



Bohdan Korybut-Daszkiewicz

SYNTEZA I BUDOWA PRZESTRZENNA

OLIAŁKILO-1,4,8,11-TETRAAZACYKLOTETRADEKA-4,11-DIENÓW

I ICH KOMPLEKSÓW Z JONAMI NIKLU(II)

A-21-6

K-c-125

K-c-486

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.68/72



90000000129186

Praca przedstawiona Radzie Naukowej  
Instytutu Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk  
celem uzyskania stopnia  
doktora nauk chemicznych

Promotor: Prof.dr Tadeusz Urbański

Warszawa 1972



B. Org 68/72

Promotorowi  
Prof.dr Tadeuszowi Urbańskiemu  
i opiekunowi naukowemu  
dr Ryszardowi Kolińskiemu  
składam serdeczne podziękowania  
za wskazanie tematu, opiekę  
i cenne wskazówki  
w trakcie wykonywania  
niniejszej pracy

## Spis treści

Str.

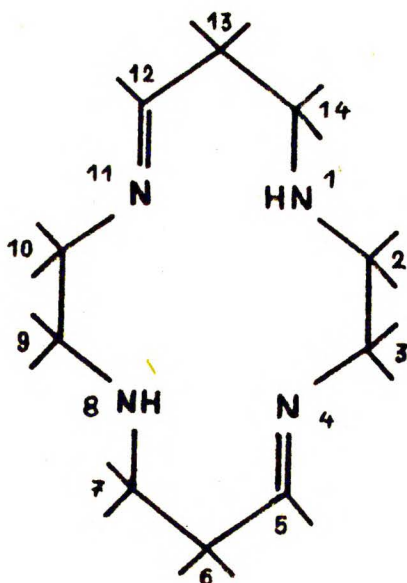
|          |                                                                                                        |    |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.       | WSTĘP .....                                                                                            | 1  |
| II.      | CZĘŚĆ OGÓLNA .....                                                                                     | 2  |
| II.1.    | Omówienie metod syntezy makrocyklicznych poliamin.                                                     | 2  |
| II.1.1.  | Alkilowanie dwuamin .....                                                                              | 2  |
| II.1.2.  | Kondensacje ketonów z dwuaminami .....                                                                 | 4  |
| II.1.3.  | Syntezy związków makrocyklicznych z wykorzystaniem kompleksów metali przejściowych .....               | 5  |
| II.2.    | Własności chemiczne kompleksów 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekadienów .....                             | 11 |
| II.3.    | Budowa przestrzenna kompleksów .....                                                                   | 11 |
| II.4.    | Budowa przestrzenna związków makrocyklicznych ....                                                     | 16 |
| III.     | WYNIKI WŁASNE .....                                                                                    | 19 |
| III.1.   | Polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dieny /L/ .....                                        | 20 |
| III.1.1. | Synteza dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienów /K/ .....               | 20 |
| III.1.2. | Wydzielenie i własności wolnych zasad Schiffa /L/ .....                                                | 23 |
| III.1.3. | Dowody potwierdzające budowę polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienów .....              | 26 |
| III.2.   | Dwunadchlorany polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienoniklów(II) /M/ .....               | 33 |
| III.2.1. | Synteza dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienoniklów(II) /M/ .....      | 33 |
| III.2.2. | Izomeria związana z obecnością asymetrycznych atomów węgla w cząsteczkach ligandów .....               | 33 |
| III.2.3. | Izomeria kompleksów związana z obecnością asymetrycznych atomów azotu .....                            | 34 |
| III.2.4. | Ustalenie budowy dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienoniklów /M/ ..... | 35 |
| III.2.5. | Budowa przestrzenna kompleksów /M/ .....                                                               | 40 |
| III.3.   | Dwunadchlorany polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-1,4,8,11-tetraenoniklów(II) .....            | 49 |
| III.3.1. | Ustalenie struktur kompleksów tetraenów /N/ .....                                                      | 50 |
| III.4.   | Polialkilo-4,8-dwucyjano-1,4a,5,8a-tetraazaperhydroantraceny /P/ .....                                 | 55 |
| III.5.   | Budowa przestrzenna polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienów /L/ .....                   | 63 |
| III.6.   | Podsumowanie .....                                                                                     | 65 |
| IV.      | CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....                                                                              | 68 |
|          | LITERATURA CYTOWANA .....                                                                              | 87 |

## I. WSTĘP

Wielkie pierścienie heterocykliczne są elementem strukturalnym całego szeregu niezwykle ważnych kompleksów pochodzenia naturalnego takich, jak chlorofil, hemina, witamina B<sub>12</sub> i wiele innych. Zainteresowanie tymi związkami datuje się od klasycznych prac H.Fischera i Marchlewskiego z początku stulecia i wzrasta lawinowo w ostatnich dwóch dziesięcioleciach na bazie najnowszych metod syntetycznych, metod fizykochemicznych oraz badań funkcji i mechanizmów działania kompleksów makrocyclicznych w organizmach żywych.

Występowanie wielkich pierścieni w związkach naturalnych spowodowało zainteresowanie prostymi związkami makroheterocyklicznymi i ich kompleksami jako substancjami modelowymi związków naturalnych i jako samodzielnym przedmiotem badań.

Przedmiotem przedstawionej pracy są badania syntetyczne i konformacyjne nad układem 1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienem (rys.1).



Rys. I-1

## II. CZĘŚĆ OGÓLNA

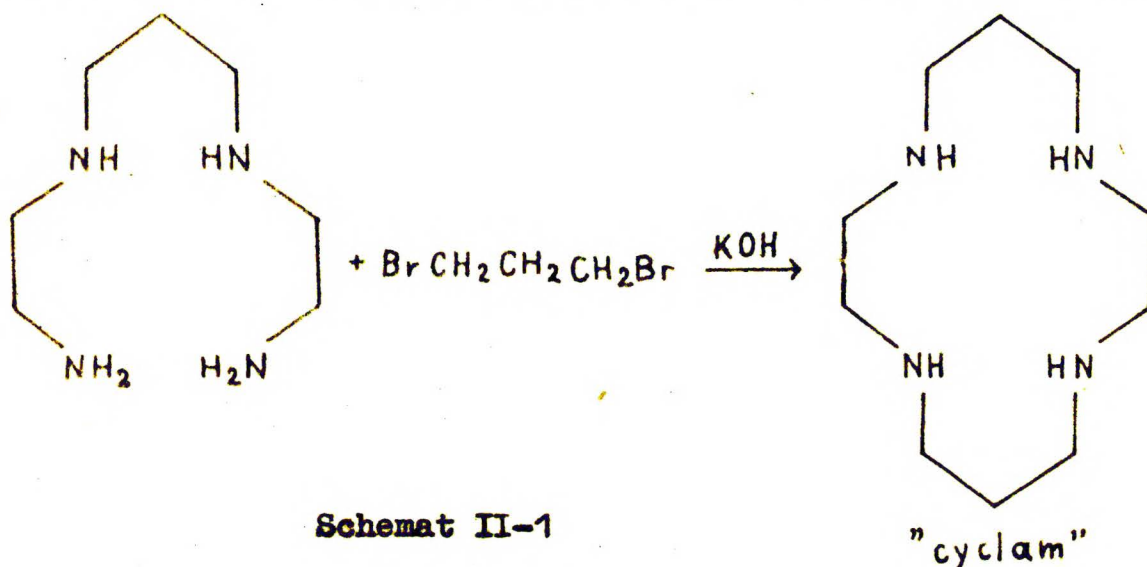
### II.1. Omówienie metod syntezy makrocyklicznych poliamin

W ostatnich latach ukazało się kilka prac przeglądowych na temat syntezy i własności makrocyklicznych poliamin i ich kompleksów z metalami przejściowymi<sup>1,2,3,4,5</sup>. W niniejszym opracowaniu omówię jedynie prace mające bezpośredni związek z przedmiotem moich badań.

#### II.1.1. Alkilowanie dwuamin

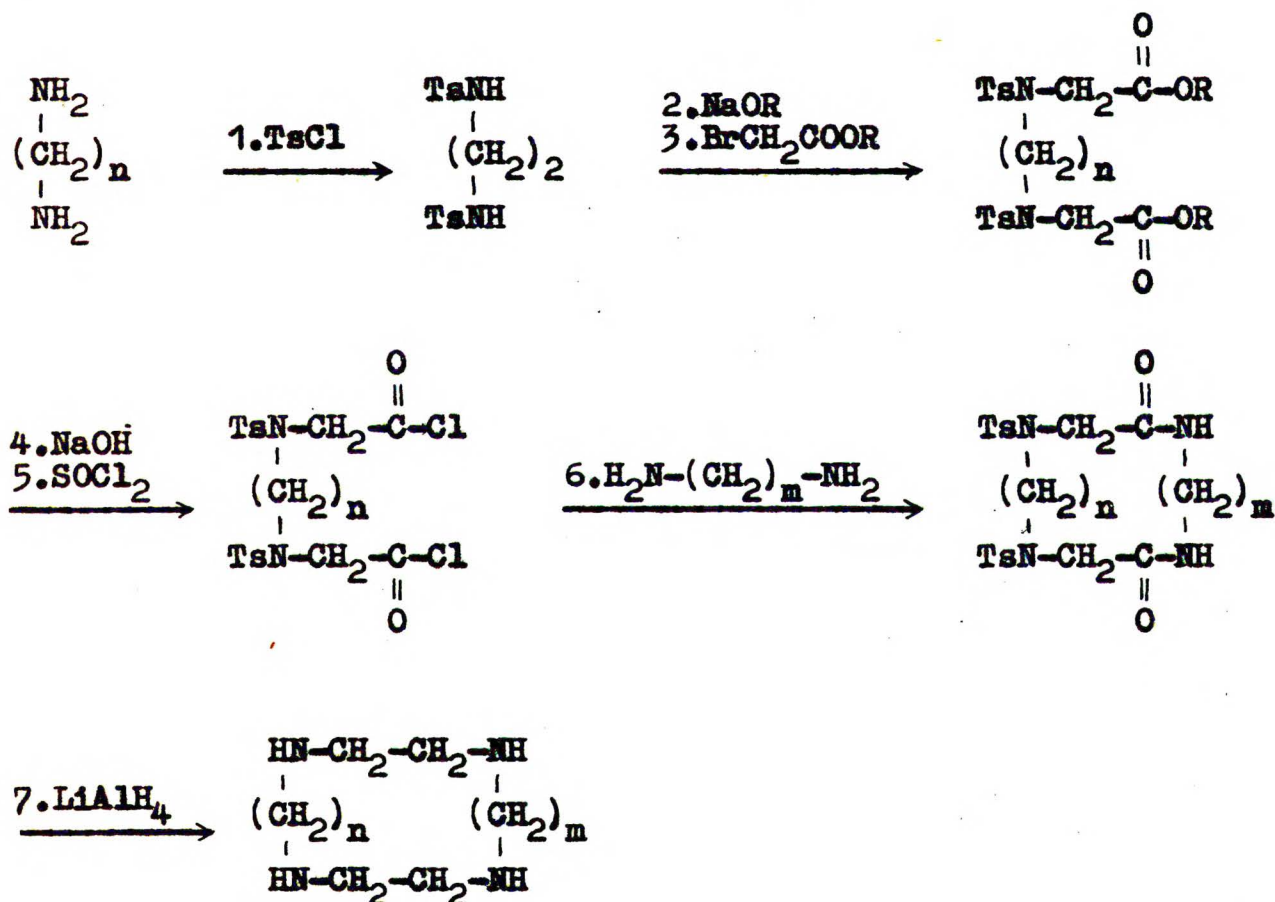
Związki makrocykliczne zawierające cztery atomy azotu w pierścieniu są znane od wielu lat. Większość z nich to związki wielopierścieniowe pochodzenia naturalnego, typu porfiryn, koryn itp., w których makrocykliczny pierścień stanowi istotny element cząsteczki.

Pierwszym syntetycznym związkiem zawierającym wyłącznie pierścień makroheterocykliczny z czterema atomami azotu jest 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan (cyclam). Został on otrzymany przez van Alphen<sup>6</sup> z reakcji 1,3-dwubromopropanu z 1,3-bis-(2'-aminoetyloamino)-propanem w obecności alkali (schemat II-1). Jak wykazały



późniejsze prace<sup>7</sup> olej opisany przez van Alphen, jako 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan, zawierał tylko nieznaczną ilość tego związku. Metoda van Alphen była stosowana z pewnymi modyfikacjami, przez innych badaczy<sup>8,9,10</sup>, którzy tą drogą otrzymali czysty, krystaliczny "cyclam".

W 1961 roku Stetter i Mayer<sup>7</sup> opracowali jednoznaczna, lecz bardzo pracochłonna metodę syntezy różnych makrocyclicznych tetraamin przedstawioną schematem II-2.



Schemat II-2

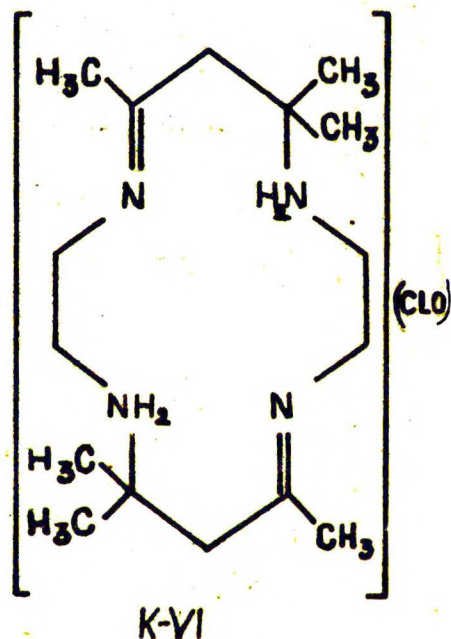
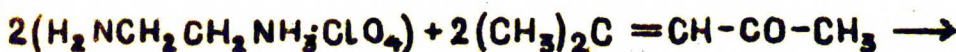
wydajności poszczególnych etapów tej syntezy są wysokie, jednak nogość przejść powoduje, że całkowita wydajność nawet w najlepszych wypadkach nie przekracza 20%.



## II.1.2. Kondensacje ketonów z dwuaminami

Reakcje  $\alpha,\beta$ -nienasyconych ketonów z dwuaminami prowadzą na ogół do niezdefiniowanych, polimerycznych produktów<sup>64</sup>.

Curtis<sup>1,13,29</sup> wykazał, że kondensacja acetonu lub tlenku mezytylu z mononadchloranem etylenodwaminy może prowadzić do otrzymania dwunadchloranu czternastocząłkowej zasady Schiffa (K-VI) z dobrą wydajnością (schemat II-3).

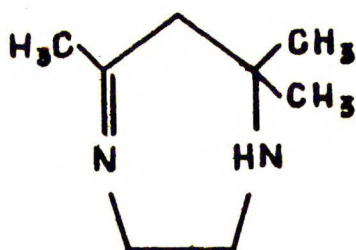


Schemat II-3

Warto podkreślić, że opisano także reakcję tlenku mezytylu z etylenodwaminą prowadzącą do 5,7,7-trójmetylo-1,4-diazacykloheptenu-4 (IX)<sup>11,12,14</sup>, (rys. II-1).

W wyniku działania kwasu nadchlorowego na siedmioczłonową aminę IX powstaje dwunadchloran K-VI<sup>14</sup>, który był wcześniej błędnie przyjmowany za sól aminy IX<sup>12</sup>.

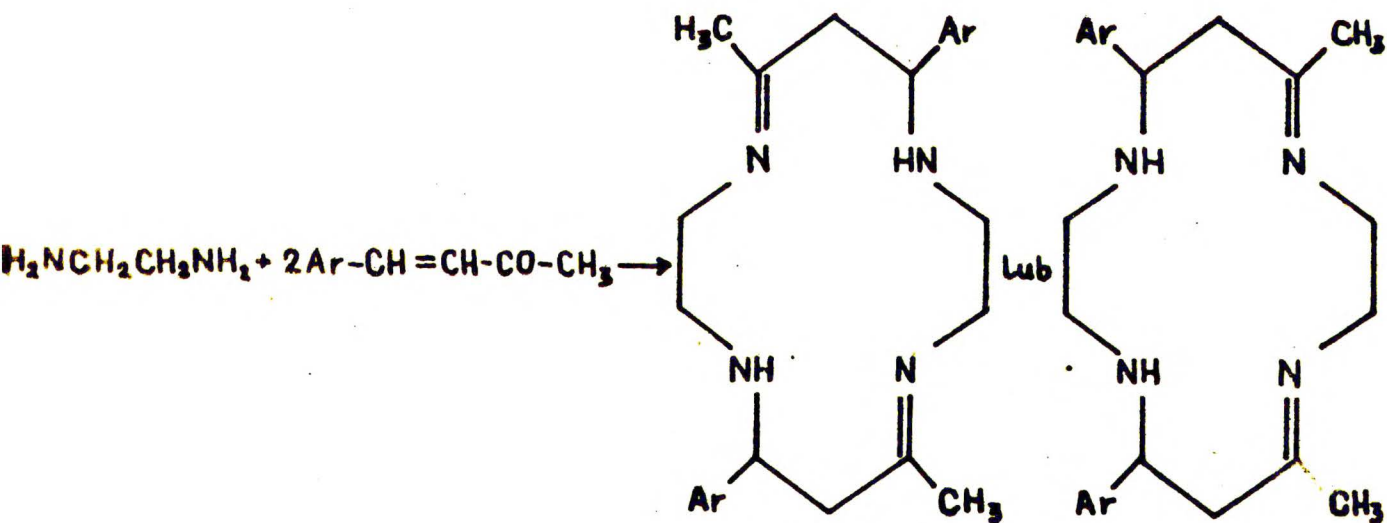
W końcu 1971 roku Hideg i Lloyd<sup>11</sup> opisali syntezę arylopodstawionych 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekadienów przez kondensację



IX

Rys. II-1

etylenodwuaminy z odpowiednimi  $\alpha, \beta$ -nienasyconymi ketonami (schemat II-4). Autorzy nie rozstrzygnęli czy otrzymane związki mają budowę -4,11-dienów, czy też -4,14-dienów.

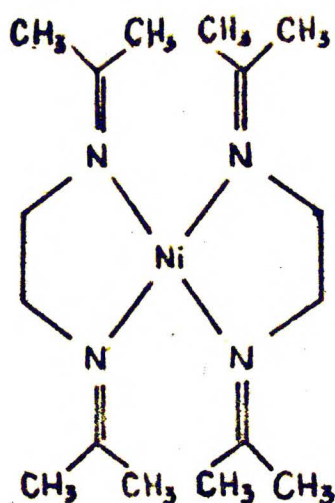


Schemat II-4

### II.1.3. Syntezy związków makrocyklicznych z wykorzystaniem kompleksów metali przejściowych

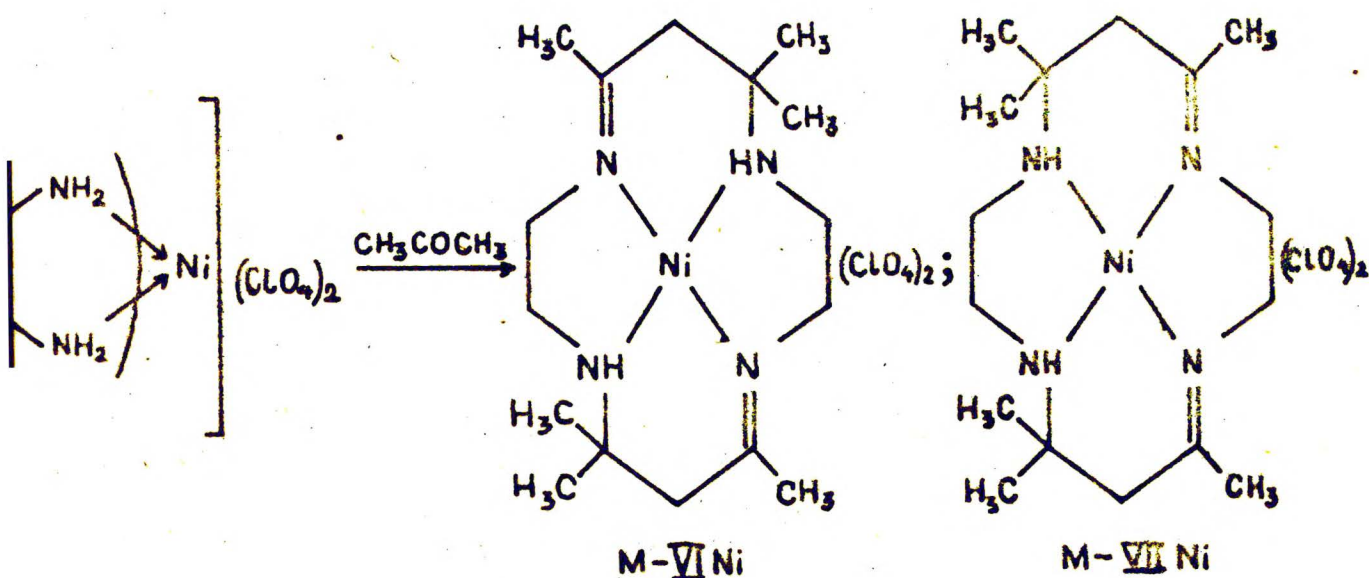
W roku 1960 Curtis<sup>1,16</sup> stwierdził, że dwunadchloran tris-(etylenodwuamino)-niklu(II) reaguje z acetonem dając trwałe, krysta-

liczny produkt, któremu przypisał strukturę bis-(N,N'-dwiizopropylidenoetylenodwuamino)-niklu (II) (rys. II-2).



Rys. II-2

W sprzeczności z tą strukturą pozostawała wyjątkowa trwałość otrzymanego związku. Dalsze, bardziej szczegółowe badania<sup>1,17</sup> pozwoliły Curtisowi wyodrębnić dwa cykliczne produkty tej reakcji i przypisać im właściwe struktury M-VI Ni i M-VII Ni (schemat II-5).

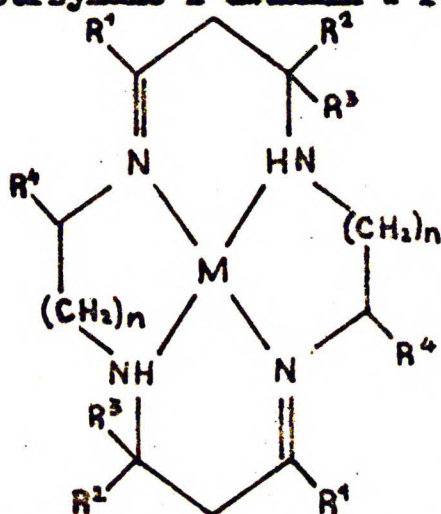


Schemat II-5

W serii dalszych prac Curtis opisał cały szereg podobnych produktów powstających z reakcji kompleksów niklowych(II) lub miedziowych(II) poliamin z acetonem oraz innymi prostymi ketonami i aldehydami. Zsyntetyzowane metodą Curtisa związki zestawione są w tabelach II-1 i II-2.

Tabela II-1

Produkty otrzymane z dwuamin w reakcji Curtisa

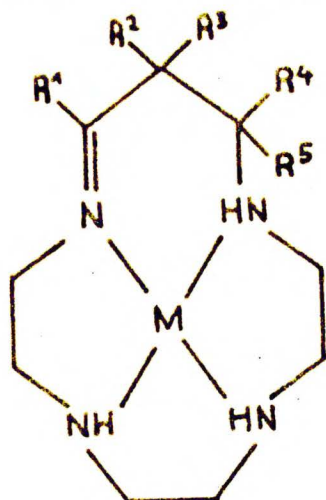


| Substraty             |       | M  | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> | n | lit.   |
|-----------------------|-------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|---|--------|
| związek karbonylowy   | amina |    |                |                |                |                |   |        |
| aceton                | en    | Ni | Me             | Me             | Me             | H              | 1 | 16, 17 |
| aceton                | pn    | Ni | Me             | Me             | Me             | Me             | 1 | 18     |
| aceton                | en    | Cu | Me             | Me             | Me             | H              | 1 | 19     |
| aceton                | pn    | Cu | Me             | Me             | Me             | Me             | 1 | 19     |
| keton metyloacetylowy | en    | Cu | Et             | Et             | Me             | H              | 1 | 19     |
| aceton                | tm    | Ni | Me             | Me             | Me             | H              | 2 | 20     |
| aceton                | tm    | Cu | Me             | Me             | Me             | H              | 2 | 20     |

en - etylenodwuamina, pn - 1,2-propylenodwuamina, tm - 1,3-propylenodwuamina, Me - metyl, Et - etyl.

Tabela II-2

Produkty otrzymane z trójetylenoczteroaminy w reakcji Curtisa



| Związek karbonylowy | M  | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup> | lit. |
|---------------------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|
| aceton              | Ni | Me             | H              | H              | Me             | Me             | 21   |
| aceton              | Cu | Me             | H              | H              | Me             | Me             | 21   |
| ald. propionowy     | Ni | H              | H              | Me             | H              | Et             | 22   |
| ald. n-butylowy     | Ni | H              | H              | Et             | H              | Pr             | 22   |
| ald. izo-butylowy   | Ni | H              | H              | Me             | H              | H              | 22   |

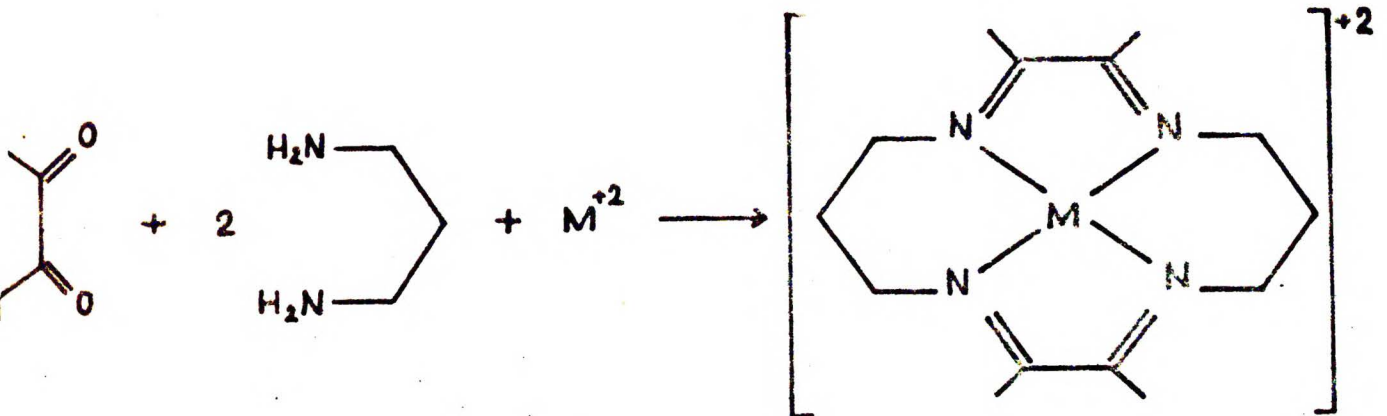
en - etylenodwuamina, pn - 1,2-propylenodwuamina, tm - 1,3-propylenodwuamina, Me - metyl, Et - etyl, Pr - propyl.

Z reakcji dwunadchloranu tris-(etylenodwuamino)żelaza(II) z acetonem otrzymuje się wskutek nietrwałości kompleks wspomniany już dwunadchloran K-VI<sup>15</sup>.

Próby otrzymania makrocyclicznych produktów z reakcji kompleksów dwuamin z  $\alpha$ -hydroksyketonami nie powiodły się<sup>26</sup>. Przeprowadzono natomiast syntezy ze związków  $\beta$ -hydroksykarbonylowych oraz  $\alpha, \beta$ -nienasyconych ketonów i aldehydów:

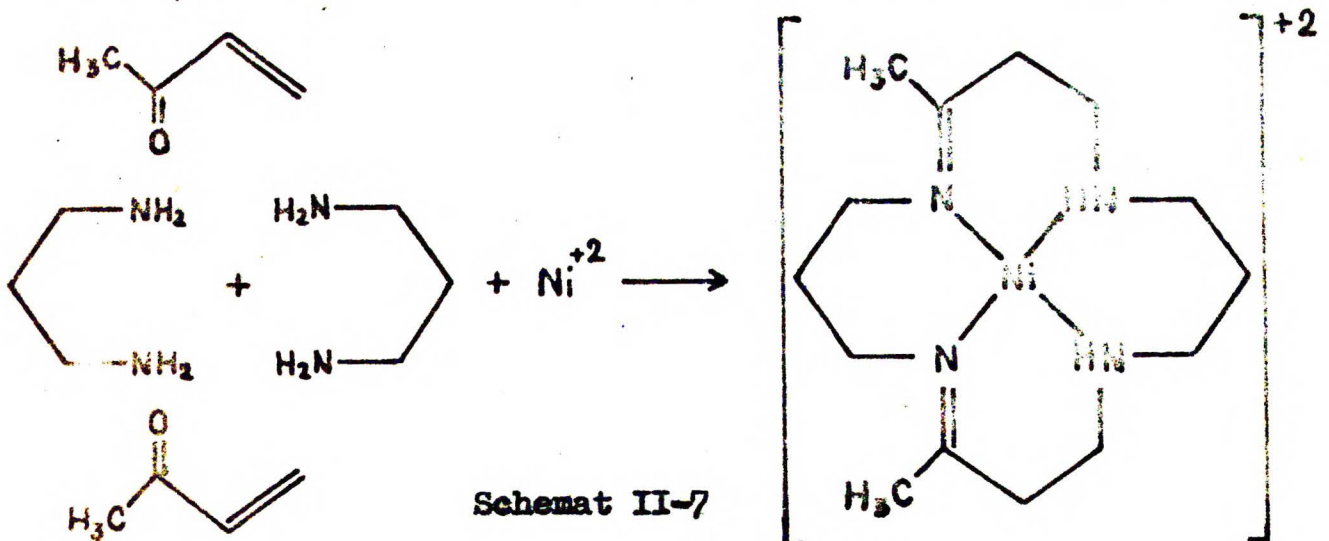
1. Busch otrzymał związek M-VINi z reakcji kompleksu etylenodwuaminy z tlenkiem mezytylu i z alkoholem dwuacetonowym<sup>23</sup>;

2. 16-członowy analog związku M-VIINI powstaje w reakcji ketonu metylowo-winyłowego z <sup>PC</sup>epylenodwuaminą w obecności jonów Ni(II) <sup>24</sup> (schemat II-7).



