

**PRACA
DOKTORSKA**

„Azamakrocykliczne kompleksy metali przejściowych,
jako komponenty redoks – aktywnych receptorów molekularnych”

Iwona Mames

Instytut Chemii Organicznej PAN

Warszawa 2013



B. Org. 360/14

*Praca ta była częściowo finansowana przez Narodowe Centrum Nauki
projekty nr 2011/01/N/ST5/05558 oraz N 204 151 640*

*Najserdeczniejsze podziękowania składam mojemu promotorowi
prof. Bohdanowi Korybut-Daszkiewiczowi za opiekę w trakcie realizacji niniejszej pracy
i wsparcie w rozwiązywaniu problemów badawczych, a także za okazaną życzliwość.*

*Serdecznie dziękuje również wszystkim koleżankom i kolegom z zespołu V IChO PAN
za owocną współpracę, a zwłaszcza dr. Jarosławowi Kowalskiemu za nieocenioną pomoc
i przyjacielskie relacje.*

Rodzinie, a w szczególności Adamowi i Jasiowi

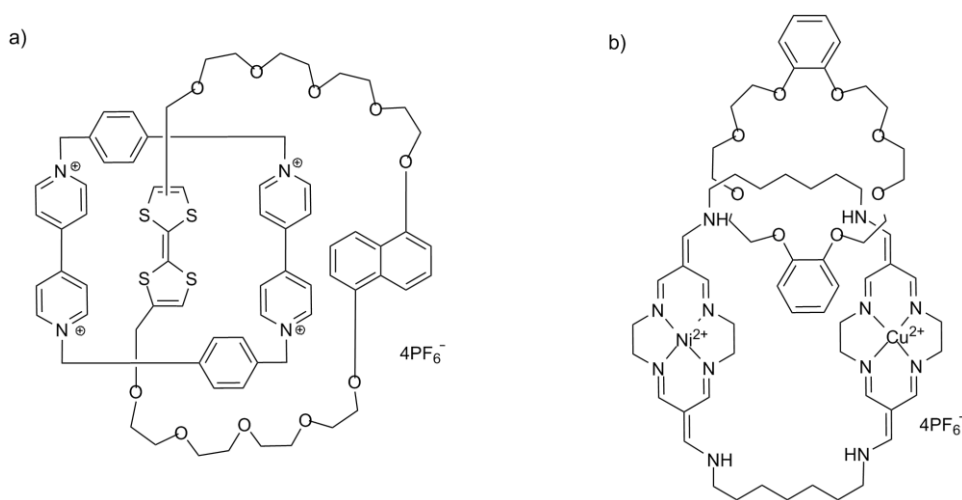
Spis treści

Geneza i cel pracy	3
1. Przegląd literaturowy	5
1.1 Związki tetraazamakrocycliczne	5
1.1.1 Kompleksy Jägera	5
1.1.2 Cyklideny Buscha	6
1.1.2.1 Cyklideny monomeryczne	6
1.1.2.2 Bismakrocycliczne kompleksy Buscha.....	9
1.1.3 Cyklideny Korybut-Daszkiewicza.....	10
1.1.3.1 Cyklideny neutralne	10
1.1.3.2 Cyklideny kationowe	13
1.2. Metateza olefin	18
1.2.1 Metateza z zamknięciem pierścienia (RCM)	21
1.2.1.1 Synteza (R)-(-)-muskonu.....	22
1.2.1.2 Synteza Tricolorinu A i pochodnych glikolipidów	23
1.2.1.3 Synteza tetraoksymowych związków makrocyclicznych	25
1.2.1.4 Synteza fotosensora porfiryнового	26
1.2.2 Metateza w układach topologicznie związanych	28
1.2.2.1 Synteza katenanu rutenowego	28
1.2.2.2 Synteza rotaksanu donorowo-akceptorowego.....	30
1.3 Cykloaddycja terminalnych alkinów do azydków katalizowana jonami miedzi (CuAAC)	32
1.3.1 Zastosowanie cykloaddycji 1,3-dipolarnej w syntezie związków makrocyclicznych	33
1.3.1.1 Synteza triazolofanu	34
1.3.1.2 Synteza cyklicznych pochodnych peptydowych.....	35
1.3.1.3 Synteza cyklodekstryn.....	37
1.3.2 Cykloaddycja 1,3-dipolarna w syntezie układów topologicznie związanych.....	38
1.3.2.1 Synteza układów topologicznie związanych z wykorzystaniem jonów metali jako czynnika templatującego	38
1.3.2.2 Synteza układów topologicznie związanych z wykorzystaniem oddziaływania π - π jako czynnika templatującego	41

2. Badania własne	44
2.1 Kompleksy kationowe.....	44
2.1.1 Synteza tris- i tetrakismakrocyclicznych kompleksów	45
2.1.2 Badanie właściwości receptorowych kompleksów trismakrocyclicznych.....	48
2.1.3 Synteza polikatenanów	50
2.2 Kompleksy donorowo-akceptorowe.....	58
2.2.1 Synteza kompleksów donorowo-akceptorowych	58
2.2.2 Badanie oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w kompleksach donorowo-akceptorowych.....	59
2.3 Kompleksy neutralne.....	63
2.3.1 Metateza neutralnych kompleksów cyklidenowych.....	63
2.3.2 Cykloaddycja 1,3-dipolarna neutralnych kompleksów cyklidenowych.....	66
2.3.3 Badanie właściwości receptorowych neutralnych kompleksów bismakrocyclicznych	68
2.4 Inne związki	72
2.4.1 Monomeryczne kompleksy kationowe	72
2.4.2 Pochodne bifenyłowe.....	75
2.5 Podsumowanie.....	78
3. Część eksperymentalna	81
3.1 Informacje ogólne.....	81
3.2. Synteza kompleksów tris- i tetrakismakrocyclicznych	82
3.3 Synteza polikatenanów.....	85
3.4 Synteza monomerycznych kompleksów neutralnych	92
3.5 Synteza kompleksów donorowo – akceptorowych	103
3.6 Synteza kompleksów neutralnych – reakcja metatezy	111
3.7 Synteza kompleksów neutralnych – cykloaddycja 1,3-dipolarna	115
3.8 Synteza pochodnych bifenyłowych.....	124
Bibliografia	128
Dorobek naukowy	134
Publikacje	134
Prezentacje konferencyjne.....	135

Geneza i cel pracy

W ostatnich latach jednym z najaktywniej rozwijających się kierunków chemii supramolekularnej jest tworzenie i badanie struktur splecionych, takich jak rotaksany czy katenany. We wczesnych pracach dotyczących takich układów koncentrowano się głównie na ich syntezie. Po pokonaniu problemów syntetycznych skupiono się na wprowadzaniu do splecionych molekuł fragmentów elektro-, foto-, magneto- lub chemoaktywnych, co z kolei doprowadziło do konstrukcji układów przełączalnych elektrochemicznie, fotochemicznie, polem magnetycznym lub czynnikami chemicznymi [1]. Przykładami takich układów topologicznie związanych są między innymi cząsteczki Stoddarta i Korybut-Daszkiewicza, w których samoorganizacja możliwa jest dzięki silnym oddziaływaniom π - π [2-5]. W obydwu przypadkach efekt „przełączania” opiera się na podobnej zasadzie i polega na oddziaływaniach między elementami π -donorowymi i π -akceptorowymi, które stanowią fragmenty przełączników molekularnych (rys. 1).



Rysunek 1. Katenan Stoddarta a) i Korybut-Daszkiewicza b).

Dokładniej mówiąc ruch w takich cząsteczkach jest możliwy dzięki zmianom konformacyjnym o dużej amplitudzie, które mają miejsce na skutek utleniania lub redukcji określonych elementów tworzących dany układ. Podstawową różnicą między tymi przełącznikami jest zastosowanie przez Korybut-Daszkiewicza układu redoks-aktywnego z metalem przejściowym zamiast, jak u Stoddarta, fragmentu czysto organicznego. Przez

użycie tego typu kompleksów makrocyklicznych osiągnięto większą stabilizację układu i uniknięto tworzenia się nietrwałych kationo- lub anionorodników. Wyselekcjonowanie jednostek cyklidenowych, które sprawdziły się w funkcji π -akceptorów zaowocowało otrzymaniem kilku katenanów i jednocześnie zachęciło do zaprojektowania jeszcze ciekawszych cząsteczek topologicznie związanych, które byłyby zbudowane z bismakrocyklicznych kompleksów kationowych i neutralnych.

Celem niniejszej pracy była synteza nowych azamakrocyklicznych kompleksów metali przejściowych, zarówno o właściwościach π -akceptorowych, jak i π -donorowych. Dodatkowo wszystkie otrzymane cząsteczki zostały przebadane pod kątem ich właściwości receptorowych względem różnych cząsteczek organicznych. Osiągnięcie powyższych celów powinno pozwolić na wzbogacenie wiedzy o oddziaływaniach typu π - π cząsteczek cyklidenowych.

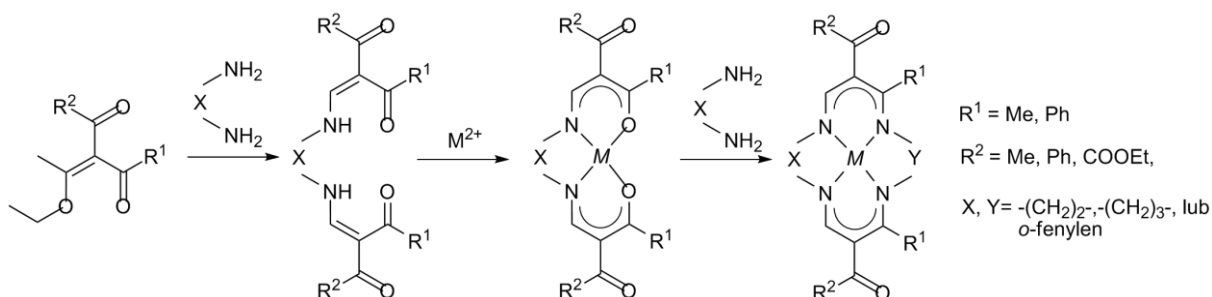
1. Przegląd literaturowy

Celem pracy była synteza nowych elektroaktywnych receptorów molekularnych jako centra redoks zawierających co najmniej dwa takie same lub różne jony metali przejściowych, oraz przebadanie ich właściwości receptorowych względem różnych cząstek. Biorąc pod uwagę fakt, że wszystkie otrzymane kompleksy makrocykliczne zbudowane są z jednostek tetraazamakrocyklicznych niezbędne było przedstawienie ich genezy. Dodatkowo w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy przybliżone zostały zagadnienia dotyczące reakcji metatezy i cykloaddycji terminalnych acetylenów do azydków katalizowana jonami miedzi, które to z powodzeniem zostały wykorzystane w syntezie docelowych pochodnych cyklidenowych.

1.1 Związki tetraazamakrocykliczne

1.1.1 Kompleksy Jägera

Efektywność syntezy niearomatycznych związków tetraazamakrocyklicznych przy zastosowaniu czynnika templatującego, którym był atom metalu przejściowego jako pierwszy przedstawił Curtis [6]. Jego śladami podążył Jäger, który podobną metodą otrzymał pierwsze tetraaminowe kompleksy bogate w elektrony π [7-11]. Synteza tych związków makrocyklicznych w pierwszym etapie polegała na reakcji odpowiedniej pochodnej β -dikarbonylowej z dwu- lub trójwęglową diamina terminalną. Następnie przeprowadzano reakcję kompleksowania i etapem ostatnim była reakcja z kolejną cząsteczką tej samej lub innej diaminy. Przy wykorzystaniu różnych diamin i związków dikarbonylowych otrzymano szereg czternasto-, piętnasto- i szesnastoczłonowych cyklicznych ligandów kompleksujących jony miedzi(II) lub niklu(II) (Schemat 1).

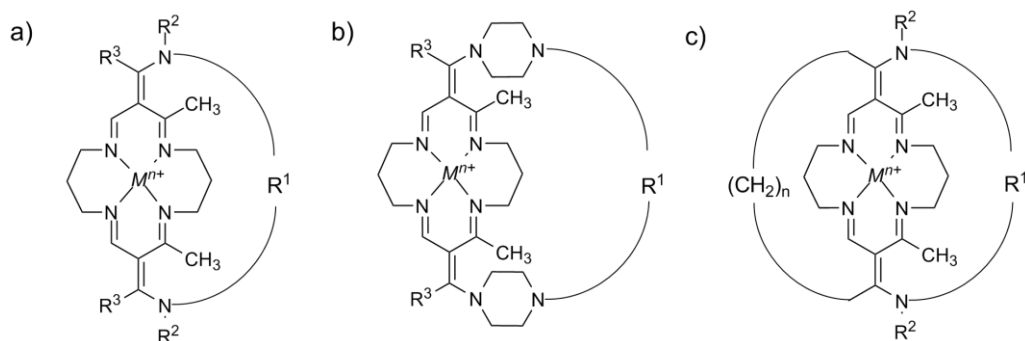


Schemat 1. Zarys syntezy kompleksów Jägera.

1.1.2 Cyklideny Buscha

Busch ze współpracownikami, bazując na badaniach Jägera, jako pierwszy dostrzegł ogromny potencjał w związkach teraazamakrocyclicznych, które nazwał cyklidenami. Przede wszystkim zauważył on, że po odpowiedniej funkcjonalizacji tych jednostek mogą one pełnić rolę receptorów ditlenu. Modyfikacja ta polegała na wprowadzeniu łącznika węglowego między egzocykliczne atomy azotu pochodnej cyklidenowej, dzięki czemu w nowo powstałych kompleksach tworzyła się luka. Przykładem takich związków lakunarnych¹ występujących naturalnie są niektóre kompleksy porfiryn wbudowane w hydrofobowe luki otaczających je cząsteczek białka (np. hem w hemoglobinie) [12]. Zadaniem tych zatok była selekcja cząsteczek rozpoznawanych i ochrona „gościa” związanego w pobliżu sfery koordynacyjnej metalu. Ciekawe właściwości receptorowe i możliwość wprowadzenie różnego rodzaju łączników skłoniły grupę Buscha do syntezy wielorakich pochodnych tetraazamakrocyclicznych, które w zależności od liczby jednostek cyklidenowych w cząsteczce można podzielić na cyklideny monomeryczne i cyklideny dimeryczne.

1.1.2.1 Cyklideny monomeryczne

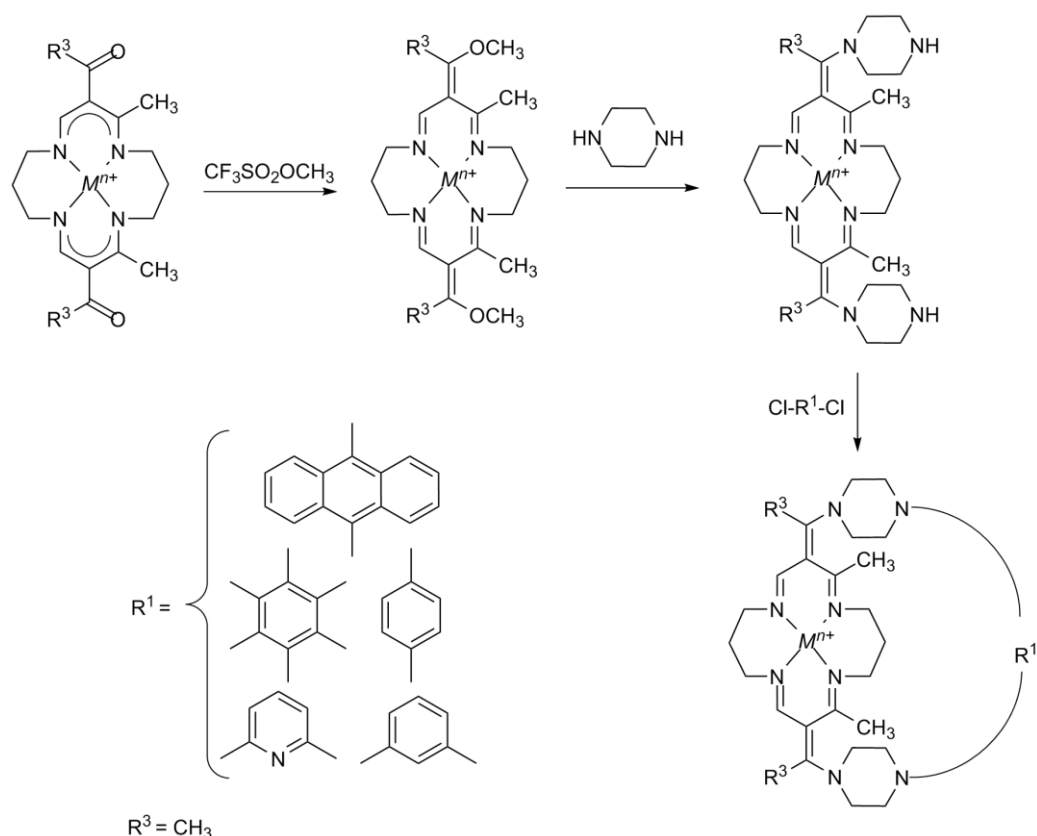


Rysunek 2. Kompleksy cyklidenowe z prostym łącznikiem (a), „sklepiony” (b), wstecznie mostkowany (c).

Kompleksy monomeryczne zbudowane są z jednej jednostki cyklidenowej, która zawiera alifatyczny i/lub aromatyczny łącznik węglowy pomiędzy egzocyklicznymi atomami azotu (rys. 2). Synteza cyklidenów z prostym łącznikiem i „sklepionych” polega na reakcji *O*-metylowanych kompleksów Jägera z odpowiednimi α,ω -diaminami. W celu otrzymania

¹ (z ang. *lacunar*) określenie w języku angielskim oznacza „odnoszący się do~ lub posiadający lukę, przestrzeń, zatokę”.

receptorów o różnej budowie do syntezy kompleksów z prostym łącznikiem zastosowano *N,N'*-dimetylo i *N,N'*-dibenzylo- α,ω -diaminamy, *m*- i *p*-ksylilodiaminy oraz ich *N,N'*-dimetylowe oraz *N,N'*-dibenzyłowe pochodne. Natomiast do modyfikacji cyklidenów „sklepionych”, z racji nieco innej drogi syntetycznej, wykorzystano terminalne pochodne dichlorkowe przedstawione na schemacie 2. Dodatkowo we wszystkich powyższych kompleksach możliwa była funkcjonalizacja w pozycji α względem egzocyklicznego atomu azotu, jak również wymiana centralnego jonu niklu(II) na inne jony metali (Co(II) i Co(III), Fe(II), Ni(II), Cu(II) oraz Mn(II) i Mn(III)).



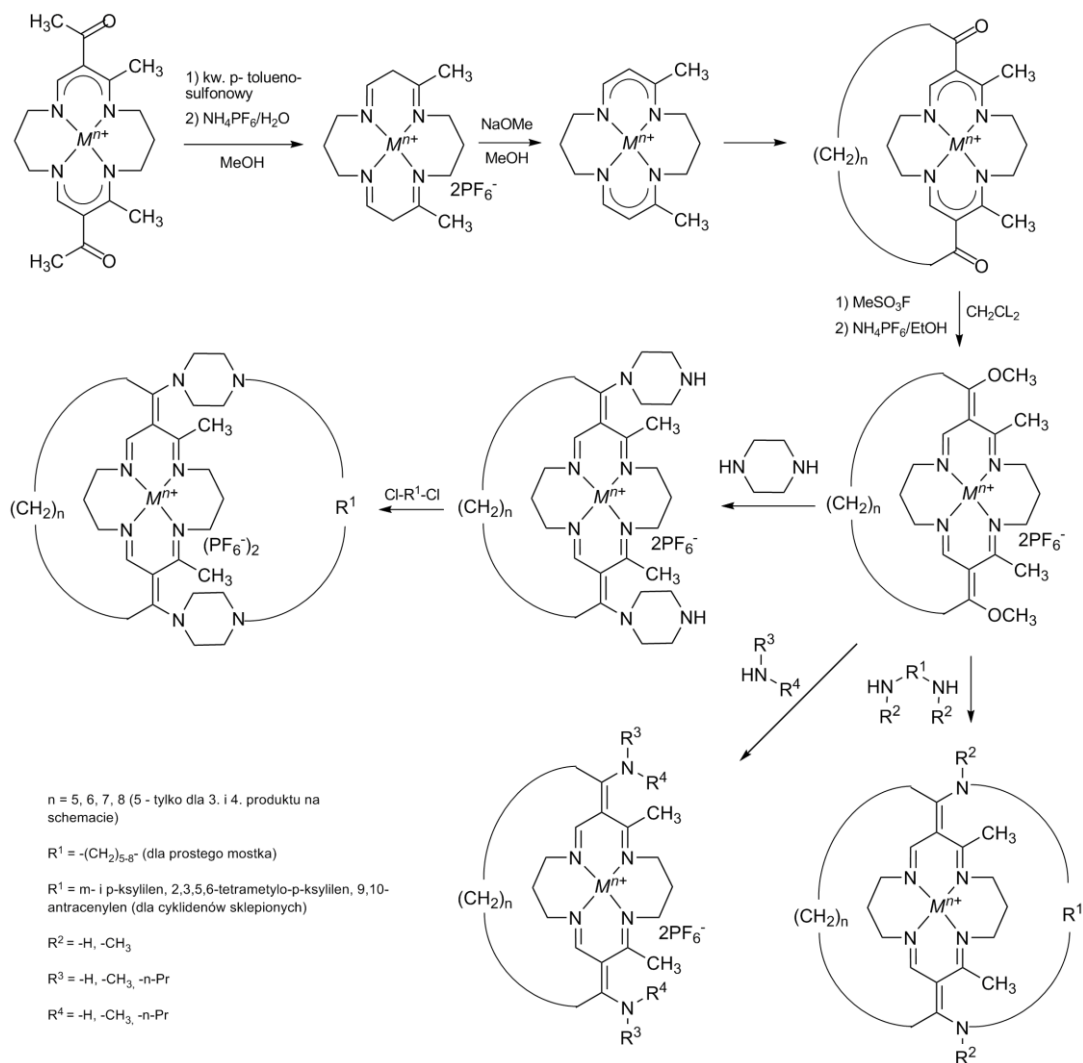
Schemat 2. Synteza receptorów cyklidenów „sklepionych”.

Obydwie grupy wyżej wymienionych pochodnych zostały dokładnie przebadane pod kątem zdolności do wiązania tlenu cząsteczkowego [13]. Najwyższe stałe tworzenia kompleksu typu „gość-gospodarz” z tlenem wśród pochodnych cyklidenowych z prostym łącznikiem wykazywały piętnasto- i szesnastoczłonowe kompleksy kobaltu(II) z 8-węglowym mostkiem, a także szesnastoczłonowe kompleksy żelaza(II) z 5- lub 6-węglowym łącznikiem. Lakunere kompleksy kobaltu(II) i żelaza(II) cyklidenów są efektywnymi przenośnikami tlenu

(ang. *oxygen carries*), ale w trakcie tego procesu ulegały częściowej autooksydacji, co zmniejszyło szanse na zastosowanie ich zgodnie z pierwotnym przeznaczeniem. Przyczyną tego procesu było prawdopodobnie dysocjacja kwaśnych protonów grup metylowych, która znajdujących się przy pierścieniu cyklidenowym. Analogiczne kompleksy lakularne, w których podstawniki metylowane w pierścieniu makrocyklicznym zastąpiono atomami wodoru były odporniejsze na procesy autooksydacji. Niestety, na skutek odmiennej konformacji mostku zmniejszyły się rozmiary luki i spadało powinowactwo do ditlenu [24].

Wprowadzono do mostków pierścienie piperazynowe. Otrzymano w ten sposób cyklideny „sklezione” (Schemat 2) które, pomimo że posiadały lukę o zwiększonej hydrofobowości, nie wykazywały większego powinowactwa do tlenu. Opisana modyfikacja zatoki umożliwiła natomiast wiązanie dodatkowo w jej wnętrzu cząsteczek organicznych takich jak alifatyczne alkohole czy pochodne fenolu [14-17]. Ponadto okazało się, że cyklidenowa pochodna duryłowa może naśladować działanie naturalnych enzymów. Wspomniany kompleks analogicznie do występującej w naturze oksygenazy, był zdolny do przekształcenia związanej pochodnej fenolu w odpowiednią pochodną chinonu. Dodatkowo utleniał dwie cząsteczki fenolu do difenochinonu przypominając oksydazę [18].

Kolejną grupę związków zaprojektowano tak, aby tworząca się luka była jeszcze bardziej hydrofobowa. W tym celu otrzymano układy wstecznie mostkowane [19]. Synteza tych związków polegała na usunięciu grupy acetylowej z kompleksów Jägera przez działanie na nie kwasem *p*-toluenosulfonowym (Schemat 3) [20]. Następnymi etapami było zdeprotonowanie atomów węgla w pozycjach mezo i reakcja z odpowiednim chlorkiem α,ω -dikwasu. Otrzymany w ten sposób makrocykl był metylowany i poddawany reakcji z monaminami (brak dodatkowego łącznika) lub diaminami uzyskując tym samym dodatkowy mostek. Ponadto przez wymianę metalu w gotowych produktach otrzymano kompleksy wstecznie mostkowane zawierające jony nikielu(II), kobaltu(II) i żelaza(II).

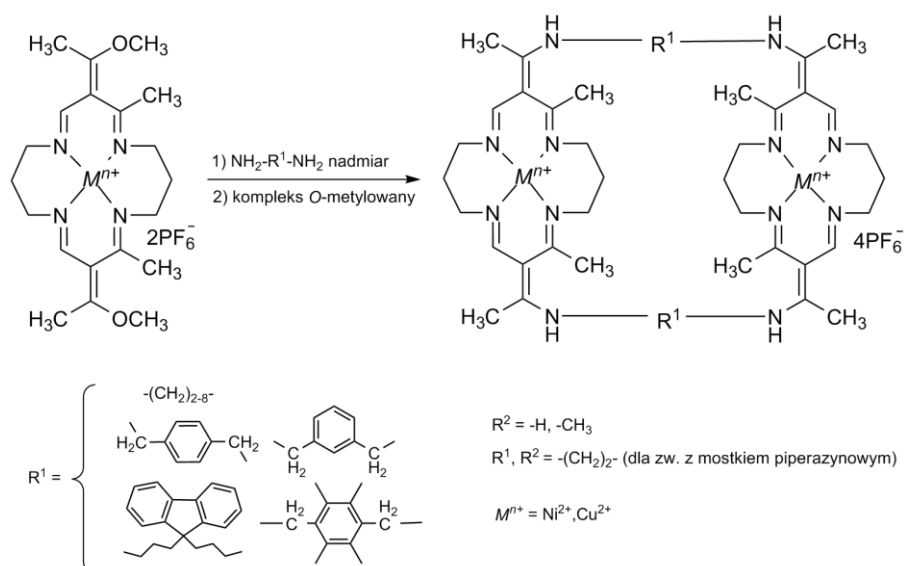


Schemat 3. Synteza układów wstecznie mostkowanych.

Przedstawione na schemacie 3 cyklideny charakteryzowały się wyraźnie słabszymi właściwościami receptorowymi niż kompleksy z prostym łącznikiem i „sklepione”, ale jednocześnie wykazywały znacznie większą odporność na autooksydację. Przyczyną tego była niedostępna luka, co dodatkowo potwierdziła struktura rentgenowska kompleksu niklu(II) [13].

1.1.2.2 Bismakrocykliczne kompleksy Buscha

Do odrębnej grupy związków zsyntetyzowanych i badanych przez Buscha, obok układów monomerycznych można zakwalifikować kompleksy makrocykliczne zawierające dwie jednostki cyklidenowe (Schemat 4) [21, 22].



Schemat 4. Bismakrocykliczne kompleksy Buscha.

Synteza tych układów opierała się na reakcji *O*-metylowanego kompleksu Jägera z nadmiarem diaminy. Następnie produkt tej reakcji ponownie reagowano z *O*-metylowanym cyklidenem. Opierając się na tej metodzie Busch i współpracownicy otrzymali szereg bismakrocykli szesnastocłonowych homodinuklearnych, czyli układów kompleksujących dwa jony metalu tego samego rodzaju (kobaltu(II) lub niklu(II)).

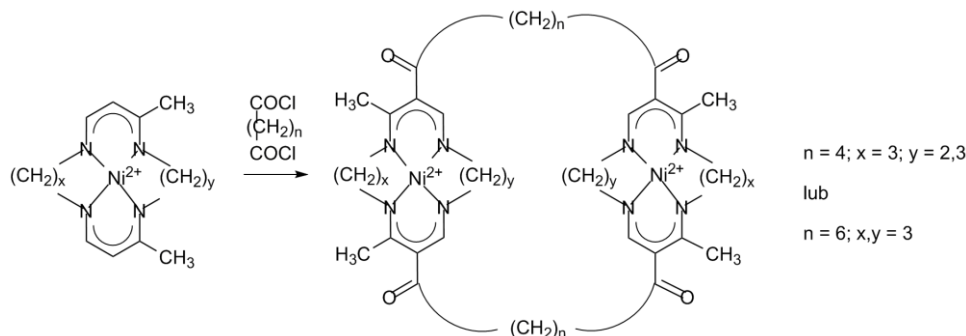
Celem zaprojektowania i syntezy tego typu makrocykli miało być otrzymanie jeszcze lepszych akceptorów tlenowych. Po wykonaniu badań okazało się jednak, że skoordynowanie cząsteczki ditlenu prowadzi do utlenienia jednego z centrów metalicznych. W wyniku utlenienia uzyskawszy ładunek 3+ centrum to zaczyna pełnić taką samą rolę co mostki w cyklidenach monomerycznych, tak więc mimo obecności dwóch centrów metalicznych tylko jedno z nich może pełnić funkcje receptorowe.

1.1.3 Cyklideny Korybut-Daszkiewicza

1.1.3.1 Cyklideny neutralne

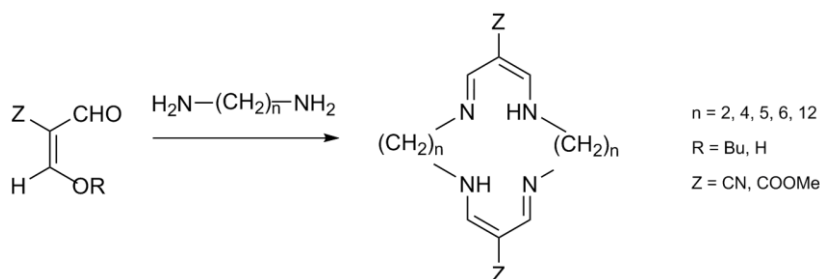
Opisane wcześniej wyniki prac Buscha stały się inspiracją dla Korybut-Daszkiewicza, który zainteresował się syntezą zarówno neutralnych kompleksów cyklidenowych jak i bismakrocykli o właściwościach kationowych, które zostaną scharakteryzowane w kolejnym

rozdziale. Pierwsze związki neutralne otrzymał on wykorzystując możliwość funkcjonalizacji deacetylowanych kompleksów Jägera przy użyciu alkilowych dichloroków kwasowych (Schemat 5).



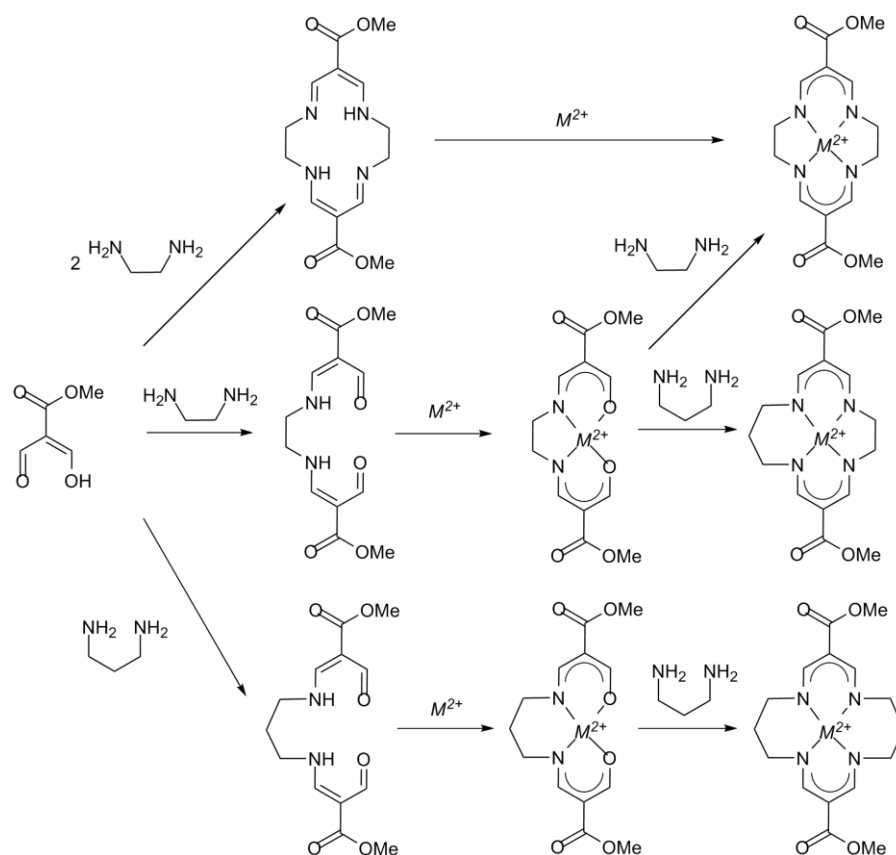
Schemat 5. Synteza pierwszych bismakrocyklicznych cyklidenów neutralnych.

Dodatkowo powstanie tych związków umożliwiła rezygnacja z prowadzenie reakcji w warunkach wysokich rozcieńczeń, które stosował Busch w analogicznej syntezie cyklidenów wstecznie mostkowanych. Uzyskano w ten sposób piętnasto- i szesnastoczłonowe związki makrocykliczne dla których potwierdzono właściwości receptorowe względem cząsteczek aromatycznych, takich jak toluen, *p*-chinon, chloranil, czy *p*-tetracyjanochinodimetan [23]. Niskie wydajności wyżej opisanej reakcji oraz obecność oddziaływań π - π pomiędzy cząsteczkami „gospodarza” i „gościa” zachęciły Korybut-Daszkiewicza do podjęcia prób opracowania lepszych metod syntetycznych. W ten sposób pojawiła się idea wykorzystania nietemplatowej metody syntezy Jegerowskich ligandów tetraazamakrocyklicznych Takamury, która polegała na bezpośredniej kondensacji pochodnych aldehydu malonowego z α,ω -diaminoalkanami (Schemat 6) [24]. Synteza pierścieni 16-członowych wymagała zastosowania metody templatowej gdyż ligandy te nie powstawały w wyniku bezpośredniej kondensacji. Natomiast otrzymywanie układów 15-członowych ze względu na konieczność zróżnicowania alifatycznych łączników, także przeprowadzone zostało kilkuetapową metodą Jägera.



Schemat 6. Synteza cyklidenów opracowana przez Takamurę.

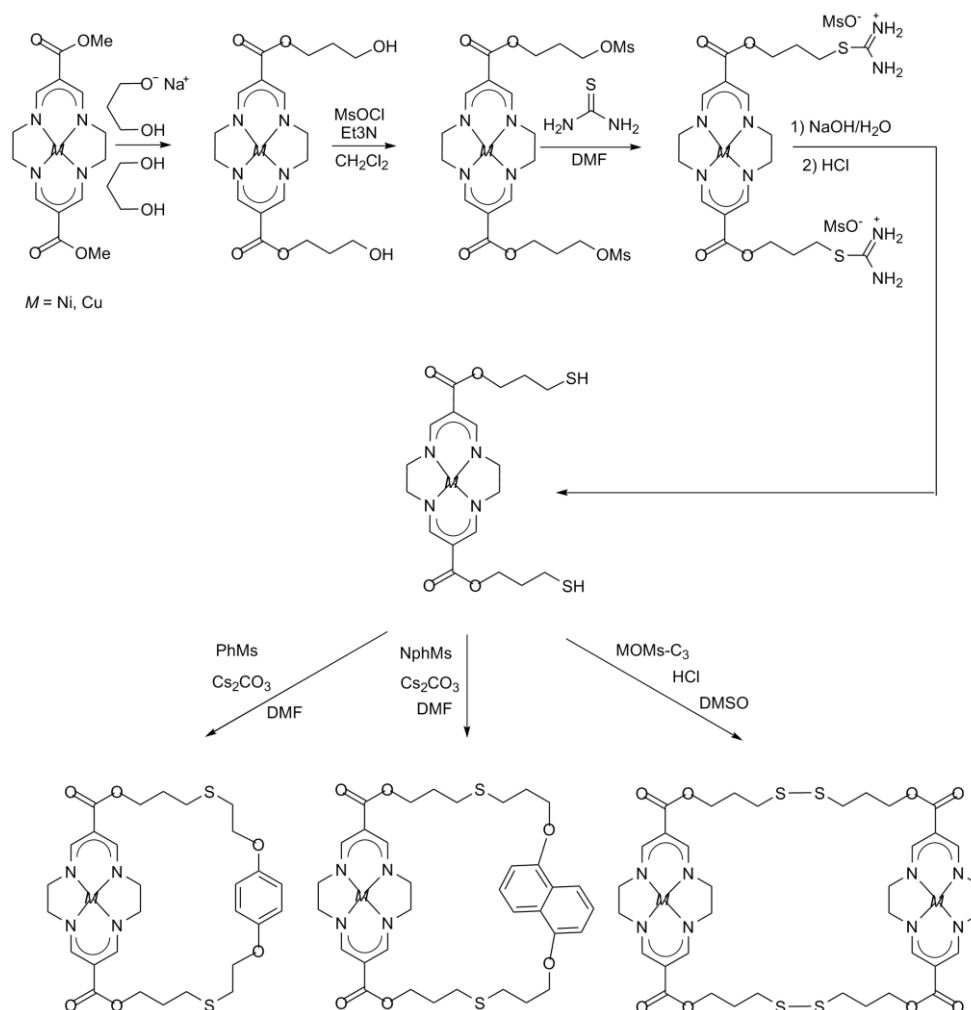
Modyfikacja tej procedury polegające na użyciu estru metylowego kwasu diformylooctowego i etylenodiaminy umożliwiła otrzymanie całego szeregu nowych kompleksów zarówno 14-, 15- jak i 16-członowych (Schemat 7) [25].



Schemat 7. Synteza kompleksów 14-, 15- jak i 16-członowych opracowana przez Korybut-Daszkiewicza.

Ze względu na płaską budowę i brak możliwości izomeryzacji podczas cyklizacji dalsze badania rozwijano głównie w oparciu o cyklideny 14-członowe. Funkcjonalizacja tych pochodnych polegała na trans estryfikacji glikolami, a następnie wprowadzeniu grup łatwo odchodzących (mesylowych), dzięki czemu mogły stać się blokami budulcowymi służącymi do otrzymania nowych cyklofanów. Grupę mesylową wprowadzono przez działanie chlorkiem mesyłu na pochodną diolową, którą otrzymano na drodze transestryfikacji estrów metylowych w warunkach alkalicznych [26]. Następnie związki makrocykliczne syntezowano dwiema metodami. Pierwsza z nich polegała na substytucji grup mesylowych atomami siarki, które pochodziły od wybranych ditiolowych związków aromatycznych, natomiast drugą

drogą była dimeryzacja (otrzymanych w reakcji hydrolizy soli izotiuronowych) ditiolowych pochodnych cyklidenowych (Schemat 8) [27].



Schemat 8. Synteza neutralnych makrocykli cyklidenowych.

Podstawową wadą otrzymanych cyklidenów monomerycznych były słabe właściwości receptorowe, podobnie jak w przypadku makrocyklu otrzymanego przez dimeryzując ditioli, który dodatkowo ulegał w znacznej mierze degradacji podczas chromatografii.

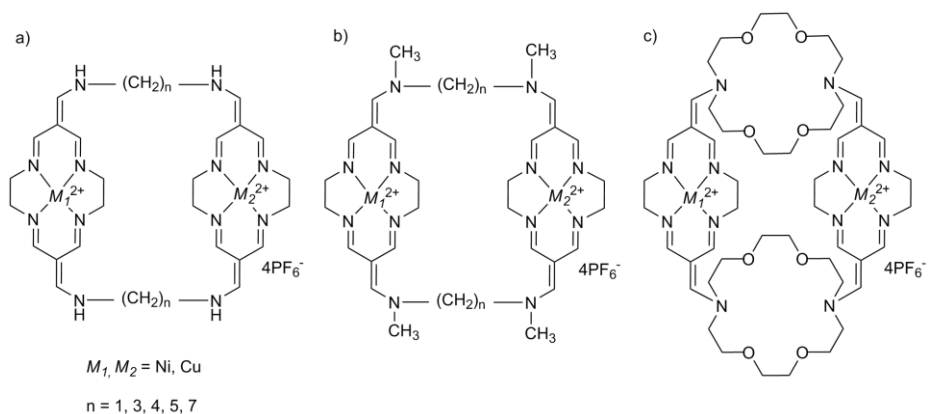
1.1.3.2 Cyklideny kationowe

Opierając się na procedurze Buscha, Korybut-Daszkiewicz otrzymał również homo- i heterodinuklearnych kompleksy o właściwościach π -akceptorowych [28]. Ze względu na strukturę tych cyklidenów można je podzielić na trzy grupy (rys. 3). Są nimi:

- kompleksy makrocykliczne z prostym łącznikiem
- cyklideny z metylovanym egzocyklicznym atomem azotu

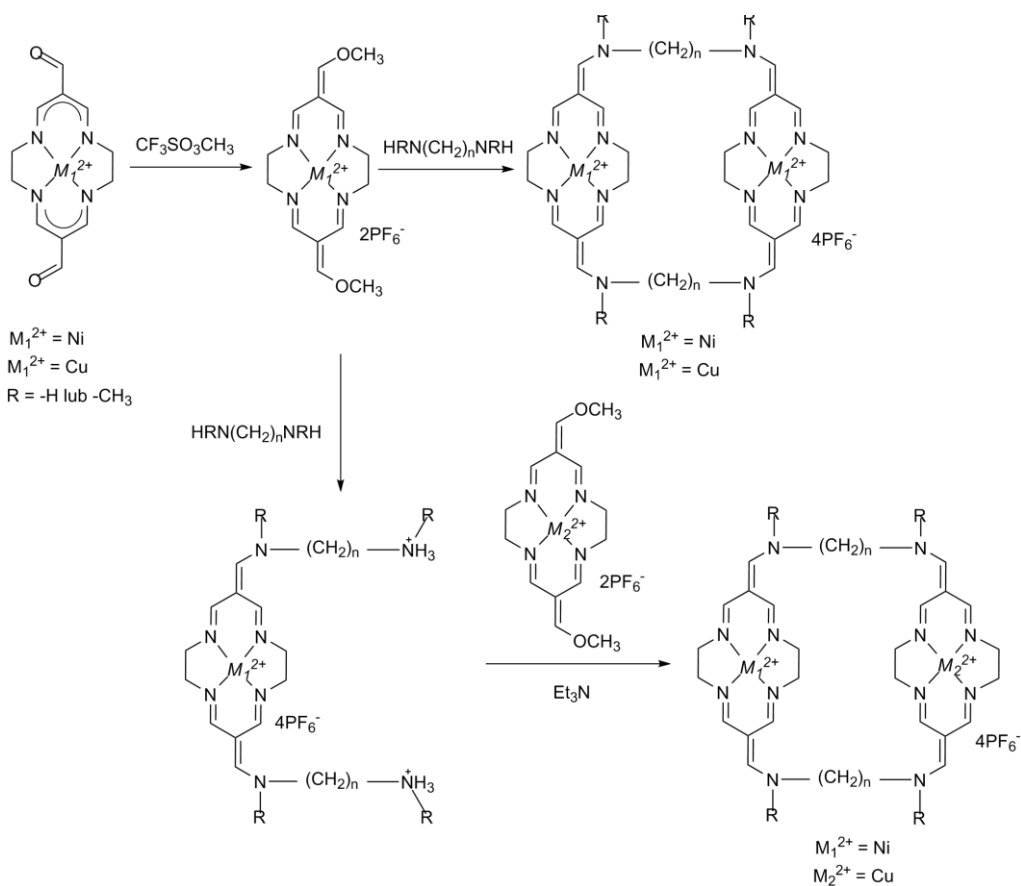


- pochodne eterów koronowych [29].



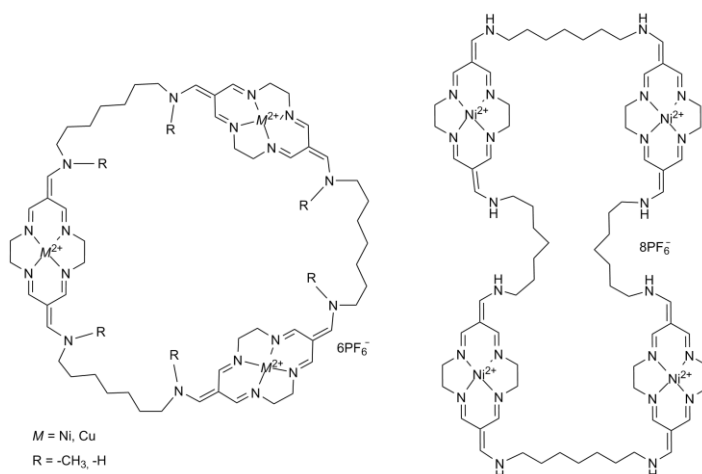
Rysunek 3. a) Kompleksy makrocykliczne z prostym łącznikiem, b) cyklideny z metylovanym egzocyklicznym atomem azotu, c) pochodne eterów koronowych.

Wszystkie wyżej wymienionych związki makrocykliczne można otrzymać za pomocą tej samej metody, która w pierwszym etapie polega na otrzymaniu kompleksu aldehydowego. Synteza tej pochodnej polegała na zastosowaniu następującej sekwencji reakcji: triformylometanu z etylenodiaminą, następnie kompleksowanie jonem metalu i kolejnej reakcji z etylenodiaminą – analogicznie do syntezy kompleksów 15- i 16-członowych przedstawionej na schemacie 7 [30]. Otrzymany w ten sposób związek metylowano za pomocą triflattu metylu i poddawano reakcji ze stechiometrycznymi ilościami diamin. W celu otrzymania kompleksów heterodinuklearnych w pierwszym etapie uzyskiwano sprotonowane związki bis(diamino)-podstawione, które kondensowano z *O*-metylową pochodną w obecności stechiometrycznej ilości zasady (Schemat 9).



Schemat 9. Synteza π -akceptorowych kompleksów bismakrocyklicznych Korybut-Daszkieвича.

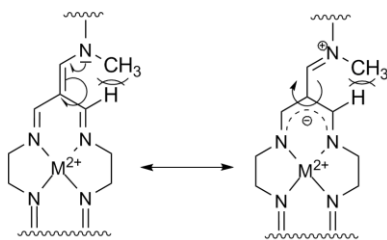
Niezwykle interesujące było również powstawanie we wspomnianych reakcjach produktów makrocyklicznych zawierających więcej niż dwie jednostki cyklidenowe (rys. 4) [31].



Rysunek 4. Pochodne π -akceptorowe tris- i tetramakrocykliczne.

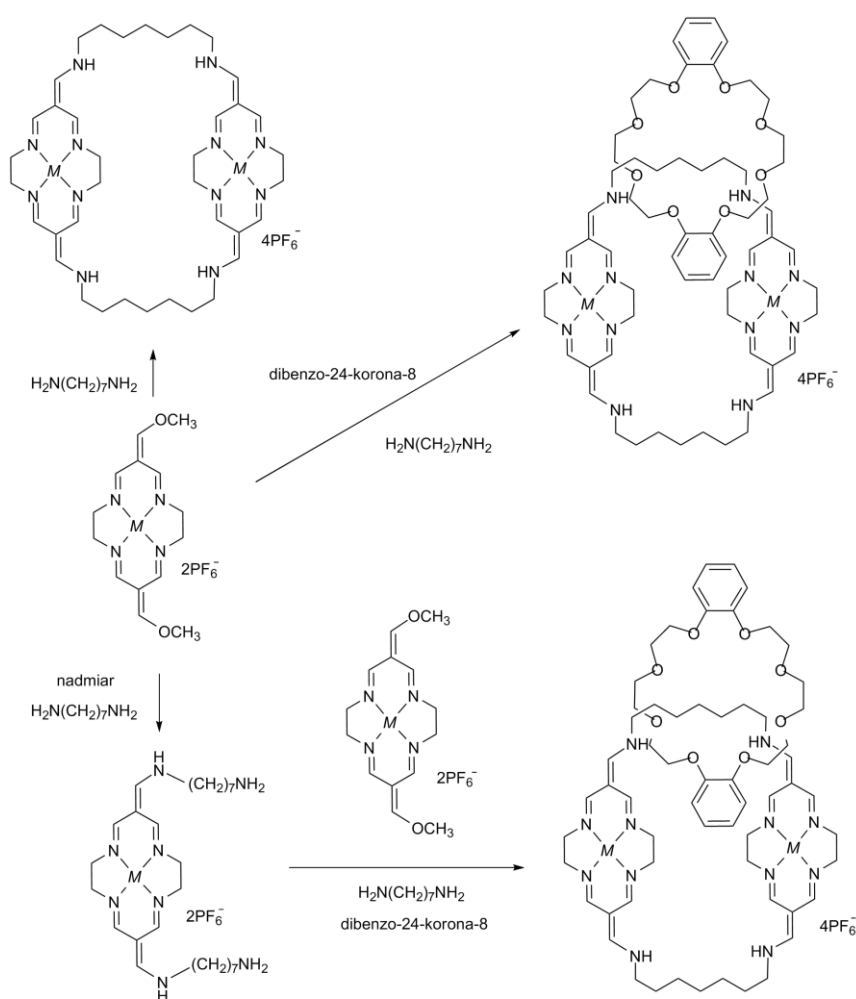
Kluczowym etapem tych badań było sprawdzenie zsyntetyzowanych kompleksów pod kątem ich właściwości π -akceptorowych, oraz wyselekcjonowanie najsilniej oddziałujących z nimi jednostek π -donorowych. Natomiast w przypadku cyklidenów zawierających mostek polieterowy (rys. 3), ze względu na ich specyficzną budowę cząsteczkami rozpoznawanymi były aminokwasy. Tworzenie kompleksu „gość-gospodarz” miało polegać na koordynowaniu grupy karboksylowej aminokwasu przez jony metali oraz na tworzeniu wiązań wodorowych między protonami kationu amoniowego, a tlenami eterów koronowych. Niestety już w początkowej fazie badań okazało się, że po zmieszaniu polieterowych receptorów cyklidenowych z niektórymi aminokwasami dochodziło do degradacji tych pierwszych. Analiza produktów rozkładu pomogła ustalić przyczynę tego procesu, który polegał na wymianie atomu azotu diazaborony na atom azotu pochodzący prawdopodobnie od aminokwasu. Potwierdzenie receptorowych właściwości tej grupy kompleksów uzyskano po zastosowaniu w roli „gościa” anionów chlorkowych [32]. Do ich rozpoznania dochodziło zarówno w przypadku homo-, jak i heterodinuklearnych kompleksów, przy czym kationy niklu były zdolne do aksjalnej koordynacji dwóch, zaś kationy miedzi – jednego anionu chlorkowego.

Wyniki badania oddziaływań pozostałych grup makrocykli były bardziej owocne. Najlepsze właściwości receptorowe względem aromatycznych cząsteczek wykazują kompleksy niemetylowane na egzocyklicznym atomie azotu. Przyczyną słabszych oddziaływań kompleksów metylowanych jest zwiększenie gęstości elektronowej w pierścieniu cyklidenowym, które jest następstwem rotacji wokół terminalnie podwójnego, egzocyklicznego wiązania C=C. Rotacja ta jest spowodowana znoszeniem naprężeń sterycznych pomiędzy grupą metylową a protonem z pierścienia cyklidenowego i przejawia się obniżeniem o ponad 0,1 V potencjału utlenienia centralnego jonu metalu w kompleksach *N*-metylowanych (rys. 5) [21, 33, 34].



Rysunek 5. Struktury graniczne badanych kationowych kompleksów cyklidenowych.

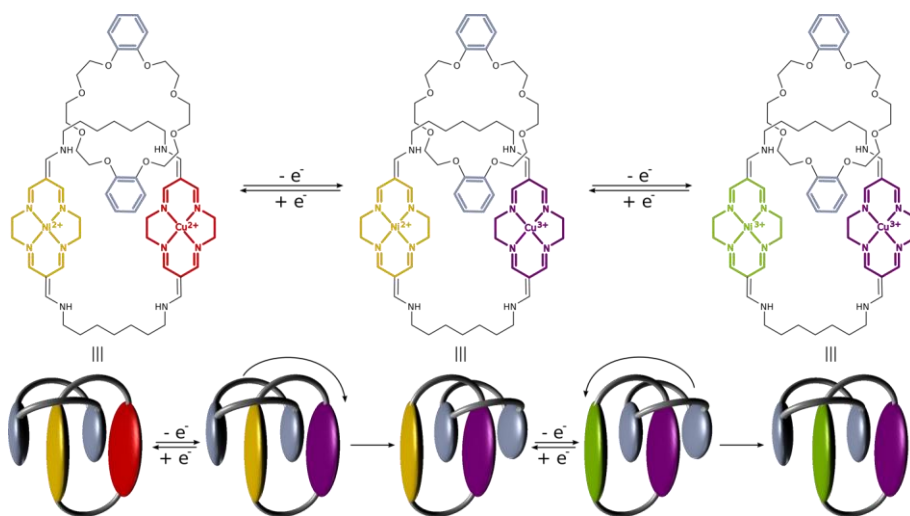
Wspólną cechą wszystkich wyżej omówionych związków makrocyklicznych są właściwości receptorowe względem cząsteczek π -donorowych. Ponadto cechy takie jak płaska budowa, której brak w kompleksach 16-członowych, obecność układu zdelokalizowanych wiązań podwójnych, łatwość funkcjonalizacji i symetria (brak izomerów w produktach) sprawiły, że otrzymane związki bismakrocykliczne wydawały się idealnymi blokami budulcowymi układów topologicznie związanych. Niestety próby otrzymania tego typu związków powiodły się tylko w przypadku kompleksów niemetylowanych na egzocyklicznym atomie azotu. Wykorzystując reakcję między *O*-metylowaną pochodną a 1,7-heptanodiaminą przy nadmiarze dibenzo-24-korony-8, otrzymano serię katenanów, z których jeden może pełnić rolę przełącznika molekularnego (Schemat 10) [5, 29].



