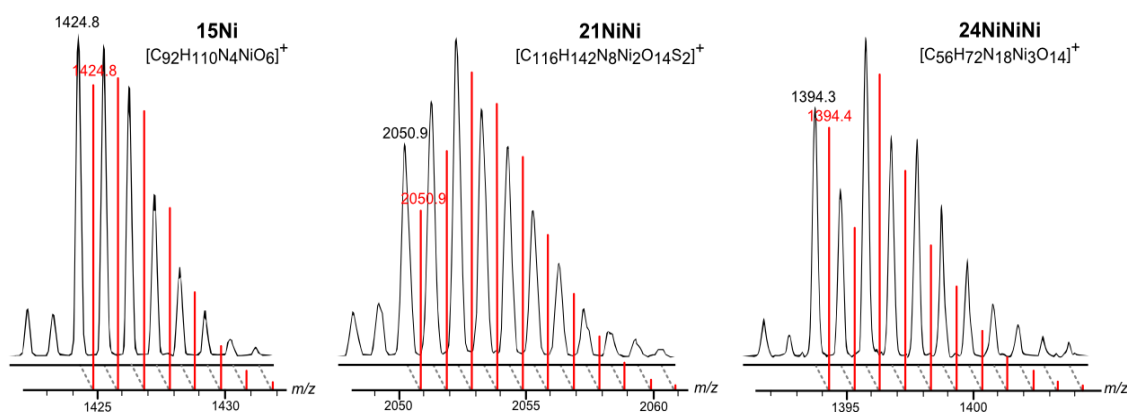
Związek **24NiNiNi** o liniowych cząsteczkach zawierających trzy jednostki kompleksu TAMNi, wydzieliłem z zaledwie 12%-ową wydajnością. Małe wydajności reakcji *click* z udziałem kompleksów TAM<sup>0</sup> są efektem nieokreślonych reakcji ubocznych, którym towarzyszy zanik charakterystycznej barwy roztworu oraz powstawanie brązowych, nierozpuszczalnych osadów. Świadczy to o „niekompatybilności” reagentów stosowanych w cykloaddycji Huisgena z kompleksami TAMNi, choć sama reakcja jest powszechnie wykorzystywana i uważana za szybką i wydajną.<sup>102</sup>

Cząsteczka **24NiNiNi** ma modułarną budowę i jest symetryczna, dlatego pomimo rozmiaru jej widmo rezonansu magnetycznego jest stosunkowo proste. Trzy różne grupy protonów CH=N pojawiają się jako singlety o przesunięciach 7.72 ppm (centralna jednostka TAMNi) oraz 7.75 i 7.79 ppm (jednostki zewnętrzne). Widoczne są również dwa różne sygnały łączników etylenodiaminowych - 3.35 (zewnętrzne) i 3.38 ppm (kompleks centralny). Charakterystyczny sygnał protonu związanego z pierścieniem triazolowym jest poszerzonym singletem znajdującym się przy 7.41 ppm.

Widoczne w widmach zróżnicowanie jednostek TAMNi w cząsteczce **24NiNiNi** nie przekłada się na wyniki eksperymentów elektrochemicznych, ponieważ potencjały redoks obu rodzajów centrów redoks różnią się nieznacznie. Woltamogram cykliczny związku **24NiNiNi** zawierał jeden dobrze wykształcony sygnał odwracalnego utleniania przy potencjale 0.74 V.

Jak wcześniej wspominałem, wszystkie opisane w pracy kompleksy neutralne (z wyjątkiem **16Ni**) jonizowały się w spektrometrze mas poprzez oddanie elektronu. W przypadku związku **24NiNiNi** w widmie masowym obserwowałem, poza spodziewanym pikiem pochodzącym od jonu molekularnego  $[M]^+$ , również pik o wartości  $m/z$  odpowiadającej kationowi  $[M]^{2+}$  (utlenienie dwóch centrów metalicznych), a także asocjaty z jednym lub dwoma kationami sodowymi  $[M \cdot Na]^+$  i  $[M \cdot 2Na]^{2+}$ .

Warto również dodać, że w przypadku kompleksów TAM istotną informacją niesioną przez widmo mas są nie tylko wartości  $m/z$ , ale również profile izotopowe pików, które w porównaniu z prostymi cząsteczkami organicznymi, cechują się dość dużą złożonością. Ogólna postać profilu zależy w szczególności od ilości centrów metalicznych w cząsteczce. *Rysunek 8.5* przedstawia różnice w kształcie profilu izotopowego dla wybranych mono-, dwu- i trójcentrycznych kompleksów niku(II).

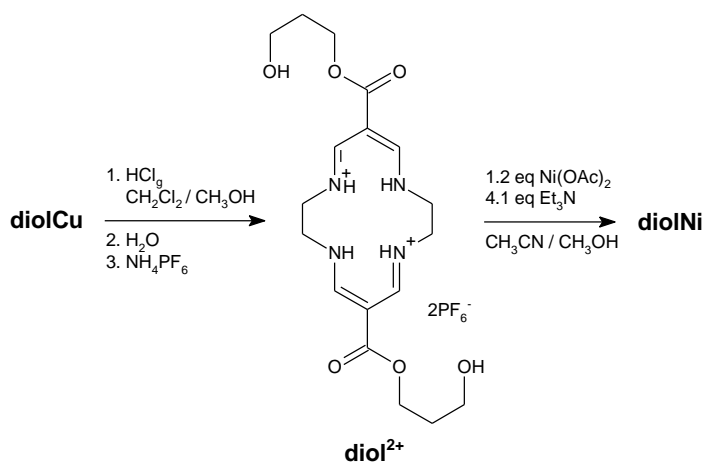


*Rysunek 8.5.* Eksperymentalny (czarny) i obliczony (czerwony) profil izotopowy pików  $[M]^+$  w widmach masowych FD wybranych mono-, dwu- i trójcentrycznych kompleksów TAMNi.

W silnie kwaśnym i bezwodnym środowisku kompleksy TAMCu z łatwością ulegają demetalacji (w przeciwieństwie do niklowych odpowiedników). Ze względu na konieczność regularnego syntezowania nowych porcji kompleksów obu rodzajów, możliwość przekształcenia TAMCu w TAMNi pozwoliła na oszczędność czasu.

Reakcje demetalacji opracowałem dla dwóch skrajnych, pod względem polarności, związków: diolu **diolCu** oraz kompleksu stoperowanego **15Cu**. Reakcje realizowałem przepuszczając chlorowodór przez roztwór TAMCu w mieszaninie chlorku metylenu z metanolem. W przeciągu kilku minut charakterystyczna różowa barwa ulegała zmianie w żółtą, pochodzącą od tetrachloromiedzi(II). Anionowi  $\text{CuCl}_4^{2-}$  towarzyszyło powstawanie protonowanego, dikationowego liganda. Przebieg reakcji usuwania metalu z centrum koordynacyjnego i sposób wydzielania produktu zależały od polarności substratu.

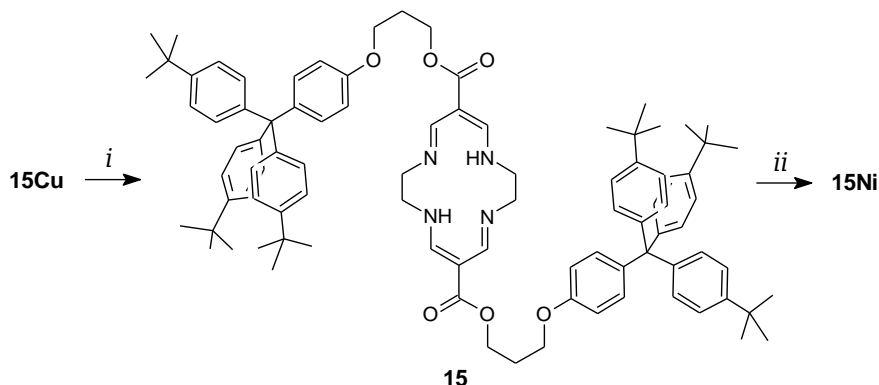
Sól tetrachloromiedziowa(II) protonowanego liganda **diol<sup>2+</sup>** była rozpuszczalna w środowisku reakcji. Po odparowaniu roztworu do sucha i zalaniu go wodą następowało pełne rozpuszczenie, któremu towarzyszyła zmiana barwy z żółtej na bładoniebieską, na skutek podstawienia anionów chlorkowych w  $\text{CuCl}_4^{2-}$  cząsteczkami wody. Po dodaniu heksafluorofosforanu amonowego z roztworu wytrącał się osad bezbarwnej soli **diol<sup>2+</sup>**( $\text{PF}_6^-$ )<sub>2</sub>, nie wymagającej dodatkowego oczyszczania i z łatwością ulegającej ponownemu kompleksowaniu w obecności octanu niklu(II) i trietyloaminy (*Schemat 9.1*).



*Schemat 9.1.* Przekształcenie kompleksu **diolCu** w **diolNi** za pośrednictwem reakcji demetalacji.

W przypadku związku **15Cu**, którego cząsteczki zawierają niepolarne grupy końcowe, powstająca żółta sól liganda ulegała natychmiastowemu wytrąceniu podczas reakcji z chlorowodorem. Po odsączeniu, zawieszony w wodzie osad **15<sup>2+</sup>**CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> ulegał przekształceniu w bezbarwny **15<sup>2+</sup>**(Cl)<sub>2</sub>. Ponieważ sól chlorkowa była nierozpuszczalna w typowych rozpuszczalnikach, jej zawiesinę w chlorku metylenu poddałem działaniu

trietyloaminy, a powstały ligand **15** wydzieliłem chromatograficznie. Podobnie jak **diol**<sup>2+</sup>, związek **15** z łatwością wiązał jony Ni<sup>2+</sup> wobec trietyloaminy (*Schemat 9.2*).



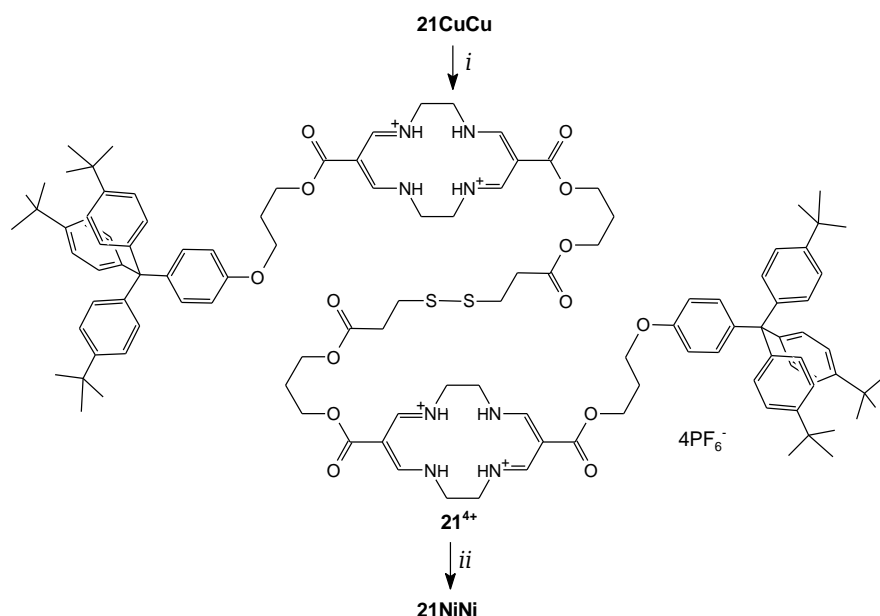
*Schemat 9.2.* Przekształcenie kompleksu **15Cu** w **15Ni** za pośrednictwem reakcji demetalacji; *i* = 1. HCl<sub>g</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 2. H<sub>2</sub>O, 3. 2.05 eq Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *ii* = 1.2 eq Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 2.1 eq Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH.

Obie procedury nie są czasochłonne i mogą być zrealizowane w przeciągu kilku godzin. Przekształcenie kompleksu **diolCu** w **diolNi** zachodziło z wydajnością 78%. Wydajność syntezy **15Ni** z **15Cu** przeprowadzonej jak na *Schemacie 9.2* była mniejsza i wynosiła 59%. Prawdopodobnie wynikało to z wrażliwości wolnego liganda **15** na warunki chromatograficzne. Syntezę można jednak wykonać bez wydzielenia neutralnego liganda. W praktyce kompleksowanie przeprowadzałem na zawieszynie soli **15**<sup>2+</sup>(Cl)<sub>2</sub> w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH z dodatkiem octanu niklu(II) i trietyloaminy, a oczyszczanie chromatograficzne stosowałem dopiero po całkowitym skompleksowaniu. Taka metoda pozwala na wydzielenie związku **15Ni** z zadowalającą, 75%-ową wydajnością.

Synteza kompleksów **diolNi** i **15Ni** z ich miedziowych odpowiedników, zamiast wyjściowego liganda **6**, stanowiła pomocny skrót syntetyczny. W tym względzie jeszcze bardziej korzystną okazała się demetalacja kompleksu **21CuCu**, którą zrealizowałem powtarzając procedurę opracowaną dla kompleksu **15Cu**. Wbrew oczekiwaniom reakcja przebiegała jednak w nieco odmienny sposób - krystalizacja soli **21**<sup>4+</sup>(CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub> ze środowiska reakcji nie przebiegała natychmiastowo, dzięki czemu możliwe było wytrącenie osadu **21**<sup>4+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> przez dodanie roztworu NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Tak uzyskany produkt nie wymagał dalszego oczyszczania, a w obecności octanu niklu(II) i 8.1 eq trietyloaminy ulegał przekształceniu w **21NiNi** z wydajnością 72% (*Schemat 9.3*).

Zgodnie z oczekiwaniami, w cząsteczce neutralnego liganda **15** tautomeryczna wymiana protonów pomiędzy atomami azotu jest procesem szybkim w skali czasu eksperymentu NMR (500 MHz, 25 °C). Świadczył o tym charakter widm rezonansu magnetycznego, w których obserwowałem pojedyncze, uśrednione sygnały pochodzące od jąder <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C wchodzących w skład grup iminowo/enaminowych oraz mostków etylenodiaminowych. Analogiczne zjawisko występuje w przypadku neutralnego liganda **6**.



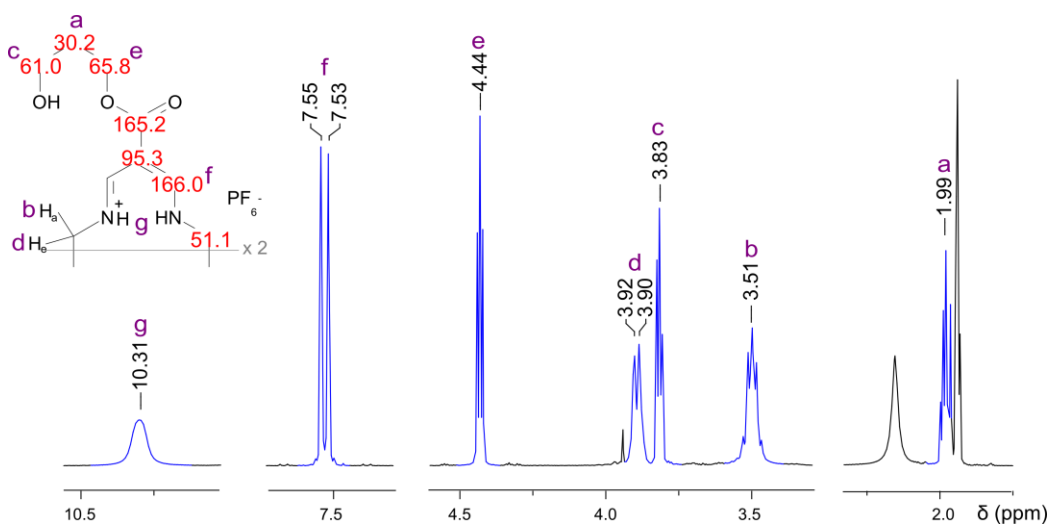


Schemat 9.3. Przekształcenie kompleksu **21CuCu** w **21NiNi** za pośrednictwem reakcji demetalacji; *i* = 1. HCl<sub>g</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 2. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH; *ii* = 2.2 eq Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 8.1 eq Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH.

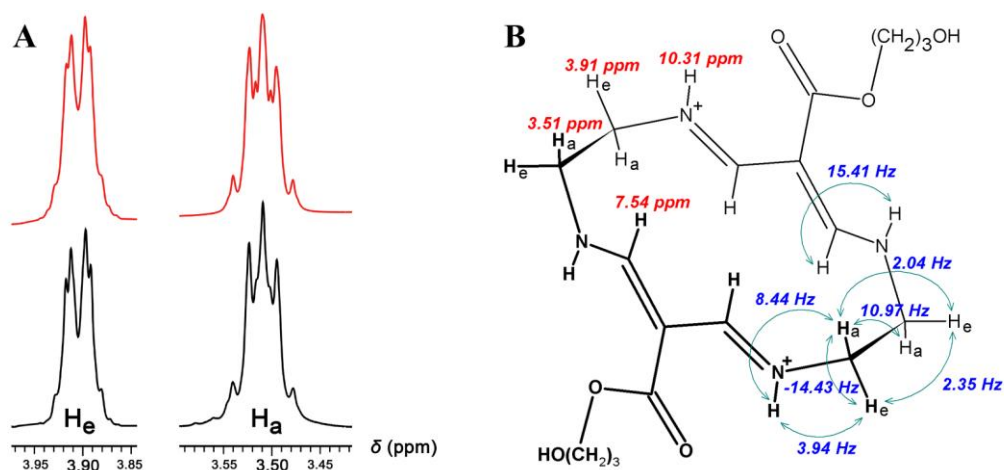
Interesującą postać miały natomiast widma <sup>1</sup>H NMR ligandów protonowanych - soli **diol**<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> oraz **21**<sup>4+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, w których nie występuje tautomeria iminowo-enaminowa. W konsekwencji sygnał rezonansowy jąder <sup>1</sup>H grup CH=N kationu **diol**<sup>2+</sup> pojawia się w widmie jako dublet ze stałą sprzężenia do protonów NH, wynoszącą <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.41 Hz (Rysunek 9.4). Ponadto, w przeciwieństwie do widm <sup>1</sup>H NMR kompleksów TAMNi oraz neutralnych ligandów **6** i **15**, protony mostka etylenodiaminowego różnicują się magnetycznie i dają dwa sygnały rezonansowe o multipletowej strukturze. W związku **diol**<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> sygnały te cechują się przesunięciami chemicznymi 3.51 i 3.91 ppm. Wartości stałych sprzężeń wyznaczono na drodze symulacji niestandardowych kształtów linii tych multipletów (Rysunek 9.5 - A), polegającej na iteracyjnym dopasowywaniu do danych eksperymentalnych.

Nierównocenne magnetycznie protony w grupach metylenowych mostków etylenodiaminowych są ze sobą sprzężone geminalnie, a obliczona na podstawie symulacji wartość stałej sprzężenia wynosi <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = -14.43 Hz. Z kolei wartości stałych sprzężeń wicynalnych dla protonów w relacjach *gauche* wynoszą <sup>3</sup>J<sub>Ha,He</sub> = 2.04 Hz i <sup>3</sup>J<sub>He,He</sub> = 2.35 Hz. Protony w relacji *anti* sprzęgały się ze stałą <sup>3</sup>J<sub>Ha,Ha</sub> = 10.97 Hz. Jądra <sup>1</sup>H<sub>a</sub> w grupach NCH<sub>2</sub> są również sprzężone z protonami NH ze stałą <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.44 Hz, zaś protony H<sub>e</sub> ze stałą 3.94 Hz (Rysunek 9.5 - B).

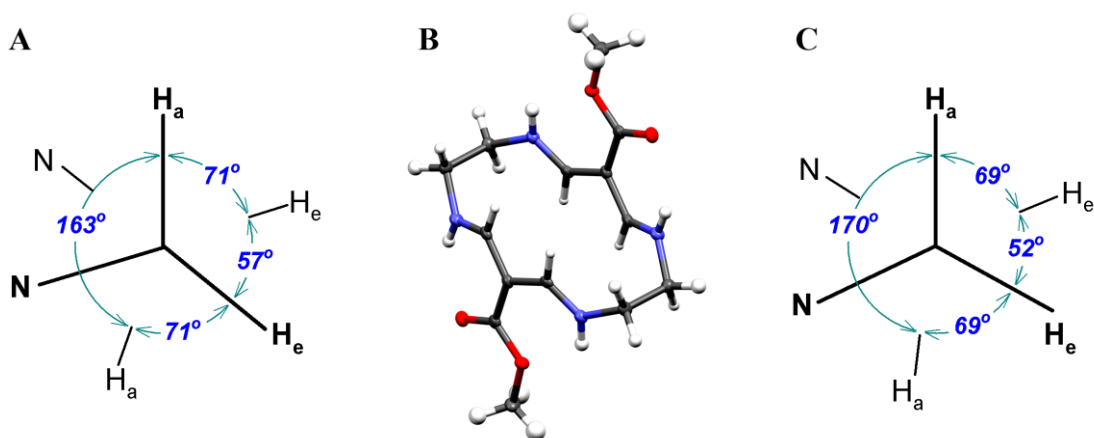
Otrzymane wartości <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> wykorzystałem do określenia geometrii wokół mostków etylenodiaminowych w ligandzie **diol**<sup>2+</sup>.<sup>103,104</sup> Z wartości sprzężeń wyznaczyłem kąty torsyjne wynoszące 57° pomiędzy protonami ekwatorialnymi, 71° pomiędzy protonem aksjalnym a ekwatorialnym i 163° pomiędzy protonami aksjalnymi (Rysunek 9.6 - A).



Rysunek 9.4. Widmo  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600 MHz) i wartości  $\delta$  jąder  $^{13}\text{C}$  w  $\text{diol}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ .



Rysunek 9.5. A) Obliczony (czerwony) i eksperymentalny (czarny) kształt linii sygnałów rezonansowych aksjalnych ( $\text{H}_a$ ) i ekwatorialnych ( $\text{H}_e$ ) protonów mostków etylenodiaminowych w widmie  $^1\text{H}$  NMR  $\text{diol}^{2+}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600 MHz, 25 °C). B) Schemat struktury cząsteczki z wartościami przesunięć chemicznych i stałych sprzężeń.



Rysunek 9.6. A) Projektcja Newmana mostka etylenodiaminowego w osi wiązania NC-CN w związku  $\text{diol}^{2+}$  z obliczonymi wartościami kątów torsyjnych. B) Struktura rentgenograficzna kationu  $\mathbf{6}^{2+}$  i C) zmierzone wartości kątów torsyjnych w jego mostku etylenodiaminowym.

Warto zaznaczyć, że bardzo zbliżoną konformację mostka etylenodiaminowego obserwuje się we wcześniej znanej strukturze rentgenograficznej dwuprotonowanego liganda **6**<sup>2+</sup>.<sup>90</sup> Nienasycony fragment makrocykla w dikationie **6**<sup>2+</sup> jest planarny i przyjmuje konformację *s-trans*, ze wszystkimi protonami NH skierowanymi na zewnątrz pierścienia (Rysunek 9.6 - B). Odwrotna sytuacja ma miejsce w kryształach neutralnego liganda, gdzie dwa protony NH tworzą wiązanie wodorowe wewnątrz makrocykla.

Podobny do **diol**<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> charakter widma <sup>1</sup>H NMR wykazuje związek **21**<sup>4+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>4</sub>. Również w tym przypadku sygnał rezonansowy jąder <sup>1</sup>H grup CH=N nie jest singletem, a protony mostków etylenodiaminowych ulegają różnicowaniu magnetycznemu ze względu na otoczenie stereochemiczne, dając dwa odrębne sygnały o nietypowym kształcie linii.

Związki **15Ni**, **15Cu**, **21NiNi** i **21CuCu** zaprojektowano i otrzymano z myślą o syntezie rotaksanów zawierających neutralne kompleksy tetraazamakrocycliczne jako  $\pi$ -donorowe elementy osi rotaksanowej. Pierścieniowym komponentem rotaksanów miał być kompleks bismakrocycliczny z dwiema  $\pi$ -akceptorowymi jednostkami TAM<sup>2+</sup> – **bismNiNi<sup>4+</sup>**.

Pierwsze próby otrzymania rotaksanów podjąłem stosując syntezę templatową. Ideą reakcji była makrocyclizacja **ometNi<sup>2+</sup>** i 1,7-heptanodiaminy do pierścienia **bismNiNi<sup>4+</sup>**, prowadzona w obecności templatów – potencjalnych osi rotaksanowych **15Cu** lub **21CuCu** (a także ich niklowych odpowiedników, będące jednak słabszymi  $\pi$ -donorami). Wybór kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>** podyktowany był jego lepszymi właściwościami  $\pi$ -akceptorowymi, w porównaniu z **bismCuCu<sup>4+</sup>**.<sup>95</sup> Ponadto, co zostało wcześniej wykazane przez Kowalskiego, związek ten cechował się najbardziej odpowiednim rozmiarem luki, dostosowanym do wymiarów jednostek TAM.<sup>95</sup> Podjęta strategia była przykładem próby wykonania syntezy templatowej typu przypinanie. Warto zaznaczyć, że zastosowanie alternatywnej metody nawlekania-stoperowania nie było możliwe z uwagi na to, że proces przyłączania stoperów do kompleksów **7M** zachodzi w warunkach zasadowych, w których kompleksy TAM<sup>2+</sup> nie są stabilne.

Istotnym problemem w planowanych reakcjach okazała się znaczna różnica polarności obu komponentów docelowych cząsteczek mechanicznie związanych. Kompleksy **15M** i **21MM**, zawierające relatywnie niepolarne grupy końcowe rozpuszczają się dobrze w toluenie, chlorku metylenu i chloroformie, zaś bardzo słabo w acetonie, acetonitrylu i dimetyloformamidzie. W przypadku polarnych kompleksów kationowych sytuacja jest dokładnie odwrotna.

W celu znalezienia uniwersalnego rozpuszczalnika przetestowałem szereg ogólnodostępnych cieczy organicznych o niezerowym momencie dipolowym, wyłączając aminy pierwszo- i drugorzędowe, które reagują z kationowym substratem **ometNi<sup>2+</sup>**. Jak przedstawia *Tabela 10.1* jedynym związkiem zdolnym do rozpuszczania zarówno kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>**, jak i osi **15Ni** okazała się pirydyna. Jednak amina ta nie mogła być wykorzystana w planowanych eksperymentach, ponieważ niezależnie od obecności osi, oczekiwana reakcja makrocyclizacji **ometNi<sup>2+</sup>** z utworzeniem **bismNiNi<sup>4+</sup>** nie była obserwowana (prowadzone później badania opisane w *Rozdziale 15*, wykazały że w zasadowym środowisku kompleksy **ometM<sup>2+</sup>** ulegają deprotonowaniu z utworzeniem hydrolytycznie niestabilnych pochodnych karbenowych).

Wobec braku możliwości zastosowania pirydyny jako rozpuszczalnika w templatowych syntezach rotaksanów jedyną możliwością rozwiązania problemu rozpuszczalności było użycie rozpuszczalników mieszanych – roztworów acetonitrylu (lub DMF) z tolueniem (lub chlorkiem metylenu). We wszystkich tego typu układach uzyskiwałem nieduże stężenia, ale zarówno neutralne, jak i kationowe związki były jednocześnie rozpuszczone.

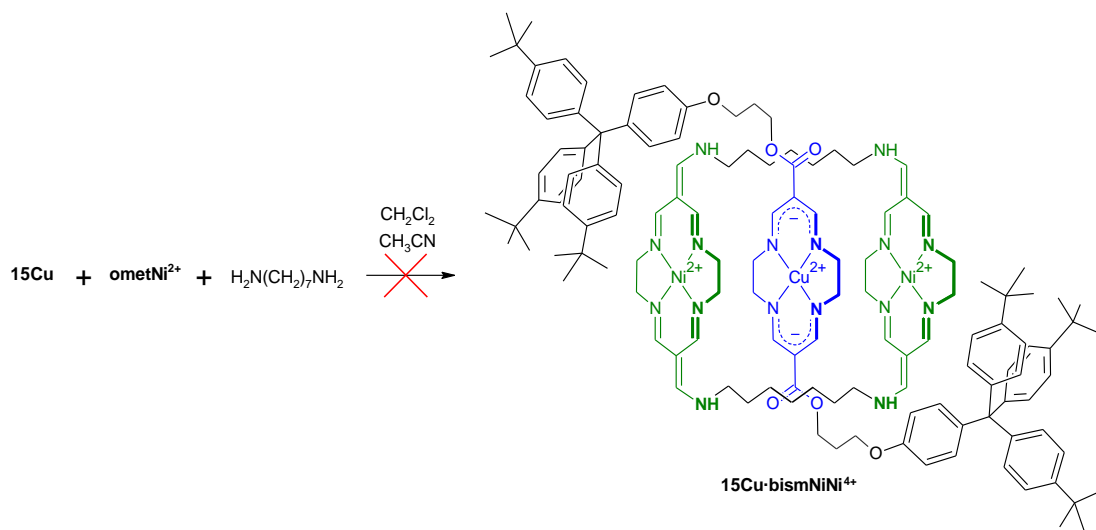
Tabela 10.1. Wyniki testów rozpuszczalności neutralnego kompleksu **15Ni** i kationowego kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>** w wybranych rozpuszczalnikach uszeregowanych wg wzrastającego momentu dipolowego,  $\mu$ .<sup>105-107</sup>

rozpuszczalnik	$\mu$ [D]	<b>15Ni</b>	<b>bismNiNi<sup>4+</sup></b>
toluen	0.37	TAK	NIE
chloroform	1.04	TAK	NIE
eter dietylowy	1.15	NIE	NIE
izopropanol	1.56	NIE	NIE
chlorek metylenu	1.60	TAK	NIE
alkohol allilowy	1.60	NIE	NIE
1-butanol	1.66	NIE	NIE
chlorobenzen	1.69	TAK	NIE
metanol, etanol	1.69	NIE	NIE
alkohol benzylowy	1.70	NIE	NIE
tetrahydrofuran	1.75	słabo	NIE
octan etylu	1.78	NIE	NIE
2-chloroetanol	1.78	NIE	słabo
1,2-dichloroetan	1.80	NIE	NIE
diglym	1.91	NIE	NIE
pirydyna	2.21	TAK	TAK
glikol etylenowy	2.28	NIE	NIE
keton metylowo-izobutyłowy	2.80	NIE	NIE
cykloheksanon	2.87	NIE	NIE
aceton	2.88	NIE	TAK
nitrometan	3.46	NIE	TAK
<i>N,N</i> -dimetyloformamid	3.82	NIE	TAK
acetonitryl	3.92	NIE	TAK
dimetylosulfotlenek	3.96	NIE	TAK
sulfolan	4.80	NIE	TAK
węglan propylenu	4.90	NIE	TAK
heksametylofosforoamid	5.37	NIE	TAK
acetyloaceton	b.d.	NIE	słabo
2,5-lutydyna	b.d.	NIE	słabo

Zastosowanie rozpuszczalników mieszanych umożliwiło przeprowadzenie zaplanowanych prób syntetycznych. Typowy eksperyment polegał na rozpuszczeniu 0.8 mmola osi **15Cu** lub **21CuCu** w mieszaninie 60 ml chlorku metylenu (lub toluenu) i 20 ml acetonitrylu. Następnie wkraplałem acetonitrylowy roztwór kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>** (20 ml), niezależnie i równocześnie z acetonitrylowym roztworem ekwiwalenta 1,7-heptanodiaminy. Czas wkraplania był zmienny i wynosił 2-8 h. Objętości i proporcje obu rozpuszczalników zostały dobrane tak, aby po pierwsze zapobiegać wytrącaniu pierwszych porcji **ometNi<sup>2+</sup>** (dzięki obecności CH<sub>3</sub>CN w wyjściowym roztworze osi), a po drugie wytrącaniu nadmiernych ilości osi w miarę zwiększania udziału acetonitrylu w mieszaninie. Z uwagi na trudności związane z rozpuszczalnością reagentów, optymalnym rozwiązaniem okazało się używanie osi w nadmiarze stechiometrycznym bliskim 2.

Po zakończeniu wkraplania mieszaniny reakcyjne pozostawiałem na noc, po czym odfiltrowywałem wytrącony osad. Przeprowadzałem jakościową analizę osadu i przesączu za pomocą TLC (płytki z żelazem krzemionkowym oraz niepolarnym złożem RP-18). Jako wzorce do testów TLC stosowałem próbki osi oraz surową mieszaninę poreakcyjną z syntezy **bismNiNi<sup>4+</sup>**, która poza zasadniczym związkem zawierała typowe produkty uboczne reakcji. Część uzyskanych próbek poddałem również analizie w spektrometrze mas.

Wyniki wszystkich przeprowadzonych prób były podobne. Wydzielone z zawiesin osady zawierały os, nieznaczną ilość **bismNiNi<sup>4+</sup>** oraz większość produktów ubocznych jego syntezy. Z kolei przesącz zawierał os neutralną, nieznaczną ilość produktów ubocznych oraz większą część bismakrocykla. W żadnym z eksperymentów nie stwierdziłem przy pomocy TLC obecności związków innych niż występujące we wzorcach, a obserwacje te znalazły potwierdzenie w kilku wykonanych widmach masowych (ESI MS). Nie obserwowałem w nich pików o wartościach *m/z* mogących odpowiadać rotaksanom, a jedynie sygnał osi i zespół charakterystycznych pików kompleksu bismakrocyklicznego. Opisany przebieg syntezy oznaczał, że osie **15Cu** i **21CuCu** nie spełniają roli czynnika templatującego (Schemat 10.1).



Schemat 10.1 Próba templatowej syntezy rotaksanu **15Cu·bismNiNi<sup>4+</sup>**.

Planując syntezę nowych kompleksów neutralnych miałem na względzie nie tylko otrzymanie potencjalnych osi do templatowych syntez rotaksanów w roztworze, ale także związków umożliwiających przeprowadzenie podobnych eksperymentów w środowisku monowarstw samozorganizowanych<sup>108</sup> – kompleksów **20Ni**, **20Cu** oraz **21NiNi** i **21CuCu**.

Dwuetapowy mechanizm powstawania monowarstw tioli na Au(111) był szczegółowo badany przez Scolesa i in.<sup>109,110</sup> Stwierdzono, że w pierwszym etapie dochodzi do szybkiego fizysozpcyjnego pokrycia powierzchni złota cząsteczkami obecnymi w roztworze. W przypadku samoorganizacji alkanotioli maksymalne stężenie powierzchniowe osiągnięte jest już w przeciągu kilku minut, po czym intensyfikuje się drugi, chemisorpcyjny etap procesu. Polega on na utworzeniu wiązania pomiędzy siarką a złotem, „wstawianiu cząsteczek” i postępującej w czasie dwuwymiarowej organizacji, prowadzącej do powstania domen krystalicznych. W efekcie monowarstwy na złocie są strukturami, które cechuje gęste upakowanie cząsteczek, będące źródłem ich stabilności i przejawem działania siły napędowej procesu, jaką jest tendencja do zmaksymalizowania oddziaływań międzycząsteczkowych typu dipol-dipol, van der Waalsa i innych.

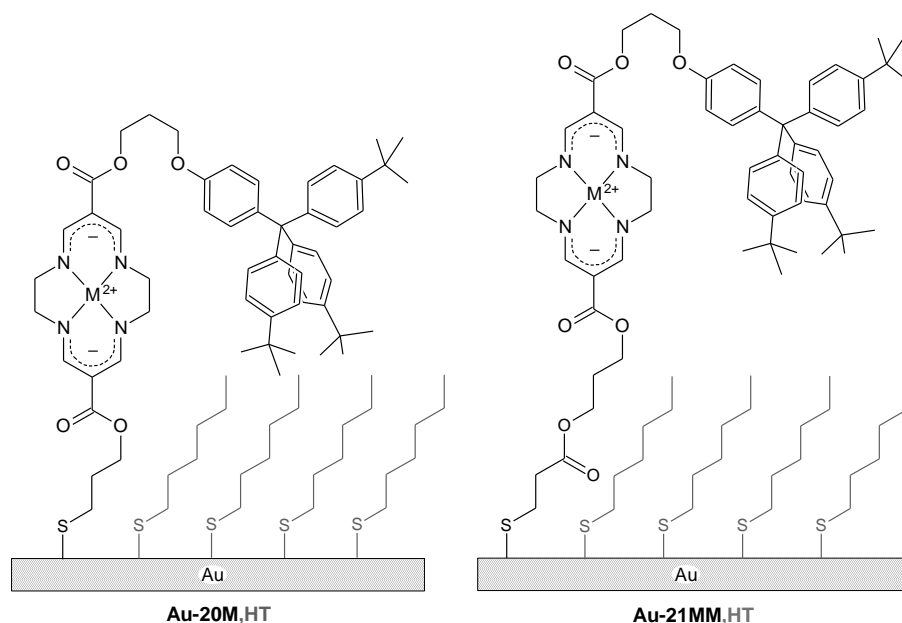
Dotychczas przebadano szczegółowo monowarstwy kompleksów TAM<sup>0</sup>, będących ditiolami o symetrycznej strukturze (**9Ni** i **9Cu**).<sup>92,93</sup> Filmy SAM cechowały się stabilnością i gęstym upakowaniem, co ma jednak istotną wadę z punktu widzenia zastosowań supramolekularnych – interkalacja gęsto upakowanej monowarstwy przez  $\pi$ -akceptorowych gości może być limitowana sterycznie. W przypadku nowych pochodnych TAM<sup>0</sup>, jakimi były wspomniane wyżej tiole **20M** i disulfidy **21MM**, problem ten nie powinien występować. Dzięki obecności dużych objętościowo stoperów wolna przestrzeń pomiędzy  $\pi$ -donorowymi jednostkami kompleksów TAM<sup>0</sup> została zachowana i powinna teoretycznie ułatwiać wnikanie  $\pi$ -akceptorów, takich jak kompleksy TAM<sup>2+</sup>.

Wadą filmów SAM, których cząsteczki nie są gęsto upakowane, jest ich mniejsza trwałość (stabilność termodynamiczna) oraz nieidealny charakter procesów elektrodowych. Z uwagi na planowane wykorzystanie monowarstw do syntez rotaksanów istotne było zatem zbadanie nie tylko czystych filmów SAM związków **20M** i **21MM**, ale również warstw mieszanych z 1-heksanotiolem. Rolą alkanotioli było „uszczelnienie” filmu, tj. zwiększenie jej gęstości i uporządkowania. Należy zaznaczyć, że cząsteczka 1-heksanotioli jest na tyle niewielka, aby nie przesłaniać  $\pi$ -donorowych jednostek TAM<sup>0</sup>.

### **Samoorganizacja i właściwości monowarstw**

Do immobilizowania cząsteczek **20M** i **21MM** na Au(111) wykorzystywałem elektrody płytkowe ze szkła borokrzemowego, pokrytego 200-300 nanometrową warstwą złota. Już pierwsze eksperymenty wykazały, że kompleksy **20M** i **21MM** zdolne są do samoorganizacji, a otrzymywane jednoskładnikowe monowarstwy wykazują się

odwracalnością procesu redoks, podobnie jak miało to miejsce w przypadku filmów SAM ditioli **9M**. Samoorganizację prowadziłem w 1 mM roztworach kompleksów **20M** i w 0.5 mM roztworach **21MM** w CH<sub>3</sub>OH/CHCl<sub>3</sub> 1:1<sub>obj</sub> (25 °C, 24 h). Skuteczność procesu potwierdzały voltamogramy cykliczne, charakteryzujące się obecnością odwracalnych pików utleniania i redukcji w zakresie spodziewanym dla procesów elektrodowych z udziałem kompleksów TAMNi i TAMCu.

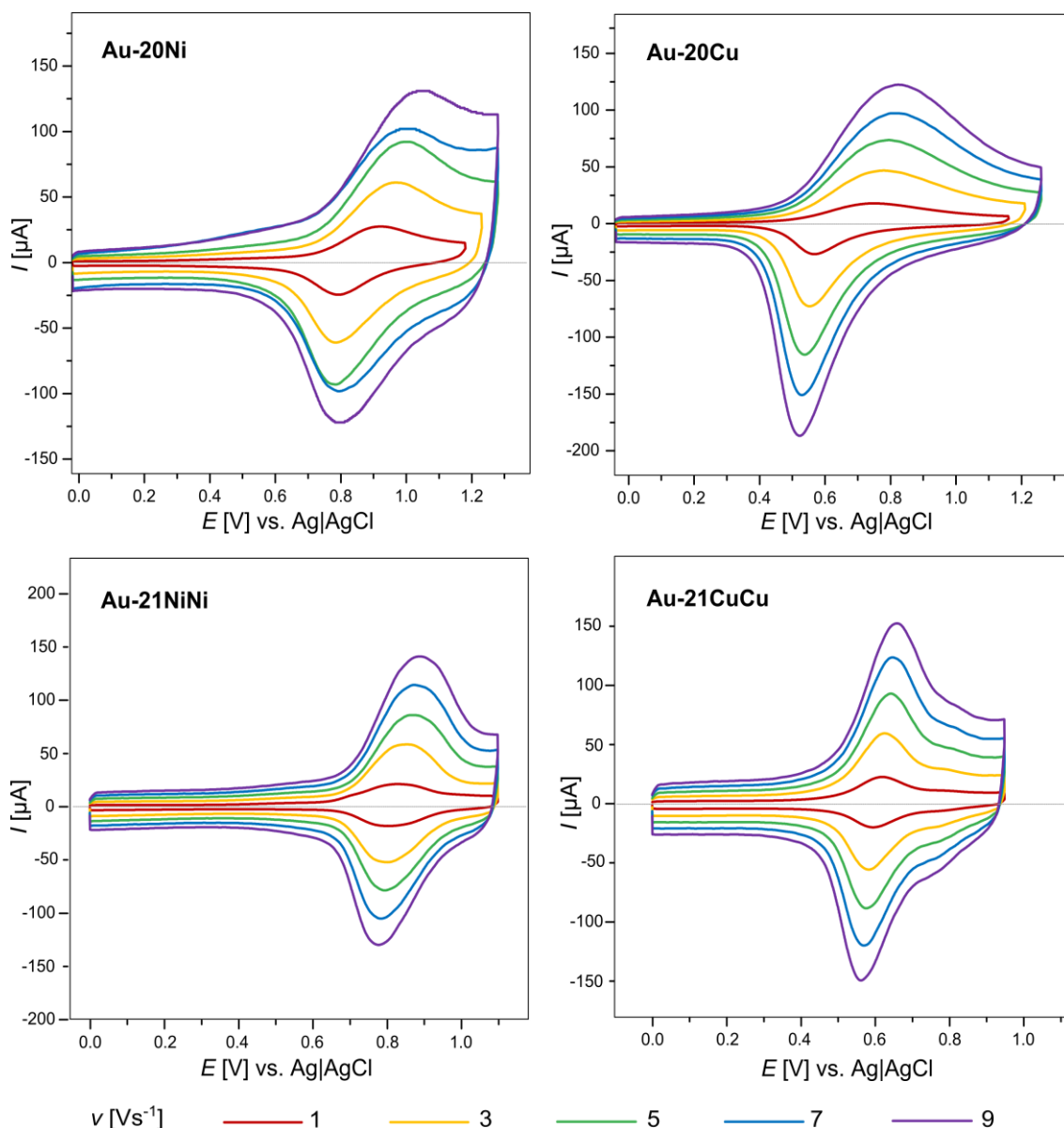


Rysunek 11.1. Schematyczna reprezentacja struktury monowarstw jednoskładnikowych **Au-20M** i **Au-21MM** oraz mieszanych z 1-heksanotiolem **Au-20M,HT** i **Au-21MM,HT**.

Zgodnie z oczekiwaniami monowarstwy mieszane kompleksów **20M** i **21MM** z 1-heksanotiolem charakteryzowały się lepszą charakterystyką elektrochemiczną – piki prądowe uzyskane podczas pomiarów voltametrycznych były bardziej symetryczne i miały mniejsze szerokości połówkowe (Rysunki 11.2, 11.3, Tabela 11.1). Pierwsze próby otrzymania tego rodzaju filmów SAM, polegające na równoczesnej samoorganizacji kompleksu i HT zakończyły się niepowodzeniem. W takich warunkach dochodziło do formowania termodynamicznie stabilniejszej monowarstwy **Au-HT**, z jedynie nieznaczną domieszką kompleksu. Fakt ten znajdował odzwierciedlenie na voltamogramach cyklicznych, na których obserwowałem niewielkie i słabo wykształcone piki utleniania i redukcji centrów metalicznych.

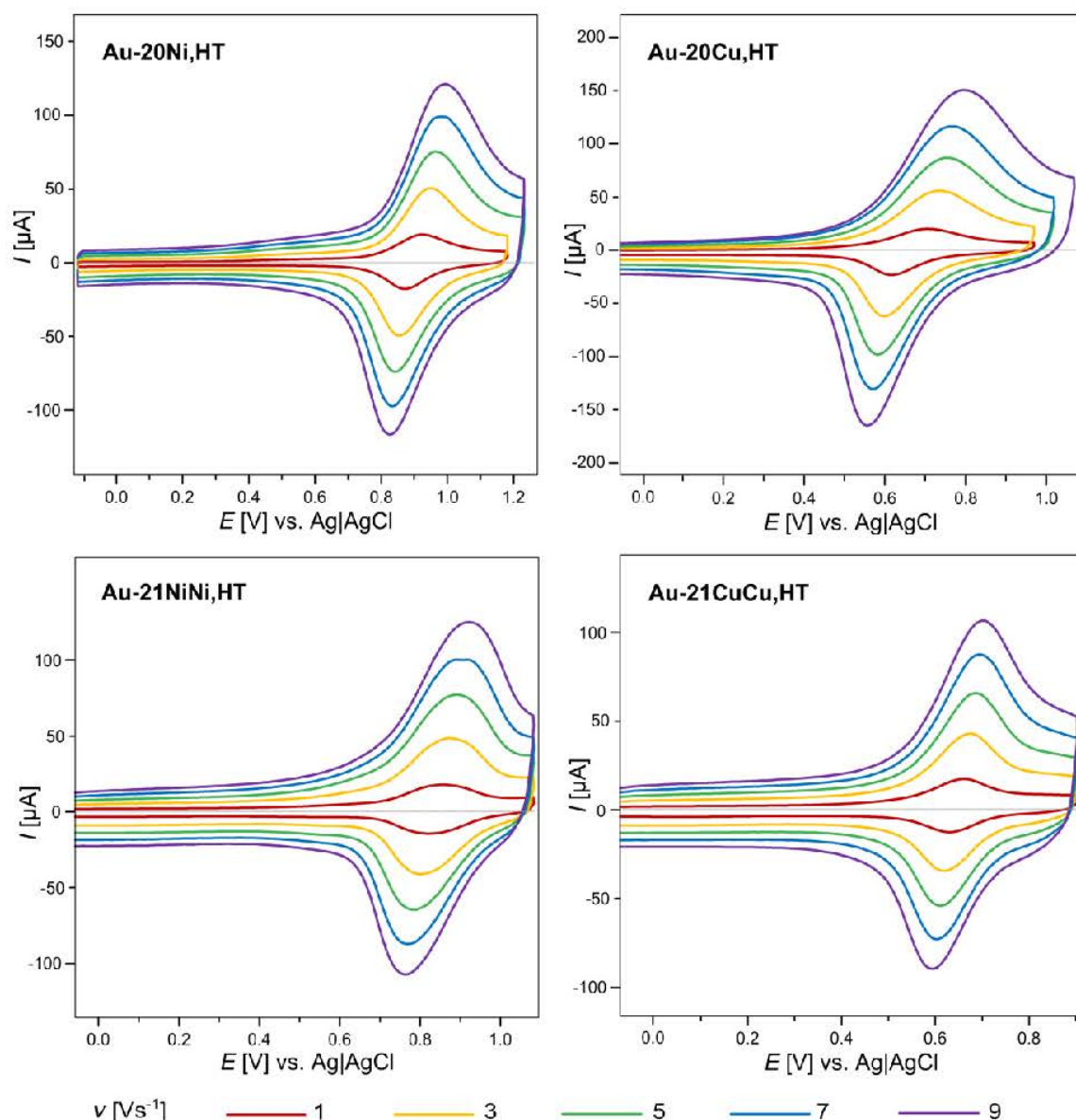
Skuteczną metodą umożliwiającą uzyskanie monowarstw mieszanych okazało się dopiero prowadzenie samoorganizacji z jednoskładnikowych roztworów kompleksów (CH<sub>3</sub>OH:CH<sub>3</sub>Cl 1:1<sub>obj</sub>, rt, 24 h), a następnie „doszczelnienie” monowarstwy poprzez dodanie 0.5 eq HT względem jednostek TAM<sup>0</sup> (Rysunek 11.3). Płytki wyjmowałem z roztworu samoorganizacyjnego po 30 minutach.





Rysunek 11.2. Krzywe CV elektrod Au modyfikowanych kompleksami **20M** i **21MM**, rejestrowane przy różnych szybkościach polaryzacji elektrody,  $\nu$  [ $\text{Vs}^{-1}$ ].

Wyniki pomiarów elektroanalitycznych zestawilem w Tabeli 11.1. Potencjały półfali ( $E_{1/2}$ ) centrów niklowych wynosiły od 0.82 V (**Au-21NiNi**) do 0.89 V (**Au-20Ni,HT**), zaś w przypadku TAMCu od 0.61 V (**Au-21CuCu**) do 0.67 V (**Au-20Cu**). Kompleksy miedziowe utleniały się przy potencjalnie o średnio 0.21 V niższym niż ich niklowe odpowiedniki. Wyrażna różnica wynikała również z rodzaju łącznika występującego pomiędzy jednostką TAM<sup>0</sup> a powierzchnią Au - potencjały redoks w monowarstwach „wyższych” o kilka atomów, **Au-21MM(HT)**, były średnio o 0.05 V niższe niż w filmach **Au-20M(HT)**. Warto również zauważyć, że wszystkie wartości  $E_{1/2}$  były wyższe od potencjałów kompleksów **15M** i **21MM** mierzonych w roztworze. Ta charakterystyczna dla monowarstw cecha ma prawdopodobnie



Rysunek 11.3. Postać woltamogramów cyklicznych uzyskanych dla złotych elektrod modyfikowanych mieszanymi monowarstwami kompleksów TAM<sup>0</sup> i 1-heksanotiolu, przy różnych szybkościach polaryzacji elektrody,  $\nu$  [Vs<sup>-1</sup>].

związek z mniejszą termodynamiczną stabilnością dodatnio naładowanego produktu utleniania, trwale związanego z dodatnio naładowaną elektrodą.

Piki utleniania i redukcji obserwowane podczas woltamperometrii cyklicznej charakteryzowały się większą szerokością połówkową niż wartość przewidziana dla teoretycznych, doskonale odwracalnych reakcji redoks w monowarstwach ( $b_{1/2} = 90.7$  mV).<sup>111</sup> Większą niż teoretyczna szerokość pików prądowych przypisuje się na ogół nieidentycznej orientacji przestrzennej cząsteczek monowarstw, a także oddziaływaniom międzycząsteczkowym pomiędzy centrami redoks. We wszystkich przypadkach obserwowałem jednak poprawę jakości krzywych CV i zmniejszenie wartości  $b_{1/2}$

Tabela 11.1. Charakterystyka elektrochemiczna\* monowarstw na podstawie woltamperometrii cyklicznej wykonanej z szybkością polaryzacji elektrody  $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ .