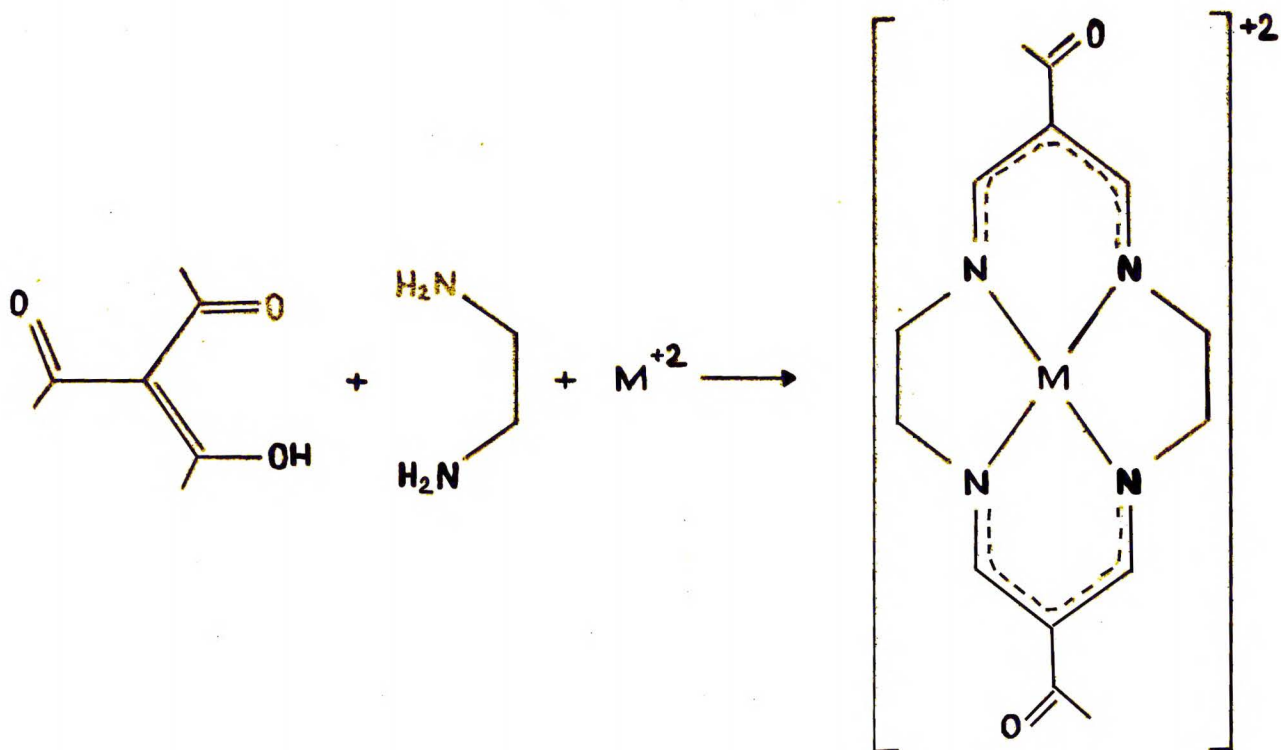
Schemat II-6

3. Reakcje dwuamin ze związkami  $\alpha$ -dwukarbonyłowymi, prowadzą w obecności jonów metali do cyklicznych tetraenów <sup>4,5</sup> (Schemat II-6).



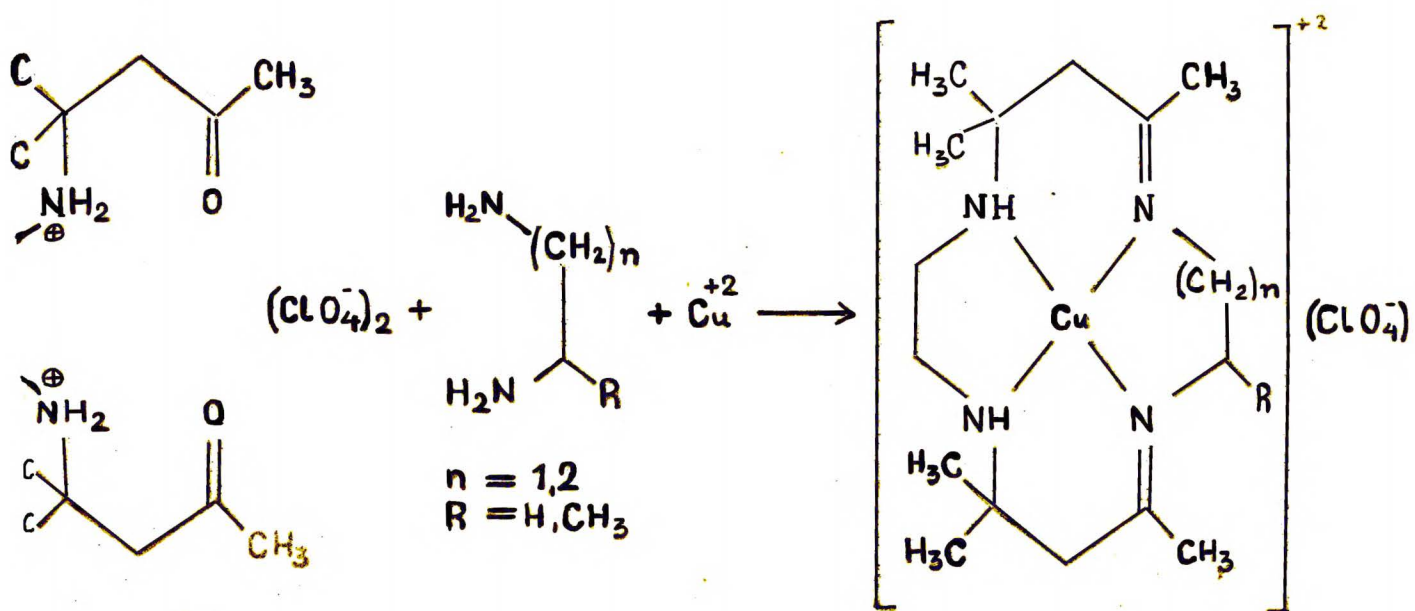
Schemat II-7

Pozytywne rezultaty uzyskano również w reakcjach związków  $\beta$ -dwukarbonyłowych <sup>25,28</sup> z dwuaminami w obecności jonów metali przejściowych (Schemat II-8).



Schemat II-8

Powell i wsp.<sup>27</sup> otrzymali cykliczne produkty kondensując dwunadchloran 4,4,9,9-czterometylo-5,8-diazadodeka-2,11-dionu z dwuaminami w obecności jonów miedzi(II) (Schemat II-9).



Schemat II-9

## II.2. Własności chemiczne kompleksów 1,4,8,11-tetraazacyklo-tetradekadienów

W przeciwieństwie do ogólnej znanej nietrwałości imin zsyntetyzowane przez Curtisa cykliczne kompleksy okazały się wyjątkowo odporne chemicznie. Szczególnie trwałe są kompleksy niklu(II) z 14-członowymi zasadami Schiffa VI i VII. Związki te nie ulegają hydrolizie nawet pod wpływem wrzących rozcieńczonych kwasów mineralnych i tylko w nieznacznym stopniu rozkładają się pod wpływem alkaliów<sup>1,30</sup>. Związki nie zawierające grupy metylowej w sąsiedztwie wiązania podwójnego C=N podobnie jak związki o pierścieniach 13-, 15- i 16-członowych są nieco mniej trwałe<sup>1,30</sup>. Mniej odporne na działanie kwasów i alkali są kompleksy omawianych ligandów z miedzią(II)<sup>1,19</sup> i kobaltem(III)<sup>31</sup>.

Kompleksy M-VINI i M-VIINI łatwo ulegają utlenieniu (odwodornieniu) pod działaniem kwasu azotowego do odpowiednich kompleksów tetraenowych<sup>1,32,33</sup> (schemat II-10). Wszystkie kompleksy zawierające wiązania podwójne łatwo ulegają redukcji (uwodornieniu) do całkowicie lub częściowo nasyconych produktów<sup>32-39</sup>.

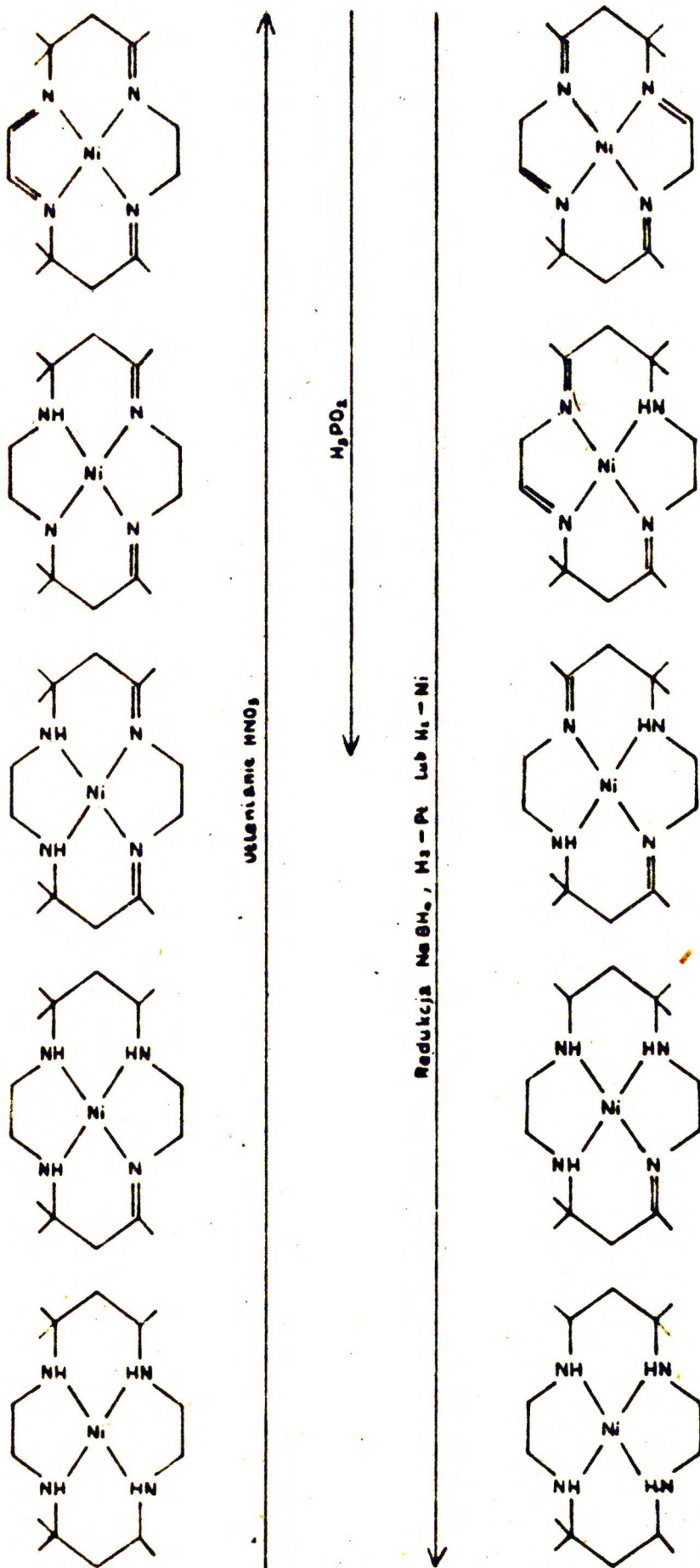
Nasycone kompleksy niklu(II) ulegają rozkładowi pod działaniem jonów  $CN^-$  z wydzieleniem wolnych 14-członowych cyklicznych tetraamin<sup>34,35,36,39</sup> (schemat II-11).

Tą samą metodą Love i Powell<sup>40</sup> otrzymali roztwór wolnej zasady VII, który użyli do przygotowania kompleksów z różnymi metalami. Autorzy ci nie wyodrębnili jednak krystalicznej zasady VII.

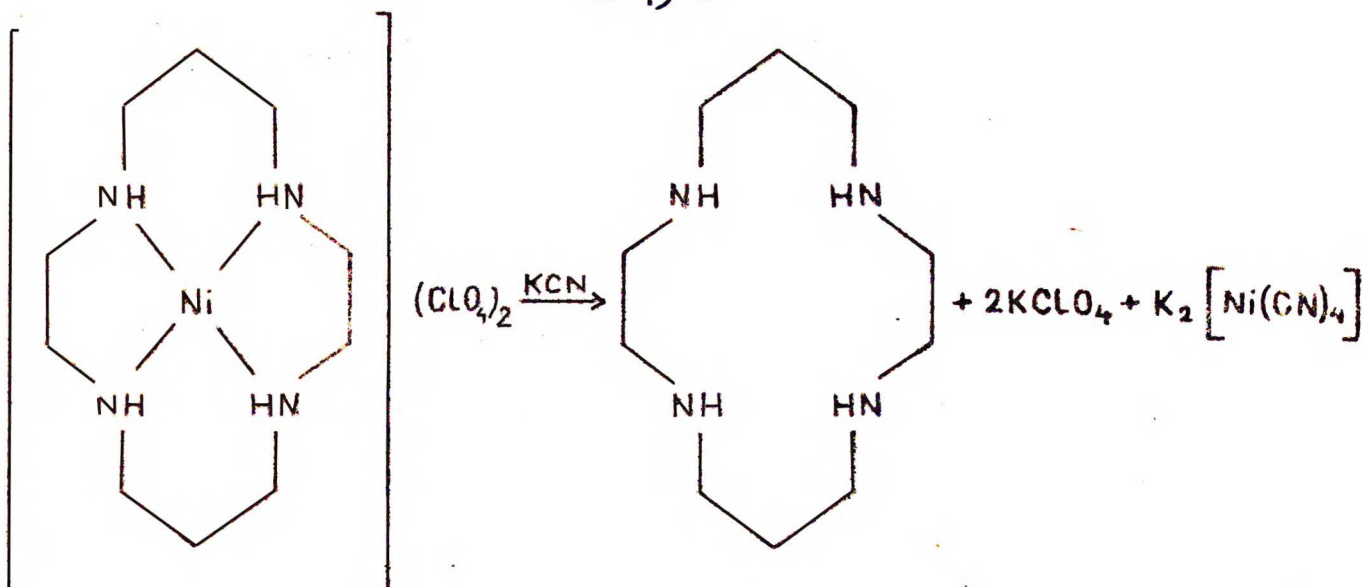
## II.3. Budowa przestrzenna kompleksów

Większość zsyntetyzowanych przez Curtisa kompleksów niklu(II) z makrocyclicznymi zasadami Schiffa i tetraaminami charakteryzuje





Schemat II-10



Schemat II-11

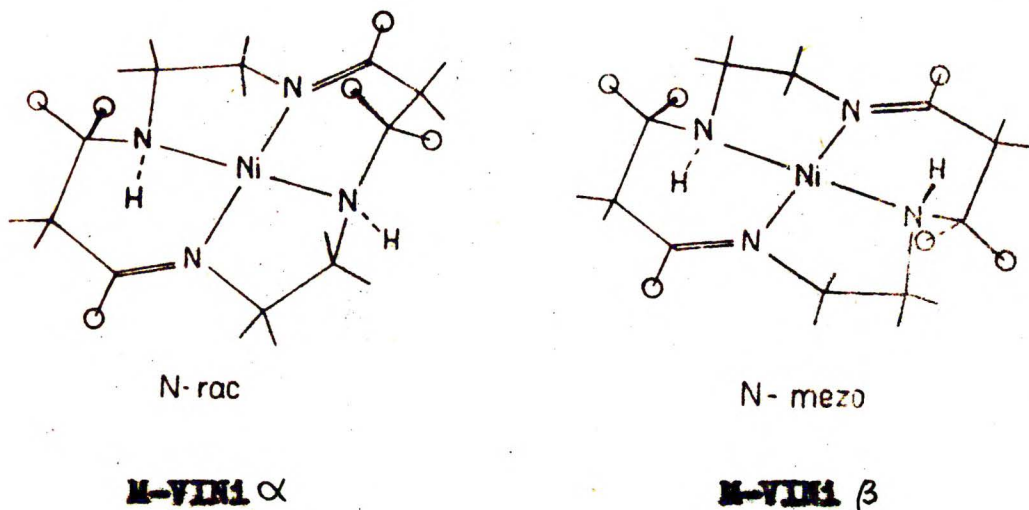
się żółtą lub pomarańczową barwą, a ich widma elektronowe wykazują słabą absorpcję w obszarze widzialnym około 440 nm. Własności te są typowe dla płaskich-kwadratowych kompleksów niklu(II), w których atom niklu i cztery atomy azotu leżą w jednej płaszczyźnie<sup>66</sup>.

W stanie podstawowym w kompleksach o strukturze płaskiej-kwadratowej nikiel(II) występuje w stanie singletowym i związki te powinny być diamagnetyczne. Badania własności magnetycznych wszystkich znanych dwunadchloranów 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekadienoniklów-(II) oraz ich uwodornionych i odwodornionych analogów wykazały, że są one rzeczywiście diamagnetyczne<sup>1,2,4</sup>.

Przeprowadzone dotychczas badania rentgenowskie potwierdziły płaską-kwadratową budowę omawianych kompleksów<sup>1,33,41,42</sup>.

Curtis stwierdził, że kompleks M-VINi występuje w dwóch odmianach trwałych w stanie krystalicznym a istniejących w równowadze w roztworach. Przyczyną tego zjawiska jest obecność w cząsteczce związku M-VINi dwóch centrów asymetrycznych na aminowych atomach azotu, co umożliwia tworzenie się dwóch izomerów - racemicznego

i mezo. Struktury tych związków zostały ustalone metodą analizy rentgenowskiej<sup>1,41</sup> i są przedstawione na rysunku II-3.



Rys. II-3

Jak łatwo jest zauważyć, omawiana izomeria prowadzi do występowania 14-członowego pierścienia ligandu w dwóch konformacjach, które będą nazywał N-mezo i N-rac. Zmiana konfiguracji na jednym z atomów azotu powoduje przejście pierścienia z jednej konformacji w drugą. W obu izomerach 5-cio i 6-cioczłonowe pierścienie występują parami w identycznych konformacjach.

Busch niezależnie ustalił, który z izomerów jest racemiczny rozdzielając go na enancjomery<sup>43</sup>. Stwierdził on także, badając widma magnetycznego rezonansu protonowego, że w temperaturze pokojowej ligandy w tych izomerach występują w trwałych konformacjach, gdyż geminalne grupy metylowe dają dwa różne sygnały.

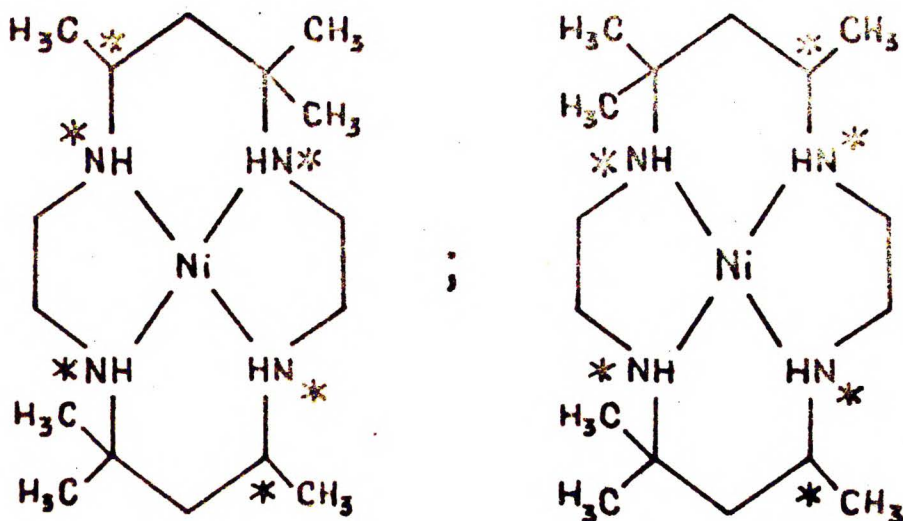
Na podstawie rozważań teoretycznych i badań widm NMR w różnych rozpuszczalnikach Busch przypisał sygnał przy najwyższym polu ekwatorialnym grupom metylowym, natomiast singlet przy niższym polu przypisał znajdującym się poza płaszczyzną  $NiN_4$  i w pobliżu atomu niklu aksjalnym grupom metylowym<sup>44</sup>.

W swych rozważaniach Busch opierał się m.in. na analogii z płaskimi-kwadratowymi kompleksami platyny(II) (o podobnej jak nikiel(II) konfiguracji elektronowej  $d^8$ ), dla których wyliczono i zaobserwowano znaczny efekt odsłaniający jonu platyny na protony leżące w jego pobliżu, a znajdujące się poza płaszczyzną  $PtL_4$ <sup>46</sup>.

Sygnaly grup metylowych w położeniu  $\alpha$  do wiązań podwójnych zidentyfikowano, gdyż ulegają one deuterowaniu.

Kompleks M-VIINI występował w postaci tylko jednego izomeru, który na podstawie badań rentgenowskich<sup>1,42</sup> i analizy widm NMR<sup>44</sup> określono jako formę racemiczną. Związek ten został również rozdzielony na enancjomery<sup>45</sup>.

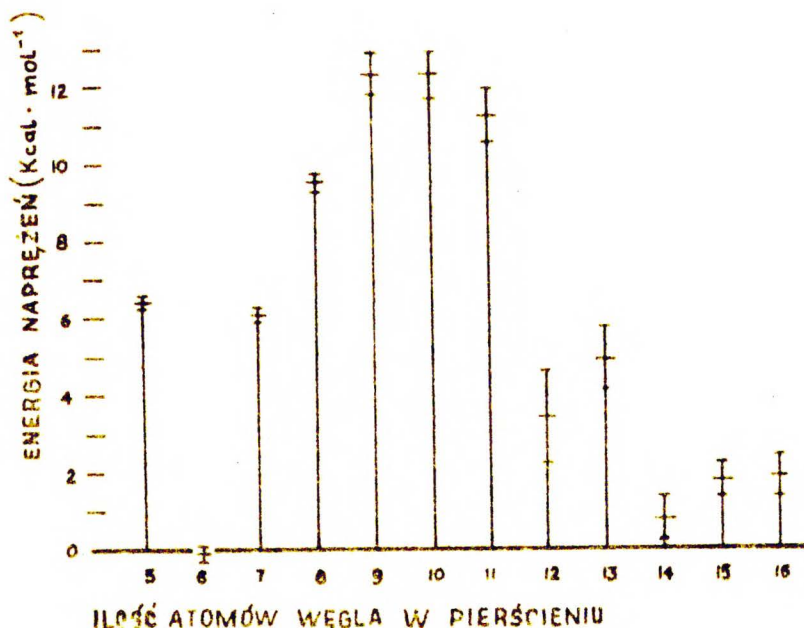
Zaobserwowaną na przykładach izomerycznych kompleksów M-VIINI i związku M-VIINI zależność przesunięć chemicznych protonów grup metylowych przy atomach węgla C-7 i C-14 od ich położenia w stosunku do płaszczyzny  $NiN_4$  Warner i Busch<sup>37,38</sup> wykorzystali przy ustalaniu budowy całego szeregu izomerycznych kompleksów (rys.II-4), otrzymanych w wyniku redukcji wiązań podwójnych w związkach M-VINI i M-VIINI.



Rys. II-4

#### II.4. Budowa przestrzenna związków makrocyklicznych

Szereg własności fizycznych i chemicznych cykloalkanów i ich pochodnych zmienia się w charakterystyczny sposób wraz z wielkością pierścienia. Dobrą ilustracją tego zjawiska jest przedstawiona na rysunku II-5 zależność naprężeń w pierścieniach od ich rozmiarów. Wartości energii naprężeń zostały oznaczone przez Coopsa i współpracowników<sup>48</sup>, z różnicy ciepła spalania gazowych cykloalkanów i ciepła spalania ich łańcuchowych analogów. Wśród pierścieni większych rozmiarów zwraca uwagę bardzo niska wartość energii naprężeń dla cyklotetradekanu. Jest ona nieznacznie tylko wyższa od odpowiedniej wartości dla cykloheksanu. Podobne zależności zachodzą



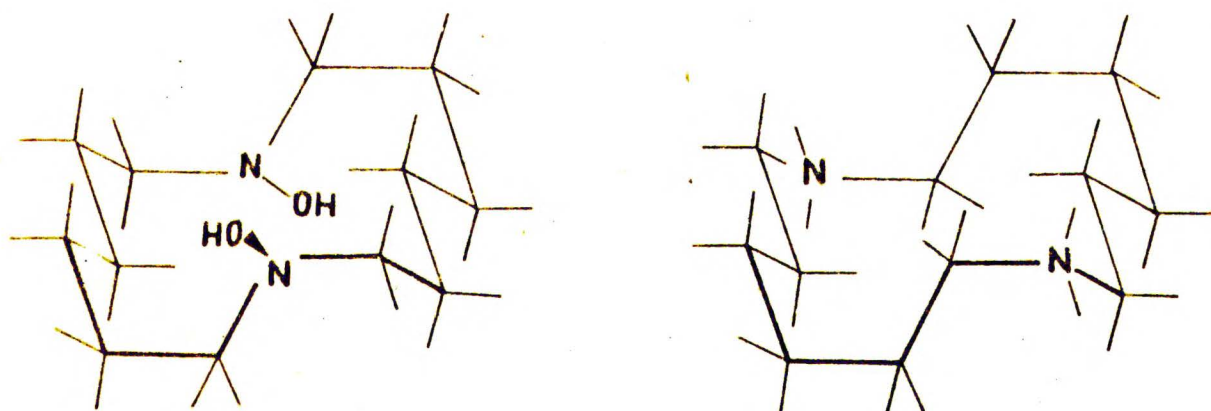
Rys. II-5

dzą pomiędzy stałymi szybkości niektórych reakcji chemicznych a liczbą atomów węgla w pierścieniu<sup>51</sup>. Zwracają również uwagę szczególnie wysokie temperatury topnienia związków zawierających pierścienie 14-, 18- i 22-członowe<sup>49,50</sup> w porównaniu z analogami zawie-

rającymi pierścienie 13-, 15- i 16-członowe.

Te szczególne własności związków makrocyclicznych zawierających  $n=4m+2$  atomów węgla w pierścieniu tłumaczy się ich występowaniem w praktycznie beznapięciowych, wywodzących się z sieci krystalicznej diamentu, tzw. diamentowych konformacjach<sup>47,49,50</sup>. Zastąpienie niektórych atomów węgla atomami tlenu lub azotu nie wprowadza większych zaburzeń w konformacjach diamentowych.

Badania rentgenograficzne nad dwubromowodorkiem 1,8-diazacyklotetradekanu<sup>52</sup> i nad 1,8-diazacyklotetradeka-1,8-diolem<sup>53</sup> potwierdziły, że związki te istnieją w konformacjach wywodzących się z sieci krystalicznej diamentu (rys. II-6). W tabeli II-3 podane są współrzędne atomów w 14-członowym pierścieniu dwubromowodorku 1,8-diazacyklotetradekanu w porównaniu ze współrzędnymi odpowiadają-



Rys. II-6

cych im atomów w sieci krystalicznej diamentu. Jak widać zaobserwowane różnice są bardzo niewielkie.

Dla związków zawierających  $n=4m$  (np. 16) atomów w pierścieniu możliwe jest wyprowadzenie z sieci krystalicznej diamentu konformacji zawierającej niezapełnione miejsce ("dziurę") w środku. Dale<sup>54</sup> zaobserwował, że związki makrocycliczne tego typu zawierające azot

Tabela II-3

Współrzędne atomów 14-członowego pierścienia dwubromowodoru 1,8-diazacyklotetradekanu w porównaniu ze współrzędnymi odpowiednich atomów w sieci krystalicznej diamentu:

| Atom  | 1,8-diazacyklotetradekan |        |        | d i a m e n t |         |         |
|-------|--------------------------|--------|--------|---------------|---------|---------|
|       | x                        | y      | z      | x             | y       | z       |
| C (1) | 0,56 A                   | 1,88 A | 2,48 A | 0,445 A       | 1,892 A | 2,552 A |
| C (2) | 1,33                     | 2,04   | 1,25   | 1,333         | 1,892   | 1,261   |
| C (3) | 0,44                     | 2,03   | 0,04   | 0,445         | 1,892   | 0       |
| C (4) | 1,37                     | 1,93   | -1,22  | 1,333         | 1,892   | -1,261  |
| N (5) | 0,50                     | 1,82   | -2,42  | 0,445         | 1,892   | -2,522  |
| C (6) | -0,43                    | 0,61   | -2,55  | 0,445         | 0,631   | -2,522  |
| C (7) | 0,37                     | -0,64  | -2,68  | -0,445        | -0,631  | -2,522  |

w pierścieniu krystalizują z silnie związanymi cząsteczkami rozpuszczalnika i sugerował, że cząsteczki te zajmują wspomniane wyżej puste miejsce wewnątrz pierścienia.

Dale<sup>49,50</sup> postulował konformacje diamentowe lub zbliżone do diamentowych dla całego szeregu makrocyclicznych, dwuketonów, poliamidów, a także dla związków zawierających wiązania podwójne w pierścieniu. Brak nowych pasm absorpcji w widmach w podczerwieni roztworów w porównaniu z widmami fazy stałej, tłumaczy się tym, że związki te również w roztworach występują w trwałych, takich samych jak w stanie krystalicznym konformacjach.

### III. WYNIKI WŁASNE

#### Uwagi ogólne

W przedstawionej pracy używam nomenklatury związków kompleksowych wg zaleceń IUPAC /Pure Appl.Chem., 28, 1(1971)/.

Ponieważ nazwy związków omawianych w pracy są długie i skomplikowane operowanie nimi jest trudne. Z tego powodu dla oznaczenia związków zastosowałem symbole składające się ze środkowych liter alfabetu i liczb rzymskich. Literami K, L, M, N i P oznaczyłem grupy związków, a liczbami związki w obrębie tych grup różniące się podstawnikami. Oznaczenia literowe podane są przy tytułach rozdziałów omawiających daną grupę połączeń. Trwałe izomery (izomeria związana z konfiguracjami podstawników na atomach węgla) rozróżniam przy pomocy liter A i B. Literami greckimi  $\alpha$  i  $\beta$  oznaczam izomery, które w roztworach występują w równowadze (izomeria związana z konfiguracjami na atomach azotu); przy czym,  $\alpha$  oznacza izomer trwalszy, krystalizujący z obojętnych roztworów wodnych tych kompleksów.

Oznaczenia wszystkich kompleksów zawierają symbol pierwiastka metalu, tj. Ni.

Litera D po symbolu oznacza związki deuterowane.

Związki, które nie należą do grup K, L, M, N i P oznaczyłem liczbami rzymskimi większymi od VII.

Zestawienie wszystkich oznaczeń podaje w tablicy na str. 90 .



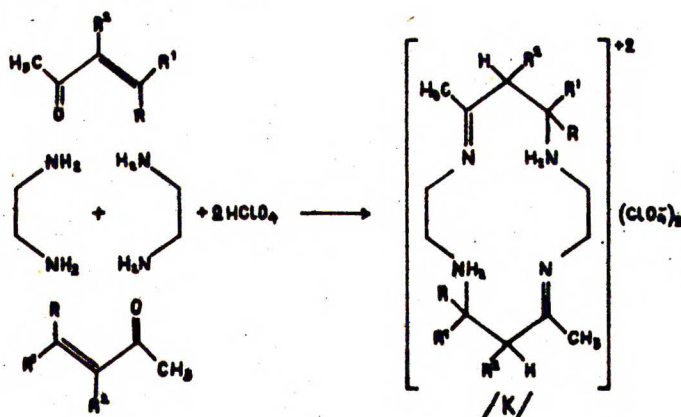
### III.1. Polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dieny /L/

Badania moje rozpocząłem od opracowania dogodnej metody syntezy tytułowych połączeń.

W roku 1966 Curtis<sup>13</sup> nie podając szczegółów doświadczalnych komunikował, że mononadchloran etylenodwuaminy reaguje z tlenkiem mezytylu dając dwunadchloran zasady Schiffa K-VI. Metoda ta wydała mi się szczególnie atrakcyjna, gdyż pozwala na użycie różnych  $\alpha, \beta$ -nienasyconych ketonów, oraz różnych dwuamin, co stwarza duże możliwości otrzymywanych makrocyklicznych produktów.