Schemat 10. Synteza katenanów Korybut-Daszkievicza.

Samoorganizacja w tych układach możliwa jest dzięki silnym oddziaływaniom π - π , pomiędzy donorem elektronów, którym jest pierścień fenylenowy eteru koronowego,

a ubogimi w elektrony pierścieniami makrocyklicznymi ze skoordynowanymi redoksyaktywnymi jonami metali przejściowych. Procesy zachodzące na elektrodzie, które można określić jako „przełączanie” cząsteczki, zostały w uproszczony sposób zademonstrowane na schemacie 11.



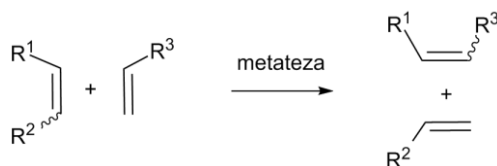
Schemat 11. Katenan Korybt-Daszkiewicza jako przełącznik molekularny.

W stanie 1 jednostka eterowa otacza atom niklu na drugim stopniu utlenienia. Pod wpływem odpowiedniego potencjału, utlenieniu ulega kation miedzi i staje się atrakcyjniejszą stacją dokowania dla bogatego w elektrony π -donora (stan 2). Przy jeszcze bardziej dodatnim potencjale jon niklu przechodzi na trzeci stopień utlenienia, co powoduje, że jednostka eterowa z powrotem zajmują stację niklową (stan 3). Proces ten jest odwracalny i wzajemne ułożenie pierścieni makrocyklicznych zależy od zastosowanego potencjału. Wyniki te zachęciły do głębszego poznania natury oddziaływań występujących w tych cząsteczkach, a także w podobnych neutralnych kompleksach makrocyklicznych niklu(II) i miedzi(II), które funkcjonują jako π -donory elektronów.

1.2. Metateza olefin

W związku z tym, że celem niniejszej pracy była synteza układów złożonych z kilku jednostek makrocyklicznych poszukiwano metod na wydajne łączenie takich samych lub różnych bloków budulcowych. Takimi metodami mogły być reakcja metatezy olefin lub cykloaddycja 1,3-dipolarna.

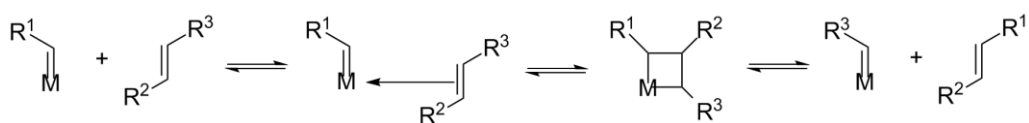
Reakcja metatezy polega na wymianie grup alkilidennych między alkenami, polegającej na rozerwaniu i utworzeniu nowego wiązania podwójnego węgiel-węgiel (Schemat 12) [35].



Schemat 12. Reakcja metatezy.

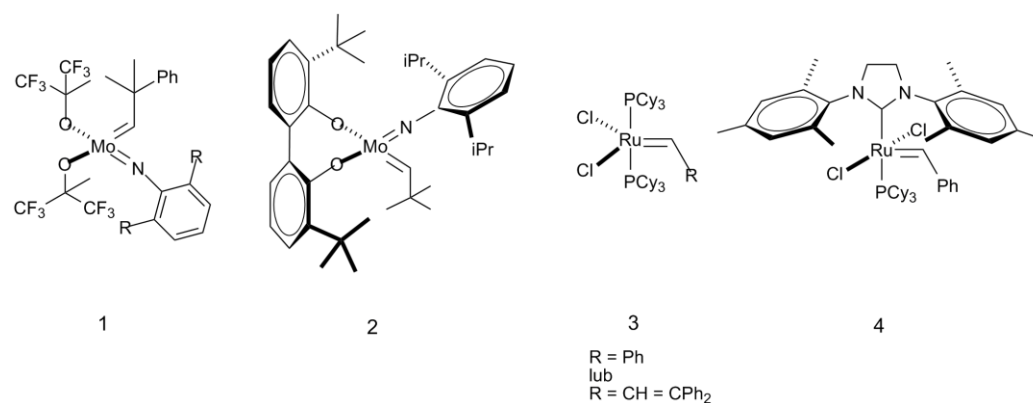
Odkrycia procesu metatezy dokonano w latach 50-tych, kiedy to laboratoria przemysłowe intensywnie badały zagadnienia dotyczące katalitycznego wpływu metali przejściowych na węglowodory nienasycone. Pierwszymi opisanymi przykładami metatezy były polimeryzacja norbornenu w obecności chlorku tytanu(IV) i przekształcenie propylenu do etylenu i butenu na katalizatorze $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dalsze badania prowadzone m.in. przez Banksa i Baileya z Phillips Petroleum, grupę Natty'ego i zespół Calderona doprowadziły do rozpropagowanie tej funkcjonalnej metody syntezy olefin [36].

Pomimo licznych wdrożeń do przemysłu mechanizm tej reakcji został poznany dopiero w 1971 roku przez Herrisona i Chauvina [37]. Mechanizm ten zakłada kolejno po sobie następujące reakcje cykloaddycji [2+2] pomiędzy alkilidennym kompleksem metalu i alkenem, prowadzącą do utworzenia przejściowego metalocyklobutanu i cyklorewersji metalocyklobutanu (Schemat 13). Mamy zatem do czynienia z łańcuchową katalityczną reakcją transalkilidennowania [38, 39].



Schemat 13. Mechanizm Herrisona i Chauvina

Dodatkowym problemem, który ograniczał zastosowanie metatezy w praktyce laboratoryjnej był brak stabilnych katalizatorów. Ze względu na fakt, że katalizatory używane w przemyśle o niezdefiniowanej budowie miały wiele wad, m.in. trudny do przewidzenia mechanizm działania, wysokie wymagania dotyczące czystości substratów, a także środowiska reakcji (obecność tlenu i wody), prawdziwy rozkwit metatezy jako drogi syntetycznej nastąpił dzięki odkryciu stabilnych kompleksów karbenowych (rys. 6).



Rysunek 6. Katalizatory reakcji metatezy o zdefiniowanej strukturze.

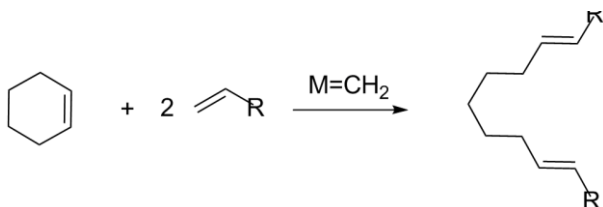
Powyżej przedstawione katalizatory Schrocka (1), Schrocka-Hoveydy (2) i Grubbsa (3,4) należą do najczęściej stosowanych. Katalizatory molibdenowe (cząsteczki 1 i 2 na rys. 6) są wysoce reaktywne względem różnych substratów, ale mają też wiele wad, przede wszystkim są bardzo wrażliwe na tlen, wodę, wysoką temperaturę, a także są stosunkowo trudne i drogie w otrzymaniu [40]. Związki rutenu są natomiast znacznie mniej reaktywne, ale mają wiele zalet takich jak łatwość otrzymania i stabilność która przejawia się tym, że są niewrażliwe na tlen, wodę, a także tolerują obecność wielu, w tym w szczególności polarnych grup funkcyjnych [41-45].

Wprowadzenie do handlu powyższych katalizatorów oraz ich pochodnych wpłynęło na rozpropagowanie reakcji metatezy w laboratoriach syntetycznych [40, 46, 47]. Ogromna popularność tej metody zaowocowała powstaniem kilku wariantów reakcji w zależności od pożądanego produktu, w efekcie czego dziś pod nazwą metateza olefin rozumie się kilka spokrewnionych ze sobą procesów:

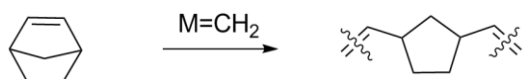
- metateza z zamknięciem pierścienia (RCM, ang. *ring closing methatesis*)



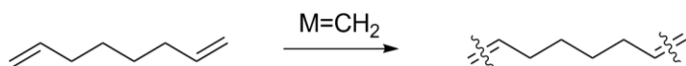
- metateza z otwarciem pierścienia (ROM, ang. *ring opening methatesis*)



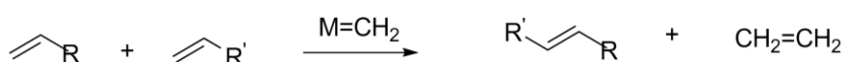
- metatetyczna polimeryzacja cykloolefin z otwarciem pierścienia (ROMP, ang. *ring opening metathesis polymerization*)



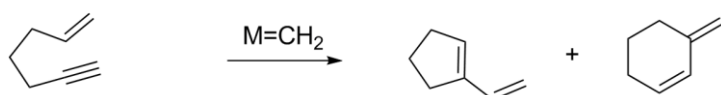
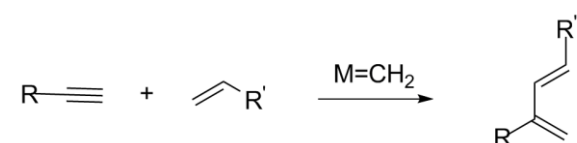
- metateza liniowych dienów, w wyniku której powstają produkty wielkocząsteczkowe (ADMET, ang. *acyclic diene metathesis polymerization*)



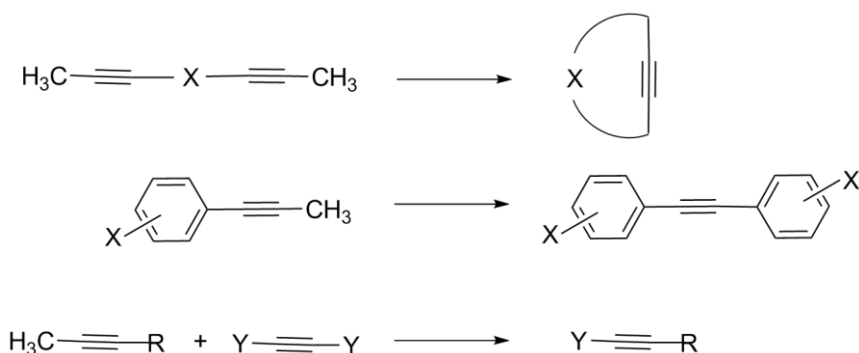
- metateza krzyżowa (CM, ang. *cross metathesis*)



- metateza enynowa (EM, ang. *enyne metathesis*) w tym enynowy wariant CM i RCM



- metateza alkinów (AM, ang. *alkyn metathesis*) w tym metateza zamknięcia pierścienia (RCAM, 1), „homo-metateza” (HD, 2) oraz krzyżowa metateza (CM, 3)

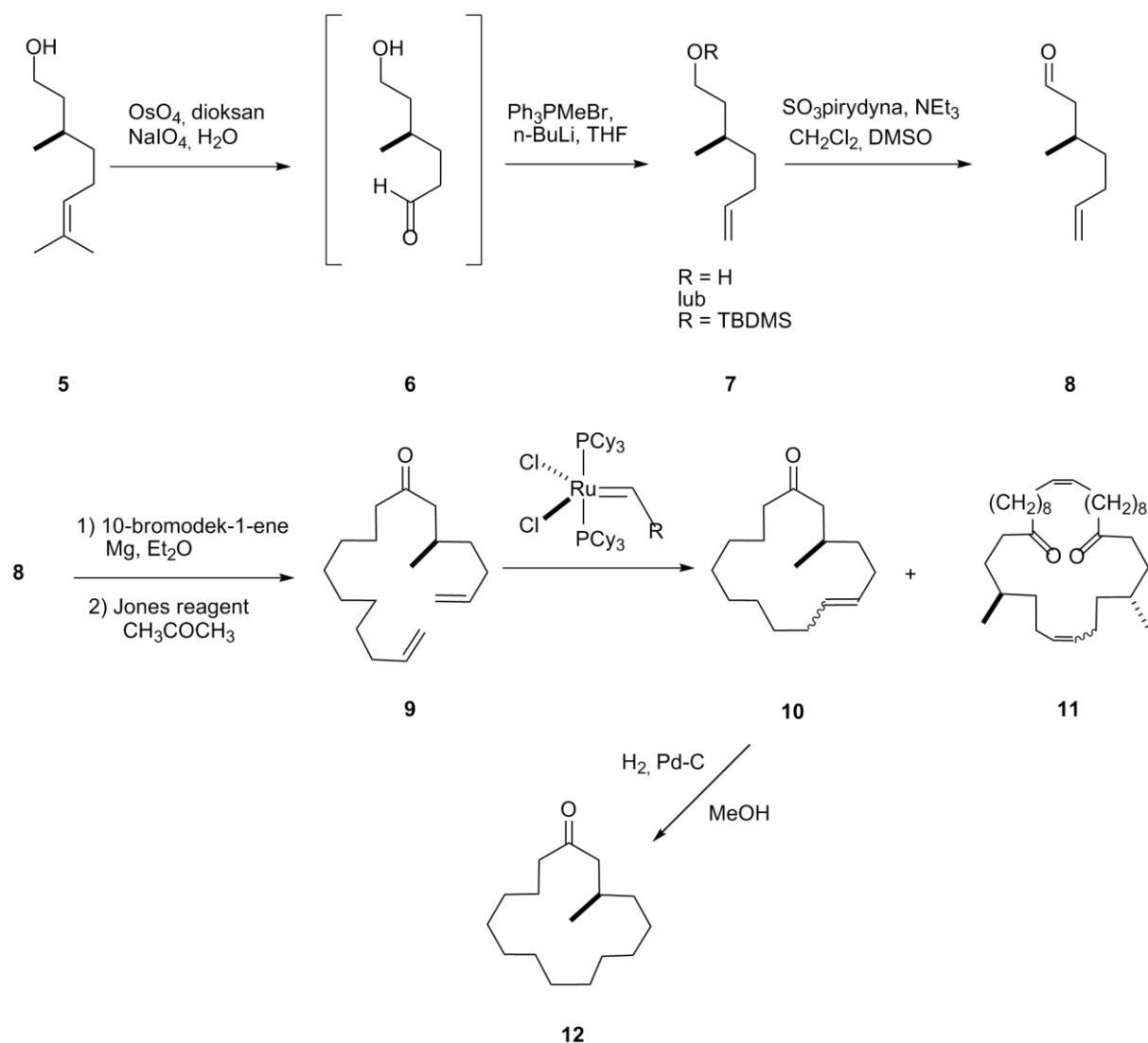


1.2.1 Metateza z zamknięciem pierścienia (RCM)

Zastosowanie reakcji metatezy w syntezie jest bardzo szerokie, a jednym z jego bardziej interesujących przykładów wydaje się metatetyczne zamknięcie pierścienia (RCM), za pomocą którego można otrzymać związki makrocycliczne o różnej wielkości i budowie.

1.2.1.1 Synteza (R)-(-)-muskonu

Przykładem pochodnej makrocyklicznej w syntezie, której wykorzystano metatezę jest (R)-(-)-muskon, będący związkiem organicznym o egzotycznym zapachu, często wykorzystywanym w przemyśle perfumeryjnym [48, 49]. W przyrodzie związek ten jest trudno dostępny, ponieważ występuje tylko w piżmie, co jest głównym powodem opracowania tak wielu metod jego syntez, wśród których najbardziej efektywną a zarazem najmniej skomplikowaną jest synteza muskonu z handlowo dostępnego (+)cytronelolu z wykorzystaniem m.in. reakcji metatezy (Schemat 14).



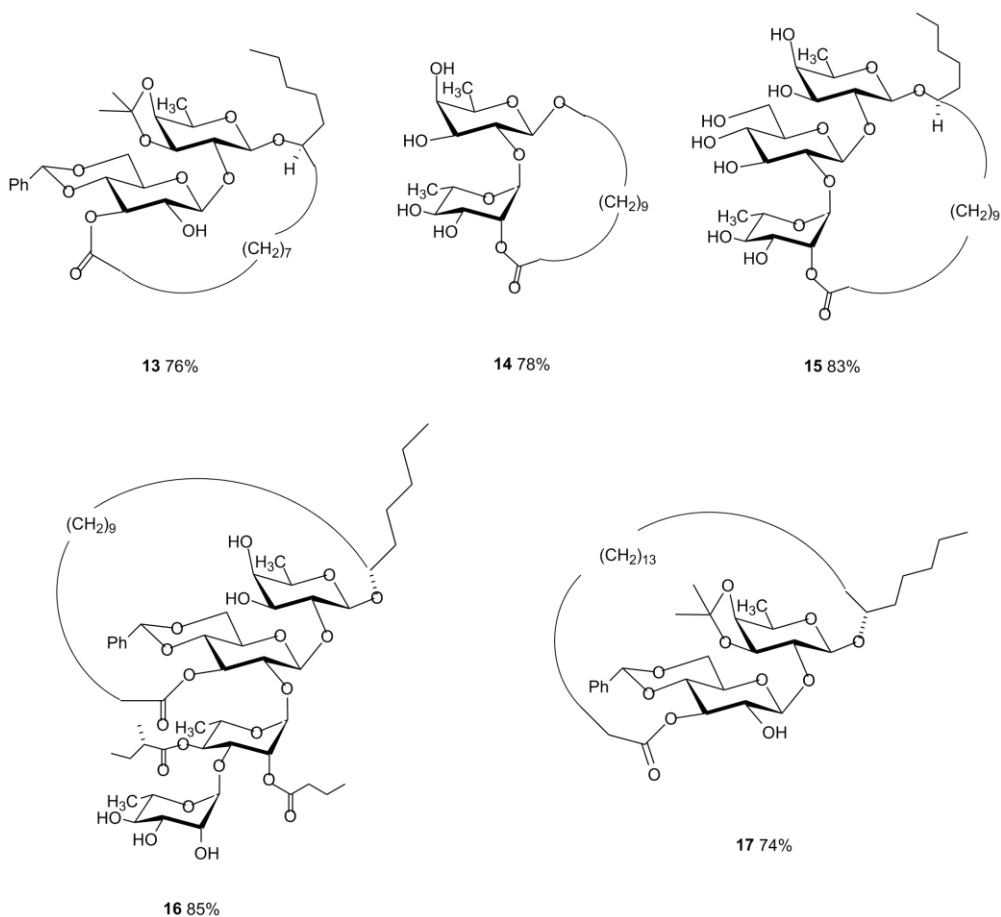
Schemat 14. Synteza (R)-(-)-muskonu.

Wspomniana synteza w pierwszym etapie polega na modyfikacji (+)cytronelolu (5) przez rozerwanie wiązania podwójnego i utlenienie grupy hydroksylowej. Otrzymany w ten sposób związek 8 poddaje się reakcji Grignarda, a uzyskana pochodna 9 ulega cyklizacji (RCM) pod

wpływem katalizatora Grubbsa. Ostatnim etapem tej syntezy jest redukcja utworzonego wiązania podwójnego, dzięki której otrzymano oczekiwany produkt i jednocześnie wyeliminowano problem wynikający z powstawania mieszaniny izomerów E i Z w reakcji metatezy. W porównaniu do innych dróg syntetycznych podstawową zaletą tej metody jest możliwość otrzymania bardzo cennego (R)-(-)-muskonu z wydajnością rzędu 78 % z łatwo dostępnego substratu.

1.2.1.2 Synteza Tricolorinu A i pochodnych glikolipidów

Wszystkie otrzymane pochodne tricolorinu A, czyli związki zbudowane z kwasu 11(S)-hydroksyheksodekanowego, który umożliwia tworzenie makrocykla laktonowego zawierającego dwie lub więcej jednostek cukrowych, wykazują właściwości cytotoksyczne względem komórek nowotworowych (rys. 7) [50-52].

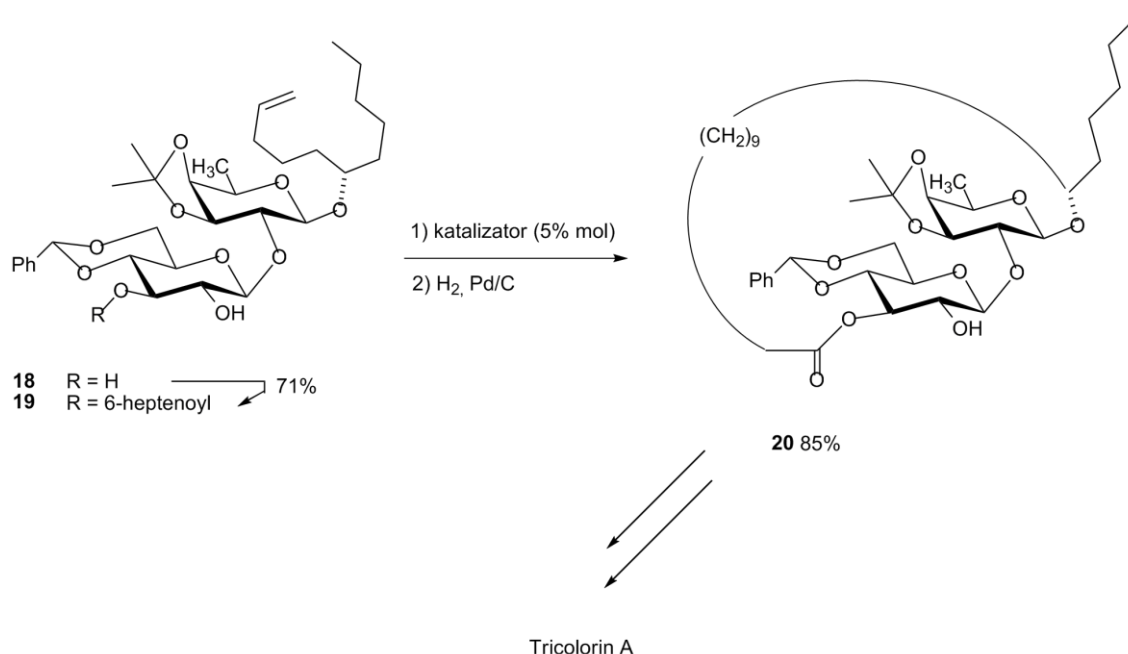


Rysunek 7. Tricolorinu A (**16**) i inne pochodne glikolipidowi.

Aktywność biologiczna tych związków stała się przyczyną dla której starano się opracować taką metodę syntezy, która byłaby względnie prosta do przeprowadzenia i umożliwiłaby otrzymywanie produktów z dużymi wydajnościami. Warunki te spełniła dopiero droga syntetyczna, w której wykorzystano reakcję metatezy z zamknięciem pierścienia [53].

Pierwszym etapem tej syntezy było wprowadzenie wiązania podwójnego C-C za pomocą reakcji estryfikacji pomiędzy kwasem 6-heptenowym, a bardziej reaktywną grupą hydroksylową w pozycji 3' disacharydowej pochodnej **18**. Kolejny etap polegał na cyklizacji otrzymanego dienu **19** i redukcji powstałych w reakcji metatezy mieszaniny izomerów *E/Z*. Uzyskany w ten sposób związek **20** stanowił doskonały prekursor do syntezy Tricolorinu A (Schemat 15). Zadowalające wyniki eksperymentu i możliwości różnych modyfikacji pochodnej diolowej **18**, umożliwiły zsyntetyzowanie szerokiego spektrum tego typu związków. Modyfikacje te polegały na:

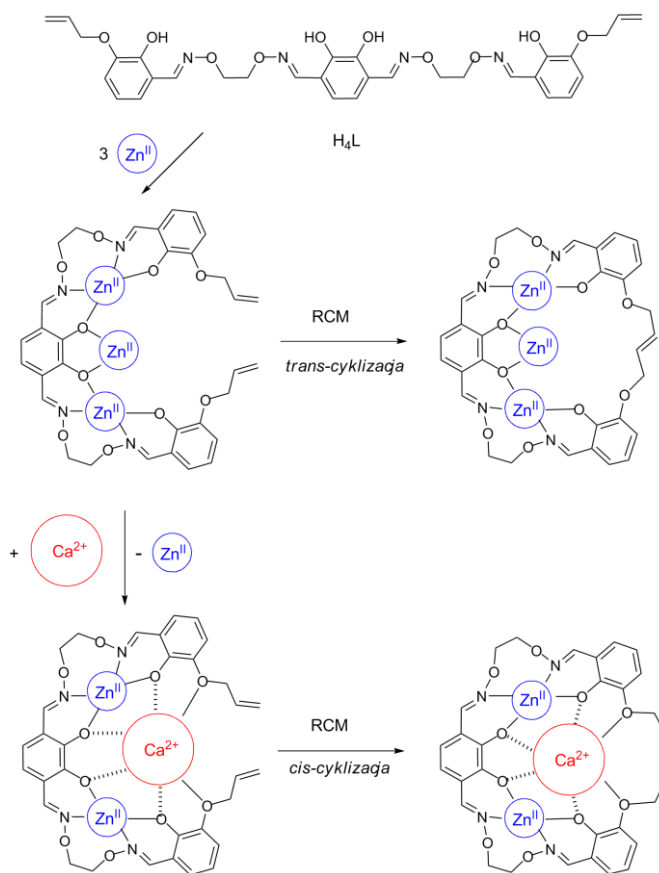
- wykorzystaniu różnych nienasyconych kwasów (zamiast kwasu 6-heptenowego)
- estryfikacji grupy hydroksylowej w pozycji 2' (zamiast grupy 3'OH)
- zastąpieniu grupy estrowej m.in. grupę eterową, karbaminianową, węglanową
- wprowadzaniu różnych reszt węglowodanowych.



Schemat 15. Synteza prekursora Tricolorinu A.

1.2.1.3 Synteza tetraoksymowych związków makrocyklicznych

Reakcja metatezy z powodzeniem wykorzystywana jest w syntezie związków makrocyklicznych o różnych rozmiarach pierścienia. Podstawową wadą tej metody jest otrzymywanie produktów cyklizacji w postaci mieszaniny izomerów *cis* i *trans*. Zazwyczaj problem ten jest rozwiązywany przez redukcję nowo utworzonych wiązań podwójnych węgiel-węgiel. Niemniej jednak coraz częściej pojawiają się doniesienia na temat możliwości selektywnego uzyskiwania poszczególnych izomerów [54, 55]. Opracowanie tego typu dróg syntetycznych jest szczególnie istotne w przypadku ligandów makrocyklicznych, których izomeria ma znaczący wpływ na zdolności kompleksujące [56]. Jednym z ciekawszych przykładów *cis*- i *trans*-cyklizacji jest otrzymanie kompleksów makrocyklicznych przez Nebeshimę i współpracowników [57-59]. Synteza ta polegała na skompleksowaniu jonów cynku(II) przez liniową tetraoksymową pochodną, następnie otrzymany związek został poddany cyklizacji, produktem której był w przewadze izomer *trans*. Jeżeli natomiast jeden jon cynku(II) wymieniono na jon wapnia(II), to w reakcji metatezy otrzymywano produkt o izomerii wiązania podwójnego *cis* (Schemat 16).



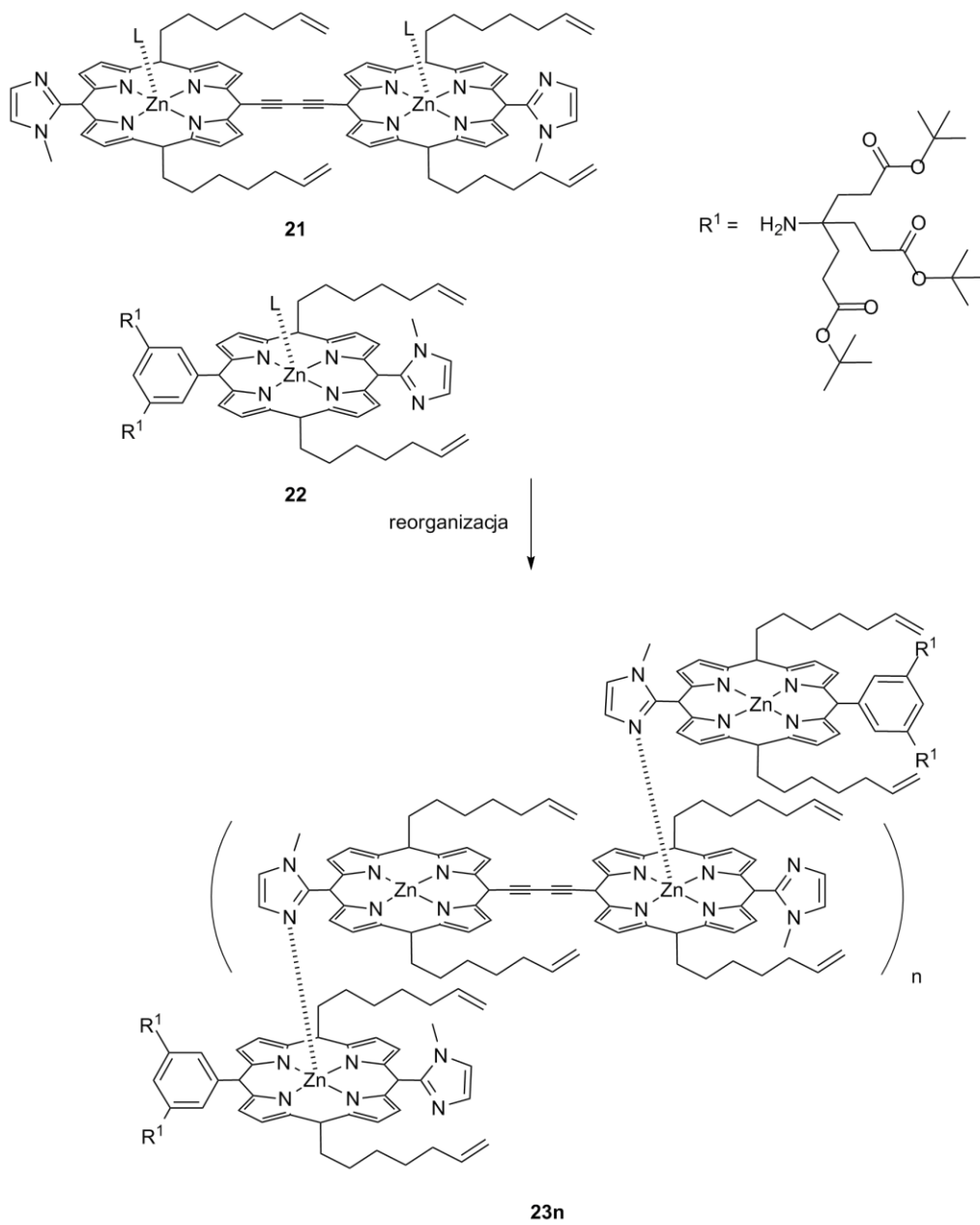
Schemat 16. RCM makrocykli tetraoksymowych.

Selektywność w tej reakcji uzyskano modyfikując odległości między grupami allilowymi. Wprowadzenie jonu Ca(II) lub La(III) zbliżało te grupy do siebie na tyle, że preferowanym produktem stawał się izomer *cis*, natomiast gdy kompleks zawierał jedynie jony Zn(II) powstawał głównie trwalszy termodynamicznie produkt *trans*.

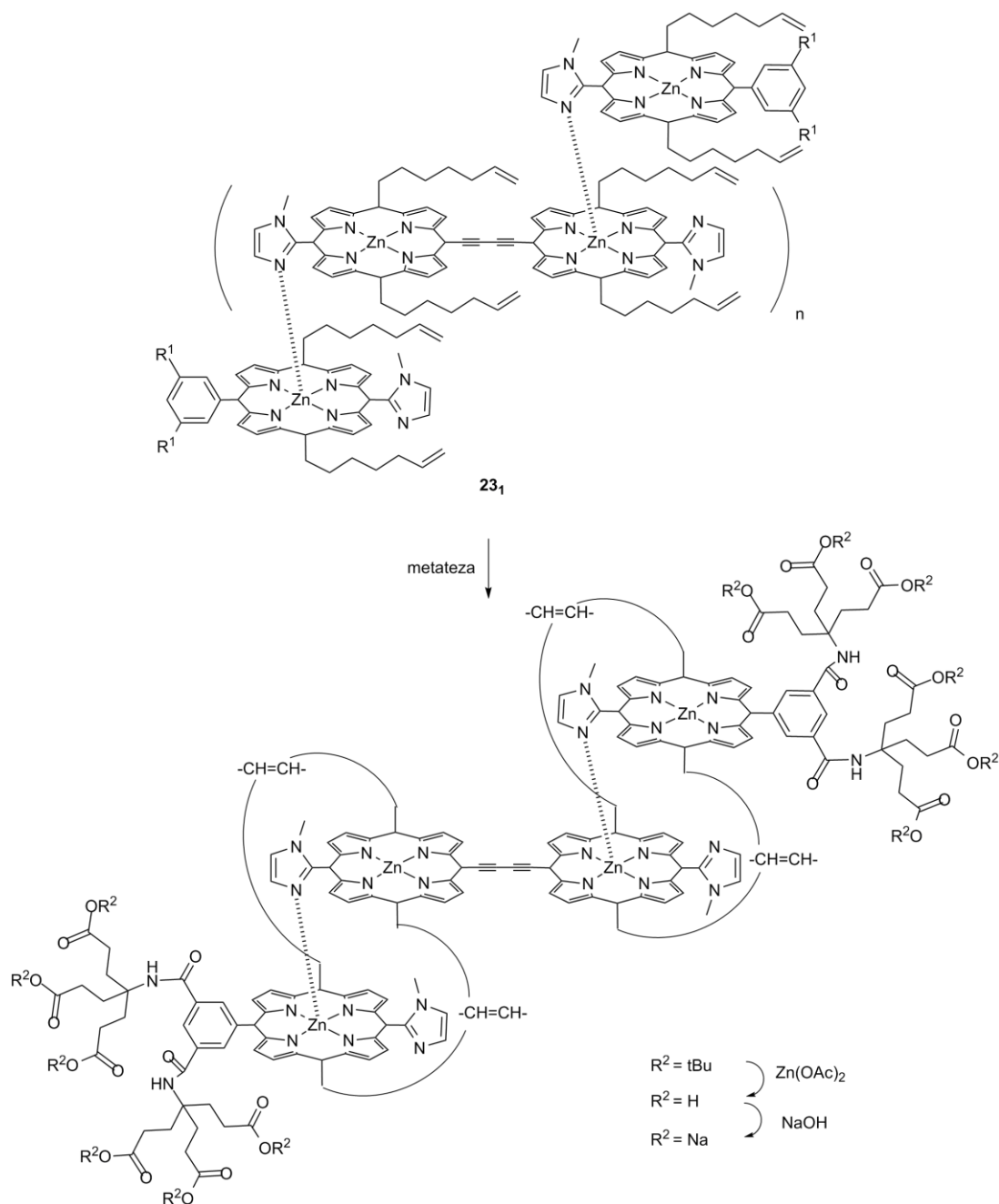
1.2.1.4 Synteza fotosensora porfirynowego

Kolejną grupą związków, w funkcjonalizacji których uczestniczą kompleksy karbenowe są porfiryny. Związki te cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich właściwości cytotoksyczne względem komórek nowotworowych, które mogą być wykorzystane w fotodynamicznej terapii antynowotworowej (PDT). Poniżej na schemacie 17 i 18 przedstawiono jeden z przykładów porfiryny, która ma postać tetrameru zbudowanego z dimeru połączonego z dwoma hydrofilowymi monomerami porfirynowymi za pomocą wiązań koordynacyjnych i kowalencyjnych [60].

W chloroformie lub toluenie, porfiryny **21** i **22** występują w postaci polimerów, natomiast w rozpuszczalnikach polarnych (metanol, pirydyna) pochodne te przechodzą w formę monomeryczną. Obserwację tę wykorzystano do uzyskania kilku pochodnych **23_n** (Schemat 17). Liczbę otrzymanych produktów starano się ograniczyć przez przygotowanie mieszaniny porfiryn **21:22** w stosunku 2:1. Spośród kilku wyodrębnionych pochodnych szczególnie interesujący był tetramer **23₁**, którego struktura została „utrwalona” za pomocą reakcji metatezy alliloeterowych łańcuchów węglowych, którymi uprzednio zostały sfunkcjonalizowane jednostki porfirynowe (schemat 18). Dodatkowo należy wspomnieć, że z racji potencjalnego zastosowania tej pochodnej w terapii fotodynamicznej, przeprowadzono modyfikację grup estrowych, poprawiając tym samym rozpuszczalność tetrameru w wodzie (Schemat 18). Opisana możliwość wykorzystania reakcji metatezy w otrzymywaniu również pochodnych porfirynowych, jest kolejnym dowodem na jej niezwyklej uniwersalność.



Schemat 17. Reorganizacja monomerów **21** i **22**.



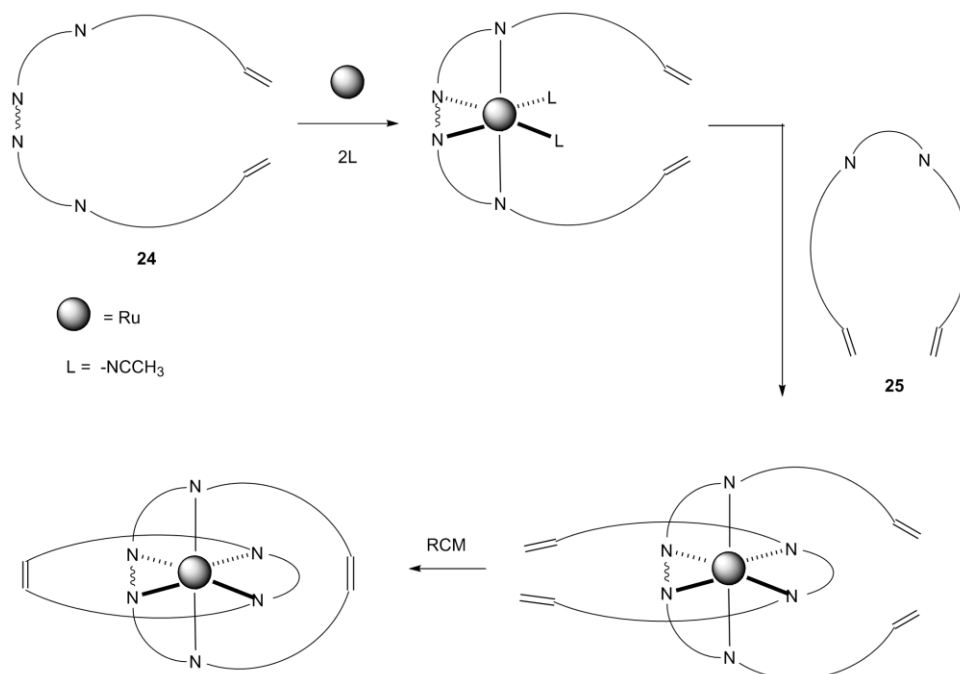
Schemat 18. Wykorzystanie reakcji metatezy w syntezie tetrameru porfinowego (L = MeOH, Py).

1.2.2 Metateza w układach topologicznie związanych

1.2.2.1 Synteza katenanu rutenowego

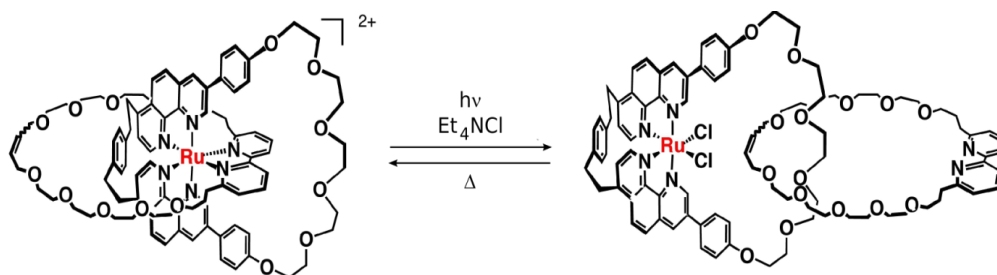
Metatetyczne zamknięcie pierścienia może być wykorzystywane również w syntezie cząsteczek topologicznie związanych. Jednymi z bardziej interesujących układów tego typu są

katenany otrzymane przez Sauvage'a [61-63]. Synteza tych cząsteczek polega na skoordynowaniu przez kompleks rutenu liniowej eterowej pochodnej bisfenantrolinowej (**24**), a następnie pochodnej **25** zawierającej jednostkę bipirydylową, ponadto obydwa te związki posiadają terminalne wiązania podwójne C=C, dzięki którym możliwe jest zajście reakcji metatezy (Schemat 19).



Schemat 19. Synteza kompleksu rutenu Sauvage.

Otrzymany na tej drodze syntetycznej katenan funkcjonuje jako przełącznik molekularny, a różne stany w jakich znajduje się cząsteczka zależą od zmian w strefie koordynacyjnej metalu (Schemat 20).



Schemat 20. Katenan Sauvage'a jako przełącznik molekularny.

Proces „przełączanie” w takim układzie odbywa się następująco. Stanem wyjściowym jest stan o wypadkowym ładunku $2+$ w konformacji narzuconej przez strefę koordynacyjną

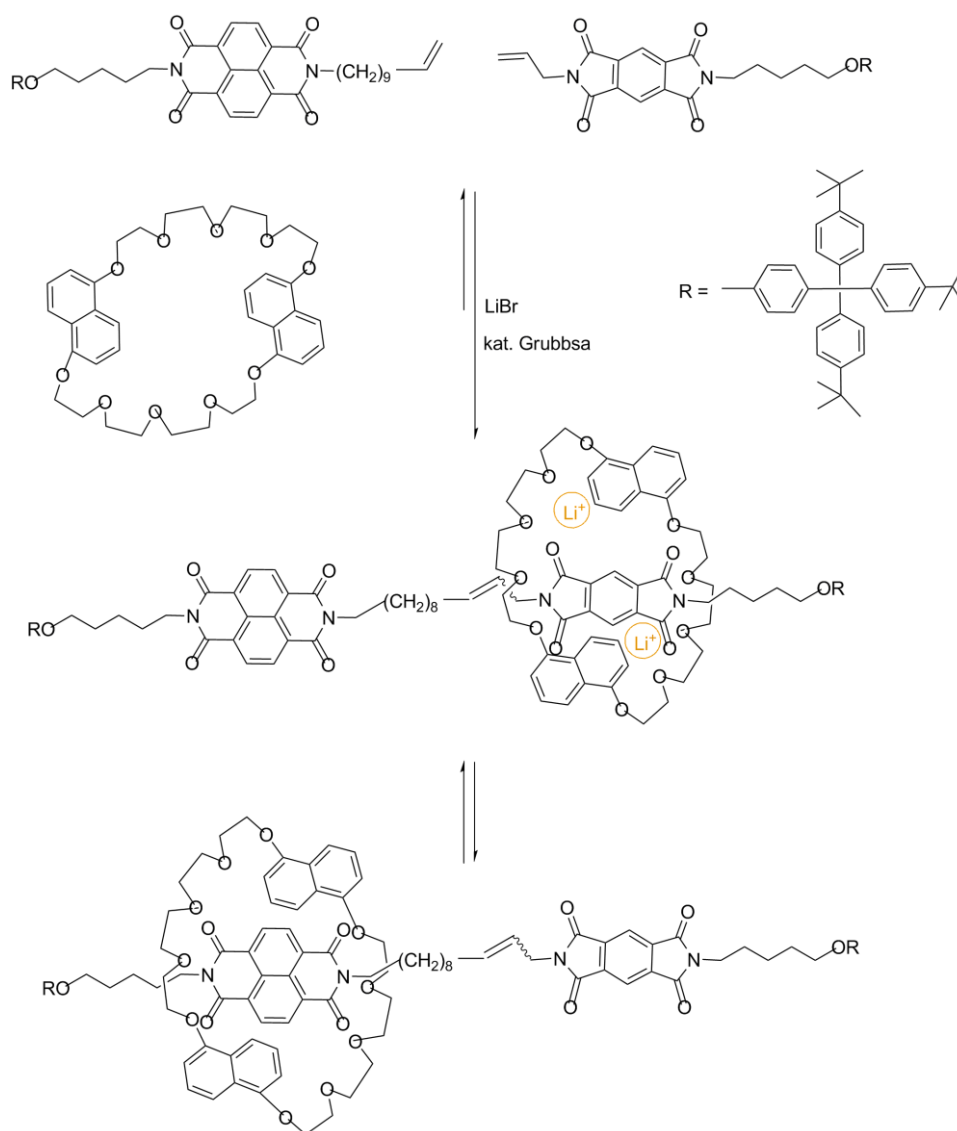
jonu rutenu(II) kompleksującego jednostkę bipyrydylową. Po wzbudzeniu bodźcem o charakterze fotochemicznym w obecności chlorku tetraetyloamoniowego dochodzi do odkoordynowania bipyrydyłu z centrum rutenowego. Wówczas jednostka bipyrydylowa opuszcza sąsiedztwo jonu metalu podczas gdy ruten dokompleksowuje dwa jony chlorkowe. Cały układ staje się obojętny elektrycznie. Powrót do stanu wyjściowego następuje po podgrzaniu roztworu do odpowiedniej temperatury. Sauvage wykorzystał jony metali przejściowych jako matryce do syntezy cząsteczek topologicznie związanych i elementów redoks-aktywnych, które umożliwiają wzajemne przemieszczanie się elementów strukturalnych tworzących katenany i rotaksany. Podstawową wadą takich układów jest konieczność zerwania silnych wiązań koordynacyjnych pomiędzy jonem metalu i ligandem, a następnie utworzenie nowych z innymi atomami w „przełączanej” cząsteczce. Z tego względu proces ten jest niekorzystny energetycznie, co w znacznym stopniu może ograniczać możliwości zastosowania tego typu układów.

1.2.2.2 Synteza rotaksanu donorowo-akceptorowego

Stoddart i współpracownicy, którzy przy samoorganizacji układów topologicznie związanych wykorzystali oddziaływania π - π , podobnie jak Sauvage, dostrzegli zalety zastosowania reakcji metatezy jako kluczowego etapu syntezy cząsteczek topologicznie związanych – w tym przypadku rotaksanu (Schemat 21) [64, 65]. Synteza takich cząsteczek w pierwszej fazie polega na dobraniu fragmentów π -donorowych i π -akceptorowych, a następnie wbudowaniu ich we właściwe fragmenty strukturalne, co umożliwia rozpoznanie molekularne pomiędzy nimi i prowadzi do utworzenia pseudorotaksanu. Ze względu na fakt, że jest on nietrwały musi zostać przekształcony w formę stabilną czyli rotaksan lub katenan, i właśnie na tym etapie może być z powodzeniem zastosowana reakcja metatezy.

Rotaksan otrzymany przez Stoddarta (Schemat 21) składa się z osi zawierającej fragmenty π -akceptorowe i z bogatego w elektrony eteru koronowego zawierającego dwie cząsteczki naftalenowe (DNPC). Niezwykle ważnym etapem tworzenia się tego układu jest reakcja metatezy pomiędzy wiązaniem podwójnymi C=C diimidu piromelitowego (PmI) i naftyłowego (NpI). Połączenie tych dwóch elementów budulcowych zapobiega zsunięciu się makrocyclu eterowego, który został uprzednio nanizany na oś rotaksanu. Otrzymana cząsteczka topologicznie związana może funkcjonować jako przełącznik molekularny, którego ruch może być kontrolowany zarówno elektrochemicznie, jak i chemicznie [66].

Bodziec chemicznym stanowią tutaj jony Li^+ , które chętnie tworzą kompleks z DNPC, co powoduje, że pochodna ta przemieszcza się na diimid piromelitowy. Stacja dokowania NpI staje się znowu atrakcyjna dla związku makrocyklicznego DNPC po dodaniu wolnego eteru koronowego ([12]korona-4), który wiąże obecne w roztworze jony litu. Wspomniana kontrola ruchu na drodze elektrochemicznej polega natomiast na jednoelektrodowej redukcji jednostki NpI w wyniku czego makrocykl DNPC zostaje zmuszony do przemieszczenia w kierunku stacji dokowania PmI, która stała się w takiej sytuacji znacznie bardziej uboga w elektrony. Powrót cząsteczki DNPC na swoją pozycję wyjściową, następuje w wyniku procesu odwrotnego czyli utlenienia jednostki NpI. W metodzie tej istnieje ponadto możliwość wyłączenia całego układu przez zredukowanie obydwu jednostek NpI i PmI, a tym samym zmianę ich właściwości z elektronoakceptorowych na elektronodonorowe.



Schemat 21. Wykorzystanie reakcji metatezy w syntezie rotaksanu donorowo-akceptorowego.

1.3 Cykloaddycja terminalnych alkinów do azydków katalizowana jonami miedzi (CuAAC)

Cykloaddycja między acetylenami i azydkami, którą jako pierwszy przeprowadził Huisgen, w początkowym okresie jej stosowania była reakcją bardzo wolną, mimo prowadzenia jej w podwyższonej temperaturze [67-69]. Warto ponadto zauważyć, że zadowalającą regioselektywność uzyskiwano wówczas jedynie dla alkinów o deficycie elektronów [70], a w pozostałych przypadkach otrzymywano mieszaninę regioizomerów 1,4 i 1,5 (Schemat 22) [67].

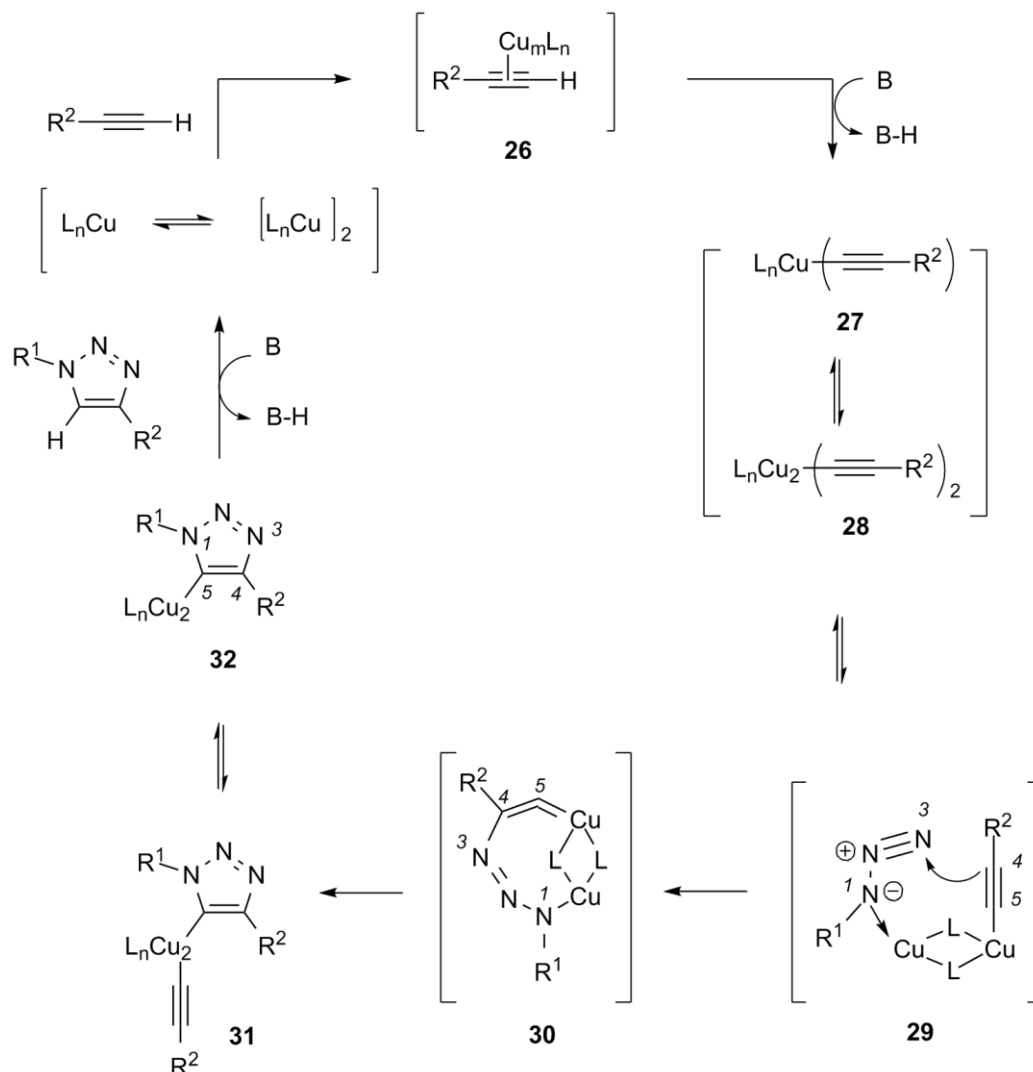


Schemat 22. Reakcja Huisgena.

Ze względu na wyżej opisane wady, mimo potencjalnych możliwości tej reakcji w syntezie organicznej nie wzbudziła ona wielkiego zainteresowania. Zmieniło się to dopiero po niezależnym opublikowaniu prac przez grupę Sharplesa i Meldala na temat zastosowania w 1,3-dipolarnej cykloaddycji soli miedzi(I) jako katalizatora [71, 72]. Wykorzystanie właściwości katalityczny miedzi umożliwiło selektywne otrzymanie, przy krótkim czasie reakcji, regioizomeru 1,4 z dużą wydajnością i bez konieczności stosowania podwyższonej temperatury. Dopiero taki przebieg reakcji, a także możliwość stosowania różnych rozpuszczalników i tolerancję większości grup funkcyjnych, zarówno w pochodnych acetylenowych i azydkowych, pozwala na zaliczanie tego rodzaju cykloaddycji do reakcji z grupy „click chemistry” [73].

