

Kompleksy typu gość-gospodarz

Pod redakcją Grzegorza Schroedera

SERIA: Chemia Supramolekularna

Poznań 2003

Recenzent : Prof. dr hab. Stefan LIS

Prof. dr hab. Grzegorz SCHROEDER

**Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań
e-mail: schroede@amu.edu.pl**

ISBN 83-918771-1-6

„BETAGRAF” PUH 60-501 Poznań ul. Kraszewskiego 19/9

Spis treści:

Wstęp

Rozdział 1

Oddziaływania w kompleksach typu gość-gospodarz.....5

Nataliya Lyapchenko, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Rozdział 2

Rozpuszczalniki podandowe.....18

Bogusława Łęska, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Rozdział 3

Wybrane zagadnienia katalizy międzyfazowej (PTC).....40

Joanna Wyrwał, Bogusława Łęska, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Rozdział 4

Badania nowych pochodnych gossypolu z ligandami typu etery koronowe i łańcuchy polioksaalkilowe.....57

Piotr Przybylski, Grzegorz Schroeder, Bogumił Brzezinski

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Rozdział 5

Zeolitowe układy supramolekularne do otrzymywania pigmentów.....83

Natalia Pietrzak, Aldona Jankowska, Stanisław Kowalak

Uniwersytet A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Rozdział 6

Literatura z zakresu chemii supramolekularnej.....95

Nataliya Lyapchenko, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Wstęp

W nowoczesnej chemii koordynacyjnej kompleksy typu gość – gospodarz stanowią ważną i w ostatnich latach intensywnie badaną grupę wielkocząsteczkowych połączeń chemicznych. Interesujące fizyko-chemiczne właściwości i architektura, którą można odpowiednio projektować i modyfikować powoduje, że te układy znajdują zastosowanie w: chemii, biologii, inżynierii materiałowej i medycynie. Ukazujące się opracowania naukowe obejmujące takie zagadnienia jak: syntezę, rozpoznanie molekularne, charakterystykę fotofizyczną czy zastosowanie kompleksów supramolekularnych stanowią głównie pozycje anglojęzyczne. Wkład polskich ośrodków naukowo-badawczych do światowego dorobku chemii supramolekularnej, liczony liczbą ukazujących się publikacji i patentów oraz organizowanych seminariów i konferencji naukowych w tym zakresie, jest znaczny i znaczący. Z tego też względu z entuzjazmem należy odnieść się do monografii pt. „Kompleksy supramolekularne typu gość – gospodarz” pod redakcją G. Schroedera z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, która wypełnia lukę braku tego typu opracowania w języku polskim. Stanowić może cenny materiał dla szeroko rozumianej grupy odbiorców, tzn. studentów, doktorantów i badaczy, czyli nas wszystkich realizujących prace naukowo-badawcze w tym obszarze chemii.

Monografia pod redakcją G. Schroedera pt. „**Kompleksy typu gość – gospodarz**” stanowi godną polecenia i trzecią z kolei pozycję wydawniczą z serii: *Chemia supramolekularna*.

Poznań, 12.03.2003

Prof. dr hab. Stefan Lis

Rozdział 1

Oddziaływania w kompleksach typu gość-gospodarz*

Nataliya Lyapchenko, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Od wielu lat ludzkość szuka przyczyn różnorodnych procesów zachodzących w naturze oraz próbuje odtworzyć i zaadaptować je do swoich potrzeb. W ten sposób pokonano długą drogę od obserwacji do opracowania bardzo skomplikowanych teorii molekularnych i podstaw nanotechnologii. Obecnie coraz więcej uwagi poświęca się badaniom nad procesami zachodzącymi nie na poziomie cząsteczkowym a na wyższym poziomie organizacji cząsteczek – na poziomie ponadmolekularnym. Dziedziną zajmującą się tymi zagadnieniami jest dzisiaj nauka o supermolekułach, określona przez jednego z jej twórców J.-M. Lehn'a jako „chemia agregatów molekularnych oraz wiązań międzycząsteczkowych”. Lawinowy rozwój tej gałęzi chemii spowodował, że wraz ze wzrostem zakresu badań nazwa tej dyscypliny zmieniała się od: chemii polieterów koronowych (*crown ether chemistry*), chemii związków makrocyklicznych (*macrocyclic chemistry*), chemii zjawisk inkluzyjnych (*chemistry of inclusion phenomena*), chemii kompleksów gość-gospodarz (*host-guest chemistry*), chemii układów dopasowanych (klucz do zamka) (*lock-and-key chemistry*) do powszechnie dzisiaj stosowanej nazwy chemii lub nauki supramolekularnej (*supramolecular chemistry or science*).

Idea chemii supramolekularnej, realizowana w wielu ośrodkach naukowych od końca lat sześćdziesiątych XX wieku, oparta jest na trzech koncepcjach historycznych:

1. Koncepcji receptorów i substratów biologicznych, które nie wykazują reaktywności, jeżeli nie są związane chemicznie, wprowadzonej przez P. Ehrlicha w 1906 roku;
2. Koncepcji rozpoznawania molekularnego, wprowadzonej przez E. Fischera w roku 1894 jako „teorii klucza i zamka” podczas badań reakcji enzymatycznych („Obrazowo chciałbym powiedzieć, że enzym i glukozyd muszą sobie odpowiadać jak zamek i klucz, ażeby było możliwe ich wzajemne, chemiczne oddziaływanie”);
3. Teorii budowy kompleksów koordynacyjnych A. Wernera, z 1893 roku, mówiącej o konieczności występowania w wiązaniu selektywnego przyciągania.

Ukoronowaniem nowego podejścia do oddziaływań cząsteczkowych jest przyznanie, w 1987 r., jej twórcom Nagrody Nobla. W tym samym roku Nagrodę

* Praca została wykonana w ramach grantu KBN 7T09A 096/20

Nobla w dziedzinie chemii przyznano C.J. Pedersenowi, D.J. Cramowi oraz J.-M. Lehnowi. W uzasadnieniu przyznania nagrody czytamy, że uczonych łączyło wspólne zainteresowanie układami zbudowanymi z większej liczby elementów składowych, niż jedna cząsteczka.

Współpraca uczonych różnych dziedzin naukowych, z jednej strony zdecydowała o interdyscyplinarności chemii supramolekularnej, natomiast z drugiej strony nadała jej praktyczny charakter. Układy biologiczne inspirują naukowców, chemia fizyczna umożliwia badania właściwości substancji dostarczonych przez syntetyków, a inżynieria materiałowa poszukuje dla nich zastosowania. Badania nad oddziaływaniami o supramolekularnym charakterze, podobnymi do występujących w żywych organizmach takich jak: transport cząsteczek przez błony, transport ładunku lub energii, wiązanie substratów do receptorów pozwalają w pełni zrozumieć procesy zachodzące w przyrodzie oraz wskazują kierunki do:

- projektowania leków, zdolnych działać selektywnie, efektywnie, szybko i bezpiecznie;
- syntezy specyficznych receptorów o dużej selektywności, umożliwiających budowę nowych narzędzi i opracowania nowych technik analitycznych pozwalających na izolacje substancji oraz monitoring ich stężenia;
- projektowania efektywnych i bardzo specyficznych katalizatorów, pozwalających modernizować procesy technologiczne w kierunku ich optymalizacji ekonomicznej i ekologicznej;
- projektowania urządzeń molekularnych i molekularnych układów elektronicznych.