#### III.1.1. Synteza dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetracyklotetradeka-4,11-dienów /K/

Kondensując metylowinyloketen i inne  $\alpha, \beta$ -nienasycone ketony z etylenodwuaminą w środowisku wodno-alkoholowym w obecności kwasu nadchlorowego otrzymałem szereg dwunadchloranów makrocyklicznych zasad Schiffa /K/ (schemat III-1).



|       |                       |     |      |                         |     |
|-------|-----------------------|-----|------|-------------------------|-----|
| K-I   | $R=R^1=R^2=H$         | 33% | K-V  | $R=i-C_3H_7; R^1=R^2=H$ | 66% |
| K-II  | $R=R^1=H; R^2=CH_3$   | 28% | K-VI | $R=R^1=CH_3; R^2=H$     | 40% |
| K-III | $R=CH_3; R^1=R^2=H$   | 65% |      | $R=t-C_4H_9; R^1=R^2=H$ | 0%  |
| K-IV  | $R=C_2H_5; R^1=R^2=H$ | 75% |      |                         |     |

Schemat III-1

Prawdopodobny przebieg reakcji przedstawiony jest na schemacie III-2 na przykładzie tlenku mezytylu. Pierwsze stadium reakcji polega na addycji monoprotonowanej etylenodwuaminy do wiązania podwójnego C=C nienasyconego ketonu i prowadzi do powstania protonowanego  $\beta$ -aminoketonu (X). Następnie ustala się równowaga pomiędzy  $\beta$ -aminoketonem (X), makrocyclicznym produktem reakcji (K-VI) oraz 1,4-diazacykloheptenem-4 (IX). Mała rozpuszczalność dwunadchloranu czternastoczłonowej zasady Schiffa (K-VI) powoduje, że opuszcza on w postaci osadu środowisko reakcji i tym samym przesuną układ równowag w kierunku tego produktu.

Za przedstawionym na schemacie III-2 przebiegiem reakcji przemawiają następujące fakty:

1. łatwa rozpuszczalność mononadchloranów;

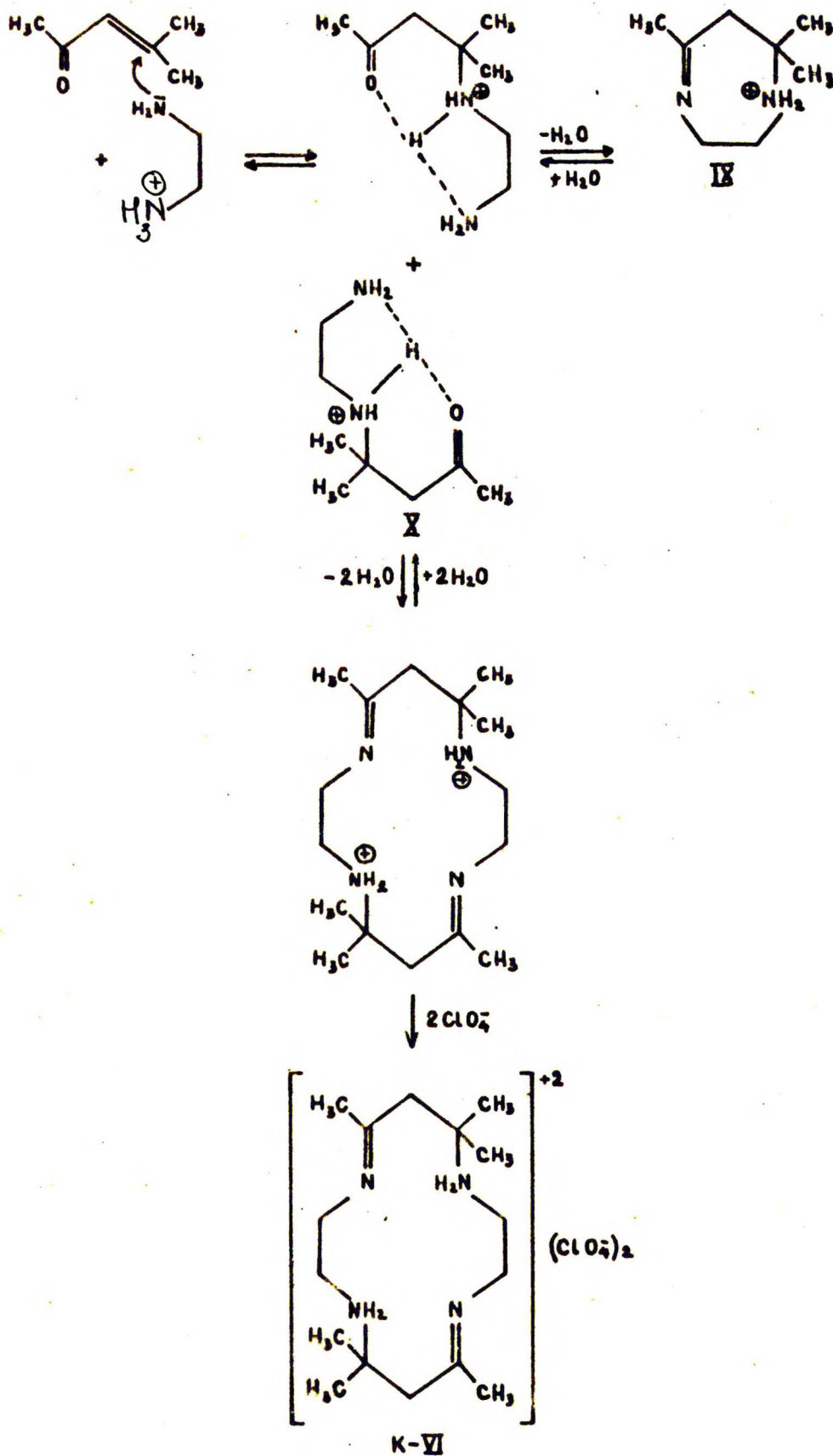
a/ mononadchloran etylenodwuaminy otrzymałem w stanie krystalicznym<sup>39</sup>. Jest on bardzo łatwo rozpuszczalny w alkoholu i wodzie;

b/ otrzymanie krystalicznych mononadchloranów  $\beta$ -aminoketonów przez hydrolizę dwunadchloranów /K/ nie powiodło się.

Endicott<sup>15</sup> otrzymał dwubromowodorek  $\beta$ -aminoketonu (X) przez hydrolizę dwunadchloranu K-VI kwasem bromowodorowym. Dwubromowodorek jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu;

c/ udało się otrzymać dwuchlorowodorek aminy IX<sup>14</sup>. Związek ten jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie i w alkoholu;

2. za przebiegiem reakcji poprzez stadium tworzenia  $\beta$ -aminoketonu (X) przemawia fakt, że powstają w niej wyłącznie produkty z wiązaniami podwójnymi przy atomach azotu N-4 i N-11 ("trans-dieny"), a nie powstają "cis-dieny";



Schemat III-2

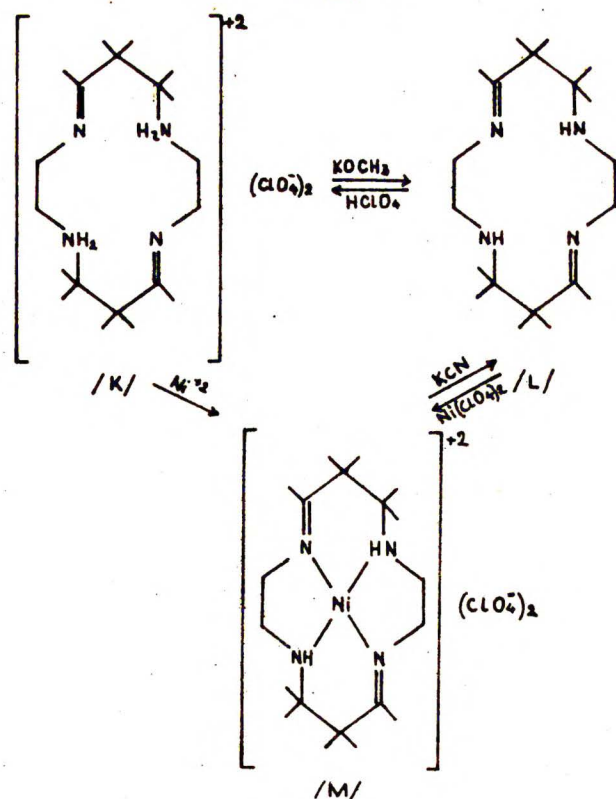
3. powstawanie  $\beta$ -aminoketonów w pierwszym etapie syntezy potwierdza również obserwacja, że wolna zasada IX<sup>12</sup> pod działaniem kwasu nadchlorowego ulega dimeryzacji<sup>14</sup> dając dwunadchloran związku czternastoczłonowego K-VI. W pierwszym etapie dimeryzacji zachodzi hydroliza wiązania podwójnego C=N z wytworzeniem  $\beta$ -aminoketonu (X). Następnie dwie cząsteczki aminoketonu reagują ze sobą i w obecności anionów nadchloranowych wytrąca się nierozpuszczalny dwunadchloran K-VI;
4. stwierdzono również, że w wyniku ogrzewania roztworu wodnego kompleksu niklowego(II) aminoketonu X powstaje wyłącznie kompleks M-VINi wywodzący się z nadchloranu K-VI, tj. z "trans-dienanu"<sup>1</sup>.

Wzrost wydajności reakcji wraz ze wzrostem podstawnika w pozycji  $\beta$  wyjściowego ketonu można tłumaczyć większą trwałością i gorszą rozpuszczalnością w środowisku reakcji powstających produktów. Niska wydajność najtrwalszego dwunadchloranu K-VI, oraz niewyodrębnienie cyklicznego produktu z podstawnikiem t-butylovym zostały spowodowane prawdopodobnie przeszkodami przestrzennymi w tworzeniu się odpowiednich  $\beta$ -aminoketonów.

Związki K-II+V zawierają po dwa asymetryczne atomy węgla i należało się spodziewać, że w trakcie syntezy powstaną odmiany mezo i racemiczna. Stwierdziłem, że jedynie produkt K-III był mieszaniną dwóch izomerów K-IIIA i K-IIIB gdyż powstawały z niego dwa izomeryczne kompleksy M-IIIANi i M-IIIBNi.

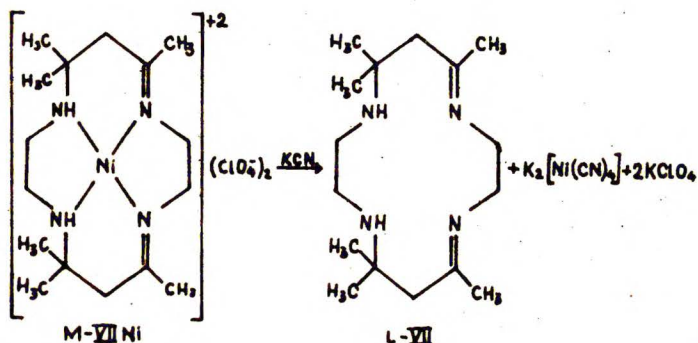
### III.1.2. Wydzielenie i własności wolnych zasad Schiffa /L/

Wolne zasady Schiffa /L/ otrzymałem działając metanolanem potasowym na dwunadchlorany /K/ w środowisku bezwodnego benzenu.



Schemat III-3

Aminy /L/ otrzymałem także przez uwolnienie ich z kompleksów niklowych(II) /M/ działaniem cyjanku potasowego w bezwodnym metanolu. Tą metodą otrzymałem również wolną zasadę L-VII (schemat III-4).

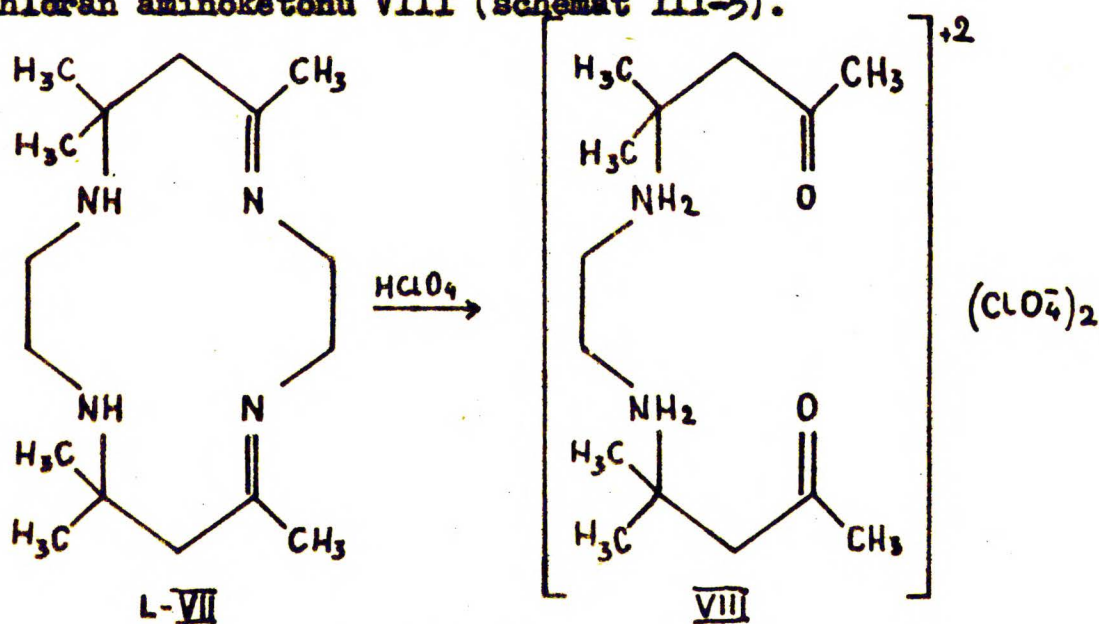


Schemat III-4

Jak już wspominałem, dwunadchloran K-III jest mieszaniną dwóch izomerów. Zubożenie tej mieszaniny /K-III/ metanolanem potasowym i kilkakrotna krystalizacja z heksanu prowadzi do otrzymania znajdującego się w przewodzie izomeru L-IIIA. Izomer L-IIIB wyodrębniłem wyłącznie drugą metodą, tj. przez zdekompleksowanie związku M-IIIBNi $\alpha$ .

Wszystkie wyodrębnione zasady Schiffa /L/ są bezbarwnymi, krystalicznymi substancjami, są bardzo higroskopijne i nietrwałe.

Zasady L-I+VI pod działaniem kwasu nadchlorowego dają dwunadchlorany /K/ (schemat III-3). Związek L-VII w tych warunkach ulega hydrolizie, której produktem jest opisany przez Love i Powella<sup>40</sup> dwunadchloran aminoketonu VIII (schemat III-5).



Schemat III-5

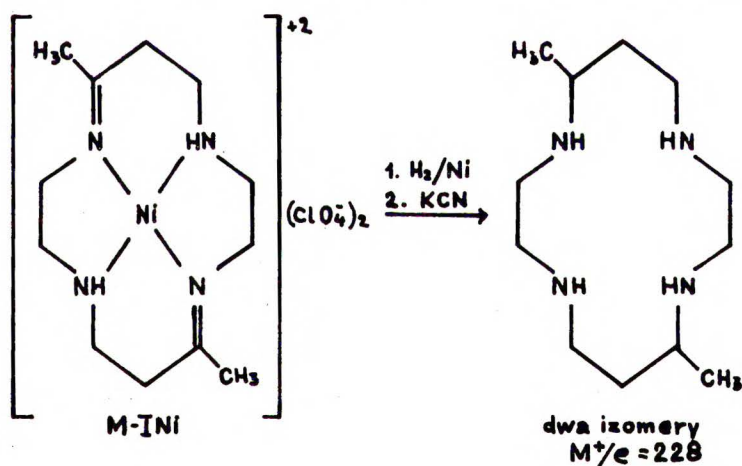
Próby otrzymania innych niż dwunadchlorany /K/ soli, np. chłorowodorków nie powiodły się gdyż zasady /L/ ulegały rozkładowi.

Wszystkie wolne zasady /L/ reagują z bezwodnymi solami metali (np. Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) dając odpowiednie kompleksy (schemat III-3).

### III.1.3. Dowody potwierdzające budowę polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienów

Wyniki analiz elementarnych wolnych zasad /L/ i dwunadchloranów /K/ potwierdzają ich skład chemiczny.

Rozważając struktury zsyntetyzowanych związków należało brać pod uwagę możliwość powstania produktów o pierścieniu 7-członowym zawierających te same elementy strukturalne co pożądane 14-członowe zasady Schiffa. Pomiar ciężarów cząsteczkowych wykonano metodą osmometryczną lub metodą spektrometrii masowej, jednoznacznie wskazywały na 14-członowe struktury zasad L-I-VII. Dodatkowym i niezależnym dowodem potwierdzającym obecność pierścienia 14-członowego jest fakt, że w wyniku redukcji kompleksu M-INi otrzymałem dwie izomeryczne aminy<sup>39</sup> (schemat III-6), których ciężary cząsteczkowe,



Schemat III-6

wyznaczone metodą spektrometrii masowej, wynosiły zgodnie z przewidywaniem 228.

W tabeli III-1 zestawione zostały charakterystyczne pasma absorpcji w podczerwieni zasad /L/ i ich dwunadchloranów /K/.

W widmach wolnych zasad około 3300 cm<sup>-1</sup> występują dość słabe wąskie pasma absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań

Tabela III-1

Charakterystyczne pasma absorpcji w podczerwieni wolnych zasad Schiffa /L/ i ich dwunadchloranów /K/: ( $\text{cm}^{-1}$ )

| Symbol związku | Wolne zasady /L/ |         |              | Dwunadchlorany /K/ |      |                 |                  |
|----------------|------------------|---------|--------------|--------------------|------|-----------------|------------------|
|                | w $\text{CCl}_4$ | w oleju |              | w o l e j u        |      |                 |                  |
|                | NH               | NH      | C=N          | $\text{NH}_2^+$    | C=N  | $\text{NH}_2^+$ | $\text{ClO}_4^-$ |
| I              |                  | 3300    | 1660         | 3250<br>3157       | 1665 | 1543            | 1111             |
| II             | 3305             | 3307    | 1659         | 3177               | 1668 | 1552            | 1102             |
| IIIA           | 3300             | 3303    | 1655         | 3165               | 1657 | 1545            | 1109             |
| IIIB           | 3294             | 3301    | 1671         | 3170               | 1660 | 1545            | 1100             |
| IV             | 3289             | 3310    | 1655         | 3184               | 1668 | 1548            | 1107             |
| V              | 3298             | 3323    | 1668         | 3174               | 1667 | 1548            | 1103             |
| VI             | 3290             | 3245    | 1666         | 3154               | 1671 | 1548            | 1105             |
| VII            | 3323             | 3300    | 1663<br>1650 |                    |      |                 |                  |

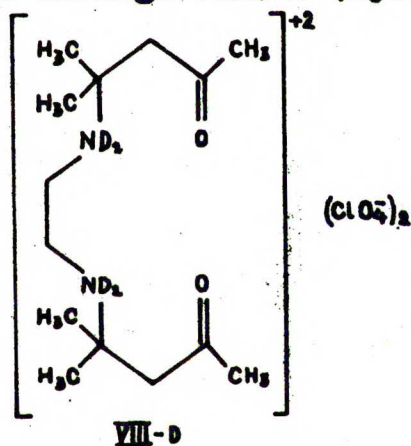
wodór-azot w drugorzędowych grupach aminowych. Położenie tych pasm jest bardzo zbliżone do położenia pasm absorpcji odpowiadających niepołączonym wiązaniom wodorowymi grupom aminowym w makrocyklicznych poliaminach<sup>10</sup>. Powyższa analogia, oraz takie same położenie i kształt tych pasm w widmach w fazie stałej i w roztworach w  $\text{CCl}_4$  świadczy, że w omawianych związkach nie występują wiązania wodorowe. W obszarze  $2600-2800 \text{ cm}^{-1}$  występuje grupa - znacznie słabszych niż w widmach nasyconych analogów<sup>10</sup> - tzw. pasm Bohlmana odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań C-H w położeniu trans do wolnych par elektronów na sąsiednich atomach azotu<sup>55</sup>.

W obszarze około  $1665 \text{ cm}^{-1}$  zarówno w widmach wolnych zasad jak i ich dwunadchloranów występują silne pasma absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C=N. Niewielkie tylko różnice w położeniu tych pasm sugerują, że w cząsteczce soli protonowane są odległe od wiązań podwójnych aminowe atomy azotu.



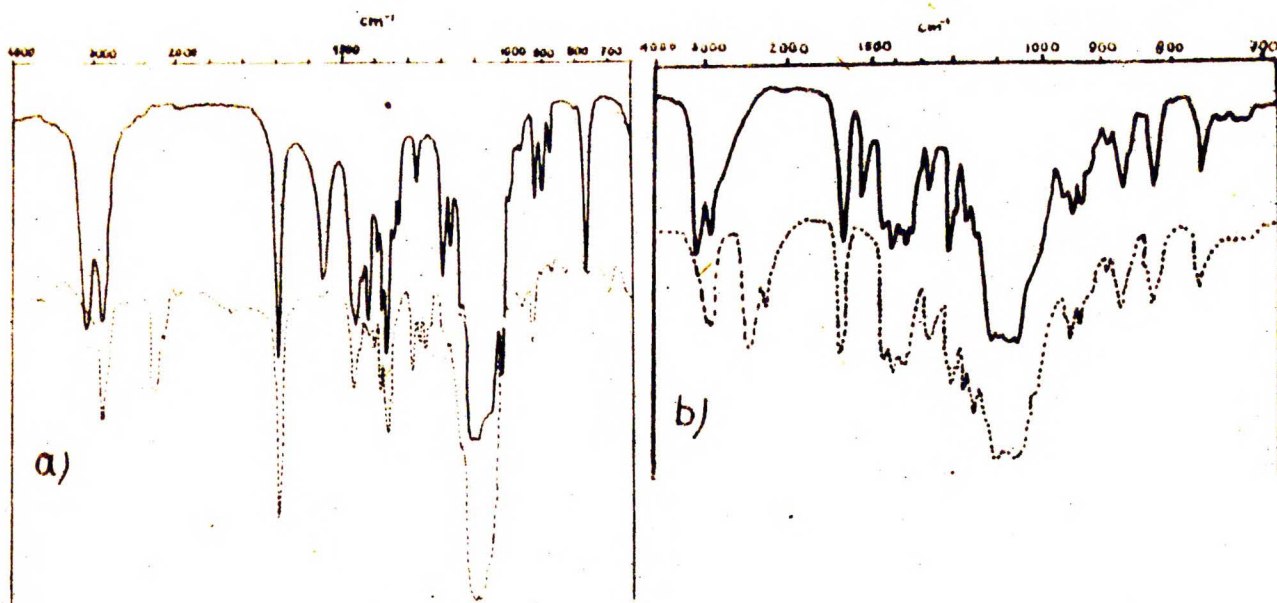
Za taką strukturą soli /K/ przemawia obecność średnio intensywnej pasm około  $1540-1550\text{ cm}^{-1}$  odpowiadających asymetrycznym drganiom deformacyjnym w grupach  $\text{NH}_2^+$ . Pasma te nie występują w widmach wolnych amin /L/ i kompleksów /M/.

Przy nietypowo wysokich wartościach liczb falowych - bo około  $3150\text{ cm}^{-1}$  - występują dość szerokie pasma odpowiadające drganiom rozciągającym  $\nu_{\text{NH}_2^+}$ . Pasma absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym N-H w widmach w podczerwieni soli amin drugorzędowych występują zazwyczaj w zakresie  $2700-3000\text{ cm}^{-1}$ <sup>56</sup>. Aby potwierdzić podane wyżej przyporządkowanie pasm absorpcji w obszarze około  $3150\text{ cm}^{-1}$  zbadalem widma w podczerwieni dwunadchloranu aminoketonu VIII i jego deuterowanego analogu VIII-D (rys. III-1). Rezultaty



Rys. III-1

tych pomiarów zestawilem na rysunku III-2, wraz z widmami dwunadchloranu K-VI oraz produktu jego deuterowania K-VI-D. Deuterowanie przeprowadzilem krystalizując dwunadchlorany K-VI i VIII z ciężkiej wody. W wyniku deuterowania w widmach obu związków znikaly pasma  $\nu_{\text{NH}_2^+}$  około  $3150\text{ cm}^{-1}$  i pojawily sie dwa pasma absorpcji  $\nu_{\text{ND}_2^+}$  ( $\nu_{\text{as}}$  i  $\nu_{\text{s}}$ ) około  $2350$  i  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Pasma  $\delta_{\text{NH}_2^+}$  ulegaly rowniez przesunieniu lecz nie bylem w stanie okreslic polozenia pasm  $\delta_{\text{ND}_2^+}$  gdyz przesunely sie one w okolice  $1100-1200\text{ cm}^{-1}$  i zostaly przeslo-



Rys. III-2. Widma w podczerwieni dwunadchloranów w oleju parafinowym:

a/ — VIII, ..... VIII-D  
b/ — K-VI, ..... K-VI-D

nięte przez bardzo silne pasmo absorpcji charakterystyczne dla anionów nadchloranowych występujące około  $1100\text{ cm}^{-1}$ . W dwunadchloranie aminoketenu VIII obecne są tylko dwa atomy azotu i tylko one mogą być protonowane. Podobieństwo widm wszystkich dwunadchloranów /K/ i dwunadchloranu VIII, oraz zmiany w ich widmach spowodowane deuterowaniem potwierdzają, że protonowaniu ulegają aminowe atomy azotu.

Podobne wnioski można wyciągnąć z analizy widm w nadfiolecie wolnych zasad /L/ i ich dwunadchloranów /K/. Widma w nadfiolecie zawierają słabe pasma absorpcji odpowiadające wzbudzeniu wolnych par elektronów na ininowych atomach azotu na antywiązące orbitale  $\pi^*$ . Pasma te (tabela III-2) leżą około 230 nm w widmach dwunadchloranów /K/ (w roztworach w metanolu) i około 250 nm w widmach wolnych zasad /L/ (w n-heptanie).

Widma wolnych amin i soli różnią się tylko nieznacznie, co wskazuje, że w tworzenie soli zaangażowane są aminowe atomy azotu, oddalone od podwójnych wiązań.

Tabela III-2

Charakterystyczne pasma absorpcji w nadfiolecie zasad /L/ i ich dwunadchloranów /K/ ( $\lambda$  nm):

| Symbol związku | Wolne zasady /L/                | Dwunadchlorany /K/              |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                | w n-heptanie                    | w metanolu                      |
|                | $\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ ) | $\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ ) |
| I              |                                 | 232 (272)                       |
| II             | 246 (342)                       | 225 (550)                       |
| IIIA           | 249 (311)                       | 232 (258)                       |
| IIIB           | 250 (263)                       |                                 |
| IV             | 248 (333)                       | 227 (757)                       |
| V              | 250 (346)                       | 227 (1655)                      |
| VI             | 254 (361)                       | 237 (240)                       |
| VII            | 232 p. (3210)                   | -                               |

p - przegięcie


Słaba intensywność tych pasm ( $\epsilon \approx 3 \times 10^2$ ) potwierdza strukturę iminową zarówno zasad /L/, jak i nadchloranów /K/, gdyż enaminy absorbują znacznie silniej ( $\epsilon \approx 4-10 \times 10^3$ )<sup>57</sup>.

Wyniki pomiarów widm magnetycznego rezonansu jądrowego wolnych zasad /L/ w roztworach w chloroformie i w benzenie zebrane są w tabeli III-3.

Sygnały protonów pierścienia stanowią skomplikowane i trudne do interpretacji multiplety. Łatwe do zaobserwowania są jedynie sygnały protonów grup metylowych. Struktura multipletowa i intensywności poszczególnych sygnałów są zgodne z przewidywanymi dla obecnych w tych związkach grup alkilowych. Widma nrj rozstrzygają, że badane zasady istnieją w formie iminowej, a nie enaminowej, gdyż nie zaobserwowałem żadnych sygnałów przy niższym polu niż 4 ppm (w skali  $\delta$ ).

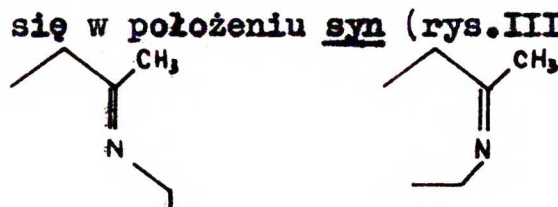
Badając wpływ rozpuszczalnika na wielkości przesunięć chemicznych stwierdziłem znaczne, bo sięgające około 30 Hz, przesuwanie się

Przesunięcia chemiczne protonów w widmach nrj polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklo-  
tetradeka-4,11-dienów /L/ (60 MHz,  $\sigma$ , TMS)

| Symbol związku | Rozpuszczalnik                | CH <sub>3</sub><br>C<br>  <br>N (a) | CH <sub>3</sub>  (a,b) | Pozostałe protony z podstawników i protony z pierścienia <sup>(a)</sup> |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| L-I            | CDCl <sub>3</sub>             | 1,78s (3)                           | -                                                                                                        | 2,20 - 3,62 (9)                                                         |
|                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 1,43s (3)                           | -                                                                                                        | 2,11 - 3,60 (9)                                                         |
| L-II           | CDCl <sub>3</sub>             | 1,80s (3)                           | 1,07d J=6 (3)                                                                                            | 2,20 - 3,80 (8)                                                         |
|                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 1,57s (3)                           | 1,00d J=6 (3)                                                                                            | 2,14 - 3,50 (8)                                                         |
| L-III A        | CDCl <sub>3</sub>             | 1,82s (3)                           | 1,10d J=6 (3)                                                                                            | 2,20 - 3,95 (8)                                                         |
|                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 1,42s (3)                           | 1,10d J=6 (3)                                                                                            | 2,05 - 3,50 (8)                                                         |
| L-III B        | CDCl <sub>3</sub>             | 1,78s (3)                           | 1,07d J=6 (3)                                                                                            | 2,10 - 3,70 (8)                                                         |
|                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 1,44s (3)                           | 1,08d J=6 (3)                                                                                            | 1,98 - 3,72 (8)                                                         |
| L-IV           | CDCl <sub>3</sub>             | 1,82s (3)                           | 0,88t J=6,5 (3)                                                                                          | 1,08 - 3,60 (10)                                                        |
|                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 1,48s (3)                           | 0,93t J=6,5 (3)                                                                                          | 1,13 - 3,40 (10)                                                        |
| L-V            | CDCl <sub>3</sub>             | 1,83s (3)                           | 0,86d J=6,5 (3)<br>0,93d J=6,5 (3)                                                                       | 1,75 - 3,45 (9)                                                         |
|                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 1,50s (3)                           | 0,93d J=6,5 (3)                                                                                          | 1,67 - 3,45 (9)                                                         |
| L-VI           | CDCl <sub>3</sub>             | 1,80s (3)                           | 1,15s (6)                                                                                                | 2,33 - 3,97 (7)                                                         |
|                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 1,55s (3)                           | 1,15s (6)                                                                                                | 2,20 - 3,80 (7)                                                         |
| L-VII          | CDCl <sub>3</sub>             | 1,84s (3)                           | 1,12s (6)                                                                                                | 2,33 - 3,48 (7)                                                         |
|                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 1,54s (3)                           | 1,12s (6)                                                                                                | 2,20 - 3,34 (7)                                                         |

(a) W nawiasach podano względne intensywności sygnałów;  
(b) s - singlet, d - dublet, t - triplet <http://rcin.org.pl>

sygnałów protonów grup metylowych w sąsiedztwie wiązań podwójnych C=N w kierunku wyższego pola przy zmianie rozpuszczalnika z chloroformu na benzen. Zgodnie z badaniami Karabatsos'a i Lande'go<sup>58</sup> wielkość i kierunek tych przesunięć wskazuje, że "iminowe" grupy metylowe znajdują się w położeniu syn (rys. III-3). Obserwacja ta



„syn”

„anti”

Rys. III-3

wyklucza omawiane już alternatywne struktury zasad /L/ zawierające pierścień 7-członowy, w których występują wyłącznie grupy anti-metylowe.