Mechanizm omawianej reakcji ma postać cyklu katalitycznego rozpoczynającego się od powstania kompleksu **26**, w którym jon miedzi uzupełnia swoją sferę koordynacyjną wiązaniem potrójnym, i który pod wpływem zasady przekształca się w kolejny produkt pośredni, jakim jest acetylenek miedziowy **28** (Schemat 23). Przy jego udziale dochodzi do aktywacji azydku (**29**) przy czym tworzy się układ cykliczny **30**. Ostatnim etapem jest przeniesienie wolnej pary elektronowej atomu azotu (N₁) związanego z jonem miedzi w kierunku atomu węgla (C₅) położonego przy drugim atomie metalu, w celu utworzenia nowego wiązania chemicznego. W efekcie dochodzi do zamknięcia pierścienia triazolowego,

po czym w skutek protonowania, uwolniony zostaje kompleks miedziowy, aby wziąć udział w kolejnym cyklu katalitycznym [74].



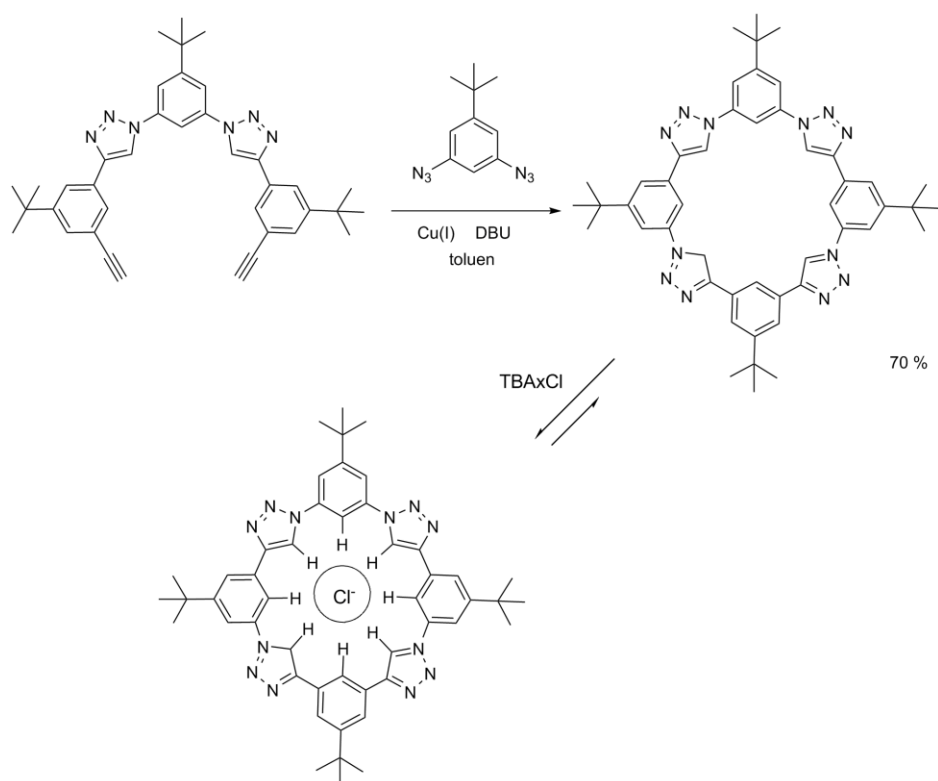
Schemat 23. Mechanizm katalizowanej jonami miedzi reakcji terminalnych acetylenów z azydkiem.

Zainteresowanie cykloaddycją 1,3-dipolarną jest ciągle bardzo duże i wciąż rośnie liczba związków zsyntezowanych tą metoda. Podobnie jest z otrzymywaniem za jej pomocą związków makrocyklicznych, z których kilka zostało przedstawionych w dalszej części tego opracowania.

1.3.1 Zastosowanie cykloaddycji 1,3-dipolarnej w syntezie związków makrocyklicznych

1.3.1.1 Synteza triazolofanu

Jednym z przykładów prostych związków makrocyklicznych zsyntetyzowanych przy wykorzystaniu reakcji CuAAC jest triazolofan [75]. Został on zaprojektowany, aby pełnić funkcję receptora anionów halogenkowych. Zdolności receptorowe tych heterocykli wynikają z dużego momentu dipolowego jakim charakteryzują się wiązanie C-H w pierścieniu triazolowym, co umożliwia oddziaływanie pomiędzy atomami wodoru, a bogatą w elektrony cząsteczką „gościa”.



Schemat 24. Synteza triazolofanu.

Przedstawiony na schemacie 24 makrocykl, otrzymany na drodze syntetycznej składającej się z kombinacji reakcji Sonogashiry i reakcji CuAAC, został szczegółowo przebadany pod kątem właściwości receptorowych względem różnych anionów halogenkowych. Na podstawie stałych trwałości tworzenia kompleksu „gość-gospodarz” stwierdzono, że związek ten jest doskonałym sensorem anionów chlorkowym [76].

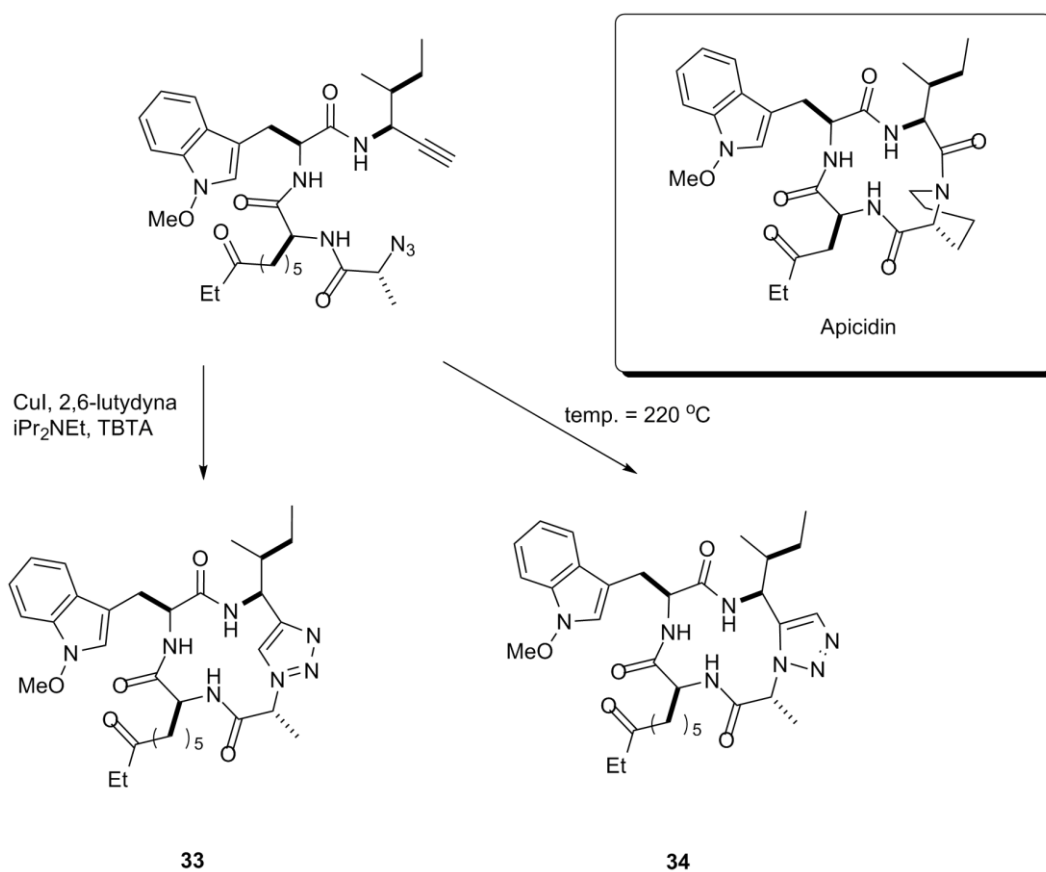
1.3.1.2 Synteza cyklicznych pochodnych peptydowych

Innym równie ciekawym wykorzystaniem 1,2,3-triazoli jest zastosowanie ich w syntezie peptydów, a jest to możliwe, ponieważ ich specyficzna budowa i właściwości są bardzo podobne do związków amidowych (rys. 8) [77].



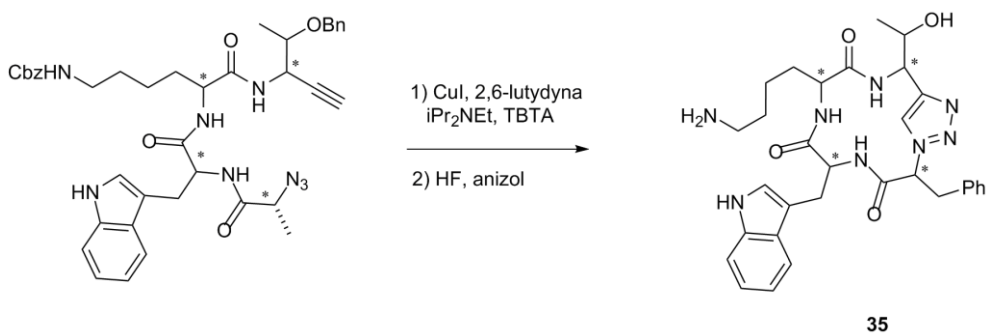
Rysunek 8. Porównanie pochodnych amidowych ze związkami zawierającymi pierścieniami triazolowymi.

W 2009 roku Ghardiri ze współpracownikami opublikował pracę dotyczącą syntezy tetrapeptydu apcidinu, który jest inhibitorem deacetylazy histonów (HDVC) i wykazuje silne cytotoksyczne właściwości względem komórek nowotworowych [78, 79]. W celu otrzymania różnych analogów tego związku wykorzystano zarówno cykloaddycję 1,3-dipolarną (CuAAC), jak i reakcję Huisgena. Za pomocą pierwszej metody otrzymano selektywnie z dobrą wydajnością regioizomery 1,4, które naśladują tetrapeptyd o geometrii *t-t-t-t* (*t* = *trans*). Klasyczna cykloaddycja Huisgena umożliwiła natomiast zsyntetyzowanie między innymi regioizomerów 1,5 o geometrii *c-t-t-t*. Mimo, że wariant drugi jest reakcją, w której otrzymuje się mieszaninę produktów z niskimi wydajnościami, to uzyskanie związku **34** (Schemat 25) było niezbędne w celu wykonania pełnych badań dotyczących wpływu danego izomeru produktu powstającego na drodze cykloaddycji między acetylenem i azydkiem na ich aktywność biologiczną. Niestety zgodnie z oczekiwaniami okazało się, że w tym przypadku analogiem apcidinu z punktu widzenia aktywności biologicznej może być tylko 1,5-regioizomer, powstający w mniej efektywnej reakcji Huisgena.



Schemat 25. Zastosowanie CuAAC w syntezie odpowiednika apcidinu.

Kolejnymi interesującymi związkami makrocyklicznym otrzymanymi przez tę samą grupę badawczą były peptydowe receptory somatostatyny (SSTR) [80]. Ze względu na nieznanne wymagania co do konformacji jaką powinien posiadać taki receptor otrzymano, aż szesnaście stereoizomerów peptydowych wykorzystując cykloaddycję 1,3-dipolarną w obecności triazolu TBTA, którego zastosowania zmniejszyło prawdopodobieństwo powstawania dimerów (Schemat 25).



Schemat 25. Zastosowanie CuAAC w syntezie receptora somatostatyny.

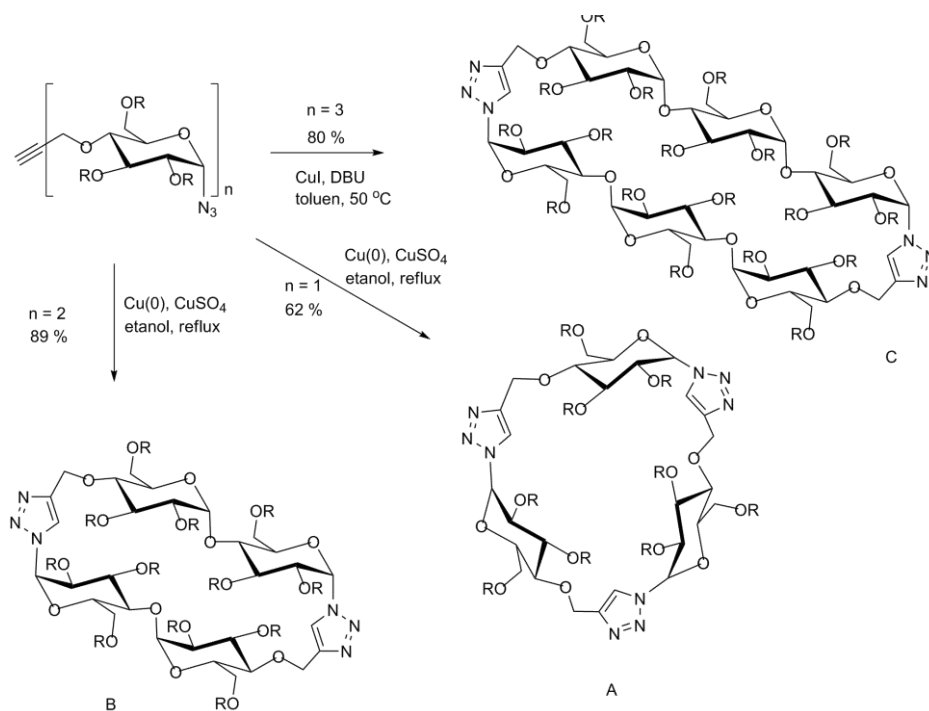
Wszystkie uzyskane pochodne zostały szczegółowo przebadane pod kątem właściwości receptorowych względem pięciu ludzkich podtypów SSTR. Rezultatem tych badań było zidentyfikowanie najlepiej oddziałujących ligandów i potwierdzenie, że nawet przy braku pełnej informacji o budowie przestrzennej cząsteczki „gościa” można uzyskać kompatybilną cząsteczkę „gospodarza” mając do dyspozycji selektywną metodę jego syntezy taką jak CuAAC.

Badania nad syntetycznymi peptydami pozwalają nie tylko lepiej poznać procesy biologiczne, ale również sprzyjają rozwijaniu i projektowaniu nowych, selektywnie działających leków. Należy przy tym podkreślić, że jak do tej pory nie poznano lepszych metod ich otrzymywania niż cykloaddycja 1,3-dipolarna katalizowana jonami miedzi(I) [77].

1.3.1.3 Synteza cyklodekstryn

Cechą charakterystyczną cyklodekstryn jest zdolność tworzenia kompleksów inkluzyjnych, co umożliwiło zastosowanie ich w roli receptorów [81] i urządzeń molekularnych [82], katalizatorów [83, 84] a także jako modyfikatorów powierzchni elektrod [85, 86]. W celu otrzymywania różnych pochodnych cyklodekstryn początkowo skupiano się na reakcjach w obrębie ich grup hydroksylowych. Ponieważ możliwości tego typu modyfikacji są ograniczone, rozpoczęto poszukiwania innych metod funkcjonalizacji. Jedną z nich stanowiła cykloaddycja terminalnych acetylenów do aldehydów katalizowana jonami miedzi. Na schemacie 26 zostały przedstawione wybrane przykłady nowych analogów cyklodekstrynowych, które zostały zsyntetyzowane za pomocą CuACC, przy zastosowaniu standardowych warunków dla tej reakcji [87, 88].

Powyższy przykład jest kolejnym świadczącym o tym, że reakcja Huisgena katalizowana jonami miedzi jest bardzo uniwersalna i umożliwia otrzymanie związków makrocyklicznych bardzo trudnych do uzyskania na innej drodze syntetycznej.



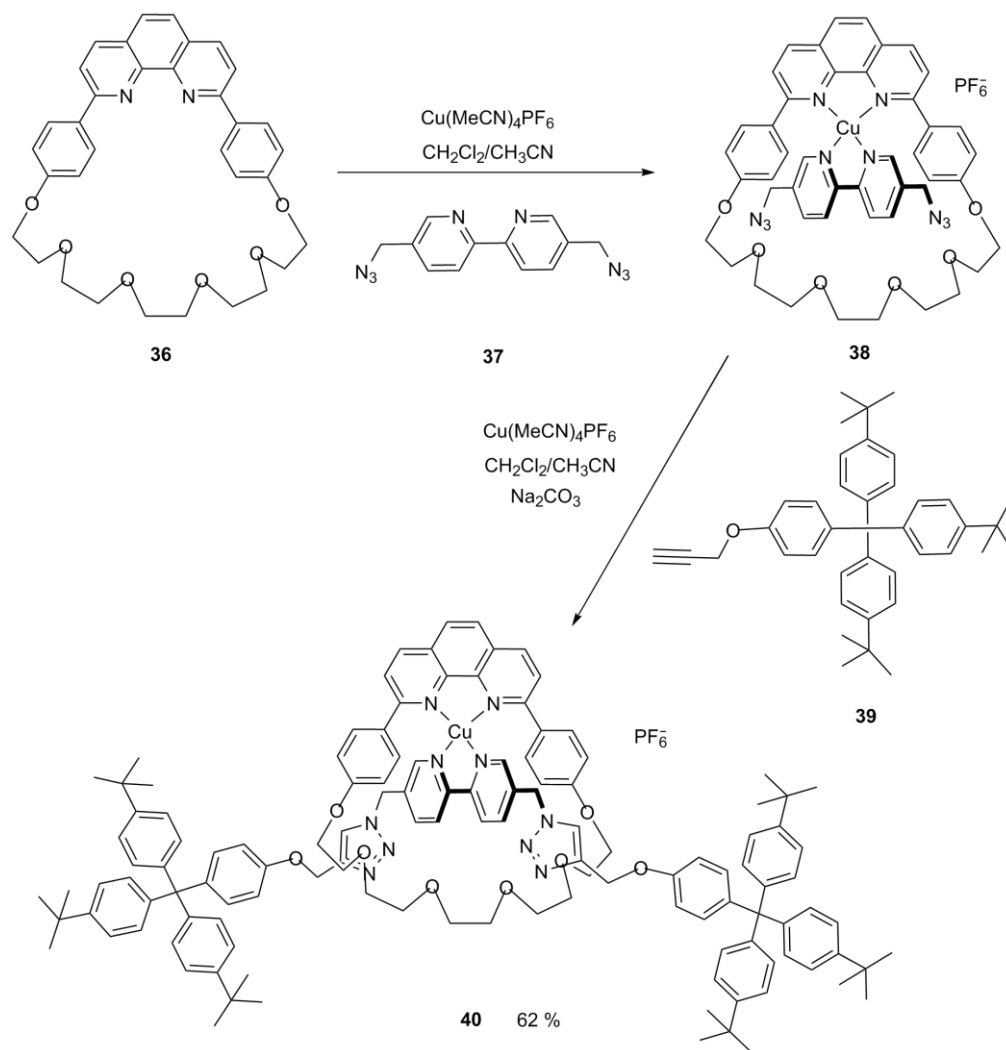
Schemat 26. Zastosowanie CuAAC w syntezie pochodnych cyklodekstrynowych.

1.3.2 Cykloaddycja 1,3-dipolarna w syntezie układów topologicznie związanych

Cykloaddycja terminalnych acetylenów do azydów katalizowana jonami miedzi zyskała również zwolenników wśród badaczy zajmujących się chemią supramolekularną [89, 90]. Ze względu na fakt, że metoda ta przewyższa pod wieloma względami inne sposoby modyfikacji elementów składowych cząsteczek topologicznie związanych, poniżej przedstawiono krótki przegląd układów otrzymanych z wykorzystaniem omawianej reakcji.

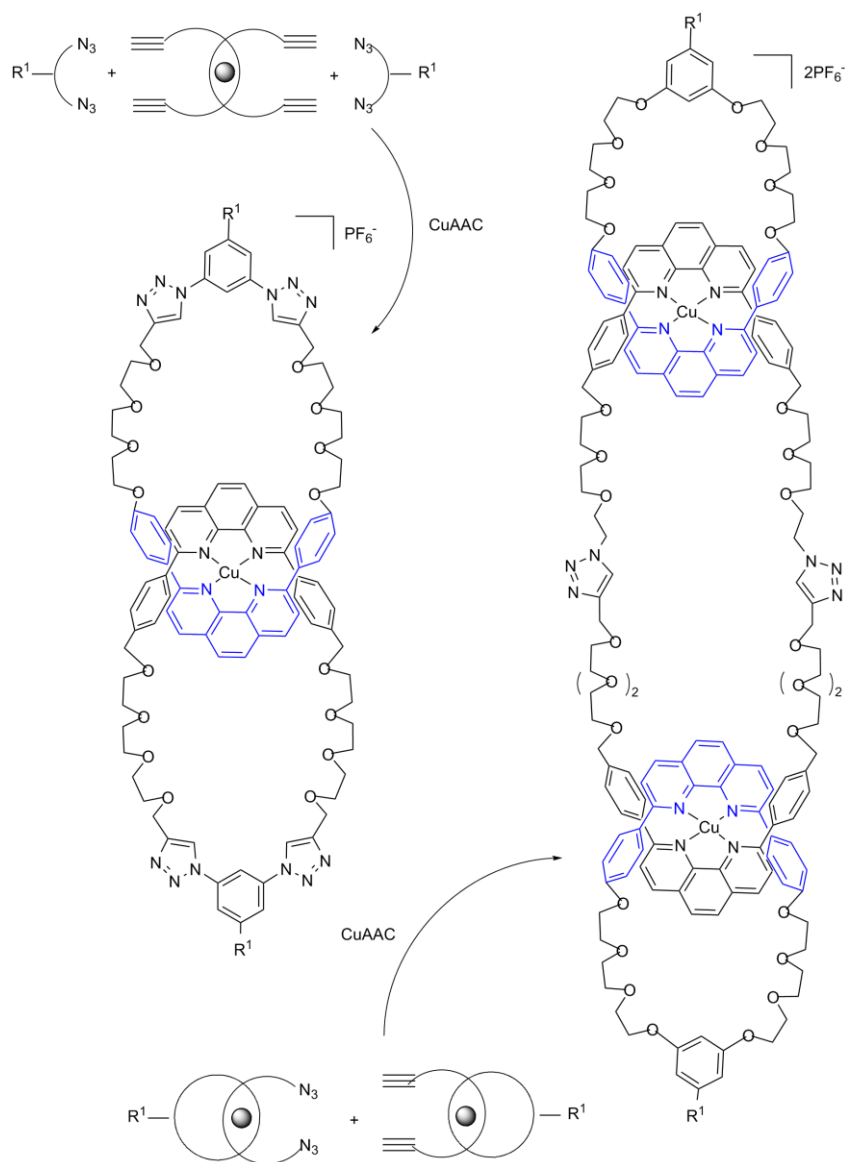
1.3.2.1 Synteza układów topologicznie związanych z wykorzystaniem jonów metali jako czynnika templatującego

Reakcję CuAAC przy syntezie układów topologicznie związanych jako pierwszy zastosował Sauvage wraz ze współpracownikami otrzymując metodą templatową rotaksan, składający się z liniowej pochodnej bipirydyli (**37**) i makrocyklu zawierającego fragment fenantrolinowy (**36**) [91, 92]. Synteza tego układu polegała na wstępnej koordynacji wspomnianych fragmentów przez jon miedzi(I) poprzedzającej przyłączenie stoperów (**39**) do utworzonego wcześniej pseudorotaksanu. W efekcie powstaje trwała cząsteczka jaką jest rotaksan (Schemat 27).



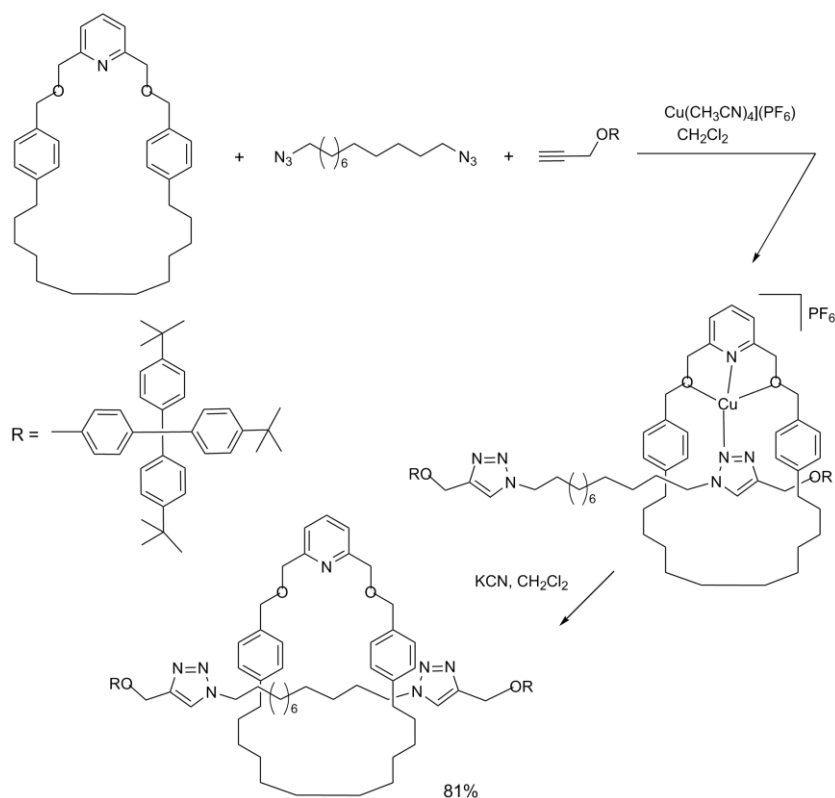
Schemat 27. Synteza rotaksanu Sauvage'a.

Bardzo podobną strategię syntezy zastosowali Meggiato i Schuster w celu otrzymania [2]- i [3]katenanów (Schemat 28) [93, 94]. Jednostkami składowymi tych cząsteczek były liniowe pochodne polieterowe zawierające fragment fenantrolinowy, które po utworzeniu kompleksu przejściowego z jonem miedzi(I) poddawano cyklizacji. Obydwa układy topologicznie związane otrzymano ze znakomitymi wydajnościami, co świadczy o szerokich możliwościach reakcji CuAAC w syntezie katenanów, będących jednocześnie kompleksami metali przejściowych.



Schemat 28. Synteza [2] i [3]katenanów Meggiato i Schustera.

Opierając się na analogicznej sekwencji reakcji Leigh i Walker przedstawili bardziej innowacyjną metodę syntezy prowadzącą do otrzymania cząsteczek topologicznie związanych [90]. Polegała ona na wykorzystaniu tego samego jonu miedzi(I), nie tylko jako czynnika templatującego bloki budulcowe rotaksanu, ale także jako katalizatora reakcji CuAAC. Ponadto tworzące się podczas tej reakcji pierścienie triazolowe zostały wykorzystane jako stacje dokowania, dzięki czemu otrzymana cząsteczka mogła funkcjonować jako prom (*ang. shuttle*) molekularny (Schemat 29) [95].



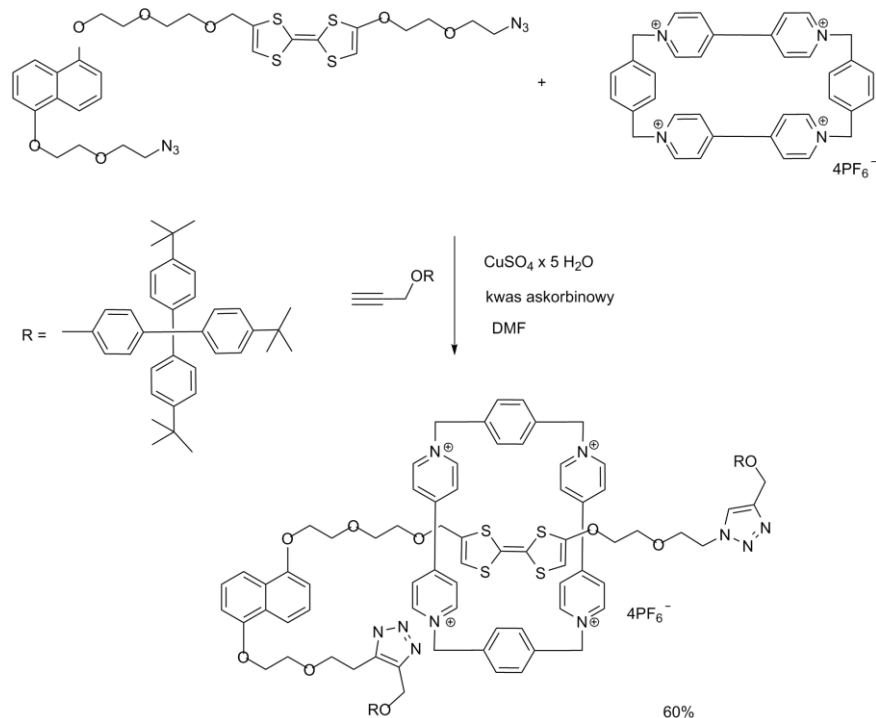
Schemat 29. Zastosowanie reakcji CuAAC w syntezie rotaksanu Leigh.

1.3.2.2 Synteza układów topologicznie związanych z wykorzystaniem oddziaływania π - π jako czynnika templującego

Jak wspomniano wcześniej odmienne podejście do syntezy cząsteczek topologicznie związanych prezentuje Stoddart, który do utworzenia tych układów, zamiast jonów metali, wykorzystuje oddziaływania π - π [2, 3]. Reakcja CuAAC, podobnie jak reakcja metatezy stosowana jest w celu przekształcenia nietrwałego psudorotaksanu w trwałe katenan lub rotaksan.

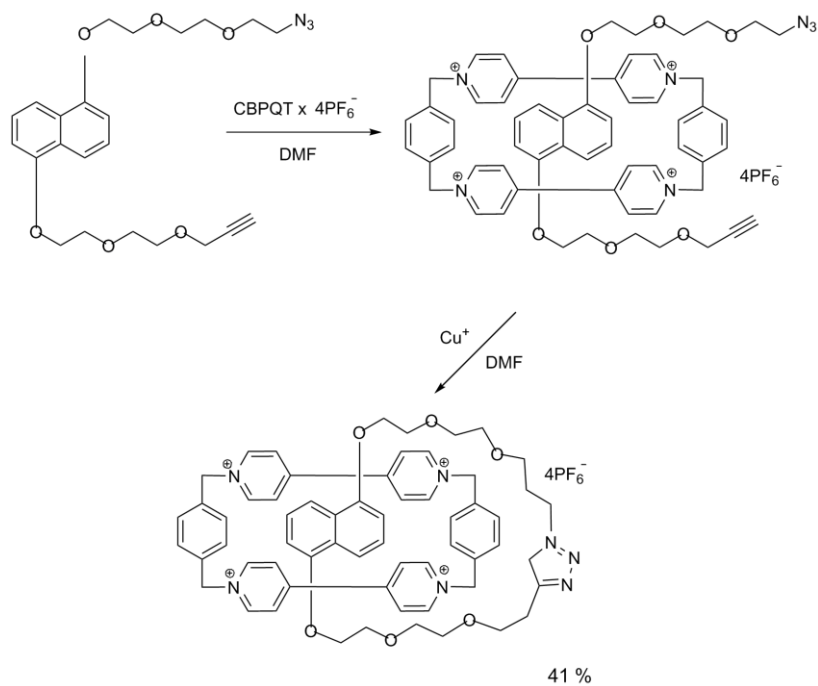
Rotaksan przedstawiony na schemacie 30 jest złożony z pierścienia tetrakationowego, zawierającego dwie grupy bipirydylowe oraz osi zawierającej dwie różne grupy donorowe – tetratiofulwalenową (TTF) i 1,5-dioksynaftalenową (DON) [96]. Ponadto na krańcach tej osi znajdują się rozbudowane przestrzennie grupy, które stanowią stopery wprowadzone na drodze reakcji CuAAC. Ruch w tej cząsteczce jest możliwy dzięki wyraźnym zmianom konformacyjnym, które mają miejsce na skutek utleniania lub redukcji określonych elementów tworzących dany układ. Proces ten przebiega w następujący sposób. Grupa TTF jest lepszym donorem elektronów, dlatego stanem stabilnym jest ten, w którym jest ona

otoczona przez pierścień tetrakationowy (CBPQT⁴⁺)^{- stan 1}. Pod wpływem bodźca elektrochemicznego jednostka TTF ulega utlenieniu, tracąc swoje właściwości donorowe. Wówczas pierścień wędruje w otoczenie grupy DON, a układ przechodzi do *stanu 2*. Powrót do *stanu 1* jest możliwy przez odwracalną redukcję grupy TTF.



Schemat 30. Rotaksan Stoddarta.

Podobne bloki budulcowe Stoddart i współpracownicy wykorzystali w syntezie katenanu (Schemat 30) [97]. Samoorganizacja w tej cząsteczce przebiega w identyczny sposób jak wyżej opisanym rotaksanie, a cały układ utrwalony zostaje przez cyklizację (CuAAC) liniowej pochodnej zawierającej naftalen.



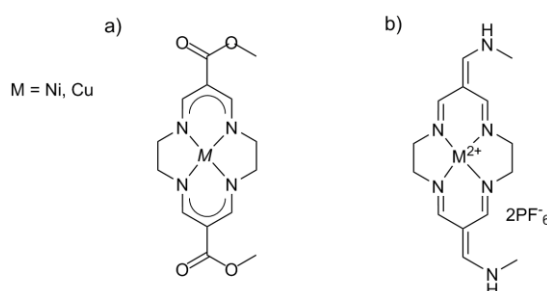
Schemat 30. Katenan Stoddarta.

Podsumowując, reakcja CuAAC może być wykorzystywana w syntezie zarówno rotaksanów jak i katenanów. Metoda ta umożliwiła łączenie ich elementów składowych, a dodatkowo tworzące się pierścienie triazolowe mogą stać się stacjami dokowania, niezbędnymi, aby mogło dochodzić do procesu „przełączania”.

2. Badania własne

W celu syntezy nowych receptorów molekularnych działających na zasadzie oddziaływań π - π wykorzystałam niepodstawione 14-członowe zasady Schiffa stanowiące ligandy makrocycliczne dla wybranych jonów metali przejściowych. Jak już wcześniej wspomniałam pochodne tego typu mają wiele zalet, takich jak trwałość w procesach redoks, cechę szczególnie przydatną w przełącznikach molekularnych, symetryczną budowę, co między innymi ułatwia funkcjonalizację oraz są płaskie i bogate w elektrony π dzięki czemu mogą oddziaływać z podobnymi jednostkami, w tym układami aromatycznymi [29]. Ponadto w zależności od podstawników kompleksy te mogą być π -donorowe (neutralne) lub π -akceptorowe (kationowe), co ma związek z ładunkiem jakim są obdarzone i determinuje charakter cząsteczek rozpoznawanych (rys. 9). Ze względu na tą cechę otrzymane cyklidenowe pochodne zostały podzielone na trzy grupy:

- kompleksy kationowe
- kompleksy donorowo-akceptorowe
- kompleksy neutralne.

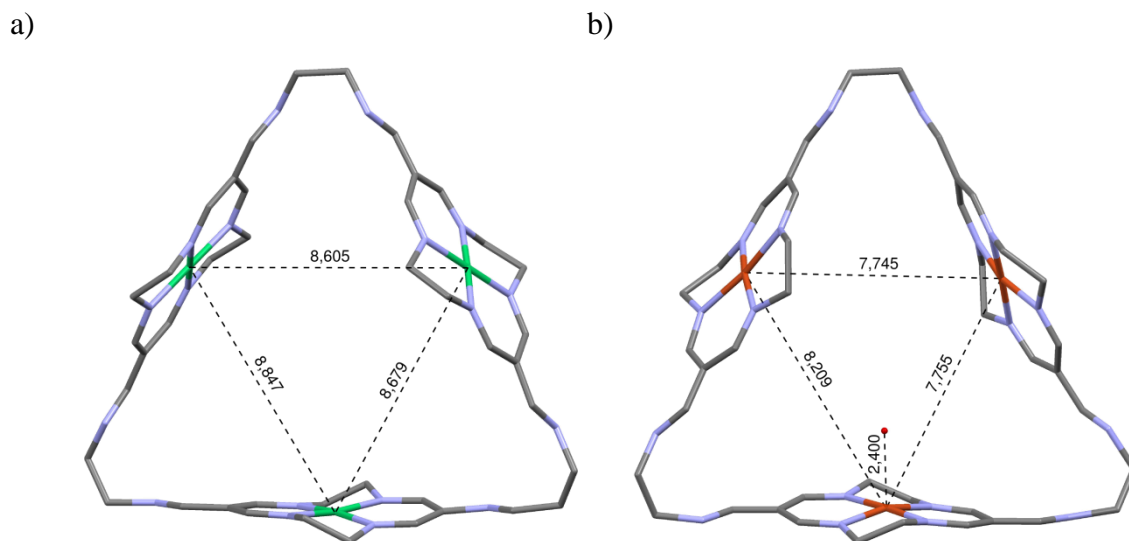


Rysunek 9. Cyklidenowa jednostka neutralna (a) i kationowa (b).

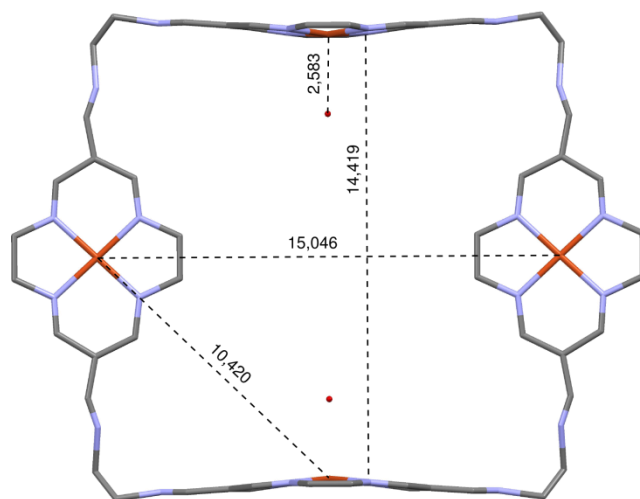
2.1 Kompleksy kationowe

Kompleksy π -akceptorowe należą do grupy związków, które dość dokładnie zostały przebadane pod kątem właściwości receptorowych wobec różnych cząsteczek π -donorowych [98]. Otrzymanie przez grupę Korybut-Daszkiewiczza katenanów i wielu innych cząsteczek interesujących ze względu na ich budowę, a także potencjalne zastosowania (patrz 1.1.3.2) zachęciły do syntezy receptorów zawierających więcej niż dwie kationowe jednostki

trismakrocyklicznych pochodnych wykazywały bardzo zbliżoną budowę o luce przypominającej trójkąt równoboczny o boku 14 Å. Podstawowa różnica dotyczyła obecności anionu PF_6^- wewnątrz kompleksu **TrisCu**. Spowodowało to skrócenie wewnątrzcząsteczkowych odległości między jonami metalu Cu-Cu w porównaniu do tej między jonami niklu w kompleksie **TrisNi**.



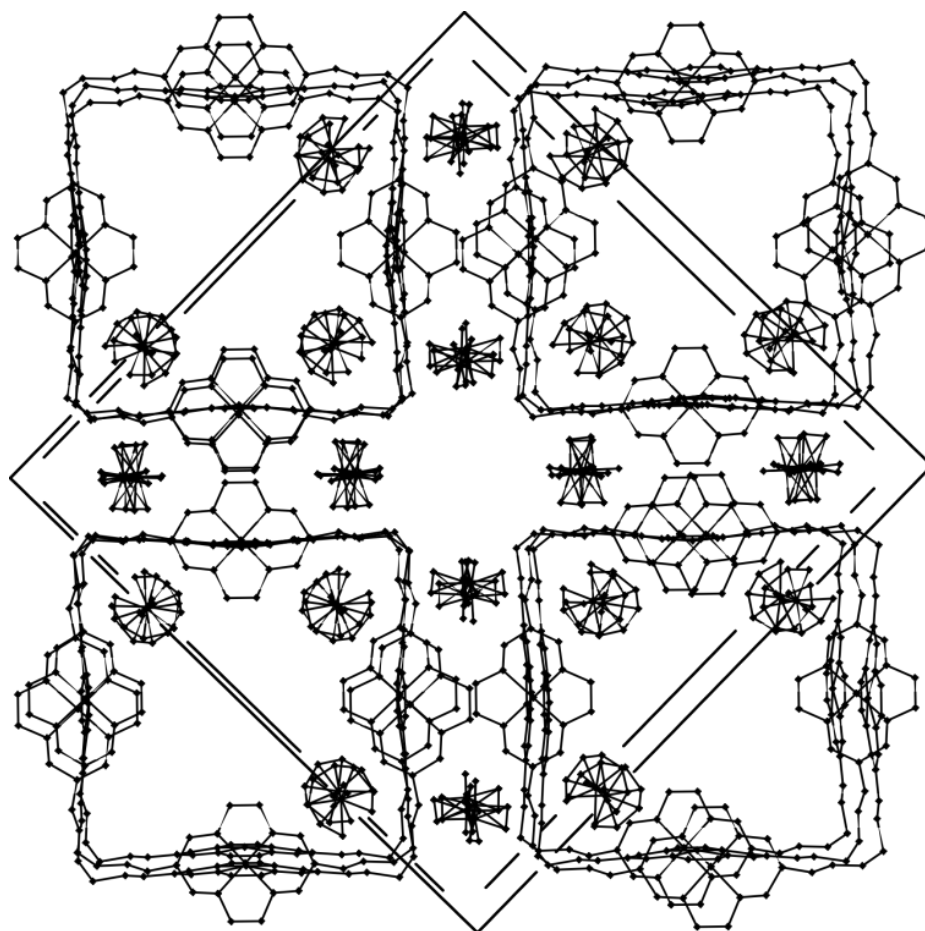
Rysunek 10. Struktura rentgenograficzna kompleksu **TrisNi** (a) i **TrisCu** (b).



Rysunek 11. Struktura rentgenograficzna kompleksu **TetraCu**.

Tak jak struktury wyżej opisanych układów trismakrocyklicznych przypominają budowę trójkąt, tak geometria cząsteczki zawierającej cztery jednostki cyklidenowe jest zbliżona do

kwadratu, na którego bokach znajdują się jednostki tetraazamakrocycliczne (rys. 11). Wzajemne ułożenie pierścieni cyklidenowych nieco różni się jednak od obserwowanego w kompleksach **TrisNi** i **TrisCu**. Otóż średnie płaszczyzny układów cyklidenowych położonych na sąsiadujących bokach „kwadratu” mają różną orientację względem jego płaszczyzny – równoległą i prostopadłą, tym samym jedna para pierścieni jest zorientowana współpłaszczyznowo a druga naprzeciwlegle (*ang. face to face*) podobnie jak w kompleksach bismakrocyclicznych (rys.12). Komórka elementarna zawiera cztery cząsteczki makrocycliczne, a ich upakowanie w kryształach jest o tyle ciekawe, że nie występuje oddziaływanie π - π między jednostkami tetraazamakrocyclicznymi. Każdy pierścień bierze jednak udział w tworzeniu słabych wiązań wodorowych (odległość donor-akceptor 3,7 Å) pomiędzy protonami (at. wodoru) mostka etylenodiaminowego i elektronami π z pierścieni cyklidenowych. Podobne zjawisko obserwowano w strukturach neutralnych kompleksów monocyklidenowych (patrz 1.1.3.1).

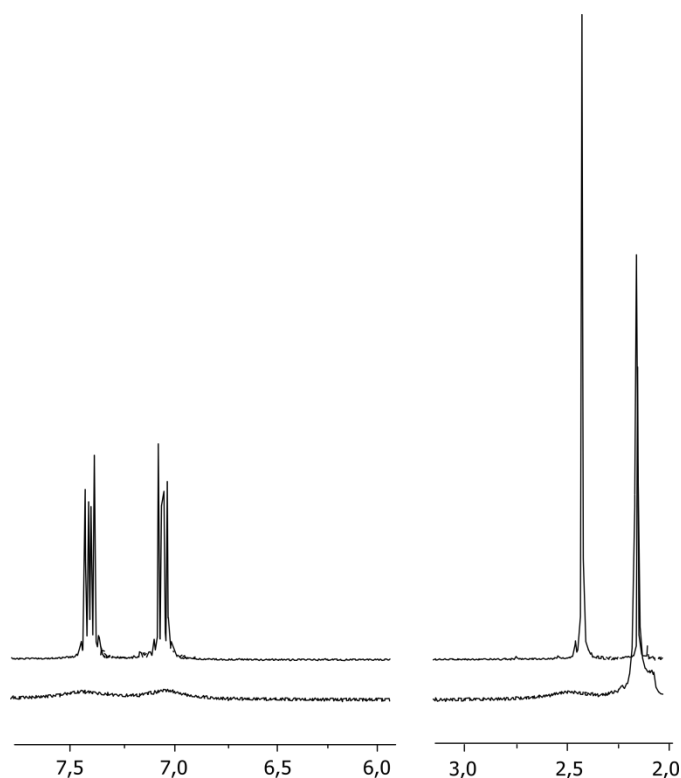


Rysunek 12. Upakowanie w tetrakisamakrocycyku TetraCu. Widok prostopadle do osi krystalograficznej c.

2.1.2 Badanie właściwości receptorowych kompleksów trismakrocyclicznych

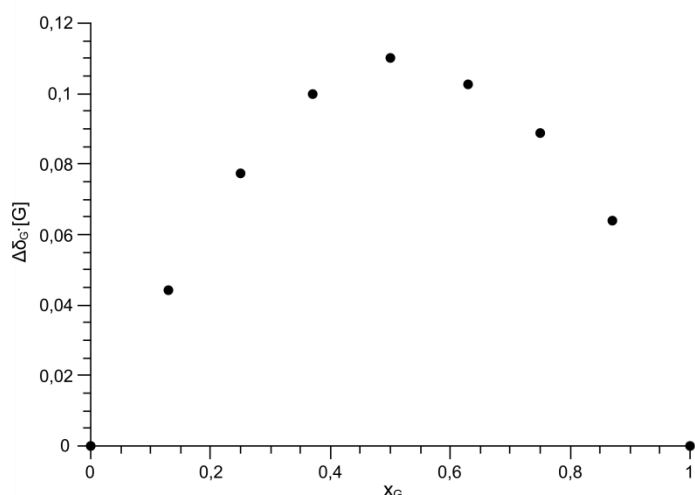
Otrzymane kompleksy trismakrocycliczne zostały również przebadane pod kątem ich właściwości receptorowych. Biorąc pod uwagę charakter, a także kształt i rozmiar ich zatoki, można oczekiwać, że jednym z elementów symetrii cząsteczki „gościa” powinna być oś trójrotna. Z tego względu badano oddziaływania z cząsteczkami takimi jak trifenylofosfina, 4-trytylfenol i 9,10-dimetylotryptycen. W pierwszym etapie badania te polegały na porównaniu widm NMR substratów z widmami ich mieszanin w stosunku molowym 1:1. Na podstawie wielkości zmian przesunięć chemicznych wybranych sygnałów, spośród wymienionych cząsteczek „gościa” do kolejnego etapu badań, który polegał na miareczkowaniu 1H NMR, wybrano jedynie 9,10-dimetylotryptycen (DMT), ponieważ tylko w tym przypadku zaobserwowano silne zmiany położenia sygnałów pochodnej **TrisNi**.

Podobny wynik uzyskano wykonując widma 1H NMR dla mieszaniny 9,10-dimetylotryptycenu z miedziowym kompleksem trismakrocyclicznym (rys. 13). Poszerzenia sygnałów cząsteczki „gościa” w obecności „gospodarza” o właściwościach paramagnetycznych świadczą o tym, że tworzą one asocjaty.



Rysunek 13. Wybrane sygnały na widmie 1H NMR wolnego „gościa” 9,10-dimetylotryptycenu (wyżej) i jego równomolowej mieszaniny z „gospodarzem” **TrisCu** (niżej).

Jak wspomniano wcześniej w celu określenia stałej kompleksowania przeprowadzono miareczkowania ^1H NMR, które polegały na wykonaniu serii widm NMR mieszanin „gościa” (**DMT**) i „gospodarza” (**TrisNi**), w ściśle określonych proporcjach, przy ich stałym sumarycznym stężeniu ($1 \cdot 10^{-2}$). Analiza różnic przesunięć chemicznych wybranych sygnałów w każdym punkcie miareczkowania umożliwiła zarówno określenie stechiometrii reakcji metodą Joba, jak i obliczenie stałej asocjacji, która wyniosła $168 (\pm 35)$ (rys. 14) [31].

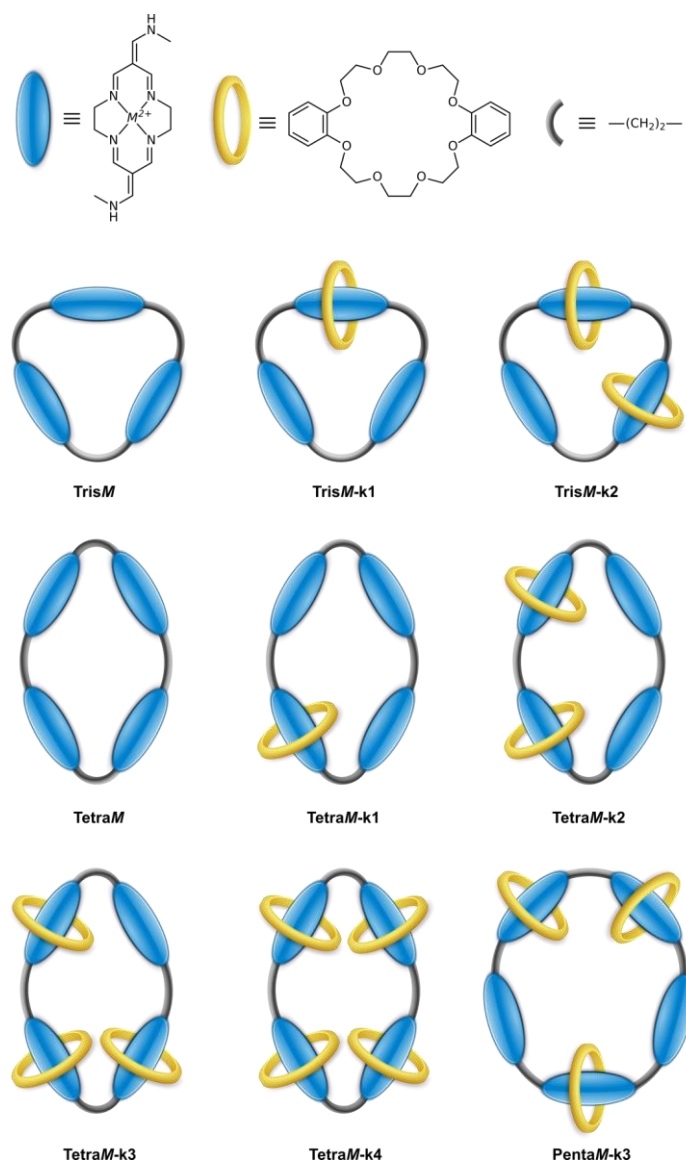


Rysunek 14. Wykres Joba sporządzony na podstawie miareczkowania **TrisNi** roztworem 9,10-dimetylotryptycen. Maksimum krzywej przedstawionej na tym rysunku znajduje się przy wartościach ułamka molowego $\frac{1}{2}$, co świadczy o stechiometrii obu składników 1:1.

Dodatkowymi eksperymentami potwierdzającym receptorowe właściwości kompleksów trismakrocyclicznych, były badania elektrochemiczne, na podstawie których obliczone stałe asocjacji wynosiły odpowiednio $454 (\pm 42)$ dla **TrisNi** i $322 (\pm 27)$ dla **TrisCu**. W celu wyznaczenia tych stałych opierano się na równaniu Osa i współpracowników, którego rozwiązanie wymagało wykorzystania różnic wartości współczynnika dyfuzji kompleksu wolnego i związanego z cząsteczką „gościa” [100]. Niezgodność wielkości stałej wyznaczonej elektrochemicznie z tą określoną za pomocą spektroskopii NMR spowodowana jest prawdopodobnie przez wpływ elektrolitu, który może ułatwiać tworzenie się asocjatu.