Poznanie budowy, stechiometrii czy typu oddziaływań pomiędzy składnikami supermolekuł, jak również stałych trwałości układów czy parametrów kinetycznych najczęściej sprowadza się do badań kompleksów gość-gospodarz. Zwykle gospodarzem – receptorem molekularnym jest duża cząsteczka albo agregat, zawierający w swojej strukturze znaczną wnękę lub specyficzne wgłębienia na powierzchni, natomiast gościem może być jednoatomowy kation, prosty anion lub bardziej złożona cząsteczka. Utworzenie kompleksu gość-gospodarz wymaga wzajemnej komplementarności cząsteczek go tworzących, to znaczy osiągnięcia odpowiedniego stanu energetycznego, elektronowego, geometrycznego i sferycznego. Jest to zasada nazywana powszechnie rozpoznawaniem molekularnym (*molecular recognition*). Powstanie supercząsteczki jest więc wysoce selektywne z powodu rozpoznania molekularnego, czyli informacji zawartych w cząsteczkach tworzących kompleksy.

Pojęcie rozpoznawania molekularnego często używane jest jako synonim selektywności. Jednak należy zdawać sobie sprawę, iż rozpoznawanie molekularne jest procesem o wiele bardziej złożonym. Rozpoznawanie molekularne traktuje się jako konformacyjna i stereochemiczna toposelektywność, co w odniesieniu do kompleksów supramolekularnych oznacza, że gość i gospodarz muszą być podwójnie komplementarne: zarówno elektronowo-energetycznie, jak i

geometryczno-sterycznie poprzez dopasowanie grup funkcyjnych. Najbardziej precyzyjne wydaje się sformułowanie podane przez J. Rebeka: „Efektywne rozpoznawanie molekularne wymaga powierzchni o wzajemnie uzupełniających się rozmiarach, kształtach i funkcjach”. Można powiedzieć, że rozpoznawanie molekularne jest procesem dynamicznym, polegającym na stereochemicznej, stereoelektronowej, toposelektywnej, geometrycznej i funkcjonalnej komplementarności cząsteczek lub specyficznych miejsc aktywnych na nich ulokowanych.

Połączenie zdolności rozpoznawania molekularnego ze specyficznymi właściwościami supermolekuł sprawia, że odpowiednio zaprojektowane i zmodyfikowane mogą służyć jako nośniki transportujące przez sztuczne lub naturalne błony różnego rodzaju substraty, czy też jako wydajne i selektywne katalizatory. Podstawowymi cechami charakteryzującymi jednostki supramolekularne są zatem: rozpoznawanie molekularne oraz funkcje katalityczne i transportowe.

Rola wnęki w tworzeniu kompleksów gość-gospodarz

Decydującą rolę w tworzeniu kompleksów gość-gospodarz odgrywa wnęka występująca w cząsteczce ligandu. Wnęka, na powierzchni której znajdują się centra donorowe, powinna mieć wystarczający rozmiar, aby wprowadzić i związać substrat. Rozmiary ligandów i substratów (Tabela 1 i 2) wpływają na charakter tworzonych kompleksów. Wiązanie cząsteczki wewnątrz liganda jest najsilniejsze w przypadku maksymalnego jej dopasowania do wnęki makrocykla. Dzięki temu możliwe jest utworzenie wiązań pomiędzy substratem a ligandem o odpowiedniej długości i najkorzystniejszym rozmieszczeniu atomów donorowych wokół cząsteczki gościa.

Tabela 1. Rozmiary wnęki eterów koronowych

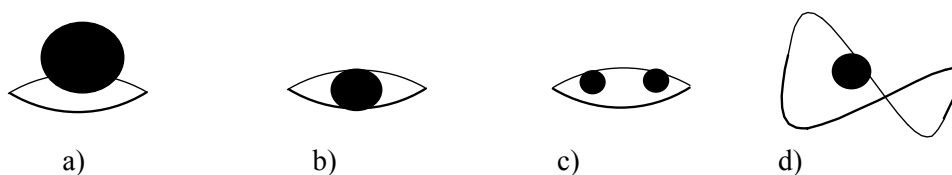
Ligand	Średnica wnęki ^a , Å
12-korona-4	1,2 – 1,5
15-korona-5	1,7 – 2,2
18-korona-6	2,6 – 3,2
21-korona-7	3,4 – 4,3
24-korona-8	>4

^a – Mniejsze wielkości uzyskane z modeli atomowych Koriego-Polinga-Koltoniego, większe – z modeli Fishera-Hirshfeldera-Teylora

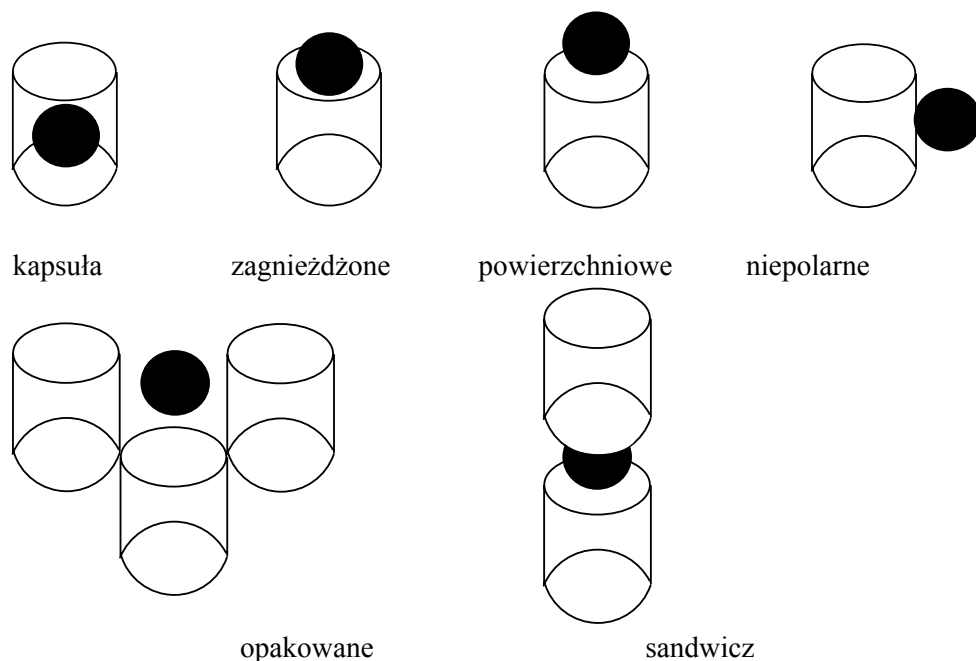
Tabela 2. Średnice jonów, tworzących kompleksy z eterami koronowymi

Kation	Średnica jonu, Å
H ⁺	~ 10 ⁻⁷
Li ⁺	1,2
Na ⁺	1,9
K ⁺	2,7
Rb ⁺	3,0
Cs ⁺	3,3
NH ₄ ⁺	2,8

Jeżeli średnica cząsteczki lub jonu jest większa od wnęki liganda, wówczas tworzą się kompleksy kanapkowe, zaś cząstka znajduje się częściowo nad płaszczyzną pierścienia (rys. 1a). W przypadku takiej konformacji oddziaływania koordynacyjne skierowane są ponad płaszczyznę pierścienia makrocyclicznego i substrat jest silnie koordynowany przez makrocycliczny ligand. Natomiast, gdy cząsteczka substratu jest mniejsza niż wnęka makrocykla ligand może je koordynować na różne sposoby (rys. 1c, 1d): tylko niektóre z atomów donorowych mogą związać się z substratem; we wnęce mogą znajdować się dwie lub większa liczba cząsteczek gościa lub ligand makrocycliczny ulega zmianie konformacji, np. na zgiętą, zwiększając odległości międzyatomowe pomiędzy atomami donorowymi a substratem. Jeżeli kompleks spotka cząsteczkę, której rozmiar odpowiada wnęce (rys. 1b) wówczas niedopasowana molekula znajdująca się w niej zostanie usunięta na rzecz cząsteczki właściwej. W ten sposób tworzą się kompleksy supramolekularne o przeróżnej budowie i odpowiednio odmiennych właściwościach (rys. 1 i 2).