	<b>Au-20Ni</b>	<b>Au-21NiNi</b>	<b>Au-20Cu</b>	<b>Au-21CuCu</b>
$E_{1/2}$ [V]	0.863	0.816	0.671	0.607
$E_{pa}$ [V]	0.916	0.825	0.740	0.618
$E_{pc}$ [V]	0.810	0.808	0.603	0.596
$\Delta E$ [V]	0.106	0.017	0.137	0.022
$I_{pa}$ [ $\mu\text{A}$ ]	15.23	15.79	8.426	8.255
$I_{pc}$ [ $\mu\text{A}$ ]	12.71	10.70	15.79	4.549
$b_{1/2a}$ [V]	0.23	0.25	0.32	0.13
$b_{1/2c}$ [V]	0.21	0.23	0.16	0.11
$k_{et}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	-	$6 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$

	<b>Au-20Ni,HT</b>	<b>Au-21NiNi,HT</b>	<b>Au-20Cu,HT</b>	<b>Au-21CuCu,HT</b>
$E_{1/2}$ [V]	0.892	0.842	0.663	0.619
$E_{pa}$ [V]	0.917	0.858	0.705	0.633
$E_{pc}$ [V]	0.867	0.827	0.622	0.606
$\Delta E$ [V]	0.050	0.031	0.083	0.027
$I_{pa}$ [ $\mu\text{A}$ ]	14.64	10.44	12.16	9.768
$I_{pc}$ [ $\mu\text{A}$ ]	12.27	6.80	15.40	7.37
$b_{1/2a}$ [V]	0.16	0.19	0.15	0.12
$b_{1/2c}$ [V]	0.13	0.19	0.12	0.11
$k_{et}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$3 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$

\*Podane wartości są średnimi ze wszystkich pomiarów uzyskanych dla dobrze uformowanych monowarstw o danym składzie.  $E_{1/2}$  - potencjał półfali,  $E_p$  - potencjał piku,  $\Delta E$  - separacja pików utleniania i redukcji,  $I_p$  - prąd piku,  $b_{1/2}$  - szerokość połówkowa, indeks  $a$  - pik anodowy (utleniania), indeks  $b$  - pik katodowy (redukcji),  $k_{et}$  - stała szybkości przeniesienia elektronu pomiędzy złotem a centrum redoks wyznaczone metodą Lavirona.

po doszczelnianiu monowarstw 1-heksantiolem, co oznacza, że zgodnie z oczekiwaniami składnik ten wywiera na monowarstwę wpływ porządkujący. We wszystkich ośmiu monowarstwach wartość prądów pików anodowych ( $I_{pa}$ ) była natomiast liniową funkcją szybkości polaryzacji elektrody (*Rysunek 19.2*), w sposób charakterystyczny dla procesów elektrodowych substancji unieruchomionych na powierzchni.

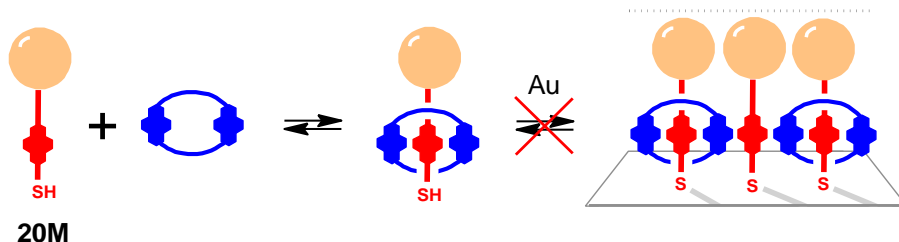
Na podstawie zmian wartości  $E_p$  w funkcji  $v$ , oszacowałem metodą Lavirona<sup>112,113</sup> wartości stałych szybkości przeniesienia elektronu  $k_{et}$  [ $s^{-1}$ ]. Ze względu na nieidealność procesów elektrodowych i błędy pomiaru wartości  $E_p$  przy dużych szybkościach polaryzacji elektrody, stałe  $k_{et}$  Lavirona mają charakter szacunkowy. Niemniej jednak, dla siedmiu z ośmiu badanych monowarstw były one rzędu  $10^{-1} s^{-1}$ .

### **Badania nad syntezą rotaksanów w monowarstwach**

Jeżeli proces formowania rotaksanów na powierzchni Au(111) miałby miejsce, a uzyskany film SAM byłby dostatecznie stabilny w warunkach pomiaru, należałoby spodziewać się pojawienia się na voltamogramie nowej pary pików prądowych. Dokładna wartość  $E_{1/2}$  odpowiadająca procesowi redoks jednostki TAM<sup>0</sup> będącej komponentem rotaksanu nie może być przewidziana teoretycznie. Najprawdopodobniej jednak, byłaby ona większa od potencjału samych osi w monowarstwach **Au-20M(HT)** i **Au-21MM(HT)**. Ma to związek ze spadkiem gęstości elektronowej w jednostce kompleksu, na skutek uczestnictwa w oddziaływaniu typu  $\pi$ - $\pi$  w roli donora. Zubożony kompleks utlenia się trudniej, zatem przy nieco większej wartości  $E_{1/2}$  niż kompleks nie biorący udziału w oddziaływaniu. Jednocześnie, w przypadku kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>** uczestniczenie w oddziaływaniu  $\pi$ - $\pi$  w roli akceptora gęstości elektronowej, wywiera odwrotny wpływ na charakter elektrochemiczny związku. Wartości  $E_{1/2}$  kompleksów TAM<sup>2+</sup> leżą jednak poza potencjałowym przedziałem stabilności monowarstw tiolu na złocie (-0.4 do 0.8 V)<sup>114,115</sup> i jako takie nie mogłyby być obserwowane.

Wstępne próby syntezy rotaksanów w środowisku SAM opierały się na samoorganizacji monowarstw **Au-20Ni** i **Au-20Cu** z użyciem roztworów zawierających obok tiolu związek **bismNiNi<sup>4+</sup>** (*Rysunek 11.4*). Powodzenie procesu uzależnione jest przede wszystkim od korzystnego położenia stanu równowagi pomiędzy wolnymi komponentami a pseudorotaksanem (nie prowadzono analogicznych prób z udziałem disulfidów **21MM**, które nie mogą tworzyć tego rodzaju struktury). Z uwagi na niewielkie stężenie kompleksu TAM<sup>0</sup> w roztworze samoorganizacyjnym możliwe było prowadzenie eksperymentów w dużym nadmiarze stechiometrycznym kompleksu kationowego.

Na rejestrowanych krzywych CV nie obserwowałem jednak żadnych pików prądowych. Oznaczało to, że powierzchnia elektrody nie jest pokryta monowarstwą zawierającą jednostki TAM<sup>0</sup>. Ponieważ analogiczne procesy samoorganizacji prowadzone bez dodatku **bismNiNi<sup>4+</sup>** pozwalały na otrzymanie monowarstw **Au-20M(HT)**, należy przypuszczać, że kompleks bismakrocycliczny uniemożliwiał reakcję pomiędzy **20M**

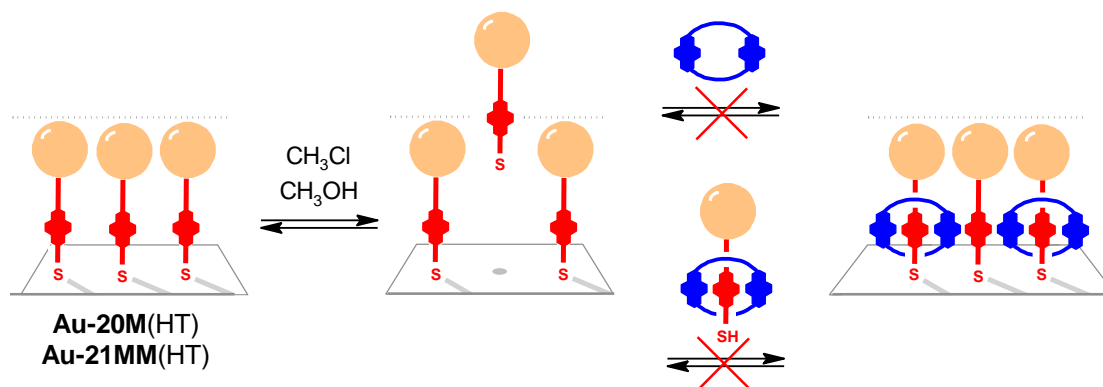


Rysunek 11.4. Pierwszy typ eksperymentu mającego na celu syntezę rotaksanów na powierzchni Au(111) - próby samoorganizacji monowarstw z roztworów **20M** i **bismNiNi<sup>4+</sup>**.

a złotem. Możliwą przyczyną tego stanu rzeczy było niezależne od proporcji obu komponentów formowanie monowarstwy fizysoorpcyjnie związanych cząsteczek **bismNiNi<sup>4+</sup>**, które blokowały dostęp do powierzchni Au kompleksom **20M**.

Opisany typ eksperymentu przypomina syntezę rotaksanów typu nawlekanie-stoperowanie. Jednak w odróżnieniu od reakcji templatowych, procesy na monowarstwach samozorganizowanych przebiegają w warunkach kontroli termodynamicznej - monowarstwy tioli na złocie są strukturami dynamicznymi, ponieważ proces absorpcji cząsteczek na powierzchni Au jest odwracalny.<sup>116</sup> Cecha ta pozwoliła na prowadzenie prób syntezy rotaksanów z wykorzystaniem uprzednio uformowanych monowarstw. Podejście to charakteryzowało się dwiema zaletami: po pierwsze gwarantowało, że monowarstwa została w ogóle utworzona, a po drugie umożliwiało pracę z filmami SAM kompleksów **21MM** (samoorganizacja disulfidów zachodzi z rozerwaniem wiązania S-S, dając monowarstwy nieodróżnialne od monowarstw otrzymywanych z tioli o strukturze odpowiadającej połowie cząsteczki symetrycznego disulfidu).<sup>108</sup>

Dwa typy eksperymentów prowadzonych na gotowych monowarstwach **Au-20M(HT)** oraz **Au-21MM(HT)** zaprezentowałem na Rysunku 11.5. Pierwszy polegał na zanurzeniu elektrody modyfikowanej kompleksami **20M** lub **21MM** (i ewentualnie HT) w roztworze **bismNiNi<sup>4+</sup>**. Woltamogramy cykliczne monowarstw zawierały niewielkie piki prądowe, sugerując postępującą w czasie destrukcję monowarstwy kompleksów TAM<sup>0</sup>.



Rysunek 11.5. Drugi i trzeci typ eksperymentu mającego na celu syntezę rotaksanów na powierzchni Au(111) - próby wbudowania **bismNiNi<sup>4+</sup>** w monowarstwy **20M** lub **21MM**.

W przypadku drugiego rodzaju eksperymentu polegającego na zanurzeniu elektrody modyfikowanej kompleksami **20M** lub **21MM** (i ewentualnie HT) w równomolowym roztworze **bismNiNi<sup>4+</sup>** i odpowiedniej osi, uzyskiwałem nieco lepsze rezultaty, tj. lepiej wykształcone piki prądowe. Nie obserwowałem jednak nowych pików mogących pochodzić od struktur rotaksanowych. Ponadto, wszystkie woltamogramy uzyskiwane z eksperymentów, których ideę przedstawia *Rysunek 11.6* charakteryzowały się małym stopniem pokrycia powierzchni Au. Fakt ten odzwierciedlała duża szerokość tła woltamogramów (odległość na osi  $I$  [ $\mu\text{A}$ ] pomiędzy segmentem katodowym i anodowym) oraz mała stabilność monowarstw przejawiająca się istotnymi spadkami powierzchni pików prądowych w każdym kolejnym cyklu CV.

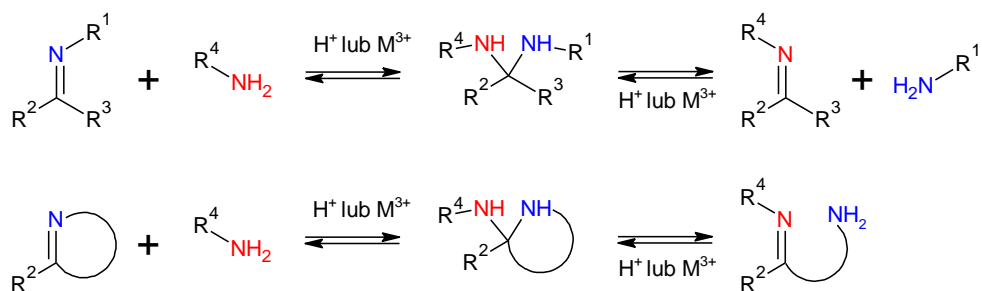
Warto zauważyć, że choć w syntezach templatowych dysproporcje stechiometryczne komponentów były niewielkie, tak w części eksperymentów z monowarstwami nadmiary molowe **bismNiNi<sup>4+</sup>** wobec odpowiednich osi były duże (np. makroskopowa ilość kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>** w roztworze nad płytką Au pokrytą nanoskopową ilością osi). Fakt ten, choć powinien istotnie sprzyjać preorganizacji cząsteczek, nie znalazł przełożenia na pozytywny rezultat doświadczeń.

Warto jednak zauważyć, że nieobecność oczekiwanych pików prądowych na woltamogramach cyklicznych nie jest bezwzględnym dowodem nieobecności struktur mechanicznie związanych. Jest bowiem prawdopodobne, że monowarstwy SAM rotaksanów zawierających komponent **bismNiNi<sup>4+</sup>** charakteryzowały się szczególnie małą stabilnością w warunkach eksperymentu elektrochemicznego. W dodatnim zakresie potencjałów warstwa złota elektrody pracującej jest bowiem dodatnio naładowana, tak jak sam rotaksan (ładunek 4+) i jego forma utleniona (ładunek 5+). Choć monowarstwa stabilizowana jest anionami  $\text{PF}_6^-$  pochodzącymi z elektrolitu podstawowego, istnienie odpychania elektrostatycznego pomiędzy powierzchnią złota a cząsteczkami filmu wydaje się czynnikiem silnie go destabilizującym i mogącym uniemożliwiać zaobserwowanie struktur rotaksanowych technikami elektroanalizy. Rzeczywiście, obserwowane woltamogramy charakteryzowały się obecnością jedynie pików pochodzących od wolnych kompleksów TAM<sup>0</sup> i wskazywały na jedynie częściowe pokrycie powierzchni. Należy jednak podkreślić, że taka interpretacja, wynikająca wyłącznie z rozważań teoretycznych, a nie poparta wynikami eksperymentalnymi potwierdzającymi jej słuszność, ma jedynie charakter spekulatywny.

### Dynamiczny charakter kompleksu $\text{bismNiNi}^{4+}$

Synteza rotaksanów z użyciem metodologii zwanej dynamiczną chemią kowalencyjną (DCC)<sup>42,43</sup> opiera się na prowadzeniu reakcji z użyciem gotowych komponentów, z których jeden – na ogół makrocykl („*magic ring*”) zawiera wiązanie dynamiczne. Równowagowe otwieranie-zamykanie pierścienia umożliwia transformację roztworu substratów w mieszaninę zawierającą związki mechanicznie związane. Możliwa do uzyskania większa wydajność syntezy stanowi zasadniczą przewagę DCC nad reakcjami prowadzonymi w warunkach kontroli kinetycznej.

W dziedzinie dynamicznej chemii kowalencyjnej szczególne miejsce zajmują iminy.<sup>117-119</sup> Choć sama synteza imin z aldehydów lub ketonów i amin jest odwracalna, to w układach DCC wykorzystuje się reakcję zwaną wymianą iminową (*imine exchange* lub *transimination*), rzadziej metatezę imin (*imine metathesis*). Reakcja wymiany iminowej polega na addycji aminy do iminy z utworzeniem aminalu, który rozpada się do nowej pary imina-amina (Schemat 12.1). Stan równowagi jest szybko osiągnięty w obecności katalitycznej ilości kwasu bądź, jak wykazali Lehn i in., wobec jonów  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , a w szczególności  $\text{Sc}^{3+}$ .<sup>120</sup> Katalityczne działanie protonu lub  $\text{M}^{3+}$  polega na utworzeniu wiązania z zaangażowaniem wolnej pary elektronowej atomu azotu w grupie  $\text{C}=\text{N}$ , dzięki czemu zwiększa się cząstkowy ładunek dodatni i elektrofilowy charakter iminowego atomu węgla.



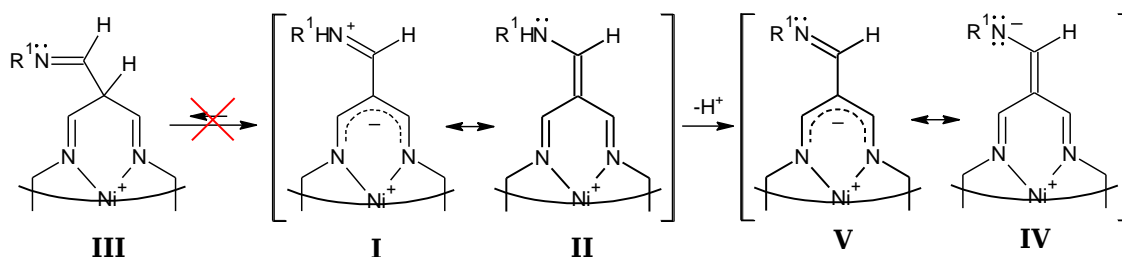
Schemat 12.1. Reakcja wymiany iminowej. Gdy grupa  $\text{C}=\text{N}$  jest fragmentem makrocykla to proces przekłada się na równowagowe otwieranie-zamykanie pierścienia.

Zastosowanie koncepcji DCC w przypadku kompleksu bismakrocyklicznego  $\text{bismNiNi}^{4+}$  stanowi alternatywną dla reakcji templatowych metodę syntezy rotaksanów z osiami zawierającymi jednostki  $\text{TAM}^0$ . Częsteczką  $\text{bismNiNi}^{4+}$  zawiera aż osiem grup iminowych  $\text{CH}=\text{N}$  oraz cztery grupy enaminowe  $=\text{CH}-\text{NHR}$ . Grupy iminowe zlokalizowane są w jednostkach  $\text{TAM}^{2+}$ , w związku z czym ich zaangażowanie w wymianę iminową nie może prowadzić do równowagowego otwierania-zamykania całego pierścienia. Przede wszystkim

jednak, z uwagi na koordynowanie jonów  $\text{Ni}^{2+}$ , grupy te nie wykazują charakteru odwracalnego. Z kolei enaminy nie występują w literaturze dotyczącej DCC w roli związków o dynamicznym charakterze - reakcje typu „wymiana enaminiowa” czy „metateza enaminiowa” nie są jak dotąd znane. Odwracalną reakcją enamin jest ich synteza-hydroliza, ale w przypadku kompleksów  $\text{TAM}^{2+}$  hydroliza łącznika  $=\text{CH-NHR}$  jest reakcją nieodwracalną.

Pomimo powyższych przeciwwskazań uznałem, że ugrupowania enaminiowe w kompleksach  $\text{TAM}^{2+}$  mogą umożliwić prowadzenie reakcji typu DCC. Należy bowiem zauważyć, że grupy  $=\text{CH-NHR}$  w związku **bismNiNi**<sup>4+</sup> i innych cyklidenach stanowią rzadki przykład trwałych drugorzędowych enamin (Schemat 12.2 - **II**). Z reguły enaminy drugorzędowe są jedynie niestabilnymi lub mało stabilnymi tautomerami imin, ale w przypadku kompleksów  $\text{TAM}^{2+}$  sytuacja jest odmienna - tautomeria iminowo-enaminowa nie występuje. Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, że w hipotetycznej iminie **III** układ sprzężonych wiązań podwójnych nie zostaje zachowany.

Ta nietypowa struktura cząsteczki czyni ugrupowanie enaminiowe w kompleksach  $\text{TAM}^{2+}$  unikatowym i zdecydowanie różnym od dobrze znanych enamin trzeciorzędowych. W grupie  $=\text{CH-NHR}$  (wzór **II**) atom azotu niesie cząstkowy ładunek dodatni, co uwidacznia struktura rezonansowa **I**.<sup>\*</sup> W konsekwencji kompleksy  $\text{TAM}^{2+}$  nie są zasadami, jak inne enaminy, tylko N-H kwasami i mogą być deprotonowane z utworzeniem neutralnej iminy **V**.



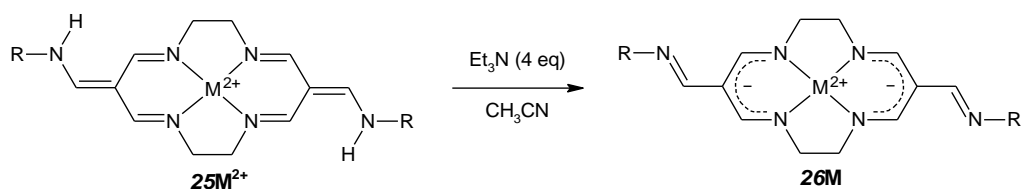
Schemat 12.2. Wybrane struktury rezonansowe kompleksu cyklidenu (**I** i **II**) oraz produktu jego deprotonowania (**V** i **IV**); **III** - nieistniejący tautomer formy **I/II**.

W literaturze tematu postulowany charakter ugrupowania enaminiowego znajduje potwierdzenie w reakcji deprotonowania cyklidenów **25M**<sup>2+</sup> (Schemat 12.3), zachodzącego wobec nadmiaru trietyloaminy i prowadzącego do neutralnych imin **26M** z niemal ilościową wydajnością.<sup>77</sup>

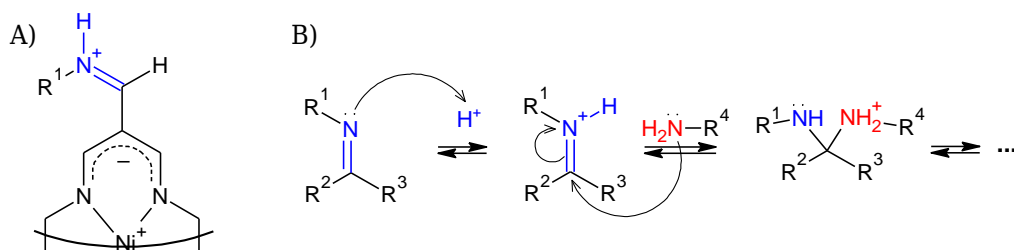
Jeżeli zatem, w przeciwieństwie do typowych enamin ugrupowanie  $=\text{CH-NHR}$  w kompleksach  $\text{TAM}^{2+}$  charakteryzuje się obecnością cząstkowego ładunku dodatniego i wykazuje właściwości kwasowe, to powinno ulegać reakcji wymiany iminowej z aminami lub, mówiąc ogólniej, reakcjom addycji-eliminacji z nukleofilami. Przemiana powinna

\* Krotność egzocyklicznego wiązania węgiel-węgiel i wiązania węgiel-azot w podstawniku enaminiowym ( $\text{C}=\text{CH-NHR} \leftrightarrow \text{C}-\text{CH}=\text{N}^+\text{HR}$ , struktury rezonansowe **I** ↔ **II**) jest większa od 1 i mniejsza od 2. Fakt ten znajduje odzwierciedlenie w małej i porównywalnej długości obu tych wiązań w strukturach krystalograficznych kompleksów  $\text{TAM}^{2+}$  (1.3 - 1.4 Å).<sup>94,121</sup>





Schemat 12.3. Synteza iminowych kompleksów TAM<sup>0</sup> z TAM<sup>2+</sup> (R = (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>).<sup>77</sup>



Schemat 12.4. A) Jedna ze struktur rezonansowych kompleksu TAM<sup>2+</sup>, reprezentująca kation iminiowy; B) działanie katalizatora H<sup>+</sup> (lub M<sup>3+</sup>) w wymianie iminowej.

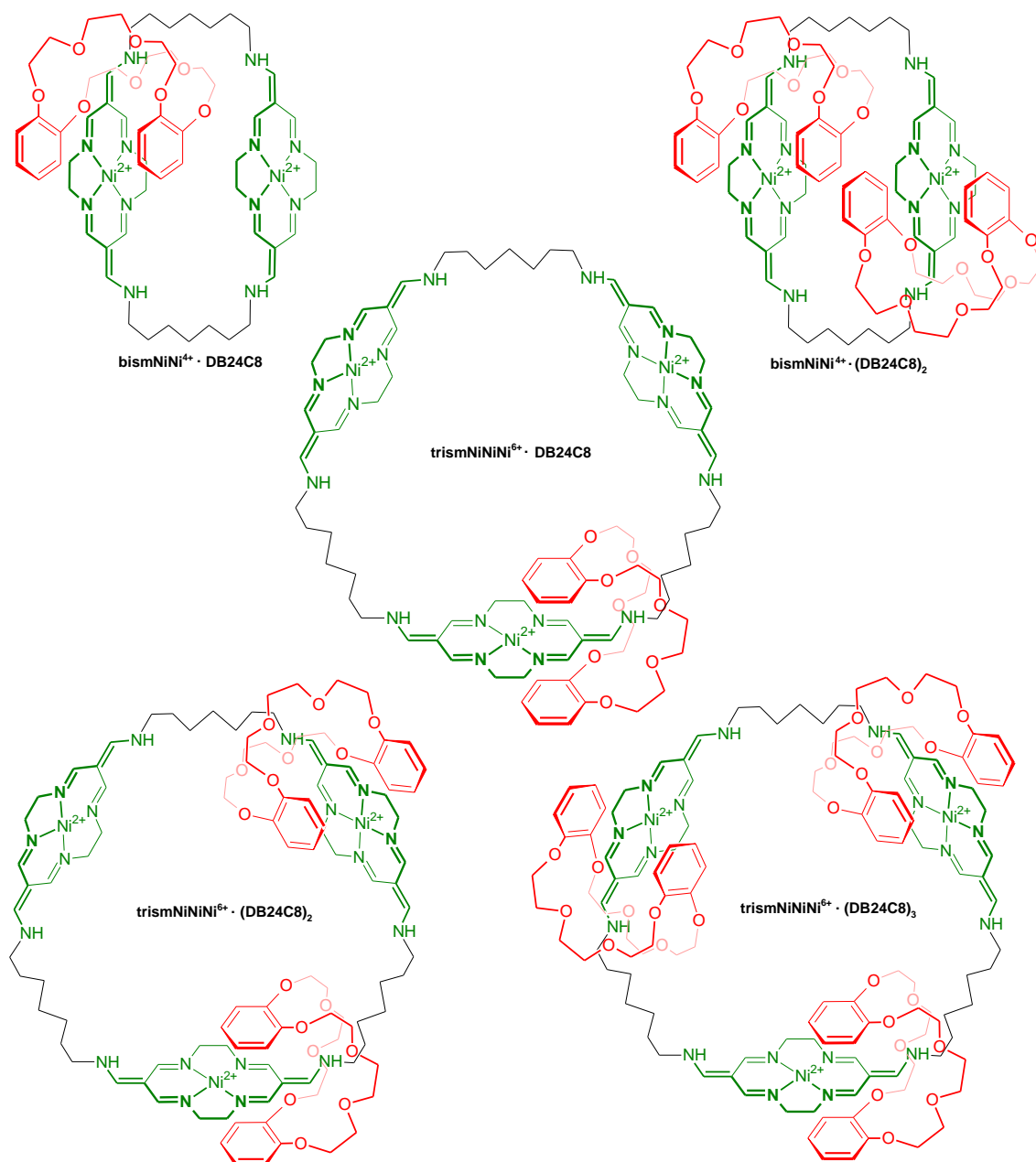
zachodzić w sposób samoistny, czyli niewymagający współdziałania katalizatora (H<sup>+</sup>, M<sup>3+</sup>) (postulowany „mechanizm 1”). Należy bowiem zwrócić uwagę, że struktura rezonansowa **I** reprezentuje kation iminiowy, indywiduum biorące udział w mechanizmie wymianie iminowej (Schemat 12.4).

Możliwy jest również drugi mechanizm uaktywnienia równowagowego otwierania-zamykania pierścienia **bismNiNi<sup>4+</sup>** („mechanizm 2”). W warunkach zasadowych i w obecności soli M<sup>3+</sup> część ugrupowań enaminowych powinna ulegać przekształceniu w neutralne iminy, a ich aktywowanie kationem M<sup>3+</sup> powinno umożliwiać proces addycji-eliminacji. Istotne jest jedynie aby ilość dodanej zasady nie była zbyt duża, ponieważ neutralne pochodne iminowe nie wykazują właściwości π-akceptorowych, kluczowych w tworzeniu się docelowych rotaksanów.

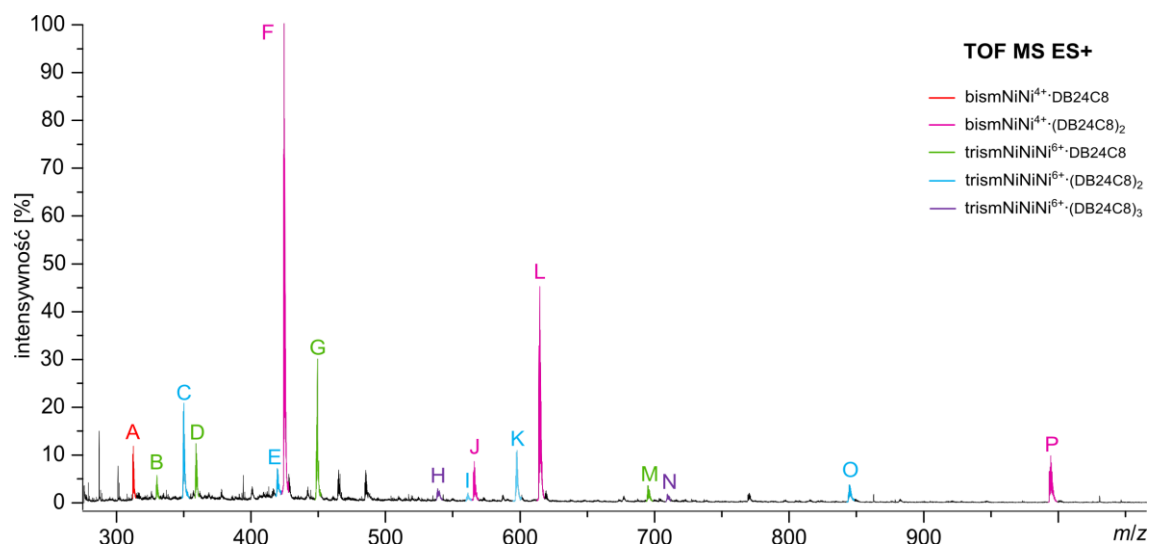
### Metodologia DCC w syntezie cząsteczek mechanicznie związanych

Aby potwierdzić słuszność tezy o możliwości wykorzystania ugrupowań enaminowych kompleksów TAM<sup>2+</sup> w reakcjach typu DCC, postanowiłem w pierwszej kolejności stwierdzić czy w mieszaninach zawierających gotowy kompleks **bismNiNi<sup>4+</sup>**, dibenzo-24-koronę-8 i odpowiednie odczynniki powstaje katenan **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**. Pracę rozpocząłem od templatowej syntezy związku z **ometNi<sup>2+</sup>** i 1,7-heptanodiaminy wobec 5-krotnego nadmiaru DB24C8 (zamiast 2 eq z oryginalnej procedury, celem zwiększenia wydajności reakcji). Podczas rozdzielania kationowych produktów na silanizowanym żelu krzemionkowym wydzieliłem kompleks **bismNiNi<sup>4+</sup>** (11%) i docelowy **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** (18%). Zgodnie z oczekiwaniami reakcja tworzenia związków mechanicznie związanych zaszła wydajniej niż przy użyciu 2 eq DB24C8 - w ostatniej frakcji chromatograficznej poddanej analizie w spektrometrze mas, stwierdziłem obecność dodatkowych katenanów o cząsteczkach

większego rozmiaru. Wartości  $m/z$  i profile izotopowe pików odpowiadały [3]katenanowi zbudowanemu z **bismNiNi<sup>4+</sup>** oraz dwóch komponentów DB24C8, a także [2]-, [3]- i [4]-katenanom zawierającym pierścień trismakrocykliczny **trismNiNiNi<sup>6+</sup>** (Rysunki 12.5, 12.6). Należy zaznaczyć, że obecność w mieszaninie poreakcyjnej pewnych ilości wolnego kompleksu **trismNiNiNi<sup>6+</sup>** i jego [2]-katenanu zaobserwował już wcześniej Korybut-Daszkiewicz.<sup>77</sup>



Rysunek 12.5. Struktury [2]-, [3]- i [4]katenanu – produktów syntezy templatowej z **ometNi<sup>2+</sup>** i 1,7-heptanodiaminy prowadzonej wobec 5-krotnego nadmiaru DB24C8.



pik	kation	wzór sumaryczny	<i>m/z</i> (obl.)	<i>m/z</i> (wyz.)
A	[bismNiNi-DB24C8] <sup>4+</sup>	C <sub>62</sub> H <sub>92</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>4+</sup>	312.1	312.2
F	[bismNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>	C <sub>86</sub> H <sub>124</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub> <sup>4+</sup>	424.2	424.2
J	[bismNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> - H] <sup>3+</sup>	C <sub>86</sub> H <sub>123</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub> <sup>3+</sup>	565.3	565.3
L	[bismNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> + PF <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	C <sub>86</sub> H <sub>124</sub> F <sub>6</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub> P <sup>3+</sup>	613.9	614.0
P	[bismNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> + 2PF <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	C <sub>86</sub> H <sub>124</sub> F <sub>12</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub> P <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	993.4	993.4
B	[trismNiNiNi-DB24C8 - H] <sup>5+</sup>	C <sub>81</sub> H <sub>121</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>5+</sup>	329.6	329.6
D	[trismNiNiNi-DB24C8 + PF <sub>6</sub> ] <sup>5+</sup>	C <sub>81</sub> H <sub>122</sub> F <sub>6</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sup>5+</sup>	358.7	358.8
G	[trismNiNiNi-DB24C8 - H + PF <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	C <sub>81</sub> H <sub>121</sub> F <sub>6</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sup>4+</sup>	448.2	448.3
M	[trismNiNiNi-DB24C8 + 3PF <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	C <sub>81</sub> H <sub>122</sub> F <sub>18</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	694.6	694.6
C	[trismNiNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> ] <sup>6+</sup>	C <sub>105</sub> H <sub>154</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub> <sup>6+</sup>	349.5	349.5
E	[trismNiNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> - H] <sup>5+</sup>	C <sub>105</sub> H <sub>153</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub> <sup>5+</sup>	419.2	419.1
I	[trismNiNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> - H + PF <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	C <sub>105</sub> H <sub>153</sub> F <sub>6</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub> P <sup>4+</sup>	560.2	560.3
K	[trismNiNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> + 2PF <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	C <sub>105</sub> H <sub>154</sub> F <sub>12</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub> P <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	596.7	596.8
O	[trismNiNiNi-(DB24C8) <sub>2</sub> + 3PF <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	C <sub>105</sub> H <sub>154</sub> F <sub>18</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub> P <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	844.0	844.0
H	[trismNiNiNi-(DB24C8) <sub>3</sub> + PF <sub>6</sub> ] <sup>5+</sup>	C <sub>129</sub> H <sub>186</sub> F <sub>6</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>24</sub> P <sup>5+</sup>	538.0	538.1
N	[trismNiNiNi-(DB24C8) <sub>3</sub> + 2PF <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	C <sub>129</sub> H <sub>186</sub> F <sub>12</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>24</sub> P <sub>2</sub> <sup>5+</sup>	708.8	708.8

Rysunek 12.6. Widmo masowe ostatniej frakcji chromatograficznej uzyskanej po templatowej syntezie katenanu **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** wraz z przypisaniem sygnałów.

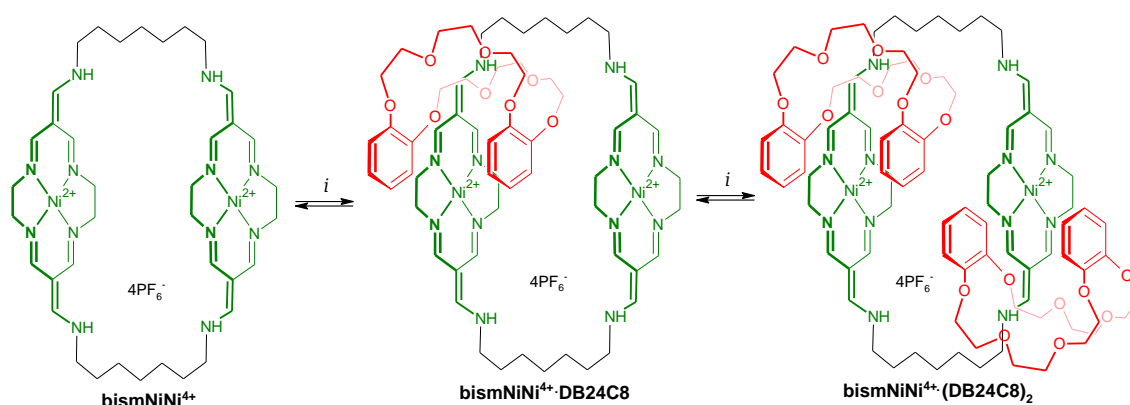
Dysponując wzorcową próbką **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** przystąpiłem do prac nad próbą uruchomienia odwracalnego procesu otwierania-zamykania pierścienia **bismNiNi<sup>4+</sup>** w obecności DB24C8. Przebieg eksperymentów kontrolowałem przy pomocy TLC (żel RP-18), stosując jako wzorce próbkę katenanu oraz mieszaninę **bismNiNi<sup>4+</sup>** z **DB24C8** (1:2<sub>mol</sub>). Ponieważ zarówno **bismNiNi<sup>4+</sup>**, jak i DB24C8 rozpuszczają się w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, nie występował tu problem rozpuszczalności substratów. Wszystkie reakcje prowadziłem w DMF, w którym zarówno **bismNiNi<sup>4+</sup>**, jak i DB24C8 rozpuszczają się lepiej niż w acetonitrylu lub acetonie.<sup>122</sup>

Dodanie 1,7-heptanodiaminy, odczynnika „otwierającego pierścieni” do rozworu **bismNiNi<sup>4+</sup>** powodowało batochromowe przesunięcie barwy z pomarańczowej do pomarańczowo-czerwonej. Było to symptomem zwiększenia gęstości elektronowej wewnątrz części jednostek TAM<sup>2+</sup> na skutek deprotonowania (DCC według „mechanizmu 2”) lub równowagowej addycji aminy („mechanizm 1”). Wobec braku możliwości jednoznacznego stwierdzenia który z procesów odgrywa dominującą rolę, wszystkie eksperymenty zdecydowałem się prowadzić z dodatkiem najefektywniejszego w wymianie iminowej triflatu skandu(III)<sup>120</sup> i w arbitralnie przyjętej ilości 5%<sub>mol</sub>.

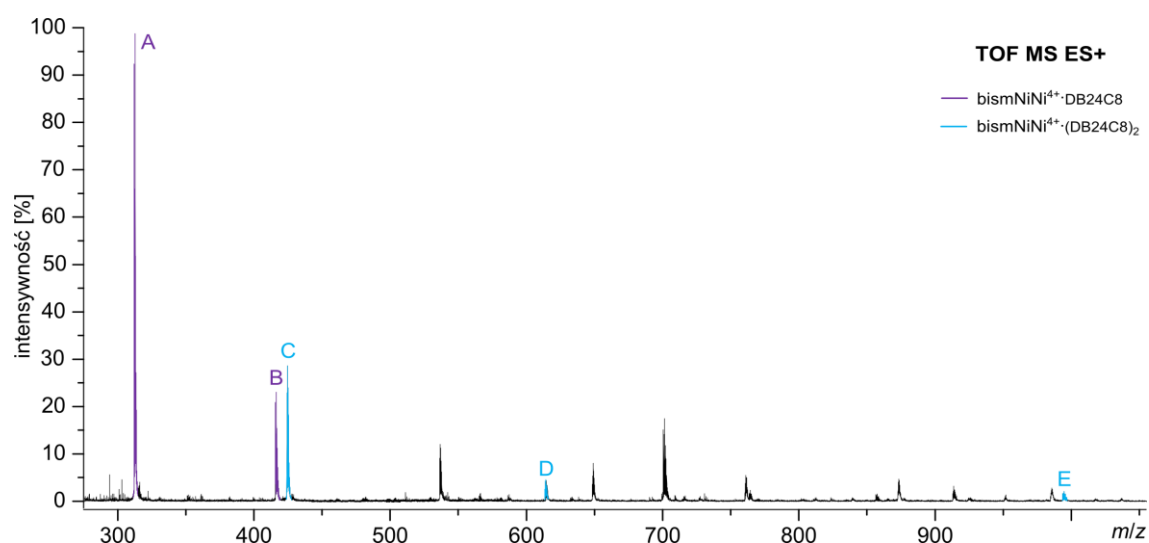
Eksperymenty mające na celu wykazać możliwość tworzenia się katenanu **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** z gotowego kompleksu bismakrocyklicznego **bismNiNi<sup>4+</sup>** zakończyły się powodzeniem. W początkowych próbach prowadzonych wobec katalitycznych ilości 1,7-heptanodiaminy nie zaobserwowałem powstawania struktur katenanowych, jednak zwiększenie jej ilości do 1 eq względem **bismNiNi<sup>4+</sup>** doprowadziło do powstania pożądanego produktu (*Schemat 12.7*). Świadectwem oczekiwanego przebiegu reakcji była obecność plamki o odpowiedniej wartości  $R_F$  na płycie TLC. Wynik ten znalazł potwierdzenie w widmie masowym wykonanym z próbki uzyskanej po odmyciu wolnego eteru koronowego i oddzieleniu kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>**. Mieszanina pozostałych produktów kationowych składała się prawdopodobnie głównie z **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**, ale zawierała również [3]katenan **bismNiNi<sup>4+</sup>·(DB24C8)<sub>2</sub>** oraz niezidentyfikowane produkty uboczne (*Rysunek 12.8*). Warto podkreślić, że o ile w syntezie templatowej powstają związki mechanicznie związane zawierające komponent **trismNiNi<sup>6+</sup>**, tak w opisanym metodzie DCC, w której jako substratu używa się związku **bismNiNi<sup>4+</sup>** otrzymuje się wyłącznie katenany oparte na tym makrocyklu.

Opisana synteza potwierdziła, że postawiona wcześniej hipoteza o możliwości uruchomienia procesu równowagowego otwierania-zamykania kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>** jest słuszna. Pozytywny wynik eksperymentów umożliwił mi pracę nad zastosowaniem zjawiska do otrzymywania rotaksanów zawierających obrączkę **bismNiNi<sup>4+</sup>** oraz  $\pi$ -donorową oś **15Cu**. Początkowe eksperymenty prowadziłem w rozpuszczalnikach mieszanych (toluen z DMF lub CH<sub>3</sub>CN). Niemniej jednak, pomimo przeprowadzenia znacznej liczby prób, w których modyfikowałem skład i proporcje składników mieszanin, w żadnym przypadku nie zaobserwowałem pojawienia się nowych związków, mogących sugerować powstawanie rotaksanu **15Cu·bismNiNi<sup>4+</sup>**. Wnioski wysnute na podstawie analiz TLC potwierdzały widma masowe mieszanin DCC - w żadnym z nich nie były obecne piki o oczekiwanych wartościach  $m/z$ .

Interesującym wynikiem zakończyły się natomiast reakcje w pirydynie, zdolnej do rozpuszczenia zarówno kationowego kompleksu **bismNiNi<sup>4+</sup>**, jak i neutralnego związku **15Cu**. Syntezy te mogłem prowadzić w znacznie bardziej stężonych roztworach. O ile analiza składu za pomocą TLC nie wskazywała na obecność rotaksanu, tak widmo masowe wykonane już po trzech dniach prowadzenia reakcji zawierało zespół niewielkich pików



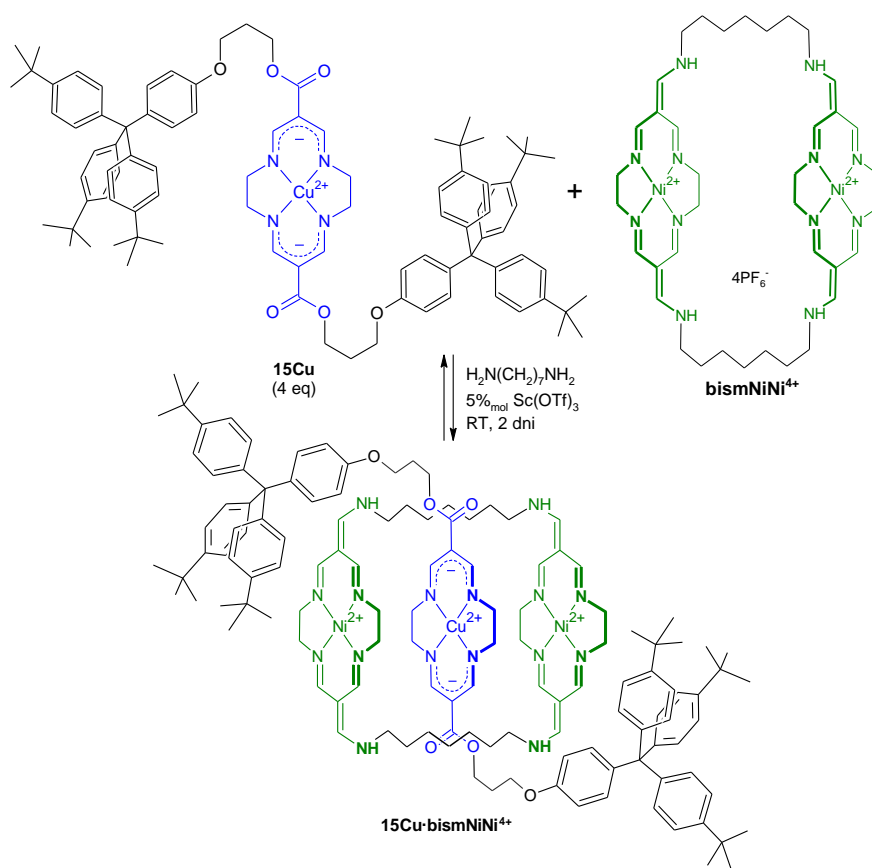
Schemat 12.7. Powstawanie [2]- i [3]katenanu w mieszaninie dynamicznej;  
*i* = 2 eq DB24C8, 1 eq H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, 5%<sub>mol</sub> Sc(OTf)<sub>3</sub>, DMF, MS 3Å, 25 °C, 3 dni.



pik	kation	wzór sumaryczny	<i>m/z</i> (obl.)	<i>m/z</i> (wyz.)
A	[bismNiNi·DB24C8] <sup>4+</sup>	C <sub>62</sub> H <sub>92</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>4+</sup>	312.1	312.1
B	[bismNiNi·DB24C8 – H] <sup>3+</sup>	C <sub>62</sub> H <sub>91</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>3+</sup>	415.9	415.8
C	[bismNiNi·(DB24C8) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>	C <sub>86</sub> H <sub>124</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub> <sup>4+</sup>	424.2	424.2
D	[bismNiNi·(DB24C8) <sub>2</sub> + PF <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	C <sub>86</sub> H <sub>124</sub> F <sub>6</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub> P <sup>3+</sup>	613.9	613.9
E	[bismNiNi·(DB24C8) <sub>2</sub> + 2PF <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	C <sub>86</sub> H <sub>124</sub> F <sub>12</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub> P <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	993.4	993.3

Rysunek 12.8. Widmo masowe frakcji chromatograficznej po syntezie DCC katenanu.

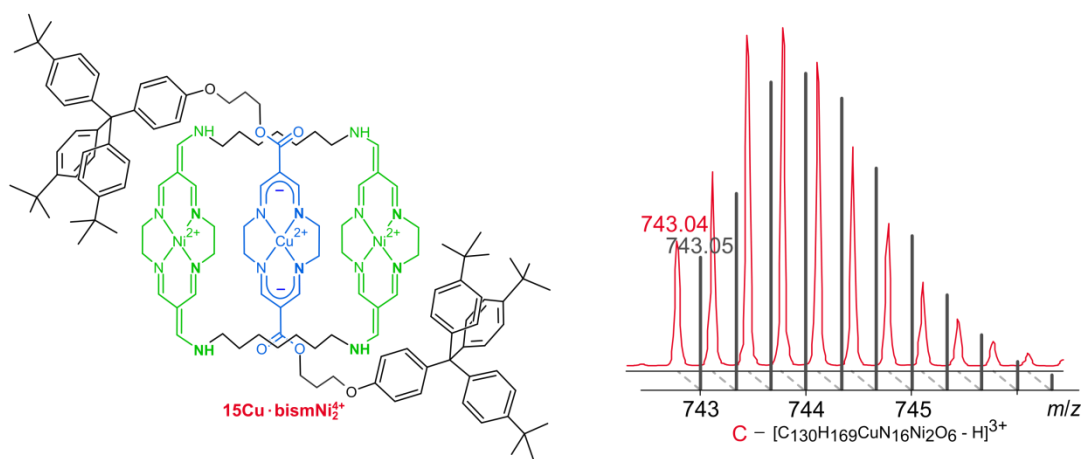
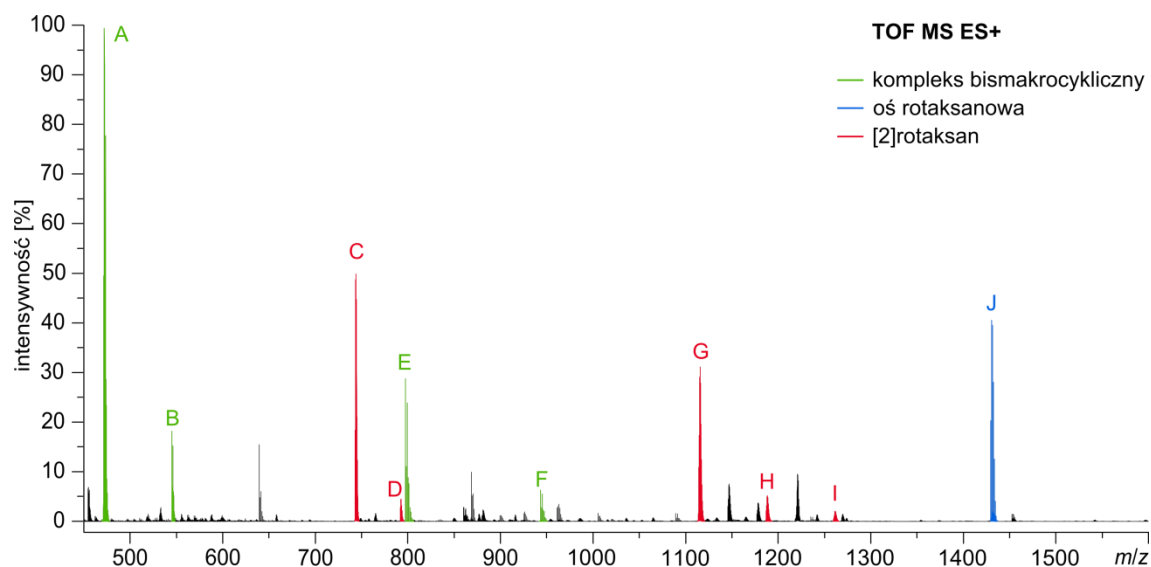
o wartościach *m/z* i profilach izotopowych odpowiadających oczekiwanej strukturze rotaksanowej (Schemat 12.9, Rysunek 12.10). Taki rezultat eksperymentu sugeruje, że rotaksan **15Cu·bismNiNi<sup>4+</sup>** powstawał w układzie DCC w śladowych ilościach, niemożliwych do zaobserwowania za pomocą TLC, ale ujawniających się w spektrometrze mas. Wydłużenie czasu reakcji, zwiększenie stosunku molowego osi **15Cu** do **bismNiNi<sup>4+</sup>**, podobnie jak i inne modyfikacje syntetyczne nie powodowały jednak zwiększenia wydajności syntezy w stopniu umożliwiającym wydzielenie makroskopowej próbki tego związku.