Na podstawie przedstawionych danych trudno jest określić wzajemne położenia wiązań podwójnych C=N w cząsteczkach zasad Schiffa /L/. Możliwe są dwa położenia tych wiązań przy atomach azotu N-4 i N-11 - jak w związku L-VI ("trans-dien") - lub przy atomach N-1 i N-4 - jak w związku L-VII ("cis-dien"). Budowa związków L-VI i L-VII została określona na podstawie analizy rentgenograficznej ich kompleksów z jonami niklu(II)<sup>1,41,42</sup>. Związki L-I+V zostały otrzymane w sposób identyczny jak związek L-VI co sugeruje taką samą ich budowę. Położenie wiązań podwójnych przy atomach azotu N-4 i N-11, tzn. budowa "trans-dienowa" zasad L-I+V została jednoznacznie ustalona na podstawie przekształceń chemicznych tych związków (patrz p. III-3 i III-4, związki /N/ i /P/).

### III.2. Dwunadchlorany polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetra- deka-4,11-dienoniklów(II) /M/

Badania omówione w rozdziale III-1 nie doprowadziły do pełnego ustalenia budowy zasad /L/. Spodziewałem się, że usztywnienie ich pierścieni w kompleksach - gdyż zasady L są czterokleszczowymi ligandami - pozwoli na ustalenie konfiguracji i konformacji. W tym celu podjąłem syntezę kompleksów niklowych(II) zasad L. Jako związki modelowe służyły mi dobrze zbadane kompleksy M-VI i M-VII.

#### III.2.1. Synteza dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraaza- cyklotetradeka-4,11-dienoniklów(II) /M/

Kompleksy /M/ otrzymałem przez ogrzewanie dwunadchloranów /K/ z metanolem w roztworze czterowodnego octanu niklu(II). Podobne rezultaty można uzyskać używając innych soli niklu(II), gdyż z roztworu krystalizują zazwyczaj trudnorozpuszczalne dwunadchlorany.

Te same związki otrzymałem działając bezwodnym nadchloranem niklu(II) na alkoholowe roztwory wolnych zasad /L/ (schemat III-3).

Metody powyższe pozwalają otrzymać kompleksy omawianych zasad z innymi metalami przejściowymi<sup>1,40,59</sup>.

#### III.2.2. Izomeria związana z obecnością asymetrycznych atomów węgla w cząsteczkach ligandów

Jak już wspomniałem w trakcie syntezy w cząsteczkach ligandów L-II+V powstają po dwa równocenne asymetryczne atomy węgla co umożliwia tworzenie się odmian mezo i racemicznej. Po przeprowadzeniu dwunadchloranów /K/ w znacznie trwalsze kompleksy niklowe(II) podjąłem próby wydzielenia tych izomerów.

W wyniku krystalizacji frakcjonowanej kompleksów M-IIINi wydzieliłem dwa trwałe, nie przechodzące w siebie izomery w stosunku około 5:1. Powstający w przewodzie pomarańczowy izomer będę określał symbolem M-IIIANi $\alpha$ , a tworzący się w mniejszej ilości żółty symbolem M-IIIBNi $\alpha$ . Po usunięciu jonu niklu przy pomocy cyjanku potasowego ze związków tych otrzymałem dwie, różne zasady Schiffa L-IIIA i L-IIIB (p. III.1.2.). Świadczy to, że izomeria kompleksów M-IIINi wywodzi się z różnej budowy ligandów.

Próby wydzielenia tego typu izomerów w innych przypadkach nie powiodły się. Widocznie obecność większych podstawników w związkach K-IV i K-V powoduje przesunięcie równowagi reakcji cyklizacji na korzyść jednego z izomerów. Drugi izomer tworzy się w bardzo małej ilości, lub też w ogóle nie powstaje. Podobne muszą być przyczyny wyodrębnienia tylko jednego izomeru związku K-II.

Rezultaty te świadczą, że reakcja cyklizacji jest w znacznym stopniu stereospecyficzna zarówno gdy centra asymetryczne tworzą się na atomach węgla  $\alpha$  jak i  $\beta$  wyjściowych ketonów.

### III.2.3. Izomeria kompleksów związana z obecnością asymetrycznych atomów azotu

Aminowe atomy azotu (N-1 i N-8) w cząsteczkach kompleksów /M/ posiadają utrwaloną konfigurację i w związku z tym mogą występować odmiany N-mezo i N-racemiczna tych kompleksów. Formy takie są trwałe w stanie krystalicznym, natomiast w roztworach ulegają reakcji izomeryzacji prowadzącej do równowagi. Z roztworów krystalizuje zazwyczaj tylko jeden z izomerów, który oznaczałem symbolem  $\alpha$ . Zakwaszenie roztworu powoduje zahamowanie reakcji izomeryzacji i dzięki temu, przez frakcjonowaną krystalizację można wyodrębnić drugi

izomer, który oznaczałem symbolem  $\beta$ . Wyodrębniłem następujące izomery  $\beta$ : M-INi $\beta$ , M-IIIANi $\beta$ , M-IVNi $\beta$  i M-VINi $\beta$ .

III.2.4. Ustalenie budowy dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienoniklów(II) /M/

Budowę wszystkich wyodrębnionych kompleksów /M/ potwierdziłem wynikami analiz elementarnych i badań spektroskopowych.

Typowe pasma absorpcji w podczerwieni kompleksów /M/ zestawione są w tabeli III-4. Około 3200  $\text{cm}^{-1}$  występuje pasmo absorpcji

Tabela III-4

Typowe pasma absorpcji w podczerwieni kompleksów /M/  
(w oleju parafinowym,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):

| Symbol związku    | $\nu$ N-H | $\nu$ C=N    | $\nu$ $\text{ClO}_4^-$ |
|-------------------|-----------|--------------|------------------------|
| M-INi $\alpha$    | 3210      | 1647         | 1093                   |
| M-INi $\beta$     | 3213      | 1648         | 1103                   |
| M-IINi $\alpha$   | 3227      | 1649         | 1097                   |
| M-IIIANi $\alpha$ | 3193      | 1668<br>1653 | 1101                   |
| M-IIIANi $\beta$  | 3203      | 1656         | 1093                   |
| M-IIIBNi $\alpha$ | 3175      | 1653         | 1102                   |
| M-IVNi $\alpha$   | 3206      | 1651         | 1104                   |
| M-IVNi $\beta$    | 3194      | 1668<br>1654 | 1102                   |
| M-VNi $\alpha$    | 3203      | 1658         | 1099                   |
| M-VINi-rac        | 3170      | 1662         | 1090                   |
| M-VINi-mezo       | 3177      | 1654         | 1100                   |
| M-VIINi-rac       | 3194      | 1655         | 1100                   |

odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań N-H. Pasma to przesuwają się w widmach związków deuterowanych do około 2350  $\text{cm}^{-1}$

( $\nu_{\text{N-H}}/\nu_{\text{N-D}}$  1,36).



Około  $1655\text{ cm}^{-1}$  występuje silne pasmo absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C=N. W widmach produktów redukcji kompleksów /M/ pasmo to nie występuje<sup>39</sup>. W widmach wszystkich kompleksów dominują bardzo silne pasma absorpcji około  $1100\text{ cm}^{-1}$  typowe dla anionów nadchloranowych.

Rezultaty pomiarów widm elektronowych zestawione są w tabeli III-5. W zakresie nadfioletu występuje kilka średniej intensywności pasm związanych z przejściami typu "charge transfer". Pasmo około 280 nm występuje tylko w widmach kompleksów zawierających wiązania podwójne<sup>1,39,62</sup>, a jego intensywność wzrasta w widmach kompleksów zawierających cztery izolowane wiązania podwójne (patrz punkt III.3.2.). Pasmo to jest prawdopodobnie związane z przeniesieniem elektronów d metalu na antywiązące orbitale  $\pi^*$  ligandu.

W zakresie widzialnym widma wszystkich kompleksów zawierają słabe pasma absorpcji około 440 nm ( $\epsilon \approx 80$ ) charakterystyczne dla przejść d-d w kompleksach niklu(II) o konfiguracji płaskiej-kwadratowej<sup>1</sup>.

Płaska-kwadratowa budowa omawianych kompleksów została potwierdzona wynikami pomiarów podatności magnetycznej. Są one diamagnetyczne zarówno w stanie krystalicznym jak i w roztworach w nitrometanie.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego kompleksów /M/ były mierzone w roztworach w deuterowanym nitrometanie. O wyborze nitrometanu jako rozpuszczalnika zdecydowało to, że wszystkie kompleksy dobrze się w nim rozpuszczały i nie ulegały izomeryzacji w trakcie pomiarów. Rezultaty pomiarów widm magnetycznego rezonansu jądrowego zestawione są w tabeli III-6.

Podobnie jak w przypadku wolnych zasad /L/ sygnały protonów pierścienia stanowią skomplikowane i trudne do interpretacji multi-

Rezultaty pomiarów widm elektronowych kompleksów /M/ ( $\lambda$  nm):

| Symbol<br>związku | W m e t a n o l u    |                      |                      | W nitrometanie       |                      |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                   | "charge-transfer"    |                      |                      | d $\rightarrow$ d    | d $\rightarrow$ d    |
|                   | $\lambda_{\max}$ (E) | $\lambda_{\max}$ (E) | $\lambda_{\max}$ (E) | $\lambda_{\max}$ (E) | $\lambda_{\max}$ (E) |
| M-INi $\alpha$    | 208 (18150)          | 227 p.(12450)        | 290 (4650)           | 448 (82)             | 448 (87)             |
| M-INi $\beta$     | 209 (16180)          | 227 p.(11840)        | 283 (4670)           | 448 (80)             | 447 (81)             |
| M-IINi $\alpha$   | 212 (17150)          | 228 p.(13600)        | 283 (5240)           | 446 (87)             | 447 (70)             |
| M-IIIANi $\alpha$ | 215 (13340)          | 231 p.(10850)        | 282 (4300)           | 442 (95)             | 446 (90)             |
| M-IIIANi $\beta$  | 216 (12500)          | 231 p.(11280)        | 282 (4300)           | 444 (85)             | 450 (87)             |
| M-IIIBNi $\alpha$ | 213 (13500)          | 230 p.(10850)        | 282 (4040)           | 450 (81)             | 440 (85)             |
| M-IVNi $\alpha$   | 213 (14600)          | 234 p.(11770)        | 283 (4850)           | 444 (90)             | 452 (95)             |
| M-IVNi $\beta$    | 213 (14700)          | 234 p.(11360)        | 283 (4600)           | 444 (90)             | 446 (94)             |
| M-VNi $\alpha$    | 214 (1380)           | 232 p.(10900)        | 280 (4440)           | 446 (92)             | 451 (97)             |
| M-VINi-rac        | 215 (16000)          | 230 p.(12000)        | 282 (5000)           | 442 (101)            |                      |
| M-VINi-mezo       | 216 (17000)          | 232 p.(13000)        | 282 (5000)           | 439 (93)             |                      |
| M-VIINi-rac       | 222 (22000)          | -                    | 276 (4000)           | 442 (108)            |                      |

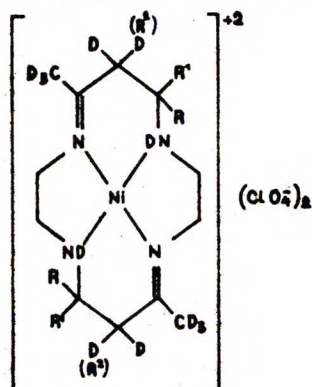
p - przegięcie

Wartości przesunięć chemicznych protonów grup metylowych w kompleksach /M/  
w roztworach w  $CD_3NO_2$  (60 MHz,  $\delta$ , TMS)

| Symbol związku      | $CH_3$ "Imin" (a) | $CH_3$ ax (a) | $CH_3$ eq (a) | inne $CH_3$ (a)                |
|---------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------------------------|
| M-IN1 $\alpha$      | 2,22s (6)         | -             | -             | -                              |
| M-IN1 $\beta$       | 2,22s (6)         | -             | -             | -                              |
| M-IIN1 $\alpha$     | 2,25s (6)         | -             | -             | 1,28d J=7 (6)                  |
| M-IIIAN1 $\alpha$   | 2,20s (6)         | 1,73d J=6 (3) | 1,25d J=6 (3) | -                              |
| M-IIIAN1 $\beta$    | 2,22s (6)         | -             | 1,20d J=6 (6) | -                              |
| M-IIIBN1 $\alpha$   | 2,20s (6)         | 1,87d J=6 (6) | -             | -                              |
| M-IVN1 $\alpha$     | 2,18s (6)         | -             | -             | 0,86t J=7 (6)                  |
| M-IVN1 $\beta$      | 2,21s (6)         | -             | -             | 1,00t J=7 (3)<br>0,89t J=7 (3) |
| M-VN1 $\alpha$      | 2,22s (6)         | -             | -             | 1,01d J=7 (6)<br>0,79d J=7 (6) |
| M-VIN1- <i>rac</i>  | 2,17s (6)         | 2,08s (6)     | 1,30s (6)     | -                              |
| M-VIN1- <i>mezo</i> | 2,22 (6)          | 1,73s (6)     | 1,28s (6)     | -                              |

(a) W nawiasach podaję względne intensywności sygnałów  
s - singlet; d - dublet; t - triplet, J w Hz.

pletety. Łatwe do zidentyfikowania są tylko sygnały protonów grup metylowych. Występujący w widmach wszystkich kompleksów /M/ sześcioprotonowy singlet około 2,20 ppm przypisałem protonom "iminowych" grup metylowych. Sygnały te zostały jednoznacznie zidentyfikowane przez deuterowanie. Wszystkie kompleksy /M/ łatwo ulegają deuterowaniu w pozycjach allilowych przy  $pD > 7$  (rys. III-4). Singletowa struk-



Rys. III-4

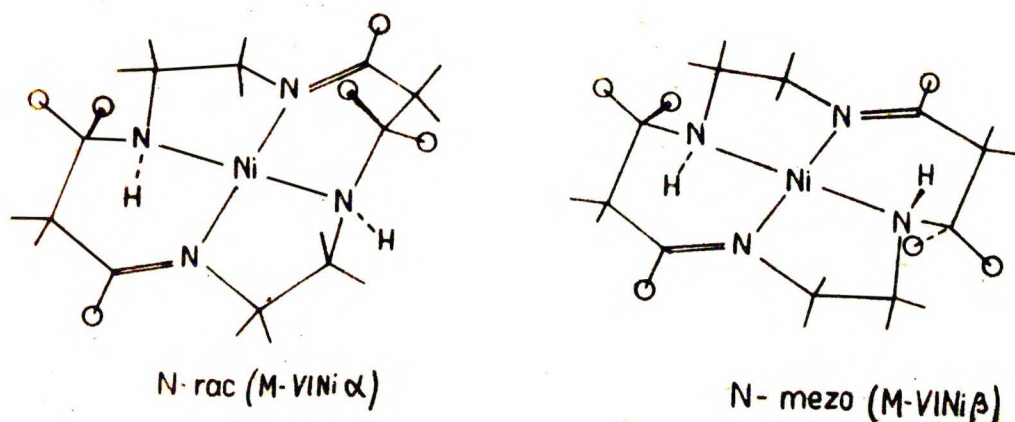
tura sygnałów protonów "iminowych" grup metylowych świadczy, że protony obu grup mają jednakowe przesunięcia chemiczne co wskazuje, że oba pierścienie sześciocząłkowe znajdują się w identycznych konformacjach.

Sygnały protonów grup metylowych z podstawników alkilowych występują przy wyższym polu. Protony grup metylowych podstawionych bezpośrednio w pierścieniu przy atomach węgla C-7 i C-14 absorbują w dwóch typowych zakresach - 1,70-2,10 ppm dla grup aksjalnych i 1,20-1,30 ppm dla grup ekwatorialnych<sup>37,38,43,44</sup>. Pozostałe grupy metylowe są znacznie oddalone od centralnego jonu niklu(II) i trudno jest określić konformację podstawników na podstawie przesunięć chemicznych protonów tych grup. Pojawienie się dwóch tripletów w widmie kompleksu M-IVNi<sub>β</sub> świadczy, że grupy etylowe w tym izomerze są nierównocenne. Bardziej szczegółową interpretację przesunięć chemicznych protonów grup metylowych w połączeniu z analizą budowy prze-

strzennej kompleksów /M/ przedstawię w następnym rozdziale.

Brak jakichkolwiek sygnałów, które można by przypisać protonom winylowym, świadczy że również w kompleksach /M/ ligandy występują w formie zasad Schiffa, a nie enamin.

### III.2.5. Budowa przestrzenna kompleksów /M/



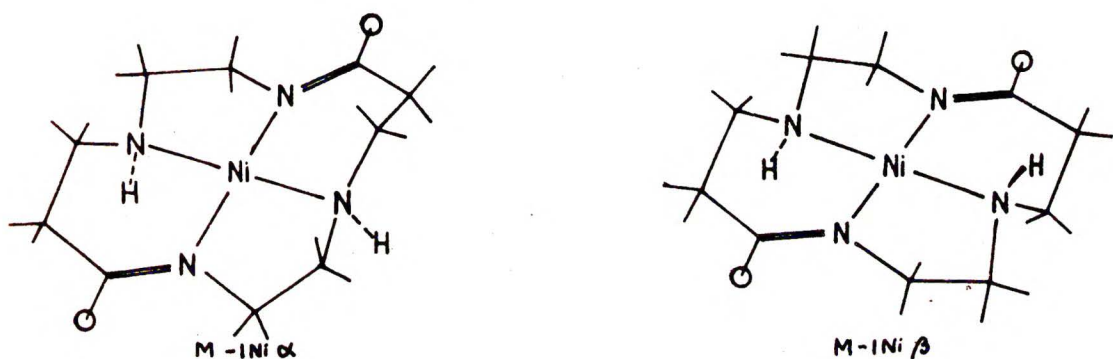
Rys. III-5

Na rysunku III-5 przedstawione są struktury izomerycznych kompleksów M-VINi (rac) i M-VINi (mezo) określone na podstawie analizy rentgenowskiej<sup>1,41,42</sup>. Jak łatwo zauważyć izomeria ta związana jest z występowaniem 14-członowego pierścienia w dwóch konformacjach i zmianą konfiguracji na jednym z azinowych atomów azotu powoduje przejście pierścienia z jednej konformacji w drugą. Konformację pierścienia która występuje w kompleksie M-VINi-mezo będą określał symbolem N-mezo, a konformację pierścienia w kompleksie M-VINi-rac będą nazywał N-rac.

Podobnie jak w związkach M-VINi, we wszystkich badanych przeszło płaskich-kwadratowych kompleksach /M/ ligandy mogą występować w konformacjach N-mezo lub N-rac.

Związki M-INi $\alpha$  i M-INi $\beta$  nie zawierają innych grup metylowych poza "iminowymi", dlatego ich widma nrj nie mogły dostarczyć infor-

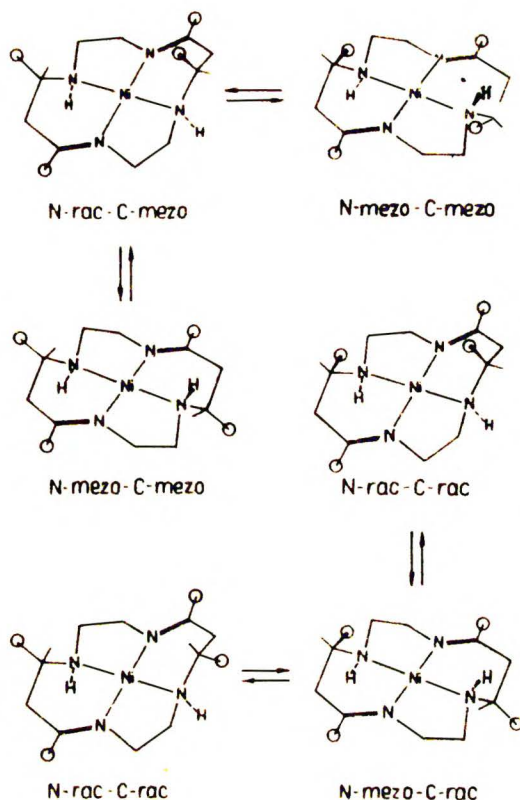
macji na temat konformacji. Przypisując izomerowi  $M-INi^{\alpha}$  strukturę  $N$ -rac i izomerowi  $M-INi^{\beta}$  strukturę  $N$ -mezo (rys.III-6) oparłem się jedynie na znanym fakcie, że intensywność pasm absorpcji odpowiadających przejściom typu  $d-d$  jest zazwyczaj wyższa dla związków kompleksowych bez środka symetrii<sup>60</sup>. Słuszność takiego przypisania struktur oraz poprawność użytego kryterium potwierdza fakt, że określony przeze mnie jako racemiczny izomer  $M-INi^{\alpha}$  został rozdzielony ostatecznie na antypody<sup>45</sup>.



Rys. III-6

W przypadku kompleksów  $M-II+VNi$  ustalenie struktur izomerów było znacznie bardziej skomplikowane ze względu na obecność dwóch asymetrycznych atomów azotu i dwóch asymetrycznych atomów węgla, co powoduje możliwość występowania dziesięciu izomerów, tj. dwóch odmian mezo i ośmiu odmian enancjomerycznych (czterech mieszanin racemicznych). Na rysunku III-7 przedstawione są wzory przestrzenne sześciu struktur (dla struktur racemicznych przedstawione są wzory tylko jednego z antypodów) kompleksów  $M-IIINi$ , które będę omawiał w pierwszej kolejności. Grupy metylowe oznaczone są symbolicznie kółkami.

Omawiane struktury można podzielić na dwie grupy wywodzące się z ligandów  $C$ -mezo, bądź  $C$ -racemicznego. W ramach tych grup możliwe są zmiany konfiguracji na atomach azotu, co powoduje zmianę konformacji pierścienia i podstawników. Łatwa izomeryzacja kompleksów  $\alpha$  w  $\beta$  i odwrotnie świadczy, że należą one do tej samej grupy  $C$ -mezo

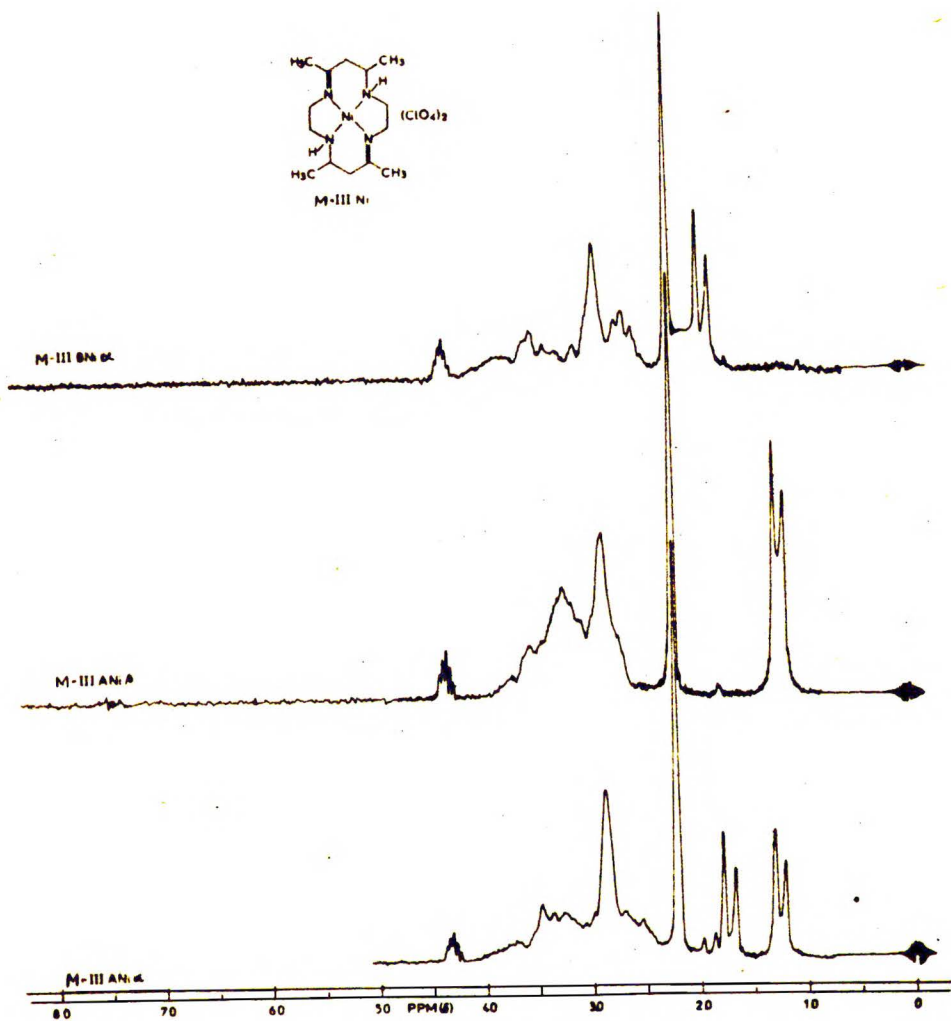


Rys. III-7

lub C-rac. Wyodrębnienie różnych zasad Schiffa L-III A i L-III B z kompleksów M-III ANi $\alpha$  i M-III B Ni $\alpha$  świadczy, że należą one do odmiennych grup.

Z widm nrj wynika (patrz tabela III-6 i rys. III-8), że izomer M-III ANi $\alpha$  występuje w konformacji z jedną aksjalną i z jedną ekwatorialną grupą metylową. W pozostałych dwóch izomerach grupy metylowe są parami równocenne - w izomerze M-III ANi $\beta$  obie są ekwatorialne, a w izomerze M-III B Ni $\alpha$  obie są aksjalne.

Na podstawie powyższych obserwacji każdemu z izomerów /M-III Ni/ można było przypisać po dwie (tabela III-7) spośród sześciu przedstawionych na rysunku III-7 struktur. Ponieważ izomery A i B powstają



Rys. III-8

Tabela III-7

Alternatywne struktury izomerycznych kompleksów M-III Ni:

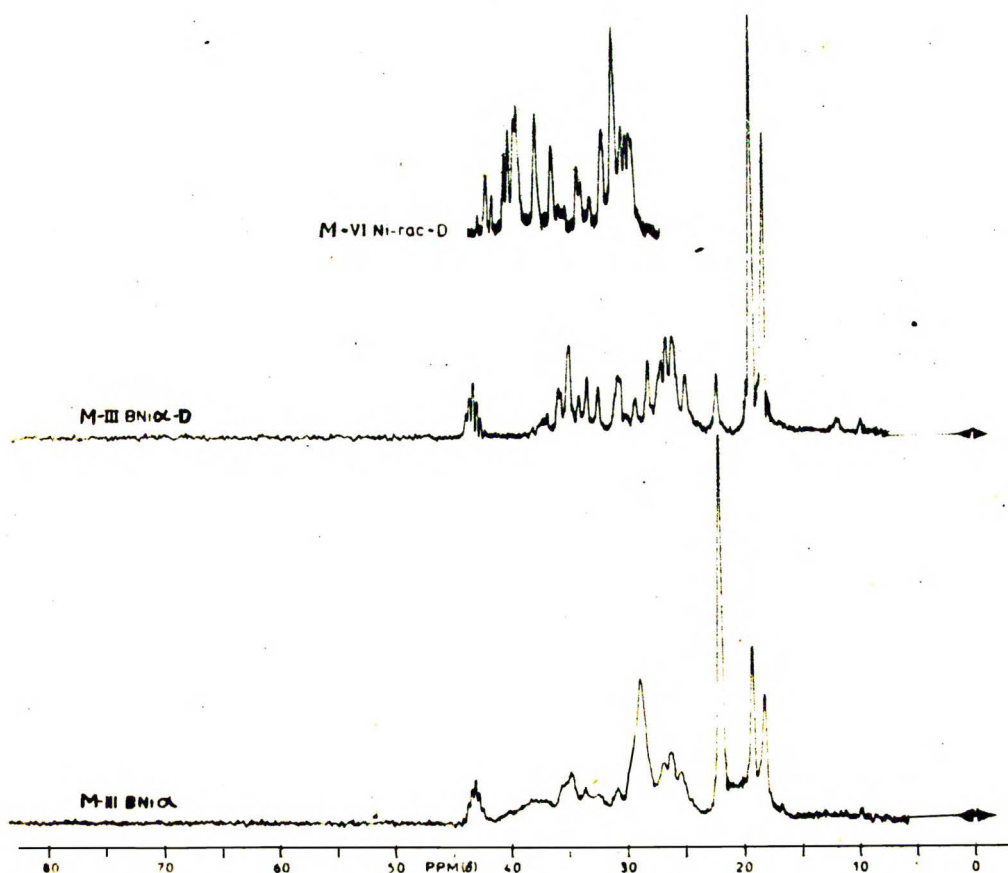
| Kompleks           | Przesunięcia chemiczne grup $\text{CH}_3$ |                   |                   | $\epsilon$<br>pasma<br>d $\rightarrow$ d | Alternatywne<br>struktury          |
|--------------------|-------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------------|------------------------------------|
|                    | $\text{CH}_3$ inin.                       | $\text{CH}_3$ ax. | $\text{CH}_3$ eq. |                                          |                                    |
| M-III ANi $\alpha$ | 2,22s(6)                                  | 1,73d(3)          | 1,25d(3)          | 90                                       | a/ C-rac-N-meso<br>b/ C-meso-N-rac |
| M-III ANi $\beta$  | 2,20s(6)                                  | -                 | 1,20d(6)          | 87                                       | a/ C-rac-N-rac<br>b/ C-meso-N-meso |
| M-III BNi $\alpha$ | 2,20s(6)                                  | 1,87d(6)          | -                 | 85                                       | a/ C-meso-N-meso<br>b/ C-rac-N-rac |



z różnych ligandów, a więc różnią się konfiguracjami na atomach węgla, to ustalenie budowy jednego z izomerów automatycznie określa strukturę dwóch pozostałych.