Rys. 1. Typy kompleksów gość-gospodarz



Rys. 2. Typy struktur kompleksów supramolekularnych

Na rozmiar wnęki makrocykla ma wpływ rozmiar pierścienia, liczba i rodzaj atomów donorowych, obecność w pierścieniu podstawników oraz stopień nienasyceń liganda. Makrocykliczny charakter ligandów ma wpływ na stabilność kinetyczną i termodynamiczną kompleksów. Stabilność ta uwarunkowana jest odpowiednim dopasowaniem molekularnym cząsteczek ligandów do cząsteczek kompleksowych. Na trwałość termodynamiczną np. kompleksów metali mają wpływ takie czynniki jak: zdolność jonów metali do tworzenia wiązań koordynacyjnych; efekt chelatowy; efekt steryczny; zasadowość atomu donorowego; neutralizacja ładunku podczas tworzenia kompleksu; zmniejszenie energii solwatacji; odpychania dipol–dipol, napięcia steryczne oraz niewielka wartość entropii sprzyjająca tworzeniu kompleksu.

Kompleksy gość-gospodarz, w zależności od typu oddziaływań pomiędzy cząsteczkami je tworzącymi, można podzielić na:

Kompleksy z wiązaniami koordynacyjnymi

Do tej grupy zaliczamy wszystkie kompleksy kwasów z zasadami Lewisa. W tych układach między atomem centralnym kwasu a donorem (zasadą) tworzy się zlokalizowane wiązanie donorowo-akceptorowe (koordynacyjne). Takie

kompleksy są najczęściej obiektem badań nie chemii supramolekularnej a chemii koordynacyjnej.

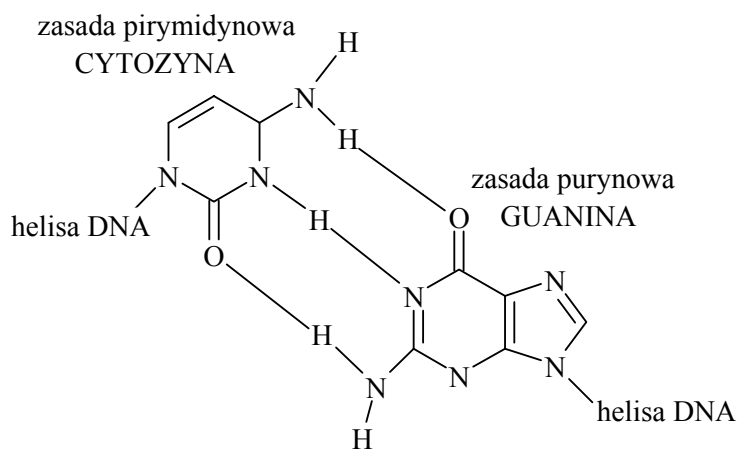
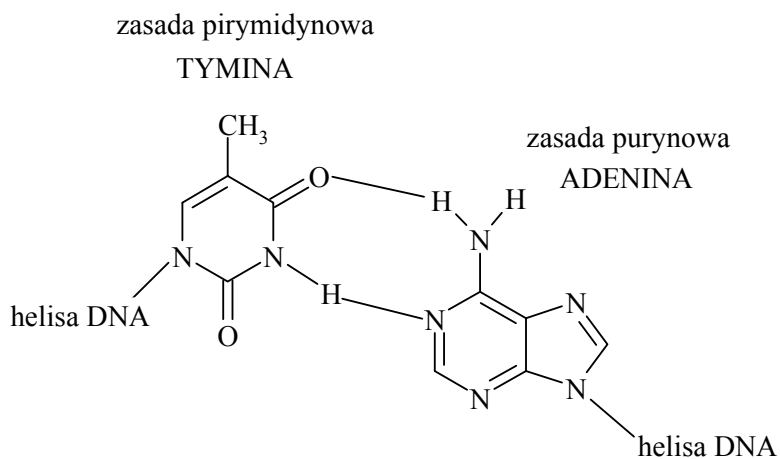
Kompleksy z wiązaniami wodorowymi

Wiązanie wodorowe to oddziaływanie pomiędzy dwoma indywiduami chemicznymi, polegające na elektrostatycznym przyciąganiu się dipoli. Ogólnie przyjmuje się, że wiązanie to ma postać: $A-H\cdots B$, gdzie A i B są silnie elektroujemnymi pierwiastkami oraz B jest pierwiastkiem z wolną parą elektronową. Wiązanie wodorowe stanowi szczególny przypadek zdelokalizowanego orbitalu molekularnego, w którym każdy z atomów uczestniczących w tym wiązaniu dostarcza po jednym orbitalu atomowym, z których w sumie powstają trzy orbitale molekularne. Energia tego wiązania najczęściej przyjmuje wartości 4 – 120 kJ·mol⁻¹. Wiązanie wodorowe, jeśli chodzi o energię, znajduje się więc pomiędzy siłami van der Waalsa a wiązaniem kowalencyjnym i osiąga największą energię gdy atom wodoru położony jest blisko atomu bardziej elektroujemnego lub wysuniętej pary elektronów niewiązących. Należy jednak podkreślić, że wielość słabych wiązań wodorowych może dawać kompleksy o dużej trwałości.

Silne wiązania wodorowe, z udziałem atomów tlenu czy azotu, z powodu kierunkowego charakteru, stechiometrii oraz selektywności można traktować jako podobne do oddziaływań kowalencyjnych. Te silne oddziaływania międzycząsteczkowe oraz słabe wiązania wodorowe typu: $C-H\cdots X$, $X-H\cdots C$ czy $X-H\cdots \pi$ odpowiedzialne są za procesy samoorganizacji układów w roztworach jak również za orientację molekuł w ciele stałym. Słabe wiązania wodorowe odgrywają ważną rolę w stabilizacji struktury ciała stałego jak również cieczy i gazów. Ponadto słabe wiązania wodorowe są selektywne i ukierunkowane, dlatego też wymagana jest ścisła komplementarność rozmieszczenia grup funkcyjnych, które tworzą te wiązania i odpowiednia geometria układu substrat-ligand. Wiązanie wodorowe występuje w licznych układach biologicznych (rys. 3).

Tworzenie wiązań wodorowych wpływa również na oddziaływanie anionów w związkach organicznych. W przypadku oddziaływania w dimerach cząsteczek soli KHC_2O_4 , odpychanie anion-anion jest kontrolowane przez kation K^+ . Potencjał oddziaływania anionów między sobą jest najmniejszy we wzajemnej orientacji z silnym wiązaniem wodorowym, w której grupa OH jest skierowana do atomu tlenu następnego anionu w łańcuchu.

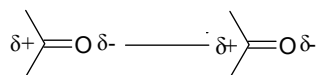
Obecność, w pobliżu wiązania C-H, elektroujemnych atomów azotu lub tlenu umożliwia tworzenie wiązania wodorowego $C-H\cdots X$, co wpływa na kwasowość atomu wodorowego. Przykładem takiego oddziaływania jest kompleks nitrometanu z eterami koronowymi.



Rys.3. Wiązanie wodorowe między zasadami purynową i pirymidynową

Kompleksy powstałe z oddziaływania gość-gospodarz siłami van der Waalsa

Oddziaływanie typu van der Waalsa jest to międzycząsteczkowe oddziaływanie dipolowe: dipol – dipol, dipol – dipol indukowany, dipol indukowany – dipol indukowany (rys.4).