Schemat 12.9 Postulowany przebieg reakcji pomiędzy kompleksami **15Cu** i **bismNiNi<sup>4+</sup>**, w wyniku której powstaje rotaksan **15Cu-bismNiNi<sup>4+</sup>**.

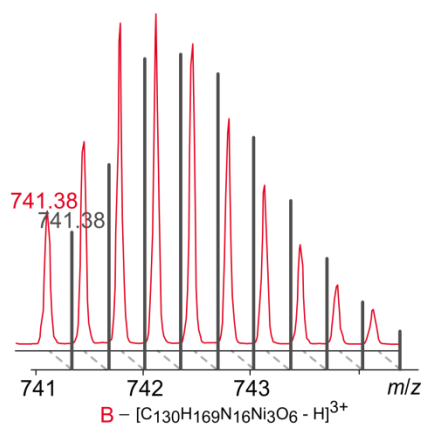
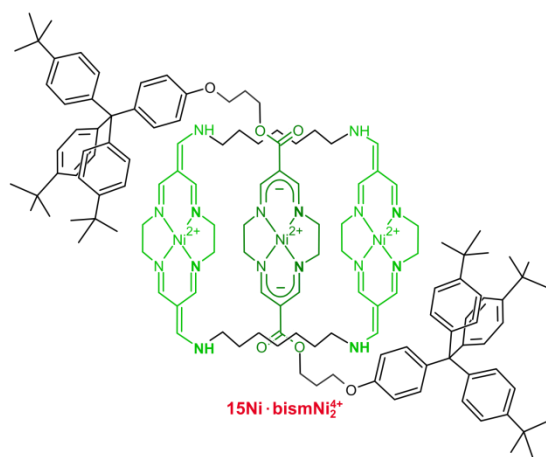
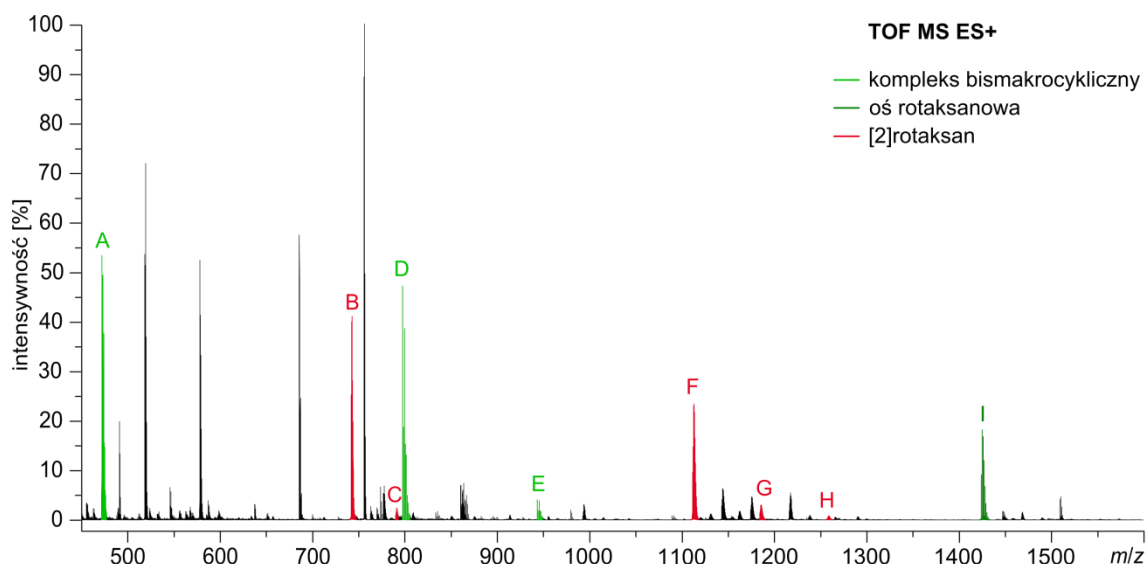
Powtórzenie syntezy z udziałem słabiej oddziałujących par donor-akceptor, tj. kompleksów **bismNiNi<sup>4+</sup>** z **15Ni** i **bismCuCu<sup>4+</sup>** z **15Cu**, a nawet najmniej obiecującej pary **bismCuCu<sup>4+</sup>** z **15Ni** dało podobne rezultaty. Również w tych przypadkach na widmach masowych zaobserwowałem piki odpowiednich rotaksanów, jednak ich intensywności były słabsze niż w przypadku **15Cu-bismNiNi<sup>4+</sup>** (Rysunki 12.11, 12.12, 12.13).

Należy zaznaczyć, że widma masowe nie stanowią bezwzględnego dowodu otrzymania postulowanych struktur. Nie można bowiem wykluczyć, że obserwowane piki pochodziły od międzycząsteczkowych asocjatów **bismMM<sup>4+</sup>** i **15M**, w których neutralna oś oddziałuje z kompleksem **bismMM<sup>4+</sup>** od zewnątrz. Taka interpretacja wyników wydaje się jednak mało prawdopodobna. W większości wcześniejszych eksperymentów DCC nie stwierdzałem obecności pików mogących odpowiadać rotaksanom, podobnie jak nie obserwuje się ich w widmach wykonanych z „niedynamicznych” mieszanin **bismMM<sup>4+</sup>** i **15M** bez dodatku 1,7-heptanodiaminy i Sc(OTf)<sub>3</sub>. Warto również przypomnieć, że formowania zewnętrznych asocjatów nie obserwował Kowalski (Rozdział 4),<sup>95</sup> który wykazał że kompleksy neutralne i **bismMM<sup>4+</sup>** formują w fazie gazowej wyłącznie asocjaty inkluzyjne typu gość-gospodarz z cząsteczką TAM<sup>0</sup> wnikającą w lukę makrocykla **bismMM<sup>4+</sup>**.



pik	kation	wzór sumaryczny	<i>m/z</i> (obl.)	<i>m/z</i> (wyz.)
<b>C</b>	$[\mathbf{15Cu} \cdot \mathbf{bismNi}_2 - \mathbf{H}]^{3+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{169}\text{CuN}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_6^{3+}$	743.05	743.04
<b>D</b>	$[\mathbf{15Cu} \cdot \mathbf{bismNi}_2 + \text{PF}_6]^{3+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{170}\text{CuF}_6\text{N}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_6\text{P}^{3+}$	791.70	791.71
<b>G</b>	$[\mathbf{15Cu} \cdot \mathbf{bismNi}_2 - 2\text{H}]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{168}\text{CuN}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_6^{2+}$	1114.07	1114.03
<b>H</b>	$[\mathbf{15Cu} \cdot \mathbf{bismNi}_2 - \text{H} + \text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{169}\text{CuF}_6\text{N}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_6\text{P}^{2+}$	1187.05	1187.00
<b>I</b>	$[\mathbf{15Cu} \cdot \mathbf{bismNi}_2 + 2\text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{170}\text{CuF}_{12}\text{N}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_6\text{P}_2^{2+}$	1260.04	1259.98
<b>A</b>	$[\mathbf{bismNi}_2 - \text{H} + \text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{P}^{2+}$	472.17	472.17
<b>B</b>	$[\mathbf{bismNi}_2 + 2\text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{P}_2^{2+}$	545.15	545.15
<b>E</b>	$[\mathbf{bismNi}_2 - 3\text{H}]^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{N}_{12}\text{Ni}_2^+$	797.35	797.34
<b>F</b>	$[\mathbf{bismNi}_2 - 2\text{H} + \text{PF}_6]^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{P}^+$	943.32	943.30
<b>J</b>	$[\mathbf{15Cu} - \text{e}]^+$	$\text{C}_{92}\text{H}_{110}\text{CuN}_4\text{O}_6^+$	1429.77	1429.70

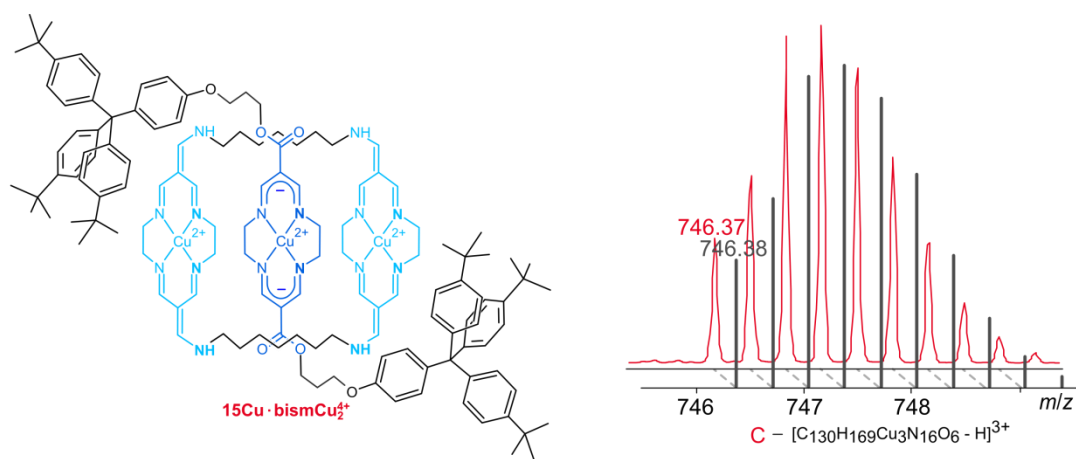
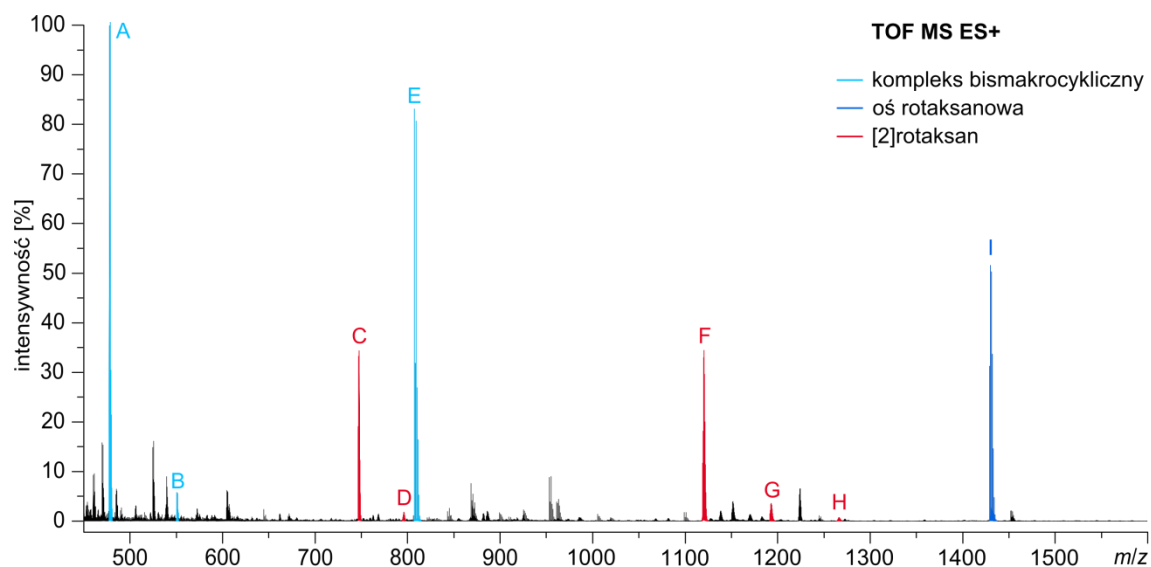
Rysunek 12.10. Fragment widma masowego dynamicznej mieszaniny reakcyjnej, w której prowadzono syntezę DCC rotaksanu z **bismNiNi<sup>4+</sup>** i 4 eq **15Cu** (po 2 dniach). Poniżej: struktura rotaksanu, powiększenie pików **C** (kolor czerwony) z nałożonym obliczonym profilem izotopowym (kolor szary) oraz tabela z interpretacją widma masowego.



pik	kation	wzór sumaryczny	$m/z$ (obl.)	$m/z$ (wyz.)
<b>B</b>	$[15\text{Ni}\cdot\text{bismNi}_2 - \text{H}]^{3+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{169}\text{N}_{16}\text{Ni}_3\text{O}_6^{3+}$	741.38	741.38
<b>C</b>	$[15\text{Ni}\cdot\text{bismNi}_2 + \text{PF}_6]^{3+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{170}\text{F}_6\text{N}_{16}\text{Ni}_3\text{O}_6\text{P}^{3+}$	790.04	790.04
<b>F</b>	$[15\text{Ni}\cdot\text{bismNi}_2 - 2\text{H}]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{168}\text{N}_{16}\text{Ni}_3\text{O}_6^{2+}$	1111.57	1111.52
<b>G</b>	$[15\text{Ni}\cdot\text{bismNi}_2 - \text{H} + \text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{169}\text{F}_6\text{N}_{16}\text{Ni}_3\text{O}_6\text{P}^{2+}$	1184.56	1184.51
<b>H</b>	$[15\text{Ni}\cdot\text{bismNi}_2 + 2\text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{170}\text{F}_{12}\text{N}_{16}\text{Ni}_3\text{O}_6\text{P}_2^{2+}$	1257.54	1257.51
<b>A</b>	$[\text{bismNi}_2 - \text{H} + \text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{P}^{2+}$	472.17	472.18
<b>D</b>	$[\text{bismNi}_2 - 3\text{H}]^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{N}_{12}\text{Ni}_2^+$	797.35	797.34
<b>E</b>	$[\text{bismNi}_2 - 2\text{H} + \text{PF}_6]^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{P}^+$	943.33	943.30
<b>I</b>	$[15\text{Ni} - \text{e}]^+$	$\text{C}_{92}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{NiO}_6^+$	1424.78	1424.71

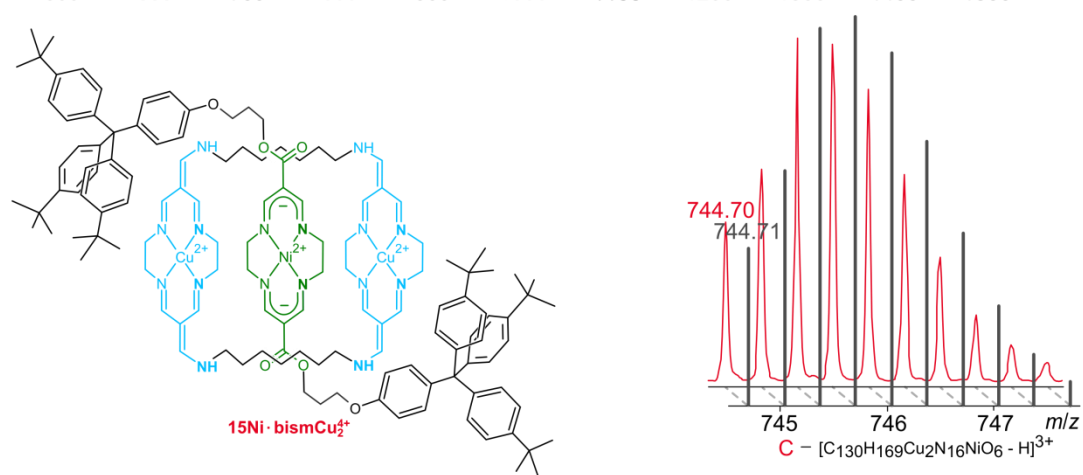
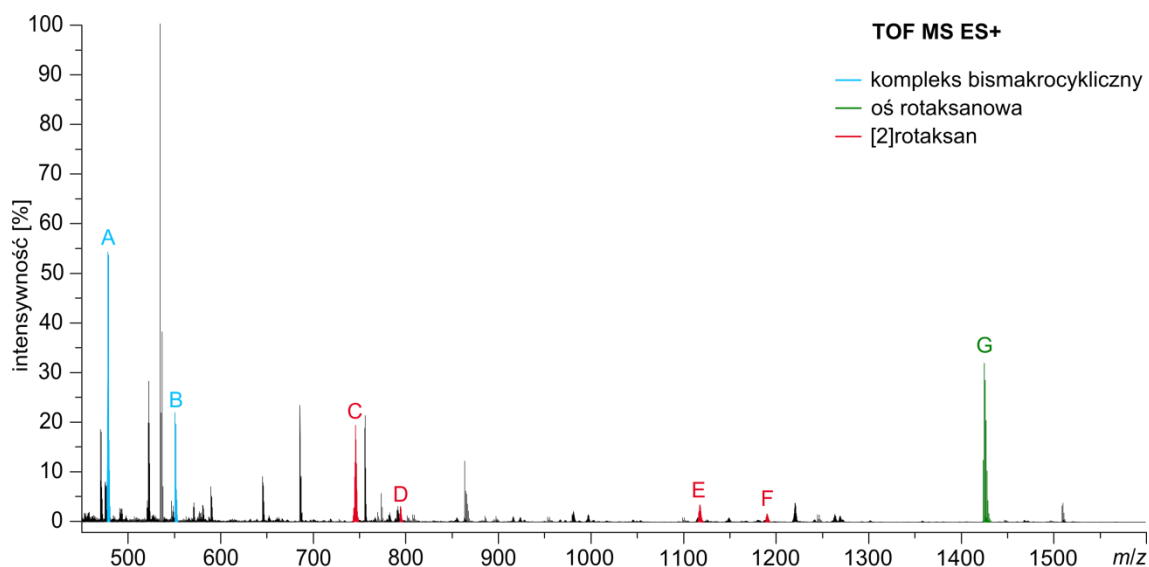
Rysunek 12.11. Fragment widma masowego dynamicznej mieszaniny reakcyjnej, w której prowadzono syntezę DCC rotaksanu z  $\text{bismNi}^{4+}$  i 4 eq  $15\text{Ni}$  (po 2 dniach). Poniżej: struktura rotaksanu, powiększenie pik **B** (kolor czerwony) z nałożonym obliczonym profilem izotopowym (kolor szary) oraz tabela z interpretacją widma masowego.





pik	kation	wzór sumaryczny	$m/z$ (obl.)	$m/z$ (wyz.)
<b>C</b>	$[15\text{Cu}\cdot\text{bismCu}_2 - \text{H}]^{3+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{169}\text{Cu}_3\text{N}_{16}\text{O}_6^{3+}$	746.38	746.37
<b>D</b>	$[15\text{Cu}\cdot\text{bismCu}_2 + \text{PF}_6]^{3+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{170}\text{Cu}_3\text{F}_6\text{N}_{16}\text{O}_6\text{P}^{3+}$	795.03	795.00
<b>F</b>	$[15\text{Cu}\cdot\text{bismCu}_2 - 2\text{H}]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{168}\text{Cu}_3\text{N}_{16}\text{O}_6^{2+}$	1119.06	1119.02
<b>G</b>	$[15\text{Cu}\cdot\text{bismCu}_2 - \text{H} + \text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{169}\text{Cu}_3\text{F}_6\text{N}_{16}\text{O}_6\text{P}^{2+}$	1192.05	1192.00
<b>H</b>	$[15\text{Cu}\cdot\text{bismCu}_2 + 2\text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{170}\text{Cu}_3\text{F}_{12}\text{N}_{16}\text{O}_6\text{P}_2^{2+}$	1265.03	1264.98
<b>A</b>	$[\text{bismCu}_2 - \text{H} + \text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_{12}\text{P}^{2+}$	477.16	477.17
<b>B</b>	$[\text{bismCu}_2 + 2\text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{P}_2^{2+}$	550.15	550.15
<b>E</b>	$[\text{bismCu}_2 - 3\text{H}]^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{Cu}_2\text{N}_{12}^+$	807.34	807.32
<b>I</b>	$[15\text{Cu} - \text{e}]^+$	$\text{C}_{92}\text{H}_{110}\text{CuN}_4\text{O}_6^+$	1429.77	1429.70

Rysunek 12.12. Fragment widma masowego dynamicznej mieszaniny reakcyjnej, w której prowadzono syntezę DCC rotaksanu z **bismCuCu**<sup>4+</sup> i 4 eq **15Cu** (po 2 dniach). Poniżej: struktura rotaksanu, powiększenie pików **C** (kolor czerwony) z nałożonym obliczonym profilem izotopowym (kolor szary) oraz tabela z interpretacją widma masowego.

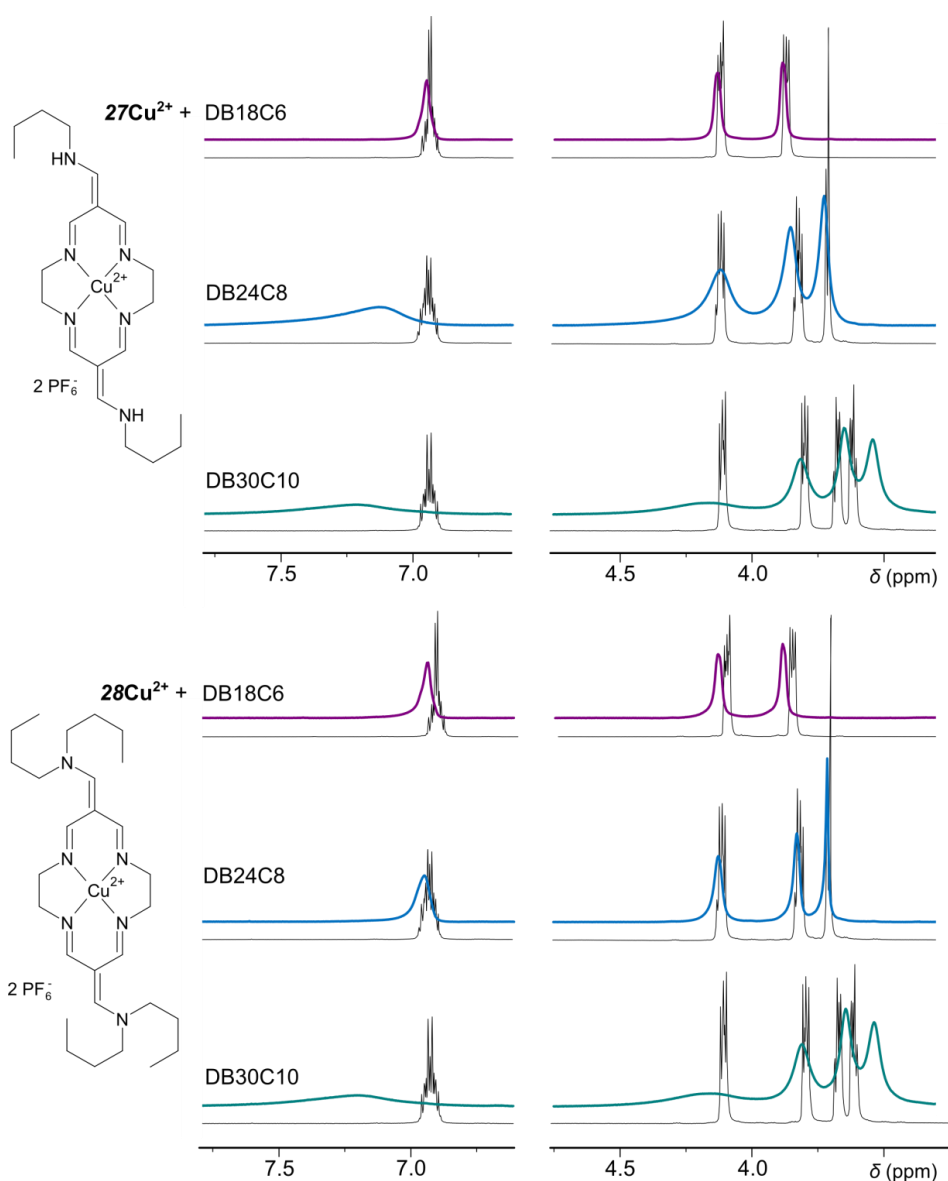


pik	kation	wzór sumaryczny	$m/z$ (obl.)	$m/z$ (wyz.)
<b>C</b>	$[15\text{Ni} \cdot \text{bismCu}_2 - \text{H}]^{3+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{169}\text{Cu}_2\text{N}_{16}\text{NiO}_6^{3+}$	744.71	744.70
<b>D</b>	$[15\text{Ni} \cdot \text{bismCu}_2 + \text{PF}_6]^{3+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{170}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_{16}\text{NiO}_6\text{P}^{3+}$	793.37	793.38
<b>E</b>	$[15\text{Ni} \cdot \text{bismCu}_2 - 2\text{H}]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{168}\text{Cu}_2\text{N}_{16}\text{NiO}_6^{2+}$	1116.56	1116.52
<b>F</b>	$[15\text{Ni} \cdot \text{bismCu}_2 - \text{H} + \text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{130}\text{H}_{169}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_{16}\text{NiO}_6\text{P}^{2+}$	1189.55	1189.50
<b>A</b>	$[\text{bismCu}_2 - \text{H} + \text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_{12}\text{P}_2^{2+}$	477.16	477.16
<b>B</b>	$[\text{bismCu}_2 + 2\text{PF}_6]^{2+}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{P}_2^{2+}$	550.15	550.15
<b>G</b>	$[15\text{Ni} - \text{e}]^+$	$\text{C}_{92}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{NiO}_6^+$	1424.78	1424.71

Rysunek 12.13. Fragment widma masowego dynamicznej mieszaniny reakcyjnej, w której prowadzono syntezę DCC rotaksanu z **bismCuCu<sup>4+</sup>** i 4 eq **15Ni** (po 2 dniach). Poniżej: struktura rotaksanu, powiększenie pik **C** (kolor czerwony) z nałożonym obliczonym profilem izotopowym (kolor szary) oraz tabela z interpretacją widma masowego.

## **Synteza rotaksanów z $\pi$ -akceptorowymi jednostkami kompleksów TAM<sup>2+</sup>**

W Części III przedstawiono badania nad syntezą nowych symetrycznych i niesymetrycznych kompleksów TAM<sup>2+</sup> pełniących funkcję π-akceptorowych osi rotaksanowych oddziałujących z π-donorową dibenzo-24-koroną-8. Jak opisałem w *Rozdziale 4*, istnienie oddziaływania π-π pomiędzy kompleksami TAM<sup>2+</sup> a dibenzo-24-koroną-8 oraz możliwość wykorzystania go do syntez związków mechanicznie związanych wykazał Korybut-Daszkiewicz.<sup>77,78</sup> Na *Rysunku 13.1* zaprezentowałem widma <sup>1</sup>H NMR równomolowych mieszanin dwóch różnych kompleksów TAMCu<sup>2+</sup> (**27Cu<sup>2+</sup>** i **28Cu<sup>2+</sup>**) z trzema eterami dibenzokoronowymi: DB24C8, dibenzo-18-koroną-6 (DB18C6) oraz dibenzo-30-koroną-10 (DB30C10).

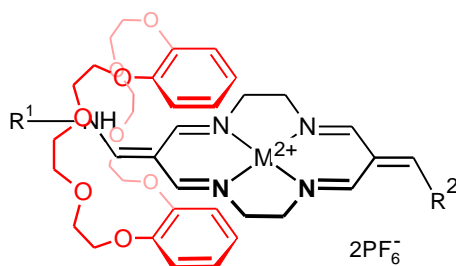


*Rysunek 13.1.* Widma <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz, 25 °C, C<sub>1</sub> = C<sub>2</sub> = 1.6 · 10<sup>-2</sup> moldm<sup>-3</sup>) eterów koronowych DB18C6, DB24C8 oraz DB30C10 (kolor czarny) oraz ich równomolowych mieszanin z kompleksami **27Cu<sup>2+</sup>** i **28Cu<sup>2+</sup>**.

W widmach obserwuje się zmiany związane z tworzeniem asocjatów supramolekularnych – sygnały rezonansowe protonów pochodzących od wszystkich trzech eterów koronowych ulegają poszerzeniom w obecności paramagnetycznych kompleksów TAMCu<sup>2+</sup>. Poza poszerzeniem i wynikającą z niego utratą struktury multipletowej w widmach <sup>1</sup>H NMR obserwuje się również nieznaczne przesunięcia sygnałów w kierunku większych częstotliwości. Zwiększenie wartości  $\delta$  ma związek ze słabszym przesłaniem jąder <sup>1</sup>H, wynikającym z polaryzacji gęstości elektronowej cząsteczki  $\pi$ -donorowego eteru w kierunku  $\pi$ -akceptorowego cyklidenu.

Ponadto, analizując poszczególne widma <sup>1</sup>H NMR można zauważyć, że najsilniejsze poszerzenia dotyczą sygnałów rezonansowych protonów związanych z pierścieniami aromatycznymi dibenzokoron (~6.9 ppm) oraz sygnałów najbliższych im grup metylenowych ArOCH<sub>2</sub>- (~4.1 ppm). Wynika to z geometrii międzycząsteczkowego asocjatu, w którym to pierścienie katecholowe znajdują się w bliskości paramagnetycznego kationu. Co istotne, niezależnie od tej wspólnej cechy, postać widm ulega wyraźnym zmianom w zależności od rodzaju użytego eteru. Takie zróżnicowanie oznacza wpływ jego rozmiaru na siłę oddziaływania. Szczególnie silne poszerzenia obecne były w widmach mieszanin eterów DB24C8 i DB30C10 z kompleksem **27Cu<sup>2+</sup>**. W mieszaninie z jego dibutylovym odpowiednikiem (**28Cu<sup>2+</sup>**), znaczne poszerzenie występuje już tylko w obecności eteru koronowego o największej cząsteczce. W przypadku obu kompleksów najsłabsze efekty oddziaływania występują w widmach mieszanin zawierających DB18C6.

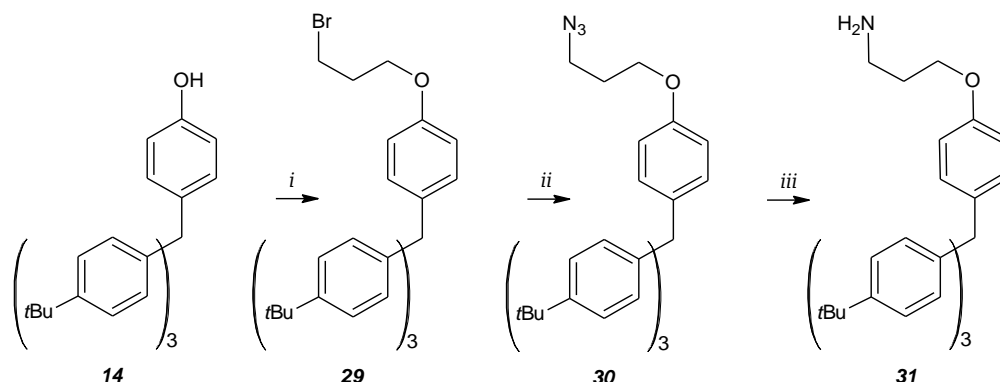
Obserwacje te pozwalają postawić hipotezę, że choć niezależnie od rodzaju eteru obserwuje się formowanie jego asocjatów z kompleksami TAM<sup>2+</sup> w roztworze, samo oddziaływanie  $\pi$ - $\pi$  nie było jedyną siłą odpowiedzialną za formowanie cząsteczek mechanicznie związanych. Zróżnicowanie widm <sup>1</sup>H NMR w zależności od wielkości cząsteczki eteru dibenzokoronowego może oznaczać, że tworzenie się [2]katenanów **bismMM<sup>4+</sup>·DB24C8** było efektem kooperacji sił donorowo-akceptorowych i oddziaływania pomiędzy grupą N-H kompleksu bismakrocyklicznego a atomami tlenu pierścienia koronowego. Oddziaływanie to występuje w momencie przenizania cząsteczki eteru przez podstawniki (np. grupy butylowe w **27Cu<sup>2+</sup>**) z utworzeniem asocjatu pseudorotaksanowego (Rysunek 13.2).



Rysunek 13.2. Struktura pseudorotaksanu zbudowanego z DB24C8 i jednostki TAM<sup>2+</sup>, kluczowego produktu pośredniego w syntezie cząsteczek mechanicznie związanych.

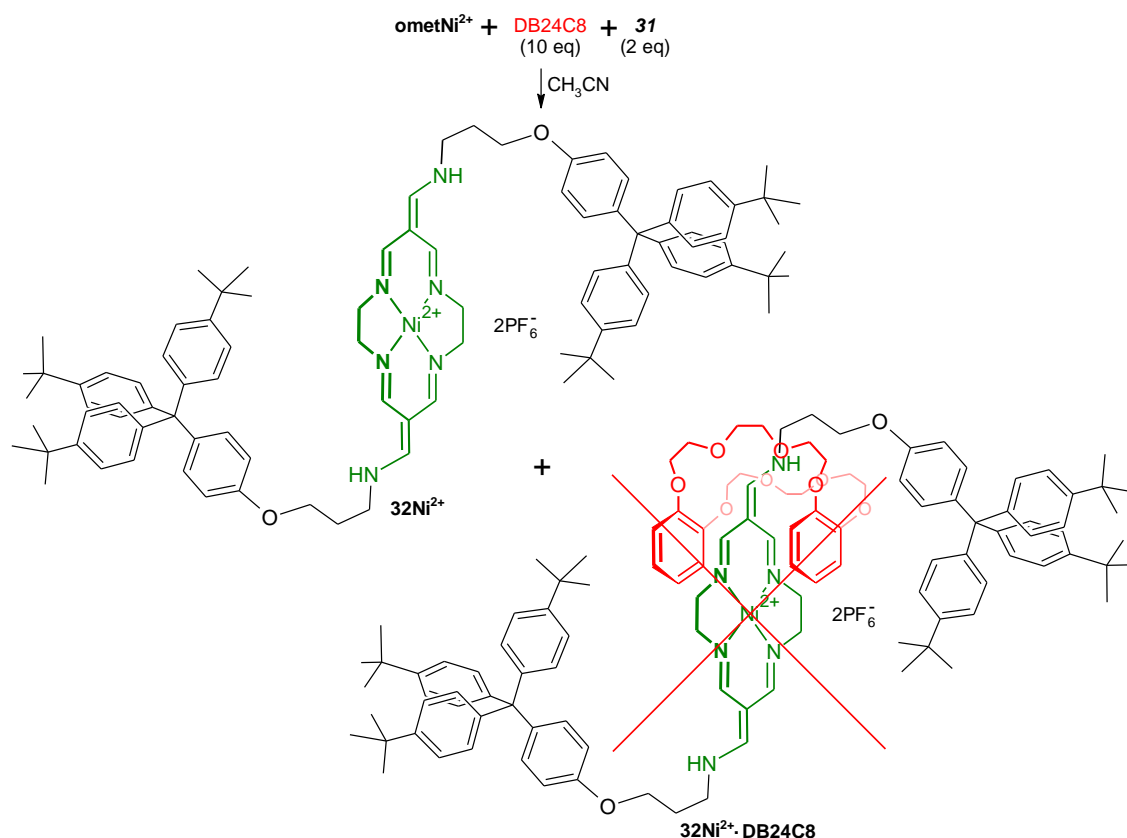
Hipoteza ta znajduje potwierdzenie w wynikach eksperymentów opisanych przez Kowalskiego. Autor podjął próbę wykonania syntezy katenanu zawierającego mniejszy eter koronowy DB18C6 (**bismNiNi<sup>4+</sup>·DB18C6**) i wykazał, że otrzymanie tego związku nie jest możliwe.<sup>94, str.44-45</sup> Co więcej, nie zaobserwował powstawania [2]katenanu również w syntezie, w której obok „standardowego” DB24C8 i substratu **ometNi<sup>2+</sup>** wykorzystano *N,N'*-dimetylo-1,6-diaminoheksan (zamiast 1,7-heptanodiaminy). Rezultat pierwszego eksperymentu można wytłumaczyć zbyt małym rozmiarem luki eteru DB18C6 aby oddziaływanie między grupą N-H kompleksu a atomami tlenu eteru było dostatecznie efektywne, aby mogło prowadzić do tworzenia pseudorotaksanu. Brak możliwości utworzenia struktury tego typu jest jednoznacznym wytłumaczeniem negatywnego wyniku drugiego doświadczenia, w którym jednostka cyklidenowa funkcjonalizowana jest podstawnikiem z ugrupowaniem N-CH<sub>3</sub> zamiast N-H.

Dodatkowym świadectwem postulowanego mechanizmu katenalizacji były obserwacje jakie poczyniłem podejmując próbę otrzymania rotaksanów z jedną jednostką TAM<sup>2+</sup> i eterem DB24C8 (odpowiednie stopery **31** otrzymałem ze związku **14** z wydajnością 40%, *Schemat 13.3*). Pierwsze próby wykazały, że choć amina **31** z łatwością reagowała z **ometM<sup>2+</sup>** w obecności DB24C8 z utworzeniem pochodnych **32M<sup>2+</sup>**, tak struktury rotaksanowe nie powstawały wcale (*Schemat 13.4*).



*Schemat 13.3.* Synteza stopera aminowego **31** z fenolu **14**; *i* = 8 eq Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br, 1.5 eq Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 eq K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 80 °C, 12 h; *ii* = 5 eq NaN<sub>3</sub>, Bu<sub>4</sub>NI, DMF, 100 °C, 8h; *iii* = 1. PPh<sub>3</sub> (1.5 eq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1h; 2. CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O.

Rezultat ten pozostaje w zgodzie z postulowanym powyżej mechanizmem tworzenia związków mechanicznie związanych z jednostek TAM<sup>2+</sup> i DB24C8. W syntezie osi **32M<sup>2+</sup>** grupy N-H pojawiają się w cząsteczce kompleksu w momencie reakcji pomiędzy cyklidenem a aminą **31**, a jednocześnie wprowadzone ugrupowanie trytyłowe uniemożliwia nawleczenie eteru koronowego. W tej reakcji, podobnie jak w opisanych wcześniej eksperymentach Kowalskiego nie może dochodzić do formowania kluczowego pseudorotaksanu, wymaganego do utworzenia wiązania mechanicznego. Stanowił on natomiast produkt pośredni w syntezach [2]katenanów **bismMM<sup>4+</sup>·DB24C8** (*Schematy 4.6, 4.8*), powstający



Schemat 13.4. W reakcji kompleksu  $\text{ometNi}^{2+}$  (lub  $\text{ometCu}^{2+}$ ) z aminą **31** i wobec nadmiaru DB24C8 nie obserwuje się powstawania rotaksanów.

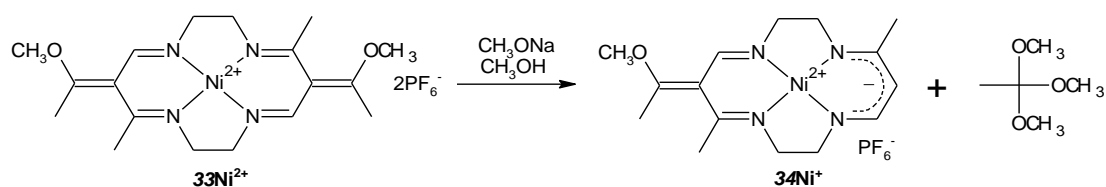
po jednostronnej reakcji 1,7-heptanodiaminy z kompleksem  $\text{TAM}^{2+}$  (wówczas grupy R z Rysunku 13.4 oznaczają:  $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ ;  $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$  lub  $\text{R}^1$  lub łącznik heptametylenowy zakończony jednostką  $\text{TAM}^{2+}$ ).

Samo oddziaływanie  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy eterem DB24C8 a kompleksami  $\text{ometM}^{2+}$  nie prowadzi do tworzenia wiązań mechanicznych zapewne ze względu na niewłaściwe wzajemne ułożenie obu cząsteczek w przestrzeni. Dopiero utworzenie pochodnej  $\text{ometM}^{2+}$  z podstawnikiem zawierającym grupę N-H wywiera wpływ „porządkujący” i determinuje właściwą organizację obu komponentów, poprzez uformowanie pseudorotaksanu. Tego rodzaju oddziaływania pomiędzy eterami koronowymi a protonowanymi grupami aminowymi są dobrze znane, a nawet wykorzystywane w syntezie rotaksanów i katenanów,<sup>40</sup> o czym wspominałem w *Rozdziale 2*. W przypadku kompleksu bismakrocyklicznego  $\text{bismNiNi}^{4+}$  grupy N-H nie posiadają ładunku formalnego 1+, jednakże w konsekwencji efektów indukcyjnego i rezonansowego wszystkie atomy azotu w  $\text{bismNiNi}^{4+}$  niosą cząstkowe ładunki dodatnie.

Należy również zaznaczyć, że nietworzenie się struktur [2]rotaksanowych w reakcji przedstawionej na Schemacie 13.3 jest dowodem tego, że rozmiar jednostki cyklidenowej jest za duży, aby eter DB24C8 mógł przez nią przeniknąć. W przeciwnym wypadku [2]rotaksany mogłyby tworzyć się za pośrednictwem pseudorotaksanu powstającego w efekcie przewleczenia DB24C8 przez jednostronnie stoperowany kompleks  $\text{TAM}^{2+}$ .

Realizacja celów 2.2 i 2.3 pracy doktorskiej wymagała otrzymania osi rotaksanowych zbudowanych z dwóch jednostek kompleksów TAM<sup>2+</sup> połączonych łącznikiem. W cząsteczkach docelowych [2]rotaksanów pomiędzy tymi jednostkami ulokowany miał być eter DB24C8. Co istotne, konstrukcja osi i rotaksanów nie wymagała użycia specjalnego stopera – sama jednostka kompleksu TAM<sup>2+</sup>, będąc większą od wewnętrznej średnicy DB24C8, stanowi fragment strukturalny uniemożliwiający separację komponentów rotaksanu. Do realizacji postawionych celów konieczne natomiast było opracowania dotąd nieznannej metody pozwalającej na wydajną, jednostronną funkcjonalizację TAM<sup>2+</sup>.

Chemia cyklidenów liczy sobie około 40 lat, jednak w literaturze istnieją doniesienia o zaledwie jednej reakcji desymetryzacji tych związków. Dotyczy ona kompleksu Buscha **33Ni<sup>2+</sup>** (odpowiednika **ometNi<sup>2+</sup>**) i została opisana w 1990 r. przez Horwita i in. (*Schemat 14.1*).<sup>123</sup> O ile w acetonitrylu związek **33Ni<sup>2+</sup>** reagował z *N*-metyloaniliną w oczekiwany sposób (podstawienie grupy OCH<sub>3</sub>), tak w analogicznym procesie prowadzonym w metanolu tworzył się produkt o niespodziewanej strukturze. Był nim niesymetryczny kompleks **34Ni<sup>+</sup>**, będący produktem podstawienia całego ugrupowania =CCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>) przez proton. Przypuszczając, że czynnikiem odpowiedzialnym za przebieg reakcji jest anion metoksyowy, Horwitz poddał kompleks **33Ni<sup>2+</sup>** działaniu metanolanu sodu w metanolu i stwierdził, że oczekiwana reakcja zachodzi w przeciągu zaledwie minuty. Analiza mieszaniny reakcyjnej w spektrometrze mas wykazała, że lotnym produktem ubocznym był ortoocetan trimetylu.



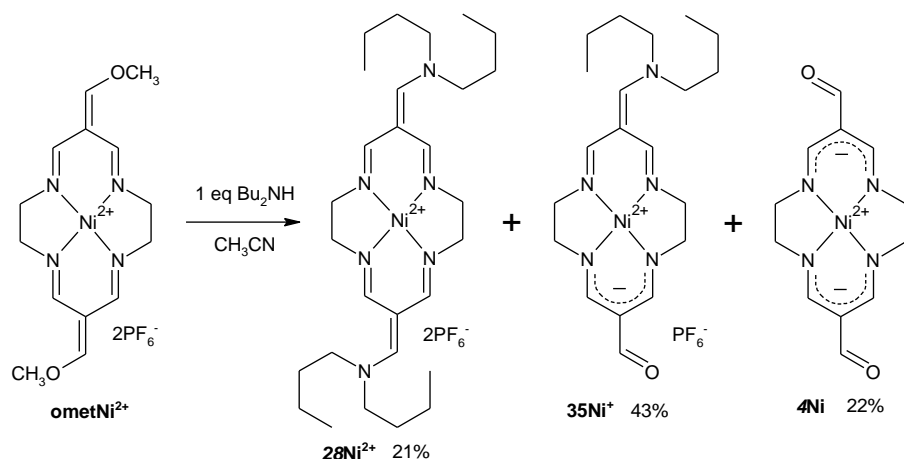
*Schemat 14.1.* Jednostronne usuwanie podstawnika z **33Ni<sup>2+</sup>** pod wpływem CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>.

Nazarenko i in. wykazali, że proces ten biegnie z 22%-ową wydajnością również w acetonitrylu, pod wpływem estru di-*tert*-butyloвого kwasu iminodiocetowego.<sup>124</sup>

Ze względu na planowane przeze mnie zastosowanie niesymetrycznych kompleksów TAM<sup>2+</sup> do syntezy cząsteczek mechanicznie związanych, czerpanie z doświadczeń Horwita nie było możliwe. Produktem opisanego wyżej jednostronnego usuwania podstawnika jest bowiem kompleks kationowy o ładunku całkowitym 1+, a zatem wykazujący słabsze właściwości π-akceptorowe, a dodatkowo charakteryzujący się niską stabilnością w obecności tlenu. Właściwa metoda desymetryzacji kompleksów TAM<sup>2+</sup> powinna zachowywać obydwie podstawniki –NHR i sumaryczny ładunek cząsteczek.



Tego rodzaju syntezę można przeprowadzić poddając kompleks **ometNi<sup>2+</sup>** reakcji z jednym ekwiwalentem aminy. Schemat 14.2 ilustruje reakcję, którą przeprowadziłem z udziałem dibutyloaminy. Jej przebieg jest statystyczny, w związku z czym mieszanina poreakcyjna zawiera niesymetryczny kompleks **35Ni<sup>+</sup>**, nieprzereagowany substrat **ometNi<sup>2+</sup>** oraz symetryczny produkt uboczny **28Ni<sup>2+</sup>** w stosunku molowym 2:1:1.

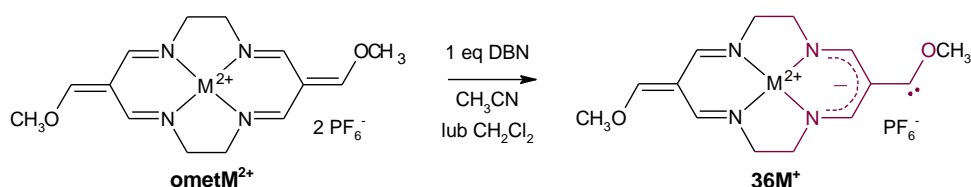


Schemat 14.2. Synteza kompleksu **35Ni<sup>+</sup>** z **ometNi<sup>2+</sup>** wobec ekwiwalenta dibutyloaminy.

Należy zaznaczyć, że wydzielone produkty reakcji zawierały grupy formylowe w miejsce podstawników =CH(OCH<sub>3</sub>). Było to efektem hydrolizy zachodzącej z wydzieleniem metanolu i jonu hydroniowego podczas rozdzielania chromatograficznego. Monoaldehyd **35Ni<sup>+</sup>** można jednak poddawać metylowaniu (podobnie jak dialdehydy **4M**), co regeneruje reaktywne ugrupowanie =CH(OCH<sub>3</sub>). Właśnie konieczność metylowania kompleksu po wydzieleniu go w czystej postaci była przyczyną, dla której cząsteczkę **ometM<sup>2+</sup>** postanowiłem funkcjonalizować drugorzędową aminą (pochodzące od amin pierwszorzędowych ugrupowania =CHNHR mogą wchodzić w reakcję z odczynnikami metylującymi, w przeciwieństwie do atomu azotu w =CHNR<sub>2</sub>, który nie ulega czwartorzędowaniu).

Alternatywna metoda desymetryzacji kompleksów TAM<sup>2+</sup> wiązała się z odkryciem karbenowych pochodnych cyklidenów **ometM<sup>2+</sup>**. Zaobserwowałem, że wchodzi one w reakcje z 1,5-diazabicyklo(4.3.0)non-5-enem (DBN), czemu towarzyszyła natychmiastowa zmiana barwy roztworu z pomarańczowej na ciemnoczerwoną (**36Ni<sup>+</sup>**) lub ciemnozieloną (**36Cu<sup>+</sup>**). Tego rodzaju przekształcenie kompleksu **ometM<sup>2+</sup>** nie było jak dotąd znane. Choć pozornie jego cząsteczka nie zawiera kwasowych protonów, okazuje się być względnie mocnym C-H kwasem. Odszczepieniu ulegał proton enol-eterowy, a produkt reakcji reprezentować można strukturą, której wzór zawiera karbenowy atom węgla. W rzeczywistości karben ten jest rezonansowo stabilizowany przez sprzężony układ wiązań podwójnych kompleksu.