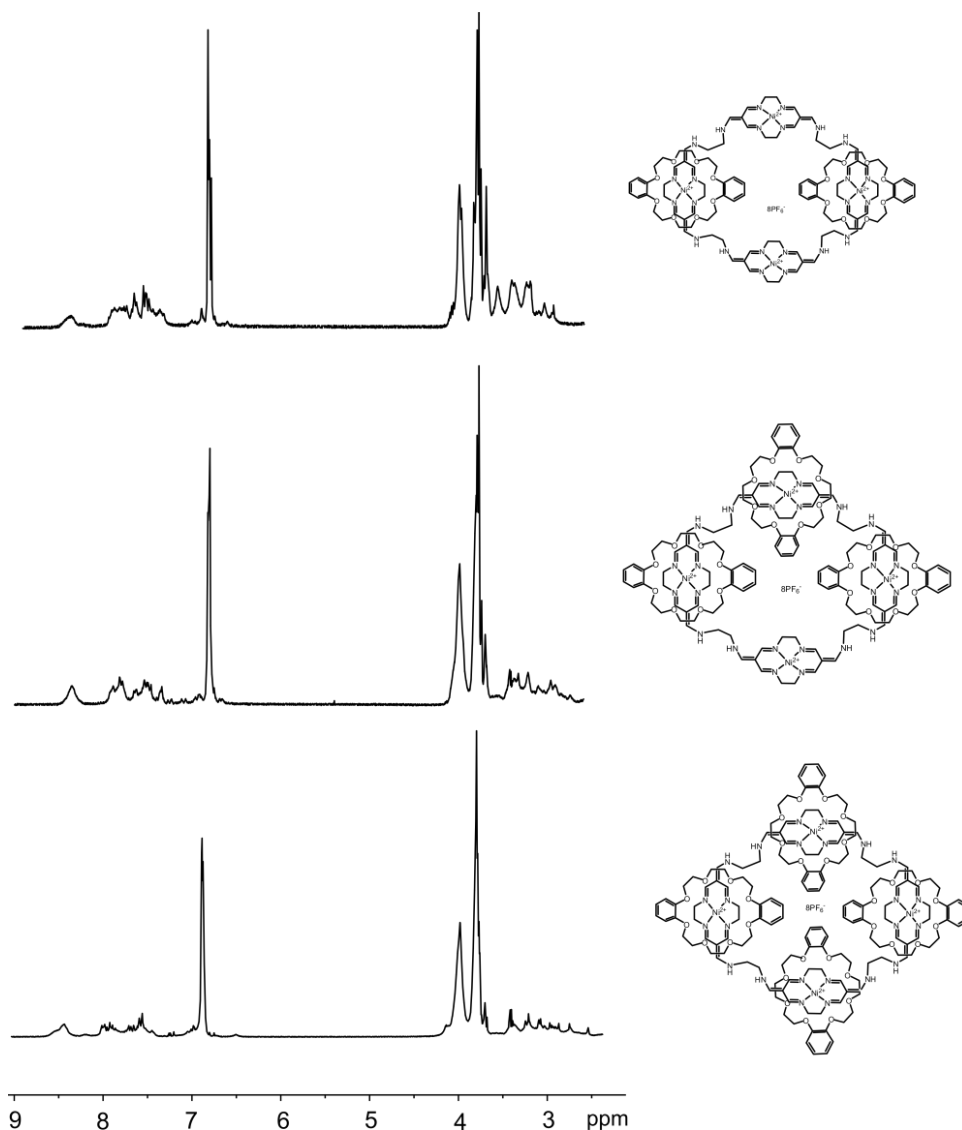
2.1.3 Synteza polikatenanów

Biorąc pod uwagę, że Korybut-Daszkiewicz otrzymał cząsteczki topologicznie związane z takich samych kationowych jednostek cyklidenowych jakich użyto do otrzymania **TrisM** i **TetraM**, uzasadnione było przeprowadzenie analogicznej reakcji do przedstawionej na schemacie 31, w obecności nadmiaru dibenzo-24-korony-8. Wstępne badania potwierdziły przypuszczenia dotyczące uzyskania cząsteczek topologicznie związanych i na podstawie widm NMR i MS stwierdzono powstawanie katenanów. Ponadto zaobserwowano, że stanowią główne produkty reakcji cyklizacji (rys. 15). Interesujący był również fakt, że w zależności od rodzaju skompleksowanego jonu metalu i stężenia reagentów otrzymano polikatenany zróżnicowane pod względem liczby jednostek budulcowych (Tabela 1).



Rysunek 15. Otrzymane cząsteczki topologicznie związane.

Biorąc pod uwagę, że mieszanina reakcyjna zawiera bardzo dużą liczbę produktów, a wydzielenie ich nastęrczało trudności optymalizację tej reakcji przeprowadzono przy wykorzystaniu spektrometrii mas jako techniki analitycznej. Należy również podkreślić, że dodatkowym argumentem przemawiającym za taką metodą badania zależności rodzaju otrzymywanych produktów od stężenia substratów było to, że analiza widm NMR ze względu na ich złożoność nie daje możliwości rozróżnienia poszczególnych cząsteczek topologicznie związanych (rys. 16).



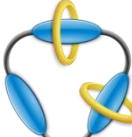
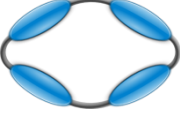
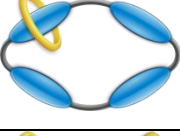
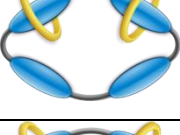
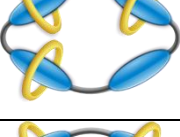
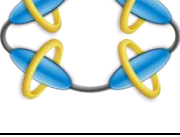


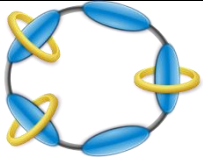
Rysunek 16. Widma ¹H NMR polikatenanów tetramakrocyclicznych (400 MHz, CD₃CN).

Na podstawie widm MS poszczególnych mieszanin reakcyjnych stwierdzono, że najdogodniejszą metodą ich syntezy jest zastosowanie stężenia $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ roztworów

NiOMe i etylenodiaminy przy jednoczesnym wkraplaniu ich do roztworu zawierającego nadmiar dibenzo-24-korony-8. Zdecydowano się na prowadzenie cyklizacji w takich warunkach, ponieważ jedynie w tym wariantcie nie obserwowano powstawania oligomerów, a także otrzymano serię polikatenanów o różnej budowie (Tabela 1).

Tabela 1. Rodzaje otrzymanych polikatenanów w zależności od stężenia reagentów.

	Ni			Cu		
	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	$16 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	$16 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³
						
						
						
						
						
						
						
						

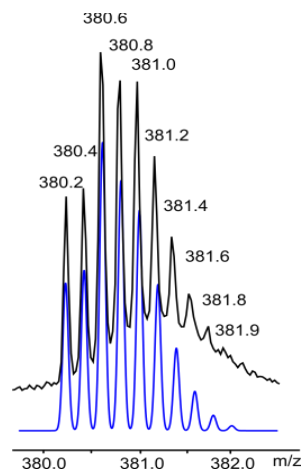
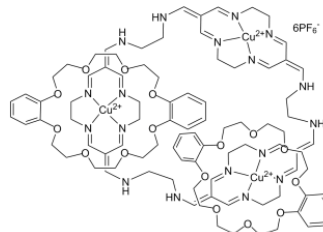
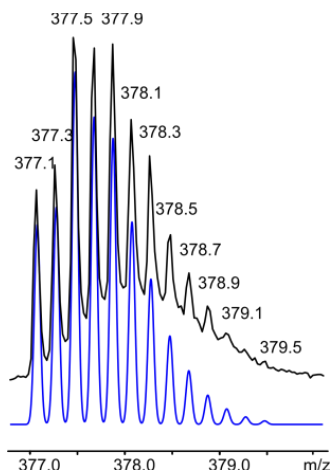
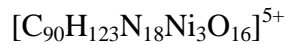
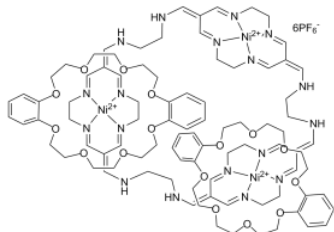
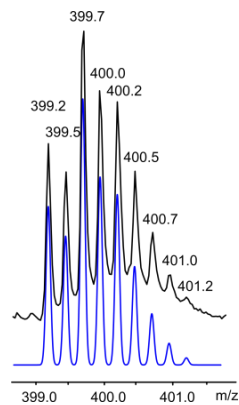
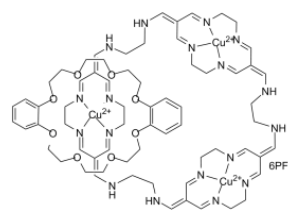
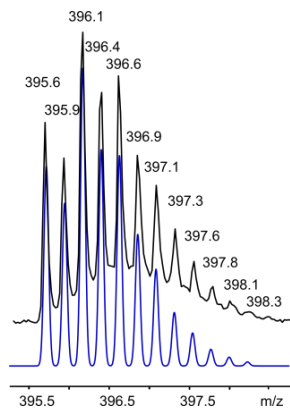
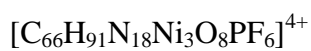
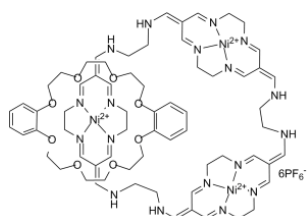
						
oligomery						

Wydajności z jakimi uzyskano poszczególne cząsteczki topologicznie związane przedstawiono w tabeli 2. Można z łatwością zauważyć, że znacznie efektywniej powstają pochodne kompleksujące jony niklu(II), co potwierdza, że cyklideny niklowe są lepszym π -akceptorami niż odpowiadające im kompleksy miedzi(II). Prawdopodobnie ten sam czynnik ma wpływ na fakt, że w pierwszym przypadku nie otrzymano pochodnej **TetraNi-k1**, a w drugim **TetraCu-k4**. Dodatkowo zaobserwowano, że polikatenany trismakrocykliczne w porównaniu do tetramakrocyklicznych cząsteczek topologicznie związanych są znacznie mniej trwałe, co w znacznej mierze utrudniło przeprowadzenie pełnych analiz tych pochodnych.

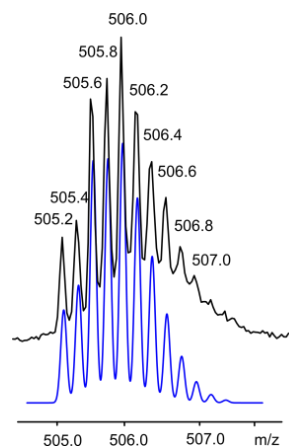
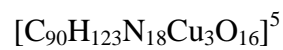
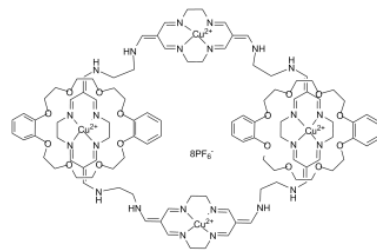
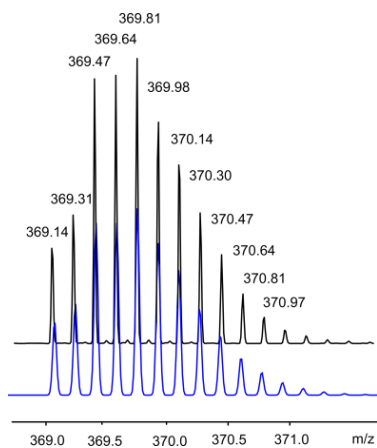
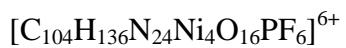
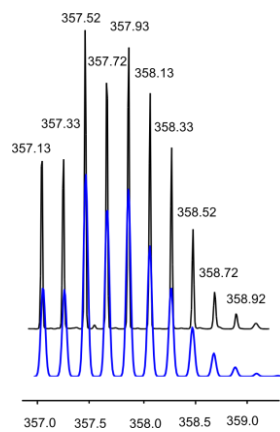
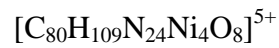
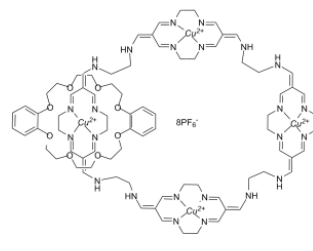
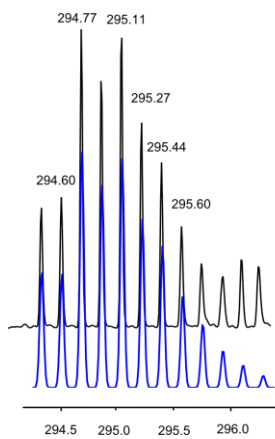
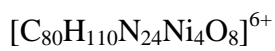
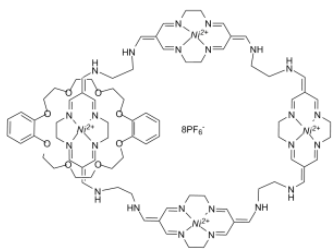
Tabela 2. Wydajności z jakimi uzyskano polikatetenany w reakcji cyklizacji przy stężeniu reagentów $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

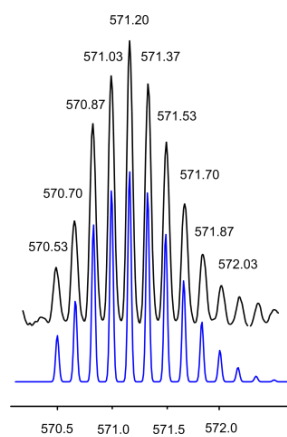
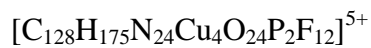
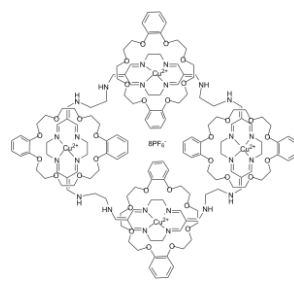
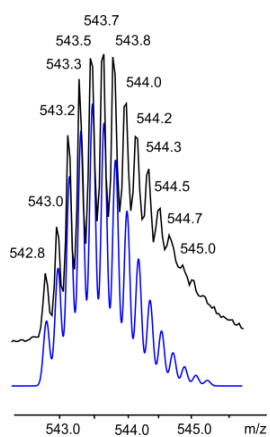
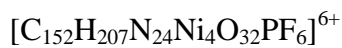
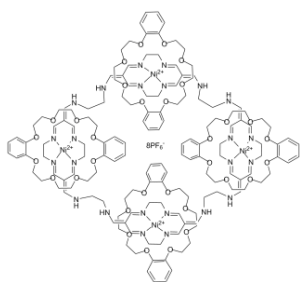
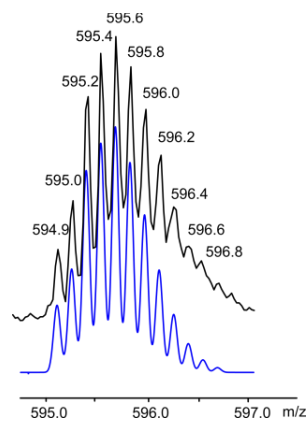
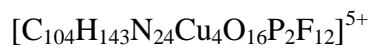
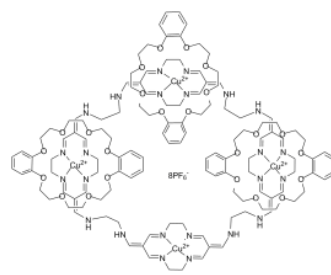
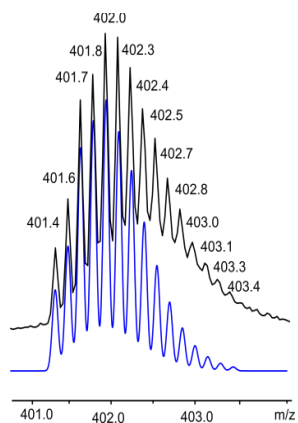
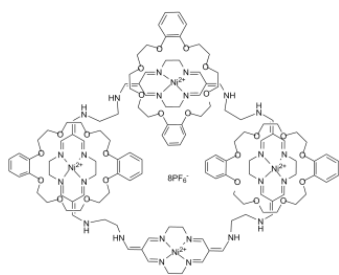
	TrisM	TrisM-k1	TrisM-k2	TetraM	TetraM-k1	TetraM-k2	TetraM-k3	TetraM-k4
Ni	2%	13%	8%	1%	-	11%	9%	10,7%
Cu	21%	5%	2%	5%	4%	7%	4%	-

Jak wspomniano wcześniej w analizie otrzymanych układów topologicznie związanych niezastąpiona okazała się metoda ESI MS (*ang. electrospray ionization, ESI*), która umożliwiła rozróżnienie polikatenanów, nie tylko o bardzo podobnej budowie, ale także paramagnetycznych kompleksów miedzi(II). Na dowód tego, że można jednoznacznie określić strukturę badanych związków na rysunku 17 i 18 przedstawiono porównanie wybranych pików z teoretycznymi profilami izotopowymi.



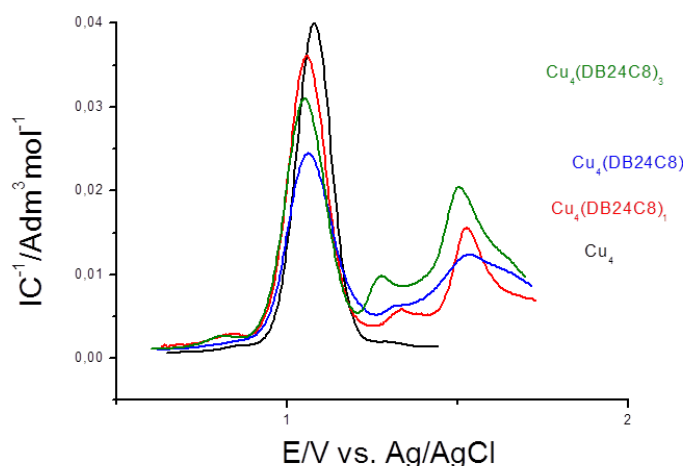
Rysunek 17. Fragmenty widm ESI MS otrzymanych katenanów składających się z trzech jednostek cyklidenowych wraz z teoretycznymi profilami izotopowymi (kolor niebieski).





Rysunek 18. Fragmenty widm ESI MS otrzymanych katenanów składających się z czterech jednostek cyklidenowych wraz z teoretycznymi profilami izotopowymi (kolor niebieski).

W celu lepszego poznania oddziaływań pomiędzy elementami budującymi analizowane cząsteczki topologicznie związane wykonano również badania elektrochemiczne we współpracy z grupą prof. Bilewicz na Uniwersytecie Warszawskim (rys. 19). Wykorzystując różnicową woltamperometrię pulsową różnicową zaobserwowano poszerzenia sygnałów zarówno w przypadku katenanów niklowych jak i miedziowych, które świadczą o oddziaływaniach między cyklidenami, a eterami koronowymi. Jednak tylko w przypadku pochodnych kompleksujących jony miedzi(II) zmiany te są regularne i możliwe do interpretacji. Analizując uzyskane krzywe DPV dla polikatenanów tetrakismakrocyklicznych zobserwowano, że wraz ze zwiększeniem liczby dibenzo-24-koron-8 w cząsteczce, potencjał redoks przesuwa się w stronę mniej dodatnich potencjałów. Świadczy to o tym, że obecność π -donorowych pierścieni benzenowych w sąsiedztwie jednostki cyklidenowej kompleksującej jon miedzi stabilizuje wyższy stopień utlenienia. Zważywszy jednak na to, że jednostki cyklidenowe połączone są ze sobą bardzo krótkimi mostkami węglowymi wszystkie atomy miedzi „odczuwają” obecność eterów koronowych, co jest przyczyną braku rozdzielenia sygnałów.



Związek	E_p [V]	$b_{1/2}$ [mV]	$tp=0,025s$ $\Delta E=0,025V$	
			$E_{p\text{ korna}}$ [V]	$b_{1/2}$ [mV]
Cu_4 (TetraCu)	1,102	112	-	-
$Cu_4(DB24C8)_1$ (TetraCu-k1)	1,076	122	1,531	93
$Cu_4(DB24C8)_2$ (TetraCu-k2)	1,071	142	1,538	156
$Cu_4(DB24C8)_3$ (TetraCu-k3)	1,056	132	1,511	112

Rysunek 19. Krzywa DPV dla katenanów kompleksujących jony miedzi(II) zarejestrowane w 0,1M TABFFP/AN.

2.2 Kompleksy donorowo-akceptorowe

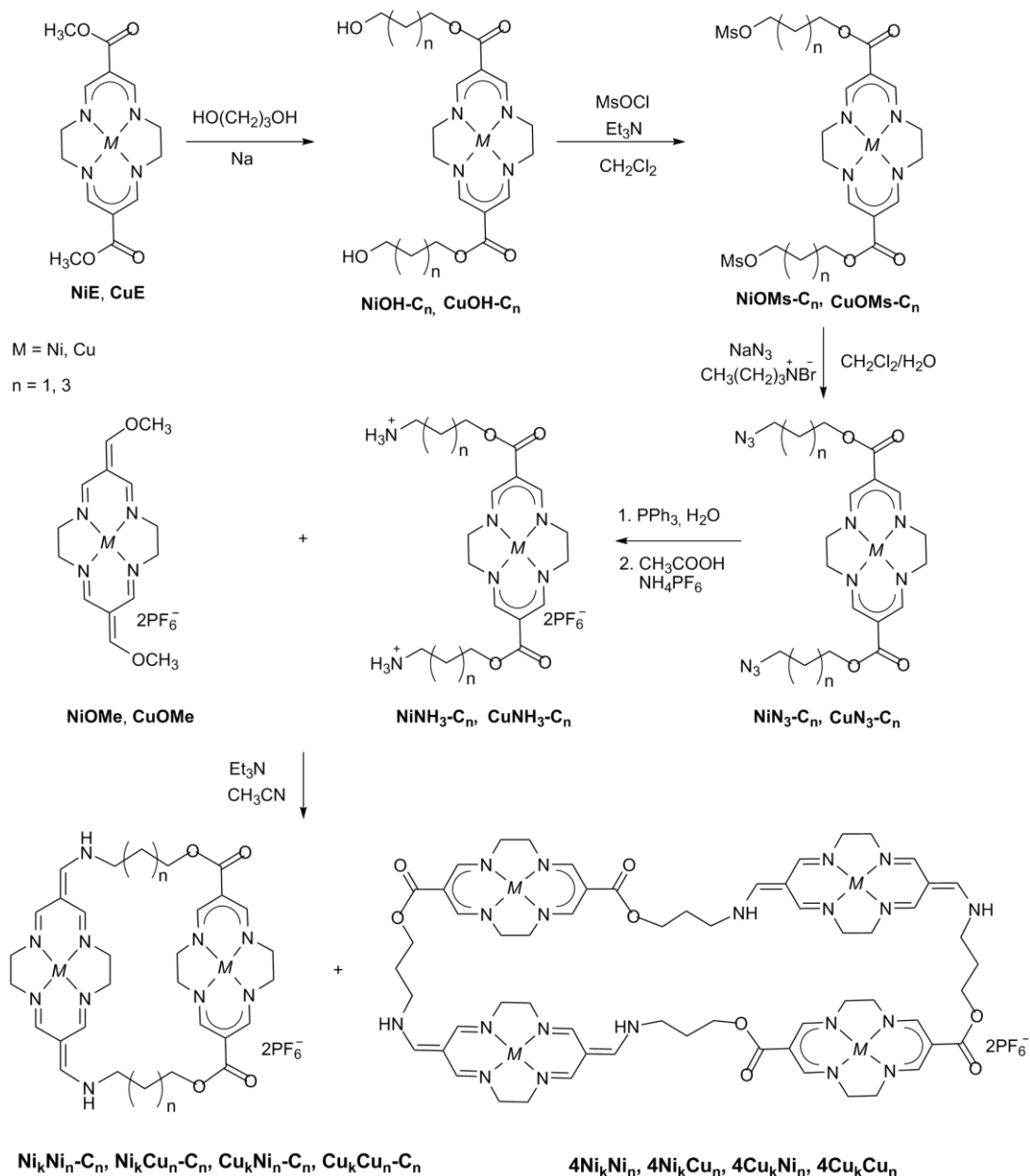
W zespole Korybut-Daszkiewicza zsyntetyzowano i przebadano pod kątem oddziaływań z różnymi cząsteczkami dużą grupę kompleksów makrocyklicznych i bismakrocyklicznych. Były to hetero- i homodinuklearne kationowe kompleksy miedzi(II) i niklu(II) o właściwościach π -akceptorowych [28, 101] oraz neutralne kompleksy miedzi(II) i niklu(II) o właściwościach π -donorowych [23, 102]. Biorąc pod uwagę, że planowano syntezę cząsteczek topologicznie związanych zawierających pochodne cyklidenowe obydwu tych rodzajów, starano się różnymi metodami zaobserwować oddziaływania między tymi kompleksami makrocyklicznymi [25, 94].

Kolejną z metod systematycznego zbadania tych oddziaływań było wbudowanie obydwu wspomnianych komponentów w tą samą cząsteczkę, dlatego uzasadniona była synteza modelowych układów bismakrocyklicznych, w których makrocykl neutralny (π -donorowy) jest kowalencyjnie związany „luźnymi” łącznikami z makrocyklem kationowym (π -akceptorowym).

2.2.1 Synteza kompleksów donorowo-akceptorowych

Synteza tego typu kompleksów polegała na reakcji kationowej *O*-metylowanej pochodnej (**MOMe**) z aminową jednostką neutralną w warunkach wysokich rozcieńczeń (Schemat 32) [103]. Natomiast wyodrębnienie poszczególnych produktów tej cyklizacji, podobnie jak w przypadku kompleksów kationowych, polegało na zastosowaniu silanizowanego silikażelu i mieszaniny acetonitrylu z wodą jako eluentu. W celu otrzymania wszystkich możliwych wariantów makrocykli donorowo-akceptorowych obie wspomniane jednostki cyklidenowe uzyskane zostały zarówno jako kompleksy niklu(II) i miedzi(II). Ponadto ciekawym aspektem tych syntez było wykorzystanie nowych metod funkcjonalizacji neutralnych jednostek cyklidenowych, które opierały się na katalizie przeniesienia międzyfazowego, za pomocą której przekształcono pochodne dimesylowe w azydki i zastosowaniu reakcji Staudingera do otrzymania amin.

Na opisanej drodze syntetycznej uzyskano wszystkie możliwe układy bismakrocyklicznych połączone pentametylenowym mostkiem, natomiast zastosowanie trójwęglowego łącznika metylenowego pozwoliło na otrzymanie kompleksów zawierających nie tylko dwie, ale i cztery jednostki makrocykliczne.



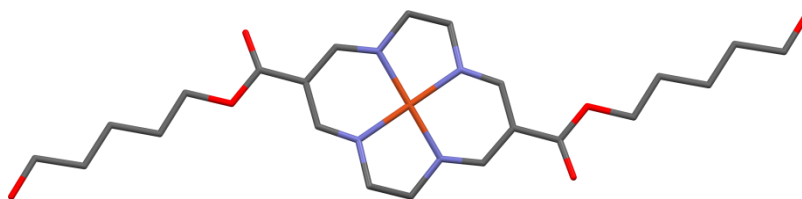
Schemat 32. Synteza kompleksów donorowo-akceptorowych.

2.2.2 Badanie oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w kompleksach donorowo-akceptorowych

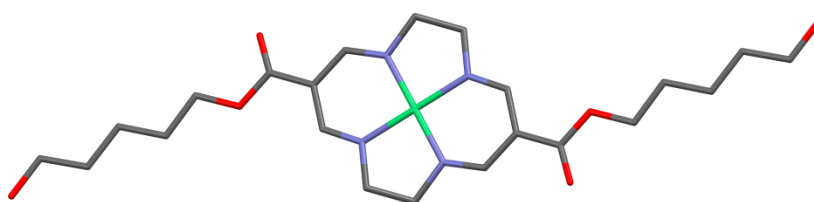
Identyfikację wszystkich otrzymanych pochodnych cyklidenowych przeprowadzono przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i podczerwieni, spektrometrii mas oraz analizy elementarnej. Ponadto dla kilku kompleksów (**CuOH-C₃**, **NiOH-C₃**, **CuN₃-C₃**, **NiN₃-C₃**, **Ni_kCu_n-C₃**, **Cu_kCu_n-C₃**, **Cu_kNi_n-C₃**, **Ni_kNi_n-C₃**) możliwe było przeprowadzenie analiz rentgenograficznych, które wraz z badaniami elektrochemicznymi zostały

wykorzystane do weryfikacji oddziaływań pomiędzy jednostką kationową a jednostką neutralną. Na podstawie tych analiz stwierdzono, że neutralne związki **CuOH-C₃**, **NiOH-C₃** oraz **CuN₃-C₃**, **NiN₃-C₃** są centrosymetryczne i mają budowę płasko-kwadratową (rys. 20 i 21). Średnie długości wiązań metal-azot są nieco dłuższe dla kompleksów miedzi(II) niż niklu(II) i wynoszą odpowiednio około 1,92 i 1,86 Å. Długości wiązań węgiel-azot i węgiel-węgiel w płaskich 6-członowych pierścieniach chelatowych są parami bardzo zbliżone i wynoszą odpowiednio 1,30 Å (C-N) oraz 1,41 Å (C-C) co świadczy o delokalizacji elektronów π .

a)

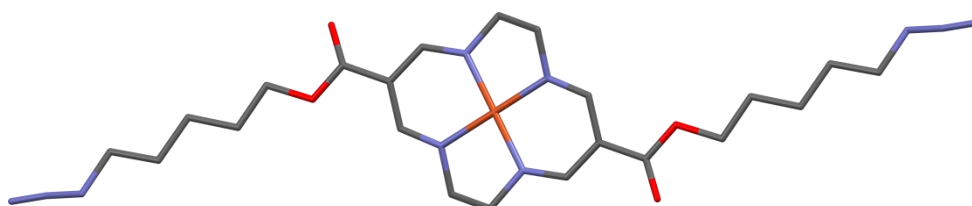


b)

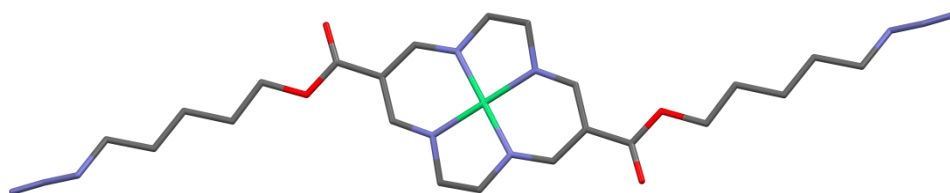


Rysunek 20. Struktury rentgenograficzne kompleksów **CuOH-C₃** (a), **NiOH-C₃** (b).

a)



b)



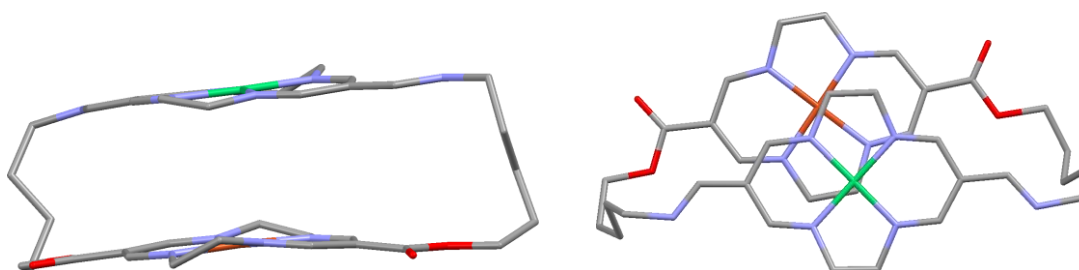
Rysunek 21. Struktury rentgenograficzne kompleksów **CuN₃-C₃** (a), **NiN₃-C₃** (b).

W przypadku struktur kompleksów bismakrocyklicznych przedstawionych na rysunkach 22-25 egzocykliczne wiązania węgiel-węgiel we fragmentach kationowych, formalnie opisane jako podwójne są stosunkowo długie (ok. 1,41 Å), zaś sąsiednie wiązania węgiel-azot (formalnie pojedyncze) bardzo krótkie (ok. 1,25 – 1,30 Å), co świadczy o delokalizacji ładunku cząsteczki na obszar pomiędzy centralnym jonem metalu a atomami azotu w łącznikach. Dodatkowo analiza struktur X-ray otrzymanych bismakrocyklicznych związków cyklidenowych dostarczyła informacji na temat wewnątrzcząsteczkowych odległości między centrami metalicznymi (Tabela 3).

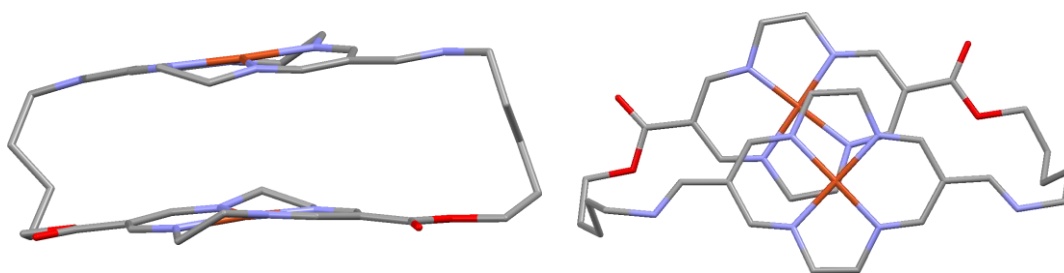
Tabela 3. Odległości między kationami metali w bismakrocyklach.

Symbol związku	$\text{Ni}_k\text{Cu}_n\text{-C}_3$	$\text{Cu}_k\text{Cu}_n\text{-C}_3$	$\text{Cu}_k\text{Ni}_n\text{-C}_3$	$\text{Ni}_k\text{Ni}_n\text{-C}_3$
Odległość między centrami metalicznymi (Å)	4,577	4,648	4,652	4,658

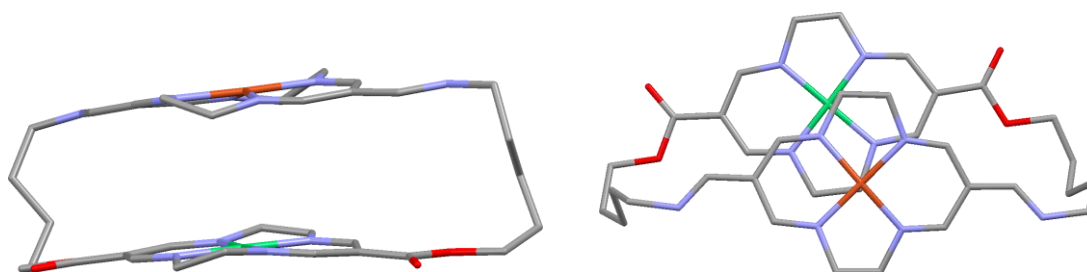
Najmniejszą odległość metal-metal, wynoszącą 4,577 Å, zaobserwowano w strukturze heterodinuklearnego kompleksu ($\text{Ni}_k\text{Cu}_n\text{-C}_1$) składającego się z jednostki neutralnej zawierającej jon miedzi(II) (zgodnie z przewidywaniami charakteryzującej się najsilniejszymi właściwościami donorowymi) oraz z jednostki kationowej skoordynowanej przez jon niklu(II) (potencjalnie najsilniejszego π -akceptora). Obecność oddziaływań donorowo-akceptorowych pomiędzy wspomnianymi fragmentami cząsteczek potwierdza również ich wzajemne ułożenie, doskonale widoczne na rzutach bocznych struktur, gdzie w jednostka neutralna wygina się w stronę niemalże płaskiego fragmentu kationowego.



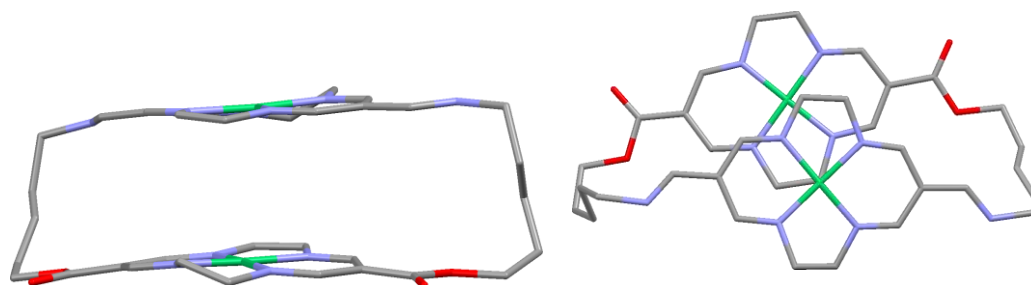
Rysunek 22. Struktura rentgenograficzna kompleksu $\text{Ni}_k\text{Cu}_n\text{-C}_3$.



Rysunek 23. Struktura rentgenograficzna kompleksu $\text{Cu}_k\text{Cu}_n\text{-C}_3$.



Rysunek 24. Struktura rentgenograficzna kompleksu $\text{Cu}_k\text{Ni}_n\text{-C}_3$.



Rysunek 25. Struktura rentgenograficzna kompleksu $\text{Ni}_k\text{Ni}_n\text{-C}_3$.

W celu uzyskania dodatkowych informacji o oddziaływaniach w obrębie cząsteczek wyżej opisanych makrocykli wykonano również badania elektrochemiczne. Na podstawie wyznaczonych różnic potencjałów redoks dla poszczególnych komponentów tworzących homo- i heteronuklearne kompleksy potwierdzono, że najbardziej stabilny jest związek $\text{Ni}_k\text{Cu}_n\text{-C}_3$, $\text{Ni}_k\text{Cu}_n\text{-C}_1$ i $4\text{Ni}_k\text{Cu}_n$, co jest dowodem na obecność silnych oddziaływań między jednostką donorową i akceptorową, a najmniej $\text{Cu}_k\text{Ni}_n\text{-C}_3$, $\text{Cu}_k\text{Ni}_n\text{-C}_1$ (Tabela 4).

Tabela 4. Porównanie właściwości elektrochemicznych homo- i heteronuklearnych bismakrocyclicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II).

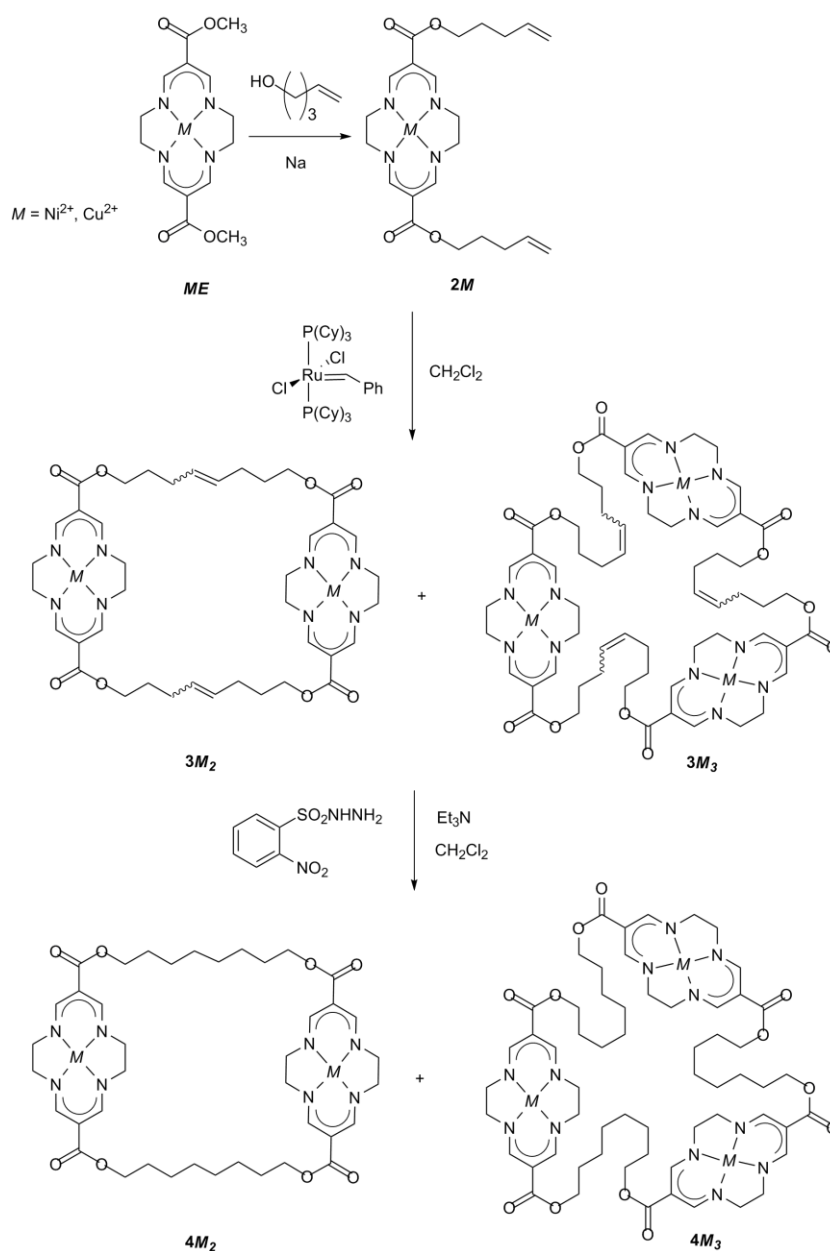
	$E^0_{M \text{ neutr.}} [V]$	$E^0_{M \text{ kat.}} [V]$	$E^0_{\text{pa ligand}} [V]$	$\Delta E [V]$ ($E^0_{M \text{ kat.}} - E^0_{M \text{ neutr.}}$)
Ni_nNi_{ch}-C₃	0,767	-	1,587	-
Cu_nCu_{ch}-C₃	0,555	1,081	1,762	0,526
Cu_nNi_{ch}-C₃	0,542	1,396	1,708	0,854
Ni_nCu_{ch}-C₃	0,777	1,078	1,567	<u>0,301</u>
Ni_nNi_{ch}-C₁	0,834	-	1,743	-
Cu_nCu_{ch}-C₁	0,633	1,198	1,855	0,565
Cu_nNi_{ch}-C₁	0,631	1,484	-	0,853
Ni_nCu_{ch}-C₁	0,819	1,166	1,740	<u>0,347</u>
4Ni_nNi_{ch}	0,810	1,302	1,615	0,492
4Cu_nCu_{ch}	0,555	1,070	-	0,515
4Cu_nNi_{ch}	0,581	1,300	-	0,719

2.3 Kompleksy neutralne

Kompleksy neutralne stanowiły kolejną grupę układów makrocyclicznych syntezowanych na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej. Już wstępne prace wykonane w zespole Korybut-Daszkiewicza wykazały, że synteza donorowych makrocycli nie należy do łatwych (patrz 1.1.3.1). Wszystkie wykorzystywane wcześniej metody cyklizacji nie zapewniły wysokich wydajności, a także wykluczyły możliwości otrzymania kompleksów makrocyclicznych zawierających dwie różne jednostki metaliczne, które są niezbędne z punktu widzenia uzyskania przełączników molekularnych zawierających dwie stacje dokowania.

2.3.1 Metateza neutralnych kompleksów cyklidenowych

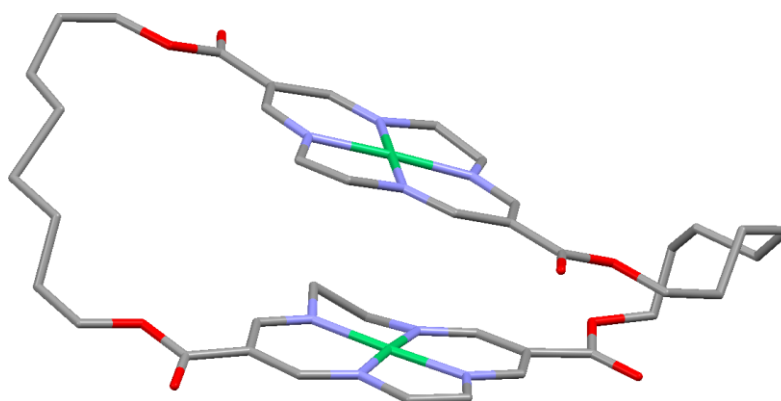
Opisane powyżej wyniki badań skłoniły mnie do opracowania dogodniejszych metod cyklizacji. Pierwszą drogą, jaką obrano, była reakcja metatezy, za pomocą której otrzymano bis- i trismakrocykliczne kompleksy homonuklearne (Schemat 33) [104].



Schemat 33. Synteza neutralnych kompleksów bismakrocyklicznych na drodze reakcji metatezy.

Synteza tych związków polegała w pierwszym etapie na transestryfikacji otrzymanych przez Rybkę i Korybut-Daszkiewicza estrów metylowych **NiE** i **CuE** [25], przy użyciu 4-penten-1-olu w warunkach alkalicznych. Uzyskane w ten sposób pochodne **2Ni** i **2Cu**

poddano cyklizacji przy użyciu katalizatora Grubbs'a pierwszej generacji. Następnie wykonano rozdział chromatograficzny, a wiązanie podwójne w mostkach polimetylenowych otrzymanych makrocykli $3M_2$ i $3M_3$ zredukowano za pomocą hydrazynu 2-nitrobenzenosulfonylu (NBSH) [105]. Już na etapie oczyszczania uzyskanych kompleksów okazało się, że związki te są wrażliwe na tlen i wykonanie ich pełnych analiz będzie trudne. W przypadku kompleksu $4Ni_2$ udało się jednak uzyskać kryształy o jakości wystarczającej do wykonania analizy rentgenograficznej (rys. 26). Na podstawie której określono odległością średnią między płaszczyznami opartymi na czterech atomach azotu z pierścieni cyklidenowych, która wynosiła 3,637 Å. Ustalono również, że odległość tych płaszczyzn z jonami niklu sąsiednich pierścieni jest podobna i wynosi 3,668 Å. Dodatkową ciekawostką był fakt, że pierścienie cyklidenowe są skrzyżowane względem siebie a kąt między płaszczyznami poprowadzonymi przez IV rzędowe atomy węgla i atomy niklu wynosi około 63° (w obrębie jednej jednostki cyklicznej).

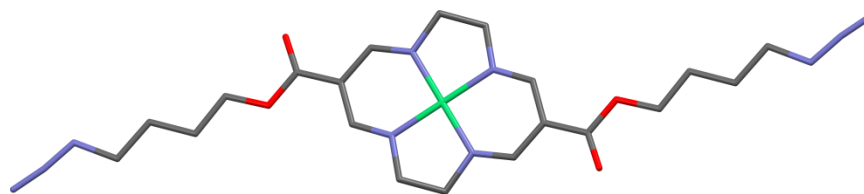


Rysunek 26. Struktura rentgenograficzna kompleksu $4Ni_2$.

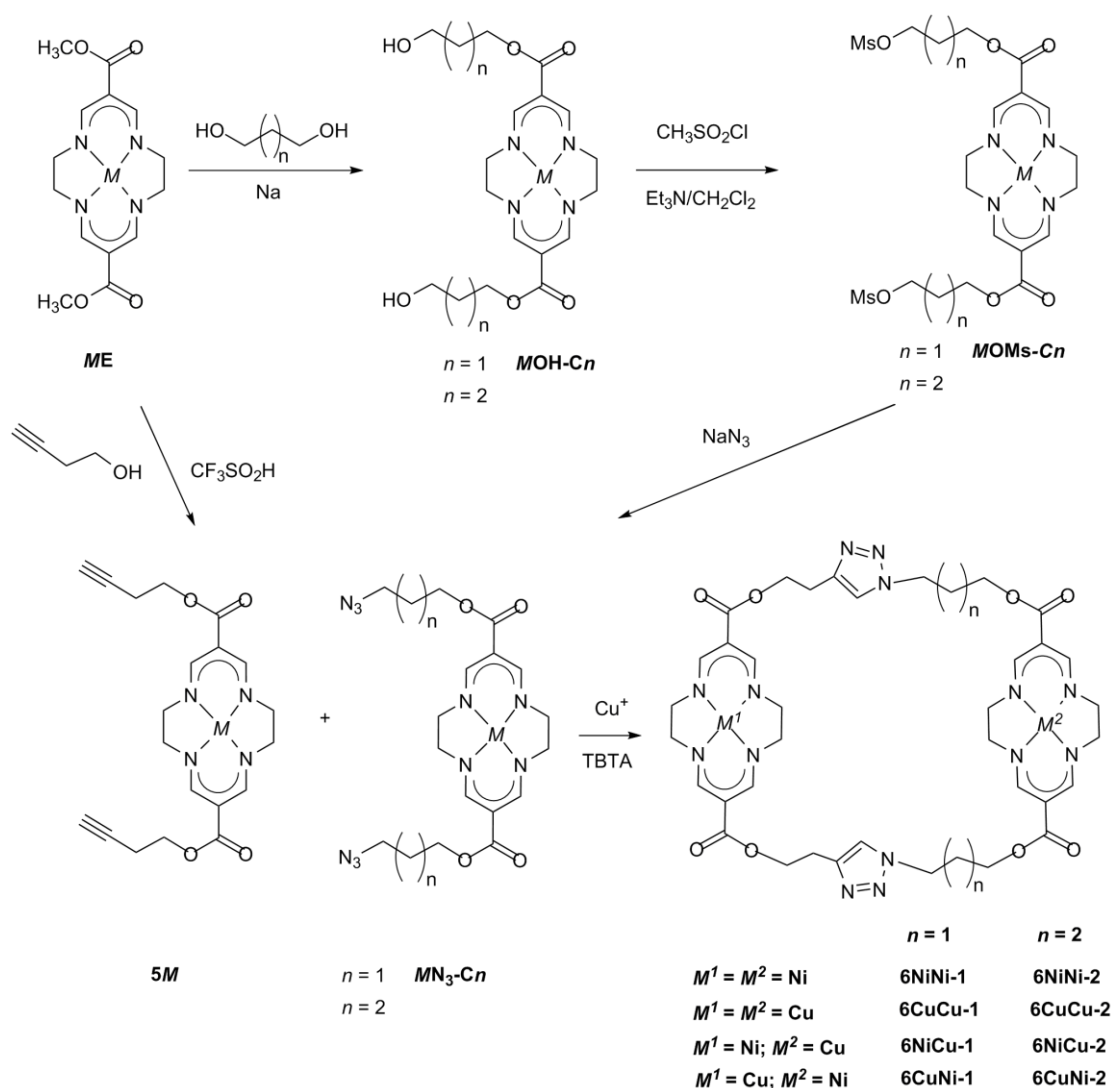
Jak już wspomniano wcześniej wszystkie otrzymane metatetycznie kompleksy były nietrwałe, co prawdopodobnie wynikało z dużej swobody konformacyjnej alifatycznych łączników węglowych, co z kolei pozwalało jednostkom metalicznym na uzyskanie geometrii sprzyjającej wiązaniu tlenu cząsteczkowego (ditienu), prowadzącej do utleniania układu [13]. Proces ten w sposób znaczący utrudnia otrzymanie przedstawionych związków. Stosowanie reakcji metatezy nie daje również możliwości selektywnej syntezy bismakrocykli heterodinuklearnych, ponieważ użycie kompleksów $2Ni$ i $2Cu$ jako substratów wiązałoby się z otrzymaniem niemożliwej do rozdzielenia mieszaniny kompleksów makrocyklicznych.

2.3.2 Cykloaddycja 1,3-dipolarna neutralnych kompleksów cyklidenowych

Niewątpliwie skutecznym rozwiązaniem powyżej wspomnianych problemów było zastosowanie cykloaddycji 1,3-dipolarnej, która polega na reakcji terminalnych acetylenów **5M** i azydków **MN₃-Cn** otrzymanych w wyniku prostych przekształceń pochodnych kompleksów cyklidenowych (Schemat 34) [74]. Synteza acetylenów **5M** opiera się na transestryfikacji estrów metylowych **NiE** i **CuE** w obecności kwasu triflurometanosulfonowego, natomiast azydki **MN₃-Cn** otrzymano według metody stosowanej w syntezie donorowo-akceptorowych kompleksów makrocyklicznych (patrz 2.2) [103]. Podobnie jak poprzednio, tak i teraz udało się potwierdzić budowę nowo otrzymanej pochodnej azydkowej **NiN₃-C₂** (zobacz 2.2.2) za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej (rys. 27).



Rysunek 27. Struktura rentgenograficzna azydku **NiN₃-C₂**.



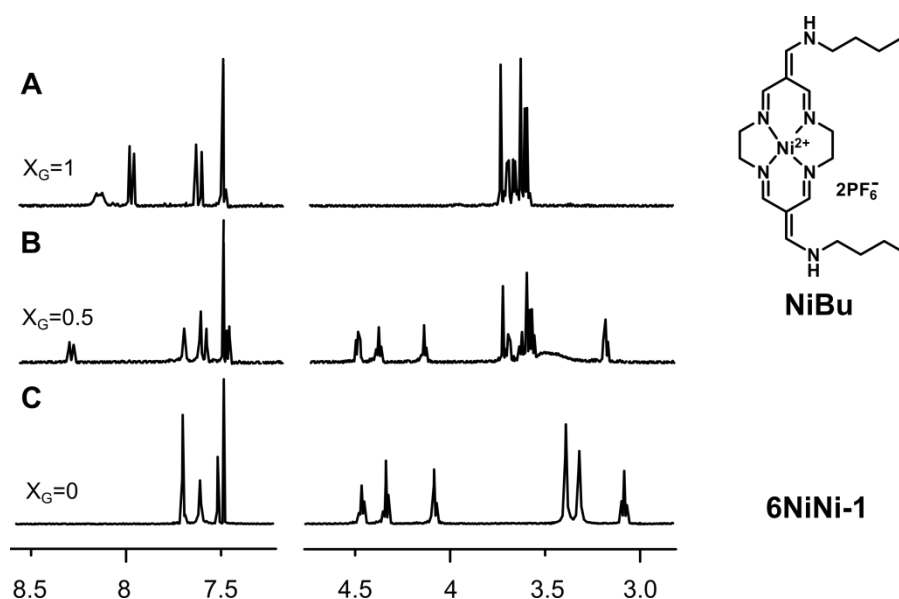
Schemat 34. Synteza homo- i heteronuklearnych receptorów donorowych.

Najlepsze rezultaty przyniosła cykloaddycja 1,3-dipolarna prowadzona w obecności ligandu TBTA, który zapobiega utlenianiu i dysproporcjonowaniu jonów miedź(I) [106]. Metoda ta w znacznej mierze była lepsza od reakcji metatezy nie tylko dlatego, że uzyskano pochodne makrocyklicznych zarówno homo- i heterodinuklearnych, ale także ze względu na większe możliwości sterownia rozmiarem luki w tych związkach.