Rys. 4. Oddziaływania dipolowe

Oddziaływanie dipol-dipol jest kulombowskim przyciąganiem pomiędzy polarnymi dipolami cząsteczek.

Natomiast oddziaływanie dipol – dipol indukowany stanowi oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami wykazującymi trwały moment dipolowy a cząstkami lub atomami ulegającymi łatwo polaryzacji w polu elektrycznym. Polaryzacja ta powoduje powstanie wzbudzonego momentu dipolowego. Indukowany moment dipolowy oddziałuje z trwałym dipolem cząsteczki w wyniku czego te dwa dipole się przyciągają.

Oddziaływanie dipol indukowany – dipol indukowany nazywane jest oddziaływaniem dyspersyjnym. Źródłem sił dyspersyjnych jest przyciąganie pomiędzy chwilowymi dipolami, które powstają w cząsteczkach na skutek fluktuacji chwilowych położenia elektronów. Tego typu oddziaływanie występuje pomiędzy cząsteczkami niepolarnymi lub polarnymi, które posiadają chwilowe momenty dipolowe.

Oddziaływanie van der Waalsa wynika z polaryzacji elektronowej. Siły te nie są ukierunkowane, a zatem wywołują bardzo mały wpływ na specyficzność i selektywność tworzenia kompleksów. Energia tych oddziaływań wynosi mniej niż $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a powstające na tej drodze kompleksy charakteryzują się niską stałą trwałości. Trwałość kompleksów zależy od dopasowania rozmiarów cząsteczek gościa do wnęki gospodarza.

Kompleksy tego typu bardzo często są produktami adsorpcji gazów i par cieczy na powierzchni ciał stałych. Przykładem tego typu kompleksów są również kompleksy inkluzyjne cyklodekstryn. Cyklodekstryny pełnią rolę gospodarza z wieloma cząsteczkami gości, np. molekułami gazów szlachetnych.

Kompleksy klatkowe

Do tego rodzaju kompleksów zaliczamy związki interkalacyjne i klatratowe. Powstają one w wyniku krystalizacji związków zarówno organicznych jak i nieorganicznych i mogą być traktowane jako sieci przestrzenne. Pomiedzy atomami sieci i zamkniętymi w niej związkami dochodzi do wzajemnego przekazywania elektronów. W trójwymiarowej klatce zamykane są cząsteczki, np. rozpuszczalnika, które spełniają warunek wzajemnego dopasowania rozmiarów klatki gospodarza i zamykanej cząsteczki gościa.

W układach supramolekularnych gość-gospodarz szczególną rolę odgrywają:

Oddziaływania typu jon-dipol oraz jon-jon

Oddziaływania jon-dipol oraz jon-jon należą do oddziaływań elektrostatycznych (rys. 5).



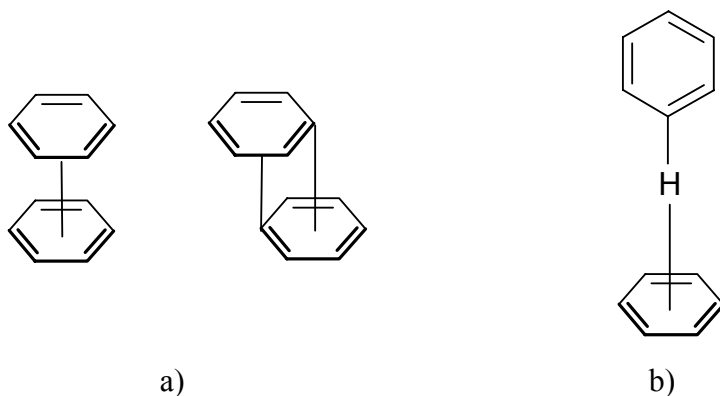
Rys. 5. Oddziaływania jon-dipolowe (a) oraz dipol-dipolowe (b)

Oddziaływanie jon-dipol występuje w przypadku wiązania jonów z cząsteczkami polarnymi rozpuszczalnika np. Na^+ -woda. Występuje ono również w kompleksach posiadających grupy eterowe z kationami metali alkalicznych. Wkład w oddziaływanie jon-dipol wnoszą zarówno oddziaływanie elektrostatyczne jak i kowalencyjne. Energia tego wiązania, w zależności od stopnia uczestniczenia każdej ze składowych, wynosi 50-200 kJ mol^{-1} .

Oddziaływania jon-jon są to oddziaływania występujące tylko pomiędzy jonami w wyniku przyciągania elektrostatycznego. Energia tych oddziaływań porównywalna jest z energią wiązania kowalencyjnego i wynosi 100-350 kJ mol^{-1} .

Oddziaływania π - π

Są to słabe oddziaływania elektrostatyczne (energia wynosi poniżej 50 kJ mol^{-1}), które występują pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, często w sytuacji, gdy jeden związek jest względnie bogaty elektronowo a inny elektronowo ubogi. Znane są dwa podstawowe typy układów π - π : *face-to-face* i *edge-to-face* (rys. 6). Oddziaływanie *face-to-face* występuje pomiędzy pierścieniem arylowym w zasadach nukleofilowych i stabilizuje podwójną helisę DNA. Oddziaływanie *edge-to-face* może być uważane jako słaba forma oddziaływania wodorowego pomiędzy posiadającymi deficyt elektronów atomami wodoru jednego z pierścieni aromatycznych a bogatą w elektrony chmurą elektronową innego pierścienia. Tego typu oddziaływania są odpowiedzialne za krystaliczną strukturę szeregu małych węglowodorów aromatycznych.

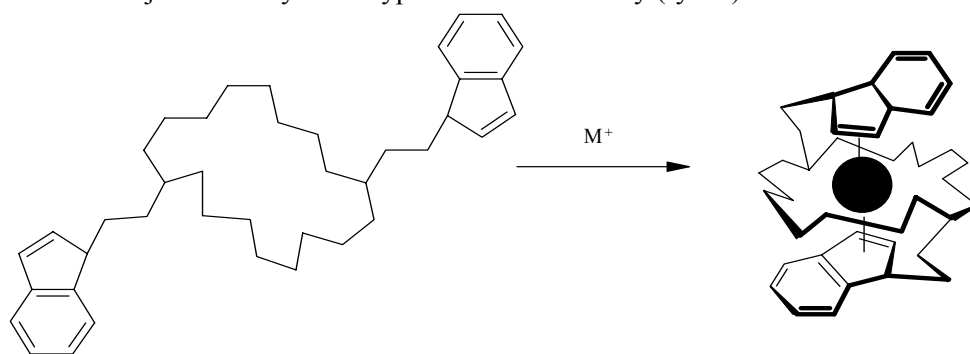


Rys. 6. Oddziaływania π - π : *face-to-face* (a) oraz *edge-to-face* (b)

Oprócz układów *face-to-face* oraz *edge-to-face* znana jest cała grupa połączeń o geometrii pośredniej. Sanders i Hunter, dla wyjaśnienia różnorodności geometrii obserwowanych przy π - π oddziaływaniach, zaproponowali model oparty na równoległych wpływach oddziaływań elektrostatycznych i van der Waalsa. Ich model opiera się na całkowitych przyciągających oddziaływaniach van der Waalsa, które są proporcjonalne do powierzchni styku obszaru dwóch π -układów. Tego typu oddziaływania przyciągające dominują w całym oddziaływaniu π - π i mogą być rozpatrywane jako wynik przyciągania pomiędzy negatywnie naładowaną π -elektronową chmurą jednej cząsteczki i dodatnio naładowaną δ -chmurą sąsiedniej cząsteczki. Względna orientacja dwóch oddziałujących molekuł jest determinowana przez odpychanie elektrostatyczne pomiędzy dwoma ujemnie naładowanymi chmurami π -elektronowymi.