Wydzielenie związków **36M<sup>+</sup>** w czystej postaci nie było możliwe z uwagi na ich dużą reaktywność wobec wody i tlenu (ugrupowanie karbenowe reaguje z wodą natychmiastowo -



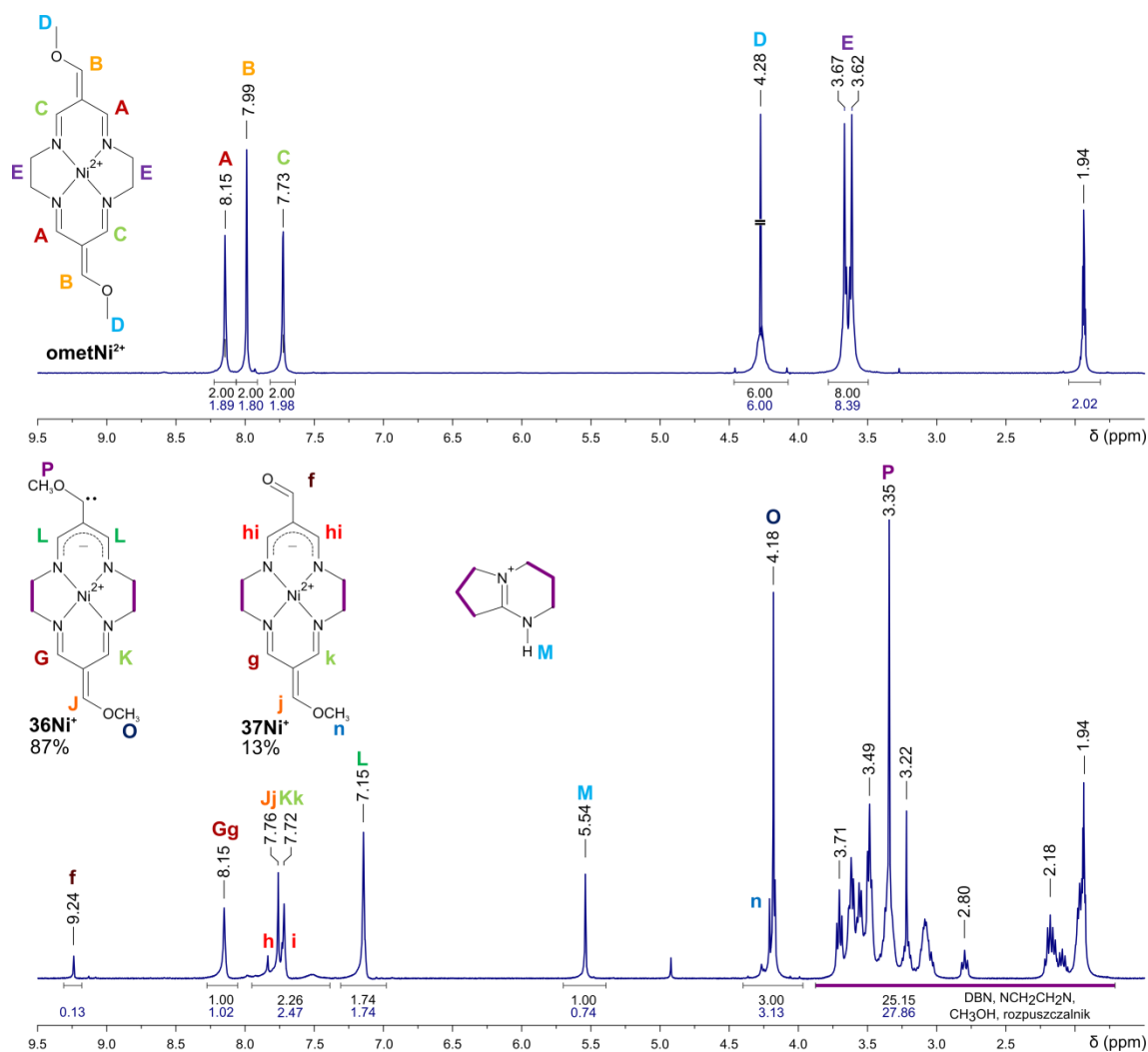
Schemat 14.3. Reakcje deprotonowania kompleksów **ometM<sup>2+</sup>** wobec DBN, w wyniku których powstają pochodne karbenowe **36M<sup>+</sup>**.

szybciej niż hydrolytycznie niestabilny podstawnik =CHOCH<sub>3</sub>). Z tego względu postulowaną strukturę pochodnych karbenowych potwierdziłem widmami <sup>1</sup>H NMR zmierzonymi podczas dodawania DBN do roztworu **ometNi<sup>2+</sup>** w bezwodnym i odtlenionym CD<sub>3</sub>CN (*Rysunek 14.4*). W widmie <sup>1</sup>H NMR kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>** obecne są sygnały protonów mostków etylenodiaminowych (**E**), protonów w grupach OCH<sub>3</sub> (**D**), a przy większych wartościach przesunięć chemicznych sygnał protonów =CH-O (**B**) oraz dwa poszerzone singlety pochodzące od protonów grup iminowych. Grupy CH=N dzielą się na dwie magnetycznie nierównocenne pary (**A** i **C**) w konsekwencji wyhamowanej rotacji podstawników =CH-OCH<sub>3</sub>, różnicującej ich otoczenie.

Reakcja deprotonowania związku **ometNi<sup>2+</sup>** zachodziła natychmiastowo po dodaniu równomolowej ilości DBN do próbki NMR. W widmie <sup>1</sup>H NMR zanikł sygnał rezonansowy **B** (7.99 ppm), co świadczy o ilościowym deprotonowaniu jednej grupy =CH-O z utworzeniem cząsteczki **36Ni<sup>+</sup>**, w „połowie” zneutralizowanej. Jądro <sup>1</sup>H nienaruszonego ugrupowania =CH-O w niezmienionej, kationowej części kompleksu pojawiło się jako nowy sygnał rezonansowy **J** o mniejszej intensywności i przy mniejszym przesunięciu chemicznym (7.76 ppm). Zmniejszenie wartości δ wynika ze zwiększenia gęstości elektronowej wokół jądra (proton =CH-O w kompleksie TAM<sup>+</sup> jest mniej kwasowy niż protony =CH-O w substracie).

Wartości δ protonów w grupach CH=N kationowej połowy cząsteczki (sygnały **G** i **K**) nie ulegały istotnej zmianie, w przeciwieństwie do ich odpowiedników po stronie neutralnej, którym przypisać można nowy sygnał rezonansowy **L** (7.15 ppm)\*. Warto zauważyć, że podobne protony we wcześniej opisanych kompleksach neutralnych (**11Ni**, **15Ni**, **17-22Ni**) charakteryzują się przesunięciami chemicznymi od 7.78 do 7.82 ppm. W przypadku sygnału **L** wartość δ jest mniejsza ze względu na indukcyjno-rezonansowy wpływ donorowy podstawnika karbenowego -C<sup>-</sup>-OCH<sub>3</sub> (grupa COOR w TAM<sup>0</sup> wyciąga elektrony). Cechą wspólną sygnału rezonansowego **L** w kompleksie **36Ni<sup>+</sup>** i sygnałów protonów iminowych w kompleksach TAM<sup>0</sup> jest ich singletowa postać. Jądra te nie ulegają zróżnicowaniu magnetycznemu, ponieważ podstawnik i jednostka kompleksu mogą swobodnie rotować względem siebie, wzdłuż osi wiążącego je wiązania pojedynczego.

\* Słuszność przypisania sygnału rezonansowego **L** (7.15 ppm) potwierdziłem mierząc widmo po dodaniu 2 eq DBN do **ometNi<sup>2+</sup>**. Natychmiastowej reakcji tworzenia pochodnej dikarbenowej towarzyszyła zmiana barwy roztworu na fioletową, a w zakresie 7–9 ppm występował tylko jeden intensywny sygnał – singlet pochodzący od czterech równocennych protonów **L** (7.02 ppm).



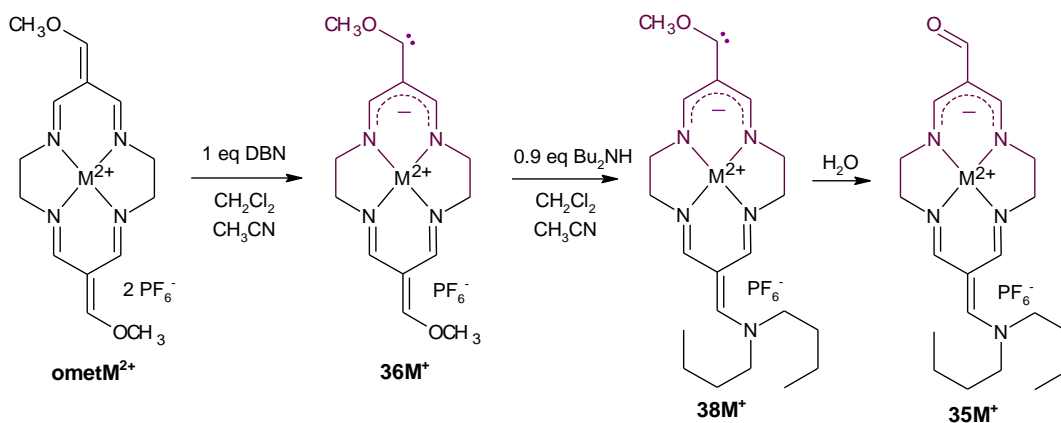
Rysunek 14.4. Widma  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz,  $C = 50$  mM, zwłoka relaksacyjna 6 s) kompleksu  $\text{ometNi}^{2+}$  przed (górną) i po dodaniu ekwiwalenta DBN (dół). Pod sygnałami umieszczono obliczone (czarna czcionka) i eksperymentalne (niebieska) wartości całek.

Obok protonów **L** istotnej zmiany przesunięć chemicznych doświadczają też grupy metoksyłowe. Sygnał  $\text{OCH}_3$  kationowej części cząsteczki pojawia się w widmie jako singlet przy 4.18 ppm (**O**), zaś grupie  $\text{OCH}_3$  przy karbenowym atomie węgla odpowiada sygnał **P** ( $\delta$  3.35 ppm, zbliżona do przesunięć chemicznych  $\text{OCH}_3$  w eterach metylowych).

Co widoczne na Rysunku 14.4, postać widma  $^1\text{H}$  NMR kompleksu  $\mathbf{36Ni}^+$  była bardziej złożona od oczekiwanej ze względu na obecność monoaldehydu  $\mathbf{37Ni}^+$ . Charakterystycznym sygnałem rezonansowym tego związku jest **f** (9.24 ppm, CHO). Wraz z metanolem, związek  $\mathbf{37Ni}^+$  był produktem ubocznym hydrolizy grupy karbenowej  $\mathbf{36Ni}^+$ , konsumującej niewielkie ilości wody obecne w próbówce ( $\sim 66$   $\mu\text{g}$ ) i świadczącej o niestabilności hydrolitycznej ugrupowania karbenowego. Udział molowy monoaldehydu w mieszaninie obu kompleksów  $\text{TAM}^+$  wynosił 13%, a uwzględnienie tego faktu pozwoliło mi na dokładne obliczenie oczekiwanych wartości całek poszczególnych grup sygnałów

(Rozdział 18). Ich wartości pozostawały w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi, potwierdzając słuszność interpretacji widma.

Wykorzystanie karbenowych pochodnych **ometM<sup>2+</sup>** do desymetryzacji kompleksu prowadzącej do wydzielenia monoaldehydów **35M<sup>+</sup>** jako głównych produktów reakcji przedstawia Schemat 14.5. Uzyskanie przewagi produktu niesymetrycznego było możliwe dzięki selektywności deprotonowania **ometM<sup>2+</sup>** oraz preferencyjnej reakcji dibutyloaminy z kationową (elektrofilową) połową cząsteczki **36M<sup>+</sup>**.



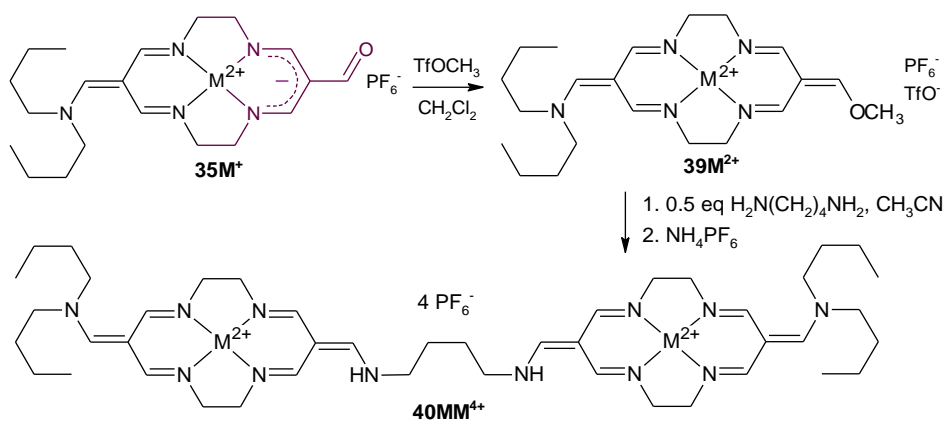
Schemat 14.5. Szereg reakcji przekształcających kompleksy cyklidenowe **ometM<sup>2+</sup>** w niesymetryczne monoaldehydy **35M<sup>+</sup>**.

Niemniej jednak, z uwagi na charakter chemiczny pochodnych karbenowych **36M<sup>+</sup>** opisana synteza monoaldehydów **35M<sup>+</sup>** była niezwykle czuła na sposób i precyzję wykonania, w tym na obecność śladów wody. Reakcjom towarzyszyło powstawanie znacznych ilości niezidentyfikowanych produktów ubocznych. Procesów tych nie można było wyeliminować pomimo wprowadzanych modyfikacji syntetycznych. Maksymalne osiągnięte wydajności wynosiły 54% w przypadku **35Ni<sup>+</sup>** (na ogół 35-45%) oraz 60% dla **35Cu<sup>+</sup>** (na ogół 40-50%).

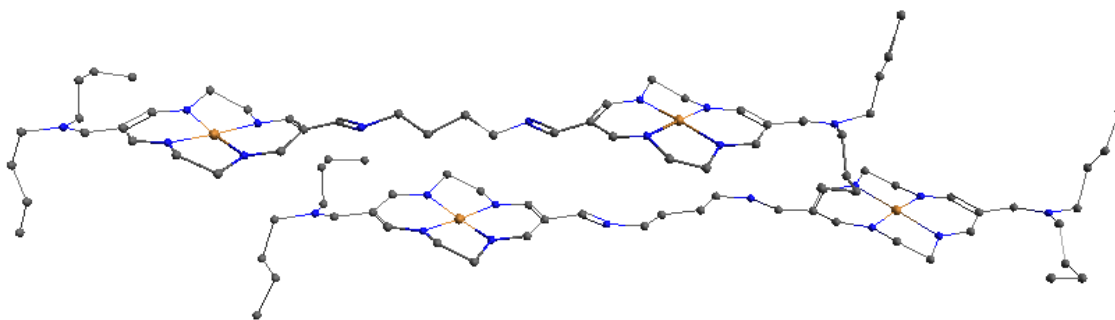
Na zakończenie warto wspomnieć, że monoaldehydy **35Ni<sup>+</sup>** oraz **35Cu<sup>+</sup>** są substancjami o postaci różniącej się od wszystkich innych opisanych w tej pracy kompleksów TAM<sup>0</sup> i TAM<sup>2+</sup>. Wydzielałem je przez odparowanie rozpuszczalnika nie uzyskując typowych osadów (proszków) a szkliste, kruszące się „błony”. Obie sole **35M<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** wykazują się dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach o szerokim zakresie polarności: CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, EtOH, THF, AcOEt, Py, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, DMF, CH<sub>3</sub>CN oraz DMSO (nie rozpuszczają się w wodzie, Et<sub>2</sub>O, PhCH<sub>3</sub> i rozpuszczalnikach o zerowym momencie dipolowym). Ponadto, przechodzą w stan cieczy jonowych w niskiej temperaturze (<90 °C), podczas gdy zdecydowana większość kompleksów TAM<sup>2+</sup> i TAM<sup>0</sup> ulega degradacji przed stopieniem. Cechy te w połączeniu z faktem, że monoaldehydy są solami zbudowanymi z amfifilowego monokationu i praktycznie niekoordynującego przeciwanionu PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, sugerują ich potencjalnie ciekłokrystaliczne właściwości.

## Rotaksany o dwóch identycznych stacjach oddziaływania

Monoaldehydy  $35M^+$ , podobnie jak dialdehydy  $4M$  ulegają ilościowemu metylowaniu wobec triflattu metylowego. Produktów  $39M^{2+}(PF_6^-)(TfO^-)$  używałem bezpośrednio po otrzymaniu w syntezie osi rotaksanowych (Schemat 15.1) i rotaksanów. Podobnie jak **ometM<sup>2+</sup>** wykazywały się one wysoką reaktywnością wobec amin. W reakcji  $39M^{2+}$  z putrescyną otrzymałem dwie homodinuklearne osie rotaksanowe  $40NiNi^{4+}$  oraz  $40CuCu^{4+}$ , z zadowalającymi wydajnościami wynoszącymi odpowiednio 67 i 65%.

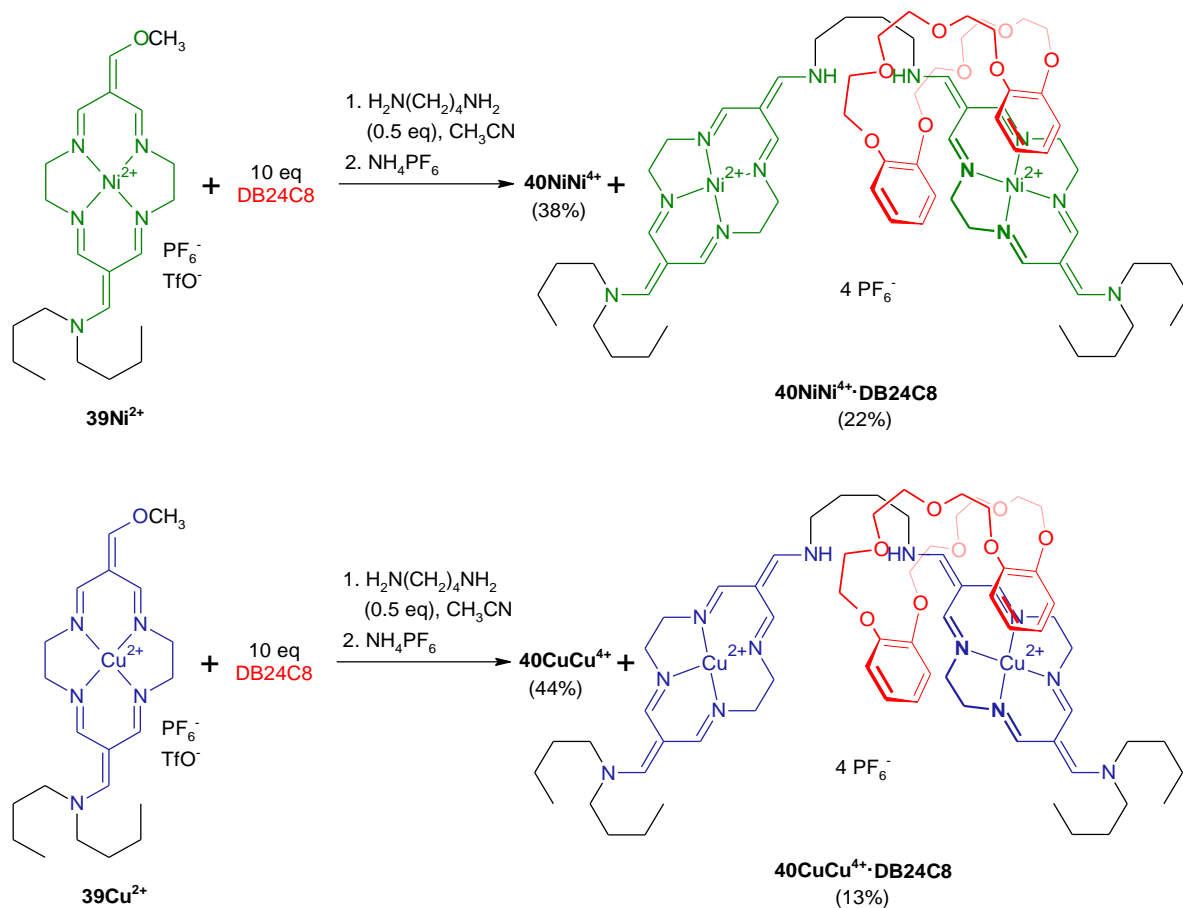


Schemat 15.1. Synteza homodinuklearnych osi rotaksanowych  $40MM^{4+}$ .



Rysunek 15.2. Struktura krystalograficzna  $40CuCu^{4+}$  zawiera dwie niezależne cząsteczki różniące się konformacjami łącznika putrescynowego (atomy H, jony  $PF_6^-$  oraz cząsteczki  $(CH_3)_2CO$  związane wiązaniem wodorowym z grupami NH usunięto dla przejrzystości).

Przeprowadzenie analogicznych reakcji z użyciem roztworów  $39M^{2+}$  zawierających 10-krotny nadmiar molowy DB24C8, pozwoliło mi otrzymać pierwsze [2]rotaksany  $40MM^{4+} \cdot DB24C8$  zbudowane z eteru dibenzokoronowego i osi zawierającej kompleksy  $TAM^{2+}$  (Schemat 15.3). Templatowa synteza tych mechanicznie związanych cząsteczek była możliwa, ponieważ podobnie jak w przypadku katenanów **bismMM<sup>4+</sup>·DB24C8** i w myśl

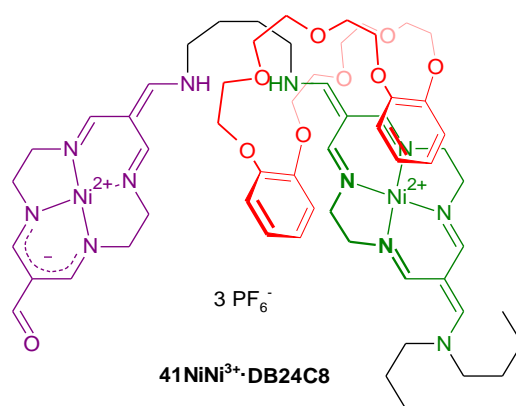


Schemat 15.3. Syntezy homodinuklearnych [2]rotaksanów z kompleksów  $39\text{M}^{2+}$ , DB24C8 oraz putrescyny.

Rozdziału 13, w toku reakcji dochodzi do formowania pseudorotaksanu. Ten etap mechanizmu syntezy zachodzi pomiędzy DB24C8 a produktem reakcji jednej cząsteczki  $39\text{M}^{2+}$  z jedną cząsteczką putrescyny, zaś mechaniczne wiązanie tworzy się w momencie reakcji pseudorotaksanu z drugą cząsteczką kompleksu. Choć formalnie osie rotaksanowe zawierają po dwie jednostki TAM<sup>2+</sup> zdolne do oddziaływania z eterem koronowym, a ten użyty jest w 10-krotnym nadmiarze, mechanizm procesu wyklucza możliwość powstawania struktur [3]rotaksanowych. Rzeczywiście, w żadnym z niżej opisanych eksperymentów nie obserwałem ich powstawania.

W reakcjach syntezy  $40\text{NiNi}^{4+} \cdot \text{DB24C8}$  i  $40\text{CuCu}^{4+} \cdot \text{DB24C8}$  powstają dodatkowo osie rotaksanowe  $40\text{MM}^{4+}$ , a także niewielkie ilości monoaldehydów  $35\text{M}^+$ , będących produktami hydrolizy substratów, której sprzyja obecność zasady DB24C8 (analogiczna reakcja uboczna nie miała miejsca w reakcjach syntezy osi rotaksanowych). Mieszaninę kationowych produktów reakcji rozdzielałem chromatograficznie w układzie faz odwróconych (silanizowany żel krzemionkowy), po uprzednim wyekstrahowaniu benzenem nadmiaru eteru dibenzokoronowego. Wydajności syntezy rotaksanów wynosiły 22% w przypadku  $40\text{NiNi}^{4+} \cdot \text{DB24C8}$  oraz 13%  $40\text{CuCu}^{4+} \cdot \text{DB24C8}$ . Należy wspomnieć, że pierwotnie nadmiar DB24C8 oddzielałem na kolumnie chromatograficznej z tlenkiem

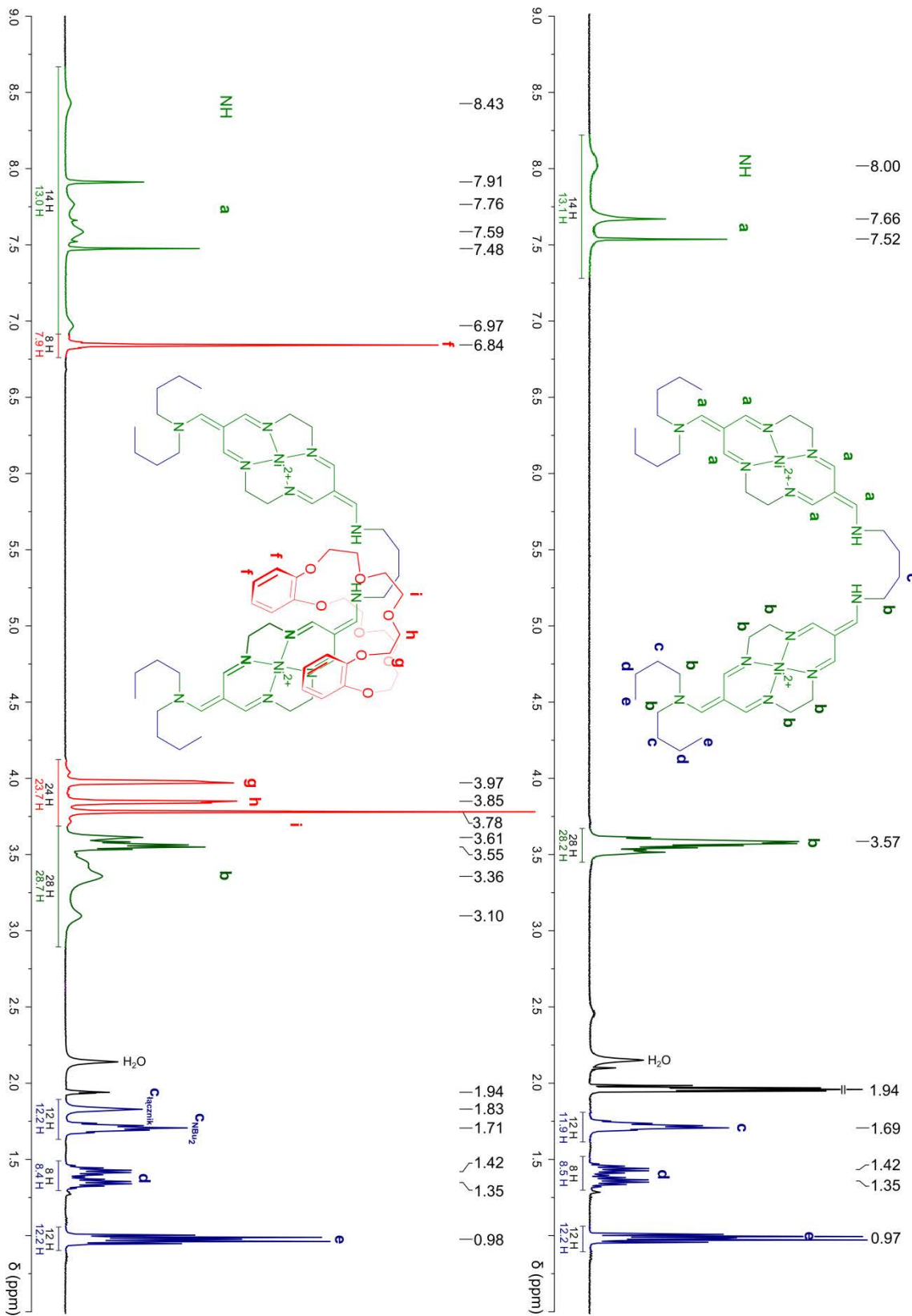
glinu. Metoda ta została zarzucona, ponieważ na złożu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zachodził hydrolytyczny rozkład związków. W konsekwencji uzyskiwałem rotaksan z kilkukrotnie niższą wydajnością niż w metodzie wykorzystującej ekstrakcję benzenem. Procedurze z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  towarzyszyło jednak wydzielenie dodatkowego produktu - rotaksanu  $41\text{NiNi}^{3+}\cdot\text{DB24C8}$ , w którym jedna z dwóch grup dibutyloaminowych uległa hydrolyzie do ugrupowania formylowego (Rysunek 15.4). Ze względu na zbyt bliskie wartości  $R_F$  rotaksan ulegał eluowaniu jednocześnie z osią  $40\text{NiNi}^{4+}$ . Jego obecność we frakcji chromatograficznej potwierdziła analiza w spektrometrze mas:  $m/z$  407.52  $[\text{M}]^{3+}$  i 610.77  $[\text{M}-\text{H}]^{2+}$ . Związek  $41\text{NiNi}^{3+}\cdot\text{DB24C8}$  stanowi interesujący obiekt przyszłych badań syntetycznych i elektrochemicznych, ponieważ dzięki niesymetrycznej strukturze osi z dwoma różnymi centrami oddziaływania stanowi obiecujący przełącznik molekularny.



Rysunek 15.4. Struktura niesymetrycznego rotaksanu  $41\text{NiNi}^{3+}\cdot\text{DB24C8}$  - ubocznego produktu syntezy wahadłowca  $40\text{NiNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$ , powstającego podczas oddzielania nadmiaru DB24C8 na kolumnie ze złożem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

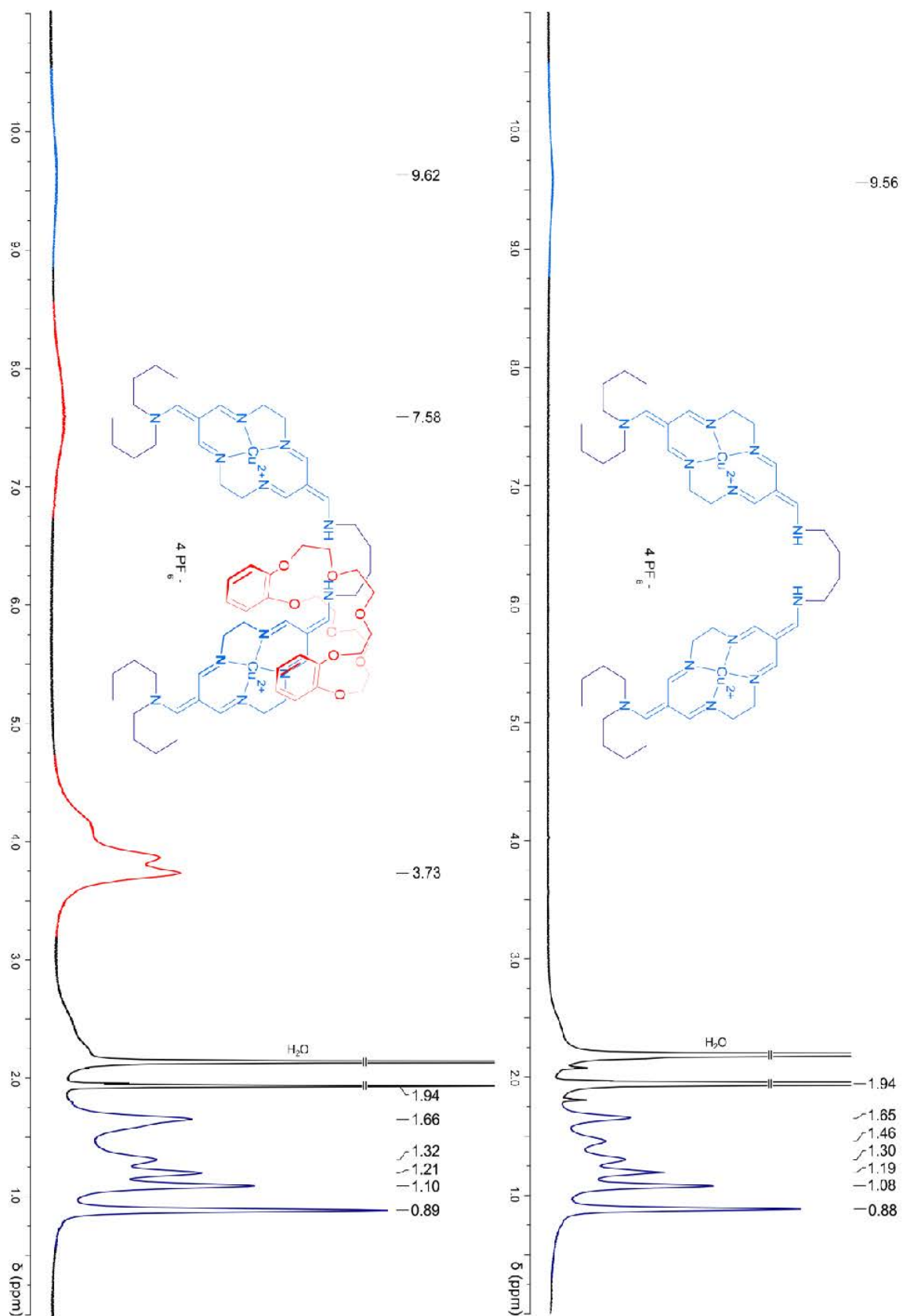
Na Rysunku 15.5 zaprezentowałem widma  $^1\text{H}$  NMR osi  $40\text{NiNi}^{4+}$  oraz rotaksanu  $40\text{NiNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$ . W przypadku osi, w obszarze od 0.9 do 1.7 ppm obecne są sygnały pochodzące od większości protonów podstawników dibutyloaminowych i putrescynowego łącznika. Wyjątek stanowią jądra  $^1\text{H}$  w grupach  $\text{NCH}_2$ , które wraz z mostkami etylenodiaminowymi jednostek  $\text{TAM}^{2+}$  pojawiają się przy przesunięciu chemicznym około 3.5 ppm. Kolejny zespół sygnałów rezonansowych w obszarze 7.5-8.2 ppm pochodzi od protonów w grupach  $\text{CH}=\text{N}$ ,  $=\text{CHN}$  i  $\text{NH}$ .

Widmo rotaksanu  $40\text{NiNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$ , będącego cząsteczką dynamiczną, w której dochodzić może do rotacji i translokacji obu komponentów względem siebie, istotnie różni się od widma samej osi. Przede wszystkim w widmie pojawiają się nowe sygnały pochodzące od jąder  $^1\text{H}$  eteru koronowego ( $\text{OCH}_2$  3.7-4.0 ppm oraz  $\text{H}_{\text{Ar}}$  6.84 ppm), a ponadto postać sygnałów tych protonów osi rotaksanowej, które znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie komponentu eterowego ulega znaczącym zmianom. Dotyczy to głównie grup  $\text{NCH}_2$  oraz  $\text{CH}=\text{N}$ ,  $=\text{CHN}$  i  $\text{NH}$ . Sygnały rezonansowe pochodzące od podstawników  $\text{NBu}_2$  nie ulegają znaczącym zmianom, ponieważ ugrupowania te są peryferyjnymi fragmentami cząsteczki.



Rysunek 15.5. Widma  $^1\text{H}$  NMR osi rotaksanowej  $40\text{NiNi}^{4+}$  i [2]rotaksanu  $40\text{NiNi}^{4+} \cdot \text{DB24C8}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz). Pod sygnałami podano teoretyczne i eksperymentalne wartości całek.





Rysunek 15.6. Widma  $^1\text{H}$  NMR osi rotaksanowej  $40\text{CuCu}^{4+}$  i [2]rotaksanu  $40\text{CuCu}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz).

Odmianą postacią mają przedstawione na *Rysunku 15.6* widma związków **40CuCu<sup>4+</sup>** i **40CuCu<sup>4+</sup>·DB24C8**. Ze względu na obecność niesparowanego elektronu w jonie Cu<sup>2+</sup>, neutralne i kationowe kompleksy miedziowe wykazują właściwości paramagnetyczne. Czasy relaksacji pobliskich jąder magnetycznie czynnych ulegają skróceniu, w związku z czym znacząco zwiększają się szerokości połówkowe pików. Jądra <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C najbliższe centrum metalicznemu (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, a także prawdopodobnie jądra w grupach CH=N) są wręcz niewidoczne w widmach <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR kompleksów TAMCu.

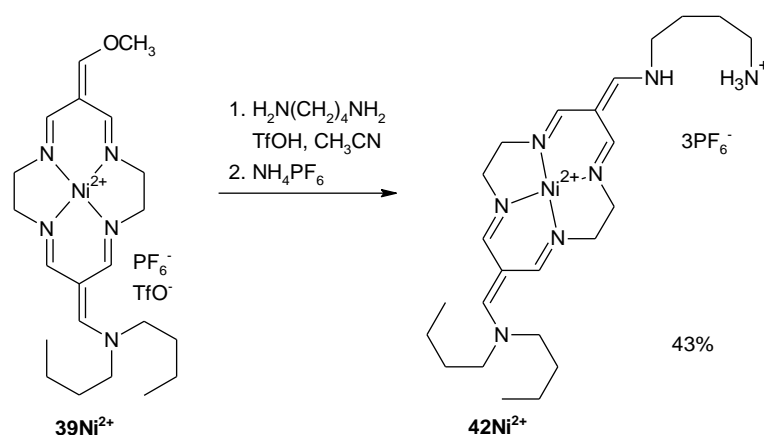
### Rotaksan o dwóch różnych stacjach oddziaływania

Synteza przełącznika molekularnego - rotaksanu heterodinuklearnego zawierającego po jednej jednostce TAMNi<sup>2+</sup> oraz TAMCu<sup>2+</sup> wymagała otrzymania pochodnej kompleksu **39M<sup>2+</sup>** sfunkcjonalizowanej putrescyną w stosunku 1:1 (w reakcjach przedstawionych na *Schemacie 15.3* cząsteczki tego związku stanowią produkty pośrednie, uczestniczące w tworzeniu pseudorotaksanu z DB24C8). Syntezę docelowego kompleksu zrealizowałem w reakcji polegającej na dodaniu do roztworu **39M<sup>2+</sup>** równomolowej ilości putrescyny z kwasem triflatowym (*Schemat 15.7*). Rolą kwasu było protonowanie jednej z dwóch grup NH<sub>2</sub> w diaminie i ograniczanie jej obustronnej funkcjonalizacji prowadzącej do niepożądanego osi **40NiNi<sup>4+</sup>**.

Należy podkreślić, że przedstawiona metoda jest odmienna od standardowego sposobu prowadzenia reakcji o stechiometrii 1:1 pomiędzy związkami jedno- a dwufunkcyjnymi. Z reguły, aby tego rodzaju proces zachodził wydajnie związek jednofunkcyjny należy wkraplać do nadmiaru związku dwufunkcyjnego (np. *Schemat 13.2*, reakcja **14** → **29**), ponieważ tym sposobem ogranicza się powstawanie niepożądanego produktu reakcji o stechiometrii 2:1. Zastosowanie takiego teoretycznie właściwego podejścia do syntezy kompleksu **42Ni<sup>2+</sup>** dawało jednak odwrotny do oczekiwanego skutek - w ogóle nie obserwowałem powstawania pożądanego związku.

Z pozoru słuszne odwrócenie kolejności dozowania reagentów, tj. dodanie **39M<sup>2+</sup>** do roztworu putrescyny z kwasem prowadziło do mieszaniny niezidentyfikowanych produktów ubocznych i osi rotaksanowej **40NiNi<sup>4+</sup>**. Nieoczekiwany przebieg reakcji wynikał zapewne z transferu H<sup>+</sup> z grupy NH<sub>3</sub><sup>+</sup> świeżo powstałego trikationu **42Ni<sup>2+</sup>** do grupy NH<sub>2</sub> monokationu H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>TfO<sup>-</sup>. Obustronnie protonowana diamina nie wchodziła w reakcję z kolejną cząsteczką **39M<sup>2+</sup>**, która w konsekwencji reagowała ze zdeprotonowaną aminą **42Ni<sup>2+</sup>**.

Jeszcze bardziej zaskakujący przebieg miało wkraplanie roztworu **39M<sup>2+</sup>** do 10-krotnego nadmiaru putrescyny w acetonitrylu, podczas którego obserwowałem natychmiastowe i ilościowe wytrącanie osadu, który okazał się niemal czystym kompleksem bismakrocyclicznym z łącznikami tetrametylenowymi. **bismNiNi<sup>4+</sup>C4** (obecność



Schemat 15.7. Synteza związku  $42\text{Ni}^{2+}$  z  $39\text{Ni}^{2+}$  i putrescyny w obecności kwasu triflatowego.

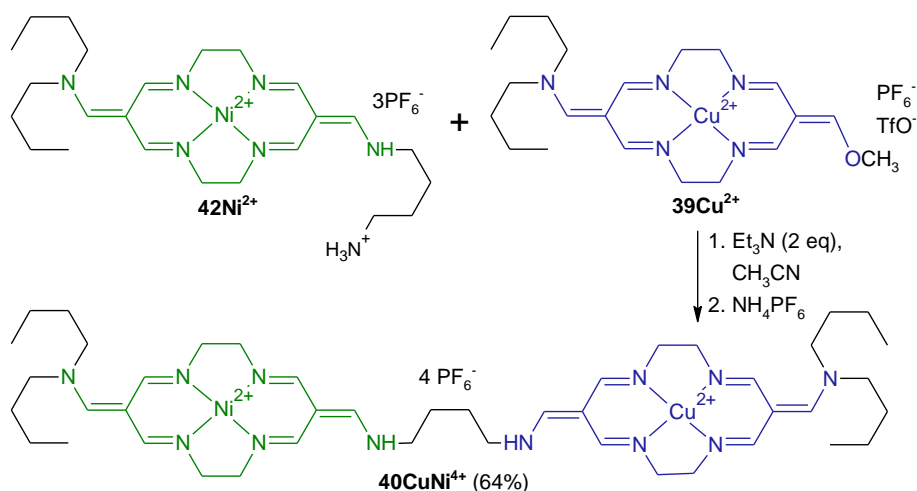
stwierdzona na podstawie widma masowego:  $m/z$  357.14  $[\text{M}-2\text{H}]^{2+}$ , 238.43  $[\text{M}-\text{H}]^{3+}$ , 179.07  $[\text{M}]^{4+}$ ). Warto zaznaczyć, że tworzenie tego związku było efektem podstawienia grup dibutyloaminowych w  $39\text{M}^{2+}$ , według mechanizmu addycji-eliminacji analogicznego do procesu DCC kompleksu **bismNiNi** $^{4+}$ , dyskutowanego w *Rozdziale 12*.

Jedyna spośród badanych efektywna metoda syntezy  $42\text{Ni}^{2+}$ , przedstawiona na powyższym schemacie, pozwalała na uzyskanie produktu z umiarkowaną, 43%-ową wydajnością po wymianie jonów i oczyszczeniu chromatograficznym. W tym celu mieszaninę poreakcyjną adsorbowałem na kolumnie z silanizowanym żelem krzemionkowym i przetaczałem wodny roztwór  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  i  $\text{HPF}_6$  celem wyparcia anionów  $\text{TfO}^-$ . Następnie wypłukiwałem nadmiar soli amonowych ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{OTf}$ ) i eluowałem roztworem  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ . Wodorozpuszczalną próbkę czystego osadu kompleksu uzyskałem po całkowitym odparowaniu roztworu.

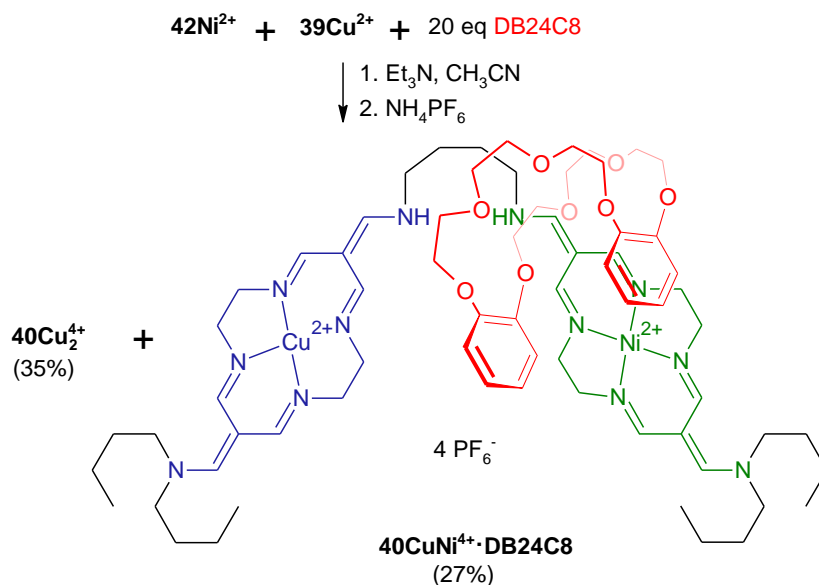
Protonowaną aminę  $42\text{Ni}^{2+}$  wykorzystałem następnie do przeprowadzenia reakcji z kompleksem miedziowym  $39\text{Cu}^{2+}$ . Oba związki nie wchodziły ze sobą w reakcję dopóki grupa  $\text{NH}_3^+$  związku  $42\text{Ni}^{2+}$  nie została zneutralizowana dodatkiem trietyloaminy. Powstałą heterodinuklearną oś rotaksanową  $40\text{CuNi}^{4+}$  wydzieliłem chromatograficznie, uzyskując produkt z wydajnością 64% (*Schemat 15.8*).

Zgodnie z oczekiwaniami, powtórzenie powyższej syntezy w układzie zawierającym nadmiar dibenzo-24-korony-8, doprowadziło do otrzymania miedziowo-niklowego [2]rotaksanu  $40\text{CuNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$  (*Schemat 15.9*). Związek ten był przełącznikiem molekularnym, co potwierdziły szczegółowe badania elektroanalityczne (*Rozdział 16*).

Podobnie jak w przypadku dwóch poprzednich rotaksanów, powyższą syntezę przeprowadziłem z użyciem 10 eq DB24C8 w przeliczeniu na jedną jednostkę  $\text{TAM}^{2+}$  (tu  $39\text{Cu}^{2+}$  i  $42\text{Ni}^{2+}$ ). Nadmiar DB24C8 liczony względem cząsteczki  $42\text{Ni}^{2+}$ , z którą eter koronowy tworzy pseudorotaksan wynosił 20 eq. Był więc dwukrotnie większy niż w reakcjach przedstawionych na *Schemacie 15.2*, przyczyniając się do uzyskania największej wydajności ze wszystkich trzech syntez (27%).

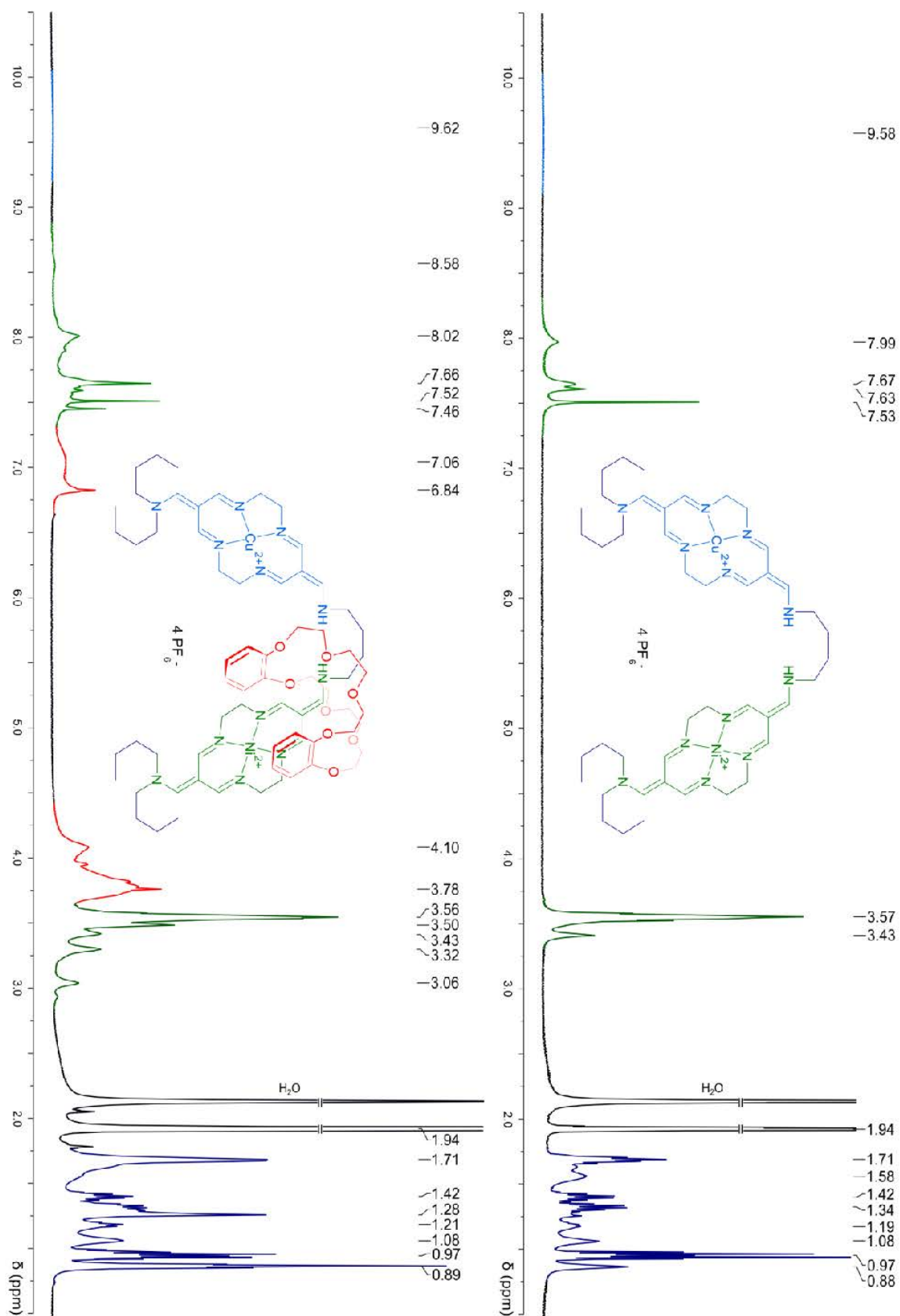


Schemat 15.8. Synteza heterodinuklearnej osi rotaksanowej z kompleksów  $39\text{Ni}^{2+}$  i  $42\text{Ni}^{2+}$ .



Schemat 15.9. Synteza rotaksanu  $40\text{CuNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$  - przełącznika molekularnego o dwóch różnych stacjach oddziaływania.