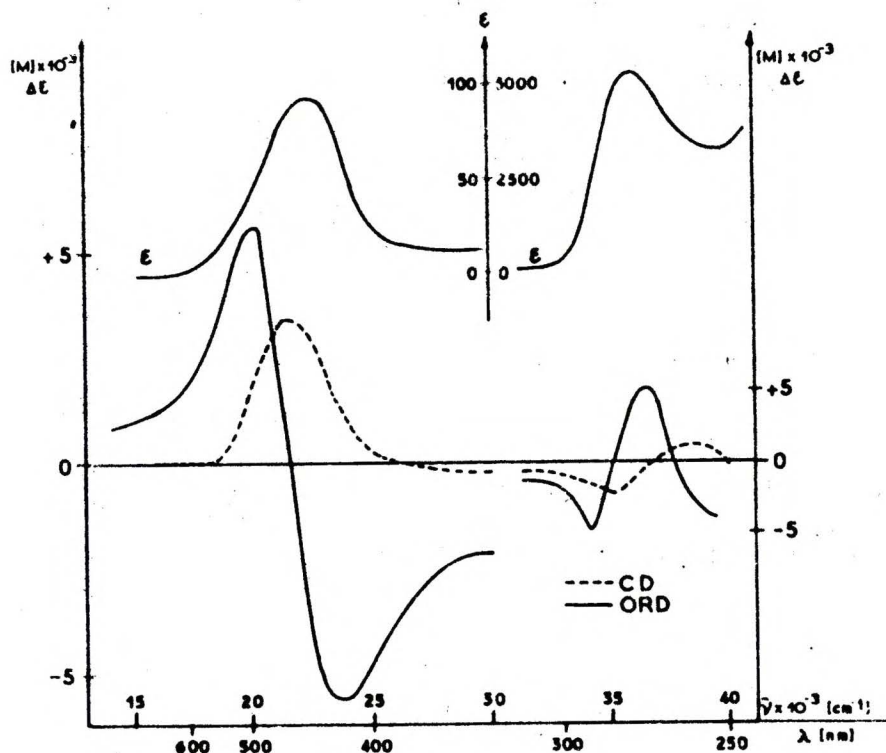
Kilka przesłanek sugerowało, że izomery M-IIIANI $\alpha$  należą do szeregu C-mezo, a izomer M-IIIBNi $\alpha$  ma budowę C-racemiczną:

1. intensywność pasm absorpcji odpowiadających przejściom typu d-d dla izomeru M-IIIANI $\alpha$  jest wyższa niż dla izomeru M-IIIANI $\beta$ , a ponieważ pochodzą one od tego samego ligandu, więc izomer M-IIIANI $\beta$  powinien być bardziej symetryczny czyli mieć strukturę C-mezo-N-mezo;
2. porównując widma mrj C-deuterowanych (rys.III-9) związków M-IIIBNi $\alpha$ -D i M-VI-rac-D stwierdziłem duże podobieństwo multiple-tów odpowiadających protonom z pierścieni 5-członowych co sugeruje taką samą konformację tych związków, a więc konformację N-rac.



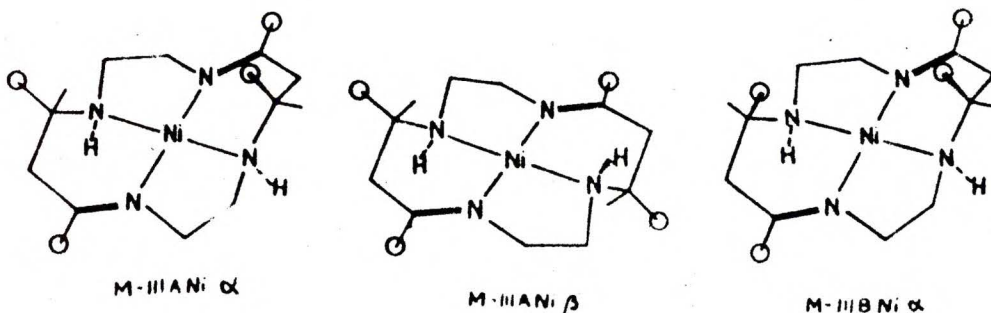
Rys. III-9

Jednoznaczny potwierdzeniem powyższych przypuszczeń było rozdzielanie kompleksu  $M-IIIENi\alpha$  na antypody przez frakcjonowaną krystalizację d-winianów. Na rys. III-10 przedstawione są krzywe CD i ORD dla prawoskrętnego izomeru tego kompleksu.



Rys. III-10

Rozdzielenie kompleksu  $M-IIIENi\alpha$  na izomery optyczne jednoznacznie ustala jego budowę jako G-cis-H-cis i pozwala przypisać pozostałym izomerom struktury przedstawione na rysunku III-11.

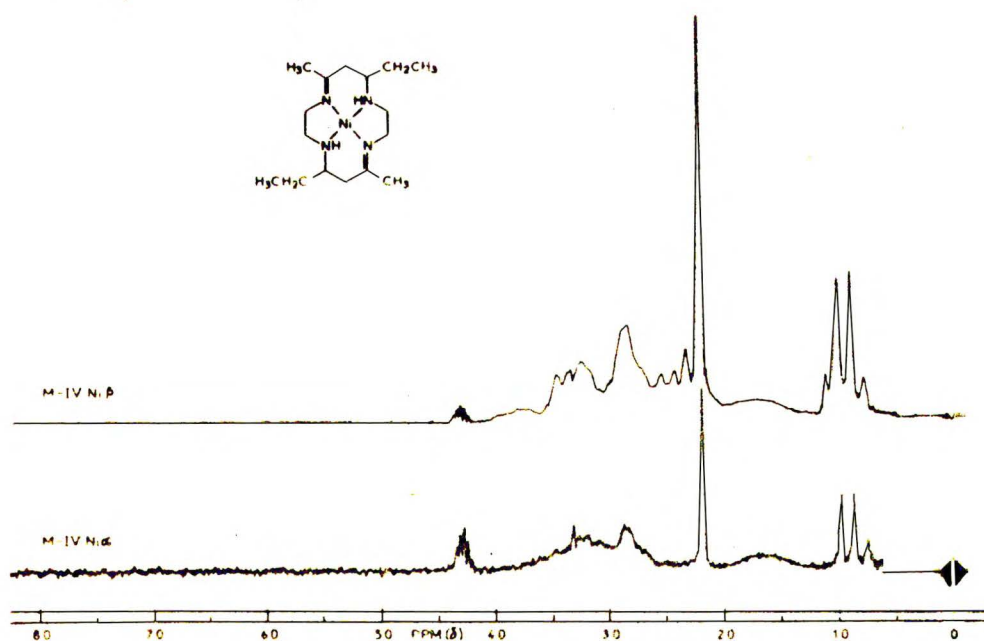


Rys. III-11

Badania rentgenograficzne potwierdziły przedstawioną na rysunku III-11 strukturę związku  $M-IIIANI\alpha^{61}$ , a badanie nad pozostałymi dwoma izomerami są w toku.

Przy ustalaniu struktur związków  $M-IVNi$  i  $M-VNi$  opierałem się na analogiach z kompleksami  $M-IIINi$ .

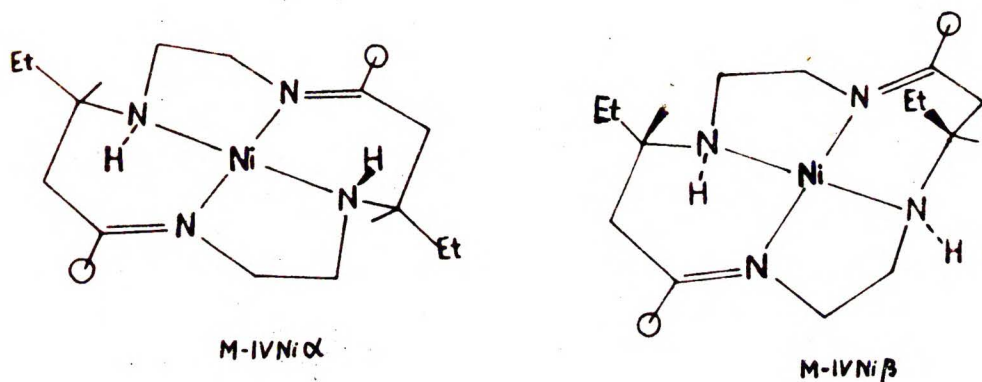
Przekształcenia chemiczne związków  $M-IIIANI\alpha$ ,  $M-IVNi\alpha$  i  $M-VNi\alpha$  (patrz p. III.4) prowadzą do podobnych, symetrycznie podstawionych perhydrotetraazaantracenów z obydwoma podstawnikami (przy atomach węgla C-7 i C-14 w wyjściowych kompleksach) w pozycjach ekwatorialnych. Można więc przyjąć, że podobnie jak związek  $M-IIIANI\alpha$ , kompleksy  $M-IVNi$  i  $M-VNi\alpha$  zawierają ligandy C-meso. Obserwacja ta pozwala odrzucić trzy struktury C-rac spośród sześciu przedstawionych na rysunku III-7.



Rys. III-12

Sygnały protonów grup etylowych w widmach nrj izomeru  $M-IVNi\alpha$  nakładają się na siebie (tabela III-6, rys. III-12) z czego wypływa wniosek, że jest on analogiem kompleksu  $M-IIIANI\beta$  o strukturze

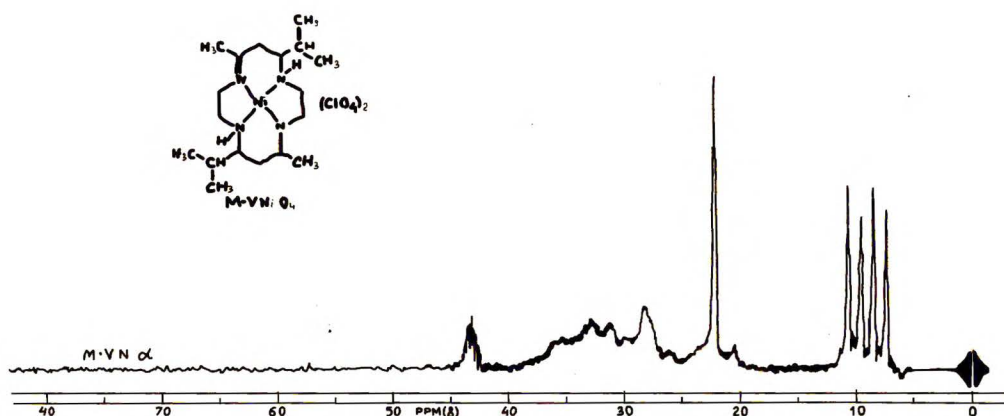
C-mezo-N-mezo (rys. III-12). W widmie mrj kompleksu M-IVNi sygnale protonów jednej z grup etylowych (tabela III-6 i rys. III-12) leżą przy nieco niższym polu niż w widmie izomeru M-IVNi $\alpha$  - z czego wynika, że znajduje się ona w położeniu aksjalnym, a izomer M-IVNi $\beta$  jest analogiem kompleksu M-IIIANI $\alpha$  i ma przedstawioną na rysunku III-13 strukturę C-mezo-N-rac.



Rys. III-13

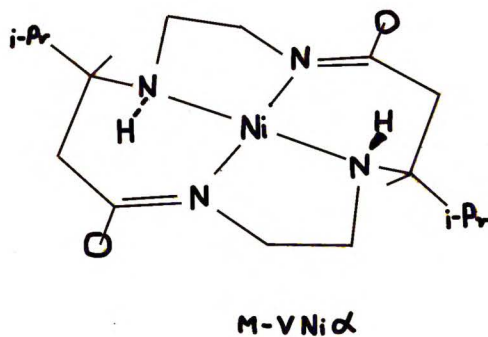
Kompleks M-VNi wyodrębniłem w postaci tylko jednego izomeru i sędzę, że rozmiary podstawników izopropylowych powodują iż pozostałe dwa izomery nie tworzą się. Z danych preparatywnych wynika, że w przypadku małych podstawników (protonów lub grup metylowych) przy atomach węgla C-7 i C-14 bardziej trwałe (odmiany  $\alpha$ ) są izomery w konformacji N-rac. Ze wzrostem rozmiarów podstawników równowaga przesuwana się na korzyść izomerów w konformacji N-mezo i już w przypadku związków z podstawnikami etylowymi bardziej trwałym był izomer o strukturze N-mezo /M-IVNi $\alpha$ / z obydwoma podstawnikami w położeniach ekwatorialnych. Powyższa obserwacja wskazuje, że jedyny wyodrębniony izomer związku z podstawnikami izopropylowymi /M-VNi $\alpha$ / powinien mieć przedstawioną na rys. III-15 strukturę C-mezo-N-mezo.

Widmo mrj kompleksu M-VNi $\alpha$  (rys. III-15) nie przeczy takiej strukturze, a wystąpienie sygnałów protonów grup metylowych z pod-



Rys. III-14

stawników izopropylowych w postaci dwóch dubletów wynika z nierównocенności geminalnych grup metylowych w równocennych rodnikach izopropylowych. Nierównocенność tych grup metylowych występowała w widmach mrj wszystkich związków wywodzących się z ligandu V i jest spowodowana prawdopodobnie sąsiedztwem centrów asymetrycznych na atomach węgla C-7 i C-14 w pierścieniu.



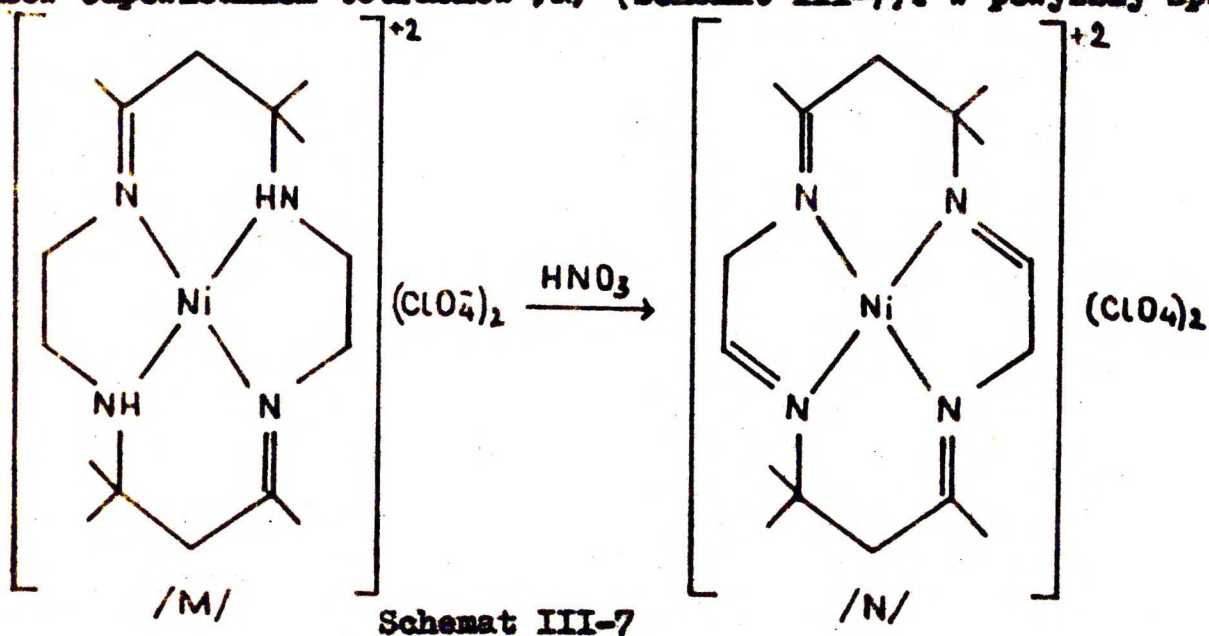
Rys. III-15

Kompleks  $M-IIINi\alpha$  wyodrębniłem w postaci tylko jednego izomeru i brak materiału porównawczego nie pozwolił na jednoznaczne ustale-

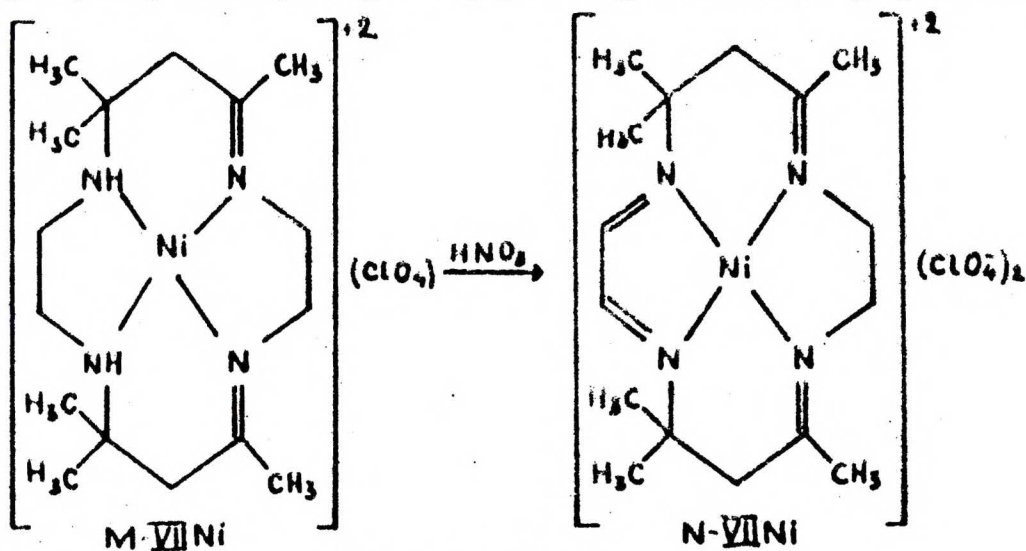
nie jego budowy przestrzennej. Widmo mrj tego związku sugeruje, że grupy metylowe przy atomach węgla C-6 i C-13 znajdują się w identycznych położeniach, gdyż sygnały ich protonów mają jednakowe przesunięcia chemiczne. Nałożenie się sygnałów protonów tych grup może być jednak przypadkowe, gdyż jak wynika z rozważań na modelach Dreidinga pseudoksjalne i pseudoekwatorialne podstawniki metylowe w pozycjach C-6 i C-13 znajdują się w prawie identycznym otoczeniu chemicznym.

### III.3. Dwunadchlorany polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-1,4,8,11-tetraenoniklów(II) /N/

Obecność czterech centrów asymetrycznych w cząsteczkach kompleksów M-IVNi i M-VNi oraz wydzielenie małej liczby izomerów utrudniała znacznie ustalenie ich budowy. Dlatego konieczne było określenie czy ligandy w tych kompleksach są izomerami C-mezo, czy też C-rac. Aby uproszczyć sobie zadanie postanowiłem zlikwidować centra asymetryczne na atomach azotu. Zrealizowałem to utleniając kompleksy dienów /M/ przy pomocy 10% kwasu azotowego, co doprowadziło do kompleksów odpowiednich tetraenów /N/ (schemat III-7). W powyższy spo-



sób otrzymałem kompleksy N-IIIANI, N-IVNi, N-VNi i N-VINi. Niestety związki M-INi, M-IIINi $\alpha$  i M-IIIBNi $\alpha$  rozkładały się w warunkach reakcji. W wyniku odwodornienia kompleksu M-VIINi otrzymałem opisany przez Curtisa<sup>1,32</sup> związek N-VIINi (schemat III-8) zawierający układ sprzężonych wiązań podwójnych w pierścieniu pięcioczołowym.



Schemat III-8

### III.3.1. Ustalenie struktur kompleksów tetraenów /N/

Budowę kompleksów /N/ potwierdziłem wynikami analiz elementarnych i badań spektroskopowych.

W widmach w podczerwieni tych połączeń (tabela III-8) brak jest pasm absorpcji, które można by przypisać grupom N-H; obecne są natomiast słabe pasma około 3030-3070  $\text{cm}^{-1}$  charakterystyczne dla drgań walencyjnych protonów winylowych. Obecność protonów winylowych potwierdziły widma nrj, w których pojawił się dwuprotonowy sygnał o przesunięciu chemicznym około  $\delta = 7,8$  ppm (tabela III-10). Sygnał grup metylowych w widmie związku N-IIIANI pozostał dubletem, co świadczy, że wiązanie podwójne zostało wprowadzone w położenie inne niż alfa do tych grup. Powyższe obserwacje świadczą o powstaniu dwóch wiązań podwójnych C=N w pierścieniach pięcioczołowych, gdyż

Tabela III-8

Charakterystyczne pasma absorpcji w podczerwieni kompleksów tetraenów /N/ (w oleju parafinowym,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>)

| Symbol związku | $\nu$ =C-H | $\nu$ C=N    | $\nu$ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |
|----------------|------------|--------------|-------------------------------------|
| N-IIIANi       | 3025       | 1668<br>1645 | 1085                                |
| N-IVNi         | 3067       | 1673<br>1645 | 1097                                |
| N-VNi          | 3060       | 1666<br>1641 | 1095                                |
| N-VINi         | 3060       | 1665<br>1643 | 1095                                |
| N-VIINi        | 3065       | 1649         | 1083                                |

tam tylko mogą tworzyć się ugrupowania -N=CH-. W obszarze 1640-1670 cm<sup>-1</sup> występują dwa pasma absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C=N. Bardziej intensywne pasmo występuje przy liczbach falowych około 1645 cm<sup>-1</sup> i ma podobną intensywność jak pasma  $\nu$  C=N w widmach kompleksów dienów /M/, a więc odpowiada ono prawdopodobnie drganiom rozciągającym wiązań podwójnych w pierścieniach sześcioczłonowych. Mniej intensywne pasmo występujące około 1670 cm<sup>-1</sup> pochodzi prawdopodobnie od wiązań C=N w pierścieniach pięcioczłonowych. Takie przypisanie potwierdza fakt, że w widmie w podczerwieni kompleksu N-VIINi pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań podwójnych z pierścienia pięcioczłonowego występuje - na skutek sprzężenia - przy niższych wartościach liczb falowych i pokrywa się z pasmem  $\nu$  C=N z pierścieni sześcioczłonowych około 1649 cm<sup>-1</sup>. W obszarze około 1100 cm<sup>-1</sup> występują, jak w widmach wszystkich nadchloranów, bardzo silne pasma absorpcji jonów nadchloranowych.

Widma elektronowe (tabela III-9) kompleksów tetraenów /N/ są bardzo podobne do widm poprzednio opisywanych kompleksów dienów /M/.



Rezultaty pomiarów widm elektronowych kompleksów tetraenów /N/ ( $\lambda$  nm)

| Symbol<br>związku | W m e t a n o l u    |                      |                           | W nitrometanie       |                      |
|-------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|
|                   | "charge-transfer"    |                      |                           | d → d                | d → d                |
|                   | $\lambda_{\max}$ (ε) | $\lambda_{\max}$ (ε) | $\lambda_{\max}$ (ε)      | $\lambda_{\max}$ (ε) | $\lambda_{\max}$ (ε) |
| N-IIIANI          | 206 (17330)          | 224 p.(12460)        | 291 (6030)                | 429 (98)             | 435 (80)             |
| N-IVNi            | 211 (13550)          | 224 p.(10900)        | 291 (4900)                | 413 (168)            | 427 (68)             |
| N-VNi             | 212 (17500)          | 217 p.(13560)        | 290 (6250)<br>296p.(6080) | 418 (110)            | 425 (62)             |
| N-VINi            | 211 (16000)          | 224 p.(14300)        | 292 (5340)                | 426 (124)            | 446 (82)             |
| N-VIINI           | 218 (20000)          | -                    | 262p.(4300)<br>390 (1420) | 420p.(1140)          | 420 p.(1480)         |

p - przegięcie

Występujące około 290 nm pasma absorpcji typu "charge transfer" odpowiadające przejściom  $d \rightarrow \bar{\pi}^*$  mają wyższą intensywność niż odpowiednie pasma w widmach dienów /M/. Słaba absorpcja około 430 nm potwierdza płaską-kwadratową budowę tych kompleksów /N/.

Nieco odmiennie od widm pozostałych tetraenów /N/ wygląda widmo elektronowe związku N-VIINI, w którym występuje układ sprzężonych wiązań podwójnych. Pasma odpowiadające przejściom  $d-d$  występuje jedynie w postaci przegięcia (około 420 nm) na zboczu znacznie intensywniejszego pasma około 390 nm. Na podstawie analizy widm magnetycznego dichromizmu kołowego<sup>62</sup> stwierdziłem, że silne pasmo absorpcji około 390 nm pochodzi od tego samego typu przejść elektronowych co pasma około 280 nm w widmach kompleksów zawierających niesprężone wiązania podwójne. Pasma to związane jest z przejściami typu "charge transfer"  $d \rightarrow \bar{\pi}^*$  sprzężonych wiązań podwójnych.

Rezultaty pomiarów widm mrj tetraenów /N/ w roztworach w deuterowanym nitrometanie zebrane są w tabeli III-10.

Modele kompleksów /N/ wykazały, że konformacja ligandu jest w nich zbliżona do płaskiej.

Widma mrj są całkowicie zgodne z proponowanymi strukturami omawianych połączeń, a charakterystycznymi są sygnały protonów z pierścieni pięcioczłonowych. Sygnały te tworzą słabo rozdzielone, dość wąskie multiplety o przesunięciach chemicznych około 4,70 ppm (protony metylenowe) i 7,85 ppm (protony winylowe), charakteryzujące się małymi stałymi sprzężenia. Potwierdza to płaską konformację ligandu, która przejawia się w widmie równocześnieścią chemiczną protonów grup metylenowych, co powoduje nie występowanie geminalnej stałej sprzężenia. Z tej samej przyczyny nakładają się na siebie sygnały geminalnych grup metylowych w widmach związków N-VINI i N-VIINI. Powyższe obserwacje nie pozwalają interpretować jednako-

Rezultaty pomiarów widm mrj kompleksów tetraenów /N/  
(w nitrometanie<sup>(a)</sup>, 100 MHz,  $\delta$ , TMS)

| Symbol związku |           |                                | CH <sub>2</sub> lub CH z podstawnika |            |            |              |              |
|----------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------------|------------|------------|--------------|--------------|
| N-IIIANI       | 2,37s (3) | 1,32d J=7 (3)                  | -                                    | 3,00 m (2) | 3,59 m (1) | 4,62 n.m.(2) | 7,84 n.m.(1) |
| N-IVNI         | 2,36s (3) | 1,03t J=7 (3)                  | 1,65m (2)                            | 3,09m (2)  | 3,22m (1)  | 4,73 n.m.(2) | 7,62 n.m.(1) |
| N-VNI          | 2,45s (3) | 0,87d J=7 (3)<br>0,95d J=7 (3) | 1,95m (1)                            | 3,13m (2)  | 2,92m (1)  | 4,80 n.m.(2) | 7,86 n.m.(1) |
| N-VINI         | 2,32s (3) | 1,43s (6)                      | -                                    | 2,93s (2)  | -          | 4,66s (2)    | 7,73 s (1)   |
| N-VIINI        | 2,75s (3) | 1,48s (6)                      | -                                    | 3,10s (2)  | -          | 3,70s (2)    | 7,97s (1)    |

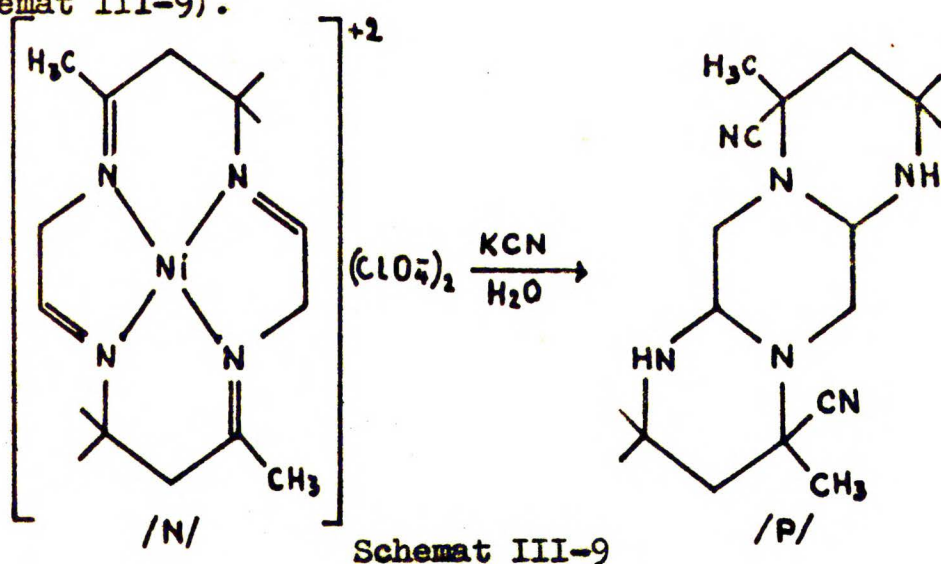
s - singlet; d - dublet; t - triplet; m - multiplet; n.m. - nierozdzielny wąski multiplet.

(a) w nawiasach podaję względną intensywność sygnałów.

wych przesunięć chemicznych protonów z podstawników przy atomach węgla C-7 i C-14 jako wynikających ze struktury C-mezo kompleksów N-IIIANI, N-IVNi i N-VNi. Bardzo podobne otoczenia chemiczne podstawników znajdujących się pod i nad płaszczyzną pierścienia mogą powodować przypadkowe nałożenie się sygnałów rezonansowych protonów tych grup również w izomerach racemicznych.

### III.4. Polialkilo-4,8-dwucyjano-1,4a,5,8a-tetraazaperhydroantraceny /P/

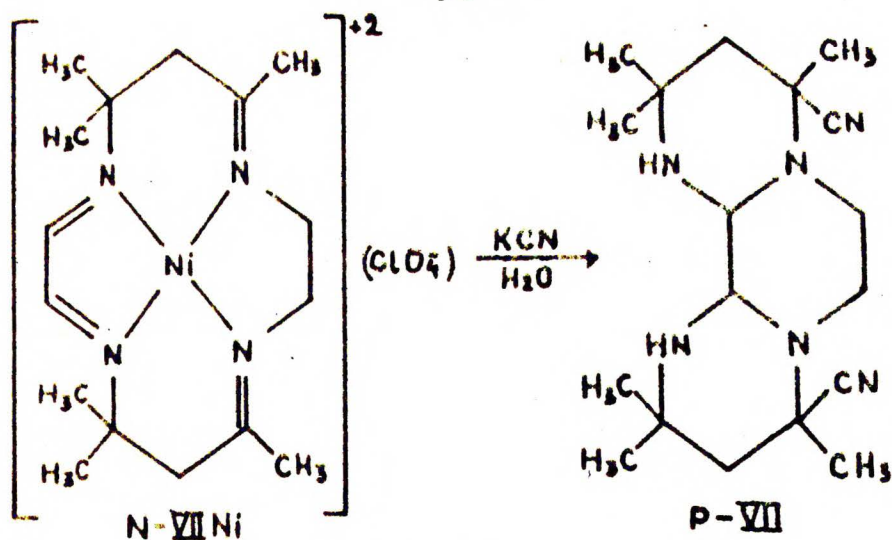
Próby wydzielenia wolnych ligandów z kompleksów tetraenów /N/ nie powiodły się, a typowymi produktami reakcji z cyjankiem potasowym były odpowiednio podstawione tetraazaperhydroantraceny /P/ (schemat III-9).



Kompleks N-VIINI w takich samych warunkach daje zgodnie ze schematem III-10 odpowiedni tetraazaperhydrofenantren /P-VII/.

Powstawanie trójpierścieniowych związków /P/ z 14-członowych tetraenów /N/ jest ciekawym przykładem reakcji transannularnej.

Struktury trójpierścieniowych związków /P/ ustaliłem na podstawie wyników analiz elementarnych oraz analizy widm w podczerwieni, widm masowych i magnetycznego rezonansu jądrowego. W widmach



Schemat III-10

w podczerwieni tych związków (tabela III-11) brak było jakichkolwiek pasm absorpcji w obszarze  $1550-1750 \text{ cm}^{-1}$  co świadczy o nasyceniu wszystkich czterech wiązań podwójnych C=N.