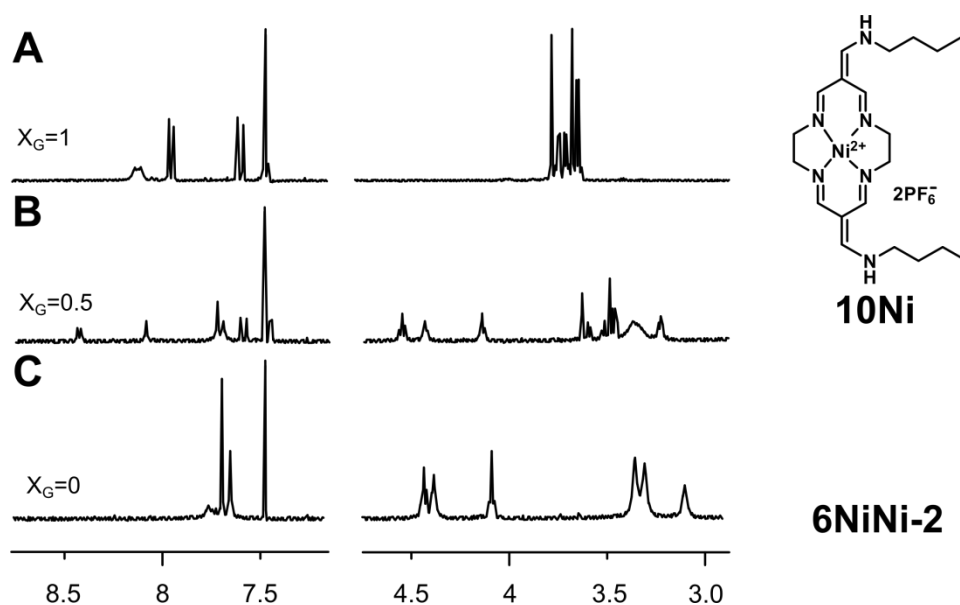
Dodatkowo otrzymane kompleksy makrocykliczne **6M¹M²-Cn**, w porównaniu do tych uzyskanych metatetycznie (**3M₂**, **3M₃**, **4M₂**, **4M₃**), wykazywały odporność na autooksydację i silniejsze właściwości donorowe. Przyczyn tak istotnych różnic we właściwościach można dopatrywać się w obecności pierścieni triazolowych, które powodują nie tylko usztywnienie łącników węglowych, ale także, dzięki dużej gęstości elektronowej, czynią lukę bardziej bogatą w elektrony, a tym samym zwiększają jej zdolności do związania cząsteczki akceptora.

2.3.3 Badanie właściwości receptorowych neutralnych kompleksów bismakrocyklicznych

Kluczowym etapem badań była weryfikacja π -donorowych właściwości otrzymanych kompleksów, oraz wyselekcjonowanie najsilniej oddziałujących z nimi jednostek π -akceptorowych. W tym celu przeprowadzono między innymi badania za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i podobnie jak to było opisane wcześniej (patrz 2.1.2) w pierwszym etapie sprawdzono wpływ kompleksu butylowego (**NiBu**) i bis(heksafluorofosforanu) N,N'-dimetylo-4,4'-bipirydyniowego (**MeBiPy**), na kompleks „gospodarza” (**6NiNi-1**, **6NiNi-2**). Na podstawie porównania widm 1H NMR tych związków z widmami ich mieszanin w stosunku 1:1 zaobserwowano silne oddziaływanie bismakrocykli triazolowych z kompleksem butylowym, na istnienie którego dowodem były znaczne przesunięcia chemiczne wybranych sygnałów (rys. 28 i 29). Podczas analogicznych badań przeprowadzonych na kompleksach otrzymanych metatetycznie, okazało się, że wykazują one bardzo słabe właściwości receptorowe, w związku z czym zaniechano dalszych eksperymentów.

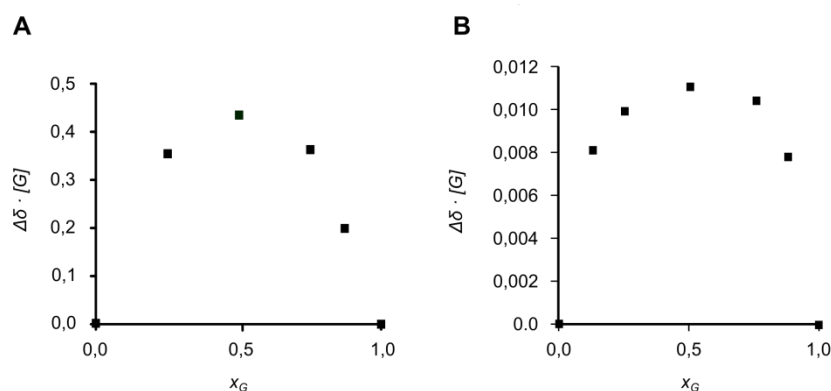


Rysunek 28. Fragmenty widm 1H NMR (500 MHz, mieszanina 1:1 $CD_3CN:CDCl_3$) kompleksu **NiBu** jako „gościa” (A), jego równomolowej mieszaniny z **6NiNi-1** (B) i wolnego „gospodarza” (C) wykonane przy stałym sumarycznym stężeniu obu pochodnych wynoszącym $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.



Rysunek 29. Fragmenty widm 1H NMR (500 MHz, mieszanina 1:1 $CD_3CN:CDCl_3$) kompleksu **NiBu** jako „gościa” (A), jego równomolowej mieszaniny z **6NiNi-2** (B) i wolnego „gospodarza” (C) wykonane przy stałym sumarycznym stężeniu obu pochodnych wynoszącym $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Następnie dla obu par związków wykonane zostały miareczkowania 1H NMR, na podstawie których sporządzono wykresy Joba, co umożliwiło określenie stechiometrii oddziaływań, które wyniosły 1:1 (rys. 30). Niestety z racji braku możliwości w precyzyjnym wyznaczeniu przesunięć chemicznych wybranych sygnałów badanych kompleksów i ograniczonego zakresu dostępnych stężeń w mieszaninie $CD_3CN:CDCl_3$ (1:1), nie udało się wyznaczyć stałych asocjacji.

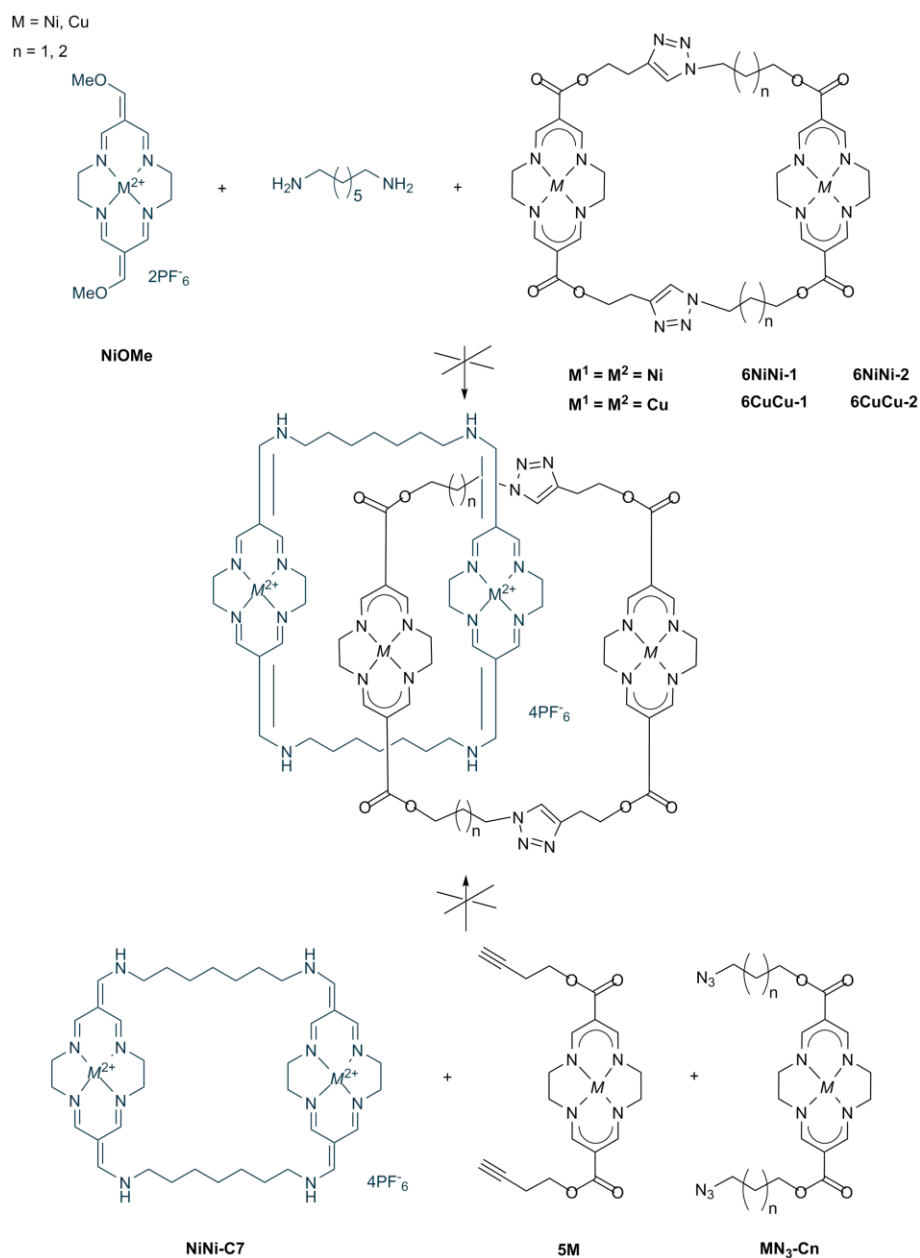


Rysunek 30. Wykres Joba sporządzony na podstawie miareczkowań **6NiNi-1** roztworem **NiBu** (A) i **6NiNi-2** roztworem **NiBu** (B).

W celu określenia powinowactwa otrzymanych kompleksów, do cząsteczek o właściwościach kationowych przeprowadzono również badania elektrochemiczne, co jest wskazane zwłaszcza gdy w roli „gościa” lub „gospodarza” występują układy paramagnetyczne. Krzywe woltamperometryczne zostały wykonane dla wszystkich możliwych kombinacji otrzymanych kompleksów neutralnych z π -akceptorowymi cząsteczkami: tetracyjanochinodimetan (TCNQ), kompleksem **NiBu** i **MeBiPy**. Mimo, że nie udało się wyznaczyć stałych tworzenia kompleksu „gość-gospodarz” w oparciu o wspomniane eksperymenty elektrochemiczne, we wszystkich przypadkach zaobserwowano wyraźne zmiany potencjału redoks w mieszaninach w stosunku do krzywych woltamperometrycznych ich składników, co niewątpliwie świadczy o obecności oddziaływań π - π . Najsilniejsze efekty tego typu zauważono dla par związków, w których jako „gość” użyty był TCNQ, a w szczególności z kompleksem **6CuCu-2**. Jest to o tyle ważne, że anionorodnik TCNQ tworzy donorowo-akceptorowe kompleksy z jonami miedzi, kobaltu i srebra o bardzo ciekawych właściwościach optycznych i elektronowych, a ponadto mogą być z powodzeniem zastosowane do budowy przełączników molekularnych [107].

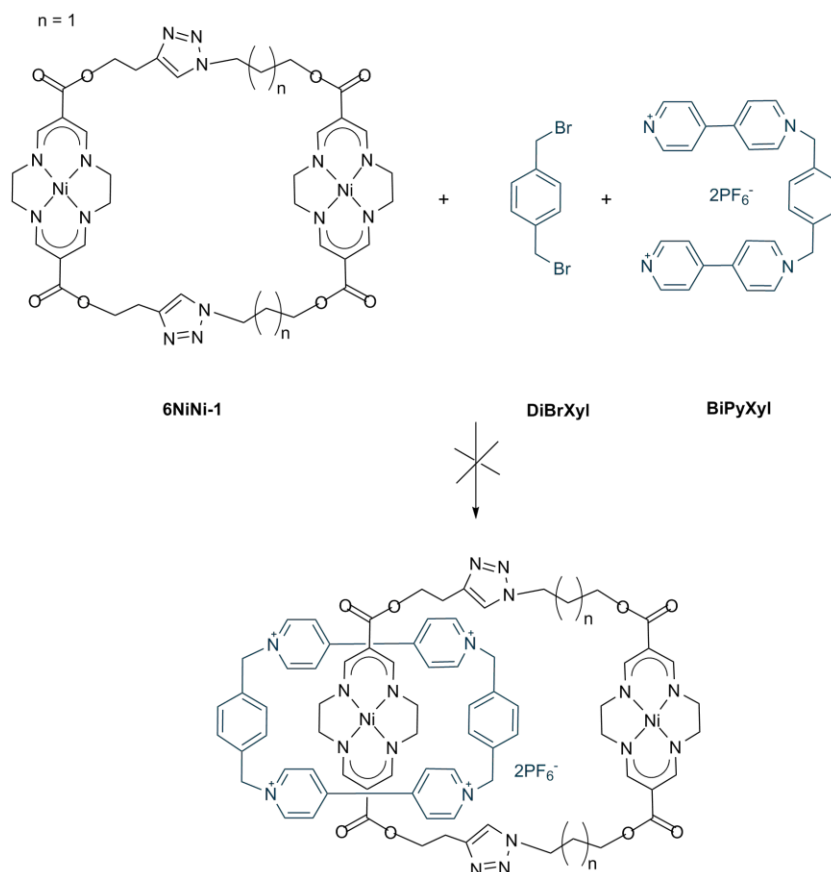
Uzyskane wyniki badań opartych zarówno na elektrochemii, jak i z wykorzystaniem miareczkowań 1H NMR mających na celu poznanie właściwości receptorowych wyżej opisanych kompleksów neutralnych, nie dostarczyły niestety jednoznacznych odpowiedzi na temat możliwości zastosowania ich jako elementów strukturalnych cząsteczek topologicznie związanych. Z tego względu uzasadnione było przeprowadzenie prób syntezy katenanów przez cyklizację neutralnych kompleksów makrocyklicznych w obecności odpowiedniego fragmentu π -akceptorowego lub odwrotnie, a więc przez syntezę kationowych makrocykli w obecności określonego fragmentu π -donorowego (Schemat 35).

Niestety we wszystkich zastosowanych kombinacjach bismakrocykli kationowych i neutralnych nie udało się otrzymać cząsteczek topologicznie związanych, co spowodowane było prawdopodobnie zbyt słabymi oddziaływaniami pomiędzy blokami budulcowymi, które miały tworzyć katenan. Dodatkowo na stałą asocjacji tworzącego się w trakcie reakcji pseudorotaksanu niekorzystnie mógł również wpływać rodzaj użytych rozpuszczalników jakim była mieszanina 1:1 CH_3CN i CH_2Cl_2 . Najkorzystniejsze byłoby użycie w tej reakcji jednego rozpuszczalnika, ale mimo zastosowania dimetyloformamidu (DMF), a następnie pirydyny nie uzyskano oczekiwanego rezultatu.



Schemat 35. Próby syntezy cząsteczek topologicznie związanych.

Kolejny eksperyment mający na celu syntezę cząsteczki topologicznie związanej polegał na cyklizacji pierścienia cyklobis(paraquatu-p-fenyleny) w obecności pochodnej bismakrocyklicznej **6NiNi-1** w warunkach podwyższonego ciśnienia. Synteza ta również podobnie do tych wyżej opisanych zakończyła się niepomyślnie (Schemat 36). Ponadto nie zaobserwowano powstawania bisparaquatu.



Schemat 36. Próba syntezy katenanu w warunkach podwyższonego ciśnienia.

2.4 Inne związki

2.4.1 Monomeryczne kompleksy kationowe

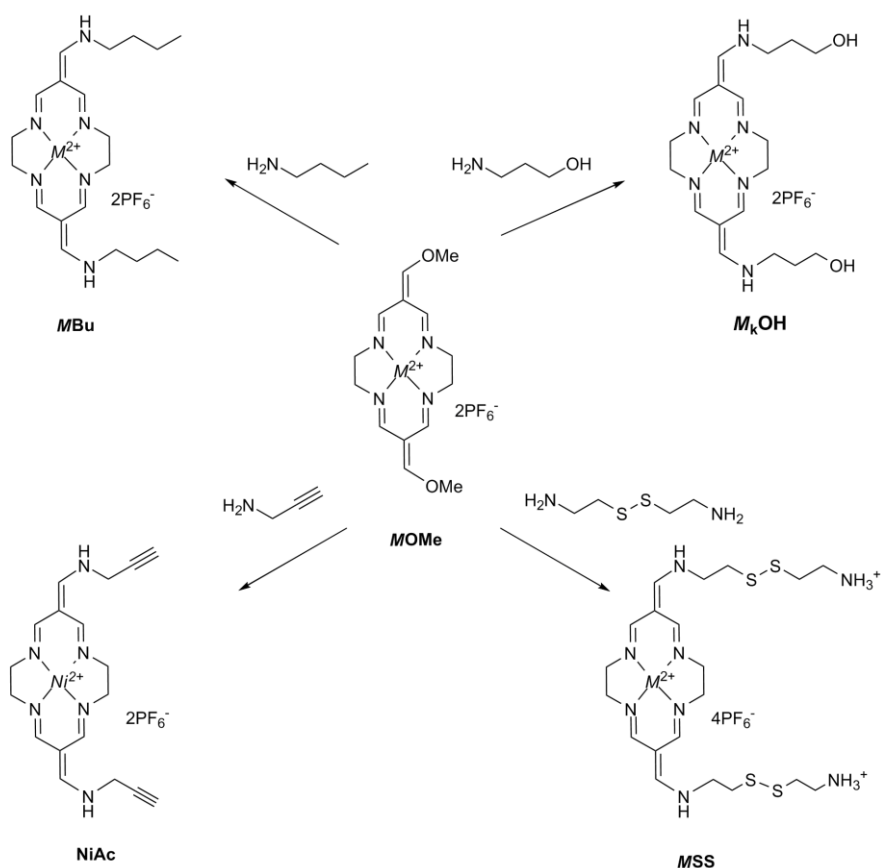
W ramach niniejszej pracy doktorskiej otrzymano również cały szereg pochodnych monomerycznych. Syntezę tych związków przeprowadzono w sposób podobny do syntezy polimakrocyklicznych kationowych kompleksów cyklidenowych, w tym wyżej opisanych tris-, tetrakismakrocykli i polikatenanów, z tą tylko różnicą, że stosowano tu nadmiar aminy, dzięki czemu pochodne liniowe (przedstawione na schemacie 37) były głównymi produktami reakcji. Kompleksy te zaprojektowane były głównie z myślą o użyciu ich w charakterze związków modelowych do badania oddziaływań z π -donorowymi receptorami makrocyklicznymi, a także z DNA. Część z nich miała natomiast stanowić substraty przy syntezie receptorów donorowo-akceptorowych, jak było w przypadku związku **NiAc**, który miał być wykorzystany jako substrat w cykloaddycji 1,3-dipolarnej. Okazało się jednak, że

pochodne kationowe pod wpływem warunków stosowanych w wyżej wymienionej reakcji ulegają rozkładowi.

Inną grupę liniowych kompleksów miedzi(II) i niklu(II), M_kOH , zastosowano do wspomnianych badań oddziaływań z kwasem deoksyrybonukleinowym. Zostały przeprowadzone eksperymenty polegające na miareczkowaniach z wykorzystaniem między innymi dichroizmu kołowego i liniowego. Na ich podstawie nie tylko udało się wyznaczyć krzywą Joba (stechiometria 2:1 – z wyłączeniem najbliższego sąsiada), ale także obliczyć stałe tworzenia kompleksu „gość-gospodarz”, których wartości sięgały kilku tysięcy [108]. Dodatkowo uzyskano jakościowe informacje na temat interkalacji dihydroksylowych pochodnych M_kOH między pary zasad DNA wykonując widma 1H NMR mieszaniny badanych cząsteczek w stosunku 1:1.

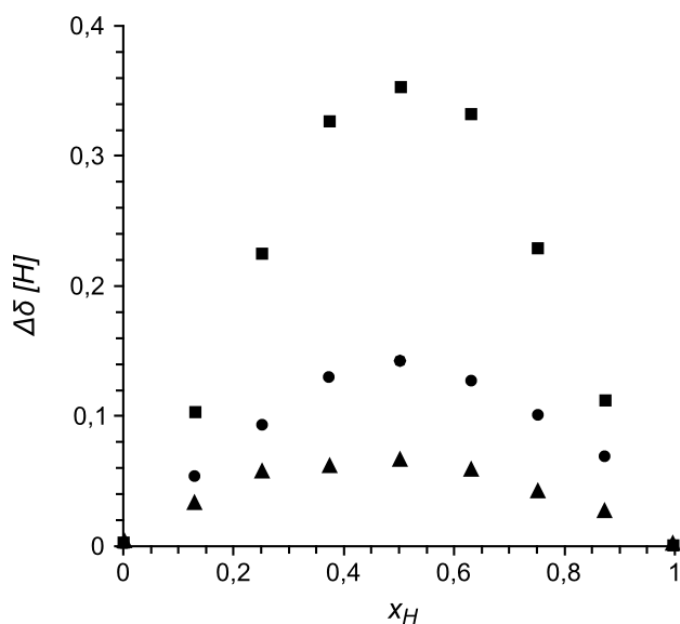
Pozostałe cyklideny MBu i MSS otrzymane w reakcji *O*-metylowej pochodnej, kolejno z butyloaminą i dichlorowodorekiem cysteaminy, wykorzystano do badań właściwości receptorowych cząsteczek o charakterze π -donorowym (zobacz 2.3).

$M = Ni, Cu$



Schemat 37. Monomeryczne kompleksy kationowe.

Na szczególną uwagę zasługują eksperymenty jakie wykonano zmierzając do określania wartości stałych tworzenia kompleksu „gość-gospodarz” dla związków kompleksujących jon miedzi(II) [109]. Jak wiadomo, pochodne te powodują poszerzenia paramagnetyczne sygnałów na widmach NMR, co w znaczącym stopniu ogranicza możliwości ich badań. Procedury jakie stosowano wcześniej, czyli miareczkowania 1H NMR znalazły zastosowanie jedynie do określenia stechiometrii oddziaływań pomiędzy cyklidenami **CuSS**, **CuBu** i **CuBu₂**, a wybranymi w roli „gospodarzy” eterami koronowymi o różnych rozmiarach luki (rys. 31). Największe wartości iloczynu stężenia i różnicy przesunięć chemicznych zarejestrowano przy wartościach ułamka molowego (x_H) $\frac{1}{2}$, co odpowiada oddziaływaniom 1:1.



Rysunek 31. Krzywe Joba sporządzone na podstawie miareczkowań 1H NMR dla następujących mieszanin związków: ■ **Cu-Bu/DB30C10**; ● **Cu-Bu/DB24C8**; ▲ **Cu-Bu₂/DB30C10** (400 MHz, CD_3CN , $C = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$).

W celu rozszerzenia tych badań i obliczenia stałych asocjacji dla poszczególnych par „gość-gospodarz” wykonano szereg eksperymentów elektrochemicznymi we współpracy z grupą prof. Bilewicz na Uniwersytecie Warszawskim (Tabela 5).

Tabela 5. Stałe asocjacji wyznaczone na podstawie badań elektrochemicznych.

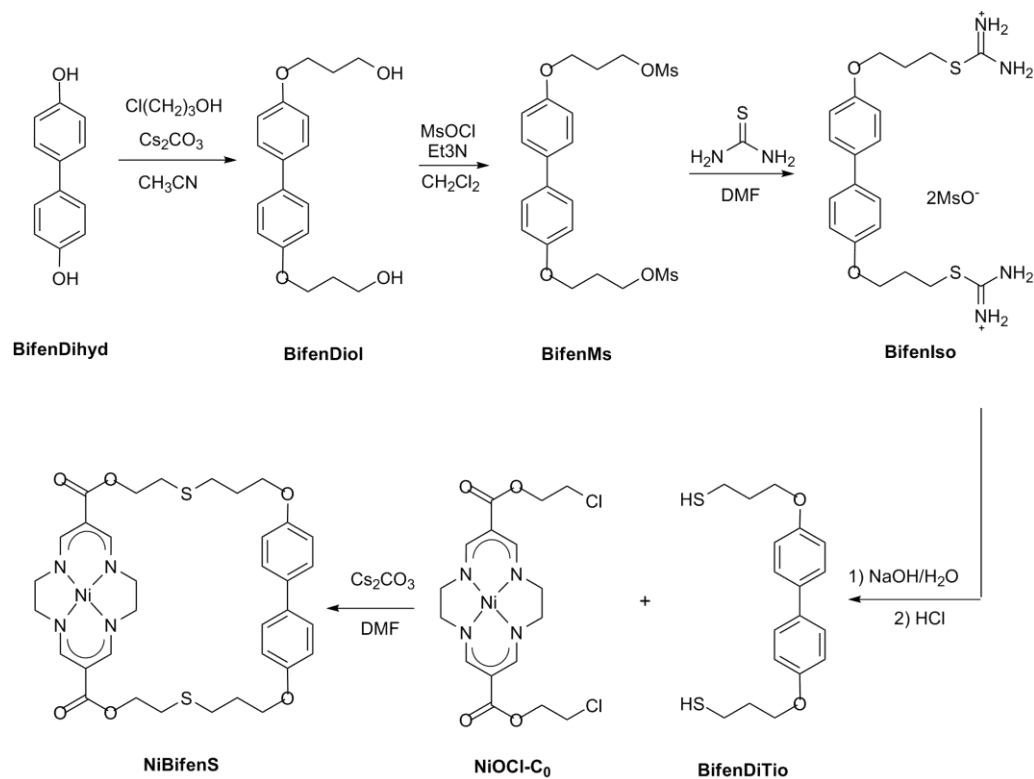
	$K_{aCu(II)}$	$K_{aCu(III)}$
Cu-Bu/DB24C8	311 (\pm 4)	153 (\pm 2) \cdot 10 ²
Cu-Bu/DB30C10	493 (\pm 4)	227 (\pm 1) \cdot 10 ²
Cu-Bu/DB30C10	228 (\pm 4)	90 (\pm 1) \cdot 10 ²
Cu-SS/DB24C8	124 (\pm 4)	66 (\pm 1) \cdot 10 ²
Cu-SS/DB30C10	136 (\pm 4)	22 (\pm 1) \cdot 10 ²

Na podstawie wykonanych pomiarów zaobserwowano, że najsilniej z eterami koronowymi oddziałuje pochodna **CuBu**, przy czym K_a rośnie w obecności dibenzokorony o większej średnicy **DB30C10**. Jeszcze ciekawsze okazały się spostrzeżenia, dotyczące cyklidenu **Cu-Bu₂**, któremu tak mało rozbudowane przestrzennie podstawniki, jakimi są grupy aminodibutyłowe, uniemożliwiły oddziaływanie z cząsteczką **DB24C8**. W przypadku natomiast pochodnej **CuSS** wartości K_a dla różnych eterów koronowych, były porównywalne. Najistotniejsze było jednak to, że dzięki obecności wiązania S-S, udało się doprowadzić do immobilizacji cyklidenu **CuSS** na powierzchni złotej elektrody, co umożliwiło śledzenie na voltamogramach zmian będących efektem oddziaływań. Świadczyło to jednoznacznie o tworzeniu się pseudorotaksanów. Wykonanie tych badań potwierdziło przypuszczenia i zaowocowało uzyskaniem rotaksanów, które zbudowane są z π -donorowej cyklidenowej osi i dibenzo-24-korony-8 [110]. Otrzymano tym samym cząsteczki topologicznie związane zbudowane z tych samych jednostek, z których składały się katenany Korybut-Daszkiewicza (patrz 1.1.3.2).

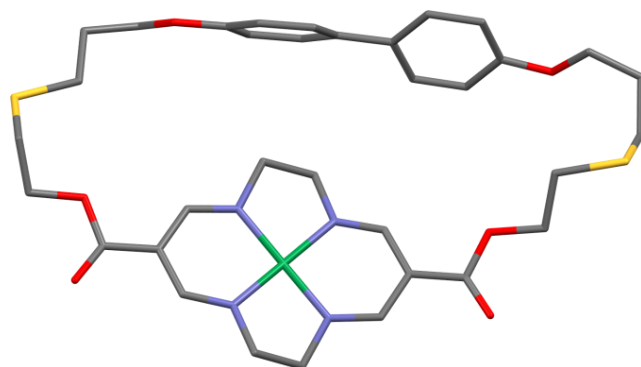
2.4.2 Pochodne bifenyłowe

Przedstawiona na schemacie 38 synteza pochodnych bisfenyłowych polegała w pierwszym etapie na substytucji atomu chloru w chlorohydrynie alkoholaniem. Następnie tak otrzymany diol **BifenDiol** poddawano mesyłowaniu. Kolejnym etapem było przekształcenie mesylanu **BifenDiMs** w sól izotiuronioową, którą hydrolizowano uzyskując ditiol **BifenDiTio** (Schemat 38). Jedną z możliwości zastosowań tej pochodnej była w synteza z jej udziałem neutralnych kompleksów makrocyklicznych zawierających jednostkę cyklidenową. Mimo, że otrzymany cyklofan miał dość dużą lukę, to prawdopodobnie wewnątrzcząsteczkowe

wiązanie wodorowe, tworzące się między elektronami π pierścienia aromatycznego a grupami $-\text{CH}_2-$ z cyklidenowych mostków etylenodiaminowych wpływało niekorzystnie na właściwości receptorowe związku makrocyklicznego **NiBifenS**. Sytuację tą można zaobserwować analizując strukturę przedstawioną na rysunku 32.

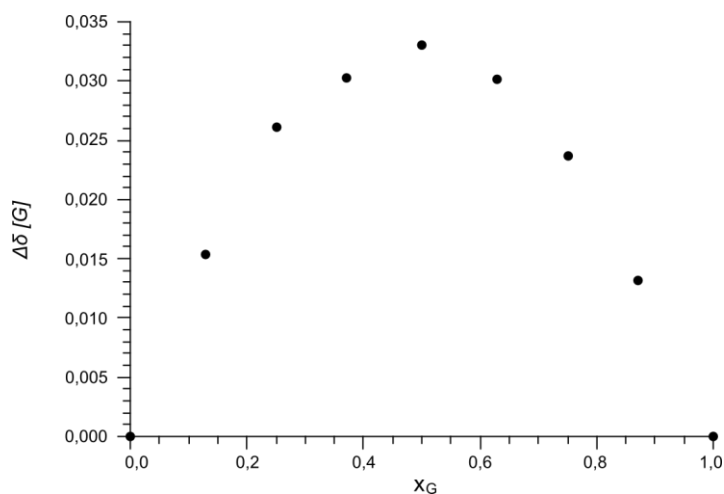


Schemat 38. Schemat syntezy bisfenylovej pochodnej ditiolowej i zastosowanie jej w reakcji z dimesylovym kompleksem cyklidenowym.



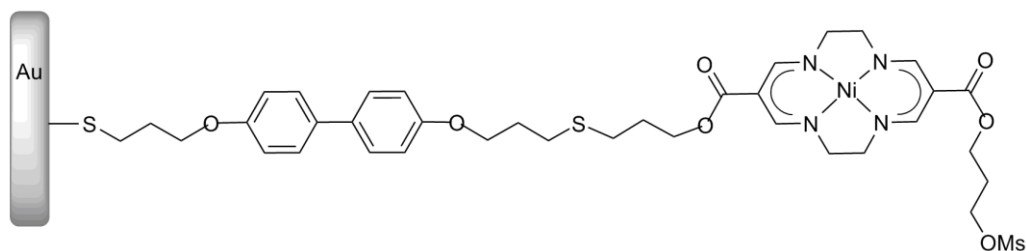
Rysunek 32. Struktury rentgenograficzne pochodnej **NiBifenS**.

Omówione pochodne bisfenylowe zostały otrzymane jako potencjalne elementy składowe związków makrocyklicznych lub osi rotaksanów o właściwościach π -donorowych, które można byłoby immobilizować na powierzchni złotych elektrod. Podobnie jak wcześniej, na początku skupiono się na określeniu stałej tworzenia kompleksu „gość-gospodarz” pochodnej **BifenDiol** z bismakrocyklicznym kompleksem składającym się z dwóch jednostek cyklidenowych połączonych siedmiowęglowym łącznikiem (**NiNi-C7**). W celu określenia stopnia tych oddziaływań wykonano miareczkowania 1H NMR na podstawie których sporządzono krzywą Joba, z której wynikało, że stosunek stechiometryczny obydwu pochodnych wynosił 1:1 i obliczono wartość wspomnianej stałej, która wynosiła 294 ± 16 (rys. 33).



Rysunek 33. Krzywe Joba sporządzone na podstawie miareczkowań 1H NMR dla mieszaniny pochodnej **BifenDiol** i kationowego kompleksu bismakrocyklicznego **NiNi-C7**.

Oprócz przedstawionego na schemacie 38 zastosowania pochodnej **BifenDiTio** do otrzymania neutralnych kompleksów zawierających jednostkę cyklidenową, pochodna ta była wykorzystywana do tworzenia monowarstw samozasocjowanych (SAM, ang. *self-assembled monolayer*) na podłożu stałym [111]. Badania te polegały na immobilizowaniu omawianego ditiolu na elektrodzie, a następnie przeprowadzeniu reakcji osadzonego na złocie reagenta z dimesylnem **NiOMs-C₃**. Uzyskany produkt mógł stanowić potencjalną oś rotaksanu z przynajmniej jedną stacją dokowania (rys. 34). Dalsze badania nie przyniosły jednak zadowalających wyników i nie otrzymano cząsteczek topologicznie związanych zawierających tego typu jednostki.



Rysunek 34. Potencjalna oś rotaksanu immobilizowana na złotej elektrodzie.

2.5 Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy doktorskiej otrzymałam szereg znacznie różniących się budową azamakrocyclicznych kompleksów metali przejściowych. Uzyskałam cyklideny neutralne, donorowo-akceptorowe i kationowe. O ile pochodne o właściwościach akceptorowych były z powodzeniem otrzymywane w zespole V wcześniej, o tyle nigdy nie podjęto prób syntezy układów makrocyclicznych zawierających łącznik etylenodiaminowy. Wykorzystanie przeze mnie tak krótkiego łącznika zaowocowało uzyskaniem kompleksów tris- i tetrakismakrocyclicznych. Zaobserwowałam również, że jeżeli reakcja cyklizacji jest prowadzona w obecności nadmiaru eteru koronowego, to głównymi produktami są katenany. Wydzielenie i badanie tych kompleksów było szczególnie istotne, ponieważ, jak dotąd, nie otrzymano takich cząsteczek topologicznie związanych, w których jony metali przejściowych ułatwiają nie tylko samoorganizację układów, ale stanowią także centra redoks-aktywne. Podstawowymi spostrzeżeniami jakich dokonałam przez porównanie właściwości produktów uzyskiwanych w wyżej wspomnianych syntezach były – po pierwsze – znacznie większa trwałość polikatenanów tetrakismakrocyclicznych – po drugie – wykazywanie silniejszych właściwości akceptorowych przez cyklideny z wbudowanymi jonami niklu(II) w porównaniu do tych zawierających jony miedzi(II).

Kolejną grupą układów, które zsyntezowałam w ramach niniejszej pracy były pochodne neutralno-kationowe, które otrzymałam w celu sprawdzenia wzajemnego wpływu dwóch jednostek cyklidenowych zdecydowanie różniących się właściwościami elektronowymi jednostek. Na podstawie badań rentgenograficznych i elektrochemicznych, potwierdzono obecność oddziaływań między nimi, co było dodatkową motywacją do opracowania efektywnych metod syntezy neutralnych pochodnych makrocyclicznych, które, wraz z kationowymi kompleksami makrocyclicznymi mogłyby stanowić elementy składowe

przełączników molekularnych. Powyższe wyniki badań skłoniły mnie do opracowania bardziej efektywnych metod cyklizacji.

Pierwszą drogą, jaką wybrałam, była reakcja metatezy. Otrzymane w ten sposób układy zawierały dwie takie same jednostki metaliczne. Mimo że wspomniana cyklizacja zakończyła się powodzeniem, nie dawała ona możliwości uzyskania bismakrocykli heterodinuklearnych. Ponadto okazało się, że jej produkty są wrażliwe na tlen, co spowodowane jest prawdopodobnie swobodą konformacyjną łańcuchów alifatycznych, które pozwalają jednostkom cyklidenowym zbliżyć się do siebie na tyle, że stają się one zdolne do wiązania ditlenu i ulegają oksydacji. Dogodnym rozwiązaniem opisanych problemów było wykorzystanie przeze mnie cykloaddycji 1,3-dipolarnej, która polega na reakcji terminalnych acetylenów i azydków otrzymanych w wyniku prostych przekształceń pochodnych kompleksów cyklidenowych. Podstawową zaletą otrzymanych makrocykli była obecność pierścieni triazolowych, które usztywniły łączniki węglowe, eliminując problem autooksydacji.

Dodatkowym aspektem prowadzonych przeze mnie badań była analiza właściwości receptorowych uzyskanych kompleksów w stosunku do różnych cząsteczek „gościa”. Postawiony cel zrealizowałam przez wykonanie serii eksperymentów, przede wszystkim miareczkowań 1H NMR, prowadzących do jednoznacznego określenia stechiometrii oddziaływań, jak również oszacowania ich siły, dla wybranych kompleksów makrocyklicznych i cząsteczek „gościa”. Udało się między innymi określić stechiometrię oddziaływań pochodnych cyklidenowych zawierających jony miedzi z eterami koronowymi, a także potwierdzić właściwości receptorowe innych cząsteczek – na przykład niklowego(II) kompleksu trismakrocyklicznego (**TrisNi**) w stosunku do tryptycenu, czy też układu bismakrocyklicznego zawierającego mostek siedmiowęglowy (**7NiNi**) względem pochodnej bifenylowej (**BifenDiol**). Cennym uzupełnieniem badań spektroskopowych okazały się eksperymenty elektrochemiczne przeprowadzone na Uniwersytecie Warszawskim.

Jak wspomniałam wcześniej, zaobserwowanie tworzenia się asocjatu było szczególnie ważne w przypadku par złożonych z bismakrocykli neutralnych i jednostek kationowych, które miały stanowić podstawę strukturalną przy syntezie nowych cząsteczek topologicznie związanych zawierającej cztery jednostki cyklidenowe. Mimo potwierdzenia obecności oddziaływań między wspomnianymi jednostkami, próby syntezy przełączników molekularnych w ramach prowadzonych przeze mnie eksperymentów zakończyły się niepowodzeniem. Cel ten wydaje się jednak możliwy do osiągnięcia dzięki zastosowaniu innych, silniej oddziałujących z badanymi kompleksami, π -akceptorów.

Podsumowując, w toku przeprowadzonych przeze mnie badań, zsyntezowałam łącznie prawie osiemdziesiąt nowych związków chemicznych, z czego aż siedemdziesiąt pięć stanowiło kompleksy metali przejściowych, wśród których znalazła się obszerna grupa układów topologicznie związanych. Część otrzymanych pochodnych cyklidenowych stanowi potencjalne receptory, które zostały przebadane pod kątem oddziaływań z innymi układami π -elektronowymi, co istotnie rozszerzyło wiedzę dotyczącą oddziaływań π - π z udziałem tego typu układów.

3. Część eksperymentalna

3.1 Informacje ogólne

Badania elektrochemiczne były prowadzone przez grupę prof. Renaty Bilewicz na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Badania te wykonano przy użyciu potencjostatu Autolab Eco Chemie, oraz Princeton Applied Research PAR 273, natomiast dopasowywanie i symulacje krzywych – przy użyciu oprogramowania potencjostatu Autolab Eco Chemie, oraz programu COOL (Model 271 COOL, Kinetic Analysis Software, Users Guide, 1992, EG&G).

Cennym uzupełnieniem wyników badań prezentowanych w niniejszej pracy była rentgenografia analiza strukturalna uzyskanych kompleksów. Wspomniane eksperymenty przeprowadzone były w laboratoriach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierownictwem prof. dr hab. Krzysztofa Woźniaka i w Instytucie Chemii Organicznej PAN przez grupę prof. dr hab. Zofii Lipkowskiej.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C NMR zostały zarejestrowane na aparatach Varian VNMR 500 MHz, Varian Gemini 400 MHz. Widma w podczerwieni zarejestrowano na spektrometrze FT-IR-1600 Perkin-Elmer, a widma masowe wysokiej rozdzielczości zarejestrowano na spektrometrach ESI-TOF Mariner i AMD 603.

Badania właściwości receptorowych wszystkich otrzymanych cząsteczek przeprowadzono na podstawie serii widm ^1H NMR, które wykonano dla mieszanin „gościa” i „gospodarza” o stałym sumarycznym stężeniu, różniących się ułamkami molowymi substratów. Przygotowanie szerokiego zakresu stężeń tych próbek umożliwiło sporządzenie wykresów Joba i wyznaczenie stałych asocjacji. Wspomniane stałe kompleksowania obliczone zostały za pomocą programu napisanego do tego celu przez prof. Sławomira Szymańskiego.

W celu ustalenia nazw systematycznych otrzymanych pochodnych korzystano z nomenklatury fanowej zalecanej przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) [112-114]

Wykaz skrótów w części eksperymentalnej:

NMR:

s singlet
d dublet
t triplet
q kwartet
p kwintet
m multiplet
br szeroki

IR:

vs bardzo silny
s silny
m średni
w słaby

Kompleksy **NiOMe**, **CuOMe**, **NiE**, **CuE**, **NiOH-C₁**, **CuOH-C₁**, **NiOMs-C₁**, **CuOMs-C₁** otrzymano zgodnie z procedurami literaturowymi [4, 25, 102].

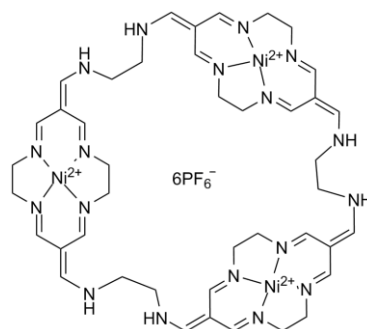
3.2. Synteza kompleksów tris- i tetrakismakrocyklicznych

Kompleks **NiOMe** (1,0 g; 1,6 mmol) i etylenodiaminę (108 ml; 1,6 mmol) rozpuszczono osobno w 20 ml suchego acetonitrylu i wkraplano za pomocą pompy strzykawkowej przez dwie godziny do kolby zawierającej 10 ml acetonitrylu. Po godzinie od zakończenia wkraplania dodano 100 ml wody z 1,5 ml kwasu solnego. Uzyskany w ten sposób roztwór nałożono na kolumnę wypełnioną żelalem silanizowanym (*Merck® silicagel 60 silanized*), a jako eluent zastosowano układ CH₃CN:H₂O (2,5:3) z dodatkiem NH₄PF₆ (15 g/100 ml). **TrisNi** i **TetraNi** zebrano w postaci dwóch głównych frakcji, z których częściowym odparowaniem rozpuszczalnika produkty reakcji wytrąciły się w postaci żółtych osadów. Uzyskano 0,120 g (wyd. 12 %) kompleksu trismakrocyklicznego i 0,02 g (wyd. 2 %) kompleksu tetramakrocyklicznego, które osady następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem i nad P₂O₅.

TrisNi

Heksakis(heksafluorofosforan) [1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁶,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20-
oktadekaaza-1,8,15(1,8)-tris[(cyklotetradekana-κ⁴N)niklu(II)]-cykloeikozafano-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21-oktadekaen

1H NMR (500 MHz, CD_3CN , ppm): 3,56 m (24H, N-CH₂-CH₂-N z jednostki cyklidenowej), 3,76 br s (12H, N-CH₂-CH₂-N z łącznika) 7,50 s i 7,94 s (12H, N=CH); 7,60 d ($J = 15$ Hz, 6H, C=CH); 7,9 br m (6H, NH);
 Obliczony skład elementarny dla $C_{42}H_{60}N_{18}Ni_3P_6F_{36} \cdot 5H_2O \cdot 2CH_3CN$ (1955,09): C 27,1; H 3,7; N 13,7 %; wyznaczony: C 27,5; H 4,0; N 13,7 %; MS



(ESI, CH_3CN , m/z): 247,58 ($[C_{42}H_{60}N_{18}Ni_3]^{6+} - 2H^+$); 329,11 ($[C_{42}H_{60}N_{18}Ni_3]^{6+} - 3H^+$); 566,14 ($[C_{42}H_{60}N_{18}Ni_3]^{6+} - 3H^+ + PF_6^-$); 639,13 ($[C_{42}H_{60}N_{18}Ni_3]^{6+} - 2H^+ + 2PF_6^-$); 712,10 ($[C_{42}H_{60}N_{18}Ni_3]^{6+} - H^+ + 3PF_6^-$).

TetraNi

Oktakis(heksafluorofosforan)

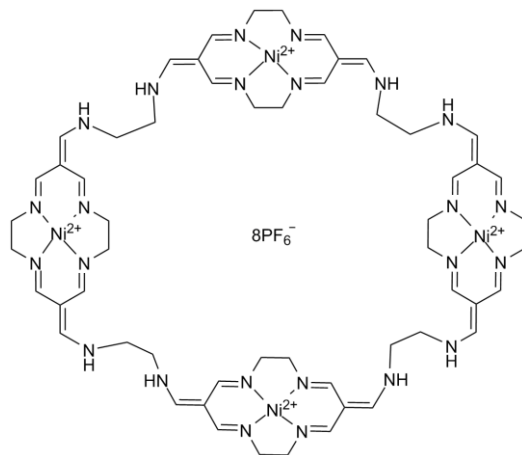
$[1^3, 1^6, 1^{10}, 1^{13}, 3, 6, 8^3, 8^9, 8^{10}, 8^{13}, 10, 13, 15^3, 15^6, 15^{10}, 15^{13}, 17, 20, 22^3, 22^6, 22^{10}, 22^{13}, 24, 27-$

tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-

tetrakis[(cyklotetradekana- κ^4N)niklu(II)]-cyklooktakozaano-

1,1^2,1^6,1^9,1^{13},7,8,8^2,8^6,8^9,8^{13},14,15,15^2,15^6,15^9,15^{13},21,22,22^2,22^6,22^8,22^{13},28-tetrakozaen

MS (ESI, CH_3CN , m/z): 263,49
 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 3H^+$); 329,11
 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 4H^+$); 438,47
 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 5H^+$); 487,12
 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 4H^+ + PF_6^-$); 487,12
 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 4H^+ + PF_6^-$); 730,18
 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 5H^+ + PF_6^-$); 803,17
 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 4H^+ + 2PF_6^-$); 876,15
 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 3H^+ + 3PF_6^-$); 949,13



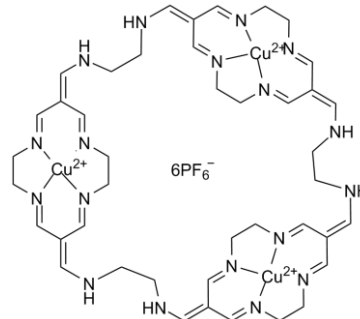
($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - 2H^+ + 4PF_6^-$); 1022,12 ($[C_{56}H_{80}N_{24}Ni_4]^{8+} - H^+ + 5PF_6^-$); 1H NMR (200 MHz, CD_3CN , ppm): 3,75 m (32H, N-CH₂-CH₂-N z jednostki cyklidenowej); 3,90 br s (16H, N-CH₂-CH₂-N z łącznika), 7,82 br s (32H, N=CH, C=CH i NH). ^{13}C NMR (CD_3CN , 125 MHz, ppm): 51,1 (N-CH₂-CH₂-N z łącznika); 59,6; 60,4 (N-CH₂-CH₂-N z pierścienia); 105,1 (4° at. C z pierścienia cyklidenowego); 155,3; 161,0 (HC=N); 164,8 (C=CH-N).

Miedziowe pochodne tris- i tetramakrocykliczne zostały otrzymane według tej samej procedury, jaką zastosowano do syntezy analogicznych kompleksów niklowych. Do reakcji użyto 1,2 g (2,0 mmol) **CuOMe**, 0,13 ml etylenodiaminy i otrzymano 0,327 g (wyd. 26 %) **TrisCu**, i 0,021 g (wyd. 1,6 %) **TetraCu**.

TrisCu

Heksakis(heksafluorofosforan) [1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁶,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20-
oktadekaaza-1,8,15(1,8)-tris[(cyklotetradekana-κ⁴N)miedzi(II)]-cykloeikozafano-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21-oktadekaen

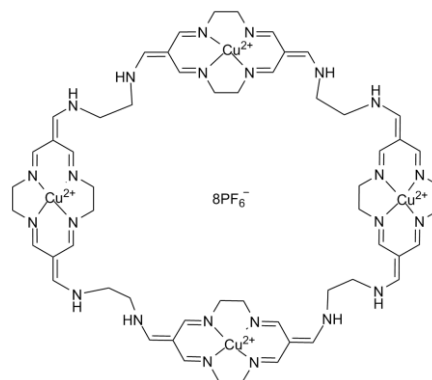
Obliczony skład elementarny dla
 C₄₂H₆₀N₁₈Cu₃P₆F₃₆·3H₂O (1931,52): C 26,1; H 3,4; N 12,7 %; wyznaczony: C 26,1; H 3,3; N 12,6 %; MS (ESI MS, CH₃CN, m/z): 200,86 ([C₄₂H₆₀N₁₈Cu₃]⁶⁺ - H⁺); 250,83 ([C₄₂H₆₀N₁₈Cu₃]⁶⁺ - 2H⁺); 334,10 ([C₄₂H₆₀N₁₈Cu₃]⁶⁺ - 3H⁺); 573,62 ([C₄₂H₆₀N₁₈Cu₃]⁶⁺ - 3H⁺ + PF₆⁻); 646,62 ([C₄₂H₆₀N₁₈Cu₃]⁶⁺ - 2H⁺ + 2PF₆⁻); 719,62 ([C₄₂H₆₀N₁₈Cu₃]⁶⁺ - H⁺ + 3PF₆⁻); 792,58 ([C₄₂H₆₀N₁₈Cu₃]⁶⁺ + 4PF₆⁻);



TetraCu

Oktakis(heksafluorofosforan) [1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁹,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20,22³,22⁶,22¹⁰,22¹³,24,27-
tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana-κ⁴N)miedzi(II)]-cyklooktakozaafano-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaen

TetraCu: Obliczony skład elementarny dla
 C₅₆H₈₀N₂₄Cu₄P₆F₃₆·4H₂O·CH₃CN·2C₂H₅OH
 (2708,56): C 27,5; H 3,8; N 12,9 %; wyznaczony: C 27,8; H 3,7; N 12,9 %. MS (ESI MS, CH₃CN, m/z): 223,40 ([C₅₆H₈₀N₂₄Cu₄]⁸⁺ - 2H⁺); 267,48 ([C₅₆H₈₀N₂₄Cu₄]⁸⁺ - 3H⁺); 302,52 ([C₅₆H₈₀N₂₄Cu₄]⁸⁺ - 2H⁺ + PF₆⁻); 334,10 ([C₅₆H₈₀N₂₄Cu₄]⁸⁺ - 4H⁺); 1032,11 ([C₅₆H₈₀N₂₄Cu₄]⁸⁺ - H⁺ + 5PF₆⁻);



3.3 Synteza polikatenanów

Kompleks **NiOMe** (0,2 g; 0,32 mmol) i etylenodiaminę (0,021 ml, 0,32 mmol) rozpuszczono osobno w 20 ml suchego acetonitrylu i wkraplano za pomocą pompy strzykawkowej przez trzy godziny do kolby zawierającej roztwór 0,28 g (0,64 mmol) dibenzo-24-koronę-8 w 10 ml acetonitrylu. Po 12 h od zakończenia wkraplania dodano 100 ml wody z 1,0 ml kwasu octowego. Uzyskany w ten sposób roztwór nałożono na kolumnę wypełnioną żel silanizowanym (*Merck® silicagel 60 silanized*), a jako eluent zastosowano CH₃CN:H₂O (2:3) z dodatkiem NH₄PF₆ (3 g/100 ml). Poszczególne katenany zebrano w postaci kilku głównych frakcji, z których po częściowym odparowaniu rozpuszczalnika produkty reakcji wytrąciły się w postaci żółtych osadów. W zależności od budowy cząsteczek topologicznie związanych pochodne uzyskano z różną wydajnością:

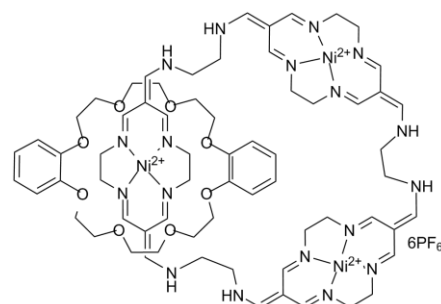
	TrisM	TrisM-k1	TrisM-k2	TetraM	TetraM-k1	TetraM-k2	TetraM-k3	TetraM-k4
Ni	2% (4mg)	13% (30 mg)	8% (22 mg)	1% (2 mg)	-	11% (29 mg)	9% (27 mg)	10,7% (34 mg)

TrisNi-k1

Heksakis(heksafluorofosforan)

[2]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁶,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20-oktadekaaza-1,8,15(1,8)-tris{(cyklotetradekana-κ⁴N)niklu(II)}]-cykloeikozafano-1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21-oktadekaen]-katena-[dibenzo-24-korona-8]}

MS (ESI, CH₃CN, m/z): 316,7 ([C₆₆H₉₂N₁₈Ni₃O₈]⁶⁺ + PF₆⁻); 359,1 ([C₆₆H₉₂N₁₈Ni₃O₈]⁶⁺ - 2H⁺); 395,6 ([C₆₆H₉₂N₁₈Ni₃O₈]⁶⁺ - 2H⁺ + PF₆⁻); 432,1 ([C₆₆H₉₂N₁₈Ni₃O₈]⁶⁺ + 2PF₆⁻); 575,8 ([C₆₆H₉₂N₁₈Ni₃O₈]⁶⁺ - H⁺ + 2PF₆⁻); 624,4 ([C₆₆H₉₂N₁₈Ni₃O₈]⁶⁺ + 3PF₆⁻); ¹H NMR (400 MHz,



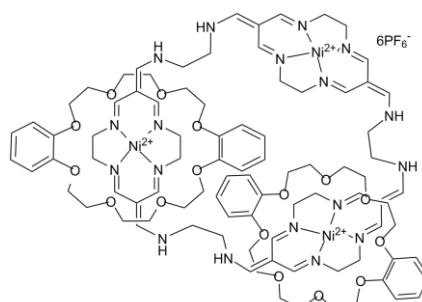
CD₃CN, ppm): 2,80 – 4,20 br. m (60 H, N–CH₂–CH₂–N, O–CH₂–CH₂–O); 6,70 – 7,00 (8H, CH z pierścieni benzenowych) 7,30 – 8,60 br s (24 H, N=CH, C=CH i NH).