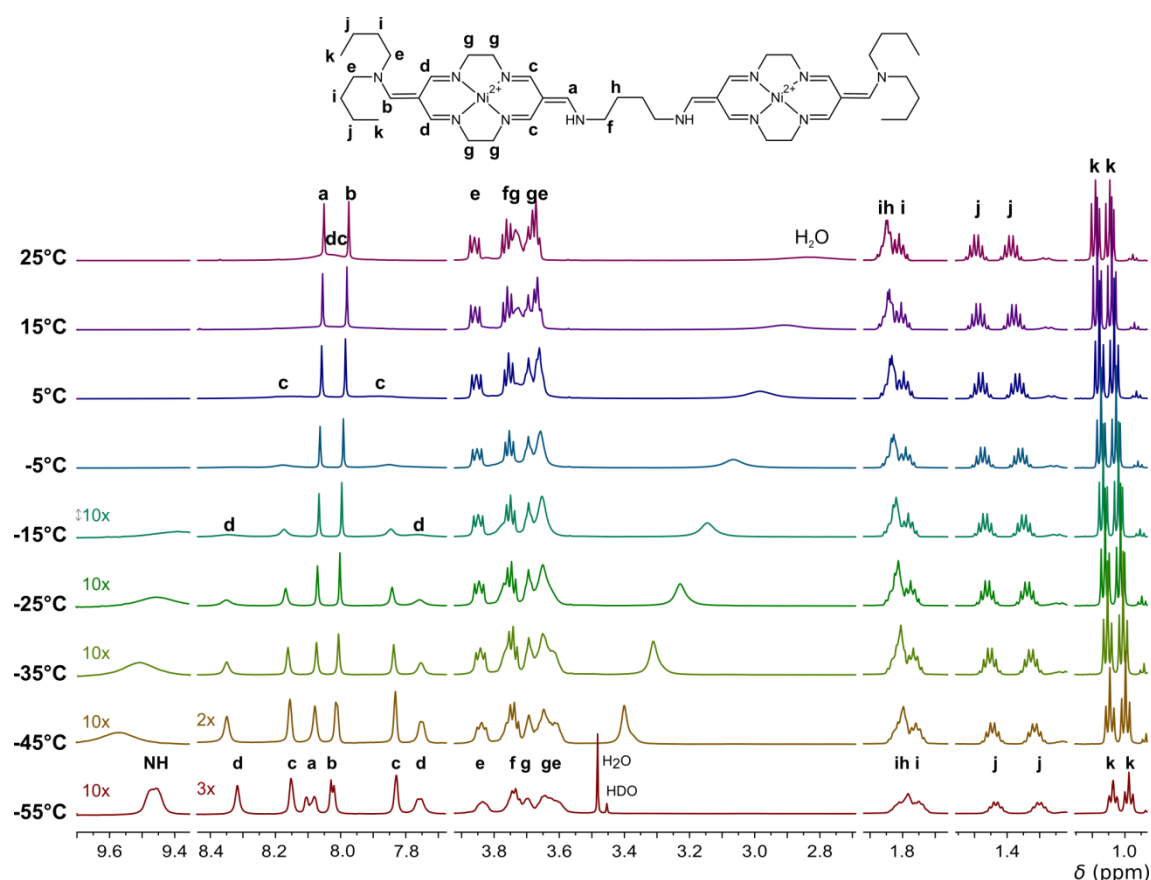
Na Rysunku 15.10 zaprezentowałem widma  $^1\text{H}$  NMR osi miedziowo-niklowej i rotaksanu  $40\text{CuNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$ . Warto zwrócić uwagę na komplikację kształtu sygnałów pochodzących od protonów eteru dibenzokoronowego, w porównaniu z widmami rotaksanów homodinuklearnych. Przykładowo, sygnał protonów aromatycznych ( $\sim 7$  ppm) ulega rozbiću na dwa fragmenty. Fragment o mniejszej szerokości połówkowej pochodzi najprawdopodobniej od zewnętrznej grupy katecholowej, zaś poszerzeniu ulega wewnętrzny pierścień oddziałujący jednocześnie z obiema jednostkami TAM $^{2+}$  i doświadczający wpływu paramagnetycznego kationu Cu $^{2+}$ .



Rysunek 15.10. Widma  $^1\text{H}$  NMR osi rotaksanowej  $40\text{CuNi}^{4+}$  i [2]rotaksanu  $40\text{CuNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz).

Ostatnim etapem pracy doktorskiej było zbadanie procesów dynamicznych zachodzących w otrzymanych rotaksanach. Jak wykazały badania, postać widm  $^1\text{H}$  NMR diamagnetycznych kompleksów  $40\text{NiNi}^{4+}$  oraz  $40\text{NiNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$  zależna była od temperatury - w obydwu cząsteczkach miały miejsce procesy dynamiczne, które wobec spadku temperatury ulegały spowolnieniu w relacji do skali czasu eksperymentu NMR.

W przypadku związku  $40\text{NiNi}^{4+}$  (Rysunek 16.1) obserwowane na widmach  $^1\text{H}$  NMR zmiany wynikają z wyhamowania rotacji podstawników wokół egzocyklicznych wiązań C=C. W temperaturze 25 °C sygnały rezonansowe protonów **a** i **b** są singletami, ponieważ jądra te znajdują się najbliżej osi rotacji i w najmniejszym stopniu odczuwają zmiany otoczenia. Protonom typu **c** oraz **d** odpowiadają uśrednione sygnały o dużej szerokości, ale już w temperaturze 5 °C widoczne stają się dwa szerokie sygnały magnetycznie nierównocennych jąder  $^1\text{H}$  typu **c**, różniących się relacją przestrzenną względem podstawników wiązania C=C (H i NHR). Spowolnieniu drugiego procesu dynamicznego, jakim jest rotacja wokół zewnętrznych wiązań C=C przy podstawnikach  $\text{NBu}_2$ , towarzyszy rozdzielenie sygnału protonów typu **d** obserwowane w temperaturze -15 °C. Równocześnie uwidocznieniu ulega proton NH (spowolnienie wymiany), który sprzęga się z protonem **a** ( $^3J = \sim 15$  Hz w -55 °C).



Rysunek 16.1. Widma  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) kompleksu  $40\text{NiNi}^{4+}$  zarejestrowane w temperaturach -55 - 25 °C.

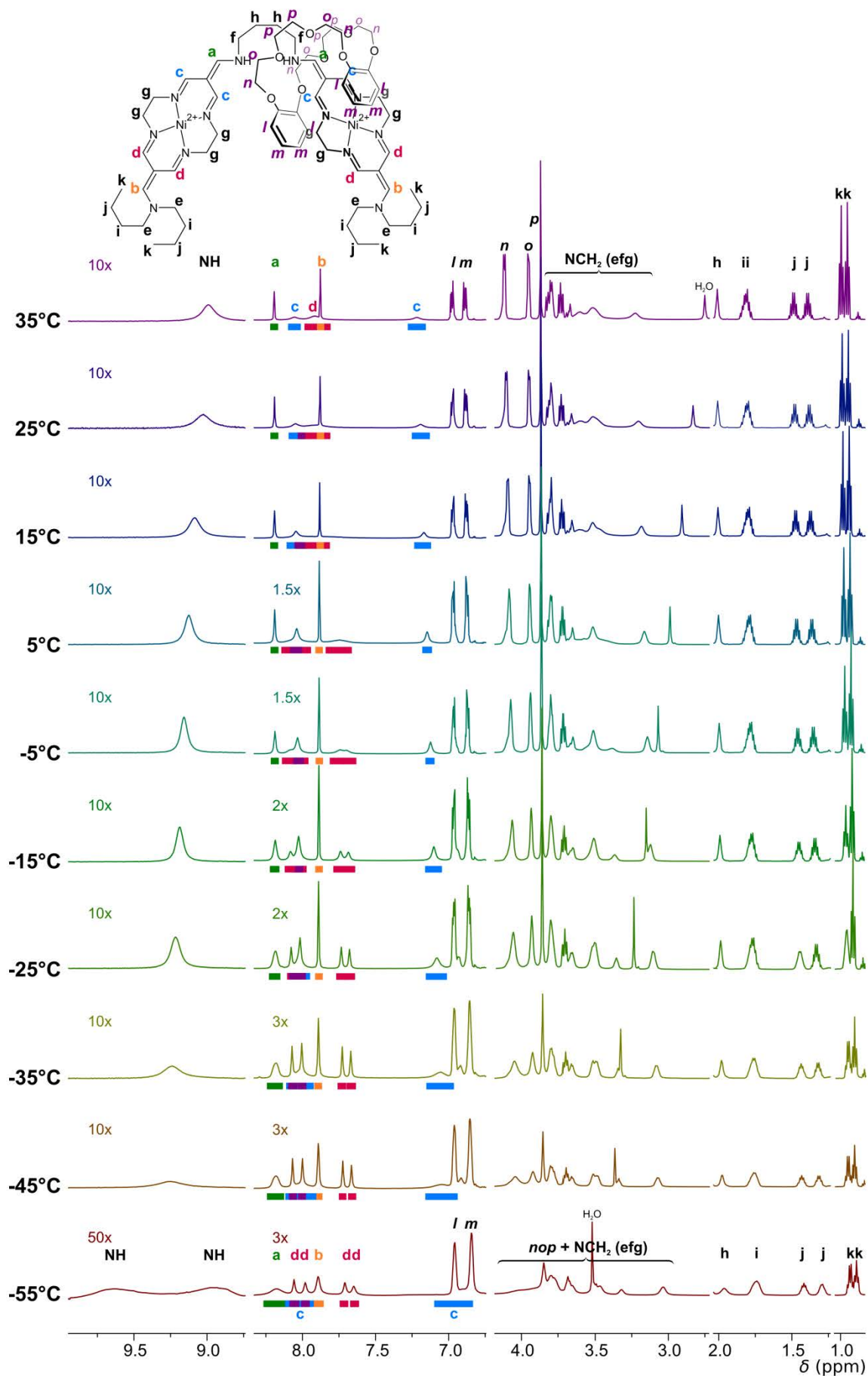
Bardziej złożony charakter wykazują zmiany widm  $^1\text{H}$  NMR wahadłowca molekularnego  $40\text{NiNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$ , w którym eter koronowy i oś rotaksanowa mogą przemieszczać się względem siebie. W temperaturze pokojowej zjawisko to najprawdopodobniej zachodzi szybko zważywszy na niską barierę energetyczną translokacji wynikającą z niewielkiej długości i średnicy łącznika putrescynowego, a spowolnieniu ulega dopiero po wyhamowaniu rotacji wokół wiązań  $\text{C}=\text{C}$  cząsteczki.

Obecność komponentu DB24C8 w przestrzeni pomiędzy jednostkami  $\text{TAMNi}^{2+}$  powoduje, że nawet w temperaturze  $35\text{ }^\circ\text{C}$  proces rotacji wokół wewnętrznych wiązań  $\text{C}=\text{C}$  jest powolny. Obu zróżnicowanym ze względu na otoczenie protonom typu **c** odpowiadają dwa sygnały rezonansowe. Wraz ze zmniejszeniem temperatury od  $35$  do  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  ulegają one wyostrzeniu, podobnie jak sygnał protonów **NH**. Oba te zjawiska świadczą o dalszym wyhamowaniu rotacji wokół wewnętrznych wiązań  $\text{C}=\text{C}$ . Z kolei rotacja wokół zewnętrznych wiązań  $\text{C}=\text{C}$  staje się powolna w relacji do okna czasowego eksperymentu w temperaturze  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , kiedy to wcześniej szeroki sygnał protonów **d** ulega rozbićciu na dwa, zróżnicowane ze względu na relację do  $\text{NBu}_2$ . Wyhamowanie rotacji wokół wiązania  $\text{C}=\text{CHNBu}_2$  postępuje, przy czym dalszemu zmniejszaniu temperatury towarzyszą również zjawiska nieobserwowane w widmach osi  $40\text{NiNi}^{4+}$ . Sugerują one różnicowanie jednostek  $\text{TAMNi}^{2+}$  poprzez spowolnienie translokacji eteru dibenzokoronowego, tj. jego lokalizację.

Wyraźną zmianą w przedziale od  $-5$  do  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  jest wyostrzenie sygnałów **d** i ich rozbićcie na dwie nowe pary.\* W efekcie każdemu z czterech protonów typu **d** odpowiada osobny sygnał rezonansowy. Nierównocенność magnetyczna jąder wynika po pierwsze z ich relacji przestrzennej względem podstawnika  $\text{NBu}_2$ , a po drugie z rodzaju jednostki  $\text{TAMNi}^{2+}$ , z którą są związane (centrum otoczone lub nieotoczone DB24C8). Jednocześnie, w przedziale od  $-5$  do  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  poszerzeniu ulega sygnał protonów **NH**, których zróżnicowanie uwidacznia się dopiero w temperaturze  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ , po wyhamowaniu wymiany z  $\text{H}_2\text{O}$  (sygnał przy  $9.71\text{ ppm}$  pochodzi od jądra  $^1\text{H}$  w luce eteru koronowego). Wyraźną zmianę obserwuje się również w przypadku jednego z sygnałów **k**. Odpowiada on pierwotnie nierozróżnialnym grupom  $\text{CH}_3$  (po jednej w każdym z podstawników  $\text{NBu}_2$ ), które odczuwają zmianę jednostek  $\text{TAMNi}^{2+}$  związaną z lokalizacją DB24C8. W efekcie zmiany przesunięć chemicznych oba niecentralnie nakładające się tryplety dają sygnał przypominający kwartet (intensywność linii 1:3:3:1).

Należy również zauważyć, że choć w przedziale od  $-5$  do  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  sygnał protonów **a** i oba sygnały protonów typu **c** poszerzają się, to nawet w  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  nie ulegają oczekiwanemu rozbićciu na nowe pary. Wyjaśnienie tej obserwacji nie było możliwe z uwagi na praktyczne ograniczenia związane z temperaturowymi eksperymentami NMR i brak możliwości śledzenia postępu dalszych zmian w temperaturze niższej niż  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ .

\* Różnice wartości  $\delta$  sygnałów protonów **d** wynoszą  $0.34\text{ ppm}$  ze względu na relację do podstawników wiązania  $\text{C}=\text{C}$  i  $0.06\text{ ppm}$  ze względu na zróżnicowanie jednostek  $\text{TAMNi}^{2+}$  przez lokalizację DB24C8. Ostatnia wartość nie ma związku z izomerią konformacyjną cyklidenów. Jest bowiem sześciokrotnie większa od różnicy wartości  $\delta$  występującej pomiędzy izomerycznymi formami  $\text{TAMNi}^{2+}$  (gdzie izomeria wynika z wzajemnych relacji *cis* lub *trans* pomiędzy podstawnikami skrajnych wiązań  $\text{C}=\text{C}$ ).<sup>77</sup>

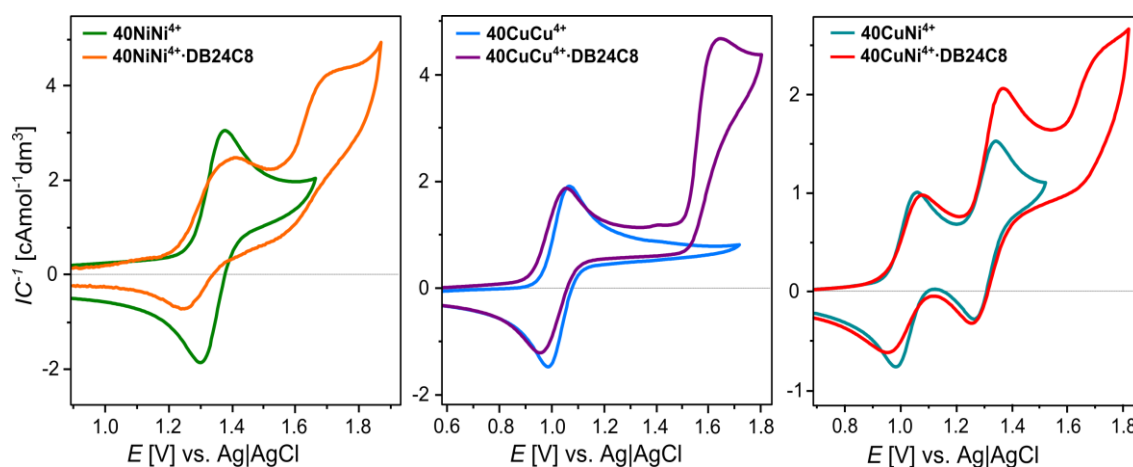


Rysunek 16.2. Widma  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) rotaksanu  $40\text{NiNi}^{4+} \cdot \text{DB24C8}$ .



Dalsze badania procesów dynamicznych zachodzących w rotaksanach przeprowadzono elektroanalitycznie, co umożliwiło wgląd w dynamiczny charakter otrzymanych cząsteczek jako potencjałowo-sterowanych przełączników molekularnych.

Wstępnej charakterystyki trzech kompleksów  $40MM^{4+}$  i trzech rotaksanów  $40MM^{4+}\cdot DB24C8$  dokonano z użyciem woltamperometrii cyklicznej (Rysunek 16.3). Woltamogramy rotaksanów różnią się od krzywych zarejestrowanych dla osi  $40MM^{4+}$  obecnością pików prądowych pochodzących od częściowo nieodwracalnego utleniania pierścieni katecholowych w DB24C8 (~1.6 V). Ponadto sygnały redoks centrów metalicznych charakteryzują się większymi wartościami szerokości połówekowych, co jest konsekwencją zmiennego w czasie otoczenia chemicznego jednostek TAM $^{2+}$ .

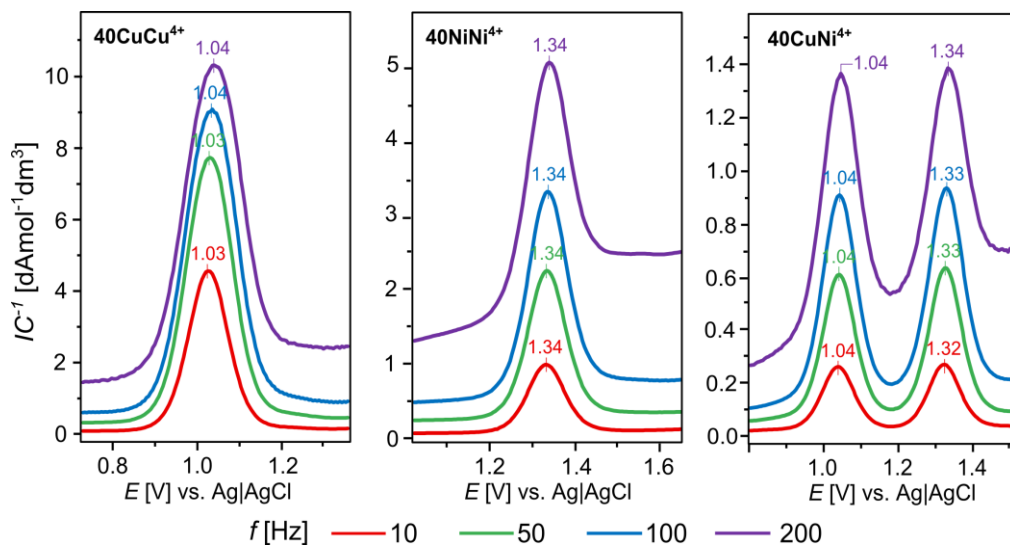


Rysunek 16.3. Woltamogramy cykliczne zarejestrowane w roztworach związków  $40MM^{4+}$  oraz  $40MM^{4+}\cdot DB24C8$  ( $CH_3CN$ ,  $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).

Procesy dynamiczne zachodzące w rotaksanach są szybkie w relacji do skali czasu pomiarów CV. Kolejne eksperymenty przeprowadzono zatem z użyciem woltamperometrii fali prostokątnej (SWV), która wyróżnia się spośród technik elektroanalitycznych dużą czułością i szybkością polaryzacji elektrody pracującej. Zmniejszenie okna czasowego eksperymentu umożliwiło wgląd w dynamikę cząsteczek, przy czym warto zauważyć, że podejście to jest odwrotne do eksperymentów NMR, gdzie desymetryzację obserwuje się dzięki spowolnieniu procesu dynamicznego, bez ingerencji w skalę czasu eksperymentu.

Woltamogramy SWV homodinuklearnych osi rotaksanowych zawierają po jednym pikie prądowym, przy 1.34 V ( $40NiNi^{4+}$ , Rysunek 16.4) lub 1.04 V ( $40CuCu^{4+}$ ), a ich postać jest niezależna od skali czasu eksperymentu, reprezentowanej przez częstotliwość  $f$ , która wyraża ilość cykli woltametrycznych rejestrowanych w ciągu sekundy. Niewystępowanie efektów czasowo-zależnych oznacza brak zjawisk dynamicznych mogących wpływać na proces redoks. Z kolei jednoczesne, dwuelektronowe utlenianie obu jednostek TAMNi $^{2+}$  w  $40NiNi^{4+}$  lub TAMCu $^{2+}$  w  $40CuCu^{4+}$  świadczy o odseparowaniu obu centrów redoks cząsteczki i braku trwałej komunikacji pomiędzy nimi. Należy zatem wnioskować,

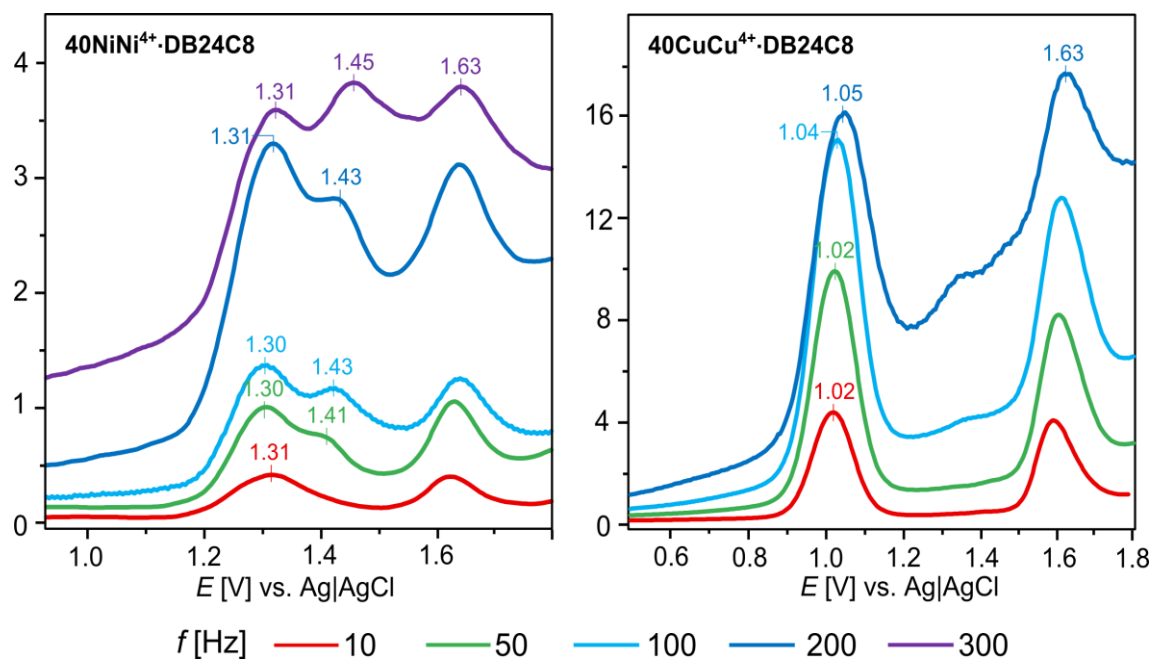
że w roztworach związków  $40MM^{4+}$  dominują „wyprostowane” konformacje minimalizujące oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy jednostkami  $TAM^{2+}$ .



Rysunek 16.4. Woltamogramy fali prostokątnej (SWV) zarejestrowane w roztworach związków  $40MM^{4+}$  ( $CH_3CN$ ,  $E_{am} = 25$  mV,  $\Delta E = 5$  mV).

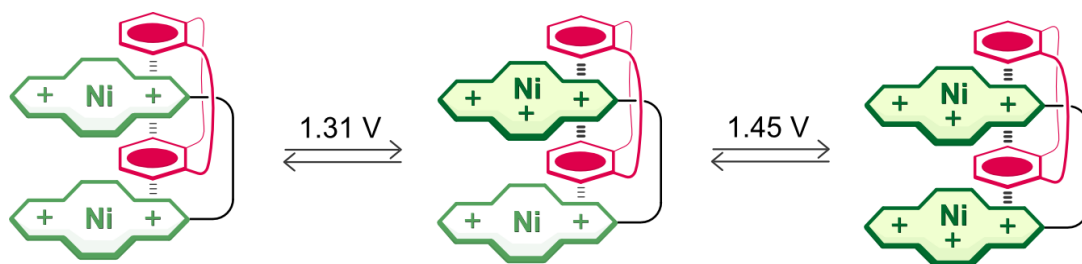
Wniosek ten potwierdza porównanie potencjału związku  $40NiNi^{4+}$  ze znaną wartością dla monomakrocyklicznych kompleksów  $TAMNi^{2+}$  (1.31 V, całkowicie nieskomunikowane centrum redoks) oraz kompleksem **bismNiNi<sup>4+</sup>C3** o podobnej długości łącznika, ale cechującym się trwałą komunikacją pomiędzy blisko związanymi centrami (dwa niezależne procesy redoks przy 1.49 i 1.59 V).<sup>77</sup> Należy również podkreślić, że potencjał jednostki  $TAMNi^{2+}$  w osi  $40CuNi^{4+}$  zmniejsza się z 1.34 V do 1.32 V ze spadkiem szybkości pomiaru, tj. zwiększeniem odległości czasowej pomiędzy dwoma obserwowanymi utlenieniami. Zmiana ta wynika ze zwiększania się udziału wyprostowanych konformacji na skutek silniejszego elektrostatycznego odpychania pomiędzy  $TAMCu^{3+}$  i  $TAMNi^{2+}$ .

Zgodnie z oczekiwaniami, właściwości związków mechanicznie związanych są odmienne. Krzywa SWV rotaksanu  $40NiNi^{4+} \cdot DB24C8$  zarejestrowana przy dużej szybkości polaryzacji elektrody zawiera dwa piki prądowe o porównywalnej powierzchni (Rysunek 16.5,  $f = 300$  Hz). Sygnały te odpowiadają dwóm równomolowym populacjom jednostek  $TAMNi^{2+}$ . Przy potencjale 1.31 V zachodzi proces redoks centrów otoczonych przez DB24C8 ( $\pi$ -donor stabilizuje wyższy stopień utlenienia stacji, więc ułatwia jej utlenienie), zaś pik prądowy 1.45 V odpowiada nieobsadzonej jednostce  $TAMNi^{2+}$ .



Rysunek 16.5. Woltamogramy fali prostokątnej (SWV) zarejestrowane w roztworach rotaksanów homodinuklearnych ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $E_{\text{am}} = 25 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 5 \text{ mV}$ ).

Należy podkreślić, że podobny przebieg miały woltamogramy homodinuklearnego katenanu **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** (Rysunek 4.7, wartości  $E$  odpowiednio 1.29 i 1.42 V).<sup>77</sup> W obu przypadkach znaczna różnica rejestrowanych wartości potencjałów wynika z oddziaływania już utlenionej jednostki TAMNi<sup>3+</sup>, która utrudnia utlenienie drugiego centrum redoks. Zjawisko to jest świadectwem małej odległości umożliwiającej komunikację pomiędzy centrami i o ile w katenanie wiązało się z makrocykliczną strukturą komponentu **bismNiNi<sup>4+</sup>**, tak w przypadku cząsteczki **40NiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** oznacza dominację „zgiętych” konformacji, w których oba  $\pi$ -akceptorowe pierścienie cyklidenowe oddziałują z  $\pi$ -donorem.

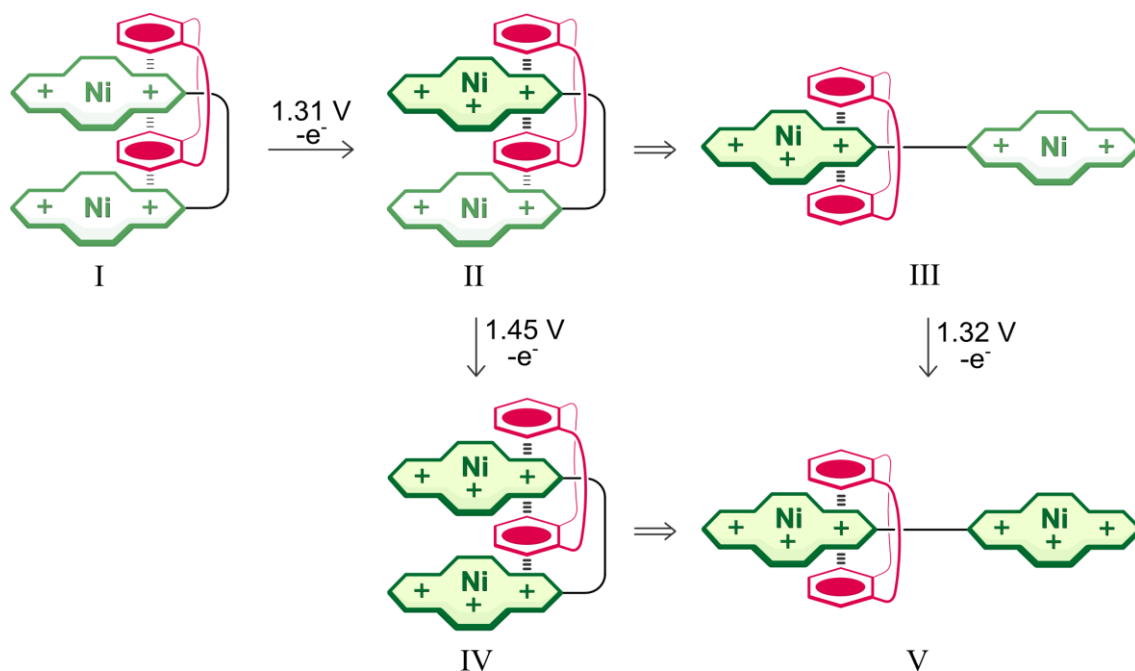


Rysunek 16.6. Proces redoks rotaksanu **40NiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** obserwowany podczas pomiaru SWV wykonanego z dużą szybkością polaryzacji ( $f = 300 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E = 5 \text{ mV}$ ,  $v = 1500 \text{ mVs}^{-1}$ ).

Separację pików prądowych, tj. rozróżnienie obu populacji kompleksów niklowych obserwuje się wyłącznie przy dużej szybkości polaryzacji elektrody pracującej. Podobnie jak woltamogram CV (Rysunek 16.3,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ), krzywa SWV zarejestrowana z małą szybkością (Rysunek 16.5,  $f = 10 \text{ Hz}$  tu równoznaczne z  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) zawiera już tylko

jeden szeroki pik prądowy z maksimum przy 1.31 V. Właściwości redoks rotaksanu, w przeciwieństwie do katenanu **bismNiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**, zależą zatem od czasu i dowodzą obecności sterowanego potencjałem procesu przełączania. Nie jest nim jednak translokacja DB24C8 - kompleksy TAM<sup>3+</sup> są silniejszymi π-akceptorami niż TAM<sup>2+</sup>, w związku z czym pierwsze utlenienie rotaksanu wyłącza wahadłowy ruch komponentów cząsteczki.

W rzeczywistości przełączenie molekularne w **40NiNi<sup>4+</sup>·DB24C8** polega na globalnej zmianie konformacji zgiętych na wyprostowane w efekcie zwiększenia się elektrostatycznego odpychania pomiędzy nowo utworzoną jednostką TAMNi<sup>3+</sup> a TAMNi<sup>2+</sup>. Ponieważ po przełączeniu centra redoks nie komunikują się, drugie oczekiwane utlenienie zachodzi przy potencjale odpowiadającym izolowanej jednostce (postulowane 1.32 V). Ponieważ proces przełączenia jest szybki w relacji do skali czasu eksperymentów SWV wykonanych z niższymi wartościami częstotliwości, na odpowiadających im woltamogramach obserwuje się zanik pików 1.45 V. Przy  $f = 10$  Hz krzywa SWV zawiera już tylko jeden sygnał o maksimum 1.31 V, które kształtuje się podczas pierwszego procesu redoks. Efektem nakładania się następczego utlenienia (1.32 V) jest wyraźne anodowe poszerzenie sygnału.



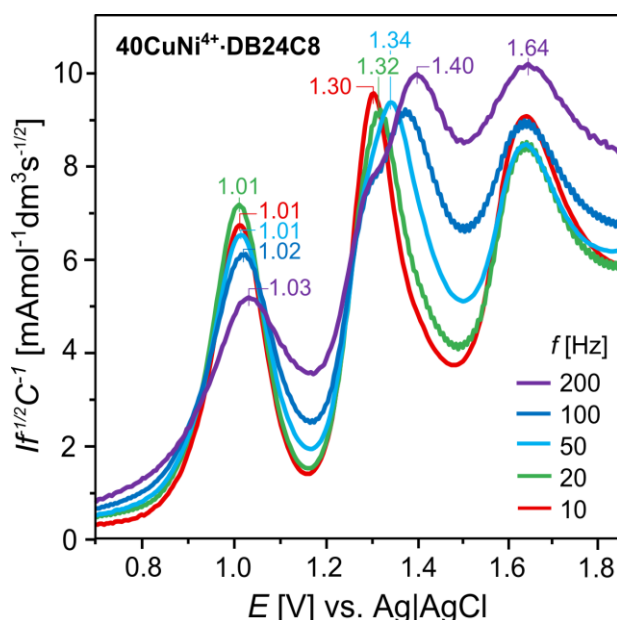
Rysunek 16.7. Mechanizm działania przełącznika molekularnego **40NiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**.

Na Rysunku 16.7 podsumowałem procesy dynamiczne zachodzące w cząsteczce **40NiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**, będącej przełącznikiem o trzech stabilnych stanach, reprezentowanych strukturami I, III i V. Wahadłowiec I utlenia się do niestabilnej formy II (1.31 V), którą można zaobserwować poprzez proces II → IV (1.45 V) przy dostatecznie szybkim pomiarze (np. gdy  $f = 300$  Hz odległość czasowa pomiędzy maksimami obu rejestrowanych pików wynosi 0.09 s). Sygnał elektrochemiczny wywołujący utlenienie I → II indukuje

przełączenie molekularne, reprezentowane na rysunku relaksacją **II** → **III**, a stabilną formę **III** obserwuje się poprzez proces jej utlenienia do wahadłowca **V** (1.32 V). Niemal całkowity przebieg przełączenia **II** → **III** widoczny jest na krzywej SWV  $f = 50$  Hz, w przypadku której odstęp pomiędzy 1.31 a 1.45 V wynosi 0.56 s.

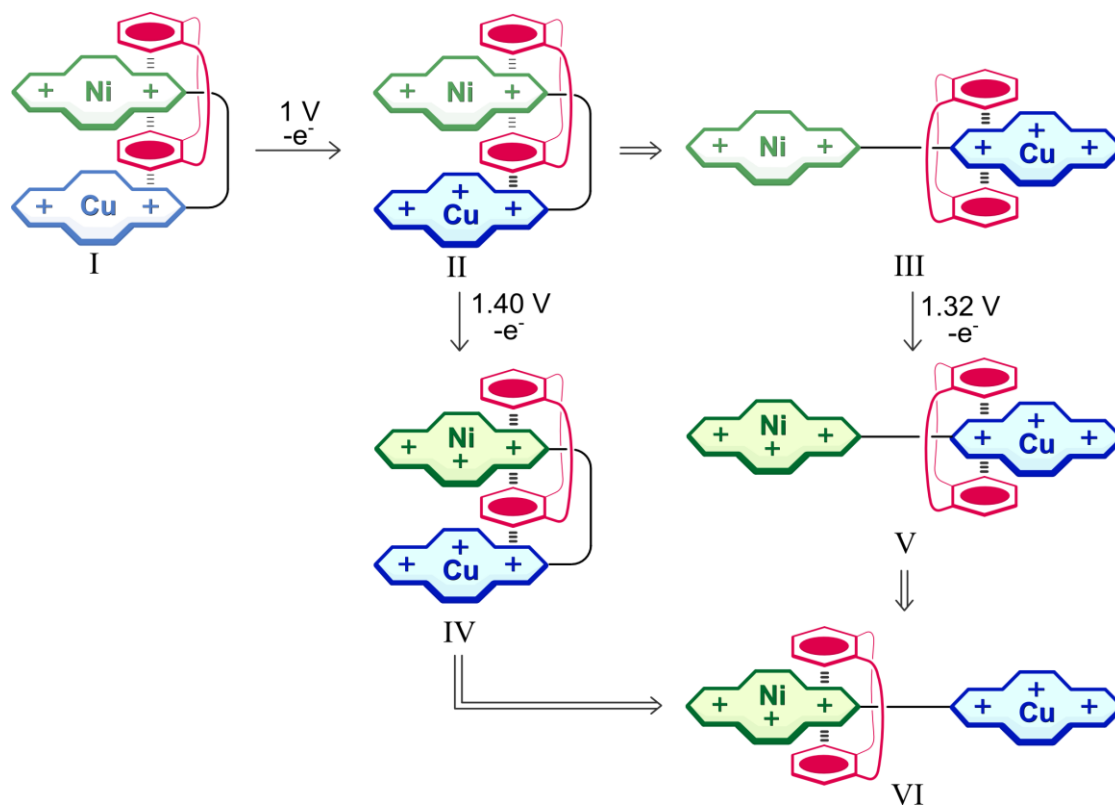
Zasada działania rotaksanu miedziowego **40CuCu<sup>4+</sup>·DB24C8** jest podobna, niemniej jednak paramagnetyczne właściwości jednostek TAMCu<sup>2+</sup> wykluczają możliwość przeprowadzenia badań z zastosowaniem spektroskopii NMR, zaś w eksperymentach SWV nie obserwuje się rozdzielania pików prądowych (Rysunek 16.5). Analogiczne zjawisko występowało w badaniach elektroanalitycznych katenanu **bismCuCu<sup>4+</sup>·DB24C8**.<sup>77</sup> W obu związkach postać krzywych woltametrycznych ma związek z małą wrażliwością potencjałów redoks kompleksów TAMCu<sup>2+</sup> na zmiany otoczenia chemicznego, skutkującą nakładaniem się sygnałów pochodzących od różnych populacji centrów miedziowych. Więckowska i in. wykazali, że stała komproporcjonacji, będąca miarą komunikacji pomiędzy centrami redoks, była w katenanie dimiedziowym (**bismCuCu<sup>4+</sup>·DB24C8**) aż dwudziestokrotnie mniejsza niż w jego niklowym odpowiedniku.<sup>77</sup>

W przypadku rotaksanu heterodinuklearnego **40CuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** woltamogramy SWV wyraźnie wskazują na zachodzenie sterowanego potencjałem elektrochemicznym przełączania molekularnego (Rysunek 16.8). Mechanizm procesu jest podobny do obserwowanego w rotaksanie diniklowym z tą różnicą, że przełączenie polega nie tylko na zmianie konformacji cząsteczki, ale i translokacji eteru koronowego z jednego centrum oddziaływania na drugie.



Rysunek 16.8. Woltamogramy fali prostokątnej (SWV) zarejestrowane w roztworze rotaksanu **40CuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** (CH<sub>3</sub>CN,  $E_{am} = 25$  mV,  $\Delta E = 5$  mV).

Mechanizm przełącznika  $40\text{CuNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$  przedstawiłem na *Rysunku 16.9*. Bogatsza w gęstość elektronową jednostka  $\text{TAMCu}^{2+}$  utlenia się jako pierwsza, a z uwagi na zgiętą konformację rotaksanu (*Rysunek 16.9*, struktura **I**) i jednostronne oddziaływanie z pierścieniem katecholowym proces ten zachodzi przy mniejszym potencjale niż w osiach  $40\text{CuNi}^{4+}$  i  $40\text{CuCu}^{4+}$ . Sygnał elektrochemiczny utleniający  $\text{TAMCu}^{2+}$  do  $\text{TAMCu}^{3+}$  indukuje wtórny proces przełączenia molekularnego **I**  $\rightarrow$  **III**, stanowiącego kombinację dwóch zjawisk dynamicznych o dużej amplitudzie ruchu. Po pierwsze dochodzi do zmiany konformacji cząsteczek rotaksanu ze zgiętych na wyprostowane (odpychanie elektrostatyczne pomiędzy  $\text{TAMCu}^{3+}$  a  $\text{TAMNi}^{2+}$ ), po drugie eter dibenzokoronowy ulega translokacji na centrum miedziowe (maksymalizacja siły oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ ). Oba procesy są przejawem dążenia układu do osiągnięcia nowego minimum energii Gibbsa w zmienionych warunkach termodynamicznych.



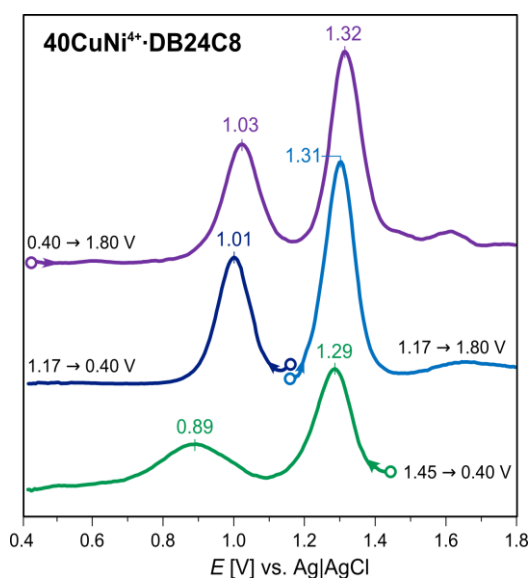
*Rysunek 16.9.* Mechanizm działania przełącznika molekularnego  $40\text{CuNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$ .

W zależności od szybkości pomiaru obserwuje się różne populacje jednostek  $\text{TAMNi}^{2+}$ . W pomiarze wykonanym przy dostatecznie szybkiej polaryzacji elektrody drugi pik utleniania występuje przy  $1.40\text{ V}$  (*Rysunek 16.8*, krzywa  $f = 200\text{ Hz}$ ). Odpowiada on potencjałowi redoks jednostki  $\text{TAMNi}^{2+}$  we wciąż nieprzełączonej formie **II** (*Rysunek 16.9*). Obserwowany potencjał jest aż o  $50\text{ mV}$  mniejszy niż w przypadku analogicznej struktury w rotaksanie  $40\text{CuNi}^{4+}\cdot\text{DB24C8}$  (*Rysunek 16.7*, **II**). Wynika to ze stabilizującego, obustronnego oddziaływania z  $\text{DB24C8}$ , a także sąsiedztwa komunikującej się słabiej

niż TAMNi<sup>3+</sup> jednostki TAMCu<sup>3+</sup>. Utlenienie niestabilnej struktury **II** przekształca ją w jeszcze mniej stabilną formę **IV**, która zmieniając konformację relaksuje do stabilnego, trzeciego stanu termodynamicznego, reprezentowanego strukturą **VI**.

W pomiarze wykonanym z mniejszą szybkością polaryzacji elektrody ( $f = 20$  Hz) obserwuje się utlenienie jednostki TAMNi<sup>2+</sup> w całkowicie przełączonym, stabilnym stanie **III**. Procesowi odpowiada pik prądowy o maksimum przy 1.32 V, co jest typową wartością  $E$  izolowanego kompleksu TAMNi<sup>2+</sup>. Produktem usunięcia elektronu ze struktury **III** jest metastabilna forma **V**, ulegająca relaksacji przez translację DB24C8 do stabilnego stanu **VI**. Krzywe rejestrowane przy pośrednich wartościach częstotliwości zawierają poszerzone piki będące wypadkowymi struktur **II**, **III** i pośrednich (ko-)konformacji.

Efekty przełączania molekularnego w cząsteczce **40CuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** były równie widoczne w pomiarach metodą wolamperometrii pulsowej normalnej (NPV). Istotą eksperymentów było zmierzenie potencjałów redoks jednostek TAM<sup>2+</sup> w stabilnych stanach przełącznika **I**, **III** i **VI**. W tym celu każdy z pomiarów poprzedzony był trwającą 2 sekundy elektrolizą przy odpowiedniej wartości potencjału. Pomiar 0.40 → 1.80 V z elektrolizą przy 0.40 V (Rysunek 16.10) odpowiada standardowym eksperymentom typu SWV.



Rysunek 16.10. Voltamogramy NPV zarejestrowane w roztworze rotaksanu **40CuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** (CH<sub>3</sub>CN,  $t_p = 70$  ms,  $t_w = 2$  s).

W eksperymentach z elektrolizą przy 1.17 V utlenieniu ulegają centra miedziowe cząsteczki **40CuNi<sup>4+</sup>·DB24C8**, a z uwagi na dostatecznie długi czas prekondukcjonowania dochodzi do całkowitego przełączenia do stanu **III**, stabilnego w tych warunkach potencjałowych. Wykonany następnie pomiar w kierunku 1.17 → 1.80 V umożliwiło pomiar potencjału redoks centrum niklowego nieobsadzonego eterem koronowym - 1.31 V. Pomiar w kierunku odwrotnym (1.17 → 0.40 V) wykazał, że wartość  $E$  jednostki TAMCu<sup>2+</sup>/TAMCu<sup>3+</sup> otoczonej DB24C8 wynosi 1.01 V.



Metoda NPV umożliwiła wykonanie jeszcze jednego eksperymentu z elektrolizą przy potencjale 1.45 V, w czasie której oba centra metaliczne cząsteczki ulegają utlenieniu, a w efekcie przełączenia uzyskiwana jest struktura **VI**. Pomiar w kierunku 1.45 → 0.40 V ujawnił zatem potencjał jednostki niklowej, która była po pierwsze otoczonej DB24C8, a po drugiej izolowana od centrum miedziowego (w wyprostowanej konformacji rotaksanu). Zgodnie z oczekiwaniami, potencjał tego centrum niklowego był najmniejszy ze wszystkich wartości obserwowanych na różnych etapach działania obu przełączników i wynosił 1.29 V.

Wynik ten potwierdza również słuszność założenia, że rotaksany w stanie o łącznym ładunku 6+ pozostają w konformacji wyprostowanej pomimo zwiększenia siły oddziaływań π-π. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że potencjał centrum miedziowego w pomiarze 1.45 → 0.40 V wynosił 0.89 V. Ta zaskakująco niska wartość odpowiada częściowo zneutralizowanej przez deprotonowanie jednostce kompleksu miedziowego (np. potencjał kompleksu **35Cu<sup>+</sup>** wynosi 0.85 V). Ponieważ czas od rozpoczęcia elektrolizy do pomiaru maksimum piku 0.89 V był relatywnie długi, najwyraźniej niestabilna w długim okresie czasu struktura **VI** o ładunku 6+ uległa zdeprotonowaniu na atomie azotu grupy NH.

Podsumowując wykazano, że rotaksan **40CuNi<sup>4+</sup>·DB24C8** jest potencjałowo-sterowanym przełącznikiem molekularnym o trzech stabilnych stanach termodynamicznych **I**, **III** i **VI** (w dłuższym okresie czasu stan **VI** ulega deprotonowaniu do produktu o łącznym ładunku 5+). Przełączenie **I** → **III** następuje na drodze zmian konformacyjno-translokacyjnych i pod wpływem sygnału potencjałowego o wartości ~1.0 V. Z kolei przełączenie **III** → **VI** zachodzi na drodze zmian translokacyjnych lub konformacyjnych i pod wpływem sygnałów potencjałowych o wartościach odpowiednio ~1.3 lub 1.4 V.



## **Część eksperymentalna**

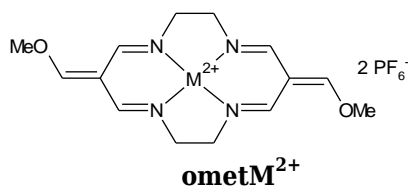
- (1) Do realizacji pracy wykorzystano następujące handlowo dostępne odczynniki: **Sigma-Aldrich** - 1,3-propanodiol (98%); 1,4-diaminobutan (99%); 1-heksanotiol (99%); 4-trytylfenol (97%); brom ( $\geq 99.5\%$ ); bromek sodu ( $\geq 99.0\%$ ); chlorek fosforu ( $\geq 99.0\%$ ); chlorek metanosulfonowy ( $\geq 99.7\%$ ); chlorek *p*-toluenosulfonowy (99%); ferrocen (99%); jodek miedzi(I) ( $\geq 99.5\%$ ); jodek potasu ( $\geq 99.0\%$ ); kwas 3,3'-ditiopropionowy (99%); *tert*-butylobenzen (99%); tlenek srebra(I) ( $\geq 99\%$ ); tris[(1-benzylo-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)metylo]amina (97%), węglan cezu (99%), węglan dietylu (99%); wodorek sodu (60%-owa dyspersja w oleju mineralnym); **ABCR** - 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en (97%); 1,7-diaminoheptan (98%); bromek tetrabutylamoniowy (99%); chlorek oksalilu (98%); heksafluorofosforan amoniowy (99.5%); heksafluorofosforan tetrabutylamoniowy (98%); kwas heksafluorofosforanowy (60% w H<sub>2</sub>O); kwas trifluorometanosulfonowy (98%); magnez (opilki do Grignarda, 99+); sita molekularne 3Å (kulki, 1-2 mm); **Fluka** - 1,3-dibromopropan (99%); jodek tetrabutylamoniowy ( $\geq 98\%$ ); heksafluorofosforan tetrabutylamoniowy ( $\geq 99.0\%$ ); trifenylofosfina ( $\geq 98.5\%$ ); **Merck** - dibutylamina ( $\geq 99\%$ ); etylenodiamina ( $\geq 99\%$ ); pentatlenek difosforu; trietyloamina ( $\geq 99\%$ ); trifluorometanosulfonian metylu ( $\geq 99\%$ ); **Chempur** - kwas solny cz.d.a.; disiarczan(IV) sodu cz.d.a.; węglan potasu cz.d.a.; wodorotlenek sodu cz.d.a.; wodorotlenek potasu cz.d.a.; **POCh** - azydek sodowy cz.; octan niklu(II) czterowodny; octan miedzi(II) jednowodny; tiomocznik cz.; **Apollo Scientific** - heksafluorofosforan amonu (99.8%); **TCI Chemicals** - dibenzo-24-korona-8. Odczynniki wykorzystywano bez oczyszczania za wyjątkiem: 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu (destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem z nad NaH); dibutylaminy, etylenodiaminy, trietyloaminy, pirydyny (destylowane z nad KOH) i dibenzo-24-korony-8 (suszona przez odparowanie z bezwodnego acetonitrylu i przechowywana w eksykatorze próżniowym nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Chlorek metylenu (Chempur) i acetonitryl (POCh) destylowano z nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i przechowywano nad sitami molekularnymi 3Å. Pozostałe rozpuszczalniki stosowano bez oczyszczania. Rozpuszczalniki deuterowane pochodziły z firmy Deutero GmbH (acetonitryl-d<sub>3</sub> 99.8% i chloroform-d 99.8%).
- (2) Kluczowe w syntezie kompleksów neutralnych substraty - związki **diolNi** i **diolCu** syntezowano zgodnie ze *Schematem 4.4* oraz *4.5* i przepisami literaturowymi.<sup>88-92</sup> Opisany w *Rozdziale 8* związek **23Ni** został otrzymany przez mgr Iwonę Mames.<sup>125</sup> Również próbki kompleksów **27Cu<sup>2+</sup>** i **28Cu<sup>2+</sup>** (*Rozdział 14*) pochodziły z zasobów Zespołu V IChO PAN.<sup>126</sup>
- (3) Dialdehydy **4M** otrzymywano wg znanej procedury (*Schemat 4.2*).<sup>84-86</sup> Jednak po wysuszeniu, a przed użyciem do syntezy **ometM<sup>2+</sup>** poddawano je oczyszczeniu chromatograficznemu na kolumnie z żelem silanizowanym. Kompleks **4Ni**

rozpuszczano, adsorbowano i eluowano z użyciem gorącego roztworu 10% CH<sub>3</sub>OH w CHCl<sub>3</sub> (60 °C), zaś w przypadku związku **4Cu** stosowano mieszaninę 10% CH<sub>3</sub>OH w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 °C). Frakcje dialdehydów zateżano, a wytrącające się z metanolu osady odsączano, przemywano Et<sub>2</sub>O i suszono w ekzykatorze próżniowym nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Wydajność oczyszczania chromatograficznego 92%.