Tabela III-11

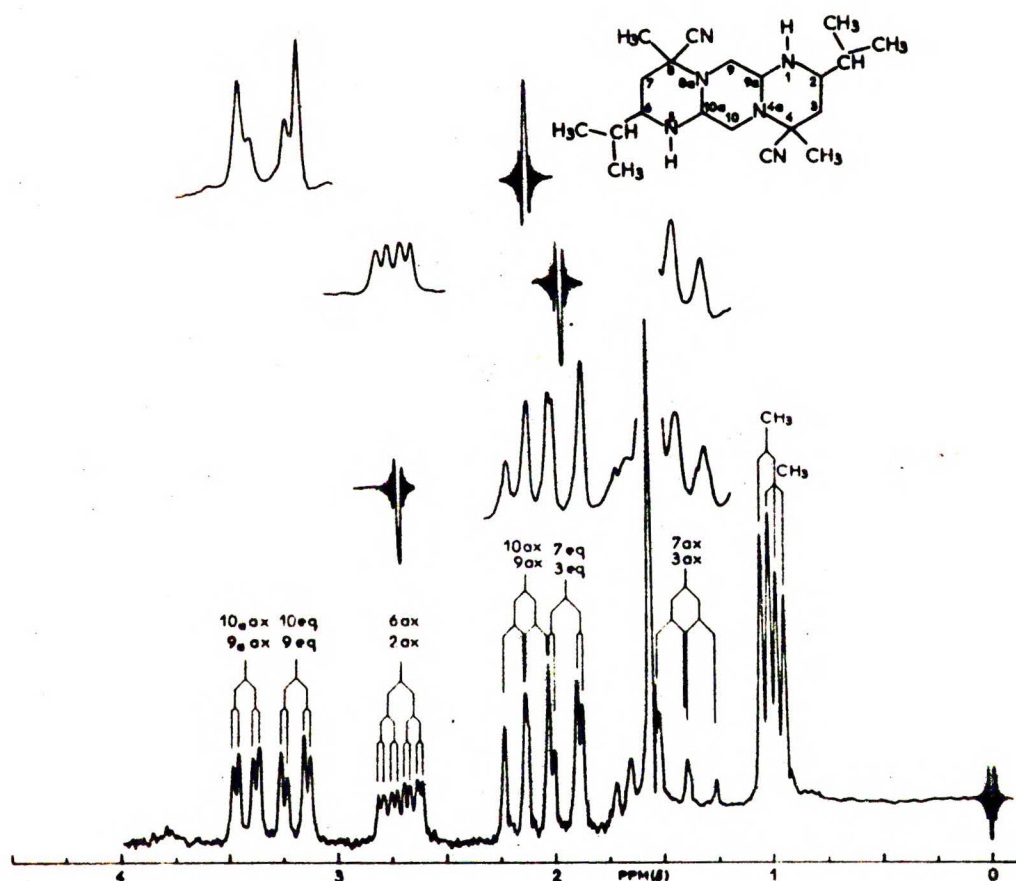
Charakterystyczne pasma absorpcji w podczerwieni związków /P/ (w oleju,  $\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$ )

| Symbol związku | $\bar{\nu}$ N-H | $\bar{\nu}$ C-H | $\bar{\nu}$ C≡N |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P-III A        | 3300            | 2750            | 2200            |
| P-IV           | 3291            | 2755            | 2210            |
| P-V            | 3296            | 2760            | 2217            |
| P-VI           | 3295            | 2753            | 2200            |
| P-VII          | 3316<br>3284    | 2775            | 2220            |

Pojawiają się natomiast pasma typowe dla grup N-H około  $3300 \text{ cm}^{-1}$  i pasma absorpcji około  $2220 \text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla grup nitrylowych.

Pomiary widm masowych wykazały, że związki /P/ są produktami przyłączenia dwóch cząsteczek cyjanowodoru do ligandów wyjściowych kompleksów /N/. Nasycenie dwóch pozostałych wiązań podwójnych musiało więc nastąpić w wyniku reakcji wewnątrzcząsteczkowej. Rozwa-

zając ewentualny przebieg reakcji doszedłem do wniosku, że spośród możliwych produktów najbardziej prawdopodobne jest powstawanie związków składających się z trzech skondensowanych pierścieni sześcioczłonowych /P/. Taką właśnie budowę potwierdziła jednoznacznie analiza widm mrj tych połączeń (tabela III-12).

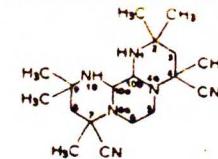
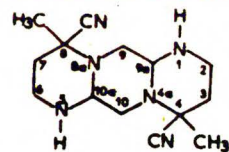


Rys. III-16

Na rysunku III-16 przedstawione jest dla przykładu widmo mrj związku P-V. Analiza tego widma wykazała obecność:

- a/ dwóch dubletów pochodzących od protonów grup metylowych ( $\delta$  0,92 i 0,97 ppm) i częściowo ukrytego pod innymi sygnałami multiplleta (ok. 1,54 ppm) odpowiadającego protonom metinowym z podstawników izopropylowych;

Przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia w widmach mri tetraazaperhydroantracenu /P/  
(w CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, TMS)



| H                                                                | R' = H                                                                                                                                           |                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                  | R' = CH <sub>3</sub>                                                                                                               |   | H                                                                 | P-VII                                                                                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                  | R=CH <sub>3</sub>                                                                                                                                | R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                                                                                                    | R=1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                                                                                                | R = CH <sub>3</sub>                                                                                                                |   |                                                                   |                                                                                                                                                             |
|                                                                  | P-IIIa                                                                                                                                           | P-IV                                                                                                                                               | P-V                                                                                                                                              | P-VI                                                                                                                               |   |                                                                   |                                                                                                                                                             |
| 2 <sub>ax</sub><br>(6 <sub>ax</sub> )                            | 3,10<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-3<sub>ax</sub></sub> = 12<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-3<sub>eq</sub></sub> = 3<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-R</sub> = 6,5 | 2,86<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-3<sub>ax</sub></sub> = 11<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-3<sub>eq</sub></sub> = 2,5<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-R</sub> = 7,5 | 2,62<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-3<sub>ax</sub></sub> = 12<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-3<sub>eq</sub></sub> = 2,5<br>J <sub>2<sub>ax</sub>-R</sub> = 6 | -                                                                                                                                  | - |                                                                   |                                                                                                                                                             |
| 3 <sub>ax</sub><br>(7 <sub>ax</sub> )                            | 1,31<br>J <sub>3<sub>ax</sub>-2<sub>ax</sub></sub> = 12<br>J <sub>3<sub>ax</sub>-3<sub>eq</sub></sub> = 13                                       | 1,33<br>J <sub>3<sub>ax</sub>-2<sub>ax</sub></sub> = 11<br>J <sub>3<sub>ax</sub>-3<sub>eq</sub></sub> = 13                                         | 1,32<br>J <sub>3<sub>ax</sub>-2<sub>ax</sub></sub> = 12<br>J <sub>3<sub>ax</sub>-3<sub>eq</sub></sub> = 13                                       | 1,50<br>J <sub>3<sub>ax</sub>-3<sub>eq</sub></sub> = 13,5                                                                          |   | 3 <sub>ax</sub><br>(8 <sub>ax</sub> )                             | 1,62<br>J <sub>3<sub>ax</sub>-3<sub>eq</sub></sub> = 13                                                                                                     |
| 3 <sub>eq</sub><br>(7 <sub>eq</sub> )                            | 1,94<br>J <sub>3<sub>eq</sub>-3<sub>ax</sub></sub> = 13<br>J <sub>3<sub>eq</sub>-2<sub>ax</sub></sub> = 3                                        | 1,99<br>J <sub>3<sub>eq</sub>-3<sub>ax</sub></sub> = 13<br>J <sub>3<sub>eq</sub>-2<sub>ax</sub></sub> = 2,5                                        | 1,88<br>J <sub>3<sub>eq</sub>-3<sub>ax</sub></sub> = 13<br>J <sub>3<sub>eq</sub>-2<sub>ax</sub></sub> = 2,5                                      | 1,96<br>J <sub>3<sub>eq</sub>-3<sub>ax</sub></sub> = 13,5                                                                          |   | 3 <sub>eq</sub><br>(8 <sub>eq</sub> )                             | 1,89<br>J <sub>3<sub>eq</sub>-3<sub>ax</sub></sub> = 13                                                                                                     |
| 9 <sub>ax</sub><br>(10 <sub>ax</sub> )                           | 2,08<br>J <sub>9<sub>ax</sub>-9<sub>eq</sub></sub> = 11<br>J <sub>9<sub>ax</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 9,5                                      | 2,14<br>J <sub>9<sub>ax</sub>-9<sub>eq</sub></sub> = 11<br>J <sub>9<sub>ax</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 9,5                                        | 2,07<br>J <sub>9<sub>ax</sub>-9<sub>eq</sub></sub> = 10,5<br>J <sub>9<sub>ax</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 9,5                                    | 2,15<br>J <sub>9<sub>ax</sub>-9<sub>eq</sub></sub> = 11<br>J <sub>9<sub>ax</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 9,5                        |   | 5 <sub>ax</sub>                                                   | 2,63<br>J <sub>5<sub>ax</sub>-5<sub>eq</sub></sub> = 11<br>J <sub>6<sub>ax</sub>-6<sub>eq</sub></sub> = 11                                                  |
| 9 <sub>eq</sub><br>(10 <sub>eq</sub> )                           | 3,16<br>J <sub>9<sub>eq</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 11<br>J <sub>9<sub>eq</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 2,5                                      | 3,22<br>J <sub>9<sub>eq</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 11<br>J <sub>9<sub>eq</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 3                                          | 3,13<br>J <sub>9<sub>eq</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 10,5<br>J <sub>9<sub>eq</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 3                                      | 3,16<br>J <sub>9<sub>eq</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 11<br>J <sub>9<sub>eq</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 2,5                        |   | 5 <sub>eq</sub><br>6 <sub>eq</sub>                                | 3,10<br>J <sub>5<sub>ax</sub>-6<sub>ax</sub></sub> = 10<br>J <sub>5<sub>ax</sub>-6<sub>eq</sub></sub> = 3<br>J <sub>5<sub>eq</sub>-6<sub>eq</sub></sub> = 3 |
| 9 <sub>a</sub> <sub>ax</sub><br>(10 <sub>a</sub> <sub>ax</sub> ) | 3,44<br>J <sub>9<sub>a</sub><sub>ax</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 9,5<br>J <sub>9<sub>a</sub><sub>ax</sub>-9<sub>eq</sub></sub> = 2,5             | 3,46<br>J <sub>9<sub>a</sub><sub>ax</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 9,5<br>J <sub>9<sub>a</sub><sub>ax</sub>-9<sub>eq</sub></sub> = 3                 | 3,35<br>J <sub>9<sub>a</sub><sub>ax</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 9,5<br>J <sub>9<sub>a</sub><sub>ax</sub>-9<sub>eq</sub></sub> = 3               | 3,60<br>J <sub>9<sub>a</sub><sub>ax</sub>-9<sub>ax</sub></sub> = 9,5<br>J <sub>9<sub>a</sub><sub>ax</sub>-9<sub>eq</sub></sub> = 3 |   | 10 <sub>a</sub> <sub>ax</sub><br>(10 <sub>b</sub> <sub>ax</sub> ) | 3,20s                                                                                                                                                       |
| CH <sub>3</sub> -4(8)                                            | 1,50s                                                                                                                                            | 1,55s                                                                                                                                              | 1,50s                                                                                                                                            | 1,50s                                                                                                                              |   | CH <sub>3</sub> -4(7)                                             | 1,52s                                                                                                                                                       |
| R { CH <sub>3</sub>                                              | 1,12d J=6,5                                                                                                                                      | 0,99t J=7,5                                                                                                                                        | 0,92d J=6                                                                                                                                        | 1,16s                                                                                                                              |   | CH <sub>3</sub> -2(9)                                             | 1,17s                                                                                                                                                       |
| { CH <sub>2</sub>                                                | -                                                                                                                                                | 1,46m                                                                                                                                              | 0,97d J=6                                                                                                                                        | -                                                                                                                                  |   |                                                                   |                                                                                                                                                             |
| { CH                                                             | -                                                                                                                                                | -                                                                                                                                                  | 1,54m                                                                                                                                            | -                                                                                                                                  |   |                                                                   |                                                                                                                                                             |
| R <sup>1</sup>                                                   | -                                                                                                                                                | -                                                                                                                                                  | -                                                                                                                                                | 1,38s                                                                                                                              |   | CH <sub>3</sub> -2(9)                                             | 1,37s                                                                                                                                                       |

Stale sprzężenia J w Hz.

- b/ sześcioprotonowego singletu odpowiadającego protonom grup metylenowych (ok. 1,50 ppm) w sąsiedztwie podstawników nitrylowych;
- c/ dokładnie na siebie nałożonych dwóch układów typu AMX odpowiadających protonom związanym z atomami węgla C-2 i C-3 oraz C-6 i C-7. Proton związany z atomem węgla C-2 (C-6) sprzężony jest z protonami sąsiedniej grupy metylenowej w położeniu C-3 (C-7) małą i dużą stałą sprzężenia (12 Hz i 2,5 Hz). Pojawienie się dużej stałej sprzężenia świadczy, że proton ten (przy C-2) znajduje się w położeniu aksjalnym, a podstawnik izopropylowy w położeniu ekwatorialnym. Proton C-2 (C-6) jest sprzężony także z protonem metinowym grupy izopropylowej stałą sprzężenia 6 Hz;
- d/ pozostałe protony - związane z atomami węgla środkowego pierścienia - tworzą dwa następne nałożone na siebie układy typu AMX. Protony związane z węzłowymi atomami węgla (C-9a i C-10a) sprzężone są z protonami sąsiednich grup metylenowych (w położeniach odpowiednio C-9 i C-10) dużą (9,5 Hz) i małą (3 Hz) stałą sprzężenia. Pojawienie się dużej stałej sprzężenia wskazuje, że protony związane z węzłowymi atomami węgla znajdują się w położeniach aksjalnych.

Prawidłowość przedstawionej wyżej interpretacji potwierdziły wyniki rezonansu podwójnego. Napromieniowanie częstością rezonansową protonu związanego z atomem węgla C-2 (C-6) powoduje zniknięcie odpowiednich stałych sprzężenia i uproszczenie sygnałów protonów związanych z atomem węgla C-3 (C-7) do dwóch dubletów. Podobnie napromieniowanie częstością rezonansową protonu aksjalnego związanego z atomem węgla C-9 (C-10) powoduje uproszczenie sygnałów protonu ekwatorialnego przy atomie C-9 (C-10) i protonu związanego z węzłowym atomem węgla C-9a (C-10a) do odpowiednich dubletów (rys.III-16).



Widma mrj pozostałych tetraazaperhydroantraceniów /P/ różnią się od omówionego tylko w obszarze odpowiadającym sygnałom protonów z podstawników; natomiast przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia protonów związanych z heterocyklicznym szkieletem pozostają praktycznie niezmienione. Świadczy to, że związki P-III A + VI mają taką samą budowę przestrzenną. Zastąpienie protonu przy atomie węgla C-2 (C-6) podstawnikiem metylowym w związku P-VI powoduje uproszczenie sygnałów protonów przy atomie C-3 (C-7) do układu AB.

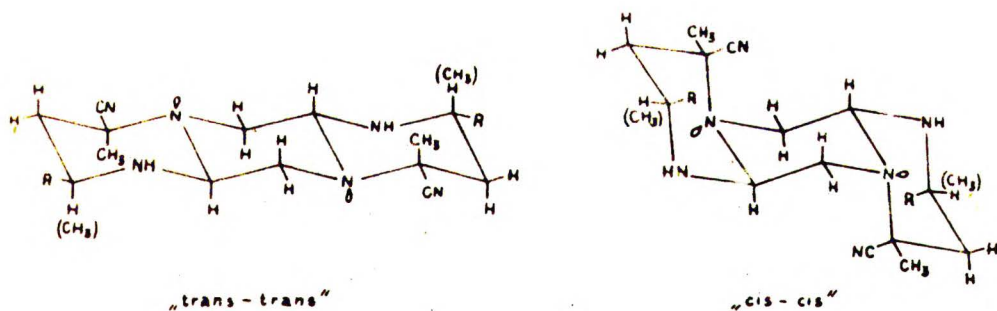
Wartości przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia występujące w widmach związków /P/ są zgodne z zaobserwowanymi dla połączeń zawierających podobne elementy strukturalne<sup>63</sup>.

Analiza widm mrj wskazuje, że wszystkie otrzymane tetraazaperhydroantraceny /P/ są centrosymetryczne; wynika to z nałożenia się sygnałów odpowiadających sobie protonów w cząsteczkach tych związków. Związek P-III A wywodzi się z kompleksu M-III ANi o strukturze C-mezo. Identyczna jak w związku P-III A ekwatorialna konformacja podstawników alkilowych w tetraazaperhydroantraceniach P-IV i P-V świadczy, że również ich prekursorzy (kompleksy M-IVNi i M-VNi) mają struktury C-mezo.

Z analizy widm mrj wynika, że rozważając budowę przestrzenną tetraazaperhydroantraceniów /P/ należy wziąć pod uwagę tylko izomery symetryczne. Z analizy widm mrj wynika również, że protony przy węzłowych atomach węgla (C-9a i C-10a) znajdują się w pozycjach aksjalnych w stosunku do centralnego pierścienia sześcioczołowego. Tylko dwie (przedstawione na rys. III-17) spośród prawdopodobnych struktur spełniają powyższe warunki.

Struktury te stanowią parę praktycznie nierozdzielalnych konformerów, gdyż mogą one przechodzić w siebie na skutek inwersji konfiguracji węzłowych atomów azotu.

Z rozważań na modelach Dreidinga wynika, że w konformerze zawierający złącza "cis" między pierścieniami występują znaczne oddziaływania pomiędzy aksjalnymi protonami ze środkowego pierścienia i znajdującymi się w położeniach aksjalnych podstawnikami w skrajnych pierścieniach (przy atomach węgla C-2 i C-4 oraz C-6 i C-8). Z tego powodu występowanie konformeru "cis-cis" jest bardzo mało prawdopodobne. Obecność w widmach w podczerwieni związków /P/ pasm Bohlmanna potwierdza również strukturę "trans-trans". W strukturze "cis-cis" żaden z protonów nie leży w tej samej płaszczyźnie i w położeniu trans do wolnych par elektronów na sąsiednich atomach azotu. W strukturze "trans-trans" natomiast cztery protony w sąsiedztwie węzłowych atomów azotu leżą w takich położeniach, a więc w widmach w podczerwieni tych izomerów należało się spodziewać pojawienia się pasm Bohlmanna 55.

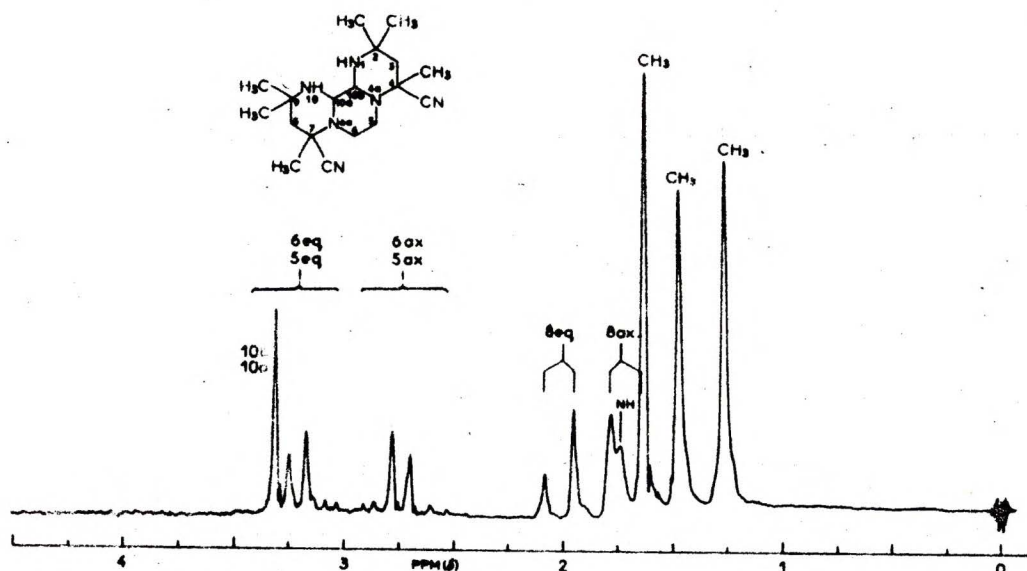


Rys. III-17

Konformacja grup nitrylowych, które na rysunku III-17 umieszczone zostały w pozycjach ekwatorialnych nie została udowodniona. Ekwatorialne położenie tych grup sugeruje duża różnica przesunięć chemicznych protonów aksjalnych i ekwatorialnych przy atomach węgla C-9 i C-10 spowodowana oddziaływaniem odsłaniającym grupy cyjankowej na proton ekwatorialny, leżący w tej samej płaszczyźnie.

Związek P-VII otrzymałem z kompleksu N-VIINi posiadającego odmienne ułożenie wiązań podwójnych co jest przyczyną innego niż

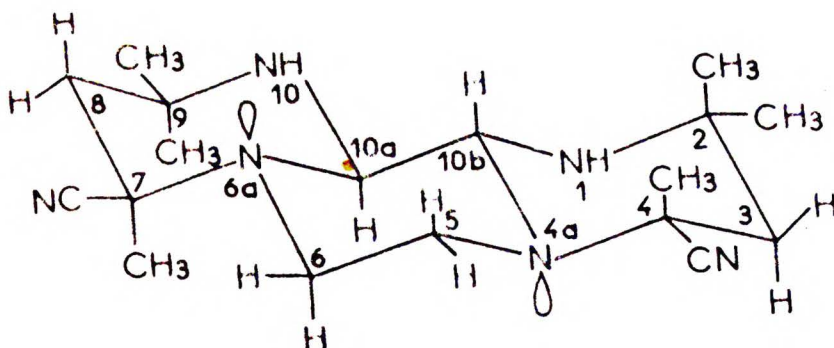
w pozostałych związkach /P/ ułożenia pierścieni sześcioczłonowych. Budowa tego związku wynika jednoznacznie z analizy jego widma mrj (rys.III-18). Przyporządkowania poszczególnych sygnałów w tym widmie podane są na rysunku.



Rys. III-18

Struktura multipletowa i przesunięcia chemiczne (tabela III-12) sygnałów protonów z pierścieni zewnętrznych i z podstawników są bardzo podobne do odpowiednich fragmentów widma mrj związku P-VI. Odmienna jest struktura sygnałów protonów związanych z atomami centralnego pierścienia. Protony związane z węzłowymi atomami węgla (C-10a i C-10b) mają jednakowe przesunięcia chemiczne i przejawiają się w postaci dwuprotonowego singletu przy 3,20 ppm. Pozostałe cztery protony z centralnego pierścienia tworzą układ sygnałów typu AA'XX' o przesunięciach chemicznych około 2,63 ppm i 3,10 ppm.

Na podstawie identycznego jak dla pozostałych związków /P/ rozumowania zaproponowałem dla tetraazaperhydrofenantranu P-VII budowę przestrzenną przedstawioną na rysunku III-19.



Rys. III-19

### III.5. Budowa przestrzenna polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklo-tetradeka-4,11-dienów /L/

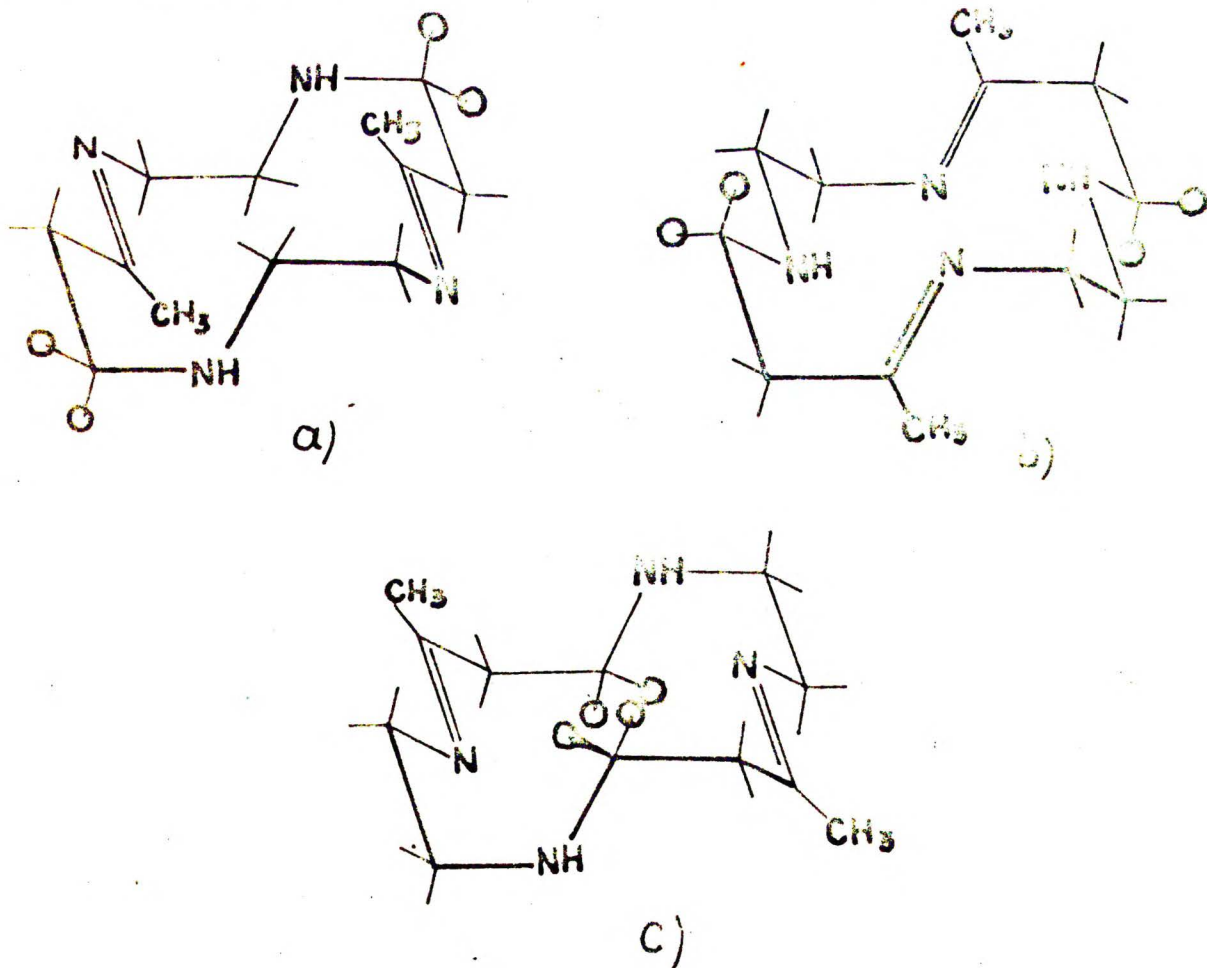
Opisane w poprzednich rozdziałach doświadczenia pozwoliły ustalić, że zasady L-III A, L-IV i L-V są izomerami mezo, a tylko tworzący się w niewielkiej ilości związek L-III B jest mieszaniną racemiczną.

Obecnie pragnę zastanowić się nad budową przestrzenną makrocyklicznych zasad Schiffa /L/.

Jak już wspominałem w p. II.4., niektóre szczególne własności związków zawierających pierścień 14-członowy tłumaczy się ich występowaniem w konformacji diamentowej. Pierścień cyklotetradekanu w takiej konformacji jest praktycznie wolny od naprężeń<sup>47</sup>. Ciepło spalania tego związku w przeliczeniu na jedną grupę CH<sub>2</sub> wynosi 157,4 kcal<sup>65</sup>, tj. tyle samo co dla cykloheksanu. Wprowadzenie do pierścienia heteroatomów takich jak azot lub tlen powoduje tylko niewielkie zmiany w konformacjach związków cyklicznych. Badania rentgenograficzne pozwoliły stwierdzić, że 14-członowy pierścień heterocykliczny w dwubromowodorku 1,8-diazacyklotetradekanu<sup>52</sup> i w 1,8-diazacyklotetradeka-1,8-diolu<sup>53</sup> występuje w konformacji diamentowej. Również

wprowadzeniu dwóch wiązań podwójnych do 14-członowego pierścienia nie muszą towarzyszyć drastyczne zmiany konformacji<sup>49</sup>.

Wszystkie te przesłanki pozwalają przypuszczać, że zasady /L/ istnieją w konformacji diamentowej. Istnienie zasad /L/ w konformacjach niediamentowych jest mało prawdopodobne, gdyż byłyby one znacznie bogatsze w energię od konformacji diamentowych, wskutek naprężeń pitzerowskich, oraz oddziaływań transannularnych. Rozważania na modelach Dreidinga doprowadziły mnie do wniosku, że zasady L-I+VI mogą występować w trzech przedstawionych na rysunku III-20 konformacjach. Stwierdzona, na podstawie pomiarów widm mrj w różnych rozpuszczalnikach konfiguracja syn "iminowych" grup metylowych (tj. trans do wolnej pary elektronów na atomie azotu) (p. III.1.4.) jest zgodna ze wszystkimi strukturami przedstawionymi na rysunku III-20.



Rys. III-20

Nie jestem w stanie rozstrzygnąć, w której ewentualnie z tych konformacji istnieją zasady /L/ w stanie krystalicznym. W roztworach prawdopodobnie wszystkie trzy konformery znajdują się w równowadze dynamicznej, gdyż wydaje się że przejścia między nimi nie wymagają zbyt wielkiego wkładu energii. Na modelach przejścia te zachodzą łatwo przez obrót wokół dwóch "narożnych" wiązań C-C.

Na podstawie rozważań na modelach oraz danych literaturowych<sup>50,67</sup> wydaje się, że szczególnie w przypadku związku L-VI zawierającego geminalne grupy metylowe oraz racemicznej zasady L-IIIB najkorzystniejsza jest konformacja /a/, w której podstawniki usytuowane są w "narożach". W pozostałych dwóch konformacjach niektóre podstawniki znajdowałyby się wewnątrz pierścienia co jest mniej korzystne energetycznie. Jednakowe przesunięcie chemiczne protonów geminalnych grup metylowych w pozycjach C-7 i C-14 w związku L-VI i nałożenie się na siebie sygnałów protonów grup metylowych w tych samych położeniach w racemicznej zasadzie L-IIIB (nawet w temperaturze  $-50^{\circ}\text{C}$ ) również sugeruje, że w przewodzie występuje pierwszy z konformerów /a/. Leżące w "narożach" grupy metylowe znajdują się w bardzo podobnych otoczeniach chemicznych co tłumaczy jednakowe wartości przesunięć chemicznych ich protonów.

### III.6. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiłem metodę syntezy alkilopodstawionych 1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienów /L/ przez kondensację  $\alpha,\beta$ -nienasyconych ketonów z etylenodwuaminą w obecności kwasu nadchlorowego. Do wydzielenia wolnych zasad Schiffa /L/ z ich dwunadchloranów /K/ używałem metanolanu potasowego. Te same związki /L/ wydzieliłem przez usuwanie metalu z ich kompleksów z jonami

niklu(II) działaniem cyjanku potasowego.