Oddziaływanie kation- π elektrony

Podstawowym oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy kationem a elektronami jest oddziaływanie typu kation- π elektrony (rys. 7).



Rys. 7. Tworzenie kompleksu metal-ligand przez wiązanie kation- π elektrony

Kation w kompleksach może oddziaływać z wiązaniami podwójnymi i potrójnymi oraz arenami. Wiązania te są podobne do siebie z tą różnicą, że potrójne wiązanie zasadniczo jest cylindrycznie symetryczne, podczas gdy orbitale p wiązania podwójnego są prostopadłe do struktury. Kation zostaje umieszczony ponad środkiem wiązania π lub w centrum pierścienia benzenu. Kationy takie jak K^+ , Pt^{2+} tworzą znane kompleksy z olefinami i węglowodorami aromatycznymi oraz sole typu $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$. Wiązanie w takich kompleksach jest bardzo silne. Oddziaływanie zasad i kationów metali ziem alkalicznych z podwójnymi wiązaniami są słabe, niekowalencyjne a pomimo to odgrywają bardzo dużą rolę w strukturach biologicznych.

Oddziaływanie kationów niemetalicznych takich jak RNH_3^+ z wiązaniami podwójnymi mogą mieć postać wiązania wodorowego ($X - H \cdots \pi$). Protonowane

aminy mogą wiązać się przez oddziaływania π -elektronowe z kaliksarenami i innymi gospodarzami molekularnymi zawierającymi układy aromatyczne. Oddziaływanie kation – areny, tzn. oddziaływanie π -elektronowe z kationem występuje w kompleksach fenyloalaniny, tyrozyny i tryptofanu z kationami. Aromatycznymi resztami w tych aminokwasach są: benzen, fenol oraz indol.

Efekt hydrofobowy

Efekt hydrofobowy składa się z dwóch energetycznych składowych: entalpii i entropii. Entalpowy efekt hydrofobowy wynika ze stabilizacji cząsteczek wody, które są przenoszone z hydrofobowej wnęki gospodarza na zewnątrz kompleksu gość-gospodarz.

Entropowy efekt hydrofobowy wynika z faktu, że w roztworze z dwóch cząsteczek: gościa i gospodarza powstaje kompleks o optymalnej najniższej energii. Łączenie gospodarza z gościem kończy się zatem zmniejszeniem całkowitej energii.

Oddziaływanie typu π - π oraz efekt hydrofobowy wzmacniają wiązanie wodorowe i w ten sposób wpływają na orientację oraz selektywność cząsteczki.

Klasyfikacja i nomenklatura związków typu gość-gospodarz

W literaturze do opisu związków supramolekularnych stosowano wiele określeń. Używano takich pojęć jak: związek addycyjny, addukt, asocjat, związek klatkowy, kompleks klatratowy, kompleks donor-akceptor, hydrat klatratowy, związek inkluzyjny, kompleks gość-gospodarz, kompleks wewnętrzcząsteczkowy, niezwiązany kompleks addycyjny i związek cząsteczkowy (molekularny). Stosowane dotychczas terminy nie były precyzyjnie zdefiniowane. Przykładem tego typu działania było stosowanie, jako synonimu, pojęć związek okluzyjny i związek inkluzyjny.

Z powodu występowania ogromnej liczby połączeń gość-gospodarz jednoznaczne scharakteryzowanie wszystkich tego typu molekularnych układów stawało się coraz trudniejsze, zaproponowano więc system klasyfikacji i nazewnictwa, który powinien być stosowany nie tylko do znanych związków typu gość-gospodarz, ale również do przyszłych możliwych typów tych kompleksów. Proponowana klasyfikacja opiera się na kilku kryteriach: budowie układu gość-gospodarz, rodzaju oddziaływania międzycząsteczkowego, jak również na topologii i rozważaniach numerycznych.

Układy gość-gospodarz dzielimy na **kompleksy**, które zachowują swoją tożsamość w rozpuszczalnikach i **klatraty**, które ulegają rozkładowi pod wpływem rozpuszczalnika.. W ten sposób nie można niestety sklasyfikować wszystkich związków, wątpliwe przypadki rozpatruje się jako kompleksy i klatraty

hybrydowe. Wtedy otrzymujemy następane dwie grupy związków: *koordynacyjne klatraty* (z obecnością gościa) oraz *klatratowe kompleksy* (sieciowo-przestrzenne).

Klasyfikacje układów gość-gospodarz

<i>Typ kompleksów gość – gospodarz</i>	<i>Typ wzajemnych oddziaływań</i>
1. Jonowe (przewodzące)	Jonowo – jonowe
2. Polarne (di-, tripolarne oraz betainowe)	Jonowo - dipolowe Dipolowo – dipolowe
3. Obojętne (nieprzewodzące)	Donorowo - akceptorowe Z udziałem sił van der Waalsa Za pomocą efektu hydrofobowego Wynikające z bariery sterycznej

Typ kompleksów

Charakterystyka

Związki inkluzyjne (kavitandy)	Wewnętrzcząsteczkowe agregaty posiadające wnękę w cząsteczce gospodarza
Związki addycyjne (addukty)	Molekularne agregaty nie posiadające wnęki w cząsteczce gospodarza

Ze względu na topologię wyróżniamy kompleksy:

Warstwowe : *Wewnętrzzklatkowe*
Pierścieniowe : *Koronandy , Podandy*
Tunelowe : ang. „*Tubulate*”
Kieszonowe , Niszowe: ang. "*Aediculate*"
Klatkowe : *Kryptandy*

Literatura

- [1] P.D. Beer, P.A. Gale, D.K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [2] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991.
- [3] M. Hiraoka, *Crown Compounds. Their Characteristics and Applications*,

Elsevier Science, Amsterdam, 1982.

[4] *Large Ring Molecules*, Pod red. J.A. Semlyen, Wiley and Sons,
Chichester, 1996.

[5] J.A. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley and Sons,
Chichester, 2000.

Rozdział 2

Rozpuszczalniki podandowe*

Bogusława Łęska, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Chemia supramolekularna, jako nauka interdyscyplinarna, zajmuje się poznaniem chemicznych, fizycznych i biologicznych właściwości cząstek zagregowanych i zorganizowanych za pomocą międzycząsteczkowych oddziaływań wiążących. Jest to chemia niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych, połączeń jonów i cząsteczek za pomocą tzw. słabych wiązań, przede wszystkim koordynacyjnych i wodorowych. Istotną rolę w tych połączeniach, zwanych kompleksami supramolekularnymi, odgrywają również oddziaływania elektrostatyczne, czyli jonowe [1].

Jednym z podstawowych określeń w chemii supramolekularnej jest pojęcie makrocyklicznego ligandu kompleksotwórczego, nazywanego „gospodarzem” (host) lub receptorem molekularnym. Ligandy te zawierają w swej strukturze elektrodonorowe atomy tlenu, azotu, siarki lub trójwartościowego fosforu. Mogą tworzyć kompleksy z jonami metali, anionami i cząsteczkami obojętymi, czyli cząsteczkami „gościa”. Są to kompleksy typu „gość-gospodarz” i tworzą się selektywnie na podstawie tzw. rozpoznania molekularnego, wynikającego z komplementarności odpowiednich rozmiarów molekularnych cząsteczek, zarówno „gościa” jak i „gospodarza”, a także innych informacji zawartych w architekturze obu tych cząsteczek. Podczas „dopasowywania się” cząsteczki liganda do cząsteczki „gościa” obowiązuje zasada dopasowania „klucza do zamka” [2,3]. Pojęcie to wprowadził przed ponad stu laty E. Fischer [4]. Jest to fundamentalna zasada chemii supramolekularnej, tzw. zasada „podwójnej geometryczno-energetycznej komplementarności” receptora i substratu. W przyrodzie żywej tak funkcjonują na poziomie molekularnym enzymy, czy też przeciwciała i antygeny.