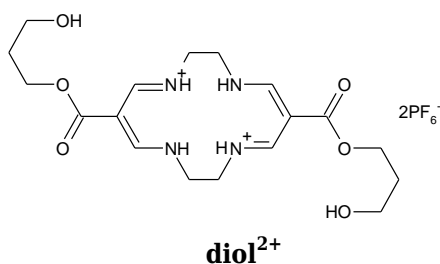
- (4) Rozdziały chromatograficzne w układzie normalnych faz prowadzono z użyciem drobnoziarnistego żelu krzemionkowego (60 PF<sub>254</sub>, Merck) lub drobnoziarnistego tlenku glinu (60 GF<sub>254</sub>, obojętny, typ E, Merck), przeznaczonych do preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej. Stosowaną techniką była podciśnieniowa błyskawiczna chromatografia kolumnowa z suchym wypełnieniem<sup>127</sup> (ang. *dry-column flash chromatography*<sup>128</sup> lub *dry column vacuum chromatography*<sup>129</sup>), prowadzona bez wysuszania złoża. W porównaniu ze standardową chromatografią kolumnową metoda umożliwiała rozdział bardziej złożonych mieszanin kompleksów neutralnych (uzyskuje się rozdzielczości porównywalne z chromatografią cienkowarstwową), będąc jednocześnie znacznie mniej czasochłonną. Technikę TLC stosowano z użyciem płytek Kieselgel 60 F<sub>254</sub> i Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> (typ E) firmy Merck. Z kolei rozdziały chromatograficzne w układzie faz odwróconych prowadzono z użyciem silanizowanego żelu krzemionkowego (Silica Gel 60 Silanized, 0.063-0.200 mm, Merck). Fazę ruchomą stanowiły mieszaniny wody z acetonitrylem i heksafluorofosforanem amonowym w zmiennych proporcjach. Technikę TLC stosowano z użyciem płytek Silica gel 60 RP-18 F<sub>254S</sub> firmy Merck.
- (5) Analizy elementarne opisanych w pracy próbek wykonywano w ramach usług serwisowych IChO PAN (aparat PERKIN-ELMER typ 240 Elemental Analyzer). Pomiary w spektrometrze mas wykonywano z wykorzystaniem dwóch źródeł jonów (desorpcja polem w przypadku kompleksów TAM<sup>0</sup> i electrospray dla TAM<sup>2+</sup>) w spektrometrach Walters Micromass GCT Premier, Mariner Perseptive Biosystem oraz MALDI Synapt G2-S. W opisach widm masowych wartości *m/z* pików wymieniane są w kolejności malejącej intensywności. Widma <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR mierzono samoobsługowo na aparacie Varian Mercury 400, a także w ramach usług serwisowych IChO PAN (spektroskopy Varian VNMRS 500 i Varian VNMRS 600). W opisach widm podano przesunięcia chemiczne sygnałów  $\delta$  (ppm) po skalibrowaniu na sygnał resztkowy rozpuszczalnika, przy czym dla widm <sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C przyjęto  $\delta$  (ppm): chloroformu 7.26 / 77.16, acetonitrylu 1.94 / 118.26, metanolu 3.31 / 49.00, wody 4.79 ppm.<sup>130</sup> W przypadku związków zawierających stopery trytylowe zastosowano następujące symbole: C<sub>a</sub> (O-C<sub>sp2</sub>); C<sub>b</sub> i H<sub>b</sub> (C<sub>sp2</sub>-H w pozycji *orto* do wiązania eterowego), C<sub>c</sub> i H<sub>c</sub> (C<sub>sp2</sub>-H w pozycji *meta* do wiązania eterowego), C<sub>d</sub> (C<sub>sp2</sub> w pozycji *para* do wiązania eterowego), C<sub>e</sub> (centralny, czwartorzędowy atom węgla w trytylfenolu), C<sub>f</sub> (C<sub>sp2</sub> w pozycji *para* do grupy *tert*-butylowej), C<sub>g</sub> i H<sub>g</sub> (C<sub>sp2</sub>-H w pozycji *meta* do grupy *tert*-butylowej), C<sub>h</sub> i H<sub>h</sub> (C<sub>sp2</sub>-H

w pozycji *orto* do grupy *tert*-butylowej), C<sub>i</sub> (C<sub>sp2</sub> związany z grupą *tert*-butylową), C<sub>j</sub> (czwartorzędowy atom węgla w grupie *tert*-butylowej), C<sub>k</sub> i H<sub>k</sub> (CH<sub>3</sub> w grupie *tert*-butylowej).

- (6) Pomiary potencjałów redoks kompleksów **15Ni**, **15Cu** oraz **16Ni** przeprowadzone zostały przez dr Urszulę E. Wawrzyniak, a krzywe CV, SWV i NPV przedstawione w *Rozdziale 17* zostały zarejestrowane przez mgr Joannę Małecką (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, zespół prof. dr hab. Renaty Bilewicz). Pomiar rentgenograficzny z rozwiązaniem struktury **40CuCu<sup>4+</sup>** wykonał dr Sławomir Domagała (WCh UW, zespół prof. dr hab. Krzysztofa Woźniaka).

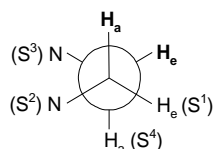


1 g oczyszczonego chromatograficznie dialdehydu **4M** (3.279 mmol) zawieszono w 80 ml bezwodnego  $\text{CHCl}_3$  i doprowadzono układ do wrzenia. Dodano 2.5 eq trifluorometanosulfonianu metylu (0.899 ml) i pozostawiono we wrzeniu przez 30 minut. Ostudzono do temperatury pokojowej i kontynuowano mieszanie przez 30 minut, po czym odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuszczono w  $\text{CH}_3\text{OH}$  i dodano roztwór 3 eq  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  w 10 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Wytrącony osad **ometM<sup>2+</sup>** odsączono i przepłukano 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Następnie przeniesiono do kolby, dodano 30 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i mieszano przez 15 minut. Ponownie odsączono, przepłukano 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 × 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  i wysuszono w eksykatorze próżniowym nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wydajność 85-90%.

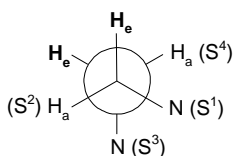


106.1 mg (0.233 mmol) kompleksu **diolCu** rozpuszczono w mieszaninie 10 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Przez roztwór przepuszczano gazowy chlorowódor (temperatura pokojowa) generowany przez wkraplanie kwasu solnego do  $\text{CaCl}_2$ , aż do momentu, w którym nastąpiła całkowita zmiana barwy na żółtą. Rozpuszczalniki odparowano, a uzyskany osad rozpuszczono w 5 ml wody, po czym dodano roztwór 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  w 0.5 ml wody. Nastąpiło natychmiastowe wytrącenie soli di(heksafluorofosforanowej) protonowanego liganda **diol<sup>2+</sup>**. Sól odsączono, przemyto 10 × 10 ml wody, 10 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , po czym wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 144.8 mg (90%).  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2$  (688.4): obliczono (%) C 31.41, H 4.39, N 8.14; wyznaczono C 31.52, H 4.36, N 8.20. ESI MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 199.1 [ $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ ]<sup>2+</sup>, 397.2 [ $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_6$ ]<sup>+</sup>, 543.2 [ $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6 \cdot \text{PF}_6$ ]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  1.99 (p,  $J = 5.3$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.51 (m, 4 H, protony aksjalne w  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.83 (t,  $J = 5.1$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.91 (m, 4 H, protony ekwatorialne w  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.44 (t,  $J = 5.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ), 7.54 (d,  $J = 15.4$  Hz, 4 H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 10.31 (br s, 4 H,  $\text{NH}$ ). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  30.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 51.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 61.0 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 65.8 ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ), 95.3 ( $\text{C}_{\text{sp}2}\text{C}(\text{O})$ ), 165.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 166.0 ( $\text{CH}=\text{N}$ ). <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) korelacje pomiędzy azotem w  $\text{CH}=\text{N}$  (-236.1 ppm) i protonami ekwatorialnymi w  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  (3.91 ppm).

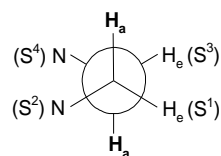
Interpretacji widma  $^1\text{H}$  NMR związku **diol** $^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$  (Rozdział 9) dokonano z pomocą autorskiego oprogramowania prof. Sławomira Szymańskiego z Instytutu Chemii Organicznej PAN, który wykonał symulację kształtu linii sygnałów rezonansowych. Dla protonów aksjalnych i ekwatorialnych mostka etylenodiaminowego wyznaczono  $^3J_{ae} = 2.04$  Hz,  $^3J_{ee} = 2.35$  Hz,  $^3J_{aa} = 10.97$  Hz. Wartości te wykorzystałem do obliczenia kątów torsyjnych w ugrupowaniu  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , używając skryptu internetowego bazującego na równaniu Karplusa.<sup>103,104</sup> Odrzucając niefizyczne kąty nieostre uzyskałem: z  $^3J_{ae} - 71^\circ$  i  $72^\circ$ ; z  $^3J_{ee} - 57^\circ$  i  $76^\circ$ ; z  $^3J_{aa} - 163^\circ, 177^\circ, 183^\circ$  i  $197^\circ$ .



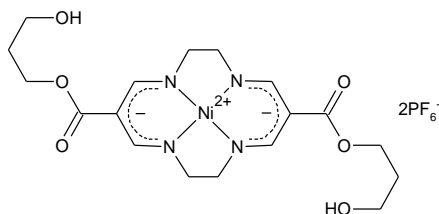
$$^3J_{ae} = 2.04 \text{ Hz}$$



$$^3J_{ee} = 2.35 \text{ Hz}$$

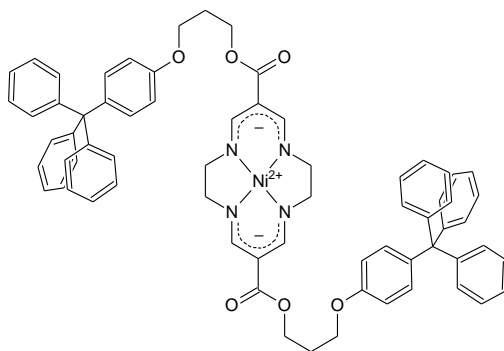


$$^3J_{aa} = 10.97 \text{ Hz}$$



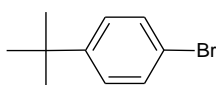
**diolNi z diol $^{2+}$**

95.5 mg soli heksafluorofosforanowej liganda **diol** $^{2+}$  (0.139 mmol) rozpuszczono w 5.0 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Dodano roztwór 41.5 mg tetrahydratu octanu niklu(II) (1.2 eq) w 4.0 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , a następnie 79.5  $\mu\text{l}$   $\text{Et}_3\text{N}$  (4.1 eq) (temperatura pokojowa). Po 2 h rozpuszczalniki odparowano. Pomarańczową pozostałość rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  (2:1<sub>obj.</sub>) i rozdzielono na kolumnie z żelam krzemionkowym, używając 8%  $\text{CH}_3\text{OH}$  w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  jako eluentu. Barwna frakcja kompleksu **diolNi** została zatężona, a następnie produkt wytrącono eterem dietylowym. Odsączono i pozostawiono do wysuszenia w eksykatorku próżniowym. Wydajność 54.8 mg (87%). Widmo  $^1\text{H}$  NMR oraz wartość  $R_F$  (TLC) zgodne z próbką **diolNi** zsyntezowaną z **6Ni**.



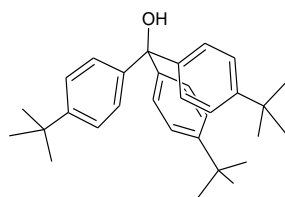
**11Ni**

0.219 g dimesylanu **7Ni** (0.360 mmola) i 242.4 mg trytylfenolu (2 eq) rozpuszczono w 30 ml bezwodnego DMF. Dodano 350 mg Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 eq) i prowadzono reakcję przez 4 dni w temperaturze pokojowej, po czym odsączono osad. Do klarownego przesączu dodano roztwór 3 g NaCl w 10 ml H<sub>2</sub>O i ekstrahowano 2 × 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Połączone frakcje organiczne przemyto 2 × 250 ml H<sub>2</sub>O, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano rozpuszczalnik. Osad z reakcji przemyto 10 × 50 ml H<sub>2</sub>O i 20 ml CH<sub>3</sub>OH. Następnie rozpuszczono w 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i połączone z osadem z ekstrakcji. Odparowano i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 0.223 g (57%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.14 (p, J = 6.2 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.34 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, J = 6.2 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>OAr), 4.33 (t, J = 6.2 Hz, 4 H, C(O)OCH<sub>2</sub>), 6.77 (m, 4 H, H<sub>b</sub>), 7.10 (m, 4 H, H<sub>c</sub>), 7.15-7.25 (comp, H<sub>g</sub>, H<sub>h</sub>, H<sub>i</sub>), 7.79 (s, 4 H, CH=N).



**12**

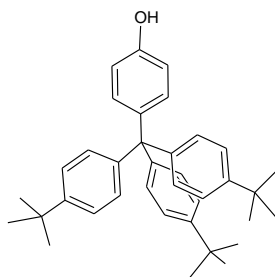
200 ml tert-butylobenzenu (1.292 mol) i 2 ml bezwodnej pirydyny umieszczono w kolbie dwuszynnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia oraz wąż zakończony lejkiem, wyprowadzony nad zlewkę ze stężonym wodnym roztworem NaOH. Zawartość kolby schłodzono do 0 °C i wkraplano 73 ml bromu (1.1 eq) przez 30 minut, po czym prowadzono reakcję w temperaturze pokojowej przez 1 h i w 50 °C przez 5 h. Następnie do kolby wkroplono 0.5 M NaOH<sub>aq</sub>, aż do odbarwienia. Frakcję organiczną oddzielono od wodnej, wysuszono siarczanem magnezu i destylowano próżniowo zbierając frakcję wrzącą przy 79-81 °C (2 mm Hg). Wydajność 256.0 g (93%). Widma <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR zgodne z dostępnymi w bazie SDBS (19612HSP-47-210, 19612CDS-01-458).<sup>131</sup>



**13**

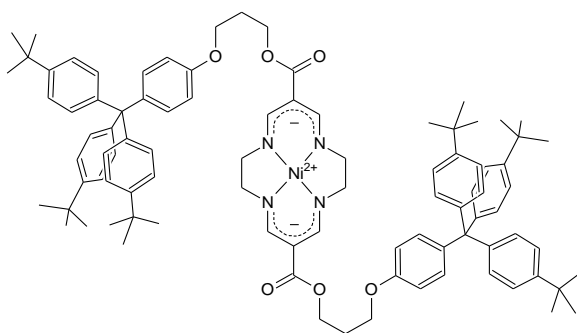
6.6 g magnezu (0.272 mol) i kryształek jodu zalano 20 ml bezwodnego Et<sub>2</sub>O. Wkraplano roztwór 42.4 ml 1-bromo-4-*tert*-butylobenzenu (0.9 eq) w 90 ml Et<sub>2</sub>O przez 2 h w temperaturze pokojowej. Po 0.5 h od zakończenia wkraplania bromku, wkraplano przez 1 h roztwór 9.88 ml węglanu dietylowego (0.3 eq) w 50 ml bezwodnego toluenu. Następnie utrzymywano reakcję w temperaturze wrzenia przez 18 h. Uzyskany klarowny, żółty roztwór wylano do schłodzonej mieszaniny 100 ml H<sub>2</sub>O z 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 3 g NH<sub>4</sub>Cl. Oddzielono frakcję organiczną, zaś wodną ekstrahowano 3 × 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Frakcje organiczne połączone, wysuszono siarczanem magnezu i odparowano do sucha. Surowy produkt rozpuszczono w 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i dodano 20 ml heksanu. Odparowano CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a wytrącony osad odsączono

i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 16.4 g (47%). Widma  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR zgodne z literaturowymi.<sup>96</sup>



**14**

20.0 g tris(*p*-*tert*-butylofenylo)metanolu (0.047 mol) zalano 40 ml bezwodnego toluenu i dodano 4.41 ml chlorku oksalilu (1.1 eq). Reakcję prowadzono w 50 °C przez 3 h, po czym odparowano rozpuszczalnik i dodano 60 g stopionego fenolu (następuje natychmiastowe pojawienie się czerwonej barwy). Układ zaargonowano i ogrzano do 150 °C. W tej temperaturze prowadzono reakcję przez 4 h, po czym oddestylowano próżniowo nadmiar fenolu. Pozostałość rozpuszczono w toluenie i przemywano 0.2 M NaOH<sub>aq</sub>, aż do momentu, w którym nie obserwowano różowego zabarwienia frakcji wodnej. Roztwór toluenowy przemyto 2 × 100 ml H<sub>2</sub>O i osuszono MgSO<sub>4</sub>. Odparowano rozpuszczalnik i rozpuszczono na gorąco w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (1:1<sub>obj.</sub>). Wytrącono z metanolu przez odparowanie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Następnie rozpuszczono na gorąco w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan (2:1<sub>obj.</sub>) i wytrącono z heksanu przez odparowanie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Uzyskany bezbarwny osad produktu odsączono, przemyto metanolem i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 20.6 g (87%). Widma  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR zgodne z literaturowymi.<sup>96</sup>



**15Ni**

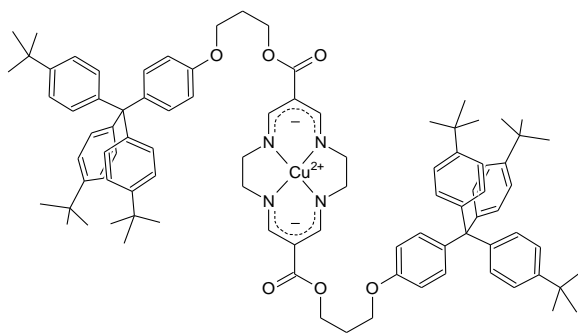
**15Ni** z **7Ni**: 0.462 g (0.759 mmol) dimesylanu **7Ni** i 0.803 g (2.1 eq) tris(*p*-*tert*-butylofenylo)(4-hydroksyfenylo)metanu rozpuszczono w 50 ml bezwodnego DMF. Dodano 1.483 g (6.0 eq) bezwodnego Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz 1 g sit molekularnych 3Å. Zawiesinę mieszano przez 3 dni w temperaturze pokojowej, po czym przefiltrowano. Klarowny przesącz wylano do 150 ml wody, a wytrącony osad odsączono, przemyto 3 × 50 ml H<sub>2</sub>O i 25 ml CH<sub>3</sub>OH. Uzyskany pomarańczowy osad wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem i rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Roztwór nałożono na kolumnę chromatograficzną z drobnoziarnistym żelem



krzemionkowym i eluowano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zebrano główną pomarańczową frakcję, zateżono, a produkt wytrącono metanolem. Przesączono, przemyto 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 0.769 g (71%).  $\text{C}_{92}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{NiO}_6$  (1426.6): obliczono (%) C 77.45, H 7.77, N 3.93; wyznaczono C 77.50, H 7.82, N 3.82. TOF MS  $\text{FD}^+$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ ): 1424.8 [ $\text{C}_{92}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{NiO}_6$ ] $^+$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.30 (s, 54 H,  $\text{H}_k$ ), 2.14 (p,  $J = 6.3$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.34 (s, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.04 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.33 (t,  $J = 6.1$  Hz, 4 H,  $\text{C(O)OCH}_2$ ), 6.77 (m, 4 H,  $\text{H}_b$ ), 7.07 (comp, 16 H,  $\text{H}_c$  i  $\text{H}_g$ ), 7.23 (m, 12 H,  $\text{H}_h$ ), 7.79 (s, 4 H,  $\text{CH=N}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  29.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{C}_k$ ), 34.3 ( $\text{C}_j$ ), 58.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 60.3 ( $\text{C(O)OCH}_2$ ), 63.0 ( $\text{C}_e$ ), 64.6 ( $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 98.3 ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{C(O)}$  w makrocyklu), 113.0 ( $\text{C}_b$ ), 124.0 ( $\text{C}_h$ ), 130.7 ( $\text{C}_g$ ), 132.2 ( $\text{C}_c$ ), 139.7 ( $\text{C}_d$ ), 144.1 ( $\text{C}_f$ ), 148.3 ( $\text{C}_i$ ), 154.9 ( $\text{CH=N}$ ), 156.6 ( $\text{C}_a$ ), 167.7 ( $\text{C=O}$ ). Przepisanie sygnałów wsparte widmem korelacyjnym  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CDCl}_3$ ). Redoks ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  M;  $v = 50$  mVs $^{-1}$ ; 0.1 M TBAHFP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{\circ} = 0.425$  V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węglą szklatego): 0.748 V (odwracalne utlenianie kompleksu,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ), 1.606 V (nieodwracalny sygnał, utlenianie liganda).

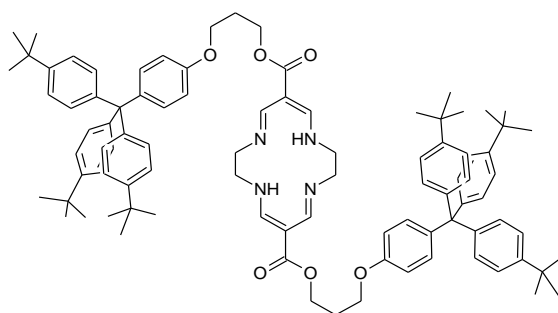
**15Ni** z  $\text{15}^{2+}(\text{Cl})_2$ : 112.0 mg (0.078 mmol) soli liganda  $\text{15}^{2+}(\text{Cl})_2$  zawieszono w 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dodano roztwór 21.2 mg (1.1 eq) tetrahydratu octanu niklu(II) w 2.0 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , a następnie 44.4  $\mu\text{l}$   $\text{Et}_3\text{N}$  (4.1 eq). Po 3 h roztwór odparowano do sucha. Pomarańczowy osad rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i oczyszczono chromatograficznie na kolumnie z żelem krzemionkowym, stosując w roli eluentu roztwór 1%  $\text{CH}_3\text{OH}$  w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Frakcja **15Ni** została zateżona, po czym wytrącono produkt poprzez dodanie  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Osad odsączono, przemyto 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 93.5 mg (84%). Widmo  $^1\text{H}$  NMR oraz wartość  $R_F$  (TLC) zgodne z próbką **15Ni** zsyntezowaną z **7Ni**.

**15Ni** z **15**: 62.3 mg liganda **15** (0.045 mmol) rozpuszczono w 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dodano roztwór 13.4 mg tetrahydratu octanu niklu(II) (1.2 eq) w 1.0 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , a następnie 13.2  $\mu\text{l}$   $\text{Et}_3\text{N}$  (2.1 eq). Po 2 h roztwór odparowano do sucha. Pomarańczowy osad rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i oczyszczono chromatograficznie na kolumnie z żelem krzemionkowym, stosując w roli eluentu roztwór 1%  $\text{CH}_3\text{OH}$  w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Frakcja **15Ni** została zateżona, po czym wytrącono produkt poprzez dodanie  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Osad odsączono, przemyto 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 55.4 mg (86%). Widmo  $^1\text{H}$  NMR zgodne z próbką zsyntezowaną z **7Ni**.



**15Cu**

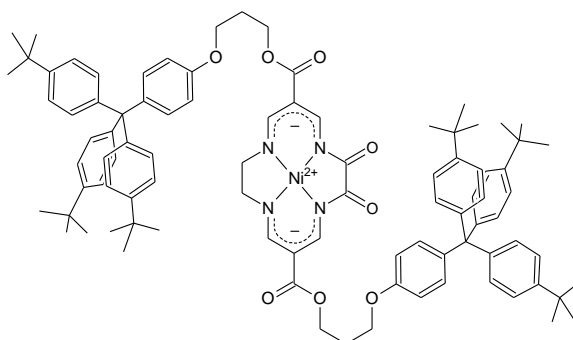
Związek ten otrzymano z **7Cu** postępując zgodnie z procedurą dla **15Ni**. Wydajność 69%.  $C_{92}H_{110}CuN_4O_6 \cdot H_2O$  (1449.5): obliczono (%) C 76.24, H 7.79, N 3.86; wyznaczono C 76.14, H 7.75, N 3.67. TOF MS  $FD^+$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $m/z$ ): 1429.9  $[C_{92}H_{110}CuN_4O_6]^+$ . Redoks ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  M;  $v = 50$   $mVs^{-1}$ ; 0.1 M TBAHFP/ $CH_2Cl_2$ ;  $E'_{Fc/Fc^+} = 0.425$  V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węglem szklanym): 0.589 V (odwracalne utlenianie kompleksu,  $Cu^{2+}/Cu^{3+}$ ),  $\sim 1.6$  V (nieodwracalny sygnał, utlenianie liganda).



**15**

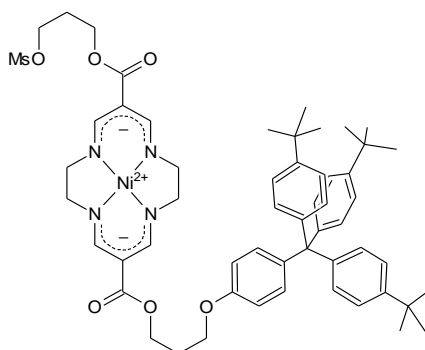
145.9 mg (0.102 mmol) **15Cu** rozpuszczono w 20 ml  $CH_2Cl_2$  i 5 ml  $CH_3OH$ . Przez roztwór przepuszczano chlorowódór do momentu, w którym nastąpiła całkowita zmiana barwy i wytrącenie żółtego osadu. Rozpuszczalniki odparowano, a uzyskany osad mieszano w 25 ml wody przez 3 h. Po tym czasie nastąpiło całkowite odbarwienie. Uzyskany chlorek liganda, **15<sup>2+</sup>**(Cl)<sub>2</sub> odsączono i przemyto 10 × 15 ml wody. Wyszuszone w eksykatorze próżniowym nad  $P_2O_5$  (wydajność 89%). Związek ten wykorzystano do syntezy **15Ni**, jednak można go również przekształcić w neutralny ligand. W tym celu suchy produkt rozpuszczono w roztworze 29.1  $\mu l$   $Et_3N$  (2.05 eq) w 3 ml  $CH_2Cl_2$ . Naniesiono na kolumnę z żelem krzemionkowym i eluowano  $CH_2Cl_2$ . Zebrano pierwszą frakcję, zatężono i wytrącono metanolem. Osad odsączono, przemyto 5 ml  $CH_3OH$ , 10 ml  $Et_2O$  i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność neutralnego produktu: 96.4 mg (69%).  $C_{92}H_{112}N_4O_6 \cdot H_2O$  (1387.9): obliczono (%) C 79.61, H 8.28, N 4.04; wyznaczono C 79.57, H 8.25, N 3.85. TOF MS  $FD^+$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $m/z$ ): 1368.7  $[C_{92}H_{112}N_4O_6]^+$ .  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  1.30 (s, 54 H,  $H_k$ ), 2.14 (p,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 3.55 (s, 8 H,  $NCH_2$ ), 4.05 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $CH_2OAr$ ), 4.33 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $C(O)OCH_2$ ), 6.77 (m, 4 H,  $H_b$ ), 7.08 (comp, 16 H,  $H_c$  i  $H_g$ ), 7.22 (m, 12 H,  $H_h$ ), 8.27 (s, 4 H,  $CH=N$ ), 12.57 (s, 2 H,  $NH$ ).  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  29.1 ( $CH_2CH_2CH_2$ ), 31.4 ( $C_k$ ), 34.3 ( $C_j$ ), 53.5 ( $NCH_2$ ), 60.4 ( $C(O)OCH_2$ ), 63.0 ( $C_e$ ), 64.6 ( $CH_2OAr$ ),

94.9 ( $C_{sp^2}C(O)$  w makrocyklu), 112.9 ( $C_b$ ), 124.0 ( $C_h$ ), 130.7 ( $C_g$ ), 132.2 ( $C_c$ ), 139.7 ( $C_d$ ), 144.1 ( $C_f$ ), 148.3 ( $C_i$ ), 156.6 ( $C_a$ ), 157.8 br ( $CH=N$ ), 168.0 ( $C=O$ ). Przypisanie sygnałów wsparte widmem korelacyjnym  $^1H$ - $^{13}C$  HSQC ( $CDCl_3$ ).



**16Ni**

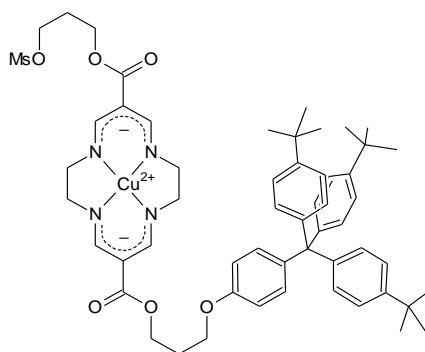
Związek ten jest produktem ubocznym syntezy **15Ni**, wydzielonym chromatograficznie podczas oczyszczania **15Ni**. Wydajności 5%.  $C_{92}H_{106}N_4NiO_8$  (1454.6): obliczono (%) C 75.97, H 7.34, N 3.85; wyznaczono C 75.85, H 7.25, N 3.75. TOF MS  $FD^+$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $m/z$ ): 1453.3 [ $C_{92}H_{107}N_4NiO_8$ ] $^+$ .  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  1.29 (s, 54 H,  $H_k$ ), 2.17 (p,  $J = 6.30$  Hz, 4 H,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 3.50 (s, 4 H,  $NCH_2$ ), 4.04 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $CH_2OAr$ ), 4.41 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $C(O)OCH_2$ ), 6.76 (m, 4 H,  $H_b$ ), 7.07 (comp, 16 H,  $H_c$  i  $H_g$ ), 7.24 (m, 12 H,  $H_h$ ), 7.98 (s, 2 H,  $CH=N$  po stronie mostka etylenowego), 8.42 (s, 2 H,  $CH=N$  po stronie mostka oksalilowego).  $^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  28.8 ( $CH_2CH_2CH_2$ ), 31.4 ( $C_k$ ), 34.3 ( $C_j$ ), 59.1 ( $NCH_2$ ), 62.0 ( $C(O)OCH_2$ ), 63.0 ( $C_e$ ), 64.2 ( $CH_2OAr$ ), 107.3 ( $C_{sp^2}C(O)$  w makrocyklu), 112.9 ( $C_b$ ), 124.0 ( $C_h$ ), 130.7 ( $C_g$ ), 132.3 ( $C_c$ ), 139.8 ( $C_d$ ), 144.1 ( $C_f$ ), 148.0 i 159.0 (dwa  $CH=N$ ), 148.3 ( $C_i$ ), 156.5 ( $C_a$ ), 164.9 ( $C(O)N$ ), 166.0 ( $C(O)O$ ). Redoks ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  M;  $v = 50$  mVs $^{-1}$ ; 0.1 M TBAHFP/ $CH_2Cl_2$ ;  $E^{\circ}_{Fc/Fc^+} = 0.425$  V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węglem szklanym): -1.072 V (odwracalna redukcja kompleksu,  $Ni^{2+}/Ni^{1+}$ , nieodwracalna w powietrzu), ~1.0 V (nieodwracalny sygnał o niskiej wartości natężenia prądu), 1.400 V (nieodwracalny sygnał, utlenianie liganda).



**17Ni**

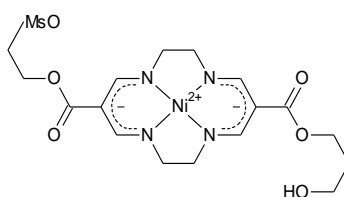
Roztwór 1.315 g (1.400 mmol) alkoholu **19Ni** w 150 ml suchego  $CH_2Cl_2$  schłodzone do 0 °C. Dodano 235  $\mu$ l  $Et_3N$  (1.2 eq) i 120  $\mu$ l (1.1 eq) chlorku mesylu. Reakcję prowadzono w 0 °C przez 2 h. Po osiągnięciu temperatury pokojowej odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość

rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i nałożono na kolumnę chromatograficzną z tlenkiem glinu. Eluowano roztworem 0.5%  $\text{CH}_3\text{OH}$  w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zebrano główną frakcję, którą zateżono, a produkt wytrącono metanolem. Osad odsączono, przemyto 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Następnie monomesylan **17Ni** wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 1.257 g (88%).  $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{NiO}_8\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1036.0): obliczono (%) C 64.93, H 7.00, N 5.41; wyznaczono C 65.00, H 7.12, N 5.39. TOF MS  $\text{FD}^+$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ ): 1016.4 [ $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{NiO}_8\text{S}$ ] $^+$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.30 (s, 27 H,  $\text{H}_k$ ), 2.13 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.01 (s, 3 H,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ), 3.35 (br s, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.04 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.29 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OMs}$ ), 4.34 (m, 4 H,  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$ ), 6.76 (m, 2 H,  $\text{H}_b$ ), 7.07 (comp, 8 H,  $\text{H}_c$  i  $\text{H}_g$ ), 7.23 (m, 6 H,  $\text{H}_h$ ), 7.79 (br s, 4 H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  28.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMs}$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 31.5 ( $\text{C}_k$ ), 35.7 ( $\text{C}_j$ ), 37.6 ( $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ), 58.8, 58.9, 60.4 (dwa  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OAr}$ ), 63.1 ( $\text{C}_e$ ), 64.6 ( $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 67.0 ( $\text{CH}_2\text{OMs}$ ), 98.3 br (dwa  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{C}(\text{O})$  w makrocyklu), 113.0 ( $\text{C}_b$ ), 124.1 ( $\text{C}_h$ ), 130.8 ( $\text{C}_g$ ), 132.3 ( $\text{C}_c$ ), 139.7 ( $\text{C}_d$ ), 144.2 ( $\text{C}_f$ ), 148.4 ( $\text{C}_i$ ), 155.1 br (dwa  $\text{CH}=\text{N}$ ), 156.7 ( $\text{C}_a$ ), 167.79 i 167.82 (dwa  $\text{C}=\text{O}$ ).



**17Cu**

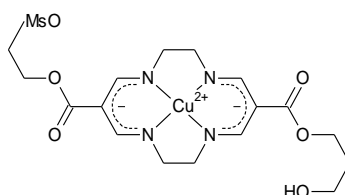
Związek ten otrzymano z **19Cu** postępując zgodnie z procedurą dla **17Ni**. Wydajność 81%.  $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{CuN}_4\text{O}_8\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1039.4): obliczono (%) C 64.62, H 6.97, N 5.38; wyznaczono C 64.51, H 7.03, N 5.39. TOF MS  $\text{FD}^+$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ ): 1021.4 [ $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{CuN}_4\text{O}_8\text{S}$ ] $^+$ .



**18Ni**

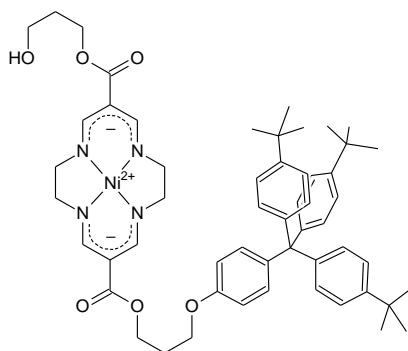
2.027 g bezwodnego diolu **diolNi** (4.473 mmol) rozpuszczono w 50 ml bezwodnej pirydyny (40 °C). Roztwór schłodzony do 0 °C i wkroplono 276.9  $\mu\text{l}$  (0.8 eq) chlorku mesylu. Reakcję prowadzono przez 45 minut w temperaturze 0 °C. Gdy mieszanina osiągnęła temperaturę pokojową odparowano pirydynę, a do pozostałego oleistego roztworu dodano 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Pomarańczowy osad odsączono, przemyto 10  $\times$  5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  i wysuszono, po czym przeniesiono go do 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Tak otrzymaną zawiesinę naniesiono na szczyt kolumny z drobnoziarnistym tlenkiem glinu (60 g). Eluowano gradientowo rozpoczynając od  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,

a kończąc na roztworze 5% CH<sub>3</sub>OH w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, co pozwoliło na zebranie kolejno frakcji **7Ni**, **18Ni** i **diolNi**. Frakcje te zateżono, po czym produkty wytrącono heksanem, odsączono, przemyto 2 × 5 ml heksanu i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność produktu ubocznego **7Ni** 9%. Odzyskano 30% substratu **diolNi**. Wydajność produktu **18Ni**: 1.412 g (56% vs. **diolNi**, lub 70% vs. MsCl). C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>8</sub>S (531.2): obliczono (%) C 42.96, H 5.31, N 10.55; wyznaczono C 43.00, H 5.51, N 10.62. TOF MS FD<sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *m/z*): 530.1 [C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>8</sub>S]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.88 (p, J = 5.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.13 (p, J = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMs), 3.03 (s, 3 H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.40 (br s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.66 (t, J = 5.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.29 (t, J = 5.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OMs), 4.35 (t, 4 H, C(O)OCH<sub>2</sub>), 7.81 i 7.82 (s, 4 H, CH=N). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 28.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMs), 32.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 37.6 (SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 58.90, 58.95, 59.19, 59.94 i 60.26 (dwa NCH<sub>2</sub>, dwa C(O)OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH), 67.0 (CH<sub>2</sub>OMs), 98.3 i 98.9 (dwa C<sub>sp2</sub>C(O) w makrocyklu), 154.9 i 155.2 (dwa CH=N), 169.0 i 169.6 (dwa C=O).



**18Cu**

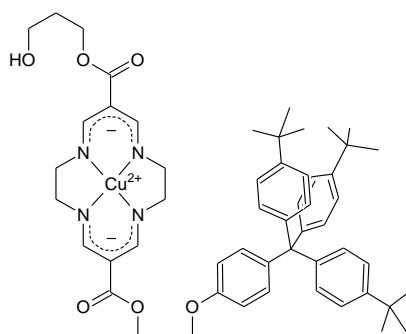
Związek ten otrzymano z **diolCu** postępując zgodnie z procedurą dla **18Ni**. Wydajność 55% vs. **diolCu** (69% vs. MsCl). C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S·H<sub>2</sub>O (554.1): obliczono (%) C 41.19, H 5.46, N 10.11; wyznaczono C 41.22, H 5.36, N 10.20. TOF MS FD<sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *m/z*): 535.1 [C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S]<sup>+</sup>.



**19Ni**

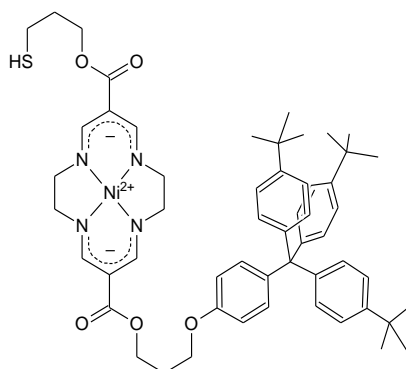
1.315 g monomesylanu **18Ni** (2.475 mmol) i 1.250 g tris(*p*-*tert*-butylofenylo)(4-hydroksyfenylo)metanu (1.0 eq) rozpuszczono w 60 ml bezwodnego DMF. Dodano 3.230 g bezwodnego Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.0 eq) i około 1.5 g sit molekularnych 3Å. Zawiesinę mieszano przez 3 doby w temperaturze pokojowej, po czym przefiltrowano przez lejek G3. Przesącz wylano do 150 ml wody, a wytrącony natychmiast pomarańczowy osad odsączono, przemyto wodą (3 × 50 ml) i wysuszono w eksykatorze nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Surowy produkt rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i nałożono na kolumnę chromatograficzną z drobnoziarnistym żelem krzemionkowym.

Jako eluentu użyto roztworu 2% CH<sub>3</sub>OH w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Zebrano główną frakcję, którą zateżono, a następnie wytrącono osad heksanem. Po odsączeniu przemyto heksanem i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 1.489 g (64%). C<sub>55</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>6</sub> (939.9): obliczono (%) C 70.29, H 7.29, N 5.96; wyznaczono C 70.55, H 7.23, N 5.76. TOF MS FD<sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *m/z*): 938.4 [C<sub>55</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.29 (s, 27 H, H<sub>k</sub>), 1.86 (p, J = 5.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.13 (p, J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 3.35 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.64 (br t, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.03 (t, J = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OAr), 4.32 (m, 4 H, C(O)OCH<sub>2</sub>), 6.75 (m, 2 H, H<sub>b</sub>), 7.06 (comp, 8 H, H<sub>c</sub> i H<sub>g</sub>), 7.21 (m, 6 H, H<sub>h</sub>), 7.78 (s, 2 H, CH=N po stronie trytylfenyłu), 7.80 (s, 2 H, CH=N po stronie grupy hydroksylowej). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 29.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 31.4 (C<sub>k</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 34.3 (C<sub>j</sub>), 58.70, 58.77, 58.83 i 59.78 (dwa NCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 60.4 (CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr), 63.0 (C<sub>e</sub>), 64.6 (CH<sub>2</sub>OAr), 98.3 i 98.9 (dwa C<sub>sp2</sub>C(O) w makrocyklu), 112.9 (C<sub>b</sub>), 124.0 (C<sub>h</sub>), 130.7 (C<sub>g</sub>), 132.3 (C<sub>c</sub>), 139.6 (C<sub>d</sub>), 144.1 (C<sub>f</sub>), 148.3 (C<sub>i</sub>), 154.9 br (CH=N), 156.6 (C<sub>a</sub>), 167.7 i 168.6 (dwa C=O).



**19Cu**

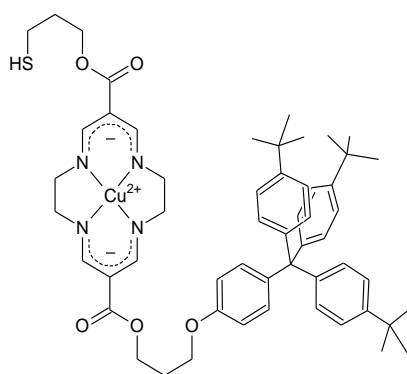
Związek ten otrzymano z **18Cu** postępując zgodnie z procedurą dla **19Ni**. Wydajność 61%. C<sub>55</sub>H<sub>68</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (962.7): obliczono (%) C 68.62, H 7.33, N 5.82; wyznaczono C 68.71, H 7.33, N 5.80. TOF MS FD<sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *m/z*): 943.3 [C<sub>55</sub>H<sub>68</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.



**20Ni**

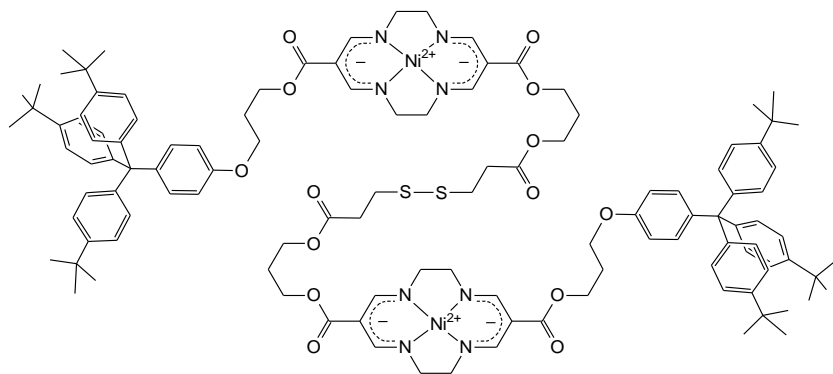
Monomesylan **17Ni** (1.100 g, 1.081 mmol) i tiomocznik (0.411 g, 5 eq) rozpuszczono w 150 ml DMF. Reakcję prowadzono w 50 °C przez 24 h, po czym odparowano połowę objętości DMF i wylano do 300 ml wody. Natychmiast wytrącony osad soli izotiuronowej odsączone, przemyto 3 × 50 ml H<sub>2</sub>O i 50 ml CH<sub>3</sub>OH. Następnie przeniesiono do kolby i zalano 300 ml

wody. Mieszając, dodano roztwór 15 g NaOH w 50 ml H<sub>2</sub>O. Układ zaargonowano i prowadzono hydrolizę przez 5 h. Następnie schłodzono mieszaninę w łaźni lodowej do 5 °C i dodawano porcjami 32 ml kwasu solnego, aż do momentu, w którym osiągnięto neutralne pH. Osad odsączono, przemyto wodą (10 × 50 ml), 10 ml CH<sub>3</sub>OH i wysuszono w eksykatorku próżniowym. Surowy produkt rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i nałożono na kolumnę chromatograficzną z droбноziarnistym żelom krzemionkowym. Eluowano roztworem 1% CH<sub>3</sub>OH w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Zebrano główną frakcję, którą zateżono, po czym wytrącono czysty produkt dodając 20 ml Et<sub>2</sub>O. Odsączono i wysuszono w eksykatorku próżniowym nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Wydajność 0.494 g (48%). C<sub>55</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>5</sub>S·H<sub>2</sub>O (973.9): obliczono (%) C 67.83, H 7.24, N 5.75; wyznaczono C 67.91, H 7.29, N 5.66. TOF MS FD<sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *m/z*): 954.4 [C<sub>55</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>5</sub>S]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.30 (s, 27 H, H<sub>k</sub>), 2.07 (p, *J* = 6.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 2.14 (p, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 2.77 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>SH), 3.36 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OAr), 4.25 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH), 4.33 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr), 6.76 (m, 2 H, H<sub>b</sub>), 7.08 (comp, 8 H, H<sub>c</sub> i H<sub>g</sub>), 7.23 (m, 6 H, H<sub>h</sub>), 7.79 (br s, 4 H, CH=N). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 29.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 29.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 31.5 (C<sub>k</sub>), 34.4 (C<sub>j</sub>), 35.68 i 35.71 (dwa CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 58.87, 58.91, 61.011, 60.499 i 61.844 (dwa NCH<sub>2</sub>, dwa C(O)OCH<sub>2</sub> oraz CH<sub>2</sub>SH), 63.2 (C<sub>e</sub>), 64.7 (CH<sub>2</sub>OAr), 98.3 i 98.4 (dwa C<sub>sp2</sub>C(O) w makrocyklu), 113.1 (C<sub>b</sub>), 124.2 (C<sub>h</sub>), 130.8 (C<sub>g</sub>), 132.4 (C<sub>c</sub>), 139.8 (C<sub>d</sub>), 144.3 (C<sub>f</sub>), 148.4 (C<sub>i</sub>), 155.0 br (CH=N), 156.8 (C<sub>a</sub>), 167.78 i 167.84 (dwa C=O).



**20Cu**

Związek ten otrzymano z **17Cu** postępując zgodnie z procedurą dla **20Ni**. Wydajność 37%. C<sub>55</sub>H<sub>68</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S·H<sub>2</sub>O (978.8): obliczono (%) C 67.49, H 7.21, N 5.72; wyznaczono C 67.55, H 7.30, N 5.61. TOF MS FD<sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *m/z*): 959.4 [C<sub>55</sub>H<sub>68</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S]<sup>+</sup>.



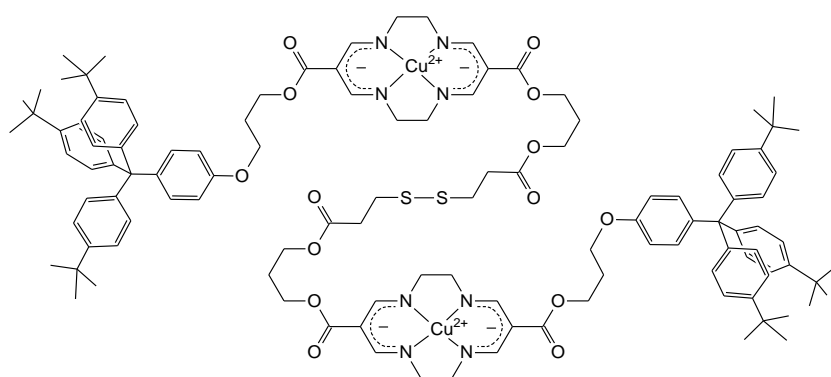
**21NiNi**

**21NiNi** z **19Ni**: 0.541 g kwasu 3,3'-ditioldipropionowego (2.575 mmol) zawieszono w 5 ml bezwodnego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dodano 15  $\mu\text{l}$  DMF i 66 ml chlorku oksalilu (3 eq). Układ zaargonowano, a po 1.5 h kiedy roztwór stał się klarowny rozpuszczalniki odparowano. Oleista pozostałość suszona była pod zmniejszonym ciśnieniem przez kolejne 30 minut w celu odparowania resztek  $(\text{COCl})_2$ . W tym samym czasie przygotowano roztwór 0.726 g alkoholu **19Ni** (0.3 eq) i 0.538 ml bezwodnej  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.5 eq) w 10 ml suchego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  z dodatkiem 0.5 g sita molekularnych 3Å. Roztwór ten schłodzono do 0 °C, po czym wkroplono w czasie 3 h roztwór dichlorku kwasu 3,3'-ditioldipropionowego w 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Po zakończeniu wkraplania mieszaninę pozostawiono na 30 minut, po czym dodano 3 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Po 15 minutach odfiltrowano sita molekularne, a przesącz odparowano do sucha. Surowy produkt rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i nałożono na kolumnę chromatograficzną z drobnoziarnistym żelem krzemionkowym, którą eluowano roztworem 1%  $\text{CH}_3\text{OH}$  w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zebrano główną frakcję i zatężono. Produkt wytrącono metanolem, odsączono, rozpuszczono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i wytrącono heksanem. Kompleks **21NiNi** ponownie odsączono, przemyto heksanem i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 0.499 g (56%).  $\text{C}_{116}\text{H}_{142}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{14}\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2072.0): obliczono (%) C 67.24, H 7.00, N 5.41; wyznaczono C 67.23, H 6.97, N 5.46. TOF MS  $\text{FD}^+$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ ): 2050.9 [ $\text{C}_{116}\text{H}_{142}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ ] $^+$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.30 (s, 54 H,  $\text{H}_k$ ), 2.02 (p,  $J = 6.3$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ), 2.14 (p,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 2.74 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4 H,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 2.93 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4 H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.36 (br s, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.04 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 4.21 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ), 4.23 (t,  $J = 6.3$  Hz, 4 H,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})$ ), 4.33 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H,  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OAr}$ ), 6.76 (m, 4 H,  $\text{H}_b$ ), 7.07 (comp, 16 H,  $\text{H}_c$  i  $\text{H}_g$ ), 7.23 (m, 12 H,  $\text{H}_h$ ), 7.79 (br s, 8 H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  28.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 31.4 ( $\text{C}_k$ ), 33.1 ( $\text{SCH}_2$ ), 34.1 ( $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 34.3 ( $\text{C}_j$ ), 58.7 i 58.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 59.8 ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 60.3 ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OAr}$ ), 61.8 ( $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 63.0 ( $\text{C}_e$ ), 64.6 ( $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 98.1 i 98.3 (dwa  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{C}(\text{O})$  w makrocyklu), 112.9 ( $\text{C}_b$ ), 124.0 ( $\text{C}_h$ ), 130.7 ( $\text{C}_g$ ), 132.2 ( $\text{C}_c$ ), 139.6 ( $\text{C}_d$ ), 144.1 ( $\text{C}_f$ ), 148.3 ( $\text{C}_i$ ), 154.9 br ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 156.6 ( $\text{C}_a$ ), 167.6 i 167.7 (dwa  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{C}=\text{O}$  przy makrocyklu), 171.6 ( $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ ). Przypisanie sygnałów wsparte widmem korelacyjnym  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CDCl}_3$ ). Redoks ( $\text{C} = 0.5$  mg/ml;  $v = 50$  mVs $^{-1}$ ; 0.1 M TBAHFP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{\circ} = 0.425$  V; elektroda odniesienia



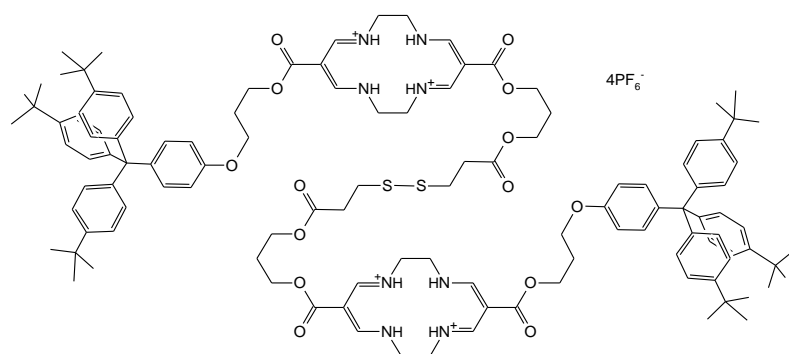
Ag/AgCl, pracująca z węglą szklistego): 0.773 V (odwracalne, dwuelektronowe utlenianie kompleksu, Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>).