TrisNi-k2

Heksakis(heksafluorofosforan)

[3]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁶,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20-oktadekaaza-1,8,15(1,8)-tris[(cyklotetradekana-κ⁴N)niklu(II)]-cykloeikozafano-1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21-oktadekaen]-katena-[2]-[bis(dibenzo-24-korona-8)]}

MS (ESI, CH₃CN, m/z): 377,1 ([C₉₀H₁₂₄N₁₈Ni₃O₁₆]⁶⁺ – 2H⁺); 406,3 ([C₆₆H₉₂N₁₈Ni₃O₈]⁶⁺ + PF₆⁻); 507,7 ([C₉₀H₁₂₄N₁₈Ni₃O₁₆]⁶⁺ – H⁺ + PF₆⁻); 627,9 ([C₉₀H₁₂₄N₁₈Ni₃O₁₆]⁶⁺ – 3H⁺); 627,9 ([C₉₀H₁₂₄N₁₈Ni₃O₁₆]⁶⁺ + 3PF₆⁻); 676,5 ([C₉₀H₁₂₄N₁₈Ni₃O₁₆]⁶⁺ – 2H⁺ + PF₆⁻); 725,2 ([C₉₀H₁₂₄N₁₈Ni₃O₁₆]⁶⁺ – H⁺ + 2PF₆⁻); 773,8 ([C₉₀H₁₂₄N₁₈Ni₃O₁₆]⁶⁺ + 3PF₆⁻); 941,3 ([C₉₀H₁₂₄N₁₈Ni₃O₁₆]⁶⁺ – H⁺); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, ppm): 2,80 – 4,20 br m (84 H, N–CH₂–CH₂–N, O–CH₂–CH₂–O); 6,60 – 7,00 m (16H, =CH– z pierścieni benzenowych) 7,20 – 8,70 br s (24 H, N=CH, C=CH i NH).

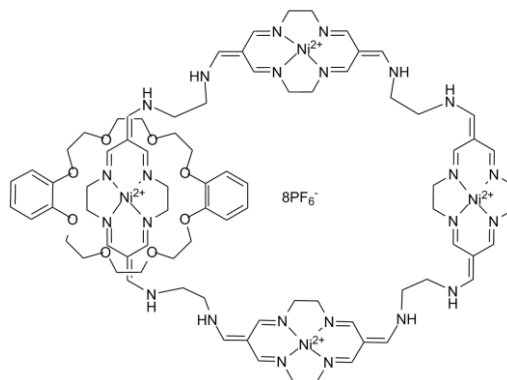


TetraNi-k1

Oktakis(heksafluorofosforan)

{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁹,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20,22³,22⁶,22¹⁰,22¹³,24,27-tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana-κ⁴N)niklu(II)]-cyklooktakozafano-1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaen-katena-[dibenzo-24-korona-8]}

MS (ESI, CH₃CN, m/z): 294,43 ([C₈₀H₁₁₀N₂₄Ni₄O₈]⁸⁺ – 2H⁺).

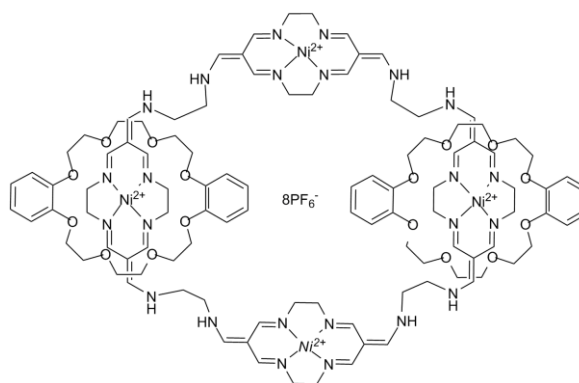


TetraNi-k2

Oktakis(heksafluorofosforan)

[3]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁹,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20,22³,22⁶,22¹⁰,22¹³,24,27-
tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana-κ⁴N)niklu(II)]-cyklooktakozafino-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaeno]-
katena-[2]-[bis(dibenzo-24-korona-8)]}

Obliczony skład elementarny dla
C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Ni₄O₁₆P₈F₄₈ (3396,55): C 36,95;
H 4,29; N 9,94 %; obliczony skład
elementarny dla C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Ni₄O₁₆P₈F₄₈ ·
9H₂O (3558,55): C 35,26; H 4,61; N 9,49 %;
wyznaczony: C 35,2; H 4,48; N 9,49 %. MS
(ESI, CH₃CN, m/z): 369,14
([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Ni₄O₁₆]⁸⁺ - 2H⁺); 442,77



([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Ni₄O₁₆]⁸⁺ - 3H⁺); 471,96 ([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Ni₄O₁₆]⁸⁺ - 3H⁺ + PF₆⁻); 626,19
([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Ni₄O₁₆]⁸⁺ - 2H⁺ + 2PF₆⁻); 931,90 ([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Ni₄O₁₆]⁸⁺ - H⁺ + 4PF₆⁻); ¹H NMR
(500 MHz, CD₃CN, ppm): 2,90 - 4,20 br m (96 H, N-CH₂-CH₂-N, O-CH₂-CH₂-O); 6,80 -
7,00 m (16H, =CH- z pierścieni benzenowych) 7,40 - 8,60 br s (32 H, N=CH, C=CH i NH);
¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz, ppm): 49,9 (N-CH₂-CH₂-N z łącznika); 58,2
(N-CH₂-CH₂-N z pierścienia); 59,0 (N-CH₂-CH₂-N z pierścienia); 67,7; 69,7; 69,8 i 70,3
(O-CH₂-CH₂-O); 103,7 i 104,0 (4° at. C z pierścienia cyklidenowego); 112,3 (at. C_{AR} w
poz. α i α' wzg. =C-O); 121,3 i 121,5 (at. C_{AR} w poz. β i β' wzg. =C-O); 147,5 i 147,2 (4° at.
C z eteru koronowego); 153,8; 158,9 i 159,8 (HC=N); 163,8 (C=CH-N).

TetraNi-k3

Oktakis(heksafluorofosforan)

[4]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁹,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20,22³,22⁶,22¹⁰,22¹³,24,27-
tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana-
κ⁴N)niklu(II)]-cyklooktakozafino-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaen]-
katena-[3]-[tris(dibenzo-24-korona-8)]}

Obliczony skład elementarny dla

$C_{128}H_{176}N_{24}Ni_4O_{24}P_8F_{48} \cdot 6H_2O$ (3937,49): C

39,04; H 4,81; N 8,54 %; wyznaczony: C 39,28;

H 4,99; N 8,33 %. MS (ESI, CH_3CN , m/z): 380,6

$([C_{128}H_{176}N_{24}Ni_4O_{24}]^{8+} - H^+)$; 401,4

$([C_{128}H_{176}N_{24}Ni_4O_{24}]^{8+} - PF_6^-)$; 443,8

$([C_{128}H_{176}N_{24}Ni_4O_{24}]^{8+} - 2H^+)$; 468,1

$([C_{128}H_{176}N_{24}Ni_4O_{24}]^{8+} - H^+ + PF_6^-)$; 590,8

$([C_{128}H_{176}N_{24}Ni_4O_{24}]^{8+} - 2H^+ + 2PF_6^-)$; 620,0 $([C_{128}H_{176}N_{24}Ni_4O_{24}]^{8+} + 3PF_6^-)$; 811,2

$([C_{128}H_{176}N_{24}Ni_4O_{24}]^{8+} + 4PF_6^-)$; 1H NMR (500 MHz, CD_3CN , ppm): 2,80 – 4,20 br m (120

H, N-CH₂-CH₂-N, O-CH₂-CH₂-O); 6,80 – 7,00 m (24 H, =CH- z pierścieni

benzenowych); 7,20 – 8,60 br m (32 H, N=CH, C=CH i NH). ^{13}C NMR (CD_3CN , 125 MHz,

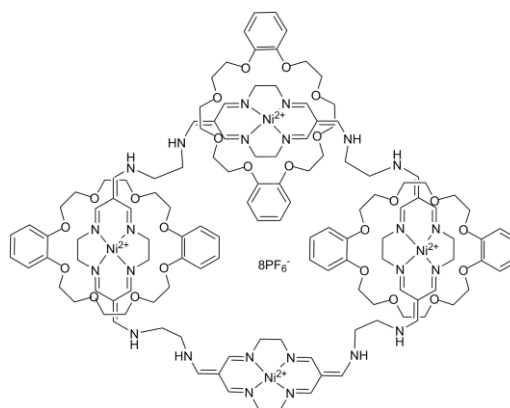
ppm): 50,9 (N-CH₂-CH₂-N z łącznika); 59,2; 59,5; 60,0 i 60,5 (N-CH₂-CH₂-N

z pierścienia); 68,8; 70,7 i 71,3 (O-CH₂-CH₂-O); 104,8 i 105,0 (4° at. C z pierścieniu

cyklidenowego); 113,3 (at. C_{AR} w poz. α i α' wzg. =C-O); 122,5 (at. C_{AR} w poz. β i β' wzg.

=C-O); 148,2 (4° at. C z eteru koronowego); 154,7; 155,1; 159,7 i 160,9 (HC=N); 165,8 i

164,7 (C=CH-N).



TetraNi-k4

Oktakis(heksafluorofosforan)

[5]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁹,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20,22³,22⁶,22¹⁰,22¹³,24,27-
tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana-κ^N)niklu(II)]-cyklooktakozafano-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaen]-
katena-[4]-[tetrakis(dibenzo-24-korona-8)]}

Obliczony skład elementarny dla

$C_{152}H_{208}N_{24}Ni_4O_{32}P_8F_{48}$ (4272,99): C 42,68; H 4,90;

N 7,86 %; obliczony skład elementarny dla

$C_{152}H_{208}N_{24}Ni_4O_{32}P_8F_{48} \cdot 6H_2O$ (4380,99): C 41,62; H

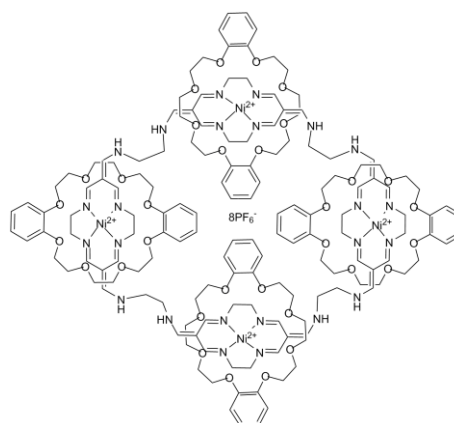
5,06; N 7,86 %; wyznaczony: C 41,61; H 4,98; N 7,74

%. MS (ESI, CH_3CN , m/z): 444,7

$([C_{152}H_{208}N_{24}Ni_4O_{32}]^{8+} - H^+)$; 465,4

$([C_{152}H_{208}N_{24}Ni_4O_{32}]^{8+} + PF_6^-)$; 542,8

$([C_{152}H_{208}N_{24}Ni_4O_{32}]^{8+} - H^+ + PF_6^-)$; 567,2 $([C_{152}H_{208}N_{24}Ni_4O_{32}]^{8+} + 2PF_6^-)$; 709,6



([C₁₅₂H₂₀₈N₂₄Ni₄O₃₂]⁸⁺ + 3PF₆⁻); 923,2 ([C₁₅₂H₂₀₈N₂₄Ni₄O₃₂]⁸⁺ + 4PF₆⁻); ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, ppm): 2,80 – 4,20 br m (144 H, N–CH₂–CH₂–N, O–CH₂–CH₂–O); 6,80 – 7,00 m (32 H, =CH– z pierścieni benzenowych) 7,20 – 8,60 br m (32 H, N=CH, C=CH i NH); ¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz, ppm): 50,9 i 51,8 (N–CH₂–CH₂–N z łącznika); 59,1 i 60,0 (N–CH₂–CH₂–N z pierścienia); 68,8; 70,6 i 71,3 (O–CH₂–CH₂–O); 104,7 (4° at. C z pierścienia cyklidenowego); 113,3 (at. C_{AR} w poz. α i α' wzg. =C–O); 122,5 (at. C_{AR} w poz. β i β' wzg. =C–O); 148,2 i 148,4 (4° at. C z eteru koronowego); 154,7 i 159,8 (HC=N); 163,7 (C=CH–N).

Synteza katenanów miedziowych

Miedziowe układy topologicznie związane zostały otrzymane według tej samej procedury, jaką zastosowano do syntezy analogicznych kompleksów niklowych. Poszczególne katenany uzyskano z następującymi wydajnościami:

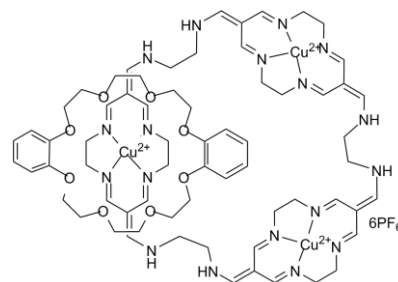
	TrisM	TrisM-k1	TrisM-k2	TetraM	TetraM-k1	TetraM-k2	TetraM-k3	TetraM-k4
Cu	21% (41 mg)	5% (12 mg)	2% (6 mg)	5% (10 mg)	4% (9 mg)	7% (19 mg)	4% (12 mg)	-

TrisCu-k1

Heksakis(heksafluorofosforan)

[2]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁶,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20-oktadekaaza-1,8,15(1,8)-tris[(cyklotetradekana-κ⁴N)miedzi(II)]-cykloeikozafano-1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21-oktadekaen]-katena-[dibenzo-24-korona-8]}

MS (ESI, CH₃CN, m/z): 290,51 ([C₆₆H₉₂N₁₈Cu₃O₈]⁶⁺ – H⁺); 362,88 ([C₆₆H₉₂N₁₈Cu₃O₈]⁶⁺ – 2H⁺); 483,50 ([C₆₆H₉₂N₁₈Cu₃O₈]⁶⁺ – 3H⁺); 532,16 ([C₆₆H₉₂N₁₈Cu₃O₈]⁶⁺ – 2H⁺ + PF₆⁻); 580,82 ([C₆₆H₉₂N₁₈Cu₃O₈]⁶⁺ – H⁺ + 2PF₆⁻); 870,72



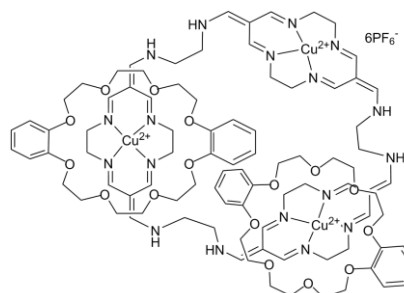
$[(C_{66}H_{92}N_{18}Cu_3O_8)]^{6+} - 2H^+ + 2PF_6^-$; 943,70 $[(C_{66}H_{92}N_{18}Cu_3O_8)]^{6+} - H^+ + 3PF_6^-$.

TrisCu-k2

Heksakis(heksafluorofosforan)

[2]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁶,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20-oktadekaaza-1,8,15(1,8)-tris[(cyklotetradekana-κ⁴N)miedzi(II)]-cykloeikozafano-1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21-oktadekaen]-katena-[2]-[bis(dibenzo-24-korona-8)]}

<i>MS</i> (ESI <i>MS</i> , CH ₃ CN, m/z):	380,15
$[(C_{90}H_{124}N_{18}Cu_3O_{16})]^{6+} - H^+$;	409,34
$[(C_{90}H_{124}N_{18}Cu_3O_{16})]^{6+} - H^+$;	511,41
$[(C_{90}H_{124}N_{18}Cu_3O_{16})]^{6+} - H^+ + PF_6^-$;	547,01
$[(C_{90}H_{124}N_{18}Cu_3O_{16})]^{6+} + 2PF_6^-$;	681,56
$[(C_{90}H_{124}N_{18}Cu_3O_{16})]^{6+} - 2H^+ + PF_6^-$;	779,21
$[(C_{90}H_{124}N_{18}Cu_3O_{16})]^{6+} + 3PF_6^-$.	



TetraCu-k1

Oktakis(heksafluorofosforan)

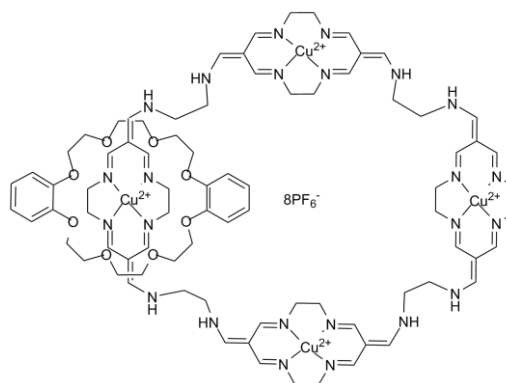
[3]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁹,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20,22³,22⁶,22¹⁰,22¹³,24,27-tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana-κ⁴N)miedzi(II)]-cyklooktakozafano-1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaeno]-katena-[dibenzo-24-korona-8]}

Obliczony skład elementarny dla

$C_{78}H_{118}N_{24}Cu_4O_{13}P_8F_{48} \cdot 5H_2O$ (3013,82): C 31,08; H 3,95; N 11,15 %; wyznaczony: C 32,89; H 4,14; N 11,21 %.

MS (ESI, CH₃CN, m/z): 297,77

$[(C_{80}H_{110}N_{24}Cu_4O_8)]^{8+} - 2H^+$;	357,14
$[(C_{80}H_{110}N_{24}Cu_4O_8)]^{8+} - 3H^+$;	482,64
$[(C_{80}H_{110}N_{24}Cu_4O_8)]^{8+} - 3H^+ + 2PF_6^-$;	691,84
$[(C_{80}H_{110}N_{24}Cu_4O_8)]^{8+} - 3H^+ + 2PF_6^-$;	740,50
$[(C_{80}H_{110}N_{24}Cu_4O_8)]^{8+} - 2H^+ + 3PF_6^-$;	789,15
$[(C_{80}H_{110}N_{24}Cu_4O_8)]^{8+} - H^+ + 4PF_6^-$.	

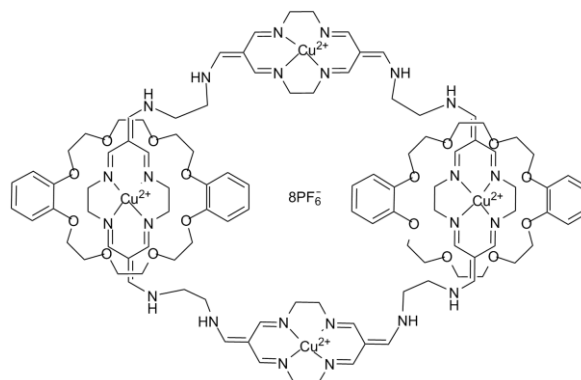


TetraCu-k2

Oktakis(heksafluorofosforan)

[3]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁹,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20,22³,22⁶,22¹⁰,22¹³,24,27-
tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana-κ⁴N)miedzi(II)]-cyklootakozafano-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaeno]-
katena-[2]-[bis(dibenzo-24-korona-8)]}

Obliczony skład elementarny dla
C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Cu₄O₁₆P₈F₄₈ · 3H₂O (3453,58): C
36,16; H 4,38; N 9,73 %; wyznaczony: C
36,24; H 4,12; N 9,95 %. MS (ESI, CH₃CN,
m/z): 319,40 ([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Cu₄O₁₆]⁸⁺ - H⁺);
372,47 ([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Cu₄O₁₆]⁸⁺ - 2H⁺); 475,95
([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Cu₄O₁₆]⁸⁺ - 2H⁺ + PF₆⁻); 631,18
([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Cu₄O₁₆]⁸⁺ - 2H⁺ + 2PF₆⁻); 704,42
([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Cu₄O₁₆]⁸⁺ + 4PF₆⁻); 938,56 ([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Cu₄O₁₆]⁸⁺ - H⁺ + 4PF₆⁻); 1480,31
([C₁₀₄H₁₄₄N₂₄Cu₄O₁₆]⁸⁺ + 5PF₆⁻).

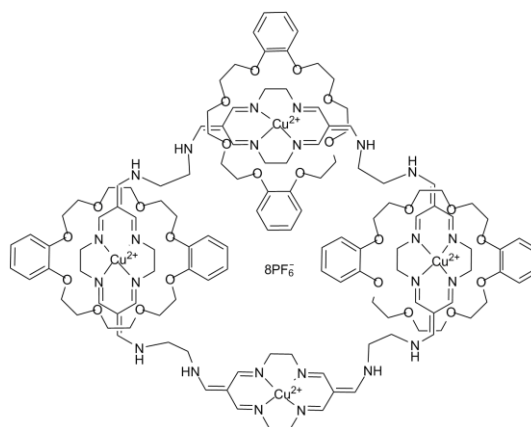


TetraCu-k3

Oktakis(heksafluorofosforan)

[4]{[1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,3,6,8³,8⁹,8¹⁰,8¹³,10,13,15³,15⁶,15¹⁰,15¹³,17,20,22³,22⁶,22¹⁰,22¹³,24,27-
tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana-κ⁴N)miedzi(II)]-cyklootakozafano-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaeno]-
katena-[3]-[tris(dibenzo-24-korona-8)]}

Obliczony skład elementarny dla
C₁₂₈H₁₇₆N₂₄Cu₄O₂₄P₈F₄₈ · 8H₂O (3993,85): C 38,50;
H 4,85; N 8,42 %; wyznaczony: C 38,75; H 4,77;
N 8,61 %. MS (ESI, CH₃CN, m/z): 383,44
([C₁₂₈H₁₇₆N₂₄Cu₄O₂₄]⁸⁺ - H⁺); 471,50
([C₁₂₈H₁₇₆N₂₄Cu₄O₂₄]⁸⁺ - H⁺ + PF₆⁻); 565,60
([C₁₂₈H₁₇₆N₂₄Cu₄O₂₄]⁸⁺ - 2H⁺ + PF₆⁻); 594,79
([C₁₂₈H₁₇₆N₂₄Cu₄O₂₄]⁸⁺ - 2H⁺ + 2PF₆⁻); 779,73



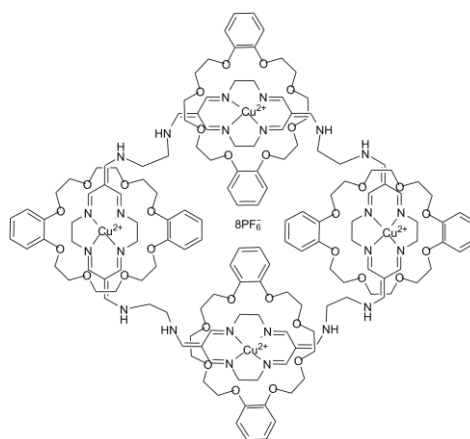
$([C_{128}H_{176}N_{24}Cu_4O_{24}]^{8+} - H^+ + 3PF_6^-)$; 1087,96 $([C_{128}H_{176}N_{24}Cu_4O_{24}]^{8+} - H^+ + 4PF_6^-)$.

TetraCu-k4

Oktakis(heksafluorofosforan)

$[5]\{[1^3,1^6,1^{10},1^{13},3,6,8^3,8^9,8^{10},8^{13},10,13,15^3,15^6,15^{10},15^{13},17,20,22^3,22^6,22^{10},22^{13},24,27-$
tetrakozaaza-1,8,15,22(1,8)-tetrakis[(cyklotetradekana- κ^4N)miedzi(II)]-cyklooktakozafano-
1,1²,1⁶,1⁹,1¹³,7,8,8²,8⁶,8⁹,8¹³,14,15,15²,15⁶,15⁹,15¹³,21,22,22²,22⁶,22⁸,22¹³,28-tetrakozaen]-
katena-[4]-[tetrakis(dibenzo-24-korona-8)]\}

MS (ESI, CH₃CN, m/z): 468,31
 $([C_{152}H_{208}N_{24}Cu_4O_{32}]^{8+} - PF_6^-)$; 570,53
 $([C_{152}H_{208}N_{24}Cu_4O_{32}]^{8+} + 2PF_6^-)$; 713,85
 $([C_{152}H_{208}N_{24}Cu_4O_{32}]^{8+} + 3PF_6^-)$.

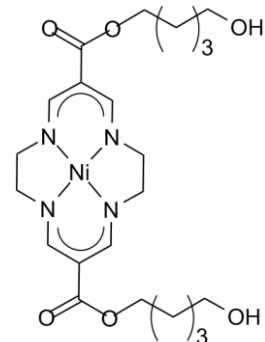


3.4 Synteza monomerycznych kompleksów neutralnych

NiOH-C₃

[6,13-Bis[karbo(5-hydroksypentoksy)]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-
(2-)- $\kappa^4N^{1,4,8,11}$]mikiel(II)

Kompleks **NiOH-C₃** otrzymano przez transestryfikację **NiE** 1,5-dihydroksypentanem zgodnie z procedurą literaturową [103]. Wydajność z jaką uzyskano ten produkt wynosiła 96 %. Obliczony skład elementarny dla C₂₂H₃₄N₄O₆Ni (509,22): C 51,89; H 6,73; N 11,0 %; wyznaczony: C 51,66; H 6,87; N 10,83 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, m/z): 508,4 $([C_{22}H_{34}N_4O_6Ni]^+)$; *IR* (nujol, cm⁻¹): 3465 m; 1650 s; 1591 s; 1536 s; 1278 s; 1133 s; ¹H NMR (CD₃CN, 200 MHz, ppm): 1,81 – 1,56 m (17H, -CH₂- β, γ wzgl. -CO₂- i -CH₂- β wzgl. -OH); 3,46 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 3,74 t (4H, J = 6,0 Hz, -CH₂- α wzgl. -OH), 3,64 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,24 t (4H, J = 6,6 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂-); 7,88 s (4H, N-CH w pierścieniu); 7,94 s (2H,

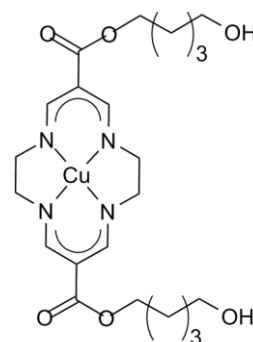


$J = 9,6 \text{ Hz}$, $\text{HC}=\text{N}$); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3CN , 50 MHz, ppm): 22,4 ($-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 28,9 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); 32,4 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{OH}$); 58,7 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 62,8 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 63,3 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{OH}$); 99,4 (4° at. C z pierścienia); 154,9 ($\text{N}-\text{CH}$ w pierścieniu); 167,09 ($\text{C}=\text{O}$).

CuOH-C₃

[6,13-Bis[karbo(5-hydroksypentoksy)]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)- $\kappa^4\text{N}^{1,4,8,11}$]miedź(II)

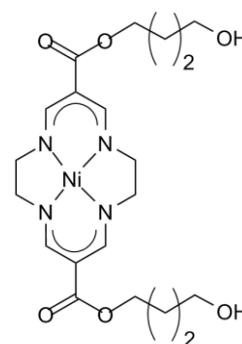
Kompleks **CuOH-C₃** otrzymano przez transestryfikację **CuE** 1,5-dihydroksypentaniem zgodnie z procedurą literaturową [103]. Wydajność z jaką uzyskano wyżej wspomniany produkt wynosiła 66 %. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cu}$ (513,2): C 51,36; H 6,61; N 10,89 %; wyznaczony: C 49,73; H 6,35; N 10,53 %; *MS* (FD, CH_2Cl_2 , m/z): 514,2 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cu}] + \text{H}^+$); 536,2 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cu}] + \text{Na}^+$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 3461 w; 1652 w; 1587 w; 1463 s; 1270 s; 1129 w.



NiOH-C₂

[6,13-Bis[(4-hydroksybutoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)- $\kappa^4\text{N}^{1,4,8,11}$]nikiel(II)

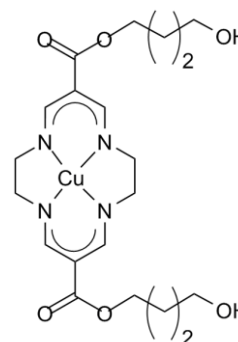
Kompleks **NiOH-C₂** otrzymano przez transestryfikację **NiE** 1,4-dihydroksybutanem zgodnie z procedurą literaturową [103]. Uzyskując wydajność 76 %. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ni}$ (481,17): C 49,92; H 6,28; N 11,64 %; wyznaczony: C 49,80; H 6,18; N 11,69 %; *MS* (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, m/z): 480,2 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ni}]^+$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 3494 m; 1660 s; 1602 s; 1461 s; 1274 s; 1130 w; $^1\text{H NMR}$ (CD_3Cl , 500 MHz, ppm): 1,61 – 1,77 m (8H, $-\text{CH}_2-$ β i γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 3,40 s (8H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 3,63 t (4H, $J = 6,6 \text{ Hz}$ $-\text{CH}_2-$ δ wzgl. $-\text{CO}_2-$), 4,16 t (4H, $J = 6,4 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 7,80 s (4H, $\text{N}=\text{CH}$ w pierścieniu); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3Cl , 125 MHz, ppm): 25,5 ($-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 29,0 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); 58,8 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 61,8 ($-\text{CH}_2-$ δ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 63,4 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 98,2 (4° at. C w pierścieniu); 154,9 ($\text{N}=\text{CH}$ w pierścieniu); 168,6 ($\text{C}=\text{O}$).



CuOH-C₂

[6,13-Bis[(4-hydroksybutoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]miedź(II)

Kompleks **CuOH-C₂** otrzymano przez transestryfikację **CuE** 1,4-dihydroksybutanem zgodnie z procedurą literaturową [103]. Wydajność z jaką uzyskano ten produkt wynosiła 70 %. Obliczony skład elementarny dla C₂₀H₃₀N₄O₆Cu (486,02): C 49,42; H 6,22; N 11,53%; wyznaczony: C 49,37; H 6,15; N 11,41 %; *MS* (ESI, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 485,2 ([C₂₀H₃₀N₄O₆Cu]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3496 m; 1660 s; 1601 s; 1459 s; 1264 s; 1127 s.

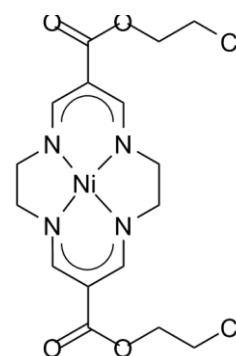


NiCl

[6,13-Bis[(2-chloroetoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]nikiel(II)

Kompleks **NiCl** otrzymano przez mesylowanie pochodnej **NiOH-C₂** zgodnie z procedurą literaturową [27]. Wydajność z jaką uzyskano ten produkt wynosiła 86 %.

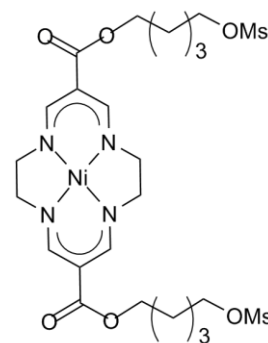
MS (ESI, CHCl₃, *m/z*): 425,3 ([C₁₆H₂₀N₄O₄Cl₂Ni] - Cl⁻); 460,2 ([C₁₆H₂₀N₄O₄Cl₂Ni] - e⁻); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1672 s; 1600 s; 1548 m; 761 m; ¹H *NMR* (CDCl₃, 200 MHz, ppm): 3,40 s (8 H, N-CH₂-CH₂-N), 3,72 t (4H, *J* = 5,7 Hz, -CH₂Cl); 4,41 t (4H, *J* = 5,7 Hz, -CH₂-O-); 7,83 s (4 H, N=CH w pierścieniu); ¹³C *NMR* (CDCl₃, 50 MHz): 42,5 (-CH₂Cl), 58,7 (N-CH₂-CH₂-N); 63,0 (-CH₂O-); 97,7 (4° at. C w pierścieniu); 155,0 (N=CH w pierścieniu); 167,2 (C=O).



NiOMs-C₃

[6,13-Bis[(3-metanosulfonyloksypentoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]nikiel(II)

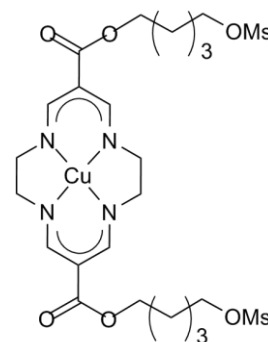
Kompleks **NiOMs-C₃** otrzymano zgodnie z procedurą literaturową [103]. Uzyskując wydajność 90 %. Obliczony skład elementarny dla C₂₄H₃₈N₄O₁₀S₂Ni (665,41): C 43,3; H 5,8; N 8,4%; wyznaczony: C 43,3; H 5,7; N 8,4 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, *m/z*): 664,4 ([C₂₄H₃₈N₄O₁₀S₂Ni]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1666 s; 1603 s; 1540 m; 1348 s; 1272 s; 1175 s; 1130 s; ¹*H NMR* (CDCl₃, 200 MHz, ppm): 1,60 m (4H, -CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 1,82 m (8H, -CH₂- β wzgl. -OH i -CH₂- β wzgl. -CO₂-); 3,08 s (6H, -SO₂CH₃); 3,47 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,24 t (4H, *J* = 6,3 Hz, α wzgl. -OSO₂); 4,32 t (4H, *J* = 6,3 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂); 7,87 s (4H, N=CH w pierścieniu).



CuOMs-C₃

[6,13-Bis[(5-metanosulfonyloksypentoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]miedź(II)

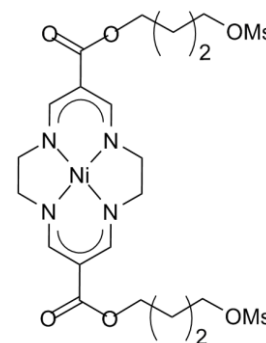
Kompleks **NiOMs-C₃** otrzymano zgodnie z procedurą literaturową [103]. Uzyskując wydajność 77 %. Obliczony skład elementarny dla C₂₄H₃₈N₄O₁₀S₂Cu (670,26): C 43,0; H 5,7; N 8,4 %; wyznaczone: C, 43,2; H 5,7; N 8,3 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, *m/z*): 669,2 ([C₂₄H₃₈N₄O₁₀S₂Cu]⁺); *MS* (ESI, CH₂Cl₂, *m/z*): 670,3 ([C₂₄H₃₈N₄O₁₀S₂Cu] + H⁺), 692,3 ([C₂₄H₃₈N₄O₁₀S₂Cu] + Na⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1678 s; 1605 s; 1550 m; 1351s; 1265 s; 1163 s; 1129 s.



NiOMs-C₂

[6,13-Bis[(4-metanosulfonyloksybutoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]nikiel(II)

Kompleks **NiOMs-C₂** otrzymano przez mesylowanie **NiOH-C₂** zgodnie z procedurą literaturową [103]. Uzyskując wydajność 75 %. Obliczony skład elementarny dla C₂₂H₃₄N₄O₁₀S₂Ni (637,35): C 41,46; H 5,38; N 8,79 %; wyznaczony: C 41,21; H 5,57; N 8,93 %; *MS* (ESI, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 659,2 ([C₂₂H₃₄N₄O₁₀S₂Ni] + Na⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1662 s; 1597 s; 1540 w; 1460 m; 1350 s; 1279 s; 1123 w;

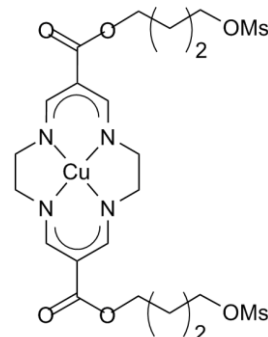


$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, ppm): 1,77 – 1,89 m (8H, $-\text{CH}_2-$ β , γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 3,01 s (6H, $-\text{SO}_3\text{CH}_3$); 3,39 s (8H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 4,19 t (4H, $J = 6,2$ Hz, $-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 4,27 t (4H, $J = 6,0$ Hz, $-\text{CH}_2-$ δ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 7,79 s (4H, $\text{N}=\text{CH}$ w pierścieniu); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, ppm): 25,2 ($-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 26,1 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); 37,4 ($-\text{SO}_3\text{CH}_3$); 58,7 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 62,4 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 69,5 ($-\text{CH}_2-$ δ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 98,1 (4° at. C w pierścieniu); 154,8 ($\text{N}=\text{CH}$ w pierścieniu); 167,6 ($\text{C}=\text{O}$).

CuOMs-C₂

[6,13-Bis[(4-metanosulfonyloksybutoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato(2-)- $\kappa^4\text{N}^{1,4,8,11}$]miedzi(II)

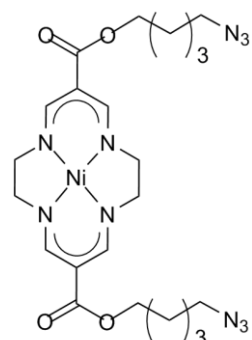
Kompleks **CuOMs-C₂** otrzymano przez mesylowanie **CuOH-C₂** zgodnie z procedurą literaturową [103]. Uzyskując wydajność 76 %. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Cu}$ (642,20): C 41,15; H 5,34; N 8,72 %; wyznaczony: C 41,21; H 5,45; N 8,87 %; *MS* (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, m/z): 664,2 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Cu}] + \text{Na}^+$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 1671 s; 1598 s; 1556 w; 1462 m; 1339 s; 1269 s; 1118 w.



NiN₃-C₃

[6,13-Bis[(5-azydopentoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato(2-)- $\kappa^4\text{N}^{1,4,8,11}$]nikiel(II)

W 40 ml chlorku metylenu rozpuszczono 1,006 g (1,5 mmol) **CuOMe-C₃**, po czym dodano 3,9 g (60 mmol) azydku sodu, 0,97 g (3 mmol) bromku tetrabutylamoniowego i 15 ml wody. Otrzymany w ten sposób roztwór energicznie mieszano przez 48 godzin i po upływie tego czasu przemyto go wodą (3 x 50 ml), a uzyskaną warstwę organiczną suszono siarczanem(VI) sodu. Po odsączeniu Na_2SO_4 i częściowym zatężeniu roztworu przeprowadzono rozdział chromatograficzny na tlenku glinu, stosując jako eluent dichlorometan. Dalsze oczyszczanie polegało na rekrystalizacji produktu z układu $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ przez powolne odparowanie rozpuszczalnika. Uzyskano 0,314 g (wyd. 74 %) **NiN₃-C₃** w postaci pomarańczowych kryształów. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Ni}$ (558,20): C 47,3; H 5,8; N 25,1

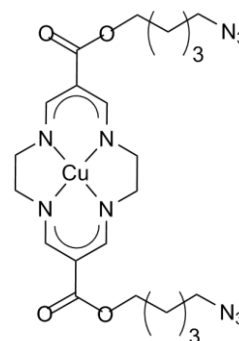


%; wyznaczone: C 47,2; H 5,8; N 24,9 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, m/z): 558,2 ([C₂₂H₃₂N₁₀O₄Ni]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 2091 m; 1674 m; 1602 m; 1534 w; 1269 m; 1120 w; ¹*H NMR* (CDCl₃, 200 MHz, ppm): 1,5 m (4H, -CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 1,66 m (4H, -CH₂- β wzgl. -CO₂-); 1,66 m (4H, -CH₂- β wzgl. -N₃); 3,29 t (4H, *J* = 6,6 Hz, -CH₂- α wzgl. -N₃); 3,39 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,16 t (4H, *J* = 6,4 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂-); 7,81 s (4H, -CH-N z pierścienia); ¹³*C NMR* (CDCl₃, 125 MHz, ppm): 24,0 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 29,4 (-CH₂- β wzgl. -CO₂-); 30,9 (-CH₂- β wzgl. -N₃); 54,1(-CH₂- α wzgl. -N₃); 58,0 (N-CH₂-CH₂-N); 60,3 (N-CH₂-CH₂-N); 65,7 (-CH₂- α wzgl. -CO₂-); 98,1 (4° at. C w pierścieniu); 153,7 (-CH-N w pierścieniu); 154,8 (-CH-N w pierścieniu); 168,1 (C=O).

CuN₃-C₃

[6,13-Bis[(5-azydopentoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]miedź(II)

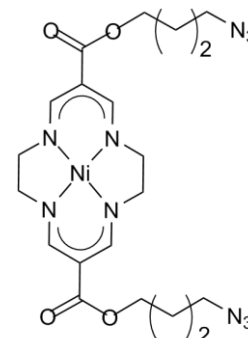
Pochodna CuN₃-C₃ została otrzymana według procedury jaka została przedstawiona dla związku NiN₃-C₃. Uzyskano czysty produkt w postaci czerwonych kryształów z wydajnością 82,1 %. Obliczony skład elementarny dla C₂₂H₃₂N₁₀O₄Cu (563,20): C 46,6; H 5,9; N 24,1 %; wyznaczone: C 46,3; H 5,7; N 24,0 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, m/z): 563,2 ([C₂₂H₃₂N₁₀O₄Cu]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 2092 m; 1673 m; 1603 s; 1543 m; 1261 s; 1119 m.



NiN₃-C₂

[6,13-Bis[(4-azydobutoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]nikiel(II)

Synteze NiN₃-C₂ przeprowadzono zgodnie z procedurą, według której otrzymano NiN₃-C₃. Uzyskując wydajność 62 %. Obliczony skład elementarny dla C₂₀H₂₈N₁₀O₄Ni (531,19): C 45,22; H 5,31; N 26,37 %; wyznaczone: C 45,07; H 5,31; N 26,24 %; *MS* (ESI, CH₂Cl₂/CH₃OH, m/z): 530,2 ([C₂₀H₂₈N₁₀O₄Ni]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 2098 m; 1663 m; 1596 m; 1539 w; 1462 s; 1277 w; 1117 w; ¹*H NMR* (CDCl₃, 500 MHz, ppm): 1,67 – 1,80 m (8H, -CH₂- β i γ wzgl. -CO₂); 3,32 t (4H, *J* = 6,8 Hz, -CH₂- δ wzgl. -CO₂-); 3,38 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,18 t (4H,

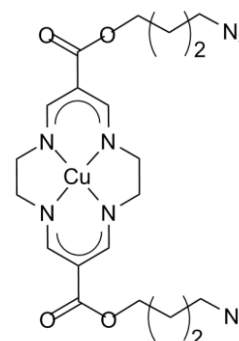


$J = 6,1$ Hz, $-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); $7,80$ s (4H, $-\text{CH}=\text{N}$ w pierścieniu); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz, ppm): $25,6$ ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); $26,3$ ($-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); $51,0$ (CH_2- δ wzgl. $-\text{CO}_2-$); $58,7$ ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); $62,5$ ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); $98,2$ (4° at. C w pierścieniu); $154,8$ ($-\text{CH}=\text{N}$ w pierścieniu); $167,7$ ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{CuN}_3\text{-C}_2$

[6,13-Bis[(4-azidobutoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)- $\kappa^4\text{N}^{1,4,8,11}$]miedź(II)

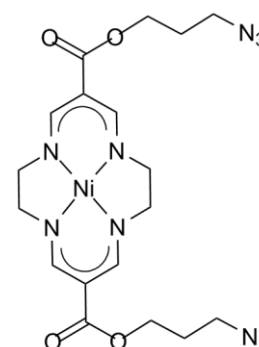
Syntezę $\text{CuN}_3\text{-C}_2$ przeprowadzono zgodnie z procedurą, według której otrzymano $\text{NiN}_3\text{-C}_3$. Uzyskując wydajność 58 %. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cu}$ (536,05): C 44,81; H 5,26; N 26,13 %; wyznaczony: C 44,98; H 5,47; N 26,24 %; MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, m/z): 535,2 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cu}]^+$); IR (nujol, cm^{-1}): 2096 m; 1662 m; 1594 m; 1537 w; 1458 s; 1276 w; 1117 w.



$\text{NiN}_3\text{-C}_1$

[6,13-Bis[(3-azydopropyloksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)- $\kappa^4\text{N}^{1,4,8,11}$]nikiel(II)

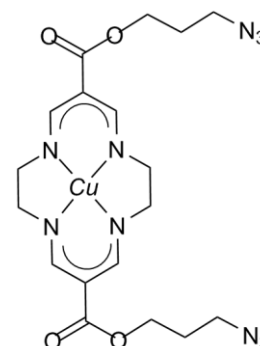
Syntezę $\text{NiN}_3\text{-C}_1$ przeprowadzono analogicznie do procedury według, której otrzymano $\text{NiN}_3\text{-C}_3$. Wydajność z jaką uzyskano produkt wynosiła 68 %. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Ni}$ (503,14): C 42,96; H 4,80; N 27,83 %; wyznaczony: C 43,0; H 4,93; N 27,60 %; MS (FD, CH_2Cl_2 , m/z): 502,1 ($[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Ni}]^+$); IR (nujol, cm^{-1}): 2094 m; 1678 m; 1604 m; 1537 w; 1259 m; 1128 w; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, ppm): 1,66 p (4H, $J_1 = 6,7$ Hz, $J_2 = 6,3$ Hz, $-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); 3,39 s (8H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 3,40 t (4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 4,25 t (4H, $J = 6,4$ Hz, $-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 7,81 s (4H, $-\text{CH}=\text{N}$ z pierścienia); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz, ppm): 28,6 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); 48,5 ($-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 58,7 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 60,3 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 98,1 (4° at. C w pierścieniu); 154,9 ($-\text{CH}=\text{N}$ w pierścieniu); 167,5 ($\text{C}=\text{O}$).



CuN₃-C₁

[6,13-Bis[(3-azydopropyl)oksy]karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]miedź(II)

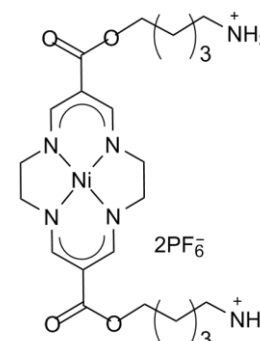
Syntezę CuN₃-C₁ przeprowadzono analogicznie do powyższej procedury według, której otrzymano NiN₃-C₃. Wydajność z jaką uzyskano produkt wynosiła 72 %. Obliczony skład elementarny dla C₁₈H₂₄N₁₀O₄Cu (507,99): C 42,55; H 4,76; N 27,57 %; wyznaczony: C 42,42; H 4,86; N 27,60 %; MS (ESI, CH₂Cl₂, m/z): 507,1 ([C₁₈H₂₄N₁₀O₄Cu]⁺); 530,1 ([C₁₈H₂₄N₁₀O₄Cu] + Na⁺); IR (nujol, cm⁻¹): 2099 m; 1672 m; 1599 s; 1555 m; 1268 s; 1128 m;



NiNH₃-C₃

Bis(heksafluorofosforan) [6,13-bis[(5-azoniapentoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]niklu(II)

0,08 g pochodnej NiN₃-C₃ (0,14 mmol) rozpuszczono w 5 ml dichlorometanu i dodano 0,088 g (0,34 mmol) trifenylofosfiny, następnie całość mieszano przez 72 godziny. Po tym czasie dodano 5 ml metanolu i 12 ml wody, i kontynuowano mieszanie jeszcze przez godzinę. Reakcję zakończono po dodaniu 25 ml wody z 0,5 ml kwasu octowego. Tak otrzymany roztwór przemyto dichlorometanem (3 x 30 ml) i w celu strącenia produktu rozpuszczonego w warstwie wodnej dodano heksafluorofosforan amonu. Po odsączeniu i wysuszeniu strąconego osadu nad P₂O₅ uzyskano 0,102 g (wyd. 89 %) czystego produktu. Obliczony skład elementarny dla C₂₂H₃₈N₆O₄NiP₂F₁₂ (798,16): C 33,1; H 4,8; N 10,5 %; wyznaczony: C 33,1; H 4,8; N 10,4 %; MS (FD, CH₂Cl₂, m/z): 254,1 ([C₂₂H₃₈N₆O₄Ni]²⁺); 507,2 ([C₂₂H₃₈N₆O₄Ni]⁺ - H⁺); IR (nujol, cm⁻¹): 3304 m; 3273 m; 1647 m; 1597 s; 1548 m; 1282 s; 1142 m; ¹H NMR (CD₃CN, 200 MHz, ppm): 1,4 m (4H, -CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 1,65 m (4H, -CH₂- β wzgl. -CO₂-), 1,65 m (4H, -CH₂- β wzgl. -NH₂-); 2,93 t (4H, J = 7,5 Hz, -CH₂- α wzgl. -NH₂-); 3,37 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,08 t (4H, J = 6,3 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂-); 6,1 s (6H, -NH₂); 7,78 s (4H, -CH-N w pierścieniu); ¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz, ppm): 23,7 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂); 24,2 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 27,5 (-CH₂- β wzgl. -CO₂-); 28,2 (-CH₂- β wzgl. -NH₂-); 39,7 (-CH₂- α wzgl. -NH₂-); 41,6 (-CH₂- α wzgl. -NH₂); 58,8 (N-CH₂-CH₂-N);

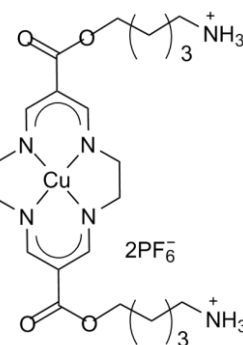


60,2 (N-CH₂-CH₂-N); 65,0 (-CH₂- α wzgl. -CO₂⁻); 65,5 (-CH₂- α wzgl. -CO₂⁻); 97,3 (4° at. C w pierścieniu); 98,6 (4° at. C w pierścieniu); 169,0 (C=O); 170,2 (C=O).

CuNH₃-C₃

Bis(heksafluorofosforan) [6,13-bis[(5-azoniapentoksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)- $\kappa^4 N^{1,4,8,11}$]miedzi(II)

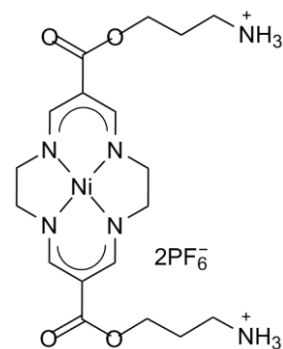
Syntezę **CuNH₃-C₃** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **NiNH₃-C₃**. Wydajność z jaką uzyskano produkt wynosiła 88 %. Obliczony skład elementarny dla C₂₂H₃₈N₆O₄CuP₂F₁₂ (803,16): C 32,9; H 4,8; N 10,5 %; wyznaczony: C 33,4; H 4,7; N 10,4 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, m/z): 256,6 ([C₂₂H₃₈N₆O₄Cu]²⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3302 w; 3273 w; 1648 m; 1596 s; 1557 w; 1274 s; 1137 m.



NiNH₃-C₁

Bis(heksafluorofosforan) [6,13-bis[(3-azoniapropyloksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)- $\kappa^4 N^{1,4,8,11}$]niklu(II)

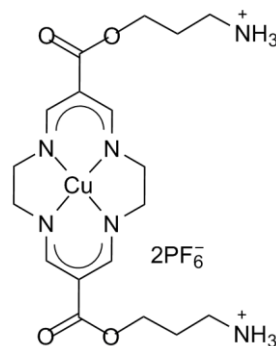
Syntezę **NiNH₃-C₁** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **NiNH₃-C₃**. Uzyskując wydajność 86 %. Obliczony skład elementarny dla C₁₈H₃₀N₆O₄P₂F₁₂Ni · 2H₂O (779,12): C 27,75; H 4,39; N 10,78 %; wyznaczony: C 27,91; H 4,26; N 10,77 %; *MS* (ESI, CH₃CN, m/z): 226,1 ([C₁₈H₃₀N₆O₄Ni]²⁺); 451,1 ([C₁₈H₃₀N₆O₄Ni]²⁺ - H⁺); 597,1 ([C₁₈H₃₀N₆O₄Ni]²⁺ + PF₆⁻); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3298 m; 1657 s; 1601 s; 1543 s; 1268 w; ¹H *NMR* (CDCl₃, 500 MHz, ppm): 2,0 p (4H, *J* = 6,7 Hz, *J* = 6,1 Hz, -CH₂- β wzgl. -CO₂⁻); 3,43 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 3,1 t (4H, *J* = 6,99 Hz, -CH₂- γ wzgl. -CO₂⁻); 4,22 t (4H, *J* = 5,82 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂⁻); 7,84 s (4H, -CH-N w pierścieniu); ¹³C *NMR* (CDCl₃, 125 MHz, ppm): 27,4 (-CH₂- β wzgl. -CO₂⁻); 38,8 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂⁻); 59,6 (N-CH₂-CH₂-N); 60,5 (-CH₂- α wzgl. -CO₂⁻); 98,6 (4° at. C w pierścieniu); 155,9 (-CH-N w pierścieniu); 168,8 (C=O).



CuNH₃-C₁

Bis(heksafluorofosforan) 6,13-bis[(3-azoniapropyloksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]miedzi(II)

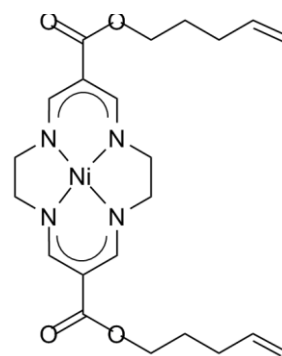
Syntezę **CuNH₃-C₁** przeprowadzono analogicznie do powyższej procedury według, której otrzymano **NiNH₃-C₃**. Wydajność z jaką uzyskano produkt wynosiła 70 %. Obliczony skład elementarny dla C₁₈H₃₀N₆O₄P₂F₁₂Cu·2H₂O (783,94): C 27,57; H 4,37; N 10,71 %; wyznaczony: C 27,74; H 4,06; N 10,74 %; MS (ESI, CH₃CN, m/z): 228,6 ([C₁₈H₃₀N₆O₄Cu]²⁺); 456,1 ([C₁₈H₃₀N₆O₄Cu]²⁺ - H⁺); 602,1 ([C₁₈H₃₀N₆O₄Cu]²⁺ + PF₆⁻); IR (nujol, cm⁻¹): 3298 m; 1655 s; 1697 s; 1551 s; 1266 w.