W ligandach makrocyklicznych atomy elektrodonorowe są wbudowane w szkielet makrocykliczny lub, choć rzadziej, są do niego przyłączone, wchodząc w skład grup bocznych. Uważa się, że dany ligand jest makrocykliczny, jeśli zawiera co najmniej 3 atomy donorowe, natomiast jego pierścień składa się z co najmniej 9 atomów [5,6].

Ze względu na rodzaj atomów donorowych wyróżniamy dwie główne grupy ligandów makrocyklicznych:

- do pierwszej należą związki zawierające takie atomy donorowe jak azot, siarka, fosfor czy arsen i wykazują one zdolność kompleksowania przede wszystkim metali ciężkich i przejściowych;

* Praca została wykonana w ramach grantu KBN 7T09A 096/20 oraz stypendium NATO 37/J/2000

- do drugiej natomiast, związki makrocykliczne zawierające atomy tlenu jako miejsca elektrodonorowe: podandy, etery koronowe, kryptandy, koronandy itd. Charakteryzują się one dobrymi właściwościami kompleksotwórczymi przede wszystkim w stosunku do pierwiastków pierwszej i drugiej grupy układu okresowego, a więc metali alkalicznych i ziem alkalicznych.

Jednym z najważniejszych, najbardziej istotnych czynników podczas prowadzenia badań kinetycznych reakcji w roztworach, jest dobór odpowiedniego rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik ma ogromny wpływ na mechanizm reakcji, formę substratu czy strukturę powstającego produktu. Współcześnie nie można mówić o rozpuszczalniku tylko jako o makroskopowym środku scharakteryzowanym poprzez stałe fizyczne, takie jak gęstość, stała dielektryczna, współczynnik refrakcji, ale należy także rozpatrywać poziom molekularny składający się z pojedynczych, oddziaływujących wzajemnie na siebie cząsteczek. Oddziaływania pomiędzy cząstkami w rozpuszczalniku są z jednej strony zbyt wielkie, by traktować je według kinetycznej teorii gazów doskonałych, z drugiej zaś strony zbyt małe, aby kierowały nimi prawa dotyczące ciał stałych.

Trudno jest usystematyzować liczne rozpuszczalniki organiczne i nieorganiczne. Można je sklasyfikować i pogrupować zgodnie z ich właściwościami fizycznymi i chemicznymi, stałymi fizycznymi, efektem rozpuszczalnikowym, polarnością oraz zdolnościami do solwatacji. Na przykład rozpuszczalniki protyczne (zawierające w swej strukturze donorowy proton), takie jak woda, amoniak, alkohole, itp. dobrze solwatuja aniony. Dużą rolę w oddziaływaniach pomiędzy anionami i protycznymi rozpuszczalnikami odgrywa wiązanie wodorowe. W tych rozpuszczalnikach małe aniony (F^- , Cl^-) są lepiej solwatowane, niż większe (SCN^-) [7].

Wprowadzenie do rozpuszczalnika cząsteczki obojętnej lub jonu, z pewnością powoduje w ich najbliższym sąsiedztwie zmiany w układzie cząsteczek medium. Efektem takiego działania może być zniszczenie struktury rozpuszczalnika, traktowanego jako uporządkowane środowisko lub przeciwnie, utworzenie struktury uporządkowanej wokół jonu, czy polarnej lub dipolowej cząsteczki obojętnej.

Oddziaływania odpowiedzialne za solwatację, uporządkowanie lub zniszczenie struktury rozpuszczalnika są powszechnie znanymi siłami wywołującymi oddziaływania międzycząsteczkowe.

Jaka jest zatem rola rozpuszczalnika w przebiegu reakcji chemicznych? Aby znaleźć odpowiedź na tak postawiony problem należy rozpatrzyć rozpuszczalność reagentów, ustalić strukturę molekularną powstających kompleksów, oszacować lub obliczyć z zastosowaniem jednej z metod kwantowych wpływ jonu lub cząsteczki na rozkład elektronów w molekułach reagentów, ustalić stopień dysocjacji cząsteczek oraz ustalić wpływ rozpuszczalnika na strukturę stanu przejściowego reakcji.

Nasze zainteresowania badawcze skupiły się na bardzo prostej grupie związków - podandach. Można o nich mówić jako o „otwarto-łańcuchowych odpowiednikach”, czy też „otwarto-łańcuchowych analogach” związków makrocyklicznych, np. eterów koronowych czy kryptandów. Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że związki te tworzą trwałe kompleksy z kationami metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, a ponadto wiele z nich występuje w formie ciekłej [8,9]. Dzięki tym właściwościom mogą być wykorzystane jako rozpuszczalniki do prowadzenia reakcji chemicznych.

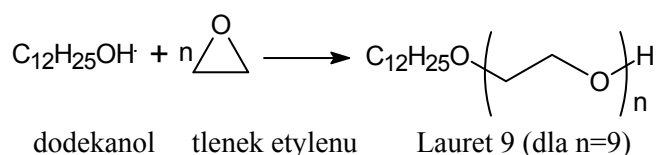
Prekursorami podandów o stosunkowo szerokim zastosowaniu praktycznym są glikole polietylenowe.

Glikole polietylenowe (PEG) charakteryzują się powtarzającym się fragmentem $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, który jest także „jednostką budulcową” wielu układów supramolekularnych. Układ węgiel-węgiel-heteroatom, CCY, najważniejszy element strukturalny, powoduje wynikające z tego faktu konsekwencje: po pierwsze, sąsiadujące grupy metylenowe mogą być ustawione w konformacji *gauche* i minimalizować oddziaływania steryczne, ponieważ każda z nich sąsiaduje tylko z jedną grupą metylenową; po drugie, 1,4-heteroatomy mogą chelatować jony metalu charakteryzujące się różnymi rozmiarami.

Najbardziej znanym PEG-om nadano specyficzne nazwy. Glikole polietylenowe są to polimery tlenku etylenu i o wzorze $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$. Kiedy wartość n wynosi 1, 2, lub 3, wtedy powstałe związki nazywamy odpowiednio: glikolem etylenowym, glikolem dietylenowym lub trietylenowym. Gdy wartość $n > 3$, taki związek określa się jako PEG-000, gdzie PEG jest skrótem określenia „glikol polietylenowy”, natomiast 000 określa ciężar cząsteczkowy danej molekuly. W przypadku cięższych molekuł ciężar ten jest wartością przybliżoną, ponieważ związki te sprzedawane są jako mieszanina różnych oligomerów, czy polimerów o uśrednionym ciężarze cząsteczkowym. I tak na przykład tetraetylenowy glikol $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$, który może być otrzymany, jako czysty związek, jest zazwyczaj sprzedawany jako związek o czystości 90-95%. Po wykonaniu analizy chromatograficznej można zauważyć, że jest to mieszanina różnych glikoli, gdzie $n = 2, 3, 5$. Destylacja pozwoliłaby na otrzymanie bardzo czystych związków, jednakże wraz ze wzrostem długości łańcucha jest to coraz trudniejsze do zrobienia. Dla PEG-200 uśredniony ciężar cząsteczkowy wynosi od 190-210 Da, podczas gdy dla $n=4$ ciężar ten powinien wynosić 194 Da. PEG-200 jest lepka, higroskopijną cieczą, o gęstości większej niż woda.