**21NiNi** z **21<sup>4+</sup>**: 80.5 mg soli heksafluorofosforanowej liganda **21<sup>4+</sup>** (0.032 mmol) zawieszono w 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dodano roztwór 17.5 mg tetrahydratu octanu niklu(II) (2.2 eq) w 4 ml CH<sub>3</sub>OH, a następnie 36.2 μl Et<sub>3</sub>N (8.1 eq). Po 2 h rozpuszczalniki odparowano. Pomarańczową pozostałość rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i rozdzielono na kolumnie z żelem krzemionkowym, używając CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> jako eluentu. Barwna frakcja kompleksu **21NiNi** została zateżona, a następnie produkt wytrącono metanolem. Odsączono, przemyto 10 ml Et<sub>2</sub>O i pozostawiono do wysuszenia w eksykatorze próżniowym. Wydajność 51.3 mg (78%). Widmo <sup>1</sup>H NMR oraz wartość R<sub>F</sub> (TLC) zgodne z próbką **21NiNi** zsyntezowaną z **19Ni**.



**21CuCu**

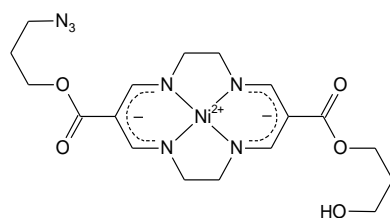
Związek ten otrzymano z **19Cu** postępując zgodnie z procedurą dla **21NiNi**. Wydajność 49%. C<sub>116</sub>H<sub>142</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2099.7): obliczono (%) C 66.36, H 7.01, N 5.34; wyznaczono C 66.40, H 7.00, N 5.08. TOF MS FD<sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, m/z): 2060.5 [C<sub>116</sub>H<sub>142</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Redoks (C = 0.5 mg/ml; ν = 50 mVs<sup>-1</sup>; 0.1 M TBAHFP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; E<sup>o</sup><sub>Fc/Fc+</sub> = 0.425 V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węglą szklistego): 0.602 V (odwracalne, dwuelektronowe utlenianie kompleksu, Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>3+</sup>).



**21<sup>4+</sup>**

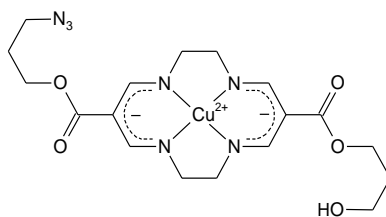
175.1 mg (0.085 mmol) kompleksu **21CuCu** rozpuszczono w mieszaninie 17 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i 4 ml CH<sub>3</sub>OH. Przez roztwór przepuszczono gazowy chlorowódor. W momencie gdy barwa roztworu była żółta dodano 500 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> w 6 ml CH<sub>3</sub>OH. Wytrącony osad odsączono

i przemyto 8 × 50 ml wody, 5 ml CH<sub>3</sub>OH i 5 ml Et<sub>2</sub>O, po czym wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 197.4 mg (92%). ESI MS (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 970.5 [C<sub>116</sub>H<sub>148</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 647.3 [C<sub>116</sub>H<sub>149</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, 485.7 [C<sub>116</sub>H<sub>150</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, 696.0 [C<sub>116</sub>H<sub>150</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>·PF<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, 1043.4 [C<sub>116</sub>H<sub>149</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>·PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 1939.9 [C<sub>116</sub>H<sub>147</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.29 (s, 54 H, H<sub>k</sub>), 2.12 (p, J = 6.2 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S), 2.27 (p, J = 6.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 2.78 (t, J = 6.9 Hz, 4 H, C(O)CH<sub>2</sub>), 2.94 (t, J = 6.9 Hz, 4 H, SCH<sub>2</sub>), 3.61 (m, 8 H, protony aksjalne w NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.97 (m, 8 H, protony ekwatorialne w NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.09 (t, J = 5.8 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>OAr), 4.28 (t, J = 6.2 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S), 4.46 (t, J = 5.9 Hz, 4 H, C(O)OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr), 4.61 (t, J = 6.4 Hz, 4 H, C<sub>sp2</sub>-C(O)OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(O)), 6.82 (m, 4 H, H<sub>b</sub>), 7.17 (comp, 16 H, H<sub>c</sub> i H<sub>g</sub>), 7.27 (m, 12 H, H<sub>h</sub>), 7.64 (m, 8 H, CH=N), 9.79 (br s, 8 H, NH). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 27.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAr), 30.9 (C<sub>k</sub>), 33.0 (SCH<sub>2</sub>), 33.8 (C<sub>j</sub>), 34.1 (C(O)CH<sub>2</sub>), 51.3 (NCH<sub>2</sub>), 60.9 (CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>), 62.0 (CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAr), 63.1 (C<sub>e</sub>), 63.8 (CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>), 65.6 (CH<sub>2</sub>OAr), 95.7 i 95.8 (dwa C<sub>sp2</sub>C(O) w makrocyklu), 113.8 (C<sub>b</sub>), 124.3 (C<sub>h</sub>), 130.3 (C<sub>g</sub>), 131.9 (C<sub>c</sub>), 140.3 (C<sub>d</sub>), 144.4 (C<sub>f</sub>), 148.4 (C<sub>i</sub>), 156.6 (C<sub>a</sub>), 164.9 i 165.1 (dwa C<sub>sp2</sub>C=O przy makrocyklu), 166.3 i 166.4 (dwa CH=N), 172.6 (C(O)CH<sub>2</sub>). Przypisanie sygnałów wsparte widmem korelacyjnym <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (CD<sub>3</sub>CN).



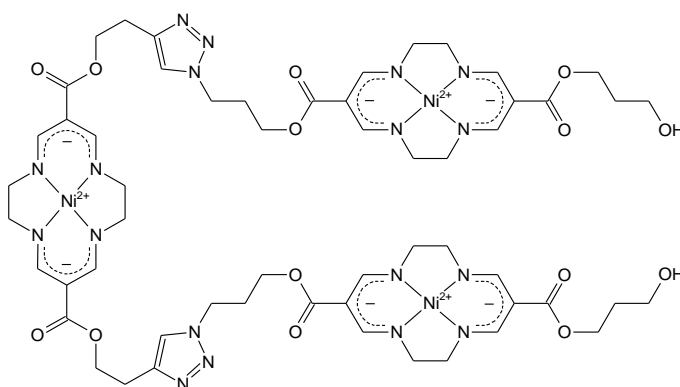
**22Ni**

396 mg kompleksu **18Ni** (0.746 mmol) rozpuszczono w 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dodano roztwór 1.212 g NaN<sub>3</sub> (25 eq) i 0.241 g bromku tetrabutylamoniowego (1 eq) w 6 ml H<sub>2</sub>O. Uzyskany układ dwufazowy zaargonowano i mieszano intensywnie przez 4 doby w temperaturze pokojowej. Oddzielono fazę organiczną, przemyto 50 ml H<sub>2</sub>O, wysuszono MgSO<sub>4</sub> i odparowano do sucha. Osad rozpuszczono w 10 ml CH<sub>3</sub>OH i pozostawiono do krystalizacji przez powolne odparowanie rozpuszczalnika. Otrzymane kryształy odsączono, przemyto 5 ml Et<sub>2</sub>O i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Wydajność 334.6 mg (94%). C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>NiO<sub>5</sub> (478.1): obliczono (%) C 45.22, H 5.27, N 20.51; wyznaczono C 45.29, H 5.26, N 20.35. TOF MS FD<sup>+</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *m/z*): 477.1 [C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>NiO<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.88 (t, J = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1.96 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 2.52 (t, J = 6.2 Hz, 1 H, OH), 3.39 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.41 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 3.66 (q, J = 5.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.25 (t, J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 4.34 (t, J = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH), 7.81 (s, 2 H, CH=N), 7.82 (s, 2 H, CH=N). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 28.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 32.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); 48.5 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>); 58.7, 58.8, 58.9, 59.8 i 60.3 (dwa C(O)OCH<sub>2</sub>, dwa NCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH); 98.0 i 98.1 (dwa C<sub>sp2</sub>C(O) w makrocyklu); 154.9 i 155.0 (dwa CH=N); 167.5 i 168.5 (dwa C=O).



**22Cu**

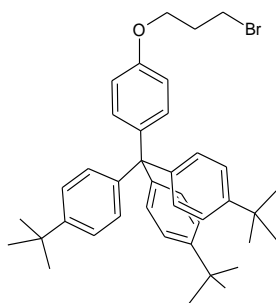
Związek ten otrzymano z **18Cu** postępując zgodnie z procedurą dla **22Ni**. Wydajność 87%.  $C_{18}H_{25}CuN_7O_5$  (483.0): obliczono (%) C 44.76, H 5.22, N 20.30; wyznaczono C 44.62, H 5.12, N 20.12. TOF MS  $FD^+$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $m/z$ ): 482.1 [ $C_{18}H_{25}CuN_7O_5$ ] $^+$ .



**24NiNiNi**

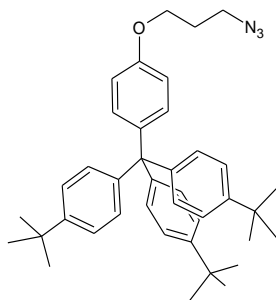
237.1 mg kompleksu **22Ni** (0.496 mmol), 118.6 mg pochodnej acetylenowej **23Ni** (0.5 eq) i 305.3 mg TBTA (tris[(1-benzylo-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)metylo]aminy, CAS: 510758-28-8) (1 eq) rozpuszczono w mieszaninie 9.5 ml  $CH_2Cl_2$  z 4.8 ml  $CH_3OH$ . Dodano 349.1 mg jodku miedzi(I) (3.2 eq), odgazowano i zaargonowano. Zawiesinę mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 dni, po czym dodano drugą porcję  $CuI$  (109 mg, 1 eq) i kontynuowano reakcję w atmosferze argonu przez kolejne 2 dni. Następnie do zawiesiny dodano 20 ml  $CH_2Cl_2$  i 10 ml  $CH_3OH$ , odfiltrowano osady, a przesącz odparowano do sucha. Uzyskany brązowy osad mieszano z roztworem 2%  $CH_3OH$  w  $CH_2Cl_2$  i ponownie przefiltrowano. Zabarwiony roztwór oczyszczano chromatograficznie na kolumnie wypełnionej drobnoziarnistym żelem krzemionkowym, stosując gradientowe eluowanie roztworami  $CH_3OH$  w  $CH_2Cl_2$  o stężeniu od 2 do 10%. Zebrano frakcję produktu, którą zatężono. Produkt wytrącono 15 ml heksanu, odsączono, przemyto 5 ml heksanu i 5 ml  $Et_2O$ . Wysuszone w eksykatorze próżniowym nad  $P_2O_5$ . Wydajność 41.1 mg (12%).  $C_{56}H_{72}N_{18}Ni_3O_{14}$  (1397.4): obliczono (%) C 48.13, H 5.19, N 18.04; wyznaczono C 48.20, H 5.22, N 17.98. TOF MS  $FD^+$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $m/z$ ): 1394.3 [ $C_{56}H_{72}N_{18}Ni_3O_{14}$ ] $^+$ , 1417.3 [ $C_{56}H_{72}N_{18}Ni_3O_{14}\cdot Na$ ] $^+$ , 697.2 [ $C_{56}H_{72}N_{18}Ni_3O_{14}$ ] $^{2+}$ , 720.2 [ $C_{56}H_{72}N_{18}Ni_3O_{14}\cdot 2Na$ ] $^{2+}$ .  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  1.86 (p,  $J = 6.0$  Hz, 4 H,  $CH_2CH_2OH$ ), 2.26 (p,  $J = 6.3$  Hz, 4 H,  $CH_2CH_2CH_2N$ ), 3.11 (br t, 4 H,  $CH_2C_{sp^2}$ ), 3.35 (s, 16 H,  $N(CH_2)_2N$  w zewnętrznych jednostkach kompleksów), 3.38 (s, 8 H,  $N(CH_2)_2N$  w kompleksie centralnym), 3.65 (t,  $J = 5.7$  Hz, 4 H,  $CH_2OH$ ), 4.19 (t,  $J = 5.7$  Hz, 4 H,  $CH_2(CH_2)_2N$ ), 4.32 (t,  $J = 6.0$  Hz, 4 H,

$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ), 4.40 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{\text{sp}2}$ ), 4.42 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4 H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.41 (br s, 2 H, protony w pierścieniach triazolowych), 7.72 (s, 4 H,  $\text{CH}=\text{N}$  w kompleksie centralnym), 7.75 (s, 4 H,  $\text{CH}=\text{N}$  w kompleksach zewnętrznych), 7.79 (s, 4 H,  $\text{CH}=\text{N}$  w kompleksach zewnętrznych).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  25.9 ( $\text{CH}_2\text{C}_{\text{sp}2}$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 47.7 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 58.75, 58.77 i 58.83 ( $\text{N}(\text{CH}_2)\text{N}$  i  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 59.87 i 59.92 ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  i  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ), 62.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{\text{sp}2}$ ), 97.8, 98.0 i 98.1 (trzy różne  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{C}(\text{O})$  w makrocyklach), 121.8 ( $\text{CH}$  w triazolu), 145.5 ( $\text{CH}_2\text{C}_{\text{sp}2}$ ), 154.9 i 155.0 ( $\text{CH}=\text{N}$  w makrocyklach), 167.5, 167.6, i 168.5 (trzy różne  $\text{C}=\text{O}$ ). Redoks ( $C = 0.5$  mg/ml;  $v = 50$   $\text{mVs}^{-1}$ ; 0.1 M TBAHFP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $E^{\circ\prime}_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0.425$  V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węglem szklanym): 0.735 V (odwracalne, trzeylektronowe utlenianie kompleksu,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ).



**29**

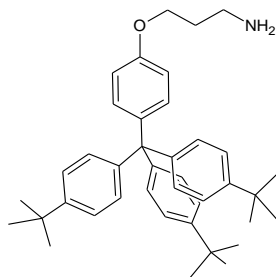
1.055 g fenolu **14** (2.090 mmol) i 1.69 ml 1,3-dibromopropanu (8 eq) rozpuszczono w 15 ml DMF (50 °C), po czym dodano 1.021 g (1.5 eq)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  i 1.444 g (5 eq)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Reakcję prowadzono w temperaturze 80 °C przez 12 h, po czym dodano 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i odfiltrowano osad. Przesącz odparowano do sucha. Pozostałość rozpuszczono w 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dodano 15 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i odparowano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Wytrącony z  $\text{CH}_3\text{OH}$  osad odsączono, przemyto  $3 \times 10$  ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i wysuszono. Wydajność 1.244 g (95%). Widmo  $^1\text{H}$  NMR zgodne z literaturowym.<sup>132</sup>



**30**

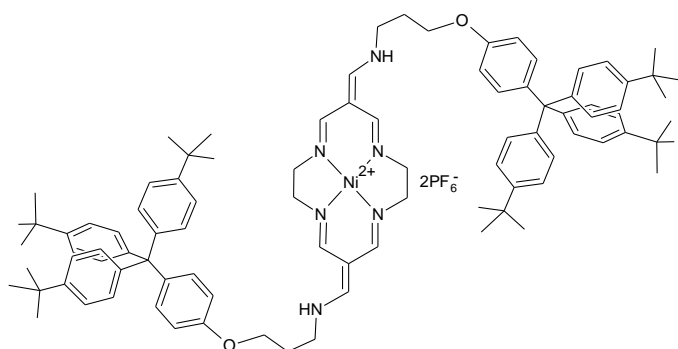
Do 1.172 g bromku **29** (1.873 mmol), 0.609 g  $\text{NaN}_3$  (5 eq) i 60 mg  $\text{Bu}_4\text{NI}$  dodano 25 ml DMF. Mieszaninę reakcyjną ogrzano i mieszano w temperaturze 100 °C. Postęp reakcji kontrolowano za pomocą TLC i zakończono ją po 8 h. Do mieszaniny dodano 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i przefiltrowano, a uzyskany przesącz odparowano do sucha. Bezbarwny osad azydku

używano w kolejnej syntezie bez dodatkowego oczyszczania. Widmo  $^1\text{H}$  NMR zgodne z literaturowym.<sup>133</sup>



**31**

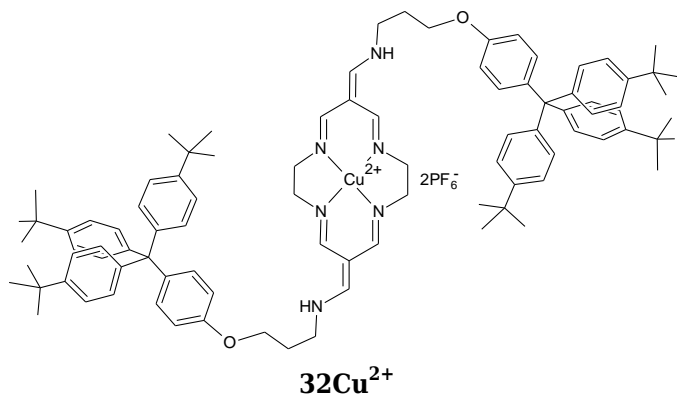
0.989 g azydku **30** (1.682 mmol) rozpuszczono w 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i dodano 0.661 g  $\text{PPh}_3$  (1.5 eq), obserwując natychmiastowe wydzielanie azotu. Po godzinie dodano 5 ml wody i 15 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i prowadzono reakcję we wrzeniu przez 2 doby, po czym odparowano rozpuszczalniki. Pozostałość rozpuszczono w 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i oczyszczano chromatograficznie na żelu krzemionkowym, elując gradientowo mieszaninami  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  z heksanem (1:1, 3:2, 2:1, 3:1<sub>obj.</sub>), aż do zebrania fosfin, a następnie 1%-owym roztworem  $\text{CH}_3\text{OH}$  w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Frakcję produktu zatężono, dodano metanolu do zmętnienia i wytrącono przez odparowanie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Wydajność 0.397 g (42%). Widmo  $^1\text{H}$  NMR zgodne z literaturowym.<sup>133</sup>



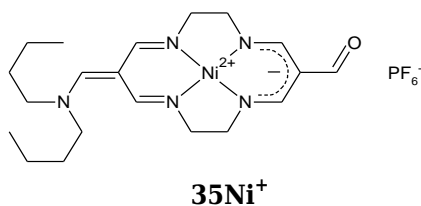
**32Ni<sup>2+</sup>**

35.8 mg kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>** (0.057 mmol) rozpuszczono w 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Następnie dodano 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i 66.0 mg aminy **31** (2.05 eq) (temperatura pokojowa). Roztwór mieszano przez 2 h, po czym zatężono, dodano 100 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  i 10 ml wody. Po odparowaniu  $\text{CH}_3\text{CN}$  odsączono wytrącony osad, rozpuszczono w 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  i zaadsorbowano na kolumnie z silanizowanym żelem krzemionkowym. Eluowano roztworem 5 g  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  w 750 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  i 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , zbierając pierwszą frakcję. Odparowano  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a wytrącony osad odsączono, przemyto  $5 \times 5$  ml wody destylowanej, 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , a następnie wysuszono w eksykatorze próżniowym nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wydajność 59.5 mg (62%).  $\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{NiO}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  (1684.6): obliczono (%) C 65.60, H 6.82, N 4.99; wyznaczono C 65.49, H 6.80, N 5.07. TOF MS  $\text{ES}^+$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 696.41 [ $\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{NiO}_2$ ] $^{2+}$ , 1391.82 [ $\text{C}_{92}\text{H}_{113}\text{N}_6\text{NiO}_2$ ] $^+$ , 1537.80 [ $\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{NiO}_2 \cdot \text{PF}_6$ ] $^+$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.29 (s, 54 H,  $\text{H}_k$ ), 2.08 (p,  $J = 6.0$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.40-3.65 (m, 8 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.70 (m, 4 H,

NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 4.04 (br t, 4 H, CH<sub>2</sub>OAr), 6.79 (m, 4 H, H<sub>b</sub>), 7.13 (comp, 16 H, H<sub>c</sub> i H<sub>g</sub>), 7.26 (m, 12 H, H<sub>h</sub>), 7.40-8.60 (comp br, 8 H, CH=N, =CHN, NH). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 29.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.4 (C<sub>k</sub>), 34.5 (C<sub>j</sub>), 48.6 (NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 58.8, 59.0, 59.7 i 59.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 63.4 (C<sub>e</sub>), 64.6 (CH<sub>2</sub>OAr), 103.9 (C=CHN), 113.6 (C<sub>b</sub>), 124.7 (C<sub>h</sub>), 130.7 (C<sub>g</sub>), 132.3 (C<sub>c</sub>), 140.3 (C<sub>d</sub>), 144.7 (C<sub>f</sub>), 148.7 (C<sub>i</sub>), 154.7, 160.1 i 163.5 (CH=N i =CHN), 156.7 (C<sub>a</sub>). Przypisanie sygnałów wsparte widmem korelacyjnym <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (CD<sub>3</sub>CN).



Związek ten otrzymano z **ometCu<sup>2+</sup>** postępując zgodnie z procedurą dla **32Ni<sup>2+</sup>**. Wydajność 57%. TOF MS ES<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 698.91 [C<sub>92</sub>H<sub>114</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 1396.83 [C<sub>92</sub>H<sub>113</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 1542.79 [C<sub>92</sub>H<sub>114</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>·PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

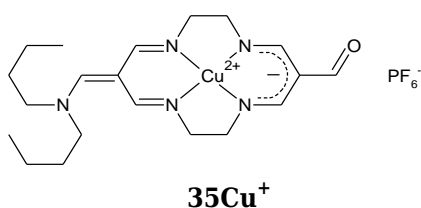


**Metoda I:** 356.1 mg (0.570 mmol) kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>** rozpuszczono w 12 ml bezwodnego CH<sub>3</sub>CN. Wkraplano roztwór 1 eq (73.7 mg) dibutyloaminy w 1 ml CH<sub>3</sub>CN przez 30 minut w temperaturze pokojowej, po czym pozostawiono do reagowania na 15 minut i dodano 1.5 g silanizowanego żelu krzemionkowego. Odparowano do sucha, przeniesiono na szczyt kolumny z żel silanizowanym i eluowano gradientowo mieszaninami wody destylowanej z roztworem 10 g/l NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> w CH<sub>3</sub>CN (w proporcjach 4:2<sub>obj.</sub> do zebrania pierwszej frakcji, 3:2<sub>obj.</sub> druga frakcja i 1:1<sub>obj.</sub> trzecia frakcja). Z głównej frakcji odparowano acetonitryl, a uzyskany olej przesączono, przemyto 50 ml H<sub>2</sub>O, rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, oddzielono w rozdzielaczu od nadmiaru wody i odparowano do sucha. Ponownie rozpuszczono w 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dodano 10 ml heksanu i odparowano rozpuszczalniki uzyskując produkt w postaci kruchych błon. Wydajność 137.8 mg (43%). *T*<sub>f</sub> = 83-87 °C. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>5</sub>NiO·PF<sub>6</sub> (562.2): obliczono (%) C 42.73, H 5.74, N 12.46; wyznaczono C 42.67, H 5.55, N 12.43. TOF MS ES<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 416.20 [C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>5</sub>NiO]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 0.95 (m, 6 H, dwa CH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.68 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.42-3.56 (comp, 12 H, NCH<sub>2</sub>), 7.43 (s, 1 H, =CHN), 7.49 (br s, 2 H, CH=N), 7.85 (br s, 2 H, CH=N), 9.20 (s, 1 H, CHO). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 12.88 i 12.91 (dwa CH<sub>3</sub>), 19.1 i 19.5 (dwa

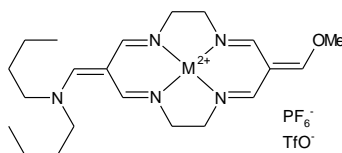
$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 28.3 i 30.4 (dwa  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 51.5 ( $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$  po stronie  $\text{NBu}_2$ ), 57.6 i 58.0 (dwa  $\text{NCH}_2$  w grupie  $\text{NBu}_2$ ), 60.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  po stronie  $\text{CHO}$ ), 103.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{CHN}$ ), 113.2 ( $\underline{\text{C}}-\text{CHO}$ ), 153.7 br i 159.2 br ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 160.8 ( $=\text{CHN}$ ), 186.3 ( $\text{CHO}$ ). Redoks ( $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ; 0.1 M TBAHFP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{\circ} = 0.425 \text{ V}$ ; elektroda odniesienia  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , pracująca z węglą szklanym): 1.125 V (odwracalne).

**Metoda II:** 250.1 mg (0.400 mmol) kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>** zawieszono w 2.5 ml suchego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i dodano 0.5 ml bezwodnego  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Układ odgazowano i zaargonowano, po czym dodano roztwór 1 eq (49.7 mg) DBN w 300  $\mu\text{l}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i wkroplono przez minutę roztwór 0.98 eq (50.7 mg) dibutyloaminy w 300  $\mu\text{l}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Po 5 minutach odparowano rozpuszczalniki, a oleistą pozostałość rozpuszczono w 2 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dodano 1 g silanizowanego żelu krzemionkowego i ponownie odparowano do sucha. Dalej wydzielano jak w poprzedniej metodzie. Wydajność maksymalna 119.23 mg (53%).

Powstawanie w trakcie powyższej syntezy pochodnej karbenowej **36Ni<sup>+</sup>** może być obserwowane przy użyciu spektroskopii NMR, co zostało opisane w *Rozdziale 14*. Widma przedstawione na *Rysunku 14.4* otrzymano w następujący sposób: 17.7 mg kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>** (0.028 mmola) umieszczono w probówce NMR i rozpuszczono w 566  $\mu\text{l}$  bezwodnego i odtlenionego  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $C = 50 \text{ mM}$ ). Zmierzono widmo  $^1\text{H}$  NMR roztworu (400 MHz, 20 °C,  $d_1 = 6 \text{ s}$ , 40 skanów), po czym dodano 1 eq destylowanego i bezwodnego DBN (3.50  $\mu\text{l}$ ). Probówkę NMR przedmuchano argonem i wykonano pomiar w analogicznych warunkach. Przypisanie sygnałów protonów iminowych neutralnej połowy kompleksu monoaldehydowego oparto o znane widmo dialdehydu **4Ni**.<sup>85</sup> Proporcja monoaldehydowego produktu ubocznego **37Ni<sup>+</sup>** względem **36Ni<sup>+</sup>** wynosiła 13:87, co oszacowano porównując wartości całek sygnałów **f** (całka 0.13 w proporcji do 0.13 mola **37Ni<sup>+</sup>**) i **L** (całka 1.74 w proporcji do 0.87 mola **36Ni<sup>+</sup>**). Konwersja 0.028 mmola kompleksu **ometNi<sup>2+</sup>** do aldehydu i metanolu wynosiła 13%, a zatem ilość wody obecnej w układzie była równa 3.63  $\mu\text{mola}$  (66  $\mu\text{g}$ ). Znając proporcje składników mieszaniny obliczono oczekiwane wartości całek: dla nakładających się sygnałów **G** i **g**:  $0.87 \times 1\text{H} + 0.13 \times 1\text{H} = 1.00 \text{ H}$  (wyznaczono 1.02 H); dla nakładających się sygnałów **J**, **K**, **h**, **i**, **j**, **k**:  $2 \times 0.87 \times 1\text{H} + 4 \times 0.13 \times 1\text{H} = 2.26 \text{ H}$  (zmierzono 2.47 H); dla sygnału **M**:  $1.00 \times 1\text{H} = 1.00 \text{ H}$  (wyznaczono 0.74 H, proton wymienialny); dla nakładających się sygnałów **O** i **n**:  $0.87 \times 3\text{H} + 0.13 \times 3\text{H} = 3\text{H}$  (wyznaczono 3.13 H); zaś dla nakładających się sygnałów **P** ( $0.87 \times 3 \text{ H}$ ), DBN (12 H),  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  ( $0.87 \times 8\text{H} + 0.13 \times 8\text{H}$ ),  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $0.13 \times 4 \text{ H}$ ) i rozpuszczalnika (2.02 H zmierzone w widmie **ometNi<sup>2+</sup>** przed dodaniem DBN): 25.15 H (wyznaczono 27.86 H).

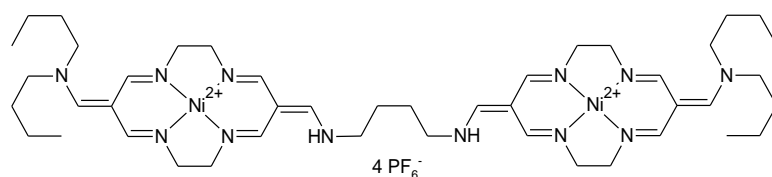


Związek ten otrzymano z **ometCu<sup>2+</sup>** postępując zgodnie z metodą I opisaną dla **35Ni<sup>+</sup>** (wydajność 42%) lub metodą II (maksymalna wydajność 60%).  $T_t = 82-86\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{CuN}_5\text{O}\cdot\text{PF}_6$  (567.0): obliczono (%) C 42.36, H 5.69, N 12.35; wyznaczono C 42.32, H 5.49, N 12.23. TOF MS ES<sup>+</sup> ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 421.19 [ $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{CuN}_5\text{O}$ ]<sup>+</sup>. Redoks ( $v = 50\text{ mVs}^{-1}$ ; 0.1 M TBAHFP/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{\circ}$  = 0.425 V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węgla szklanego): 0.847 V (odwracalne).



**39M<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)(TfO<sup>-</sup>)**

360.3 mg monoaldehydu **35Ni<sup>+</sup>** (0.641 mmol) rozpuszczono w 1.8 ml bezwodnego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i dodano 106  $\mu\text{l}$  estru metylowego kwasu trifluorometanosulfonowego (1.5 eq). Reakcję prowadzono przez 12 h w temperaturze pokojowej, po czym odparowano rozpuszczalnik i wysuszono (2 mm Hg, 60  $^\circ\text{C}$ , 30 minut). Uzyskano produkt z ilościową wydajnością (465.5 mg), nie wymagający oczyszczania. Analogicznie otrzymywano kompleks **39Cu<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)(TfO<sup>-</sup>)** z **35Cu<sup>+</sup>**. Obydwu związków używano do dalszych syntez bezpośrednio po wysuszeniu. <sup>1</sup>H NMR kompleksu **39Ni<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)(TfO<sup>-</sup>)** (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  0.96 (m, 6 H, dwa  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.34 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.42 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.71 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.48-3.64 (comp, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ); 4.25 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.63 m, 7.69 br s, 7.79 m, 7.97 s, 8.18 s oraz 8.25 m ( $\Sigma$  6 H,  $\text{CH}=\text{N}$  i  $=\text{CHN}$ ). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  13.77 i 13.80 (dwa  $\text{CH}_3$ ); 20.0 i 20.3 (dwa  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 29.1 i 31.2 (dwa  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 52.6, 59.9, 60.2, 60.5, 60.8 oraz 61.3 ( $\text{NCH}_2$ ); 103.8 ( $\text{C}=\text{CHN}$ ); 113.9 ( $\text{C}=\text{CHO}$ ); 156.9 i 163.0 ( $\text{CH}=\text{N}$ ); 161.5 ( $=\text{CHN}$ ); 179.9 ( $=\text{CHO}$ ).

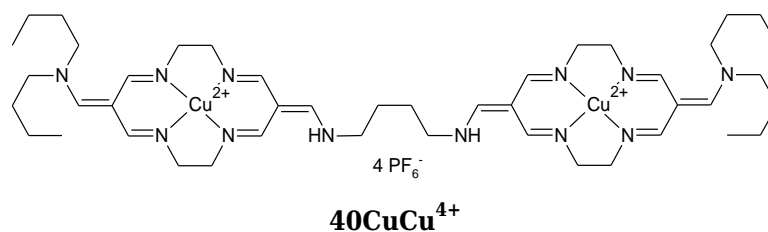


**40NiNi<sup>4+</sup>**

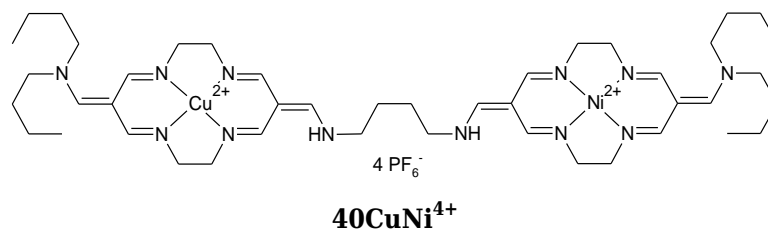
Kompleks **39Ni<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)(TfO<sup>-</sup>)** uzyskany przez metylowanie 61.1 mg (0.109 mmol) monoaldehydu **35Ni<sup>+</sup>** rozpuszczono w 0.5 ml bezwodnego  $\text{CH}_3\text{CN}$  i dodano roztwór 0.51 eq putrescyny (4.9 mg) w 0.5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  (temperatura pokojowa). Po 10 minutach przelano zawartość kolby do roztworu 150 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  w 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Odparowano  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a wytrącony osad odsączono, przemyto 15 ml wody destylowanej i rozpuszczono w 4 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Do roztworu dodano 500 mg silanizowanego żelu krzemionkowego i odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość przeniesiono na szczyt kolumny z żelami silanizowanymi i eluowano mieszniną 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  z 300 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  i 2 g  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , zbierając pierwszą, główną frakcję chromatograficzną. Produkt wytrącono odparowując  $\text{CH}_3\text{CN}$ , odsączono, przemyto  $5 \times 10\text{ ml}$   $\text{H}_2\text{O}$  i wysuszono w eksykatorze próżniowym nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wydajność 55.1 mg (67%).



$C_{44}H_{74}N_{12}Ni_2 \cdot 4PF_6 \cdot CH_3CN$  (1509.4): obliczono (%) C 36.60, H 5.14, N 12.06; wyznaczono C 36.59, H 4.96, N 12.11. TOF MS ES<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 221.61 [ $C_{44}H_{74}N_{12}Ni_2$ ]<sup>4+</sup>, 295.14 [ $C_{44}H_{73}N_{12}Ni_2$ ]<sup>3+</sup>, 442.19 [ $C_{44}H_{72}N_{12}Ni_2$ ]<sup>2+</sup>, 515.17 [ $C_{44}H_{73}N_{12}Ni_2 \cdot PF_6$ ]<sup>2+</sup>, 588.15 [ $C_{44}H_{74}N_{12}Ni_2 \cdot 2PF_6$ ]<sup>2+</sup>, 1321.27 [ $C_{44}H_{74}N_{12}Ni_2 \cdot 3PF_6$ ]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 0.97 (comp, 12 H, dwa CH<sub>3</sub>); 1.35 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.69 (comp, 12 H, CH<sub>2</sub> β do N); 3.47-3.62 (comp, 28 H, NCH<sub>2</sub>); 7.52 s, 7.66 br s i 8.00 br s (14 H, =CHN, CH=N, NH). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 13.82 i 13.85 (dwa CH<sub>3</sub>); 20.1 i 20.4 (dwa CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 27.1 (CH<sub>2</sub> β do N w łączniku); 29.2 i 31.3 (CH<sub>2</sub> β do N w NBU<sub>2</sub>); 51.1 i 52.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 59.4, 60.4, 61.3 (NCH<sub>2</sub> w łączniku i NBU<sub>2</sub>); 103.9 i 104.3 (dwa C=CHN); 155.1 br i 160.7 br (dwa CH=N); 162.5 i 164.0 (dwa =CHN). Przepisanie sygnałów wsparte widmem korelacyjnym <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (CD<sub>3</sub>CN). Redoks (CV, *v* = 50 mVs<sup>-1</sup>; 0.1 M TBAHFP/CH<sub>3</sub>CN; *E*<sup>o</sup><sub>Fc/Fc+</sub> = 0.425 V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węgla szklanego): 1.339 V (odwracalne).

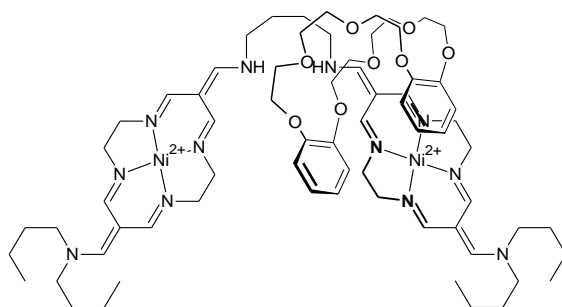


Związek ten otrzymano z  $39Cu^{2+}(PF_6)(TfO^-)$  postępując zgodnie z procedurą dla  $40NiNi^{4+}$ . Wydajność 65%.  $C_{44}H_{74}Cu_2N_{12} \cdot 4PF_6 \cdot 3H_2O$  (1532.1): obliczono (%) C 34.49, H 5.26, N 10.97; wyznaczono C 34.43, H 5.04, N 10.95. TOF MS ES<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 447.19 [ $C_{44}H_{72}Cu_2N_{12}$ ]<sup>2+</sup>, 1331.19 [ $C_{44}H_{74}Cu_2N_{12} \cdot 3PF_6$ ]<sup>+</sup>, 1185.26 [ $C_{44}H_{73}Cu_2N_{12} \cdot 2PF_6$ ]<sup>+</sup>, 1039.42 [ $C_{44}H_{72}Cu_2N_{12} \cdot PF_6$ ]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 0.88 br (6H, CH<sub>3</sub>), 1.08 br (6H, CH<sub>3</sub>), 1.19 br i 1.30 br (2 × 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46 br i 1.65 br (2 × 4H, CH<sub>2</sub> β do N w NBU<sub>2</sub>); 8.75-11.00 br. Redoks (CV, *v* = 50 mVs<sup>-1</sup>; 0.1 M TBAHFP/CH<sub>3</sub>CN; *E*<sup>o</sup><sub>Fc/Fc+</sub> = 0.425 V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węgla szklanego): 1.028 V (odwracalne). W przypadku związku  $40CuCu^{4+}$  otrzymano kryształ umożliwiający zmierzenie struktury krystalograficznej (Rysunek 15.2). Wyhodowano go w probówce NMR techniką dyfuzyjną (warstwową) - w acetonie pod heksanem.



Kompleks  $39Ni^{2+}(PF_6)(TfO^-)$  uzyskany przez metylowanie 30.0 mg (0.053 mmol) monoaldehydu  $35Cu^+$  rozpuszczono w 0.4 ml bezwodnego CH<sub>3</sub>CN i dodano do roztworu 1 eq  $41Ni^{2+}$  (48.9 mg) w 1.0 ml CH<sub>3</sub>CN. Następnie nastrzyknięto 1 eq Et<sub>3</sub>N (5.4 mg), a po 5 minutach drugą taką porcją (temperatura pokojowa). Po 10 minutach zawartość kolby

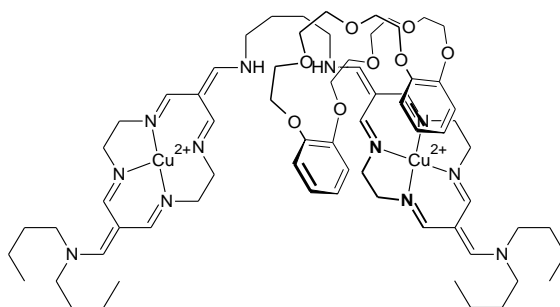
przelano do roztworu 100 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  w 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , odparowano  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a wytrącony osad odsączono, przemyto 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wodą i zalano 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zawiesinę rozdzielono od nadmiaru wody w rozdzielaczu i odparowano rozpuszczalnik. Uzyskany osad rozpuszczono w 5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dodano 500 mg silanizowanego żelu krzemionkowego, odparowano i naniesiono na szczyt kolumny z żelem silanizowanym. Eluowano roztworem 1 g  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  w 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  i 150 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ , zbierając pierwszą główną frakcję, z której następnie odparowano  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Wytrącony osad odsączono, przemyto 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  i 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  i wysuszono w eksykatorze próżniowym nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wydajność 49.9 mg (64%).  $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{CuN}_{12}\text{Ni}\cdot 4\text{PF}_6\cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (1536.3): obliczono (%) C 34.40, H 5.31, N 10.94; wyznaczono C 34.59, H 5.12, N 10.71. TOF MS  $\text{ES}^+$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 222.86 [ $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{CuN}_{12}\text{Ni}$ ] $^{4+}$ , 296.80 [ $\text{C}_{44}\text{H}_{73}\text{CuN}_{12}\text{Ni}$ ] $^{3+}$ , 444.69 [ $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{CuN}_{12}\text{Ni}$ ] $^{2+}$ , 517.67 [ $\text{C}_{44}\text{H}_{73}\text{CuN}_{12}\text{Ni}\cdot\text{PF}_6$ ] $^{2+}$ , 590.64 [ $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{CuN}_{12}\text{Ni}\cdot 2\text{PF}_6$ ] $^{2+}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  0.88 (br t, 3 H,  $\text{CH}_3^{\text{Cu}}$ ); 0.97 (comp, 6 H, dwa  $\text{CH}_3^{\text{Ni}}$ ); 1.08 (br t, 3 H,  $\text{CH}_3^{\text{Cu}}$ ); 1.19 br i 1.27 br (4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3^{\text{Cu}}$ ); 1.34 m i 1.42 m (4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3^{\text{Ni}}$ ); 1.58 br, 1.65 br, 1.71 m ( $\text{CH}_2$   $\beta$  do N); 3.43 br, 3.57 br (14 H,  $\text{NCH}_2^{\text{Ni}}$ ); 7.53 s, 7.63 br, 7.67 br, 7.99 br, 9.00-10.00 br ( $\text{CH}=\text{N}$ ,  $=\text{CHN}$ , NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  13.5 i 15.0 (dwa  $\text{CH}_3^{\text{Cu}}$ ); 13.81 i 13.84 (dwa  $\text{CH}_3^{\text{Ni}}$ ); 20.1 i 20.4 (dwa  $\text{CH}_2\text{CH}_3^{\text{Ni}}$ ); 20.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3^{\text{Cu}}$ ); 27.0 ( $\text{CH}_2^{\text{Ni}}$   $\beta$  do N w łączniku); 29.2 i 31.3 (dwa  $\text{CH}_2^{\text{Ni}}$   $\beta$  do N w  $\text{NBu}_2$ ); 50.7, 52.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^{\text{Ni}}$ ); 59.3 br, 60.2 br, 61.3 ( $\text{NCH}_2^{\text{Ni}}$  w łączniku i  $\text{NBu}_2$ ); 103.9 i 104.3 (dwa  $\text{C}=\text{CHN}^{\text{Ni}}$ ); 155.1 br i 160.7 br (dwa  $\text{CH}=\text{N}^{\text{Ni}}$ ); 162.4 i 163.9 (dwa  $=\text{CHN}^{\text{Ni}}$ ). Przypisanie sygnałów wsparte widmem korelacyjnym  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ). Redoks (CV,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ; 0.1 M TBAHFP/ $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $E'_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0.425 \text{ V}$ ; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węgla szklanego): 1.021 V i 1.304 V (oba odwracalne).



**40NiNi $^{4+}$ ·DB24C8**

Kompleks  $39\text{Ni}^{2+}(\text{PF}_6^-)(\text{TfO}^-)$  uzyskany przez metylowanie 362.3 mg (0.644 mmol) monoaldehydu  $35\text{Ni}^+$  rozpuszczono w 45.5 ml bezwodnego  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dodano 10 eq suchej dibenzo-24-korony-8 (2.889 g) i kilka sit molekularnych  $3\text{\AA}$ . Układ odgazowano i zaargonowano, po czym ogrzano do pełnego rozpuszczenia składników. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej wkroplono 0.52 eq (30.1 mg) putrescyny w 1 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  przez 3 h, co jakiś czas ogrzewając kolbę celem rozpuszczenia wytrącającego się osadu DB24C8. Po wkropleniu kontynuowano reakcję przez 5 h, po czym zawartość kolby odparowano do sucha. Uzyskany osad zalano  $5 \times 15 \text{ ml}$  bezwodnego benzenu, każdorazowo wytrząsając przez około 3 minuty i dekantując. Pozostały w kolbie barwny olej wysuszono (2 mm Hg,

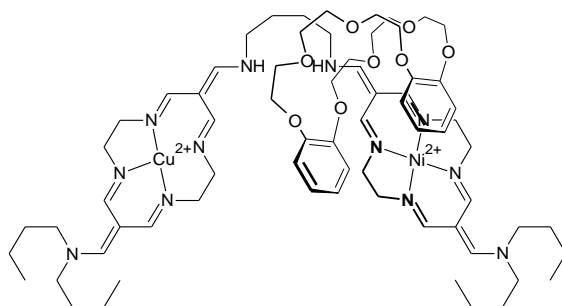
50 °C, 15 minut), rozpuszczono w 10 ml CH<sub>3</sub>CN i przelano do roztworu 1 g NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> w 50 ml H<sub>2</sub>O. Odparowano CH<sub>3</sub>CN, a wytrącony osad odsączono i zalano 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Zawiesinę oddzielono od nadmiaru wody w rozdzielaczu, po czym odparowano rozpuszczalnik. Na tym etapie skład uzyskanego osadu sprawdzano za pomocą TLC ze złożem z tlenku glinu. W przypadku gdy osad zawierał pozostałość DB24C8, powtarzano oczyszczanie od etapu wytrąsania z benzenem. Surowy produkt rozpuszczono w 8 ml CH<sub>3</sub>CN, dodano 3 g silanizowanego żelu krzemionkowego i odparowano do sucha. Przeniesiono na szczyt kolumny z żelem silanizowanym. Do 1 litra wody destylowanej dodano 150 µl 60% HPF<sub>6</sub> aq (A) oraz przygotowano roztwór NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> w CH<sub>3</sub>CN o stężeniu 10 g/l (B). Eluowano gradientowo mieszaninami 20, 30, 40 i 50% B w A. Zebrano główną frakcję produktu, z której odparowano CH<sub>3</sub>CN, a wytrącony osad rotaksanu odsączono, przemyto 10 × 5 ml H<sub>2</sub>O, 2 × 3 ml CH<sub>3</sub>OH i 2 × 3 ml Et<sub>2</sub>O. Wysuszono w eksykatorze próżniowym nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Wydajność 147.4 mg (22%). C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Ni<sub>2</sub>·4PF<sub>6</sub>·H<sub>3</sub>OPF<sub>6</sub> (2080.9): obliczono (%) C 39.25, H 5.28, N 8.08; wyznaczono C 39.29, H 5.12, N 8.08. TOF MS ES<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 333.68 [C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, 444.56 [C<sub>68</sub>H<sub>105</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sup>3+</sup>, 666.34 [C<sub>68</sub>H<sub>104</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sup>2+</sup>, 739.34 [C<sub>68</sub>H<sub>105</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 0.98 (comp, 12 H, dwa CH<sub>3</sub>); 1.35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.71 (m, 8 H, CH<sub>2</sub> β do N w NBU<sub>2</sub>); 1.83 (br, 4 H, CH<sub>2</sub> β do N w łączniku); 3.10 br, 3.36 br, 3.44 br, 3.55 m, 3.61 br (28 H, NCH<sub>2</sub>); 3.78 (s, 8 H, ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 3.85 (m, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.97 (m, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>); 6.84 (comp, 8 H, H<sub>ar.</sub>); 6.97 br, 7.48 br s, 7.59 br, 7.76 br, 7.91 br s, 8.43 br (14 H, =CHN, CH=N, NH). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 13.83 i 13.86 (dwa CH<sub>3</sub>); 20.1 i 20.4 (dwa CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 27.7 (CH<sub>2</sub> β do N w łączniku); 29.2 i 31.3 (CH<sub>2</sub> β do N w NBU<sub>2</sub>); 50.9, 52.5, 61.3 oraz 58.4-60.8 zespół szerokich sygnałów z widocznymi maksimami przy 58.9, 59.8, 60.2 (NCH<sub>2</sub>); 59.4, 60.4, 61.3 (NCH<sub>2</sub> w łączniku i NBU<sub>2</sub>); 68.4 (ArOCH<sub>2</sub>); 71.0 (ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 71.4 (ArO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 103.8 i 104.3 (dwa C=CHN); 112.9 (C *orto* do O); 121.9 (C *meta* do O); 148.8 (C<sub>sp2</sub>O); 154.7 br i 159.7 br (dwa CH=N); 162.2 i 165.5 (dwa =CHN). Przypisanie sygnałów wsparte widmem korelacyjnym <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (CD<sub>3</sub>CN). Redoks (CV, ν = 50 mVs<sup>-1</sup>; 0.1 M TBAHFP/CH<sub>3</sub>CN; E<sup>o</sup><sub>Fc/Fc+</sub> = 0.425 V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węglem szklanym): 1.333 V (odwracalne).



**40CuCu<sup>4+</sup>·DB24C8**

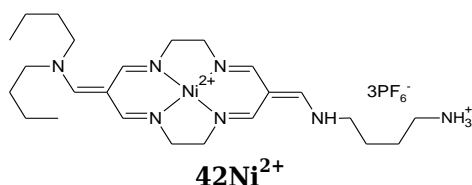
Związek ten otrzymano z **39Cu<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub>)(TfO)** postępując zgodnie z procedurą dla **40NiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**. Wydajność 13%. C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>·4PF<sub>6</sub> (1926.6): obliczono (%)

C 42.39, H 5.55, N 8.72; wyznaczono C 42.39, H 5.40, N 8.71. TOF MS ES<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 336.15 [C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, 447.85 [C<sub>68</sub>H<sub>105</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>]<sup>3+</sup>, 744.24 [C<sub>68</sub>H<sub>105</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>·PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 817.22 [C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>·2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 0.89 br, 1.10 br, 1.21 br, 1.32 br, 1.66 br (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> β do N); 3.20-4.75 zespół szerokich sygnałów z widocznymi maksimumami przy 3.73 i 3.86 (OCH<sub>2</sub>); 6.75-8.50 br (H<sub>ar.</sub>); 8.75-11.00 br. Redoks (CV, ν = 50 mVs<sup>-1</sup>; 0.1 M TBAHFP/CH<sub>3</sub>CN; E<sup>o</sup><sub>Fc/Fc+</sub> = 0.425 V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węgla szklanego): 1.054 V (odwracalne).