W trakcie syntezy związków K-II+V w ich cząsteczkach powstają po dwa centra asymetryczne na atomach węgla w pierścieniu co umożliwiło tworzenie się izomerów mezo i racemicznych. Jedynie w przypadku produktu K-III (z podstawnikami metylowymi przy atomach węgla C-7 i C-14) stwierdziłem tworzenie się obydwóch izomerów, tj. mezo i racemicznego w stosunku około 5:1. Wszystkie pozostałe produkty wyodrębniłem w postaci pojedynczych izomerów (mezo).

Działając bezwodnym nadchloranem niklu(II) na wolne zasady /L/ lub czterowodnym octanem niklu(II) na dwunadchlorany /K/ otrzymałem płaskie-kwadratowe kompleksy niklu(II) /M/ z omawianymi czterokleszczowymi ligandami.

W cząsteczkach kompleksów /M/ następuje utrwalenie konfiguracji aminowych atomów azotu (N-1 i N-8) i w związku z tym mogą występować izomery różniące się konfiguracjami na atomach azotu. Izomery takie są trwałe w stanie krystalicznym, natomiast w roztworach mogą przechodzić jeden w drugi. Z roztworów krystalizuje zazwyczaj jeden z izomerów ( $\infty$ ). Zakwaszenie roztworu powoduje zahamowanie reakcji izomeryzacji i dzięki temu przez frakcjonowaną krystalizację udaje się wydzielić mniej trwałe izomery

Kompleksy dienów /M/ zawierające w pozycjach C-7 i C-14 podstawniki większych rozmiarów udało się odwodornić pod działaniem 10% kwasu azotowego dzięki czemu otrzymałem dwunadchlorany polialki-  
lo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-1,4,8,11-tetraenoniklów(II) /N/.

Próby wydzielenia wolnych ligandów z kompleksów tetraenów /N/ nie powiodły się, a typowymi produktami reakcji z cyjankiem potasowym były odpowiednio podstawione 1,4a,5,8a-tetraazaperhydroantra-ceny /P/. Powstawanie tych związków jest ciekawym przykładem reakcji transannularnej.

Podobny cykl reakcji przeprowadzony dla opisanego przez Curtisa dwunadchloranu 5,7,7,12,12,14-sześciometrylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,14-dienoniklu(II) /M-VIINi/ prowadzi poprzez tetraen ze sprzężonym układem wiązań podwójnych /N-VIINi/ do odpowiednio podstawionego tetraazaperhydrofenantrenu /P-VII/.

Identyfikację otrzymanych połączeń oparłem na rezultatach analiz elementarnych, badań spektroskopowych i innych. Wyniki te interpretowane łącznie dla wszystkich otrzymanych grup związków, tj. nadchloranów /K/, wolnych zasad /L/, ich kompleksów /M/, produktów odwodorniania /N/ oraz wspomnianych na końcu związków wielopierścieniowych /P/, wzajemnie się uzupełniają i jednoznacznie określają struktury tych połączeń.

Duża część pracy poświęcona jest rozważaniom nad budową przestrzenną kompleksów /M/. Płaskie-kwadratowe struktury wszystkich kompleksów zostały ustalone na podstawie analizy ich widm elektronowych i pomiarów podatności magnetycznej. Rozdzielenie racemicznego związku M-IIIBNi $\alpha$  na antypody oraz analiza widm elektronowych i widm mrj wszystkich kompleksów /M/ pozwoliły ustalić konformacje ligandów w tych związkach.

Ponieważ atomy węgla nie uczestniczą w reakcjach kompleksowania i dekompleksowania, więc ich konfiguracje muszą pozostawać takie same w wolnych zasadach /L/ jak i w kompleksach /M/. Na tej podstawie określiłem struktury związków L-IIIA, L-IV, L-V jako mezo, a związku L-IIIB jako racemiczną.

Wychodząc z założenia konformacji diamentowej zaproponowałem budowę przestrzenną 1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienów.



#### IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### IV.1. Uwagi ogólne

Temperatury topnienia były oznaczane w kapilarach i nie były korygowane.

Chromatografię cienkowarstwową wykonywano na tlenku glinu Fluka typ DO oraz na żelu krzemionkowym firmy Merck - "Kieselgel G nach Stahl für Dunnschichtchromatographie".

Chromatografię kolumnową wykonywano na żelu krzemionkowym firmy Merck - "Kieselgel 0,05-0,20 mm für die Chromatographie".

Analizy elementarne (oznaczenia: węgiel, wodór, azot) wykonywano w skali mikro. Analizy na zawartość niklu wykonywano metodą kompleksometryczną z zastosowaniem EDTA. (Związki mineralizowano mieszaniną stężonych kwasów azotowego i nadchlorowego).

Widma w podczerwieni wykonywano w oleju parafinowym i w bromku potasowym na aparatach Unicam SP-200, Hilger-H800 oraz UR-20.

Widma w nadfiolecie i w zakresie widzialnym zapisywano na spektrometrach Unicam SP-500 i Shimadzu MPS-50.

Widma dichroizmu kołowego i dyspersji skręcalności optycznej mierzono na aparacie JASCO-UV/ORD-5.

Podatności magnetyczne kompleksów oznaczano metodą Gouya.

Widma masowe wykonywano na aparacie LKB-9000A z bezpośrednim wprowadzaniem próbki.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego mierzono na aparatach Varian HA-60-IL i JEOL INM 4H-100 przy użyciu TMS jako standartu wewnętrznego. Przesunięcia chemiczne podano w częściach na milion w skali  $\delta$  ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$  ppm).

Ciężary cząsteczkowe oznaczano metodą osmometryczną w roztworach benzenowych na aparacie Hewlett-Packard Vapour Pressure Osmo-

meter 302B.

#### IV.2.1. Substraty

Etylenodwuamina, 72% kwas nadchlorowy, keton metylo-winyłowy, keton metylo-izo-propenyłowy oraz tlenek mezytylu były produktami handlowymi i używano ich bez dalszego oczyszczania. Pozostałe  $\alpha, \beta$ -nienasycone ketony otrzymano znaną metodą przez kondensację acetonu z odpowiednimi alifatycznymi aldehydami i odwodnienie powstałych ketoli przez destylację z nad kwasu o-fosforowego<sup>71</sup>. Otrzymane ketony oczyszczano przez kilkakrotną destylację frakcjonowaną. Do reakcji używano ketony o czystości  $\geq 95\%$  (wg chromatografii gazowej; kolumna - eter polifenyłowy). W tabeli IV-1 zestawione są stałe fizyczne przygotowanych ketonów i porównane z odpowiednimi wartościami znanymi z literatury.

Tabela IV-1

| Keton                                     | $t_w$            | $n_D$ (t)   | $t_w$ lit.      | $n_D$ (t lit.) | lit. |
|-------------------------------------------|------------------|-------------|-----------------|----------------|------|
| 3-penten-2-on <sup>68</sup>               | 120-122          | 1,4343 (23) | 122-124         | 1,4367 (20)    | 72   |
| 3-heksen-2-on <sup>a/</sup>               | 139-140          | 1,4418 (18) | 140             | 1,4400 (16)    | 74   |
| 5-metylo-3-heksen-2-on <sup>69</sup>      | 150-151          | 1,4430 (19) | 77,8<br>51 mmHg | 1,4423 (20)    | 73   |
| 5,5-dwumetylo-3-heksen-2-on <sup>70</sup> | 65-66<br>26 mmHg | 1,4409 (20) | 85,2<br>50 mmHg | 1,4418 (20)    | 73   |

a/ Odpowiedni ketol przygotowano w warunkach analogicznych jak pentanol-4-on-2 wg odnośnika 68.

IV.2.2. Synteza dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklo-  
tetradeka-,11-dienów /K/

a/ Kwas nadchlorowy (72%, 0,1 mola) wkroplono przy stałym mieszaniu do oziębionego 10% roztworu etylenodwuaminy (0,1 mola). Po ochłodzeniu do temperatury około 0°C do roztworu dodano równomolową ilość (0,1 mola) odpowiedniego  $\alpha,\beta$ -nienasyconego ketonu. Po krótkim czasie z roztworu zaczął wytrącać się biały osad. Zawartość kolby mieszano jeszcze w ciągu czterech godzin w temperaturze pokojowej, a następnie osad odsączono i przemyto kilkakrotnie metanolem oraz eterem. Otrzymane związki suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad  $P_2O_5$ . Próbkę analityczną otrzymywano przez krystalizację z metanolu.

b/ Kwas nadchlorowy (72%, 0,02 mola) wkroplono do mieszanego ochłodzonego (0°C) 20% roztworu wolnej zasady /L/ (0,01 mola) w bezwodnym metanolu. Po krótkim czasie z roztworu wytrącił się biały osad, który odsączono i przekrystalizowano z metanolu. Otrzymane sole suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad  $P_2O_5$ . Wydajność około 70% teor. Własności otrzymanych nadchloranów były identyczne z własnościami odpowiednich nadchloranów zsyntetyzowanych wg metody a/.

Wydajności reakcji i wyniki analiz elementarnych podane są w tabeli IV-2.

Na rysunku IV-1 przedstawione są widma w podczerwieni dwunadchloranu K-I otrzymanego metodami a/ i b/.

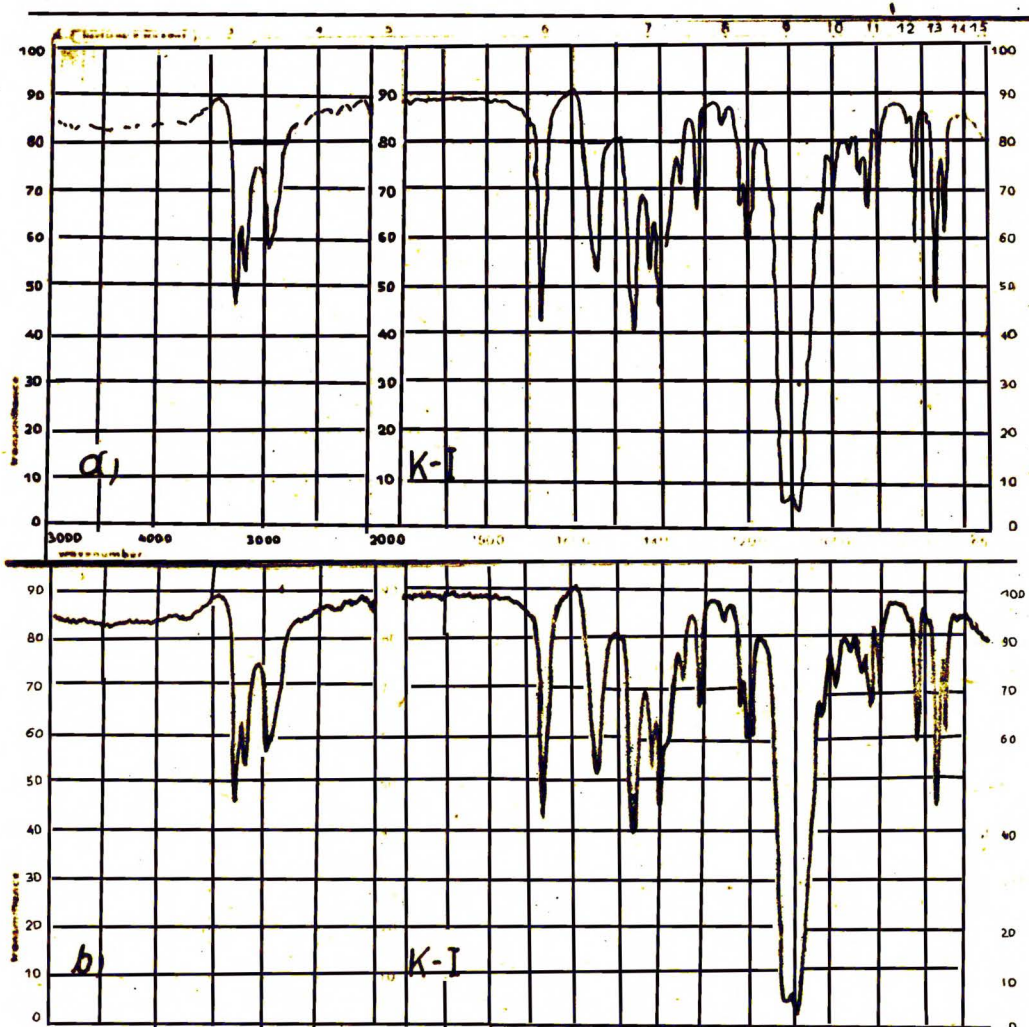
Własności fizyczne i analizy elementarne  
dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienów /K/

| Symbol związku | Metoda syntezy | Wyd.wg metody a/<br>% | T <sub>t</sub> b/ | Wzór sumaryczny                                                               | A n a l i z y c/ |      |       |               |      |       |
|----------------|----------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------|------|-------|---------------|------|-------|
|                |                |                       |                   |                                                                               | obliczono (%)    |      |       | otrzymano (%) |      |       |
|                |                |                       |                   |                                                                               | C                | H    | N     | C             | H    | N     |
| K-I            | a/, b/         | 33                    | 109-110           | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 33,89            | 6,15 | 13,02 | 33,89         | 6,19 | 12,84 |
| K-II           | a/, b/         | 28                    | 144-146           | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 37,09            | 6,67 | 12,36 | 37,36         | 6,77 | 12,38 |
| K-IIIA         | a/, b/         | 65 <sup>a/</sup>      | 119-120           | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 37,09            | 6,67 | 12,36 | 37,65         | 6,81 | 12,51 |
| K-IIIB         | b/             |                       | 120-123           | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 37,09            | 6,67 | 12,36 | 37,48         | 6,74 | 12,48 |
| K-IV           | a/, b/         | 75                    | 126-127           | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 39,92            | 7,10 | 11,64 | 40,50         | 6,81 | 11,81 |
| K-V            | a/, b/         | 66                    | 121-123           | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 42,44            | 7,52 | 11,00 | 43,02         | 7,58 | 11,06 |
| K-VI           | a/, b/         | 40                    | 152-153           | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 39,92            | 7,10 | 11,64 | 40,26         | 6,84 | 11,41 |

a/ Wydajność podano dla mieszaniny izomerów K-IIIA i K-IIIB otrzymanej wg metody a/.

b/ Wszystkie związki topią się z rozkładem.

c/ Wszystkie związki spalają się z wybuchem co wpływało na pogorszenie wyników analiz.



Rys. IV-1. Widma w podczerwieni dwunadchloranu K-I  
w oleju parafinowym  
otrzymanego metodą a/ (u góry) i metodą b/ (u dołu)

IV.2.3.1. Otrzymywanie polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetra-  
deka-4,11-dienów /L/

Uwaga! Syntezy i wszystkie operacje z wolnymi zasadami Schiffa wykonywano w warunkach bezwodnych.

a/ z dwunadchloranów

Wzrostwór metanolanu potasowego (0,04 mola, z 1,6 g potasu rozpuszczonego w 10 ml metanolu) dodano do zawiesiny 0,02 mola odpowiedniego dwunadchloranu /K/ w 200 ml benzenu. Zawartość kolby mieszano 15 minut, następnie odsączono od nadchloranu potasowego dodając ok. 3 g ziemi krzemkowej dla ułatwienia sączenia. Przesącz przepuszczono przez kolumnę wypełnioną obojętnym tlenkiem glinu dla usunięcia śladów wilgoci, następnie odparowano rozpuszczalnik i pozostałość krystalizowano z pentanu lub heksanu. Otrzymane związki suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad  $P_2O_5$ . Wydajności ok. 70% teor.

b/ z kompleksów z nikiem(II)

Cyjanek potasowy (0,08 mola) dodano do zawiesiny odpowiedniego kompleksu /M/ (0,02 mola) w 1 l metanolu. Zawartość kolby mieszano około 1 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości około 100 ml i dodano kolejno 3 g ziemi krzemkowej i 500 ml benzenu dla pełnego wytrącenia związków nieorganicznych. Po przesączeniu roztwór przepuszczono przez kolumnę wypełnioną obojętnym tlenkiem glinu, odparowano rozpuszczalnik i pozostałość krystalizowano z pentanu lub heksanu. Otrzymane związki suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad  $P_2O_5$ . Wydajność 20-40% teor.

W tabeli IV-3 podane są temperatury topnienia, ciężary cząsteczkowe i wyniki analiz elementarnych wolnych zasad /L/.

Własności fizyczne i analizy elementarne  
poliakilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienów /L/

| Symbol związku | Wydajność % |         | T <sub>t</sub> d/<br>°C | Wzór sumaryczny                                | Ciężar cząsteczkowy |                   | A n a l i z y <sup>c/</sup> |       |       |             |       |       |
|----------------|-------------|---------|-------------------------|------------------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
|                | met. a/     | met. b/ |                         |                                                | obl.                | otrz.             | obliczono %                 |       |       | otrzymano % |       |       |
|                |             |         |                         |                                                |                     |                   | C                           | H     | N     | C           | H     | N     |
| L-I            | 40          | -       | 30                      | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> | 224,17              | 224 <sup>a/</sup> | 64,29                       | 10,70 | 25,00 |             |       | 22,90 |
| L-II           | 70          | -       | 60                      | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> | 252,40              | 246 <sup>b/</sup> | 66,62                       | 11,18 | 22,20 | 67,05       | 10,98 | 22,04 |
| L-IIIA         | 60          | 30      | 67                      | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> | 252,40              | 243 <sup>b/</sup> | 66,62                       | 11,18 | 22,20 | 66,36       | 11,19 | 21,56 |
| L-IIIB         | -           | 20      | 55                      | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> | 252,40              | 238 <sup>b/</sup> | 66,62                       | 11,18 | 22,20 | 67,38       | 11,33 | 22,02 |
| L-IV           | 65          | 35      | 62                      | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> | 280,45              | 267 <sup>b/</sup> | 68,52                       | 11,50 | 19,98 | 67,90       | 11,39 | 19,86 |
| L-V            | 80          | 40      | 111                     | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> | 308,50              | 299 <sup>b/</sup> | 70,07                       | 11,76 | 18,16 | 70,85       | 11,78 | 18,09 |
| L-VI           | 70          | 35      | 77                      | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> | 280,45              | 271 <sup>b/</sup> | 68,52                       | 11,50 | 19,98 | 67,20       | 11,26 | 20,02 |
| L-VII          | -           | 40      | 68                      | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> | 280,45              | 289 <sup>b/</sup> | 68,52                       | 11,50 | 19,98 | 68,66       | 11,53 | 19,63 |

a/ Ciężar cząsteczkowy oznaczono metodą spektrometrii masowej.

b/ Ciężar cząsteczkowy oznaczono metodą osmometryczną.

c/ Wszystkie związki są bardzo higroskopijne i ulegają rozkładowi pod wpływem wilgoci. Próbki substancji do analiz były odważone w normalnym pokoju wagowym bez dodatkowych zabezpieczeń przed wilgocią i dlatego wyniki analiz wykraczają poza normalnie przyjęte granice błędu.

d/ Temperatury topnienia oznaczano w zatopionych kapilarach.

IV.2.3.2. 5,7,7,12,12,14-Sześciometylo-1,4,8,11-tetraazacyklo-  
tetradeka-4,14-dien /L-VII/

Wolną zasadę L-VII otrzymano w sposób opisany w p. IV.2.3.1.,  
pkt. b/ przez zdekompleksowanie zsyntetyzowanego wg Curtisa<sup>1,17</sup> kom-  
pleksu M-VIINi. Wydajność i wyniki analizy elementarnej dla aminy  
L-VII podane są w tabeli IV-3.

IV.2.4. Dwunadchlorany polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklo-  
tetradeka-4,11-dienoniklów(II) /M/

a/ Otrzymywanie kompleksów /M/ z dwunadchloranów dienów /K/

Odpowiedni dwunadchloran /K/ (0,1 mola) dodawano porcjami do  
wrzącego 10% roztworu czterowodnego octanu niklawego (0,1 mola) w  
metanolu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia około 2 godzin, następnie  
odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do sucha i krystalizowano  
z 90% metanolu. Kompleksy /M/ suszono pod zmniejszonym ciśnieniem  
nad  $P_2O_5$ . Wydajność około 90% teor.

b/ Otrzymywanie kompleksów /M/ z wolnych zasad Schiffa /L/

Bezwodny  $Ni(ClO_4)_2$  otrzymywany przez wytrząsanie  $Ni(ClO_4)_2$   
 $6H_2O$  (0,005 mola) w czasie 2 godzin z 5 ml 2,2-dwumetoksypropanu,  
a następnie dodano go mieszając do 20% metanolowego roztworu odpo-  
wiedniej wolnej zasady /L/ (0,005 mola). Z roztworu wytrącił się po-  
marańczowy osad, który krystalizowano z 90% metanolu i suszono pod  
zmniejszonym ciśnieniem nad  $P_2O_5$ . Wydajność około 80% teor. Związki  
te były identyczne z odpowiednimi kompleksami /M/ otrzymanymi meto-  
dą a/.



#### IV.2.4.1. Rozdzielenie kompleksu M-IIINi na izomery A i B (C-mezo i C-rac)

Surowy kompleks M-IIINi otrzymany metodą a/ rozdzielono przez frakcjonowaną krystalizację z 90% metanolu na dwa izomery pomarańczowy M-IIIANI $\alpha$  i żółty M-IIIBNi $\alpha$  w stosunku około 5:1. Występujący w przewodzie izomer IIIANI $\alpha$  został wydzielony w stanie jednorodnym już po czterech krystalizacjach i jego widmo w podczerwieni nie ulegało zmianie przy dalszych krystalizacjach. Łatwiej rozpuszczalny izomer M-IIIBNi $\alpha$  wyodrębniono przez wielokrotną, powolną (w temperaturze pokojowej) krystalizację z 90% metanolu mieszaniny pozostałej po oddzieleniu głównej części izomeru M-IIIANI $\alpha$ . Oczyszczanie kompleksu M-IIIBNi $\alpha$  prowadzono do momentu, kiedy nie występowały już żadne zmiany widma w podczerwieni po kolejnych krystalizacjach.

#### IV.2.4.2. Izomeryzacja i rozdzielanie kompleksów /M/ na izomery $\alpha$ i $\beta$ (N-mezo i N-rac)(na przykładzie kompleksu M-IIIANI)

Kompleks M-IIIANI (20 g) izomeryzowano przez rozpuszczenie w 90% metanolu (200 ml) i ogrzewanie do wrzenia w ciągu 1 godziny. Następnie roztwór zakwaszono 3 ml 72% HClO<sub>4</sub> i odstawiono do krystalizacji. Na drugi dzień odsączono kryształy izomeru IIIANI $\alpha$ , a przesącz zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości ok.20 ml. Z roztworu wykryształizowała mieszanina izomerów pomarańczowego M-IIIANI $\alpha$  i łatwiej rozpuszczalnego czerwonego M-IIIANI $\beta$ . Po frakcjonowanej krystalizacji z 0,02N kwasu nadchlorowego wyodrębniono około 1 g czystego izomeru M-IIIANI $\beta$ .

W identyczny sposób wydzielono kompleksy M-INi i M-IVNi.

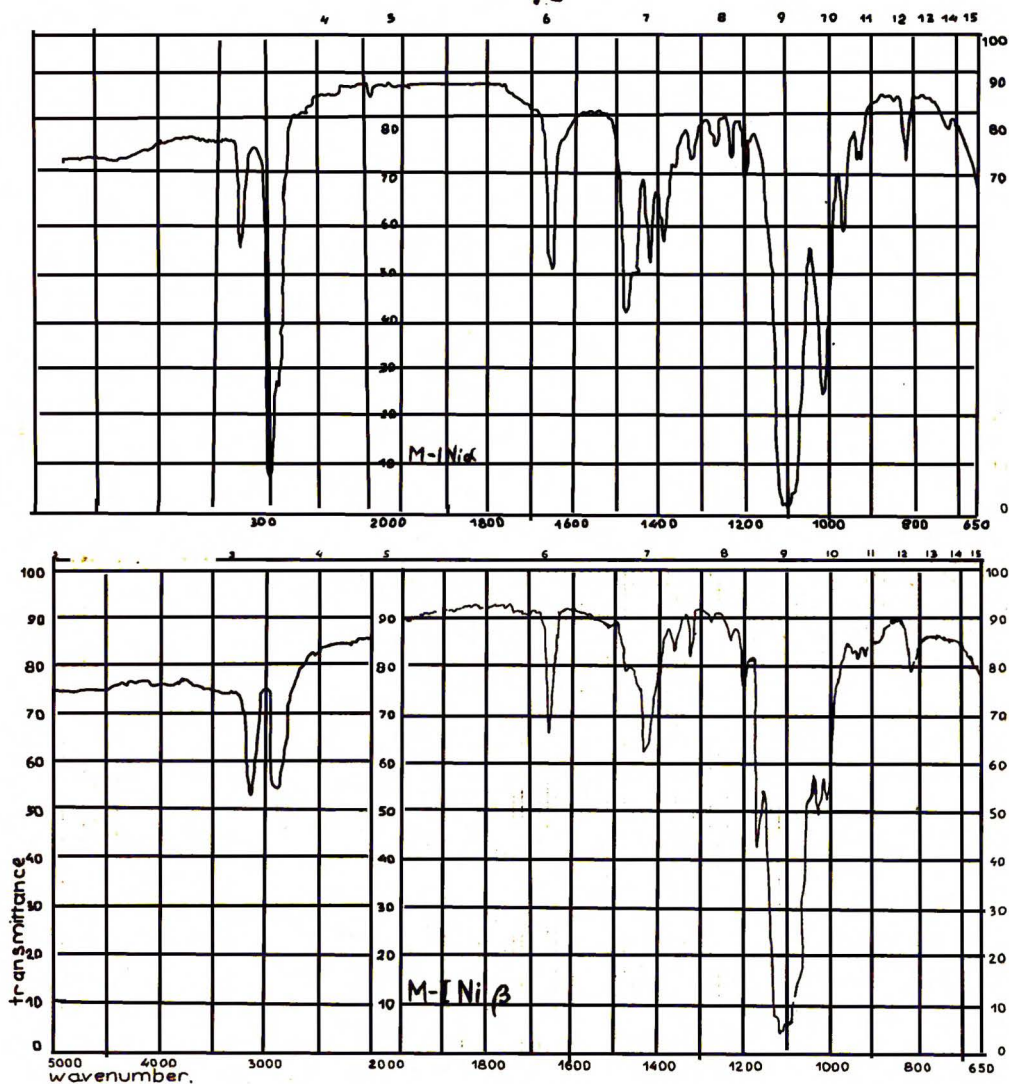
W tabeli IV-4 zestawione są wyniki analiz elementarnych wszystkich wydzielonych kompleksów, a poniżej (rys.IV-2+6) przedstawione są ich widma w podczerwieni.

Analizy elementarne  
dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienoniklów /M/

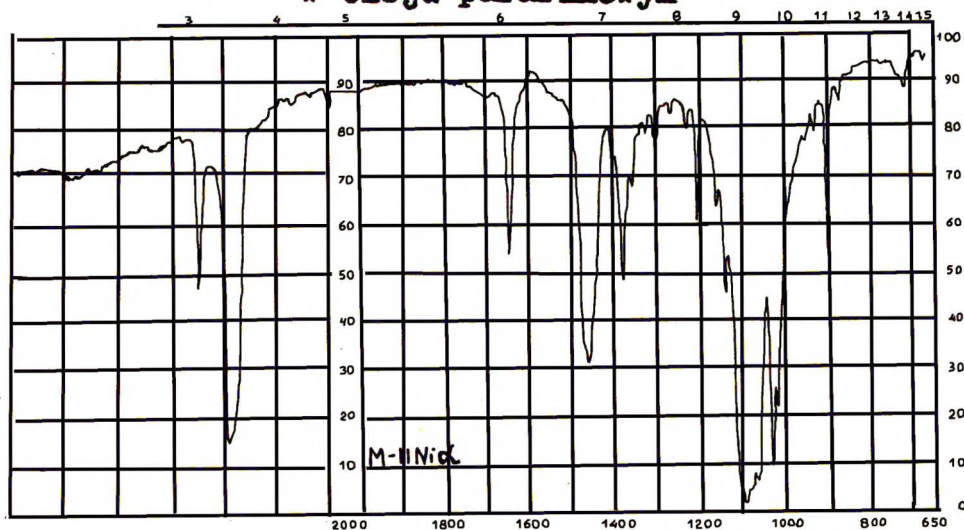
| Symbol związku    | Barwa        | Wzór sumaryczny                                                                  | A n a l i z y <sup>a/</sup> |      |       |       |             |      |       |       |
|-------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------|-------|-------|-------------|------|-------|-------|
|                   |              |                                                                                  | Obliczono %                 |      |       |       | Otrzymano % |      |       |       |
|                   |              |                                                                                  | C                           | H    | N     | Ni    | C           | H    | N     | Ni    |
| M-INi $\alpha$    | pomarańczowy | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 29,90                       | 5,02 | 11,62 | 12,18 | 30,14       | 5,01 | 11,47 | 12,16 |
| M-INi $\beta$     | pomarańczowy | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 29,90                       | 5,02 | 11,62 | 12,18 | 30,23       | 4,99 | 11,42 | 12,10 |
| M-IINi $\alpha$   | czerwony     | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 32,96                       | 5,49 | 10,99 | 11,57 | 33,18       | 5,29 | 11,03 | 11,70 |
| M-IIIANi $\alpha$ | pomarańczowy | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 32,96                       | 5,49 | 10,99 | 11,57 | 32,87       | 5,50 | 11,09 | 11,29 |
| M-IIIANi $\beta$  | czerwony     | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 32,96                       | 5,49 | 10,99 | 11,57 | 32,79       | 5,55 | 11,17 | 11,30 |
| M-IIIBNi $\alpha$ | żółty        | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 32,96                       | 5,49 | 10,99 | 11,57 | 33,37       | 5,55 | 11,20 | 11,50 |
| M-IVNi $\alpha$   | pomarańczowy | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 35,71                       | 5,99 | 10,41 | 10,91 | 36,07       | 5,90 | 10,51 | 10,90 |
| M-IVNi $\beta$    | żółty        | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 35,71                       | 5,99 | 10,41 | 10,91 | 36,02       | 5,80 | 10,43 | 10,80 |
| M-VNi $\alpha$    | pomarańczowy | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ni | 38,19                       | 6,41 | 9,90  | 10,37 | 38,24       | 6,34 | 9,99  | 10,40 |

a/ Wszystkie związki spalają się z wybuchem co powoduje pogorszenie wyników analiz

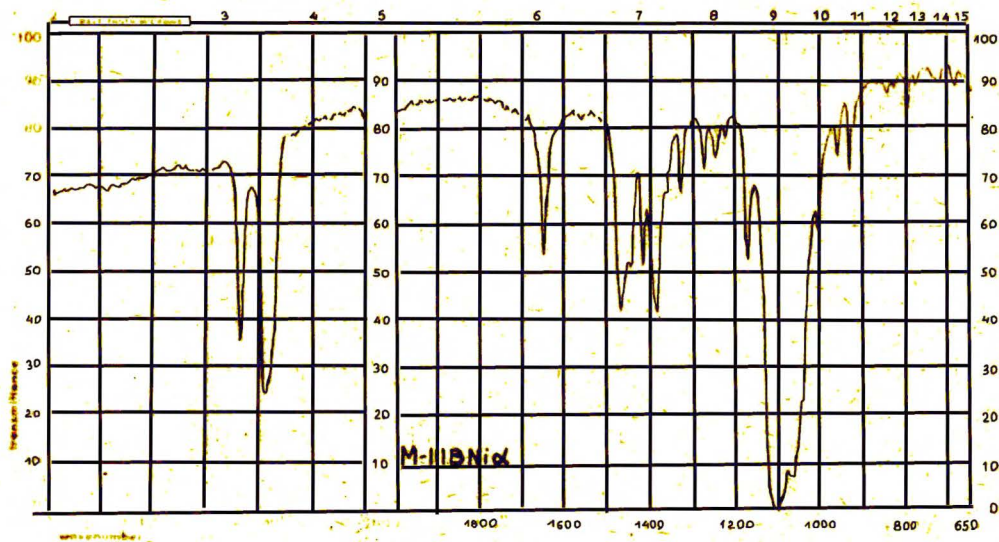
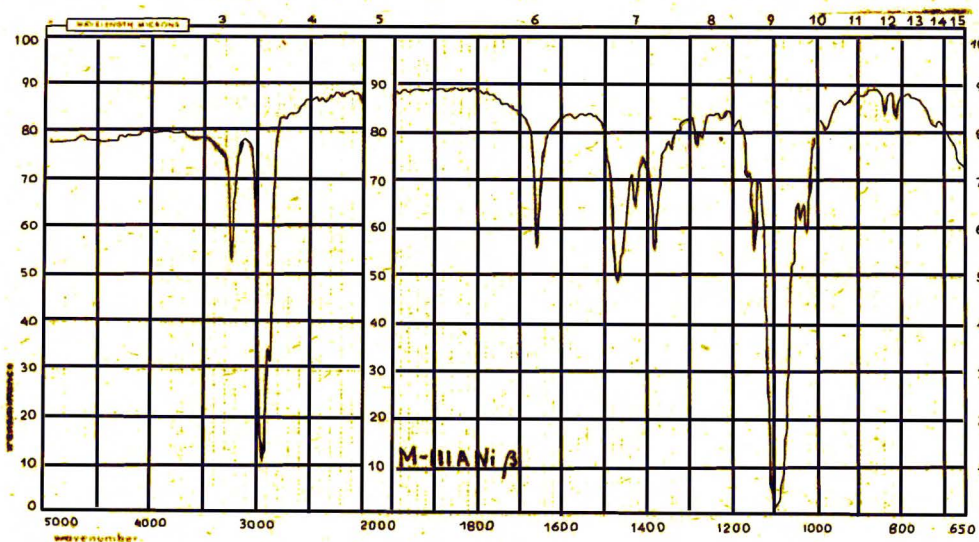
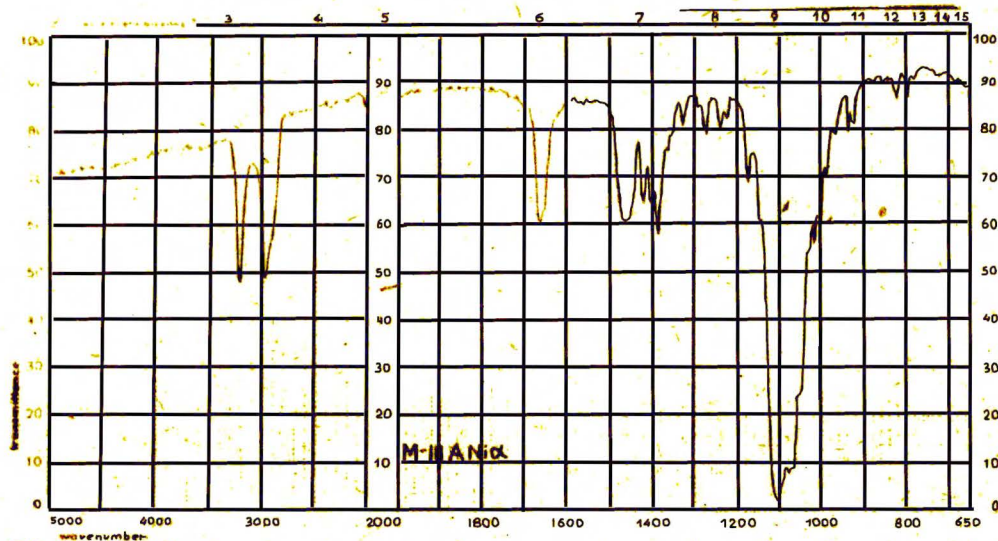
b/ Związek hygroscopijny - tworzy fioletowy nietrwały hydrat.