2Ni

[6,13-Bis[(pent-4-enoksy)karbonylo]1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]nikiel(II)

W 30 ml 4-penten-1-olu rozpuszczono sól metaliczny (0,17 g; 7,40 mmol), następnie dodano kompleks **NiE** (1 g; 2,7 mmol) i całość mieszano w temperaturze 60 °C. Po 24 godzinach 4-penten-1-ol został oddestylowany z mieszaniny reakcyjnej, a oleistą pozostałość rozpuszczono w dichlorometanie, przemyto wodą (3 × 75 ml) i suszono MgSO₄. W celu dokładniejszego oczyszczenia produktu wykorzystano rozdział chromatograficzny na Al₂O₃ przy użyciu chlorku metylenu jako eluentu. Kompleks **2Ni** został zebrany w pierwszej frakcji, z której odparowano rozpuszczalnik, a pozostały osad suszono w próżni nad P₂O₅. Wydajność reakcji wyniosła 58 % i uzyskano 0,74 g czystego produktu. Obliczony skład elementarny dla C₂₂H₃₀N₄O₄Ni (473,19): C 55,84; H 6,39; N 11,84 %; wyznaczony: C 55,70; H 6,50; N 12,01 %; MS (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, m/z): 472,5 ([C₂₂H₃₀N₄O₄Ni]⁺); IR (nujol, cm⁻¹): 3074 w; 1667 s; 1642 w; 1598 s; 1538 m; 1277 m; 1124 m; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 1,84 p (4H, J = 6,5 i 7,0 Hz, -CH₂- β wzgl. -CO₂⁻); 2,22 br q (J = 7,0 Hz, 4H, -CH₂- γ wzgl. -CO₂⁻); 3,32 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,09 t (4H, J = 6,5 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂⁻); 5,05 m (4H, J = 10,2 Hz, J = 1,9 Hz, J = 1,5 Hz, cis -C=CH₂); 5,12 m (4H, J = 17,1, 1,9 i 1,5 Hz, trans -C=CH₂); 5,77 m (2H, J = 6,5, 10,2 i 17,1 Hz, CH=C); 7,74 s (4H, -CH=N w pierścieniu); ¹³C

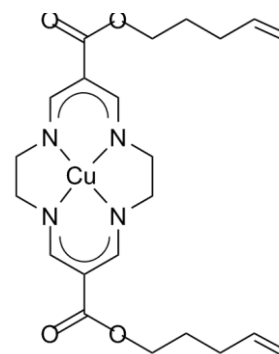


NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): 28,2 (–CH₂– β wzgl. –CO₂–); 30,2 (CH₂– γ wzgl. –CO₂–); 58,7 (N–CH₂–CH₂–N); 62,8 (–CH₂– α wzgl. –CO₂–); 98,3 (4° at. C w pierścieniu); 115,0 (terminalny =CH₂); 137,8 (–HC=); 154,8 (–CH=N w pierścieniu); 167,8 (C=O).

2Cu

[6,13-Bis[(pent-4-enoksy)karbonylo]1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]miedź(II)

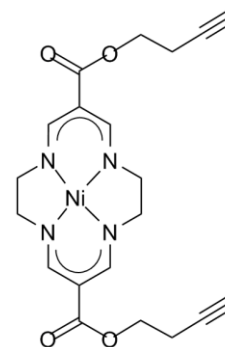
Syntezę **2Cu** przeprowadzono analogicznie do procedury według, której otrzymano **2Ni**. Uzyskując wydajność 51 %. Obliczony skład elementarny C₂₂H₃₀N₄O₄Cu (478,04): C 55,27; H 6,33; N 11,72 %; wyznaczony: C 55,18; H 6,47; N 11,72 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 477,2 ([C₂₂H₃₀N₄O₄Cu]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3075 w; 1668 s; 1641 w; 1599 s; 1554 m; 1270 m; 1123 m.



5Ni

[6,13-Bis[(3-butynyloksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]nikiel(II)

W 20 ml 3-butyn-1-olu rozpuszczono kompleks **NiE** (1 g, 2,8 mmol) i dodano 1,2 ml kwasu trifluorometanosulfonowy (14,0 mmol), następnie całość mieszano przez kilka godzin w temperaturze 60 °C. Po przereagowaniu całej ilości substratu (postęp reakcji kontrolowano za pomocą płytek chromatograficznych z żelom krzemionkowym) mieszaninę reakcyjną rozpuszczono w 40 ml dichlorometanu, przemyto wodą (5 × 75 ml) i suszono MgSO₄. Dalsze oczyszczanie przeprowadzono na kolumnie wypełnionej neutralnym tlenkiem glinu, eluując układem metanol/dichlorometan (1:99). Główna frakcja po dodaniu metanolu, została poddana krystalizacji przez powolne odparowanie rozpuszczalnika. Produkt o masie 0,65 g (wyd. 54 %) krystalizował w postaci pomarańczowych igieł. Obliczony skład elementarny dla C₂₀H₂₂N₄O₄Ni (441,11): C 54,46; H 5,03; N 12,70 %; wyznaczony: C 54,29; H 5,16; N 12,60 %; *MS* (ESI, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 440,1 ([C₂₀H₂₂N₄O₄Ni]⁺), 463,1 ([C₂₀H₂₂N₄O₄Ni]⁺ Na⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3222 m; 1665 m; 1604 m; 1540 w; 1269 m; 1126 m; ¹H *NMR* (CDCl₃, 500

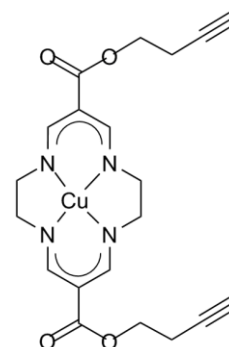


MHz, ppm): 1,99 t (2H, $J = 2,6$ Hz, $-\text{CH}_2-$ δ wzgl. $-\text{CO}_2^-$); 2,56 dt (4H, $J = 2,6$ i $6,9$ Hz, $-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2^-$); 3,39 s (8H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$), 4,26 t (4H, $J = 6,9$ Hz, $-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2^-$); 7,81 s (4H, $-\text{CH}=\text{N}$ w pierścieniu); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz, ppm): 19,4 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2^-$); 58,7 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 61,1 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2^-$); 69,5 ($-\text{CH}_2-$ δ wzgl. $-\text{CO}_2^-$); 80,7 ($-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $-\text{CO}_2^-$); 98,0 (4° at. C w pierścieniu); 154,9 ($-\text{CH}=\text{N}$ w pierścieniu), 167,4 (C=O).

5Cu

[6,13-Bis[(3-butynyloksy)karbonylo]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,6,11,13-tetraenato-(2-)- $\kappa^4\text{N}^{1,4,8,11}$]miedź(II)

Syntezę **5Cu** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **5Ni**. Uzyskując wydajność 50 %. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$ (445,96): C 53,86; H 4,97; N 12,56 %; wyznaczony: C 53,80; H 5,06; N 12,72 %; MS (FD, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, m/z): 445,1 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}]^+$), 468,1 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}] + \text{Na}^+$); IR (nujol, cm^{-1}): 3227 m; 1669 m; 1604 m; 1544 w; 1260 m; 1125 m.

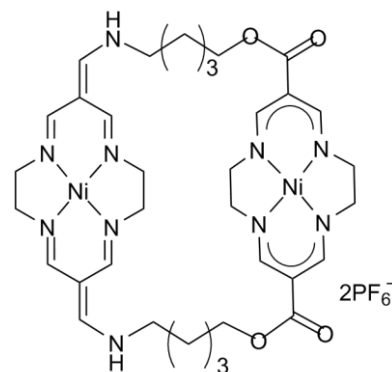


3.5 Synteza kompleksów donorowo – akceptorowych

$\text{Ni}_{\text{ck}}\text{Ni}_{\text{n}}-\text{C}_3$

Bis(heksafluorofosforan) 3,19-dioksa-2,20-diokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,9,11³,11⁶,11¹⁰,11¹³,13-dekaaza-[1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)- $\kappa^4\text{N}$]niklo(II)-[11(1,8)-cyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno-(2-)- $\kappa^4\text{N}$]niklo(II)-eikozafano-10,11-dienu

Kompleks **NiOMe** (0,075 g; 0,12 mmol) i **NiNH₃-C₃** (0,096 g; 0,12 mmol) rozpuszczono osobno w 20 ml suchego acetonitrylu i wkroplono za pomocą pompy strzykawkowej z prędkością 20 ml/h do kolby zawierającej *N*-etyldiizopropylaminy (0,041 ml; 0,24 mmol) w 20 ml acetonitrylu. Po zakończeniu wkraplania reakcję prowadzono jeszcze przez godzinę, następnie dodano 0,5 g

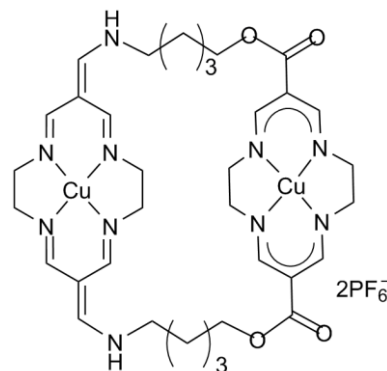


heksafluorofosforanu amonu i 100 ml wody zakwaszonej kwasem solnym (0,5 ml) w wyniku czego produkt wytrącił się z roztworu. Otrzymany osad odsączono i przemyto wodą (3 x 50 ml). Dalsze oczyszczanie przeprowadzono chromatograficznie, wykorzystując silikażel silanizowany, a jako eluent mieszaninę CH₃CN:H₂O z dodatkiem NH₄PF₆ (około 2 g na 100 ml roztworu). Otrzymano w ten sposób 0,075 g (wyd. 59 %) czystego produktu. Obliczony skład elementarny dla C₃₄H₃₈N₁₀O₄Ni₂P₂F₁₂ (1066,19): C 37,6; H 4,6; N 12,9 %; wyznaczony: C 37,5; H 4,9; N 13,1 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, m/z): 388,1 ([C₃₄H₃₈N₁₀O₄Ni₂]²⁺); 775,3 ([C₃₄H₃₈N₁₀O₄Ni₂]²⁺ - H⁺); 921,2 ([C₃₄H₃₈N₁₀O₄Ni₂]²⁺ + PF₆⁻); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3360 m; 3204 m; 1660 m; 1614 s; 1528 m; 1272 s; 1127 s; ¹*H NMR* (CD₃CN, 500 MHz, ppm): 1,46 m (4H, -CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 1,62 m (4H, -CH₂- β wzgl. -CO₂-); 1,67 m (4H, -CH₂- β wzgl. -NH); 3,47 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 3,56 t (4H, *J* = 5,4 Hz, -CH₂- α wzgl. -NH); 3,64 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,12 t (4H, *J* = 4,9 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂-); 7,47 d (2H, *J* = 10,5 Hz, HC=N); 7,64 d (2H, *J* = 7,9 Hz, C=CH-N); 7,69 s (4H, N-CH w pierścieniu); 7,94 d (2H, *J* = 9,6 Hz, HC=N); 8,04 s (2H, -NH); ¹³*C NMR* (CD₃CN, 50 MHz, ppm): 22,7 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 28,7 (-CH₂- β wzgl. -CO₂-), 28,8 (-CH₂- β wzgl. -NH), 51,2 (-CH₂- α wzgl. -NH); 59,5 (N-CH₂-CH₂-N); 59,7 (N-CH₂-CH₂-N); 59,8 (N-CH₂-CH₂-N); 60,4 (N-CH₂-CH₂-N); 60,6 (N-CH₂-CH₂-N); 62,9 (-CH₂- α wzgl. -CO₂-); 96,7 (4° at. C w pierścieniu neutralnym); 99,2 (4° at. C w pierścieniu neutralnym); 103,9 (4° at. C w pierścieniu kationowym); 155,3 (HC=N); 155,7 (N-CH w pierścieniu); 160,8 (HC=N); 164,2 (C=CH-N); 168,0 (C=O).

Cu_kCu_n-C₃

Bis(heksafluorofosforan) 3,19-dioksa-2,20-dioksa-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,9,11³,11⁶,11¹⁰,11¹³,13-dekaaza-[1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-[11(1,8)-cyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-eikozafano-10,11-dienu

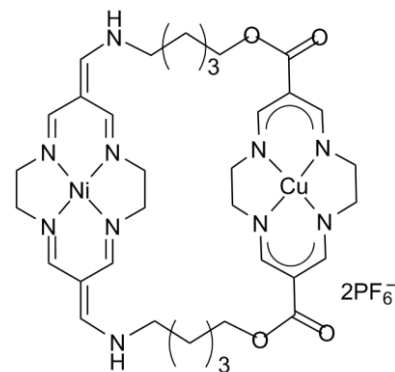
Syntezę Cu_kCu_n-C₃ przeprowadzono analogicznie do powyższej procedury według, której otrzymano Ni_kNi_n-C₃. Wydajność z jaką uzyskano ten produkt wynosiła 24 %. Obliczony skład elementarny dla C₃₄H₃₈N₁₀O₄Cu₂P₂F₁₂ (1076,19): C 38,0; H 4,7; N 13,6 %; wyznaczony: C 38,0; H 4,7; N 13,4 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, m/z): 393,1 ([C₃₄H₃₈N₁₀O₄Cu₂]²⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3363 m; 3229 w; 1661 m; 1617 s; 1536 m; 1266 s; 1130 s.



Ni_kCu_n-C₃

Bis(heksafluorofosforan) 3,19-dioksa-2,20-diokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,9,11³,11⁶,11¹⁰,11¹³,13-dekaaza-[1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-[11(1,8)-cyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)-κ⁴N]niklo(II)-eikozafano-10,11-dieniu

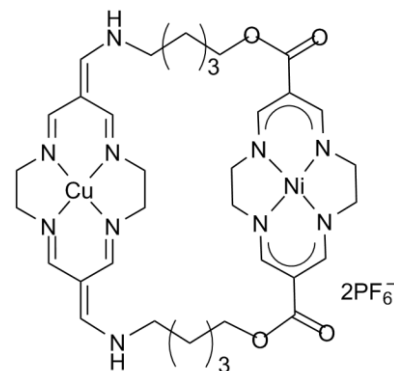
Syntezę Ni_kCu_n-C₃ przeprowadzono analogicznie do procedury według, której otrzymano Ni_kNi_n-C₃. Uzyskując wydajność 31 %. Obliczony skład elementarny dla C₃₄H₃₈N₁₀O₄CuNiP₂F₁₂ (1071,19): C 38,2; H 4,7; N 13,6 %; wyznaczony: C 38,2; H 4,7; N 13,6 %; MS (FD, CH₂Cl₂, m/z): 390,9 ([C₃₄H₃₈N₁₀O₄CuNi]²⁺); 780,3 ([C₃₄H₃₈N₁₀O₄CuNi]⁺ + H⁺); IR (nujol, cm⁻¹): 3362 w; 3228 w; 1659 s; 1615 s; 1538 m; 1270s; 1131 m.



Cu_kNi_n-C₃

Bis(heksafluorofosforan) 3,19-dioksa-2,20-diokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,9,11³,11⁶,11¹⁰,11¹³,13-dekaaza-[1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]niklo(II)-[11(1,8)-cyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-eikozafano-10,11-dieniu

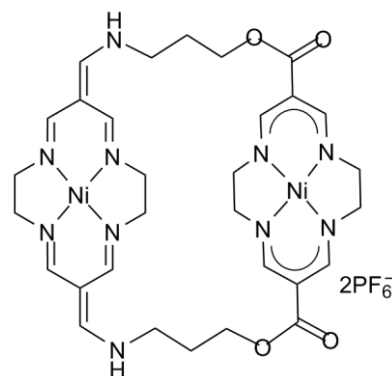
Syntezę Cu_kNi_n-C₃ przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano Ni_kNi_n-C₃. Uzyskując wydajność 40 %. Obliczony skład elementarny dla C₃₄H₃₈N₁₀O₄CuNiP₂F₁₂ (1071,19): C 38,1; H 4,5; N 13,1 %; wyznaczony: C 38,1; H 4,4; N 12,8 %; MS (FD, CH₂Cl₂, m/z): 390,9 ([C₃₄H₃₈N₁₀O₄CuNi]²⁺); 780,3 ([C₃₄H₃₈N₁₀O₄CuNi]²⁺ - H⁺); IR (nujol, cm⁻¹): 3362 w; 3238 w; 1661 m; 1617 s; 1529 m; 1273s; 1132 m.



Ni_kNi_n-C₁

Bis(heksafluorofosforan) 3,15-dioksa-2,16-diokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,7,9³,9⁶,9¹⁰,9¹³,11-dekaaza-[1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]niklo(II)-[9(1,8)-cyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)-κ⁴N]niklo(II)-cykloheksadekafano-8,9-dieniu

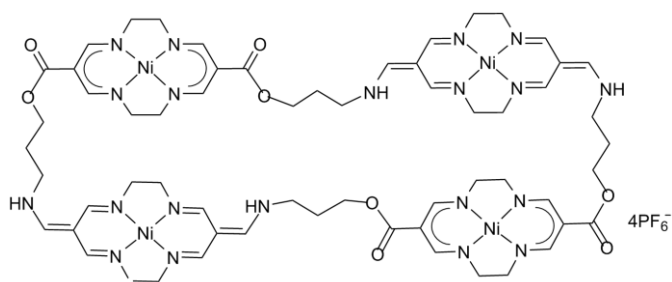
W 250 ml suchego acetonitrylu rozpuszczono kompleks **NiOMe** (0,42 g; 0,67 mmol), pochodną **NiNH₃-C₁** (0,5 g; 0,67 mmol) i dodano trietyloaminę (0,188 ml; 0,13 mmol). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, po czym dodano 0,5 g heksafluorofosforanu amonu i 100 ml wody zakwaszonej kwasem solnym (0,5 ml) w wyniku czego produkt wytrącił się z roztworu. Otrzymany osad odsączono i przemyto wodą (3 x 50 ml). Dalsze oczyszczanie przeprowadzono chromatograficznie wykorzystując silikażel silanizowany a jako eluent mieszaninę CH₃CN/ H₂O z dodatkiem NH₄PF₆ (około 2 g na 100 ml roztworu). W trakcie rozdzielania zebrano dwie główne frakcje. Pierwsza z nich zawierała kompleks bismakrocykliczny (**Ni_kNi_n-C₁**), natomiast druga związek tetrakisakrocykliczny (**4Ni_kNi_n**). Po powolnym odsączeniu strąconych heksafluorofosforanów produktów, przemyciu osadów wodą i osuszeniu w próżni uzyskano 0,362 g (wyd. 53 %) czystego **Ni_kNi_n-C₁** i 0,051 g (wyd. 2 %) **4Ni_kNi_n**. Obliczony skład elementarny dla C₃₀H₄₀N₁₀O₄P₂F₁₂Ni₂ (1012,02): C 35,60; H 3,98; N 13,84 %; wyznaczony: C 35,55; H 3,92; N 13,83 %; *MS* (ESI, CH₃CN, m/z): 360,1 ([C₃₀H₄₀N₁₀O₄Ni₂]²⁺); 719,1 ([C₃₀H₄₀N₁₀O₄Ni₂]²⁺ - H⁺); 865,1 ([C₃₀H₄₀N₁₀O₄Ni₂]²⁺ + PF₆⁻); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3217 m; 1614 s; 1659 m; 1532 s; 1278 s; ¹*H NMR* (CD₃CN, 500 MHz, ppm): 2,10 m (4H, -CH₂- β wzgl. -CO₂-); 3,55 m (20H, N-CH₂-CH₂-N i -CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 4,31 m (4H, -CH₂- α względem -CO₂-); 7,42 s (2H, HC=N w pierścieniu); 7,60 s (2H, C=CH-N); 7,64 s (4H, HC=N w pierścieniu); 7,79 s (2H, HC=N w pierścieniu); 8,00 s (2H, -NH); ¹³*C NMR* (CDCl₃, 125 MHz, ppm): 28,2 (-CH₂- β wzgl. -CO₂-); 50,7 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 58,6 (N-CH₂-CH₂-N); 59,3 (N-CH₂-CH₂-N); 62,9 (-CH₂- α wzgl. -CO₂-); 98,1 (4° at. C w pierścieniu neutralnym); 103,5 (4° at. C w pierścieniu kationowym); 153,8 (HC=N w pierścieniu kationowym); 154,8 (N=CH w pierścieniu neutralnym); 159,5 (HC=N w pierścieniu kationowym); 162,9 (C=CH-N); 166,6 (-CO₂-).



4Ni_kNi_n

Tetrakis(heksafluorofosforan) 3,15,19,31-tetraoksa-2,16,18,32-tetraokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,7,9³,9⁶,9¹⁰,9¹³,11,17³,17⁶,17¹⁰,17¹³,23,25³,25⁶,25¹⁰,25¹³,27-eikozaza-[1,17(1,8)-dicyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]niklo(II)-[9,25(1,8)-dicyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)-κ⁴N]niklo(II)-cyklotriakontafano-8,9,24,25-tetraenu

Kompleks **4Ni_kNi_n** otrzymano jako produkt uboczny podczas syntezy bismakrocyklicznej pochodnej **Ni_kNi_n-C₁** opisanej powyżej. Obliczony skład elementarny dla C₆₀H₈₀N₂₀O₈P₄F₂₄Ni₄·2H₂O



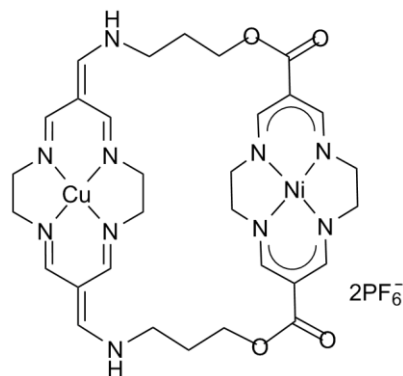
(2060,03): C 34,98; H 4,11; N 13,60 %; wyznaczony: C 35,13; H 4,40; N 13,40 %; *MS* (ESI *MS*, CH₃CN, *m/z*): 360,1 ([C₆₀H₈₀N₂₀O₈Ni₄]⁴⁺); 479,8 ([C₆₀H₈₀N₂₀O₈Ni₄]⁴⁺ - H⁺); 528,4 ([C₆₀H₈₀N₂₀O₈Ni₄]⁴⁺ + PF₆⁻); 865,1 ([C₆₀H₈₀N₂₀O₈Ni₄]⁴⁺ + 2PF₆⁻); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3200 w; 1616 s; 1527 s; 1272 s; ¹H *NMR* (CD₃CN, 500 MHz, ppm): 2,10 m (8H, -CH₂- β wzgl. -CO₂-); 3,6 m (40 H, N-CH₂-CH₂-N i -CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 4,35 m (8H, -CH₂- α wzgl. -CO₂-); 7,39 s (2H, HC=N w pierścieniu); 7,44 s (2H, HC=N w pierścieniu); 7,58 s (2H, HC=N w pierścieniu); 7,60 s (2H, HC=N w pierścieniu); 7,63 s (2H, HC=N w pierścieniu); 7,65 s (4H, C=CH-N); 7,66 s (2H, HC=N w pierścieniu); 7,81 s (2H, HC=N w pierścieniu); 7,83 s (2H, HC=N w pierścieniu); 8,10 s (2H, -NH); 8,16 s (2H, -NH); ¹³C *NMR* (CDCl₃, 125 MHz, ppm): 28,1 (-CH₂- β wzgl. -CO₂-), 50,7 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 58,2 (N-CH₂-CH₂-N); 58,3 (N-CH₂-CH₂-N); 58,5 (N-CH₂-CH₂-N); 58,6 (N-CH₂-CH₂-N); 59,3 (N-CH₂-CH₂-N); 59,4 (N-CH₂-CH₂-N); 62,8 (-CH₂- α wzgl. -CO₂-); 63,5 (-CH₂- α wzgl. -CO₂-); 98,0 (4° at. C w pierścieniu neutralnym); 98,2 (4° at. C w pierścieniu kationowym); 103,5 (4° at. C w pierścieniu kationowym); 153,7 (HC=N w pierścieniu kationowym); 154,0 (HC=N w pierścieniu kationowym); 154,8 (N=CH w pierścieniu neutralnym); 159,4 (HC=N w pierścieniu kationowym); 159,6 (HC=N w pierścieniu kationowym); 162,8 (C=CH-N), 163,1 (C=CH-N); 166,6 (-CO₂-).

Cu_kNi_n-C₁

Bis(heksafluorofosforan) 3,15-dioksa-2,16-diokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,7,9³,9⁶,9¹⁰,9¹³,11-dekaaza-[1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]niklo(II)-[9(1,8)-cyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-cykloheksadekafano-8,9-dieniu

Syntezę kompleksu **Cu_kNi_n-C₁** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **Ni_kNi_n-C₁**. Uzyskując wydajność 62 %. Obliczony skład elementarny dla C₃₀H₄₀N₁₀O₄P₂F₁₂NiCu · H₂O (1034,87): C 34,82; H 4,09; N 13,53 %; wyznaczony: C 34,84; H 4,08; N 13,52 %; *MS* (ESI *MS*, CH₃CN, *m/z*): 362,6 ([C₃₀H₄₀N₁₀O₄NiCu]²⁺); 724,2

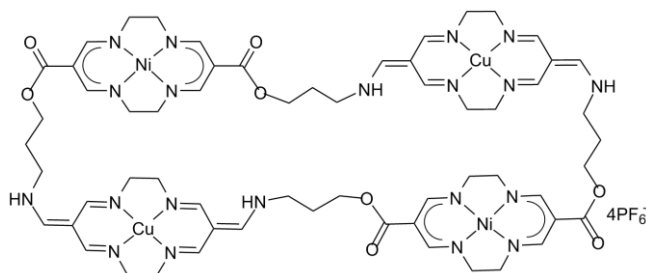
$([\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{NiCu}]^{2+} - \text{H}^+); 870,1$
 $([\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{NiCu}]^{2+} + \text{PF}_6^-); IR (\text{nujol}, \text{cm}^{-1}): 3202 \text{ w};$
 $1664 \text{ m}; 1615 \text{ s}; 1527 \text{ s}; 1273 \text{ s}.$



$4\text{Cu}_k\text{Ni}_n$

Tetrakis(heksafluorofosforan) 3,15,19,31-tetraoksa-2,16,18,32-tetraokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,7,9³,9⁶,9¹⁰,9¹³,11,17³,17⁶,17¹⁰,17¹³,23,25³,25⁶,25¹⁰,25¹³,27-eikoozaaza-[1(1,8)-dicyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)- κ^4N]niklo(II)-[17(1,8)-dicyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)- κ^4N]miedzio(II)-[9(1,8)-dicyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno- κ^4N]niklo(II)-[25(1,8)-dicyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)- κ^4N]miedzio(II)-cyklodotriakontafano-8,9,24,25-tetraenu

Kompleks $4\text{Cu}_k\text{Ni}_n$ otrzymano jako produkt uboczny podczas syntezy bismakrocyklicznej pochodnej $\text{Ni}_k\text{Ni}_n\text{-C}_1$ opisanej powyżej. Uzyskując wydajność 0,3 %. Obliczony skład elementarny dla



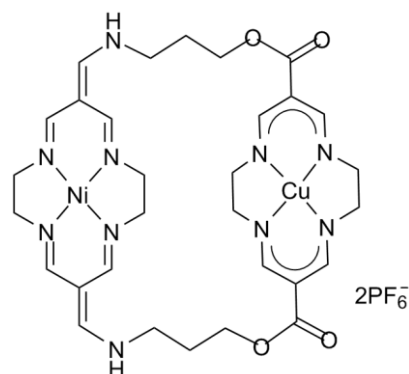
$\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_{20}\text{O}_8 \text{ P}_4\text{F}_{24}\text{Ni}_2\text{Cu}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2069,03): C 35,12; H 4,03; N 13,65 %; wyznaczony: C 35,32; H 4,20; N 13,59 %; *MS* (ESI MS, CH_3CN , m/z): 362,7 ($[\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_{20}\text{O}_8\text{Ni}_2\text{Cu}_2]^{4+}$); 483,2 ($[\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_{20}\text{O}_8\text{Ni}_2\text{Cu}_2]^{4+} - \text{H}^+$); 531,9 ($[\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_{20}\text{O}_8\text{Ni}_2\text{Cu}_2]^{4+} + \text{PF}_6^-$); 870,3 ($[\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_{20}\text{O}_8\text{Ni}_2\text{Cu}_2]^{4+} + 2\text{PF}_6^-$); *IR* ($\text{nujol}, \text{cm}^{-1}$): 3212 w; 1664 m; 1617 s; 1532 s; 1273 s.

$\text{Ni}_k\text{Cu}_n\text{-C}_1$

Bis(heksafluorofosforan) 3,15-dioksa-2,16-diokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,7,9³,9⁶,9¹⁰,9¹³,11-dekaaza-1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)- κ^4N]miedzio(II)-[9(1,8)-cyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)- κ^4N]niklo(II)-cykloheksadekafano-8,9-dienu

Syntezę $\text{Ni}_k\text{Cu}_n\text{-C}_1$ przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano $\text{Ni}_k\text{Ni}_n\text{-C}_1$. Uzyskując wydajność 64 %. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{P}_2\text{F}_{12}\text{NiCu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1034,87): C 34,22; H 4,21; N 13,30 %; wyznaczony: C 34,18;

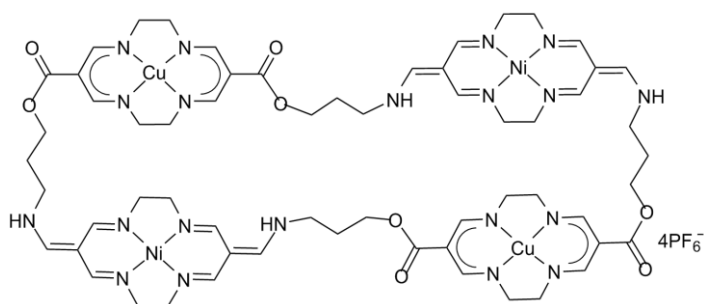
H 3,93; N 13,45 %; *MS* (ESI, CH₃CN, m/z): 362,6 ([C₃₀H₄₀N₁₀O₄NiCu]²⁺); 724,2 ([C₃₀H₄₀N₁₀O₄NiCu]²⁺ - H⁺); 870,2 ([C₃₀H₄₀N₁₀O₄NiCu]²⁺ + PF₆⁻); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3199 w; 1661 s; 1615 s; 1536 s; 1270 s.



4Ni_kCu_n

Tetrakis(heksafluorofosforan) 3,15,19,31-tetraoksa-2,16,18,32-tetraokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,7,9³,9⁶,9¹⁰,9¹³,11,17³,17⁶,17¹⁰,17¹³,23,25³,25⁶,25¹⁰,25¹³,27-eikoozaaza-[1(1,8)-dicyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-[17(1,8)-dicyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]niklo(II)-[9(1,8)-dicyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno-κ⁴N]miedzio(II)-[25(1,8)-dicyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)-κ⁴N]niklo(II)-cyklotriakontafano-8,9,24,25-tetraenu

Kompleks **4Ni_kCu_n** otrzymano jako produkt uboczny podczas syntezy bismakrocyklicznej pochodnej **Ni_kNi_n-C₁** opisanej powyżej. Wydajność z jaką uzyskano ten produkt wynosiła 1,2 %.



Obliczony skład elementarny dla C₆₀H₈₀N₂₀O₈ P₄F₂₄Ni₂Cu₂·2H₂O (2069,03): C 34,82; H 4,09; N 13,53 %; wyznaczony: C 34,68; H 4,08; N 13,63 %; *MS* (ESI, CH₃CN, m/z): 362,7 ([C₆₀H₈₀N₂₀O₈Ni₂Cu₂]⁴⁺); 483,2 ([C₆₀H₈₀N₂₀O₈Ni₂Cu₂]⁴⁺ - H⁺); 531,9 ([C₆₀H₈₀N₂₀O₈Ni₂Cu₂]⁴⁺ + PF₆⁻); 870,3 ([C₆₀H₈₀N₂₀O₈Ni₂Cu₂]⁴⁺ + 2PF₆⁻); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3206 w; 1663 m; 1614 s; 1537 s; 1268 s.

Cu_kCu_n-C₁

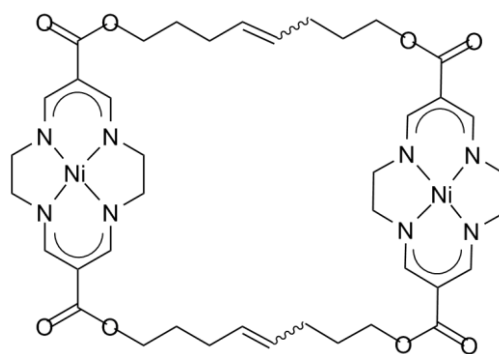
Bis(heksafluorofosforan) 3,15-dioksa-2,16-diokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,7,9³,9⁶,9¹⁰,9¹³,11-dekaaza-[1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-[9(1,8)-cyklotetradeka-2,6,9,13-tetraeno(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-cykloheksadekafano-8,9-dienu

3.6 Synteza kompleksów neutralnych – reakcja metatezy

3Ni₂

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,14³,14⁶,14¹⁰,14¹³-Oktaaza-3,12,16,25-tetraoksa-2,13,15,26-tetraokso-1,14-
bis[(1,8-cyklotetradekanato-(2-)-κ⁴N)dinikiel(II)]cykloheksakozafano-
1¹,1⁶,1⁸,1¹³,7,14¹,14⁶,14⁸,14¹³,20-dekaen

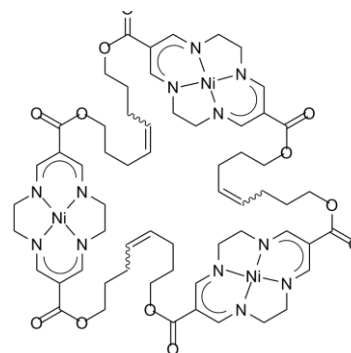
W atmosferze argonu rozpuszczono kompleks **2Ni** (0,1 g; 0,2 mmol) w 30 ml suchego dichlorometanu i dodano katalizator Grubbsa I generacji (0,017 g; 0,02 mmol). Reakcje prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, a jej postęp kontrolowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Po stwierdzeniu zaniku substratu mieszanina reakcyjna została ochłodzona, a rozpuszczalnik częściowo odparowany. Surowy produkt oczyszczono następnie za pomocą chromatografii kolumnowej wykonanej pod zmniejszonym ciśnieniem (*ang. dry column vacuum chromatography - DCVC*). Rozdział mieszaniny reakcyjnej przeprowadzono stosując żel krzemionkowy do preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej (*Merck, Silica Gel*), a jako eluent wykorzystano układ dichlorometan:metanol w stosunku 99:1. Kompleks **3Ni₂** został zebrany jako pierwsze barwne pasmo w ilości 0,02 g (wyd. 22 %), natomiast drugim pasmem okazał się trimer **3Ni₃** (wyd. 8 %). Obliczony skład elementarny dla C₄₀H₅₂N₈O₈Ni₂ (890,28): C 53,96; H 5,89; N 12,59 %; wyznaczony: C 53,81; H 5,82; N 12,49 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 888,2 ([C₄₀H₅₂N₈O₈Ni₂]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1671 s; 1601 s; 1532 s; 1273 m; 1121 m; ¹H *NMR* (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 1,72 m (4H, -CH₂- β wzgl. -CO₂-); 2,09 m (8H, -CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 3,38 s (16H, N-CH₂-CH₂-N); 4,14 t (8H, *J* = 6,4 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂-); 5,45 m (4H, -CH- δ wzgl. -CO₂-); 7,80 s (8H, -CH=N w pierścieniu); ¹³C *NMR* (CDCl₃, 125 MHz, ppm): 28,8 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂-); 29,6 (-CH₂- β wzgl. -CO₂-); 58,7 (N-CH₂-CH₂-N); 62,8 (-CH₂- α wzgl. -CO₂-); 98,3 (4 ° at. C w pierścieniu); 129,9 (-CH- δ wzgl. -CO₂-); 154,8 (-CH=N w pierścieniu); 167,8 (C=O).



3Ni₃

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,14³,14⁶,14¹⁰,14¹³,27³,27⁶,27¹⁰,27¹³-Dodekaaza-3,12,16,25,29,38-heksaoksa-2,13,15,26,28,39-heksaokso-1,14,27-tris[(1,8-cyklotetradekanato-(2)-κ⁴N)nikiel(II)]cyklononatriakontafano-1¹,1⁶,1⁸,1¹³,7,14¹,14⁶,14⁸,14¹³,20,27¹,27⁶,27⁸,27¹³,33-pentadekaen

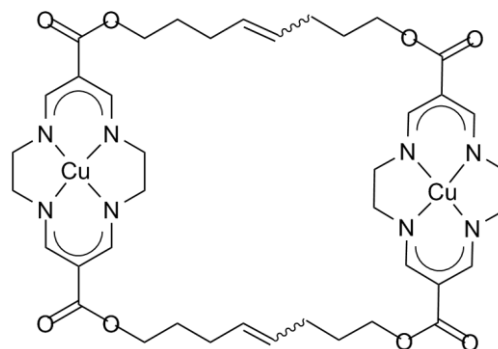
Kompleks **3Ni₃** otrzymano jako produkt uboczny podczas syntezy bismakrocyklicznej pochodnej **3Ni₂** opisanej powyżej. Wydajność z jaką uzyskano ten produkt wynosiła 8 %. *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 1332,3 ([C₆₀H₇₈N₁₂O₁₂Ni₃]⁺).



3Cu₂

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,14³,14⁶,14¹⁰,14¹³-Oktaaza-3,12,16,25-tetraoksa-2,13,15,26-tetraokso-1,14-bis[(1,8-cyklotetradekanato-(2)-κ⁴N)miedź(II)]cykloheksakozafano-1¹,1⁶,1⁸,1¹³,7,14¹,14⁶,14⁸,14¹³,20-dekaen

Syntezę **3Cu₂** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **2Ni**. Uzyskując wydajność 26 %. Obliczony skład elementarny dla C₄₀H₅₂N₈O₈Cu₂ (899,98): C 53,38; H 5,82; N 12,45 %; wyznaczony: C 53,29; H 5,77; N 12,38 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 898,2 ([C₄₀H₅₂N₈O₈Ni₂]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1668 s; 1606 s; 1529 s; 1280 m; 1116 m.

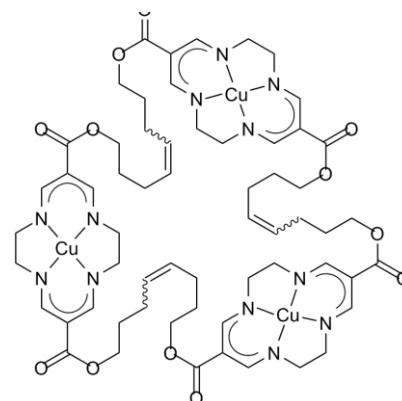


3Cu₃

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,14³,14⁶,14¹⁰,14¹³,27³,27⁶,27¹⁰,27¹³-Dodekaaza-3,12,16,25,29,38-heksaoksa-2,13,15,26,28,39-heksaokso-1,14,27-tris[(1,8-cyklotetradekanato-(2)-

κ^4N miedź(II)]cyklononatrikontafano-1¹,1⁶,1⁸,1¹³,7,14¹,14⁶,14⁸,14¹³,20,27¹,27⁶,27⁸,27¹³,33-
pentadekaen

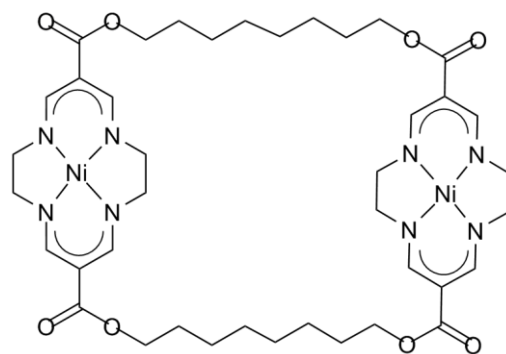
Kompleks **3Cu₃** otrzymano jako produkt uboczny podczas syntezy bismakrocyklicznej pochodnej **3Cu₂** opisanej powyżej. Uzyskując wydajność 10 %. Obliczony skład elementarny dla C₆₀H₇₈N₁₂O₁₂Cu₃ (1349,97): C 53,38; H 5,82; N 12,45 %; wyznaczony: C 53,29; H 5,77; N 12,38 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 1347,3 ([C₆₀H₇₈N₁₂O₁₂Cu₃]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1670 s; 1602 s; 1532 s; 1280 m; 1110 m.



4Ni₂

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,14³,14⁶,14¹⁰,14¹³-Oktaaza-3,12,16,25-tetraoksa-2,13,15,26-tetraokso-1,14-
bis[(1,8-cyklotetradekanato-(2-)- κ^4N)nikiel(II)]-cykloheksakozafano-
1¹,1⁶,1⁸,1¹³,14¹,14⁶,14⁸,14¹³-oktaena

Kompleks **3Ni₂** (0,1 g; 0,11 mmol) został rozpuszczony w 50 ml dichlorometanu, następnie dodano hydryd 2-nitrobenzenosulfonylu (NBSH) (0,33 g; 1,52 mmol) i trietyloaminę (0,11 g; 1,08 mmol). Całość mieszano w temperaturze pokojowej w atmosferze gazu obojętnego, aż do momentu gdy na podstawie chromatografii cienkowarstwowej (TLC) stwierdzono zaniku substratu. Kolejno mieszanina reakcyjna została przemyta nasyconym roztworem węgla sodu (3 × 70 ml) i wysuszona MgSO₄. Po częściowym odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość naniesiono na kolumnę wypełnioną żel krzemionkowym do preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej (Merck, Silica Gel 60). Rozdział związków prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem, a jako eluent zastosowano dichlorometan z dodatkiem metanol w stosunku 99:1. Otrzymano 0,04 g (wyd. 40 %) czystego produktu. Obliczony skład elementarny dla C₄₀H₅₆N₈O₈Ni₂ (894,31): C 53,72; H 6,31; N 12,53 %; wyznaczony: C 53,57; H 6,31; N 12,23 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 892,2 ([C₄₀H₅₆N₈O₈Ni₂]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1674 s; 1598 s; 1524 m;

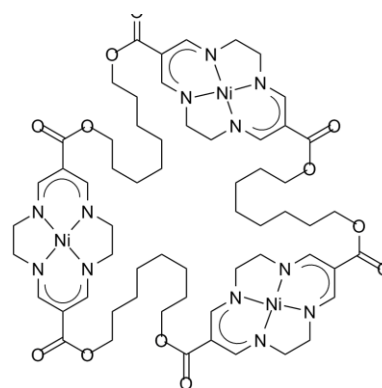


1268 m; 1112 m; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): 1,37 – 1,44 m (16H, $-\text{CH}_2-$ δ i γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 1,66 p (8H, $J = 5,2$ Hz, $-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); 3,35 s (16H, N- CH_2 - CH_2 -N); 4,15 t (4H, $J = 5,7$ Hz, $-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 7,76 s (4H, $-\text{CH}-\text{N}$ w pierścieniu); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): 25,8 ($-\text{CH}_2-$ δ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 28,7 ($-\text{CH}_2-$ β i γ wzgl. $-\text{CO}_2-$); 58,7 (N- CH_2 - CH_2 -N); 63,5 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 98,5 (4° at. C w pierścieniu); 154,7 ($-\text{CH}-\text{N}$ w pierścieniu); 167,8 (C=O).

4Ni₃

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,14³,14⁶,14¹⁰,14¹³,27³,27⁶,27¹⁰,27¹³-Dodekaaza-3,12,16,25,29,38-heksaoksa-2,13,15,26,28,39-heksaokso-1,14,27-tris[(1,8-cyklotetradekanato-(2-)- $\kappa^4\text{N}$)nikiel(II)]-cyklononatriakontafano-1¹,1⁶,1⁸,1¹³,14¹,14⁶,14⁸,14¹³,27¹,27⁶,27⁸,27¹³-dodekaena

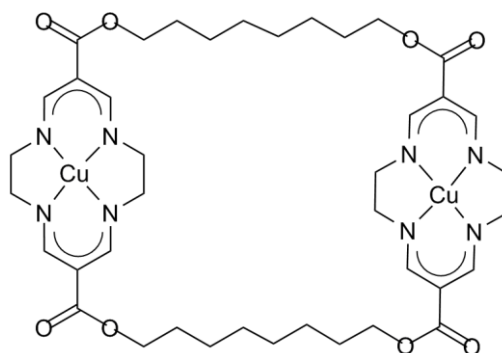
Syntezę **4Ni₃** przeprowadzono analogicznie do powyższej procedury, według której otrzymano **4Ni₂**. Uzyskując wydajność 13 %. *MS* (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, m/z): 1338,6 ($[\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Ni}_3]^+$); 1361,6 ($[\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Ni}_3] + \text{Na}^+$).



4Cu₂

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,14³,14⁶,14¹⁰,14¹³-Oktaaza-3,12,16,25-tetraoksa-2,13,15,26-tetraokso-1,14-bis[(1,8-cyklotetradekanato-(2-)- $\kappa^4\text{N}$)miedź(II)]-cykloheksakozafano-1¹,1⁶,1⁸,1¹³,14¹,14⁶,14⁸,14¹³-oktaena

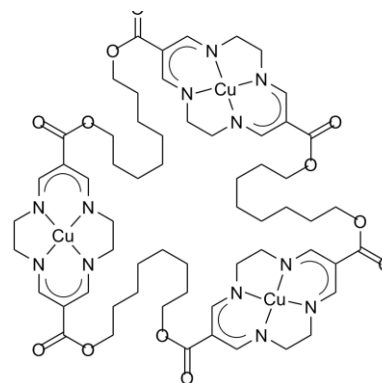
Syntezę **4Cu₂** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **4Ni₂**. Uzyskując wydajność 38 %. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}_2$ (904,01): C 53,14; H 6,24; N 12,40 %; wyznaczony: C 53,19; H 6,29; N 12,45 %; *MS* (FD, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, m/z): 902,2 ($[\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}_2]^+$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 1676 s; 1606 s; 1552 m; 1268 s; 1124 m.



4Cu₃

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,14³,14⁶,14¹⁰,14¹³,27³,27⁶,27¹⁰,27¹³-Dodekaaza-3,12,16,25,29,38-heksaoksa-2,13,15,26,28,39-heksaokso-1,14,27-tris[(1,8-cyklotetradekanato-(2-)-κ⁴N)miedź(II)]-cyklononatriakontafano-1¹,1⁶,1⁸,1¹³,14¹,14⁶,14⁸,14¹³,27¹,27⁶,27⁸,27¹³-dodekaena

Syntezę kompleksu **4Cu₃** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano związek **4Ni₂**. Wydajność z jaką uzyskano ten produkt wyniosła 45 %. Obliczony skład elementarny dla C₆₀H₈₄N₁₂O₁₂Cu₃ (1356,02): C 53,14; H 6,24; N 12,40 %; wyznaczony: C 53,17; H 6,31; N 12,48 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 1353,4 ([C₆₀H₈₄N₁₂O₁₂Cu₃]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1675 s; 1607 s; 1553 s; 1266 m; 1122 m.

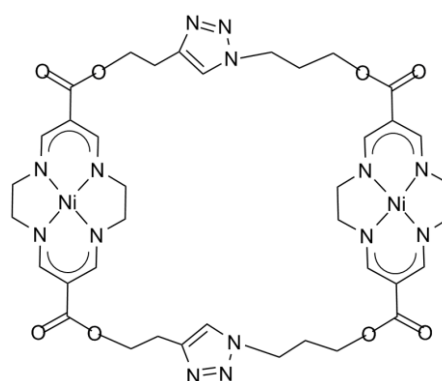


3.7 Synteza kompleksów neutralnych – cykloaddycja 1,3-dipolarna

6NiNi-1

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,12³,12⁶,12¹⁰,12¹³-Oktaaza-3,10,14,21-tetraoksa-2,11,13,22-tetraokso-6,18-bis[(1,3)-triazola]-1,12-bis[(1,8-cyklotetradekanato(2-)-κ⁴N)nikiel(II)]-cyklodokozafano-1¹,1⁶,1⁸,1¹³,12¹,12⁶,12⁸,12¹³-oktaen

Po rozpuszczeniu w mieszaninie 250 ml dichlorometanu i 20 ml metanolu kompleksu **7Ni** (0,35 g; 0,8 mmol) dodano tris[(1-benzylo-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)metylo]aminy (TBTA) (0,85 g; 1,6 mmol), jodek miedzi(I) (0,61 g; 3,2 mmol) oraz uprzednio przygotowany roztwór pochodnej azydku **NiN₃-C₁** (0,41 g; 0,8 mmol) rozpuszczonej w 50 ml CH₂Cl₂. Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej przez około 72 godziny, aż do zaniku substratu, który stwierdzono na podstawie wykonywanych płytek z żelom krzemionkowym (TLC). Po częściowym odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość naniesiono na kolumnę wypełnioną żelom krzemionkowym do preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej (*Merck, Silica*

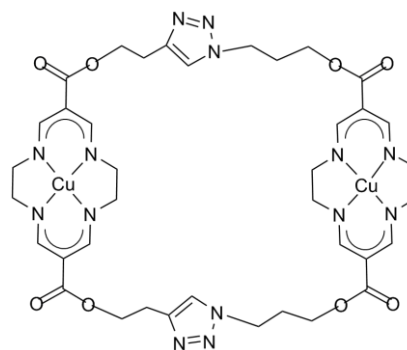


Gel 60). Rozdział związków prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem, a jako eluent zastosowano dichlorometan-metanol w stosunku 95:5. Otrzymano 0,362 g (wyd. 24 %) czystego kompleksu 9NiNi-1. Obliczony skład elementarny dla $C_{38}H_{46}N_{14}O_8Ni_2$ (944,25): C 48,34; H 4,91; N 20,77 %; wyznaczony: C 48,37; H 5,02; N 20,68 %; *MS* (FD, CH_2Cl_2/CH_3OH , m/z): 942,2 ($[C_{38}H_{46}N_{14}O_8Ni_2]^+$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 1668 m; 1602 m; 1537 w; 1444 s; 1275 w; 1121 w; 1H *NMR* ($CDCl_3$, 500 MHz, ppm): 2,28 p (4H, $J = 5,9$ Hz, $-CH_2-$ β wzgl. $-CO_2-$ w łączniku propylenowym); 3,12 t (4H, $J = 6,3$ Hz, $-CH_2-$ β wzgl. $-CO_2-$ w łączniku etylenowym); 3,31 s (8H, N- CH_2-CH_2-N); 3,39 s (8H, N- CH_2-CH_2-N); 4,19 t (4H, $J = 5,9$ Hz, $-CH_2-$ α wzgl. $-CO_2-$ w łączniku propylenowym); 4,42–4,48 m (8H, $-CH_2-$ α wzgl. $-CO_2-$ w łączniku etylenowym i $-CH_2-$ γ wzgl. $-CO_2-$ w łączniku propylenowym); 7,33 s (2H, $-CH=$ w pierścieniu triazolowym); 7,62 s (4H, $-CH=N$ w pierścieniu cyklidenowym); 7,72 s (4H, $-CH=N$ w pierścieniu cyklidenowym). ^{13}C *NMR* ($CDCl_3$, 125 MHz, ppm): 26,0 ($-CH_2-$ β wzgl. $-CO_2-$ w łączniku etylenowym); 29,7 ($-CH_2-$ β wzgl. $-CO_2-$ w łączniku propylenowym); 48,0 ($-CH_2-$ γ wzgl. $-CO_2-$ w łączniku propylenowym); 58,7 (N- CH_2-CH_2-N); 60,6 ($-CH_2-$ α wzgl. $-CO_2-$ w łączniku etylenowym); 61,7 ($-CH_2-$ α wzgl. $-CO_2-$ w łączniku propylenowym); 97,9 (4° at. C w pierścieniu cyklidenowym); 98,2 (4° at. C w pierścieniu cyklidenowym); 121,7 ($-CH=$ w pierścieniu triazolowym); 144,6 (4° atom C w pierścieniu triazolowym); 154,7 ($-CH=N$ w pierścieniu cyklidenowym); 167,2 (C=O); 167,5 (C=O).

6CuCu-1

$1^3,1^6,1^{10},1^{13},12^3,12^6,12^{10},12^{13}$ -Oktaaza-3,10,14,21-tetraoksa-2,11,13,22-tetraokso-6,18-bis[(1,3)-triazola]-1,12-bis[(1,8-cyklotetradekanato(2-)- κ^4N)miedzi(II)]-cyklodokoza-fano- $1^1,1^6,1^8,1^{13},12^1,12^6,12^8,12^{13}$ -oktaen

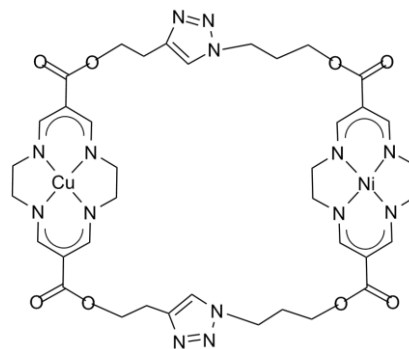
Syntezę **6CuCu-1** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **6NiNi-1**. Uzyskując wydajność 18%. Obliczony skład elementarny dla $C_{38}H_{46}N_{14}O_8Cu_2$ (953,95): C 47,84; H 4,86; N 20,56 %; wyznaczony: C 47,88; H 4,90; N 20,61 %; *MS* (FD, CH_2Cl_2/CH_3OH , m/z): 952,1 ($[C_{38}H_{46}N_{14}O_8Cu_2]^+$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 1662 m; 1600 m; 1539 w; 1448 s; 1276 w; 1121 w.