**40CuNi<sup>4+</sup>·DB24C8**

Kompleks **39Cu<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)(TfO<sup>-</sup>)** uzyskany przez metylowanie 152.0 mg (0.268 mmol) monoaldehydu **35Cu<sup>+</sup>** rozpuszczono w 2 ml bezwodnego CH<sub>3</sub>CN i dodano do mieszaniny 1 eq **42Ni<sup>2+</sup>** (247.8 mg) i 20 eq dibenzo-24-korony-8 (2.405 g) w 32.3 ml CH<sub>3</sub>CN. Następnie w czasie 1 h wdroplono 1 eq Et<sub>3</sub>N (27.1 mg) w 1 ml CH<sub>3</sub>CN (temperatura pokojowa). Po wdropleniu pozostawiono na 3 h, po czym odparowano do sucha i wydzielano według procedury opisanej dla **40NiNi<sup>4+</sup>·DB24C8**. Wydajność 141.5 mg (27%). C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>CuN<sub>12</sub>NiO<sub>8</sub>·4PF<sub>6</sub> (1921.7): obliczono (%) C 42.50, H 5.56, N 8.75; wyznaczono C 42.53, H 5.62, N 8.64. TOF MS ES<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 334.96 [C<sub>68</sub>H<sub>106</sub>CuN<sub>12</sub>NiO<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, 446.27 [C<sub>68</sub>H<sub>105</sub>CuN<sub>12</sub>NiO<sub>8</sub>]<sup>3+</sup>, 741.89 [C<sub>68</sub>H<sub>105</sub>CuN<sub>12</sub>NiO<sub>8</sub>·PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 0.89 br t, 0.97 comp, 1.08 br (CH<sub>3</sub>); 1.15-1.50 zespół sygnałów z widocznymi maksimumami przy 1.21, 1.28, 1.42 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.50-1.85 z maks. 1.70 i 1.71 (CH<sub>2</sub> β do N); 2.85-3.65 z maks. 2.95, 3.06, 3.32, 3.43, 3.50, 3.56 (NCH<sub>2</sub>); 3.65-4.30 z maks. 3.78 i 4.10 (OCH<sub>2</sub>); 6.60-7.35 z maks. 6.84 i 7.06 (H<sub>ar.</sub>); 7.35-8.90 z maks. 7.46, 7.52, 7.60, 7.66, 8.02, 8.58, 8.72 (CH=N, =CHN, NH); 8.90-10.50 br. <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 13.5, 13.8, 13.9 i 15.0 (CH<sub>3</sub>); 20.10, 20.12, 20.3, 20.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 27.1 i 27.5 (CH<sub>2</sub> β do N w łączniku); 29.2, 31.3 i 31.4 (CH<sub>2</sub> β do N w NBU<sub>2</sub>); 49.0, 50.4, 51.1, 52.5, 52.6, 58.7 br, 59.7 br, 60.1 br, 61.3, 68.5 br, 69.3, 70.3 br, 71.2 br, 71.5 br (NCH<sub>2</sub> i OCH<sub>2</sub>); 103.8 i 104.3 (C=CHN); 112.9 (C *orto* do O); 121.5, 122.4 (C *meta* do O); 149.1 br (C<sub>sp2</sub>O); 154.4 br i 159.3 br (CH=N); 162.1, 162.4, 163.9 i 166.2 (=CHN). Redoks (CV, ν = 50 mVs<sup>-1</sup>; 0.1 M TBAHFP/CH<sub>3</sub>CN; E<sup>o</sup><sub>Fc/Fc+</sub> = 0.425 V; elektroda odniesienia Ag/AgCl, pracująca z węgla szklanego): 1.015 V i 1.316 V (oba odwracalne).



Kompleks **39Ni<sup>2+</sup>**(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)(TfO<sup>-</sup>) uzyskany przez metylowanie 398.9 mg (0.710 mmol) monoaldehydu **35Ni<sup>+</sup>** rozpuszczono w 5 ml bezwodnego CH<sub>3</sub>CN i dodano roztwór 1 eq purescyny (62.5 mg) i 1 eq kwasu trifluorometanosulfonowego (104.4 mg) w 3 ml CH<sub>3</sub>CN (temperatura pokojowa). Po 5 minutach dodano 2 g silanizowanego żelu krzemionkowego i odparowano do sucha. Uzyskany osad przeniesiono na szczyt kolumny z żelom silanizowanym (20 g). Przetoczono roztwór 2 g NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> i 15 µl 60% HPF<sub>6aq</sub> w 100 ml H<sub>2</sub>O. Następnie kolumnę przepłukano 300 ml H<sub>2</sub>O, po czym eluowano gradientowo z użyciem 100 ml porcji roztworów 5, 10 i 15% CH<sub>3</sub>CN w H<sub>2</sub>O. Zebrano pierwszą frakcję, którą odparowano uzyskując pomarańczowy olej zawierający resztki wody. Olej dwukrotnie rozpuszczano w 10 ml bezwodnego CH<sub>3</sub>CN i ponownie odparowywano. Osad produktu wysuszono w eksykatorze próżniowym nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Wydajność 280.1 mg (43%). C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>N<sub>7</sub>Ni·3PF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (942.3): obliczono (%) C 30.59, H 4.92, N 10.41; wyznaczono C 30.43, H 4.84, N 10.28. TOF MS ES<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN, *m/z*): 486.23 [C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>Ni]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 0.97 (comp, 6 H, dwa CH<sub>3</sub>); 1.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.69 (comp, 8 H, CH<sub>2</sub> β do N); 2.98 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 3.47-3.62 (comp, 14 H, NCH<sub>2</sub>); 5.60-7.20 (br, 4 H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH); 7.53 (s, 2 H), 7.66 br (3 H), 8.11 br (1 H) (CH=N, =CHN). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 13.8 i 13.8 (dwa CH<sub>3</sub>); 20.1 i 20.4 (dwa CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 24.3, 27.0, 29.2, 31.3 (CH<sub>2</sub> β do N); 40.6 (CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 50.7, 52.6, 59.3, 60.1, 61.3 (NCH<sub>2</sub>); 103.9 i 104.4 (dwa C=CHN); 155.3 i 160.7 (dwa CH=N); 162.4 i 164.1 (dwa =CHN).

**Stosowane techniki elektroanalityczne***Woltamperometria cykliczna*

Metody elektroanalityczne wykorzystane w pracy polegają na pomiarze natężenia prądu płynącego przez elektrodę pracującą w funkcji zmieniającego się napięcia przyłożonego do tej elektrody przez potencjostat. W woltamperometrii cyklicznej (*cyclic voltammetry, CV*) napięcie zmienia się jednostajnie z szybkością  $v$  [ $\text{Vs}^{-1}$ ] i cyklicznie od  $E_1$  [V] do  $E_2$  [V] (wszystkie trzy wartości definiowane przez eksperymentatora). Jednemu okresowi funkcji  $E(t)$  odpowiada jeden cykl woltogramu cyklicznego  $I(E)$  złożony z segmentu anodowego dla  $E_1 \rightarrow E_2$  (z założeniem  $E_2 > E_1$ ) i powrotnego segmentu katodowego ( $E_2 \rightarrow E_1$ ). Anodowy pik prądowy obserwuje się podczas pomiarów, w których dochodzi do utlenienia analitu w zakresie napięć  $\langle E_1, E_2 \rangle$ . Jeśli proces redoks jest odwracalny, to w segmencie katodowym pojawia się pik odpowiadający redukcji utlenionego analitu.

Sygnały prądowe charakteryzuje określona wartość potencjału piku  $E_p$  [V], szerokości połówkowej  $b_{1/2}$  [V], powierzchni  $A_p$  [AV] oraz prądu przy czym wartość  $I_p$  [A] jest funkcją m.in. powierzchni elektrody pracującej, stężenia analitu i szybkości polaryzacji, co opisuje równanie Randlesa-Ševčika.<sup>134</sup> Wartość tzw. potencjału półfali ( $E_{1/2}$ ) danej pary redoks jest średnią arytmetyczną potencjałów piku anodowego ( $E_{pa}$ ) i katodowego ( $E_{pc}$ ). Potencjał formalny  $E^\circ$ , może być obliczony na podstawie równania:

$$E^\circ = E_{1/2} - \frac{RT}{2nF} \ln \left( \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)$$

gdzie  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T$  [K] - temperatura,  $n$  - elektronowość procesu,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ , a  $D$  [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ] to współczynniki dyfuzji drobin analitu wyznaczone metodami chronokulometrycznymi lub w eksperymentach woltamperometrycznych z udziałem ultramikroelektrod pracujących. W większości przypadków stosunek  $D_{\text{Red}}/D_{\text{Ox}}$  jest bliski jedności, a wartości  $E^\circ$  i  $E_{1/2}$  różnią się zaledwie o kilka mV.

W woltamperometrii cyklicznej idealnych układów redoks zaadsorbowanych na powierzchni elektrody pracującej (np. elektroaktywnych cząsteczek monowarstw samozorganizowanych) wartość prądu piku  $I_p$  opisuje równanie:<sup>111</sup>

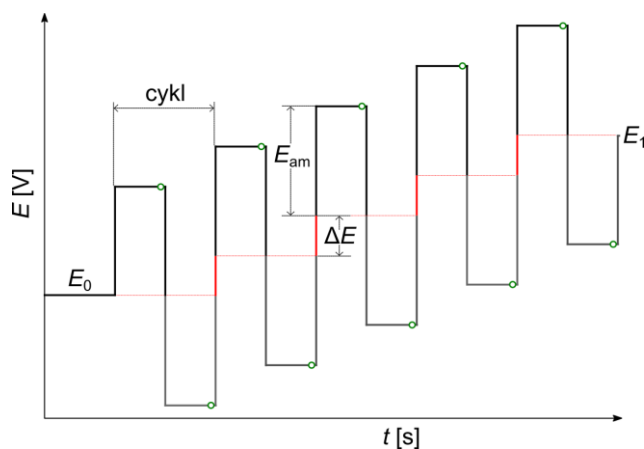
$$I_p = av\Gamma \frac{n^2 F^2}{4RT}$$

gdzie  $a$  [ $\text{cm}^2$ ] - powierzchnia elektrody,  $v$  [ $\text{Vs}^{-1}$ ] - szybkość polaryzacji,  $\Gamma$  [ $\text{mol cm}^{-2}$ ] - stężenie powierzchniowe substancji elektroaktywnej równe  $Q_p/nFa$ , gdzie  $Q_p$  [C] to ładunek przeniesiony od lub do elektrody, obliczony na podstawie wartości powierzchni piku  $A_p$  [AV] i szybkości polaryzacji  $v$  [ $\text{Vs}^{-1}$ ].

Wyidealizowany model teoretyczny woltamperometrii cyklicznej monowarstw elektroaktywnych przewiduje całkowicie symetryczną postać woltamogramów ( $I_{pa} = I_{pc}$ ,  $b_{1/2a} = b_{1/2c} = 90.7 \text{ mV}$ ) i brak separacji ekstremów pików ( $E_{pa} = E_{pc} = E_{1/2}$ ). W eksperymentalnych woltamogramach filmów SAM, podobnie jak w krzywych CV układów roztworowych, separacja pików  $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}|$  jest niezerowa, a symetria kształtów zaburzona. Wynika to z inherentnych cech układu jakimi są niejednorodność monowarstwy w skali nanoskopowej, oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy centrami redoks i/lub otoczeniem oraz ograniczenia w kinetyce transportu ładunku.

#### Techniki pulsowe - woltamperometria fali prostokątnej

W woltamperometrii fali prostokątnej (*square wave voltammetry*, SWV) funkcja  $E(t)$  w przedziale od  $E_0$  (początkowe) do  $E_1$  (końcowe) ma charakter serii prostokątnych impulsów o stałej amplitudzie  $E_{am}$  (Rysunek 19.1), przy czym każdy kolejny impuls anodowy rozpoczyna się od potencjału zwiększonego o pewną wartość  $\Delta E$ . Zmienne parametry eksperymentu to  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_{am}$ ,  $\Delta E$  oraz częstotliwość  $f$  [Hz], będąca miarą ilości cykli woltametrycznych mierzonych w okresie 1 s. Szybkość polaryzacji elektrody pracującej  $v$  [ $\text{mVs}^{-1}$ ] jest iloczynem  $\Delta E$  oraz częstotliwości  $f$ .



Rysunek 19.1. Postać funkcji  $E(t)$  w woltamperometrii fali prostokątnej (SWV).

W technice SWV stosuje się podwójne próbkowanie prądu w momentach poprzedzających zmiany potencjału (zielone punkty na Rysunku 19.1). Pomiar prądu na końcu pulsów anodowych i katodowych minimalizuje wpływ prądów pojemnościowych, dzięki czemu SWV charakteryzuje się znacznie większą czułością niż woltamperometria cykliczna. Dodatkową zaletą tej techniki, istotną szczególnie w kontekście pomiarów procesów redoks w układach dynamicznych, jest możliwość operowania przy większych wartościach szybkości polaryzacji elektrody  $v$  [ $\text{mVs}^{-1}$ ].

Woltamogram SWV jest funkcją  $I(E)$ , gdzie  $I$  stanowi różnicę prądów anodowego i katodowego, zmierzonych w ramach jednego cyklu, zaś  $E$  jest bazową wartością potencjału

( $E_0$  w pierwszym cyklu,  $E_0 + \Delta E$  w drugim itd). W przeciwieństwie do krzywych CV, woltamogram SWV zawiera pojedyncze piki prądowe dla każdego procesu utleniania-redukcji, a ich maksima wyznaczają na osi  $E$  [V] wartość potencjału pary redoks.

Podobny do SWV charakter mają woltamogramy pulsowe normalne (*normal pulse voltammetry*, NPV). Uzyskuje się je w pomiarze, w którym postać funkcji  $E(t)$  jest zbiorem schodkowych pulsów o niezmiennym potencjale podstawowym  $E_0$  [V] i wzrastającej o  $\Delta E$  [mV] amplitudzie. Obok wartości  $E_0$  i  $\Delta E$  parametrami pomiaru są:  $E_1$  [V] - potencjał końcowy,  $t_p$  [ms] - czas trwania pulsu oraz  $t_w$  [s] - czas pomiędzy pulsami (w potencjale  $E_0$ ). Wartość szybkości polaryzacji elektrody pracującej w technice NPV wynosi  $v = \Delta E / (t_p + t_w)$ .

### **Wykonanie pomiarów elektroanalitycznych i samoorganizacja monowarstw**

Pomiary elektroanalityczne wykonywałem na potencjostacie CHI 750B (CH Instrument, Austin, USA). Wszystkie eksperymenty prowadziłem w układzie trójelektrodowym: chlorosrebrowa elektroda odniesienia (Ag/AgCl,  $KCl_{nas.}$ , 0.199 V względem normalnej elektrody wodorowej, NHE), przeciwelektroda z blaszki platynowej oraz elektroda pracująca. Rolę elektrod pracujących odgrywały elektrody z węgla szklanego (do roztworowych pomiarów potencjałów redoks), a także płytkowe elektrody ze złota (do pomiarów monowarstw samozorganizowanych). Elektroda odniesienia izolowana była od roztworu elektrolitu kluczem elektrolitycznym, wypełnionym 1 M roztworem TBAHFP w  $CH_3CN$ . Jako elektrolity podstawowe stosowano 0.1 M roztwór TBAHFP w  $CH_3CN$  (pomiar monowarstw) lub 0.1 M roztwór TBAHFP w  $CH_2Cl_2$  (pomiar roztworowe kompleksów neutralnych na elektrodzie z węgla szklanego). Wszystkie pomiary elektroanalityczne wykonywałem w temperaturze pokojowej, w atmosferze argonu, w odtlenionym elektrolicie podstawowym. Wartości potencjałów elektrochemicznych kalibrowałem poprzez pomiar potencjału redoks wzorca, jakim był 1 M roztworu ferrocenu w takim samym elektrolicie podstawowym, w jakim mierzono właściwą próbkę. Przyjęto  $E_{1/2}(Fc/Fc^+) = 425$  mV.

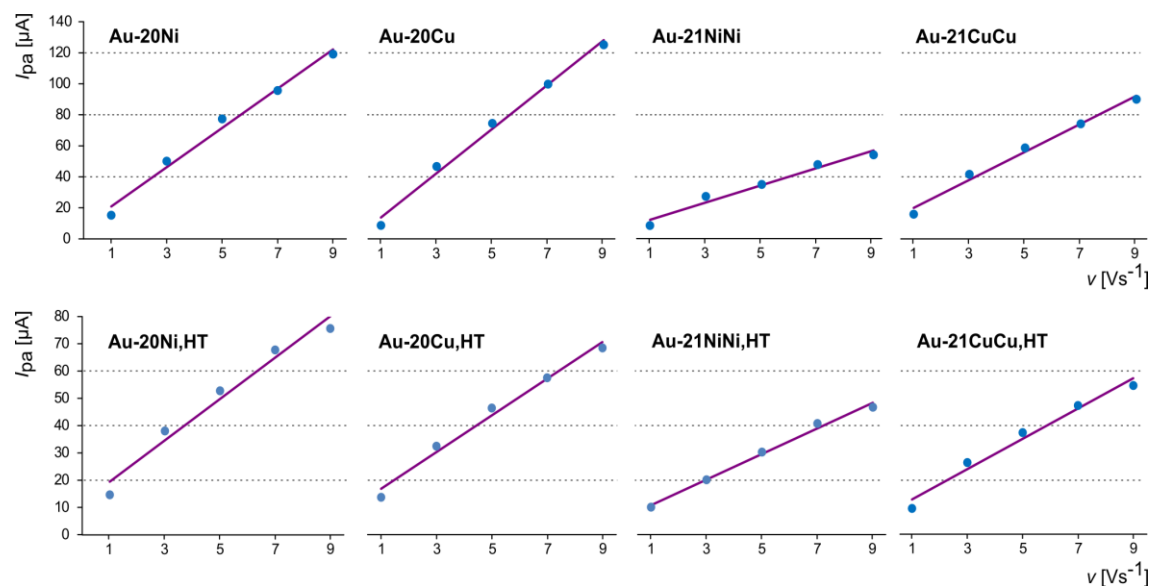
Do samoorganizacji monowarstw wykorzystywałem złote płytki firmy Arrandee o rozmiarze  $1.1 \times 1.1$  cm<sup>2</sup>, otrzymywane techniką fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), a zbudowane z warstwy złota (200-300 nm) napyłonej na adhezyjną warstwę chromu (1-5 nm) na szkłe borokrzemowym. Bezpośrednio przed użyciem powierzchnię płytek oczyszczałem opłukując ją roztworem  $CH_3Cl : EtOH$  (1:1<sub>obj.</sub>) i wypalając w zewnętrznej części niebieskiego płomienia palnika propan-butanowego, aż do zaobserwowania ciemnoczerwonego żarzenia szkła. Odstawiałem na 30 sekund do ostygnięcia i ponownie wypalałem. Procedura prowadzi do uzyskania na powierzchni złota płaskich obszarów, sprzyjających adsorpcji związków organotiolowych. Gorące płytki odstawiałem na 10-15 sekund do ostygnięcia, po czym umieszczałem w 65%-owym kwasie azotowym(V) (40 °C) na 10 minut. Po wyjęciu płytki spłukiwałem obficie wodą demineralizowaną,



zanurzałem w mieszaninie  $\text{CH}_3\text{Cl}$  z  $\text{EtOH}$  (1:1<sub>obj.</sub>) i przenosiłem do roztworu samoorganizacyjnego, nie dopuszczając do wysuszenia powierzchni.

Wszystkie procesy samoorganizacji prowadzone były z roztworów odtlenionych i w reaktorach wypełnionych argonem. Immobilizowanie cząsteczek **20M** i **21MM** na Au(111) prowadziłem w 1 mM roztworach kompleksów **20M** lub 0.5 mM roztworach kompleksów **21MM** w mieszaninie metanolu i chloroformu (1:1<sub>obj.</sub>, 25 °C, 24 h). Monowarstwy mieszane z 1-heksanotiolem (**Au-20M,HT** i **Au-21MM,HT**) otrzymywane były w ten sam sposób, z tą różnicą, że po upływie 24 h do roztworów samoorganizacyjnych dodawałem 0.5 eq HT względem jednostek TAM<sup>0</sup> i kontynuowałem proces przez 30 minut. We wszystkich przypadkach, po zakończeniu samoorganizacji, płytki wyjmowano z roztworu, opłukiwano mieszaniną  $\text{CH}_3\text{OH}$  i  $\text{CHCl}_3$  (1:1<sub>obj.</sub>) i suszono w strumieniu argonu.

W otrzymanych monowarstwach wartość prądów pików anodowych ( $I_{pa}$ ) była liniową funkcją szybkości polaryzacji elektrody (Rysunek 19.2), w sposób charakterystyczny dla procesów elektrodowych substancji unieruchomionych na powierzchni. Odstępstwa w wartościach  $I_{pa}$  różnych filmów SAM wynikają z różnic rzeczywistej powierzchni płytki oraz głębokości jej zanurzenia w elektrolicie podstawowym.



Rysunek 19.2. Zależność prądu anodowego  $I_{pa}$  od szybkości polaryzacji elektrody pracującej, wykazująca liniowy charakter nawet przy wysokich wartościach  $v$ .

### Wyznaczanie kinetyki transferu elektronu z pomiarów CV, metodą Lavirona

Jedną z charakterystycznych wartości fizykochemicznych elektroaktywnych monowarstw SAM jest stała szybkości przeniesienia elektronu ( $k_{et}$ ) pomiędzy centrum redoks a powierzchnią elektrody pracującej. Wyznaczałem wartości  $k_{et}$  ośmiu uzyskanych monowarstw SAM metodą Lavirona,<sup>112</sup> opracowaną dla teoretycznych, idealnych układów zakotwiczonych na elektrodzie (w praktyce metoda Lavirona ma charakter szacunkowy, ze względu na odstępstwa od idealnego przebiegu procesów elektrodowych). Obliczenia

opierają się na analizie tzw. wykresów Lavirona, przedstawiających zależność potencjałów piku utleniania ( $E_{pa}$ ) i redukcji ( $E_{pc}$ ) od logarytmu z szybkości polaryzacji  $v$ .

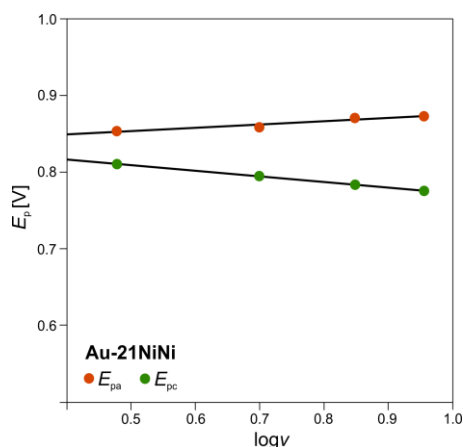
Wraz ze wzrostem wartości  $v$  obserwuje się wzrost różnicy potencjałów  $E_{pa}$  i  $E_{pc}$ . Zależność wykorzystuje się w metodzie Lavirona, w której wartości stałych  $k_{et,a}$  procesu anodowego i  $k_{et,c}$  procesu katodowego zdefiniowane się jako:

$$k_{et,a} = \frac{(1 - \alpha_a)nFv}{RT} \quad k_{et,c} = \frac{\alpha_c nFv}{RT} \quad k_{et} = \frac{k_{et,a} + k_{et,c}}{2}$$

gdzie  $\alpha$  [ $\text{mol}^{-1}$ ] to katodowe i anodowe współczynniki przeniesienia (*transfer coefficient*), wyznaczone z tzw. wykresów Lavirona i według wzorów:

$$\alpha_a = 2.3 \frac{RT}{(1 - \alpha_c)nF} \quad \alpha_c = -2.3 \frac{RT}{\alpha_c nF}$$

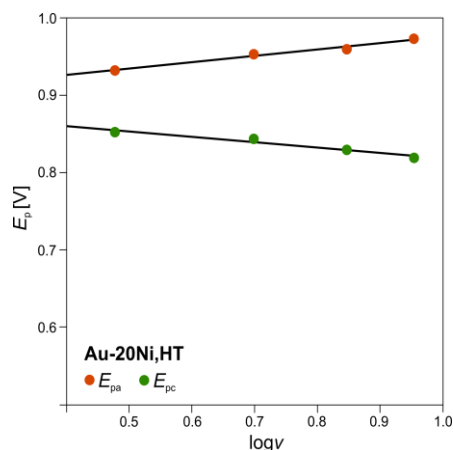
gdzie  $a$  to anodowe i katodowe współczynniki kierunkowe prostych na wykresie Lavirona (Rysunek 19.3). Obliczone wartości  $\alpha$  uwzględnia się we wzorach na  $k_{et,a}$  i  $k_{et,c}$ , w których zmienna  $v$  symbolizuje teoretyczną szybkość polaryzacji elektrody, przy której  $E_{pa} = E_{pc}$  (punkt przecięcia prostych na wykresie). Warto dodać, że wartości współczynników przeniesienia  $\alpha$  są miarą symetrii bariery energetycznej reakcji redoks. W procesach idealnych  $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$ , a na wykresie Lavirona proste  $E_{pa}(\log v)$  oraz  $E_{pc}(\log v)$  są symetryczne względem wartości  $E_{1/2}$ . Poniższe rysunki prezentują wykresy Lavirona uzyskane na podstawie badań CV otrzymanych monowarstw (z wyjątkiem filmu **Au-20Ni**, w przypadku którego występowała znacząca asymetria prostych  $E_p(\log v)$ , a obliczane wartości  $k_{et}$  były ujemne).



$$\alpha_a = -0.37 \text{ mol}^{-1} \quad \alpha_c = 0.81 \text{ mol}^{-1}$$

$$k_{et,a} = 70 \text{ s}^{-1} \quad k_{et,c} = 41 \text{ s}^{-1}$$

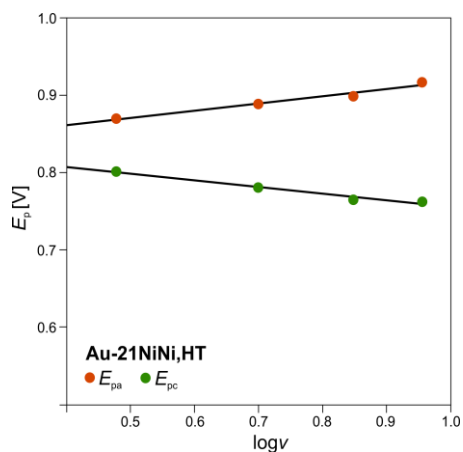
$$k_{et} = 55 \text{ s}^{-1}$$



$$\alpha_a = 0.28 \text{ mol}^{-1} \quad \alpha_c = 0.85 \text{ mol}^{-1}$$

$$k_{et,a} = 26 \text{ s}^{-1} \quad k_{et,c} = 30 \text{ s}^{-1}$$

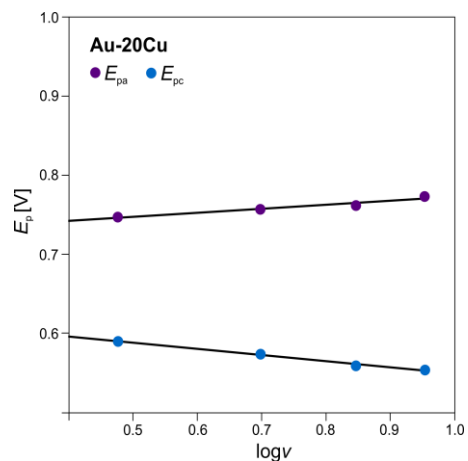
$$k_{et} = 28 \text{ s}^{-1}$$



$$\alpha_a = 0.37 \text{ mol}^{-1} \quad \alpha_c = 0.69 \text{ mol}^{-1}$$

$$k_{et,a} = 31 \text{ s}^{-1} \quad k_{et,c} = 34 \text{ s}^{-1}$$

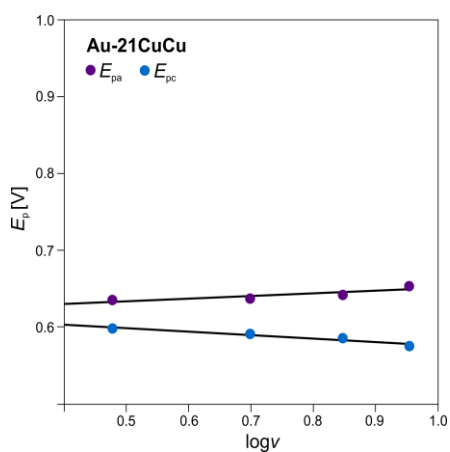
$$k_{et} = 32 \text{ s}^{-1}$$



$$\alpha_a = -0.16 \text{ mol}^{-1} \quad \alpha_c = 0.76 \text{ mol}^{-1}$$

$$k_{et,a} = 8 \text{ s}^{-1} \quad k_{et,c} = 5 \text{ s}^{-1}$$

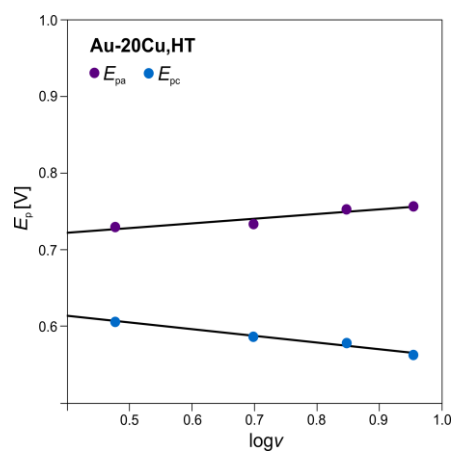
$$k_{et} = 6 \text{ s}^{-1}$$



$$\alpha_a = -0.72 \text{ mol}^{-1} \quad \alpha_c = 1.32 \text{ mol}^{-1}$$

$$k_{et,a} = 77 \text{ s}^{-1} \quad k_{et,c} = 59 \text{ s}^{-1}$$

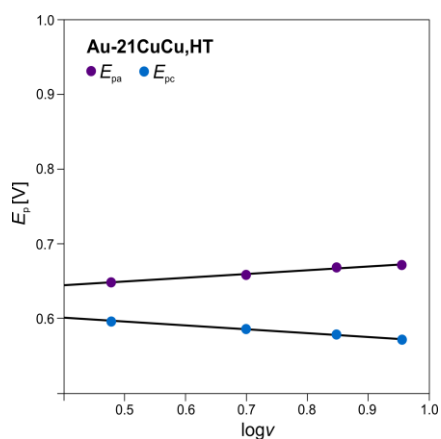
$$k_{et} = 68 \text{ s}^{-1}$$



$$\alpha_a = 0.04 \text{ mol}^{-1} \quad \alpha_c = 0.68 \text{ mol}^{-1}$$

$$k_{et,a} = 18 \text{ s}^{-1} \quad k_{et,c} = 12 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{et} = 15 \text{ s}^{-1}$$



$$\alpha_a = -0.18 \text{ mol}^{-1} \quad \alpha_c = 1.14 \text{ mol}^{-1}$$

$$k_{et,a} = 43 \text{ s}^{-1} \quad k_{et,c} = 42 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{et} = 42 \text{ s}^{-1}$$

Rysunek 19.3. Wykresy Lavirona monowarstw kompleksów 20M i 21MM.

## **Podsumowanie**

Celem pracy doktorskiej była synteza nowych tetraazamakrocyclicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) (TAM) oraz zbadanie możliwości ich wykorzystania do otrzymania rotaksanowych przełączników molekularnych, w których proces odwracalnego przełączania kontrolowany jest potencjałem elektrochemicznym. Pierwsza część pracy stanowi wprowadzenie w tematykę przełączników molekularnych, rotaksanów i kompleksów TAM. Kolejne części prezentują wyniki badań własnych.

Otrzymałem szereg nowych neutralnych kompleksów tetraazamakrocyclicznych (TAM<sup>0</sup>) i opracowałem metodę ich jednostronnej funkcjonalizacji. Badania te poszerzyły wiedzę o syntezie i właściwościach tej stosunkowo nowej grupy związków koordynacyjnych. Wykazałem również, że otrzymane tiolowe i disulfidowe pochodne TAM<sup>0</sup> ulegają samoorganizacji na powierzchni złota, z utworzeniem jedno- i dwuskładnikowych monowarstw, charakteryzujących się trwałością i odwracalnością procesów redoks.

Dysponując monowarstwami i kompleksami TAM<sup>0</sup> o odpowiednio zaprojektowanych strukturach przeprowadziłem badania nad ich wykorzystaniem jako  $\pi$ -donorowych osi rotaksanowych, potencjalnie komplementarnych wobec  $\pi$ -akceptorowego bismakrocyclicznego kompleksu kationowego. Przetestowałem możliwość syntezy templatowej rotaksanów, a także ich samoorganizacji w środowisku monowarstw molekularnych na powierzchni złota. Jeszcze inne podejście polegało na próbach syntez docelowych cząsteczek mechanicznie związanych w warunkach kontroli termodynamicznej. Eksperymenty te, prowadzone w myśl metodologii zwanej dynamiczną chemią kowalencyjną (DCC), doprowadziły do zaobserwowania tworzenia się oczekiwanych struktur.

Skuteczność opracowanej metody DCC wykazałem również z użyciem kompleksu bismakrocyclicznego i dibenzo-24-korony-8 (DB24C8) – dwóch makrocycli, które formalnie nie mogą ulegać przenizaniu z utworzeniem wiązania mechanicznego. W odpowiednich warunkach z obu cząsteczek powstawał jednak [2]katenan, a także dotąd nieznan [3]katenan zawierający dwie jednostki DB24C8. Mechanizm tworzenia związków polegał na równowagowym otwieraniu-zamykaniu pierścienia bismakrocyclicznego, w efekcie zachodzenia reakcji wymiany iminowej w ugrupowaniu enaminiowym jednostki cyklidenu (TAM<sup>2+</sup>). Należy podkreślić, że opisany proces stanowi pierwszy przykład wykorzystania enamin w dynamicznych syntezach typu DCC.

Przeprowadzone badania pozwoliły wysnuć wniosek, że właściwości  $\pi$ -donorowe kompleksów TAM<sup>0</sup> są zbyt słabe, aby tworzenie donorowo-akceptorowych rotaksanów było termodynamicznie korzystne. Z kolei właściwości  $\pi$ -akceptorowe kompleksów kationowych TAM<sup>2+</sup> są wystarczająco silne, aby możliwe było powstawanie cząsteczek mechanicznie związanych z typowym  $\pi$ -donorem, jakim jest DB24C8. Zgodnie z postawionym postulatem, asocjacja cyklidenu z DB24C8 jest jednak efektem kooperacji oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  z wiązaniem wodorowym pomiędzy grupą NH kompleksu a atomami tlenu należącymi do DB24C8.

Dalsze badania miały na celu znalezienie metody syntezy rotaksanów zbudowanych z eteru DB24C8 i osi zawierającej jednostki TAM<sup>2+</sup>. Opracowałem dwa sposoby jednostronnej funkcjonalizacji cząsteczek, niezbędnej do realizacji zamierzonego celu. Jeden

z nich wiązał się z odkryciem karbenowych pochodnych kompleksów TAM<sup>2+</sup> - cennych związków pośrednich, które umożliwiają nie tylko jednostronną, ale i sekwencyjną funkcjonalizację cyklidenów. Dalsze prace doprowadziły do opracowania templatowej syntezy docelowych rotaksanów o hetero- i homodinuklearnymi osiach.

Przeprowadzone badania elektroanalityczne otrzymanych rotaksanowych przełączników molekularnych pozwoliły mi na poznanie i zinterpretowanie mechanizmów działania tych potencjałowo sterowanych cząsteczek. Na szczególną uwagę zasługuje rotaksan miedziowo-niklowy, przełączający się pomiędzy dostępnymi stanami na drodze zmian ko-konformacyjnych. Niemniej interesującym obiektem okazał się jego niklowo-niklowy analog. W tym rotaksanie mechanizm przełączania był odmienny i polegał na „prostowaniu-zginaniu” osi rotaksanowej. Należy podkreślić, że tak nietypowy sposób działania czyni ten związek unikatowym przykładem rotaksanu, który działa jako przełącznik molekularny, pomimo pełnej symetrii osi i obecności dwóch równocennych stacji oddziaływania.

Do czasu realizacji badań stanowiących treść przedstawionej pracy doktorskiej nie znano rotaksanów bazujących na oddziaływaniach  $\pi$ - $\pi$  angażujących jednostki kompleksów metali przejściowych. Opisane wyniki poszerzają dotychczasową wiedzę o cząsteczkach mechanicznie związanych, mechanizmach przełączania molekularnego i kompleksach TAM. Jak wykazano kationowe kompleksy są użytecznymi tektonami supramolekularnymi, charakteryzującymi się stabilnością, elektroaktywnością, a także znaczącymi możliwościami modyfikacji syntetycznych, teraz poszerzonymi o sposoby jednostronnej i sekwencyjnej funkcjonalizacji. Cechy te, w połączeniu z opracowanymi metodami syntezy rotaksanów, stanowią solidne podstawy dla dalszych badań naukowych.

## Bibliografia

1. <http://www.its.caltech.edu/feynman>
2. A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 19-30.
3. N. Hirokawa, *Science* **1998**, 279, 519-526.
4. R. D. Vale, R. A. Milligan, *Science* **2000**, 288, 88-96.
5. E. Kay, D. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 72-191.
6. J. Michl, E. C. H. Sykes, *ACS Nano* **2009**, 3, 1042-1048.
7. R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer and B. L. Feringa, *Nature* **2006**, 440, 163-163.
8. R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 445-455.
9. V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Machines Based on Rotaxanes and Catenanes z Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines* (ed. J. P. Sauvage, P. Gaspard), Wiley **2011**, str. 159-230.
10. J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Actual. Chim.* **2009**, 327, 114-119.
11. J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, **38**, 1802-1820.
12. R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133-137.
13. M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Mezner, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2068-2070.
14. V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348-3391.
15. P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131-5133.
16. I. Rau, F. Kajzar, *Revista de Chimie* **2007**, 58, 861-865.
17. B. K. Juluri, A. S. Kumar, Y. Liu, T. Ye, Y.-W. Yang, A. H. Flood, L. Fang, J. F. Stoddart, P. S. Weiss, T. J. Huang, *ACS Nano* **2009**, 2, 291-300.
18. R. Beckman, K. Beverly, A. Boukai, Y. Bunimovich, J. W. Choi, E. DeIonno, J. Green, J.-E. Halperin, Y. Luo, B. Sheriff, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Faraday Discussions* **2006**, 131, 9-22.
19. T. R. Kelly (ed.), *Molecular Machines - Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag **2006**.
20. J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature* **2007**, 445, 414-417.
21. A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, J. R. Heath, *Science* **2004**, 306, 2055-2056.
22. C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, 289, 1172-1175.

23. J. W. Choi, A. H. Flood, D. W. Steuerman, S. Nygaard, A. B. Braunschweig, N. N. P. Moonen, B. W. Laursen, Y. Luo, E. DeIonno, A. J. Peters, J. O. Jeppesen, K. Xu, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 261-279.
24. G. W. Gokel, D. J. Cram, C. L. Liotta, H. P. Harris, F. L. Cook, *Org. Synth.* **1988**, 6, 301.
25. B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriarizavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064.
26. P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1550-1553.
27. C. Lim, S.-H. Kim, S.-D. Yoh, M. Fuji, Y. Tsuno, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3243-3246.
28. W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1665-1677.
29. P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193-218.
30. J. Jurczak, R. Ostaszewski, M. Pietraszkiewicz, P. Sałański, *J. Inclusion Phenom.* **1987**, 5, 553-561.
31. P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1396-1399.
32. P. R. Ashton, M. Grognez, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6235-6238.
33. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1286-1290.
34. P. R. Ashton, S. E. Boyd, C. G. Claessens, R. E. Gillard, S. Menzer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 788-798.
35. T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 407-489.
36. A. Sorensen, S. S. Andersen, A. H. Flood, J. O. Jeppesen, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5936-5938.
37. P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1124-1128.
38. J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, 303, 1845-1849.
39. V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, J. N. Lowe, J. D. Badjić, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5348-5360.
40. D. Thibeault, J.-F. Morin, *Molecules* **2010**, 15, 3709-3730.
41. J. D. Badjić, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1489-1499.
42. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 899-952.
43. P. C. Haussmann, J. F. Stoddart, *The Chemical Record* **2009**, 9, 136-154.
44. P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3652-3711.



45. D. G. Hamilton, N. Feeder, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1019-1021.
46. S. J. Rowan, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1913-1916.
47. O. S. Miljanić, J. F. Stoddart, *PNAS* **2007**, 104, 12966-12970.
48. C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Kintzinger, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095-5098.
49. [http://stoddart.northwestern.edu/Index.php?View=Fraser\\_Stoddart/General.php](http://stoddart.northwestern.edu/Index.php?View=Fraser_Stoddart/General.php)
50. R. Foster, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2135-2141.
51. C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 101-109.
52. C. A. Hunter, *J. Mol. Biol.* **1993**, 230, 1025-1052.
53. C. A. Hunter, J. K. M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525-5534.
54. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 290-296.
55. V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 988-990.
56. T. Steiner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2341-2342.
57. S. K. Burley, G. A. Petsko, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7995-8001.
58. M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **1989**, 45, 7201-7245.
59. M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **1995**, 51, 8665-8701.
60. W. L. Jorgensen, D. L. Sevarance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4768-4774.
61. R. Castro, K. R. Nixon, J. D. Evanseck, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7298-7303
62. P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3951-3957.
63. M. B. Nielsen, J. O. Jeppesen, J. Lau, C. Lomholt, D. Damgaard, J. Jacobsen, J. Becher, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3559-3563.
64. F. M. Raymo, M. D. Bartberger, K. N. Houk, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9264-9267.
65. S. Nygaard, B. W. Laursen, T. S. Hansen, A. D. Bond, A. H. Flood, J. O. Jeppesen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6093-6097.
66. J. W. Choi, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. Perkins, S. A. Vignon, A. Di Fabio, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, J. Becher, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 261-279.
67. W. R. Dichtel, O. S. Miljanić, J. M. Spruell, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10388-10390.
68. P. R. Ashton, S. E. Boyd, A. Brindle, S. J. Langford, S. Menzer, L. Perez-Garcia, J. A. Preece, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *New J. Chem.* **1999**, 23, 587-602.
69. L. Fang, S. Basu, C.-H. Sue, A. C. Fahrenbach, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 396-399.
70. N. G. Lukyanenko, A. Y. Lyapunov, T. I. Kirichenko, M. Botoshansky, Y. A. Simonov, M. S. Fonari, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2109-2112.

71. R. G. E. Coumans, J. Elemans, P. Thordarson, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 650-654.
72. A. E. Rowan, P. P. M. Aarts, K. W. M. Koutstaal, *Chem. Commun.* **1998**, 611-612.
73. J. Elemans, M. B. Claase, P. P. M. Aarts, A. E. Rowan, A. P. H. J. Schenning, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7009-7016.
74. G. Kaiser, T. Jarrosson, S. Otto, Y.-F. Ng, A. D. Bond, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1959-1962.
75. S. A. Vignon, T. Jarrosson, T. Iijima, H.-R. Tseng, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9884-9885.
76. T. Iijima, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, T. Jarrosson, J. K. M. Sanders, F. Marchioni, M. Venturi, E. Apostoli, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6375-6392.
77. B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9356-9366.
78. B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1668-1672.
79. E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 337, 80-97.
80. E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 346, 76-91.
81. E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 349, 139-150.
82. E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 359, 147-159.
83. D. H. Busch, N. W. Alcock, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 585-623.
84. A. G. Kolchinski, B. Korybut-Daszkiewicz, E. V. Rybak-Akimova, D. H. Busch, N. W. Alcock, H. J. Clase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4160-4171.
85. W. Grochala, A. Jagielska, K. Woźniak, A. Więckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, J. Bukowska, L. Piela, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 63-73.
86. M. Buděšínský, P. Fiedler, Z. Arnold, *Synthesis* **1989**, 11, 858-860.
87. A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, B. Korybut-Daszkiewicz, A. Tomkiewicz, J. Mroziński, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5513-5522.
88. S. Takamura, T. Yoshimiya, S. Kameyama, A. Nishida, H. Yamamoto, M. Noguchi, *Synthesis* **2000**, 5, 637-639.
89. N. Nakane, H. Gollhan, C. R. Hutchinson, P. L. Knutson, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2536-2538.
90. A. Rybka, R. Koliński, J. Kowalski, R. Szmigielski, S. Domagała, K. Woźniak, A. Więckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 172-185.
91. A. Więckowska, M. Wiśniewska, M. Chrzanowski, J. Kowalski, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 1077-1085.
92. U. E. Wawrzyniak, M. Woźny, J. Kowalski, S. Domagała, E. Maicka, R. Bilewicz, K. Woźniak, B. Korybut-Daszkiewicz, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 149-157.
93. U. E. Wawrzyniak, M. Woźny, I. Mames, B. Pałys, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 730-735.

94. S. Domagała, B. Korybut-Daszkiewicz, L. Straver, K. Woźniak, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4010-4020.
95. J. P. Kowalski, *Synteza i właściwości fizykochemiczne wielocentrowych receptorów molekularnych*, Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa 2007.
96. H. W. Gibson, S. H. Lee, P. T. Engen, P. Lecavalier, J. Sze, Y. X. Shen, M. Bheda, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3748-3756.
97. A. Bouzide, G. Sauve, *Organic Letters* **2002**, 4, 2329-2332.
98. Według bazy Web of Knowledge (wrzesień 2013 r.), <http://apps.webofknowledge.com/>.
99. R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357-396.
100. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.
101. T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, 17, 2853-2855.
102. C. D. Hein, X.-M. Liu, D. Wang, *Pharmaceut. Res.* **2008**, 25, 2216-2230.
103. C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. DeLeeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, 36, 2783-2792.
104. R. Stenutz, <http://www.stenutz.eu/conf/haasnoot.php>.
105. D. R. Lide, *Handbook of Organic Solvents*, CRC Press **1994**.
106. W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press **2011**.
107. A. Lago, M. A. Rivas, J. Legido, T. P. Iglesias, *J. Chem. Thermodynamics* **2009**, 41, 257-264.
108. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103-1170.
109. D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 18, 3456-3465.
110. S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, G. Scoles; *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 46, 9266-9275.
111. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 52, 355-393.
112. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 101, 19-28.
113. H. Daifuku, K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 183, 1-26.
114. D. J. G. Ives, G. J. Janz, *Reference Electrodes, Theory and Practice*, Academic Press **1961**.
115. M. W. J. Beulen, M. I. Kastenberg, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **1998**, 14, 7463-7467.
116. J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12528-12536.
117. C. D. Meyer, C. S. Joiner, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1705-1723.
118. S. Fischmann, U. Lüning, *Isr. J. Chem.* **2013**, 53, 87-96.
119. M. E. Belowich, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2003-2024.
120. N. Giuseppone, J.-L. Schmitt, E. Schwartz, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5528-5539.
121. S. Domagała, J. Małecka, A. Michałowicz, I. Mames, B. Kamieński, M. Woźny, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, K. Woźniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 23, 3680-3692.

122. M. K. Chantooni, G. Roland, I. M. Kolthoff, *Journal of Solution Chemistry* **1988**, 17, 175-190.
123. C. P. Horwitz, R. Navarro, G. C. Dailey, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4262-4268.
124. A. Y. Nazarenko, P. D. Robinson, R. M. Wilson, A. G. Kolchinski, J. S. Disch, E. V. Rybak-Akimova, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2002**, 42, 83-87.
125. I. Mames, U. E. Wawrzyniak, M. Woźny, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2382-2391.
126. K. Szczepaniak, U. E. Wawrzyniak, J. Kowalski, I. Mames, R. Bilewicz, P. Kalicki, B. Korybut-Daszkiewicz, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4491-4498.
127. A. I. Vogel, *Preparatyka Organiczna*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne **2006**, str. 219-221.
128. L. M. Harwood, *Aldrichimica Acta* **1985**, 18, 25.
129. D. S. Pedersen, C. Rosenbohm, *Synthesis* **2001**, 16, 2431-2434.
130. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
131. <http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/>
132. J. D. Crowley, K. D. Hanni, A.-L. Lee, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12092-12093.
133. H. Zheng, W. Zhou, J. Lv, X. Yin, Y. Li, H. Liu, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 13253-13262.

### Publikacje

- (1) I. MAMES, U.E. WAWRZYNIAK, M. WOŻNY, R. BILEWICZ, B. KORYBUT-DASZKIEWICZ: Neutral bismacrocylic nickel(II) and copper(II) complexes as  $\pi$ -donor receptors; *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2382-2391.
- (2) M. WOŻNY, I. MAMES, B. KORYBUT-DASZKIEWICZ: Synthesis of non-symmetrically substituted tetraimine macrocyclic complexes of copper(II) and nickel(II); *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 395, 160-168.
- (3) M. WOŻNY: *Organic Chemistry Guide to Molecules*; CreateSpace, North Charleston USA, **2012**, ISBN: 1479373869.
- (4) J. MAŁECKA, I. MAMES, M. WOŻNY, B. KORYBUT-DASZKIEWICZ, R. BILEWICZ: Pseudorotaxane based on tetraazamacrocyclic copper complex and dibenzocrown ether; *Dalton Trans.* **2012**, 41, 12452-12456.
- (5) S. DOMAGAŁA, J. MAŁECKA, A. MICHAŁOWICZ, I. MAMES, B. KAMIENSKI, M. WOŻNY, R. BILEWICZ, B. KORYBUT-DASZKIEWICZ, K. WOŹNIAK: *Flexible mono- and bis-tetraazamacrocyclic complexes of copper and nickel stabilizing different oxidation states*; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 23, 3680-3692.
- (6) U. E. WAWRZYNIAK, M. WOŻNY, I. MAMES, B. PALYS, B. KORYBUT-DASZKIEWICZ, R. BILEWICZ: *Interactions of dithiolated tetraazamacrocyclic copper(II) and nickel (II) complexes self-assembled on gold electrodes with  $\pi$ -electron deficient molecules in solution*; *Dalton Trans.* **2010**, 39, 730-735.
- (7) U. E. WAWRZYNIAK, M. WOŻNY, J. KOWALSKI, S. DOMAGAŁA, E. MAICKA, R. BILEWICZ, K. WOŹNIAK, B. KORYBUT-DASZKIEWICZ: *Neutral Nickel(II) and Copper(II) Tetraazamacrocyclic complexes as molecular rods attached to gold electrodes*; *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 149-157.
- (...) W przygotowaniu publikacja opisująca syntezę i właściwości rotaksanowych przełączników molekularnych.

### Inne

- (1) Grant NCN Preludium: *Azamacrocyclic transition metal complexes as electroactive building blocks for the construction of rotaxane molecular switch* (2011/01/N/ST5/05560).
- (2) Nagroda im. Janiny Janikowej za pracę magisterską, przyznana przez Polskie Towarzystwo Chemiczne (2008).

B. Org. 357/14





Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.357/14**



**90000000186806**