Glikole polietylenowe o mniejszej masie są cieczeniami, natomiast te, które charakteryzują się większą masą są zazwyczaj w stanie stałym i mają woskową konsystencję. Charakteryzują się również niewielką toksycznością. W handlu dostępne są produkty o masie od około 200 Da ($n=4$) do 10^4 Da, dla $n = 225$.

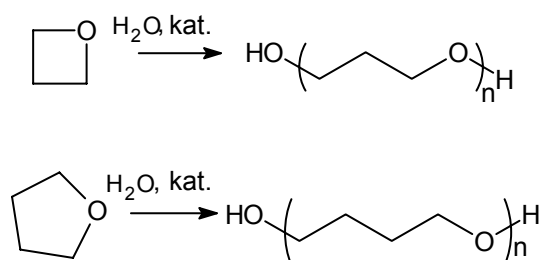
Podobne zastosowanie praktyczne znajdują pochodne glikoli polioksaetylenowych, w których końcowa grupa hydroksylowa została zastąpiona dłuższym łańcuchem alifatycznym. Otrzymuje się je w następującej reakcji:



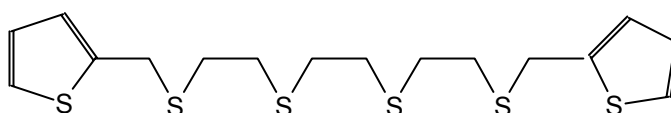
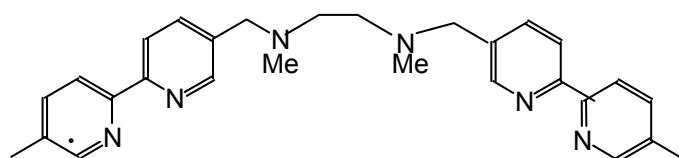
Przykładem mogą być związki o nazwie handlowej Brij 00, charakteryzujące się różną ilością grup $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ i końcowym łańcuchem alifatycznym np. cetylowym, stearylowym. W tej grupie związków najbardziej popularne są: Brij 30 – eter dodecyłowy glikolu polioxaetylenowego o wzorze $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, gdzie $n \sim 4$, uśredniona masa cząsteczkowa wynosi około 362 Da, Brij 35 - eter dodecyłowy glikolu polioxaetylenowego o wzorze $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, gdzie $n \sim 23$, uśredniona masa cząsteczkowa wynosi około 1 198 Da oraz Brij 52 - eter heksadecylowy glikolu polioxaetylenowego o wzorze $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, gdzie $n \sim 2$, uśredniona masa cząsteczkowa wynosi około 330 Da.

Polioksaleny - kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu o ciężarze molekularnym około 3×10^3 Da i wzorze ogólnym: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{MeCHCH}_2\text{O})_m\text{H}$ to kolejna grupa podandów liniowych nazywanych poloxalenami. Poloxaleny zawierają około 50-70 merów. Mają dość liczne zastosowanie, szczególnie w przemyśle farmaceutycznym.

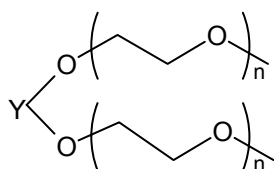
Kolejnym rodzajem związków z grupy liniowych glikoli są glikole polipropylenowe i polibutylene. Otrzymywanie ich jest procesem trudniejszym, niż synteza glikoli polietylenowych. Nie są tak „elastyczne” jak glikole polietylenowe, stąd ich mniejsze zastosowanie.



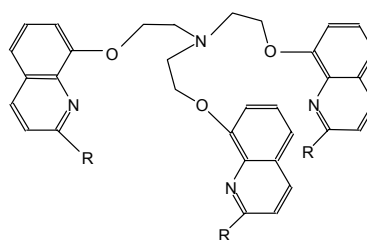
Stosując odpowiednie substraty można otrzymać podandy liniowe zawierające w swojej strukturze atomy siarki czy azotu.



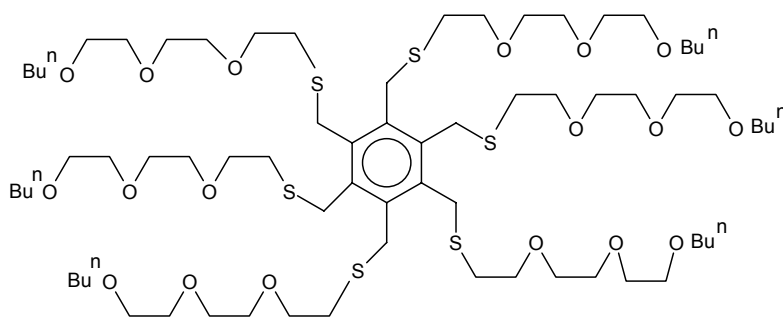
Kolejna modyfikacja tych układów, dzięki zastosowaniu atomu lub cząsteczki spinającej, doprowadziła do otrzymania podandów przestrzennych. Podandy o strukturze liniowej, są zatem dobrym materiałem wyjściowym do otrzymania dalszych, wielowymiarowych struktur podandowych. W wyniku tak przeprowadzonej syntezy można otrzymać układy wielołańcuchowe o nowych właściwościach, spięte układami aromatycznymi lub atomem, np. siarki, fosforu, boru, krzemu, który spełnia tu rolę atomu centralnego. Układy wielołańcuchowe stanowią przede wszystkim: dipodandy, tripodandy oraz polipodandy [8].