6CuNi-1

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,12³,12⁶,12¹⁰,12¹³-Oktaaza-3,10,14,21-tetraoksa-2,11,13,22-tetraokso-6,18-bis[(1,3)-triazola]-1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-12(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]nikiel(II)

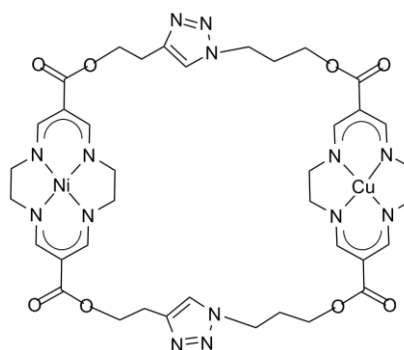
Syntezę **6CuNi-1** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **6NiNi-1**. Uzyskując wydajność 20 %. Obliczony skład elementarny dla C₃₈H₄₆N₁₄O₈CuNi (949,10): C 48,09; H 4,89; N 20,66 %; wyznaczony: C 48,23; H 4,97; N 20,71 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 947,1 ([C₃₈H₄₆N₁₄O₈CuNi]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1668 m; 1601 m; 1551 w; 1463 w; 1276 w; 1121 w.



6NiCu-1

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,12³,12⁶,12¹⁰,12¹³-Oktaaza-3,10,14,21-tetraoksa-2,11,13,22-tetraokso-7,17-bis[(1,3)-triazola]-1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]miedzio(II)-12(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)-κ⁴N]nikiel(II)

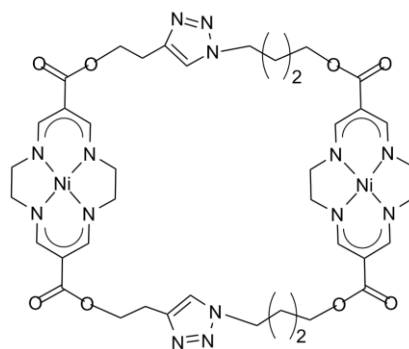
Syntezę **6NiCu-1** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **6NiNi-1**. Uzyskując wydajność 22 %. Obliczony skład elementarny dla C₃₈H₄₆N₁₄O₈CuNi (949,10): C 48,09; H 4,89; N 20,66 %; wyznaczony: C 48,14; H 4,82; N 20,62 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 947,1 ([C₃₈H₄₆N₁₄O₈CuNi]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1672 m; 1600 m; 1540 w; 1463 w; 1270 w; 1118 w.



6NiNi-2

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,13³,13⁶,13¹⁰,13¹³-Oktaaza-3,11,15,23-tetraoksa-2,12,14,24-tetraokso-6,20-
bis[(1,3)-triazola]-1,13-bis[(1,8)-cyklotetradekano-(2-)-κ⁴N]nikiel(II)]-ocyklotetrakozafano-
1¹,1⁶,1⁸,1¹³,13¹,13⁶,13⁸,13¹³-oktaena

Syntezę **6NiNi-2** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **6NiNi-1**. Uzyskując wydajność 16%. Obliczony skład elementarny dla C₄₀H₅₀N₁₄O₈Ni₂ (972,30): C 49,41; H 5,18; N 20,17 %; wyznaczony: C 49,57; H 5,06; N 20,41 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 970,2 ([C₄₀H₅₀N₁₄O₈Ni₂]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1674 m; 1600 m; 1532 w; 1462 s; 1271 w;

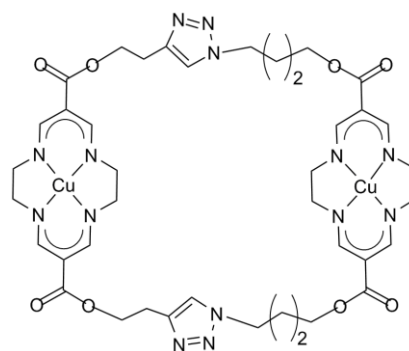


1118 w; ¹H *NMR* (CDCl₃, 500 MHz, ppm): 1,71 p (4H, *J* = 6,7 Hz, -CH₂- γ wzgl. -CO₂- w łączniku butylowym); 2,01 p (4H, *J* = 6,7 Hz, -CH₂- β wzgl. -CO₂ w łączniku butylowym); 3,02–3,18 m (4H, -CH₂- β wzgl. -CO₂- w łączniku etylenowym); 3,32 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 3,38 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,19 t (4H, *J* = 5,8 Hz, -CH₂- α wzgl. -CO₂- w łączniku butylowym); 4,38–4,51 m (8H, -CH₂- α wzgl. -CO₂- w łączniku etylenowym i -CH₂- δ wzgl. -CO₂- w łączniku butylowym); 7,47 s (2H, -CH= w pierścieniu triazolowym); 7,68 s (4H, -CH=N w pierścieniu); 7,74 s (4H, -CH=N w pierścieniu); ¹³C *NMR* (CDCl₃, 125 MHz, ppm): 25,9 (-CH₂- γ wzgl. -CO₂ w łączniku butylowym); 26,0 (-CH₂- β wzgl. -CO₂ w łączniku etylenowym); 27,2 (-CH₂- β wzgl. -CO₂ w łączniku butylowym); 49,8 (-CH₂- δ wzgl. -CO₂- w łączniku butylowym); 58,7 (N-CH₂-CH₂-N); 62,1 (-CH₂- α wzgl. -CO₂- w łączniku etylenowym); 61,7 (-CH₂- α wzgl. -CO₂- w łączniku butylowym); 98,0 (4° at. C w pierścieniu cyklidenowym); 98,1 (4° at. C w pierścieniu cyklidenowym); 121,5 (-CH= w pierścieniu triazolowym); 145,1 (4° at. C w pierścieniu triazolowym); 154,7 (-CH=N w pierścieniu); 167,6 (C=O); 167,7 (C=O).

6CuCu-2

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,13³,13⁶,13¹⁰,13¹³-Oktaaza-3,11,15,23-tetraoksa-2,12,14,24-tetraokso-6,20-
bis[(1,3)-triazola]-1,13-bis[(1,8)-cyklotetradekano-(2-)-κ⁴N]miedź(II)]-cyklotetrakozafano-
1¹,1⁶,1⁸,1¹³,13¹,13⁶,13⁸,13¹³-oktaena

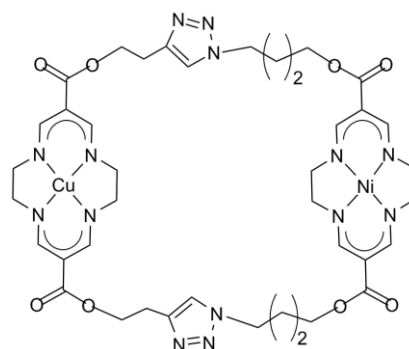
Syntezę **6CuCu-2** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **6NiNi-1**. Uzyskując wydajność 12%. Obliczony skład elementarny dla $C_{40}H_{50}N_{14}O_8Cu_2$ (982,01): C 48,92; H 5,13; N 19,97 %; wyznaczony: C 49,03; H 4,88; N 20,15 %; *MS* (FD, $CH_2Cl_2-CH_3OH$, m/z): 980,2 ($[C_{40}H_{50}N_{14}O_8Cu_2]^+$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 1673 m; 1599 m; 1546 w; 1459 s; 1262 w; 1119 w.



6CuNi-2

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,13³,13⁶,13¹⁰,13¹³-Oktaaza-3,11,15,23-tetraoksa-2,12,14,24-tetraokso-6,20-bis[(1,3)-triazola]-1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)- κ^4N]miedzio(II)-13(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)- κ^4N]nikiel(II)

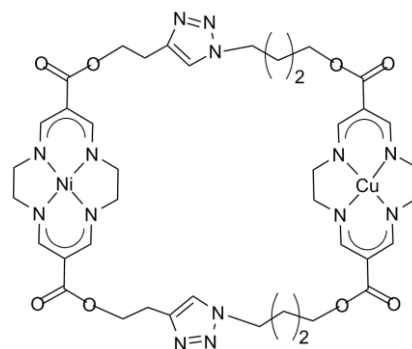
Syntezę **6CuNi-2** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **6NiNi-1**. Uzyskując wydajność 14 %. Obliczony skład elementarny dla $C_{40}H_{50}N_{14}O_8CuNi$ (977,15): C 49,17; H 5,16; N 20,07 %; wyznaczony: C 49,06; H 5,21; N 20,18 %; *MS* (FD, CH_2Cl_2/CH_3OH , m/z): 975,2 ($[C_{40}H_{50}N_{14}O_8CuNi]^+$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 1675 m; 1602 m; 1541 w; 1463 s; 1272 w; 1120 w.



6NiCu-2

1³,1⁶,1¹⁰,1¹³,13³,13⁶,13¹⁰,13¹³-Oktaaza-3,11,15,23-tetraoksa-2,12,14,24-tetraokso-8,18-bis[(1,3)-triazola]-1(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)- κ^4N]miedzio(II)-13(1,8)-cyklotetradeka-1,6,8,13-tetraenato(2-)- κ^4N]nikiel(II)

Syntezę **6NiCu-2** przeprowadzono według procedury, na podstawie której otrzymano **6NiNi-1**. Uzyskując wydajność 14 %. Obliczony skład elementarny $C_{40}H_{50}N_{14}O_8CuNi$ (977,15): C 49,17; H 5,16; N 20,07 %; wyznaczony: C 49,06; H 5,27; N 20,24 %; *MS* (FD,



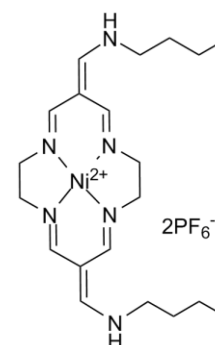
CH₂Cl₂/CH₃OH, *m/z*): 975,1 ([C₄₀H₅₀N₁₄O₈CuNi]⁺); *IR* (nujol, cm⁻¹): 1674 m; 1607 m; 1539 w; 1462 s; 1272 w; 1119 w.

3.2.7 Synteza monomerycznych pochodnych kationowych

NiBu

Bis(heksafluorofosforan) [6,13-bis(butyloaminometylideno)-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,7,11,14-tetraeno-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]niklu(II)

W 25 ml suchego acetonitrylu rozpuszczono 0,15 g (0,24 mmol) **NiOMe** i dodano 0,06 ml (0,6 mmol) butyloaminy. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji do roztworu dodano 0,5 g heksafluorofosforanu amonu i 100 ml wody zakwaszonej 0,5 ml HCl. Produkt oczyszczono za pomocą krystalizacji z CH₃CN/H₂O przez powolne odparowanie rozpuszczalnika. Uzyskano w ten sposób pochodną **NiBu** z wydajnością 73 % (0,14 g). Obliczony

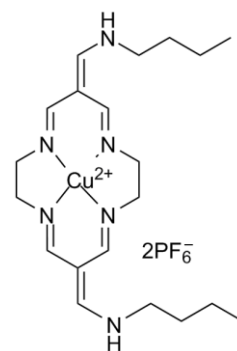


skład elementarny dla C₂₀H₃₄N₆O₄NiP₂F₁₂ (706,15): C 34,0; H 4,9; N 11,9 %; wyznaczony: C 34,0; H 5,0; N 11,8 %; *MS* (FD, CH₂Cl₂, *m/z*): 208,1([C₂₀H₃₄N₆O₄Ni]²⁺); 415,2 ([C₂₀H₃₄N₆O₄Ni]²⁺ + H⁺); 561,20 ([C₂₀H₃₄N₆O₄Ni]²⁺ + PF₆⁻); *IR* (nujol, cm⁻¹): 3387 w; 1634 s; 1561 w; ¹H *NMR* (CD₃CN, 500 MHz, ppm): 0,93 t (6H, *J* = 7,2 Hz, -CH₂- δ wzgl. -NH), 1,36 se (4H, *J* = 7,3 Hz, -CH₂- γ wzgl. -NH), 1,62 q (4H, *J* = 7,1 Hz, -CH₂- β wzgl. -NH); 3,42 – 3,58 m (8H, N-CH₂-CH₂-N); 3,42 – 3,58 m (4H, -CH₂- α wzgl. -NH), 7,48 s (2H, HC=N); 7,59 s (2H, C=CH-N); 7,96 s (2H, HC=N); 8,08 d (2H, *J* = 16,0 Hz, -NH); ¹³C *NMR* (CD₃CN, 50 MHz, ppm): 13,7 (-CH₂- δ wzgl. -NH); 20,0 (-CH₂- γ wzgl. -NH); 32,3 (-CH₂- β wzgl. -NH), 51,4 (-CH₂- α wzgl. -NH); 59,3 (N-CH₂-CH₂-N); 59,5 (N-CH₂-CH₂-N); 60,2 (N-CH₂-CH₂-N); 60,4 (N-CH₂-CH₂-N); 104,0 (4° at. C w pierścieniu neutralnym); 155,0 (HC=N); 160,6 (HC=N); 163,8 (C=CH-N).

CuBu

Bis(heksafluorofosforan) [6,13-bis(butyloaminometylideno)-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,7,11,14-tetraeno-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]miedzi(II)

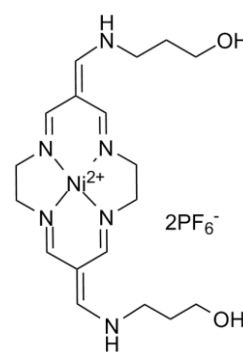
Syntezę **CuBu** przeprowadzono analogicznie do procedury, według której otrzymano **NiBu**. Uzyskując wydajność 79 %. Obliczony skład elementarny dla $C_{20}H_{34}N_6O_4CuP_2F_{12}$ (711,15): C 33,7; H 4,8; N 11,8 %; wyznaczony: C 33,4; H 4,9; N 11,8 %; *MS* (FD, CH_2Cl_2 , m/z): 210,5 ($[C_{20}H_{34}N_6O_4Cu]^{2+}$); 420,2 ($[C_{20}H_{34}N_6O_4Cu]^{2+} - H^+$); 566,2 ($[C_{20}H_{34}N_6O_4Cu]^{2+} + PF_6^-$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 3385 w; 1618 s; 1568 w.



Ni_kOH

Bis(heksafluorofosforan) 6,13-bis[(3-hydroksypropyloamino)metylideno]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,7,11,14-tetraeno-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]niklu(II)

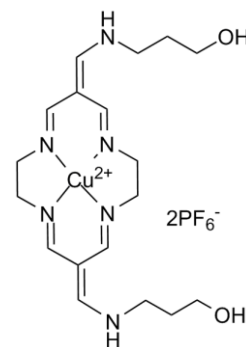
W celu otrzymania **Ni_kOH** do rozpuszczonej w suchym acetonitrylu (25 ml) pochodnej **NiOMe** (0,2 g; 0,32 mmol) dodano nadmiar alkoholu 3-aminopropylowego (0,24 ml; 3,2 mmol). Reakcje kontynuowano przez 24 h, a następnie uzyskaną mieszaninę produktów oczyszczano zgodnie z procedurą opisaną dla pochodnej **NiBu**. Wydajność z jaką uzyskano **Ni_kOH** wynosiła 34 % (0,08 g). Obliczony skład elementarny dla $C_{18}H_{30}N_6O_2P_2F_{12}Ni$ (711,09): C 30,40; H 4,25; N 11,82 %; wyznaczony: C 30,46; H 4,04; N 11,76 %; *MS* (ESI, CH_3CN , m/z): 210,1 ($[C_{18}H_{30}N_6O_2Ni]^{2+}$); 419,2 ($[C_{18}H_{30}N_6O_2Ni]^{2+} - H^+$); 565,1 ($[C_{18}H_{30}N_6O_2Ni]^{2+} + PF_6^-$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 3387 m; 2728 w; 1669 s; 1624 m; 1461 s; 1377 s; ¹H *NMR* (CD_3OD , 500 MHz, ppm): 1,81 p (4H, $J = 6,77$ Hz, $-CH_2-$ β wzgl. $-NH$); 2,77 m ($-CH_2-$ α względem $-NH$); 3,49 m (8H, $N-CH_2-CH_2-N$); 3,59 m (4H, $-CH_2-$ γ wzgl. $-NH$); 7,50 s (2H, $HC=N$); 7,66 s (2H, $C=CH-N$); 7,94 s (2H, $HC=N$); ¹³C *NMR* (CD_3CN , 125 MHz, ppm): 32,7 ($-CH_2-$ β wzgl. $-NH$); 49,2 ($-CH_2-$ α wzgl. $-NH$); 59,3 ($-CH_2-$ γ wzgl. $-NH$); 59,5 ($N-CH_2-CH_2-N$); 60,4 ($N-CH_2-CH_2-N$); 104,1 (4° at. C w pierścieniu cyklidienowym); 155,0 ($HC=N$); 160,7 ($HC=N$); 164,0 ($C=CH-N$).



Cu_kOH

Bis(heksafluorofosforan)6,13-bis[(3-hydroksypropyloamino)metylideno]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,7,11,14-tetraeno-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]miedzi(II)

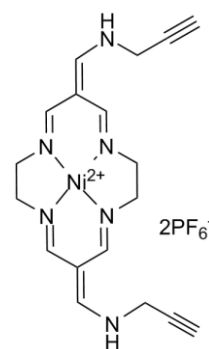
Synteze pochodnej **Cu_kOH** przeprowadzono według procedury, na podstawie której otrzymano **Ni_kOH**. Uzyskując wydajność 46 %. Obliczony skład elementarny dla C₁₈H₃₀N₆O₂P₂F₁₂Cu (715,94): C 30,20; H 4,22; N 11,74 %; wyznaczony: C 30,22; H 4,33; N 11,72 %; MS (ESI, CH₃CN, m/z): 212,6 ([C₁₈H₃₀N₆O₂Cu]²⁺); 424,2 ([C₁₈H₃₀N₆O₂Cu]²⁺); 570,1 ([C₁₈H₃₀N₆O₂Ni]²⁺ + PF₆⁻); IR (nujol, cm⁻¹): 3377 m; 2726 w; 1668 s; 1617 m; 1463 s; 1376 s.



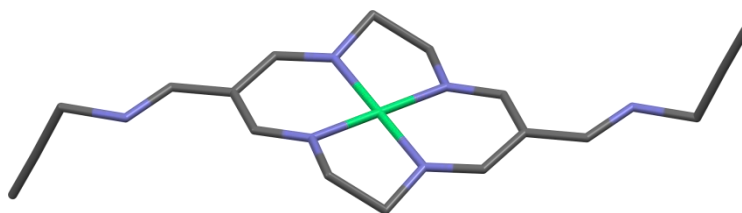
NiAc

Bis(heksafluorofosforan) [6,13-bis[(3-propyloamino)metylideno]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,7,11,14-tetraeno-(2-)-κ⁴N^{1,4,8,11}]niklu(II)

W celu otrzymania **NiAc** do rozpuszczonej w suchym acetonitrylu (20 ml) pochodnej **NiOMe** (0,2 g; 0,32 mmol) dodano nadmiar propargiloaminy (0,102 ml; 0,16 mmol). Reakcje kontynuowano przez 24 godziny, a następnie uzyskaną mieszaninę produktów oczyszczano zgodnie z procedurą opisaną dla pochodnej **NiBu**. Wydajność z jaką uzyskano **NiAc** wynosiła 81 % (0,174 g). Obliczony skład elementarny dla C₁₈H₂₂N₆NiP₂F₁₂ (671,3): C 32,22; H 3,30; N 12,52; %; wyznaczony:



C 31,94; H 3,20; N 12,40; %; ¹H NMR (CD₃CN, 500 MHz, ppm): 2,86 t (2H, *J* = 2,52 Hz, CH γ wzgl. -NH); 3,54 s (8H, N-CH₂-CH₂-N); 4,28 d (4H, *J* = 2,53 Hz, -CH₂- α wzgl. -NH), 7,74 s (2H, C=CH-N); 7,22-8,10 br s (4H, HC=N, HC=N); 8,18 s (2H, -NH); ¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz, ppm): 39,9 (-CH₂- α wzgl. -NH); 77,0 (-CH γ wzgl. -NH); 77,3 (-C≡); 60,0 (N-CH₂-CH₂-N); 105,0 (4° at. C w pierścieniu); 155,0 (HC=N); 160,6 (HC=N); 163,5 (C=CH-N).

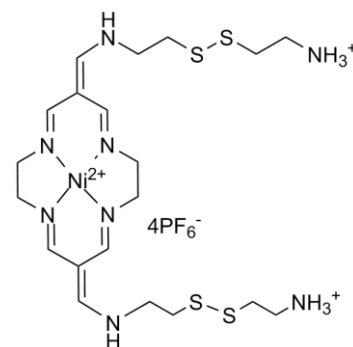


Rysunek 36 . Struktura rentgenograficzna kompleksu **NiAc**.

NiSS

Tetrakis(heksafluorofosforan) 6,13-bis[(amonioetyloedisulfanyloetyloamino)metylideno]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,7,11,14-tetraeno-(2-)- κ^4 N]niklu(II)

Pochodną **NiOMe** (0,3 g; 0,476 mmol) rozpuszczono w 20 ml acetonitrylu i wkropiono za pomocą pompy infuzyjnej przez 4 godziny do roztworu dichlorowodoru cystaminy (2,145 g; 9,54 mmol) i trietyloaminy (2,65 ml; 19,08 mmol) w 20 ml CH₃CN. Po 4 godzinach od zakończenia wkraplania surowy produkt strącono przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej 100 ml wody zakwaszonej CH₃COOH (1 ml) i z 1,0

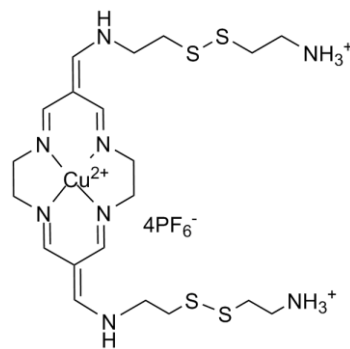


g NH₄PF₆. W celu dokładniejszego oczyszczenia uzyskany osad rozpuszczono w mieszaninie acetonitrylu i wody (1:1), a następnie wykonano rozdział chromatograficzny wykorzystując silanizowany żel krzemionkowy, a jako eluent zastosowano H₂O:CH₃CN 3:2 z 2 % NH₄PF₆. Główną frakcję wydzieloną z kolumny stanowił oczekiwany produkt, który otrzymano z wydajnością 48 % (0,27 g). Obliczony skład elementarny dla C₂₀H₃₈N₈S₄F₂₄P₄Cu (1157,38): C 20,76; H 3,31; N 9,68 %; wyznaczony: C 20,70; H 3,34; N 9,65 %; MS (ESI, CH₃CN, m/z): 287,1 ([C₂₀H₃₈N₈S₄Ni]⁴⁺ + 2H⁺); 360,7 ([C₂₀H₃₈N₈S₄Cu]⁴⁺ - H⁺ + PF₆⁻); 577,3 ([C₂₀H₃₈N₈S₄Ni]⁴⁺ + H⁺); 720,3 ([C₂₀H₃₈N₈S₄Cu]⁴⁺ - H⁺ + PF₆⁻); 1011,0 ([C₂₀H₃₈N₈S₄Cu]⁴⁺ + 3PF₆⁻); IR (nujol, cm⁻¹): 3385 m; 1671m; 1634 s; 1462 s; 1377 s; 1191 w; ¹H NMR (CD₃CN, 500 MHz, ppm): 2,92 t (4H, J = 6,8 Hz, -CH₂- β wzgl. -NH₃⁺); 2,94 t (4H, J = 6,4 Hz, CH₂- β wzgl. -NH); 3,25 t (4H, J = 6,8 Hz, -CH₂- α wzgl. -NH₃⁺); 3,52 m (8H, N-CH₂-CH₂-N); 3,77 t (4H, J = 6,4 Hz, -CH₂- α wzgl. -NH); 7,55 s (2H, HC=N); 7,70 s (2H, C=CH-N); 8,09 s (2H, HC=N); ¹³C NMR (CD₃CN, 125 MHz, ppm): 33,5 (-CH₂- β wzgl. -NH₃⁺); 36,5 (-CH₂- β wzgl. -NH); 38,0 (-CH₂- α wzgl. -NH₃⁺); 48,8 (-CH₂- α wzgl. -NH); 58,3 (N-CH₂-CH₂-N); 58,5 (N-CH₂-CH₂-N); 59,2 (N-CH₂-CH₂-N); 59,4 (N-CH₂-CH₂-N); 103,5 (4° at. C w pierścieniu cyklidenowym); 154,2 (HC=N); 159,9 (HC=N); 163,5 (C=CH-N).

CuSS

Tetrakis(heksafluorofosforan) 6,13-bis[(amonioetyloedisulfanyloetyloamino)metylideno]-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,7,11,14-tetraeno- κ^4 N]miedzi(II)

Pochodną **CuSS** otrzymano opierając się na procedurze syntezy **NiSS** (wyd. 43 %). Obliczony skład elementarny $C_{20}H_{38}N_8S_4F_{24}P_4Cu$ (1162,23): C 20,67; H 3,30; N 9,64 %; wyznaczony: C 20,81; H 3,26; N 9,72 %; *MS* (ESI, CH_3CN , *m/z*): 193,4 ($[C_{20}H_{38}N_8S_4Cu]^{4+} - H^+$); 289,5 ($[C_{20}H_{38}N_8S_4Cu]^{4+} - 2H^+$); 362,5 ($[C_{20}H_{38}N_8S_4Cu]^{4+} - H^+ + PF_6^-$); 435,5 ($[C_{20}H_{38}N_8S_4Cu]^{4+} + 2PF_6^-$); 870,0 ($[C_{20}H_{38}N_8S_4Cu]^{4+} - H^+ + 2PF_6^-$); 1015,9 ($[C_{20}H_{38}N_8S_4Cu]^{4+} + 3PF_6^-$); *IR* (nujol, cm^{-1}): 3278 m; 1664 m; 1617 s; 1463 s; 1377 s; 1191 w.

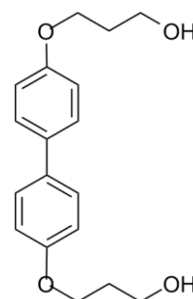


3.8 Synteza pochodnych bifenylowych

BifenDiol

4,4'-Bis(3-hydroksypropoksy)bifenyl

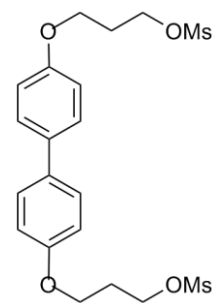
Do 50 ml acetonitrylu dodano bifenył-4,4'-diol (25 g; 134 mmol), 3-chloropropan-1-ol (50 ml; 598 mmol) i Cs_2CO_3 (97,8 g; 300 mmol). Całość mieszano w temperaturze wrzenia przez 6 godzin. Po tym czasie osad przesączono i przemyto kilkakrotnie gorącym acetonitrylem (3 x 50 ml). Wszystkie zebrane przesącze połączono, zatężono i pozostawiono na kilka godzin w lodówce. Uzyskany na drodze krystalizacji czysty produkt, który po odsączeniu przemyto zimnym acetonitrylem. Pozostały roztwór ponownie zatężono i w analogiczny sposób otrzymano kolejną porcję produktu. Łącznie wydzielono 23,5 g 4,4'-bis(3-hydroksypropoksy)bifenylu (wyd. 58 %). 1H NMR (DMSO- d_6 , 200 MHz, ppm): 1,93 p (4H, $J = 6,0$ Hz, $-CH_2-$ β wzgl. $-OH$); 2,65 t (2H, $J = 5,5$ Hz, $-OH$); 3,67 q (4H, $J = 5,9$ Hz, $-CH_2-$ α wzgl. $-OH$); 4,09 t (4H, $J = 6,3$ Hz, $-CH_2-$ γ wzgl. $-OH$); 6,96 m (4 H, $=CH-$ w pierścieniu w poz. 2, 2', 6 i 6'); 7,50 m (4 H, $=CH-$ w pierścieniu w poz. 3, 3', 5 i 5'); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz, ppm): 58,1 ($-CH_2-$ α wzgl. $-OH$); 32,9 ($-CH_2-$ β wzgl. $-OH$); 65,3 ($-CH_2-$ γ wzgl. $-OH$); 115,5 ($=CH-$ w pierścieniu w poz. 3, 3', 5 i 5'); 127,9 ($=CH-$ w pierścieniu w poz. 2, 2', 6 i 6'); 132,9 (at. C w pierścieniu w poz. 1 i 1'); 158,5 ($-CO-$ w pierścieniu); *IR* (nujol, cm^{-1}): 3270 br. s, 1604 s.



BifenMs

4,4'-Bis[3-(metylsulfonyloksy)propoksy]bifenyl

Do 1,8 g (10 mmol) 4,4'-bis(3-hydroksypropoksy)bifenylu zawieszono w suchym dichlorometanie (120 ml) dodano trietyloaminę (7 ml, 50 mmol) i chlorek metanosulfonowy (2,34 ml, 30 mmol). Reakcję prowadzono we wrzeniu przez 10 godzin, po tym czasie roztwór przemyto wodą (3 x 75 ml), suszono MgSO₄ i zatężono. W celu oczyszczenia produktu przeprowadzono krystalizację z mieszaniny dichlorometanu i

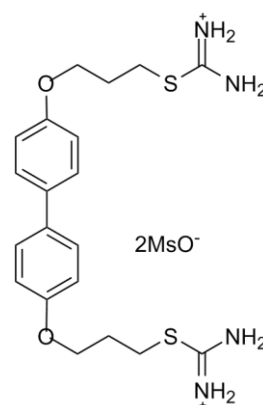


heksanu w stosunku 1:1. Uzyskano 3 g (wyd. 65 %) **BifenMs**. ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz, ppm): 2,25 p (4H, J = 6,0 Hz, -CH₂- β wzgl. -OMs); 3,00 s (6 H, S-CH₃); 4,13 t (4 H, J = 5,8 Hz, 4 H, -CH₂- γ wzgl. -OMs); 4,47 t (4 H, J = 6,1 Hz, -CH₂- α wzgl. -OMs); 6,95 m (4 H, =CH- w pierścieniu w poz. 2, 2', 6 i 6'); 7,47 m (4 H, =CH- w pierścieniu w poz. 3, 3', 5 i 5'); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz, ppm): 29,5 (-CH₂- β wzgl. -OMs), 37,6 (S-CH₃); 63,7 (-CH₂- α wzgl. -OMs); 67,1 (-CH₂- γ wzgl. -OMs); 115,1 (=CH- w pierścieniu w poz. 3, 3', 5 i 5'); 128,1 (=CH- w pierścieniu w poz. 2, 2', 6 i 6'); 134,1 (at. C w pierścieniu w poz. 1 i 1'); 157,9 (-CO- w pierścieniu).

BifenIso

Bis(metanosulfonian) 4,4'-bifenylenobis(propoksy-3-izotiouroniowy)

1,75 g (3,8 mmol) 4,4'-Bis[3-(metylsulfonyloksy)propoksy]bifenylu dodano do zawieszono mocznika (1,9 g; 24,9 mmol) w etanolu (50 ml). Całość mieszano we wrzeniu przez 4 godziny, po czym odparowano rozpuszczalnik a wtrącony osad zawieszono w 2-propanolu (100 ml) i przeprowadzono krystalizację. Czysty produkt następnie odsączono i przemyto 2-propanolem, otrzymano 1,9 g (wyd. 82 %). IR (nujol, cm⁻¹): 3257 br m; 3210 br m; 1670 s; ¹H NMR (D₂O, 200 MHz,

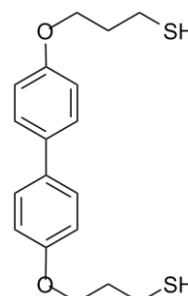


ppm): 2,16 p (4H, J = 6,1 Hz, -CH₂- β wzgl. S); 2,72 s (6H, -S-CH₃); 3,27 t (4H, J = 6,9 Hz, -CH₂- α wzgl. at. S); 4,16 t (4H, J = 5,8 Hz, -CH₂- γ wzgl. at. S); 7,04 m (4 H, =CH- w pierścieniu w poz. 2, 2', 6 i 6'); 7,55 m (4 H, =CH- w pierścieniu w poz. 3, 3', 5 i 5').

BifenDiTio

4,4'-Bis(3-sulfanylopropoksy)bifenyl

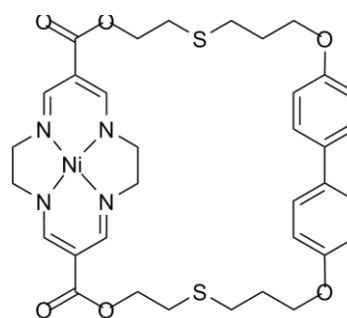
0,46 g (0,75 mmol) pochodnej **BifenIso** rozpuszczonej w 20 ml odgazowanej wody dodano porcjami 4 g NaOH, utrzymując jednocześnie temperaturę poniżej 20 °C. Po upływie jednej godziny do mieszaniny reakcyjnej dodano stężonego kwasu solnego (16 ml) i utrzymując temperaturę poniżej 40 °C kontynuowano mieszanie jeszcze przez 20 minut. Strącony osad odsączono i przemyto kilkoma porcjami odgazowanej wody. W celu dokładnego osuszenia produkt umieszczono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu. Uzyskując wydajność 81 % (0,203 g). *IR* (nujol, cm^{-1}): 2550 w, 1605 m; $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, ppm): 1,46 t (2H, $J = 8,3$ Hz, -SH); 2,08 p (4H, $J = 8,59$ Hz, $J = 6,5$ Hz, $-\text{CH}_2-$ β wzgl. -SH); 2,73 q (4H, $J = 7,4$ Hz, $-\text{CH}_2-$ α wzgl. -SH), 4,10 t (4H, $J = 6,0$ Hz, $-\text{CH}_2-$ γ wzgl. -SH), 6,95 m (4 H, =CH- w pierścieniu w poz. 2, 2', 6 i 6'), 7,48 m (4 H, =CH- w pierścieniu w poz. 3, 3', 5 i 5'); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz, ppm): 21,6 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. -SH); 33,8 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. -SH); 66,2 ($-\text{CH}_2-$ γ wzgl. -SH); 115,1 (=CH- w pierścieniu w poz. 3, 3', 5 i 5'); 127,9 (=CH- w pierścieniu w poz. 2, 2', 6 i 6'); 133,6 (at. C w pierścieniu w poz. 1 i 1'); 158,4 ($-\text{CO}-$ w pierścieniu).



NiBiPh

[2,21-Diokso-1³,1⁶,1¹⁰,1¹³-tetraaza-3,10,13,20-tetraoksa-6,17-ditia-1(1,8)-cyklotetradekana-11(1,4),12(4,1)-dibenzenoeikosacyklofano-1¹,1⁶,1⁸,1¹³-tetraenato(2-)- $\kappa^4\text{N}$]nikiel(II)

W 10 ml DMF rozpuszczono **NiCl** (0,1 g; 0,216 mmol), **BifenDiTio** (0,058 g; 0,25 mmol) i Cs_2CO_3 (0,14 g; 0,43 mmol). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu przez 4 godziny w temperaturze około 50 °C. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodano 50 ml wody zakwaszonej HCl (1 ml) w celu strącenia produktu, który następnie odsączono. Dalsze oczyszczanie przeprowadzono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej zdeaktywowanym (woda/metanol) obojętnym tlenkiem glinu, a jako eluent zastosowano CH_2Cl_2 :MeOH (99:1). Uzyskując 0,09 g (wyd. 29 %) produktu. Obliczony skład elementarny dla $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}_6\text{S}_2$ (723,53): C 56,44; H 5,57; N 7,74; S 8,86 %; wyznaczony: C 56,67; H 5,80; N 7,99; S 9,05 %; *MS* (FD, CH_2Cl_2 , m/z): 722,2 ($[\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}_6\text{S}_2] - e^-$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, ppm): 2,08 br p (4H, $J = 6,2$ Hz, $-\text{CH}_2-$ β wzgl. $\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 2,76



t (4H, $J = 6,4$ Hz, $-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); 2,85 t (4H, $J = 7,0$ Hz, $-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 3,03 br s (8H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 4,10 t (4H, $J = 5,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$ α względem $\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 4,32 t (4H, $J = 6,4$ Hz, $-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 6,95 m (4H, $=\text{CH}-$ w pierścieniu bifenylowym w poz. 2, 2', 6 i 6'); 7,49 m (4 H, $=\text{CH}-$ w pierścieniu bifenylowym w poz. 3, 3', 5 i 5'); 7,63 s (4 H, $-\text{CH}=\text{N}$ w pierścieniu cyklidenowego); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz, ppm): 28,8 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 30,0 ($-\text{CH}_2-$ γ wzgl. $\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 31,7 ($-\text{CH}_2-$ β wzgl. $-\text{CO}_2-$); 58,8 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 63,4 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $-\text{CO}_2-$); 66,3 ($-\text{CH}_2-$ α wzgl. $\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$); 98,3 (4° at. C w pierścieniu cyklidenowym); 115,3 ($=\text{CH}-$ w pierścieniu bisfenylowego w poz. 3, 3', 5 i 5'); 127,8 ($=\text{CH}-$ w pierścieniu bisfenylowym w poz. 2,2',6 i 6'); 133,4 ($=\text{CH}-$ w pierścieniu bisfenylowym w poz. 1 i 1'); 155,0 ($-\text{CH}=\text{N}-$ w pierścieniu cyklidenowego); 158,1 ($-\text{CO}-$ w pierścieniu bisfenylowym w poz. 4 i 4'); 167,6 (C=O).

Bibliografia

- [1] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
- [2] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J.F. Stoddart, *Nature*. **1994**, *369*, 133-137.
- [3] H.-R. Tseng, S. A. Vignon, J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1529-1533.
- [4] B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9356-9366.
- [5] B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1668-1672.
- [6] N.F. Curtis, D.A. House, *Chem. Ind.*, **1961**, 1708-1709.
- [7] E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 346, 76-91.
- [8] E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1967**, 349, 139-150.
- [9] E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1968**, 359, 147-159.
- [10] L. Wolf, E.-G. Jäger, *Z. Chem.*, **1968**, 8, 392-393.
- [11] E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 354, 177-191.
- [12] A. Altieri, F. G. Gatti, E. R. Kay, D. A. Leigh, D. Martel, F. Paolucci, A. M. Z. Slawin, J. . Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8644-8654.
- [13] D. H. Busch, N. W. Alcock, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 585-623.
- [14] K. J. Takeuchi, D. H. Busch, N. Alcock; *J. Am. Chem. Soc.*; **1983**, *105*, 4261 -4270.
- [15] K. J. Takeuchi, D. H. Busch; *J. Am. Chem. Soc.*; **1983**, *105*, 6812 -6816
- [16] T. J. Meade, K. J. Takeuchi, D. H. Busch; *J. Am. Chem. Soc.*; **1987**, *109*, 725 -728.
- [17] T. J. Meade, W.-L. Kwik, N. Herron, N. W. Alcock, D. H. Busch; *J. Am. Chem. Soc.*; **1986**, *108*, 1954 -1962.
- [18] Y. Deng, D. H. Busch; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 6380-6386.
- [19] J. H. Cameron, M. Kojima, B. Korybut-Daszkiewicz, B. K. Coltrain, T. J. Meade, N. W. Alcock, D. H. Busch; *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 427-439.
- [20] J. A. Streeky, D. G. Pillsbury, D. H. Busch; *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 3148-3159.
- [21] D. H. Busch, G. G. Christoph, L. L. Zimmer, S. C. Jackels, J. J. Grzybowski, R. C. Callahan, M. Kojima, K. A. Holter, J. Mocaik, N. Herron, M. Chavan, W. P. Schammel; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5107-5114.
- [22] N. Hoshino, A. Jircitano, D. H. Bush, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2292-2300.
- [23] R. Bilewicz, A. Więckowska, B. Korybut-Daszkiewicz, A. Olszewska, N. Feeder, K. Woźniak; *J. Phys. Chem., B*; **2000**, *104*, 11430-11434.

- [24] S. Takamura, T. Yoshimiya, S. Kameyama, A. Nishida, H. Yamamoto, M. Noguchi, *Synthesis.*, **2000**, 5, 637-639.
- [25] A. Rybka, R. Koliński, J. Kowalski, R. Szmigielski, S. Domagała, K. Woźniak, A. Więckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1, 172-185.
- [26] A. Więckowska, M. Wiśniewska, M. Chrzanowski, J. Kowalski, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz; *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 79, 1077-1085.
- [27] R. Kamiński, J. Kowalski, I. Mames, B. Korybut-Daszkiewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 479-488.
- [28] 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.
- [29] B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, K. Woźniak, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 54, 1637-1660.
- [30] W. Grochala, A. Jagielski, K. Woźniak, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, J. Bukowska, L. Piela, *J. Phys. Org. Chem.*, **2001**, 14, 63-73.
- [31] J. Małecka, U. Lewandowska, R. Kamiński, I. Mames, A. Więckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, K. Woźniak, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 12385-12395.
- [32] J. Taraszewska, K. Zięba, J. Kowalski, B. Korybut-Daszkiewicz, *Electrochimica Acta.*, **2007**, 52, 3556-3567.
- [33] K. A. Goldsby, T. J. Meade, M. Kojima, D. H. Busch; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2588-2590.
- [34] D. H. Busch, D. J. Olszanski, J. C. Stevens, W. P. Schammel, M. Kojima, N. Herron, L. L. Zimmer, K. A. Holter, J. Mocak; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1472-1478.
- [35] H.-G. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1833-1836.
- [36] J. Handzlik, J. Ogonowski, *Metateza olefin*, Kraków **1998** i literatura tam cytowana.
- [37] R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7117-7140.
- [38] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3887-3897.
- [39] L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8965-8973.
- [40] A. Furstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 5299-5317.
- [41] J. Huang, E. D. Stevens, S.P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2674-2678.
- [42] J. Loui, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 247-249.
- [43] W. A. Nugent, J. Feldman, J. G. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8992-8998.
- [44] S. Mecking, A. Held, F. M. Bauers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 544-561.

- [45] S. Monsaert, A. L. Villa, R. Drozdak, P. Van D. Voort, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 3360-3372.
- [46] A. Fürstner, C. Mathes. *Org. Lett.*, **2001**, 3, 221-223.
- [47] J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 86, 1517-1595.
- [48] V. P. Kamat, H. Hisahiro, T. Katsumi, T. Hoshi, T. Suzuki, M. Ando, *Tetrahedron.*, **2000**, 56, 4397-4403.
- [49] J. Louie, Ch. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11312-11313.
- [50] A. Fürstner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7814-7821.
- [51] A. Fürstner, T. Müller, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 424-425.
- [52] W. Lehmann, A. Fürstner, T. Müller, *Z. Kristallogr.*, **2000**, 215, 114-117.
- [53] A. Fürstner, *Angew. Chem. Rev.*, **2000**, 39, 3012-3043.
- [54] M. J. Marsella, H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed, Engl.*, **1997**, 36, 1101-1103.
- [55] M. Delgado, J. D. Martin, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 4798-4816.
- [56] H. Sasaki, A. Ueno, T. Osa, *Chem. Lett.*, **1986**, 1785-1788.
- [57] S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4670-4673.
- [58] S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15765-15774.
- [59] S. Akine, S. Kagiya, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9525-9527.
- [60] J. T. Dy, K. Ogawa, A. Satake, A. Ishizumi, Y. Kobuke, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3491-3500.
- [61] A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12114-12124.
- [62] F. Arico, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1887-1890.
- [63] P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 2446-2449.
- [64] G. Kaiser, T. Jarrosson, S. Otto, Y. -F. Ng, A. D. Bond, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1959-1962.
- [65] S.A. Vigon, T. Jarrosson, T. Lijima, H. -R. Tseng, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9884-9885.
- [66] K. E. Griffiths, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80, 485-506.
- [67] K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 863-909.
- [68] A. R. Katritzky, S. K. Singh, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 9077-9079.
- [69] G. Molteni, A. Ponti, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 5, 2770-2774.
- [70] D. Clarke, R. W. Mares, H. McNab, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*, **1997**, 1799-1804.

- [71] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2596-2599.
- [72] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3057-3064.
- [73] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004-2021.
- [74] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 51-68.
- [75] Y. Hua, A. h. Flood, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1262-1271.
- [76] A. C. Fahrenbach, J. F. Stoddart, *Chem. Asian.*, **2011**, 6, 2660-2669.
- [77] D. S. Pedersen, A. Abell, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 2399-2411.
- [78] W. S. Horne, C. A. Olsen, J. M. Beierle, A. Montero, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 4812-4818.
- [79] W. S. Horne, C. A. Olsen, J. M. Beierle, A. Montero, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4718-4724.
- [80] J. M. Beierle, W. S. Horne, J. H. van Maarseveen, B. Waser, J. C. Reubi, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4725-4729
- [81] K. Takahashi, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2013-2034.
- [82] A. Harada, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 456-464.
- [83] R. Breslow, S. D. Dong, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1997-2012.
- [84] E. Rizzarelli, G. Vecchio, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 188, 343-364.
- [85] A. Ferancova, J. Labuda, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **2001**, 370, 1-10.
- [86] I. Willner, B. Willner, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2543-2556.
- [87] K. D. Bodine, D. Y. Gin, M. S. Gin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 126, 1638-1639.
- [88] S. Chandrasekhar, C. L. Rao, C. Nagesh, C. R. Reddya, B. Sridhar, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 5869-5872.
- [89] O. S. Miljanić, W. R. Dichtel, I. Aprahamian, R. D. Rohde, H. D. Agnew, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *QSAR Comb. Sci.*, **2007**, 26, 1165-1174.
- [90] K. D. Hänni, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1240-1251.
- [91] P. Mobian, J.-P. Colin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 4907-4909.
- [92] S. Durot, P. Mobian, J.-P. Colin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 64, 8496-8503.
- [93] J. D. Meggiato Jr., D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12872-12873.
- [94] J. D. Meggiato Jr., D. I. Schuster, *Chem.-Eur. J.*, **2009**, 15, 5444-5448.
- [95] V. Aucagne, J. Berna, J. D. Croweley, S. M. Goldup, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, A. Viterisi, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11950-11963.

- [96] I. Aprahamian, W. Dichtel, T. Ikeda, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Org. Lett.*, **2007**, 8, 1287-1290.
- [97] O. S. Milianić, W. R. Dichtel, S. Mortezaei, J. F. Stoddart, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 4835-4838.
- [98] J. P. Kowalski, „*Synteza i właściwości fizykochemiczne wielocentrowych receptorów molekularnych*”, praca doktorska, Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa 2007.
- [99] S. Domagała, A. Więckowska, J. Kowalski, A. Rogowska, J. Szydłowski, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, K. Woźniak, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2967-2981.
- [100] T. Osa, T. Matsue, T. Fujihira, *Heterocycles.*, **1977**, 6, 1833-1839.
- [101] A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, B. Korybut-Daszkiewicz, A. Tomkiewicz, J. Mroziński; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 5513-5522.
- [102] U. Wawrzyniak, M. Woźny, J. Kowalski, S. Domagała, E. Maicka, R. Bilewicz, K. Woźniak, B. Korybut-Daszkiewicz, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 149-157.
- [103] K. Szczepaniak, U. E. Wawrzyniak, J. Kowalski, I. Mames, R. Bilewicz, P. Kalicki, B. Korybut-Daszkiewicz, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4491-4498.
- [104] I. Mames, U. E. Wawrzyniak, M. Woźny, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 2382-2391.
- [105] A-M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 4954-4959.
- [106] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 2853-2855.
- [107] C. Avendano, Z. Zhang, A. Ota, H. Zhao, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, 50, 6543-6547.
- [108] I. Mames, A. Rodger, J. Kowalski, „*DNA Intercalation of Cyclidenes*” praca w przygotowaniu.
- [109] J. Małecka, I. Mames, M. Woźny, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 12452-12456.
- [110] M. Woźny, „*Tetraazamakrocycliczne kompleksy niklu i miedzi, jako elektroaktywne elementy rotaksanów i rotaksanowych przełączników molekularnych*”, Praca doktorska – w przygotowaniu, Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa.
- [111] M. Woźny, „*Tetraazamakrocycliczne kompleksy metali przejściowych jako elementy monowarstw samoorganizowanych na złocie*”, praca magisterska, Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa 2008.
- [112] W. H. Powell; *Pure Appl. Chem.*; **1998**, 70, 1513-1545.
- [113] H. A. Favre, D. Hellwinkel, W. H. Powell, H. A. Smith, Jr., S. S.-C. Tsay; *Pure Appl. Chem.*; **2002**, 74, 809-834.

[114] A. Yerin, E. D. Wilks, G. P. Moss, A. Harada; *Pure Appl. Chem.*; **2008**, 80, 2041-2068.

Dorobek naukowy

Publikacje

1. I. Mames, U. E. Wawrzyniak, M. Woźny, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, "Synthesis of neutral bis-macrocyclic nickel(II) and copper(II) complexes as potential π -donor receptors", *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 2382-2391.
2. M. Woźny, 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. J. Małecka, I. Mames, M. Woźny, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, "Pseudorotaxane Based on tetraazamacrocyclic Copper Complex and Dibenzocrown Ether", *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 12452-12456.
4. S. Domagała, J. Małecka, A. Michałowicz, I. Mames, B. Kamiński, M. Woźny, 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**, 3680-3692.
5. J. Małecka, U. Lewandowska, R. Kamiński, I. Mames, A. Więckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, K. Woźniak, "Macrocyclic Multicenter Complexes of Nickel and Copper of Increasing Complexity", *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 12385-12395.
6. R. Kamiński, J. Kowalski, I. Mames, B. Korybut-Daszkiewicz, S. Domagała, K. Woźniak, "The Role of the C-H... π Interactions in the Cyclisation Reactions Leading to New Aryl-Bridged Tetraazamacrocyclic Complexes of Copper and Nickel", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 479-488.
7. K. Szczepaniak, U. E. Wawrzyniak, J. Kowalski, I. Mames, R. Bilewicz, P. Kalicki, B. Korybut-Daszkiewicz, "Face-to-Face Dinuclear Scaffolds Composed of Tetraazamacro-cyclic Charged and Neutral Complexes", *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4491-4498.

8. U. E. Wawrzyniak, M. Woźny, I. Mames, B. Pałys, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, “*Interactions of Dithiolated Tetraazamacrocyclic Copper(II) and Nickel(II) Complexes Self-assembled on Gold Electrodes with π -electron Deficient Molecules in Solution*”, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 730-735.

Prezentacje konferencyjne

1. 10th International Congress of Young Chemists, Gdańsk, Polska, 10-14.10.2012:
I. Mames, B. Korybut-Daszkiewicz, “*Molecular Necklaces Containing Transition Metal Ions*”
2. 10th International Congress of Young Chemists, Gdańsk, Polska, 10-14.10.2012:
J. Kowalski, I. Mames, A. Rodger, “*The Interaction of Cyclidenes with DNA*”
3. International Symposium on Metal Complexes /ISMEC2012, 16-22.06.2012, Lizbona, Portugalia, I. Mames, M. Woźny, B. Korybut-Daszkiewicz “*Molecular Necklaces Containing Transition Metal Ions*”
4. International Symposia on Metal Complexes /ISMEC2012, 16-22.06.2012, Lisbon, Portugalia, M. Woźny, I. Mames, B. Korybut-Daszkiewicz, “*Rotaxanes and Catenanes Containing Units of Azamacrocyclic Complexes of Cu(II) and Ni(II)*”
5. ChemSession 2012 Conference, 10.05.2012, Warszawa, Polska, I. Mames, M. Woźny, B. Korybut-Daszkiewicz, “*Molecular Necklaces Containing Transition Metal Ions*”
6. ChemSession 2012 Conference, 10.05.2012, Warszawa, Polska. M. Woźny, I. Mames, B. Korybut-Daszkiewicz, “*Rotaxanes and Catenanes Containing Units of Azamacrocyclic Complexes of Cu(II) and Ni(II)*”
7. 6th International Congress of Young Chemists, Kraków, Polska, 15-19.10.2008:
I. Kalicka, B. Korybut-Daszkiewicz, poster p.t. “*Studies on Macrocyclization of Meso-substituted [14]Cyclidene Metal Complexes with 1,7-Diaminoheptane*”
8. 6th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular chemistry, Brighton, Anglia, 3-7.07.2011: I. Mames, M. Woźny, B. Korybut-Daszkiewicz, “*Synthesis of*

Neutral Homo- and Heteronuclear Bismacrocylic Complexes of Ni²⁺ and Cu²⁺ via 1,3-dipolar Cycloaddition

9. 6th International Symposium on Macrocylic & Supramolecular Chemistry, Brighton, Anglia, 3-7.07.2011: M. Woźny, U. Wawrzyniak, I. Mames, B. Korybut-Daszkiewicz, "Synthesis of Ni²⁺ and Cu²⁺ Azamacrocylic Complexes as Axes for Interaction-Based Rotaxanes"
10. Supramolecular Chemistry in 21st Century, 26 – 27.11.2011, Warszawa, Polska, I. Mames, M. Woźny, B. Korybut-Daszkiewicz, "Synthesis of Neutral Homo- and Heteronuclear Bismacrocylic Complexes of Ni²⁺ and Cu²⁺ via 1,3-dipolar Cycloaddition"
11. 43rd IUPAC World Chemistry Congress, Puerto Rico, 04.08.2011: U.E. Wawrzyniak, I. Mames, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, "Hetero- and Homopolynuclear Π -donor Receptors Based on Neutral Teraazamacrocylic Complexes"
12. 215th Electrochemical Society Meeting, San Francisco, Kalifornia, 24-29.05.2009: U.E. Wawrzyniak, M. Woźny, I. Kalicka, E. Maicka, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, poster p.t. „Dithiolated Tetraazamacrocylic Complexes of Cu(II) and Ni(II) as Electrochemically Triggered Threading Units of Rotaxanes Self-assembled on Gold Electrodes"
13. 7th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Szczyrk, Polska, 22-25.03.2009: U.E. Wawrzyniak, M. Woźny, I. Kalicka, E. Maicka, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, poster p.t. "Electrode Supported Rotaxane Threads - Tetraazamacrocylic Complexes of Cu(II) and Ni(II) Self-assembled on Gold Electrodes"
14. 6th International Congress of Young Chemists, Kraków, Polska, 15-19.10.2008: U. Zomkowska, J. Kowalski, M. Woźny, I. Kalicka, B. Korybut-Daszkiewicz, poster p.t. "Synthesis and Investigation of Cyclic Molecular Receptors Containing π -acceptor 4,4'-Bipirydył Units as a Building Blocks of Transition Metals Containing Molecular Devices"

B. Org. 360/14



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.360/14



90000000186837