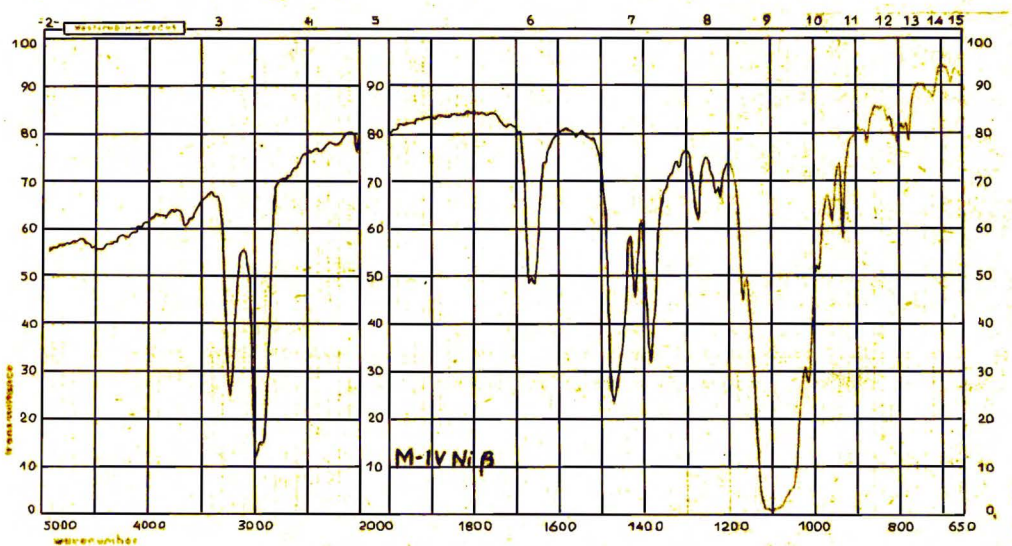
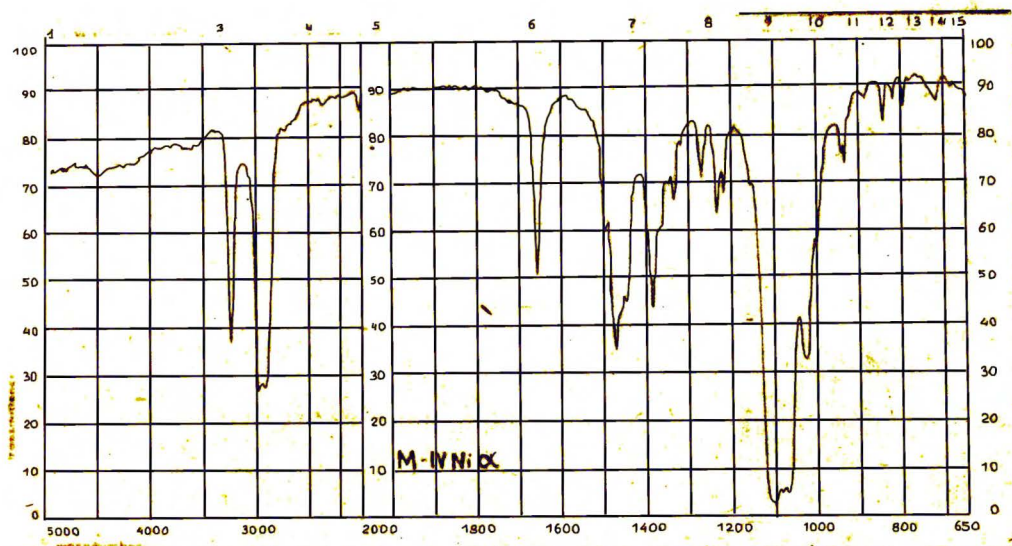
Rys. IV-2. Widma w podczerwieni izomerycznych kompleksów M-INi w oleju parafinowym



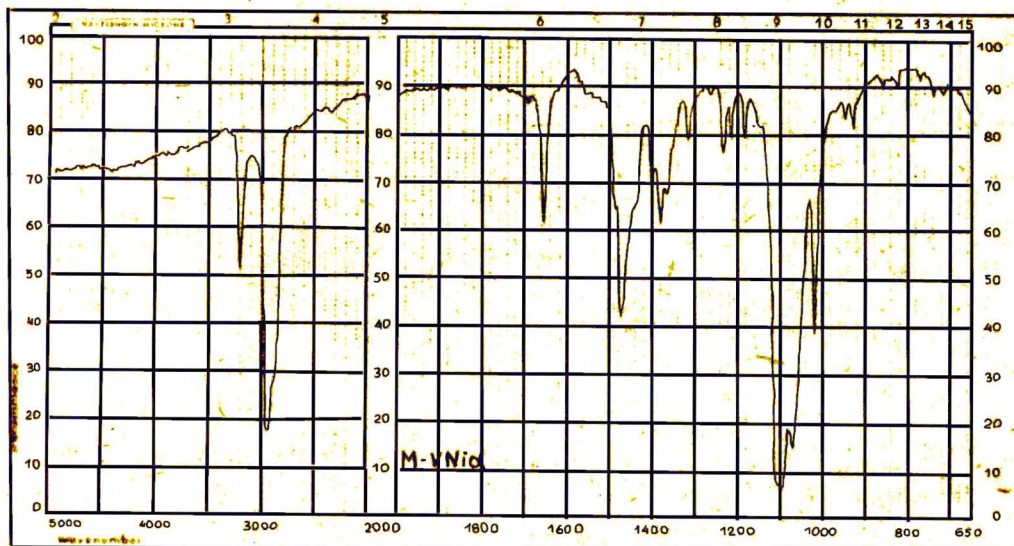
Rys. IV-3. Widmo w podczerwieni kompleksu M-IIINi w oleju parafinowym



Rys.IV-4. Widma w podczerwieni izomerycznych kompleksów M-II ANi w oleju parafinowym



Rys. IV-5. Widma w podczerwieni izomerycznych kompleksów M-IVNi w oleju parafinowym



Rys. IV-6. Widmo w podczerwieni kompleksu M-VNi  $\alpha$  w oleju parafinowym

#### IV.2.4.3. Deuterowane kompleksy /M-D/

Kompleksy /M/ (1 g) rozpuszczano w 5 ml zakwaszonej ciężkiej wody (0,01 g KOH/50 ml D<sub>2</sub>O) i ogrzewano do wrzenia w czasie około 15 minut. Roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszczano w ciężkiej wodzie (5 ml) i ogrzewano do wrzenia. Po ponownym odparowaniu kompleksy krystalizowano z ciężkiej wody (obojętniej) i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

W powyższy sposób otrzymano zdeuterowane w pozycjach do nienasyconych atomów węgla oraz przy atomach azotu kompleksy: M-INi $\alpha$ , M-IINi $\alpha$ , M-IIIANi $\alpha$ , M-IIIBNi $\alpha$ , M-IVNi $\alpha$ , M-VNi $\alpha$ . Deuterowany związek M-IIIANi $\beta$  i M-IVNi $\beta$  otrzymano postępując jak w p. IV.2.4.2., przez izomeryzację deuterowanego kompleksu M-IIIANi $\alpha$ -D używając ciężkiej wody jako rozpuszczalnika.

#### IV.2.4.4. Rozdzielanie kompleksu M-IIIBNi $\alpha$ na izomery optyczne

Zawiesinę kompleksu M-IIIBNi $\alpha$  (3 g, 0,006 mola) w 100 ml mieszaniny metanol-etanol (1:1) mieszano z nadmiarem węglanu potasowego (2 g, 0,015 mola) aż do całkowitego rozpuszczenia żółtych kryształów wyjściowego kompleksu. Fioletowy roztwór osączono od wytrąconego nadchloranu potasowego i dodano kwas d-winowy (3 g, 0,02 mola). Mieszaninę ogrzewano do wrzenia w celu rozpuszczenia całego kwasu d-winowego, przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po tygodniu z roztworu odsączono 0,8 g żółtego osadu, który przekrystalizowano sześciokrotnie z małych ilości metanolu. Ostatecznie otrzymano 0,2 g żółtych kryształów prawoskrętnego izomeru. Skręcalność optyczna i widmo w podczerwieni tego związku nie ulegały zmianom po następnych krystalizacjach.

W wyniku frakcjonowanej krystalizacji z etanolu pozostałych przesączów wyodrębniłem 0,2 g krystalicznego produktu, który wykazywał przeciwną (ujemną) skręcalność optyczną.

Intensywności pasm absorpcji w widmach elektronowych i wyniki analiz elementarnych wykazały, że oba izomery krystalizują z trzema cząsteczkami kwasu d-winowego.

Analizy:

dla wzoru  $Ni(C_{14}H_{28}N_4)^{+2} \cdot (d\text{-win.})^{-2} \cdot 2(H_2\text{-d-w.})$

tj.  $C_{26}H_{44}O_{18}N_4Ni$

obliczono:

C-41,12%; H-5,84%; N-7,38%; Ni-7,73%

otrzymano:

dla izomeru (+) C-40,63%; H-5,94%; N-7,45%; Ni-7,42%

dla izomeru (-) C-40,68%; H-5,88%; N-7,50%; Ni-7,47%.

Tabela IV-5

Rezultaty pomiarów widm elektronowych, CD i ORD  
w roztworach w 0,05N HClO<sub>4</sub>

|                | Związek                            | M-IIIBNi   | Izomer (+)  | Izomer (-)  |
|----------------|------------------------------------|------------|-------------|-------------|
| Absorp-<br>cja | $\lambda_{max} (\epsilon)$         | 282 (5300) | 280 (5600)  | 279 (5030)  |
|                | $\lambda_{max} (\epsilon)$         | 435 (87)   | 447 (96)    | 450 (94)    |
| CD             | $\lambda_{extr} (\Delta\epsilon)$  | -          | 466 (+3,42) | 462 (-1,28) |
| ORD            | $\lambda_{extr} ([\theta]_{extr})$ | -          | 425 (-5467) | 422 (+3370) |
|                | $\lambda [\theta] = 0$             | -          | 466         | 462         |
|                | $\lambda_{extr} ([\theta]_{extr})$ | -          | 505 (+5467) | 498 (-2518) |

IV.2.5.1. Odwodornianie ligandów w kompleksach dienowych /M/.

Dwunadchlorany kompleksów niklu(II) z polialkilo-  
-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-1,4,8,11-tetraenami /N/

Kompleksy /M/ (0,01 mola) dodawano do 6 ml 10% kwasu azotowego. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia w ciągu około 0,5 godziny, a następnie ochładzano, dodawano 20 ml etanolu i pozostawiono do krystalizacji. Krystaliczne produkty reakcji odsączano i przemywano kilkakrotnie etanolem, krystalizowano z 90% metanolu i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad  $P_2O_5$ .

W tabeli IV-6 podane są wydajności i wyniki analiz elementarnych kompleksów tetraenów /N/.

IV.2.5.2. Dwunadchloran 5,7,7,12,12,14-sześciometylo-1,4,8,11-  
-tetraazacyklotetradeka-4,8,10,14-tetraenoniklu(II)  
/N-VIINI/

Związek N-VIINI otrzymano w sposób identyczny jak kompleksy tetraenów /N/ przez utlenianie zsyntetyzowanego wg Curtisa<sup>1,17</sup> kompleksu "cis-dienu"/M-VIINI/. Wydajność i wyniki analiz elementarnych dla związku N-VIINI podane są w tabeli IV-6.

IV.2.6.1. Polialkilo-4,8-dwucyjano-1,4a,5,8a-tetraazaperhydro-  
antraceny /P/

Do roztworu cyjanku potasowego (0,06 mola) w 200 ml wody dodano kompleks tetraenu /N/ (0,01 mola). Zawiesinę mieszano w temperaturze pokojowej aż do całkowitego rozpuszczenia się wyjściowego kompleksu (1-3 godz.), a następnie ekstrahowano kilkakrotnie benzenem. Ekstrakt benzenowy odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkty oczyszczano przez chromatografię na żelu krzemionkowym (kolumnę



Analizy elementarne  
dwunadchloranów polialkilo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-1,4,8,11-tetraenoniklów(II) /N/

| Symbol związku | Wydażność % | Wzór sumaryczny            | A n a l i z y a/ |      |       |       |             |      |       |       |
|----------------|-------------|----------------------------|------------------|------|-------|-------|-------------|------|-------|-------|
|                |             |                            | obliczono %      |      |       |       | otrzymano % |      |       |       |
|                |             |                            | C                | H    | N     | Ni    | C           | H    | N     | Ni    |
| N-IIIANI       | 25          | $C_{14}H_{24}N_4Cl_2O_8Ni$ | 33,23            | 4,78 | 11,06 | 11,60 | 33,75       | 4,77 | 10,94 | 11,50 |
| N-IVNI         | 30          | $C_{16}H_{28}N_4Cl_2O_8Ni$ | 35,99            | 5,29 | 10,49 | 10,99 | 35,54       | 5,13 | 10,43 | 10,80 |
| N-VNI          | 50          | $C_{18}H_{32}N_4Cl_2O_8Ni$ | 38,46            | 5,73 | 9,97  | 10,44 | 38,96       | 5,94 | 9,98  | 10,53 |
| N-VINI         | 80          | $C_{16}H_{28}N_4Cl_2O_8Ni$ | 35,99            | 5,29 | 10,49 | 10,99 | 36,44       | 5,16 | 10,54 | 10,80 |
| N-VIINI        | 85          | $C_{16}H_{28}N_4Cl_2O_8Ni$ | 35,99            | 5,29 | 10,49 | 10,99 | 35,87       | 5,26 | 10,48 | 10,90 |

a/ Wszystkie związki spalały się z wybuchem, co powodowało pogorszenie wyników analiz.

eluowano mieszaniną rozpuszczalników: eter, heksan, aceton w stosunku 10:5:1) i krystalizację z mieszaniny benzen-heksan (1:1).

Wydajności, temperatury topnienia i wyniki analiz elementarnych otrzymanych tetraazaperhydroantracenów /P/ zebrane są w tabeli IV-7.

IV.2.6.2. 2,2,4,7,9,9-Sześciometylo-4,7-dwucyjano-1,4a,6a,10-tetraazaperhydrofenantren /P-VII/

Tetraazaperhydrofenantren P-VII otrzymano w sposób identyczny jak opisane wyżej tetraazaperhydroantraceny /P/ wychodząc z kompleksu "cis-tetraenu" N-VIINi. Wydajność, temperatura topnienia i wyniki analiz elementarnych dla związku P-VII podane są również w tabeli IV-7.

Tabela IV-7

Własności fizyczne i analizy elementarne  
polialkilo-4,8-dwucyjano-1,4a,5,8a-tetraazaperhydroantracenów /P/

| Symbol związku | Wydajność % | T <sub>t</sub> <sup>a/</sup><br>°C | Wzór sumaryczny                                | Ciężar cząsteczkowy |          | A n a l i z y |      |       |             |      |       |
|----------------|-------------|------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------|----------|---------------|------|-------|-------------|------|-------|
|                |             |                                    |                                                | obl.                | otrz. b/ | obliczono %   |      |       | otrzymano % |      |       |
|                |             |                                    |                                                |                     |          | C             | H    | N     | C           | H    | N     |
| P-IIIa         | 5           | 240                                | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> | 302,43              | 302      | 63,55         | 8,66 | 27,79 | 63,30       | 8,72 | 27,67 |
| P-IV           | 10          | 215                                | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> | 330,48              | 330      | 65,42         | 9,15 | 25,43 | 65,23       | 8,95 | 25,50 |
| P-V            | 35          | 248                                | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> | 358,56              | 358      | 66,99         | 9,57 | 23,44 | 67,07       | 9,51 | 23,53 |
| P-VI           | 1           | 222                                | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> | 330,48              | 330      | 65,42         | 9,15 | 25,43 | 65,20       | 9,33 | 25,60 |
| P-VII          | 3           | 234                                | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> | 330,48              | 330      | 65,42         | 9,15 | 25,43 | 65,80       | 9,09 | 25,57 |

a/ Wszystkie związki topią się z rozkładem.

b/ Ciężary cząsteczkowe wyznaczono metodą spektrometrii masowej.

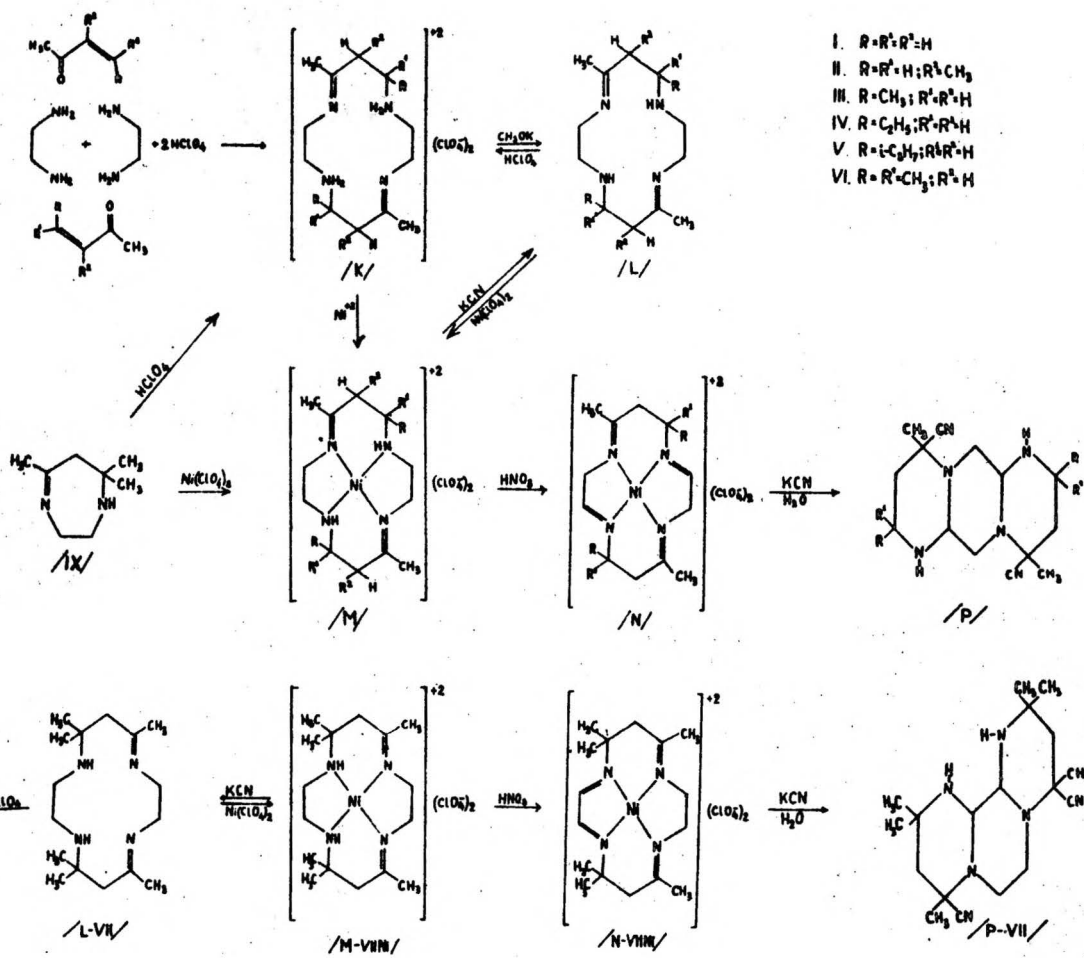
LITERATURA CYTOWANA

1. N.F.Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 3 (1968)
2. D.H.Busch, "Alfred Werner Commemoration Volume", str.174, Verlag Helv.Chimica Acta, Basel, 1967
3. E.Ochiai, *J.Synth.Org.Chem.*, (Japan), 27, 963 (1970)
4. L.F.Lindoy, D.H.Busch, "Preparative Inorganic Reactions", Jolly, Ed., 6, 1, Interscience, New York, 1971
5. D.H.Busch, K.Farmery, V.Goedkan, V.Katovic, A.C.Melnyk, C.R.Sperati, N.Tokel, "Bioinorganic Chemistry", *Advances in Chemistry Series*, Nr 100, 44-78, 1971
6. J.van Alphen, *Rec.Trav.Chim.*, 56, 343 (1937)
7. Stetter, K.H.Mayer, *Chem.Ber.*, 94, 1410 (1961)
8. B.Bosnich, C.K.Poon, M.L.Tobe, *Inorg.Chem.*, 4, 1102 (1965)
9. A.J.Portmann, praca doktorska, Universitat Basel, Basel, 1967
10. H.Dodziuk, R.A.Koliński, B.Korybut-Daszkiewicz, *Spectr.Chim.Acta*, w druku
11. K.Hideg, D.Lloyd, *Chem.Comm.*, 1970, 929; K.Hideg, D.Lloyd, *J.Chem.Soc. (C)*, 1971, 3441
12. L.K.Muszkalo, Z.I.Szokoł, *Ż.obszcz.chim.*, 30, 1023 (1960)
13. N.F.Curtis, R.W.Hay, *Chem.Comm.*, 1966, 524
14. R.A.Koliński, *Wiadomości chem.*, 24, 366 (1970)
15. N.Sadasivan, J.F.Endicott, *J.Am.Chem.Soc.*, 88, 5468 (1966)
16. N.F.Curtis, *J.Chem.Soc.*, 1960, 4409
17. N.F.Curtis, D.A.House, *Chemistry Ind.*, 1961, 1708
18. M.M.Blight, N.F.Curtis, *J.Chem.Soc.*, 1962, 1204
19. M.M.Blight, N.F.Curtis, *J.Chem.Soc.*, 1962, 3016
20. D.A.House, N.F.Curtis, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 223 (1964)
21. D.A.House, N.F.Curtis, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 3248 (1962)
22. D.A.House, N.F.Curtis, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 1331 (1964)
23. T.E.MacDermott, D.H.Busch, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 5780 (1967)
24. J.F.Meers, C.H.L.Kennard, *Chem.Comm.*, 1972, 77
25. E.G.Jeger, *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, 364, 178 (1969)

26. T.E.MacDermott, B.E.Sewall, D.H.Busch, J.Am.Chem.Soc., 189, 5784 (1967)
27. G.R.Hedwig, J.L.Love, H.K.J.Powell, Aust.J.Chem., 23, 981 (1970)
28. D.Bamfield, J.Chem.Soc. (A), 1969, 2021
29. N.F.Curtis, D.A.Swann, T.N.Waters, I.E.Maxwell, J.Am.Chem.Soc., 91, 4588 (1969)
30. N.F.Curtis, D.A.House, J.Chem.Soc. (A), 1967, 537
31. N.Sadasivan, J.A.Kernohan, J.F.Endicott, Inorg.Chem., 6, 770 (1967)
32. N.F.Curtis, Chem.Comm., 1966, 881
33. I.E.Maxwell, M.F.Bailey, Chem.Comm., 1966, 883
34. N.F.Curtis, J.Chem.Soc., 1964, 2644
35. N.F.Curtis, J.Chem.Soc., 1965, 924
36. N.F.Curtis, J.Chem.Soc. (C), 1967, 1979
37. L.G.Warner, D.H.Busch, J.Am.Chem.Soc., 91, 4092 (1969)
38. L.G.Warner, D.H.Busch, "Coordination Chemistry", S.Kirschner, Ed., Plenum Press, New York, 1969
39. R.A.Koliński, B.Korybut-Daszkiewicz, Bull.Acad.Polon.Sci., ser. sci. chim., 17, 3 (1969)
40. J.L.Love, H.K.J.Powell, Inorg.Nucl.Chem.Letters, 3, 113 (1967)
41. M.F.Bailey, J.E.Maxwell, Chem.Comm., 1966, 908
42. R.R.Ryan, B.T.Kilbourn, J.D.Dunitz, Chem.Comm., 1966, 910
43. L.G.Warner, N.J.Rose, D.H.Busch, J.Am.Chem.Soc., 89, 703 (1967)
44. L.G.Warner, N.J.Rose, D.H.Busch, J.Am.Chem.Soc., 90, 6938 (1968)
45. E.Sledziewska, Bull.Acad.Polon.Sci., ser. sci. chim., 20, 49 (1972)
46. A.D.Buckingham, P.J.Stephens, J.Chem.Soc., 1964, 4583
47. J.D.Dunitz, "Perspectives in Structural Chemistry", J.D.Dunitz, J.A.Ibers, Eds, tom I, str.1, J.Wiley, 1968
48. odn. 1-3 w pracy 47
49. J.Dale, Angew.Chem., 78, 1070 (1966)
50. J.Dale, Pure Appl.Chem., 25, 469 (1971)
51. J.Sicher "Progres in Stereochemistry", W.Klyne, P.D. de la Mare, Rds, tom 3, str.202, Butterworths, London, 1962

52. J.D.Dunitz, E.F.Meyer, *Helv.Chim.Acta*, 48, 1441 (1965)
53. C.J.Brown, *J.Chem.Soc. (C)*, 1966, 1108
54. J.Dale, *J.Chem.Soc.*, 1963, 93
55. I.Skolik, P.J.Krueger, M.Wiewiórowski, *Tetrahedron*, 24, 5439 (1968)
56. K.Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day, Inc., San Francisco and Nankodo Co.Ltd., Tokyo, 1962
57. G.Opitz, H.Hellmann, H.W.Schubert, *Ann.*, 623, 112 (1959), *Ann.*, 623, 117 (1959)
58. G.L.Karabatsos, S.S.Lande, *Tetrahedron*, 24, 3907 (1968)
59. B.Jeżowska-Trzebiatowska, R.A.Koliński, B.Korybut-Daszkiewicz, J.Mroziński, W.Wojciechowski, *Bull.Polon.Acad.Sci., sér.sci.chim.*, 17, 411 (1970)
60. B.Jeżowska-Trzebiatowska, W.Wojciechowski, "Problemy teoretyczne chemii koordynacyjnej", str.122, PWN, Warszawa, 1970
61. J.Krajewski, dane nieopublikowane
62. H.Kobayashi, B.Korybut-Daszkiewicz, dane nieopublikowane
63. K.G.R.Pachler, J.R.Parrisch, *J.Chem.Soc. (B)*, 1968, 760
64. N.H.Cromwell, *Chem.Rev.*, 38, 83 (1946)
65. G.Hallas, "Sterechemia związków organicznych, str.184, PWN, Warszawa, 1971
66. L.E.Orgel, "Wstęp do chemii metali przejściowych. Teoria pola ligandów", PWN, Warszawa, 1955
67. G.Borgen, J.Dale, *Chem.Comm.*, 1969, 447
68. J.E.Dubois, *Bull.Soc.Chim., France*, 1949, 66
69. E.N.Ecott, R.P.Linstead, *J.Chem.Soc.*, 1930, 905
70. K.N.Campbell, *J.Am.Chem.Soc.*, 59, 1980 (1937)
71. "Laboratorni chemické predpisy", red., F.Sorm, tom1, str.25, Praha, 1952
72. R.Heilmann, G.de Gaudemaris, P.Arnand, *Bull.Soc.Chim., France*, 24, 119 (1957)
73. R.Heilmann, G.de Gaudemaris, P.Arnand, G.Schenerbrandt, *Bull.Soc.Chim., France*, 24, 112 (1957)
74. Ch.Prevost, *Bull.Soc.Chim., France*, 11, 218 (1944)





Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.68/72



90000000129186