Dipodandy



Tripodandy



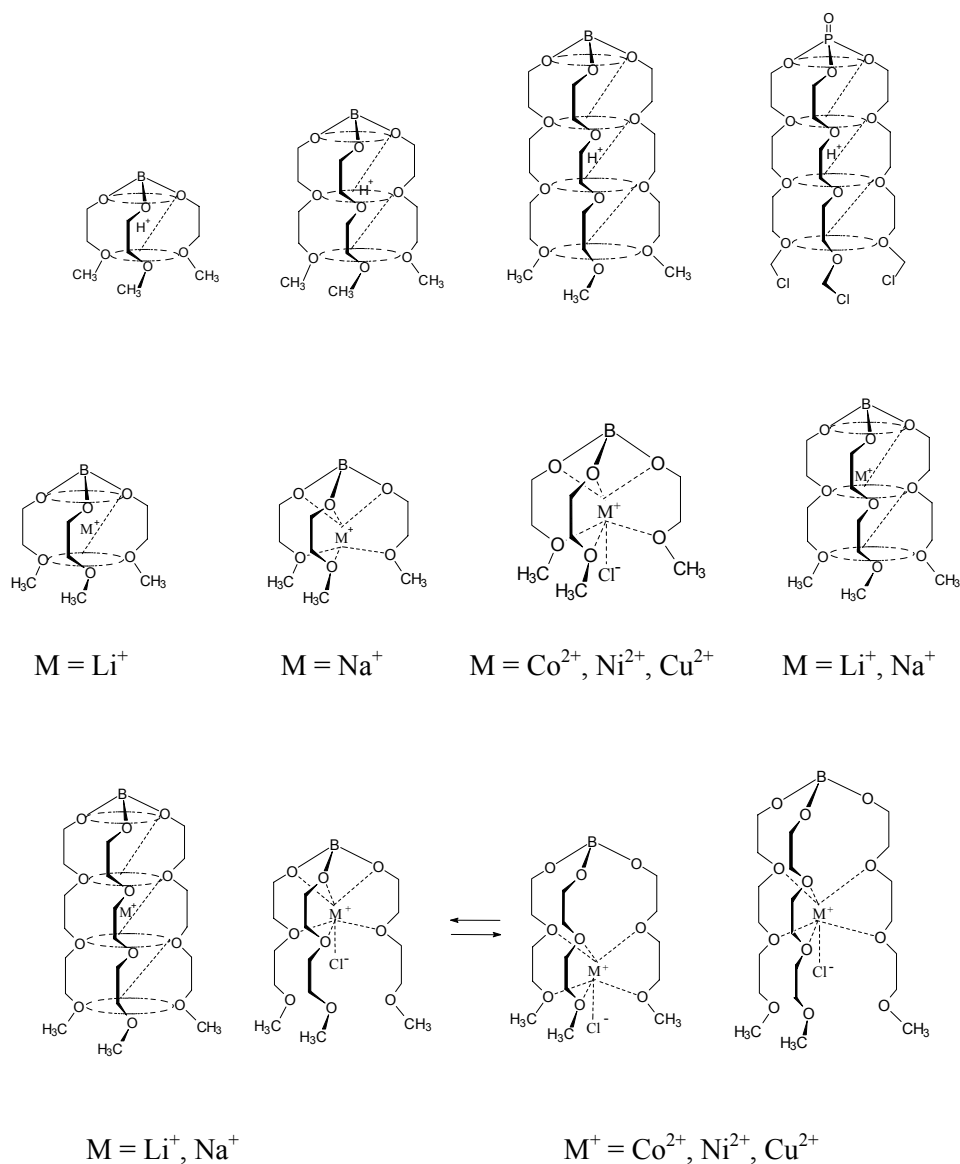
Polipodandy

Podandy jako rozpuszczalniki

Szeroko rozumiane podandy występujące w fazie ciekłej i ze względu na ich właściwości można stosować jako rozpuszczalniki lub rozpuszczalniki mieszane z klasycznymi rozpuszczalnikami organicznymi. Otrzymuje się w ten sposób nowy typ medium reakcyjnego nazywanego rozpuszczalnikiem podandowym. Charakteryzują się one możliwością uzyskania trwałych kompleksów z jonami metali alkalicznych, cząsteczkami obojętnymi lub anionami. W kompleksach tych kation otoczony jest pierścieniem eteru lub łańcucha alkilowego zawierającego heteroatomy tlenu, azotu, czy siarki. Wolne pary elektronowe, należące do heteroatomów, skierowane są w kierunku kationu. Kompleksowanie następuje poprzez wzajemne dopasowanie rozmiarów jonu do wielkości wnęki lub długości łańcucha ligandu.

Układy podandowe, stanowiące pomost pomiędzy eterami koronowymi i kryptandami, są z powodu łatwości ich otrzymywania, dużej wydajności oraz niskich kosztów syntezy szczególnie interesujące w wielu dziedzinach chemii.

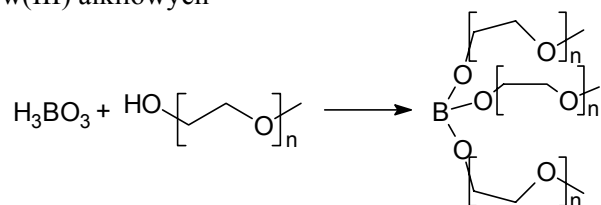
Di- i tripodandy, dzięki formie wiązania jonów poprzez kanały jonowe, w istotny, specyficzny sposób wpływają na rozpuszczalność soli i reaktywność rozpuszczonych związków. Estry podandowe otrzymane na bazie: fosforu, boru czy siarki tworzą nową grupę rozpuszczalników o wyjątkowych właściwościach i wykazują tzw. solwatację wewnątrzcząsteczkową (oddziaływania typu gość-gospodarz) oraz umożliwiają izolację kationów (jonów) od wpływu innych cząsteczek. W oparciu o rezultaty otrzymane we wcześniejszych badaniach, ustalono, że niektóre z otrzymanych estrów podandowych charakteryzują się specyficznym oddziaływaniem z kationami metali oraz kationami organicznymi tworząc kanały jonowe lub molekularne (w przypadku cząsteczek obojętnych jak SbCl_5) [10].



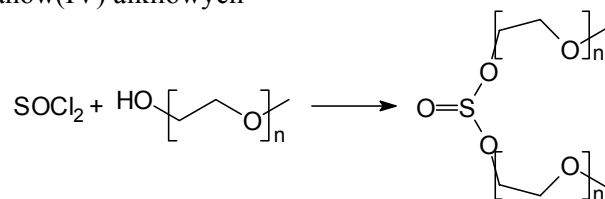
Wewnątrzcząsteczkowa solwatacja reagentów poprzez cząsteczki rozpuszczalnika, stabilizacja produktów pośrednich, czy też skokowy, gwałtowny wzrost stabilności, trwałości karboanionów i karbokationów, to nowe cechy rozpuszczalników pozwalających przeprowadzić wiele reakcji z bardzo wysoką wydajnością oraz uzyskać produkty reakcji trudne do otrzymania przy użyciu klasycznych rozpuszczalników.

Estry podandowe otrzymano z dużymi wydajnościami, a opisane procedury umożliwiają wielokrotnie przeprowadzenie syntez bez większych komplikacji [12, 13].

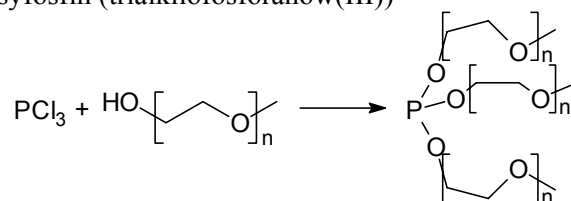
Synteza boranów(III) alkilowych



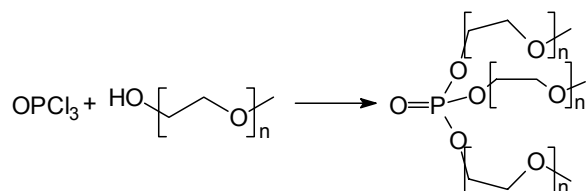
Synteza siarczanów(IV) alkilowych



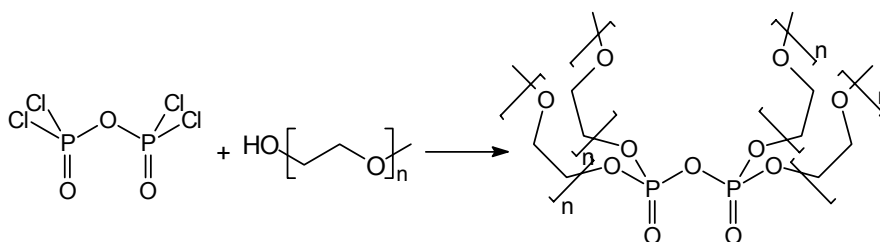
Synteza trialkoksyfosfin (trialkilofosforanów(III))



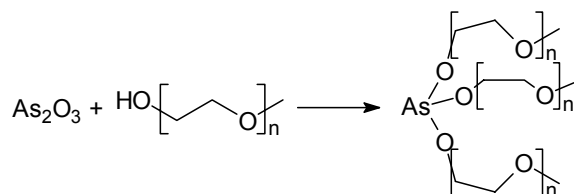
Synteza trialkilofosforanów(V)



Synteza pirofosforanów(V) tetraalkilowych



Synteza estrów kwasu arsenowego(III)



Synteza estrów kwasów nieorganicznych związana jest zazwyczaj z koniecznością rygorystycznego przestrzegania wymogów dotyczących odtlenienia i osuszenia reagentów oraz aparatury. Procedury syntezy dostępne w literaturze nie zawsze dają pozytywne rezultaty, a oczyszczenie produktów często jest utrudnione. Opracowane metody postępowania pozwalają uzyskać omawiane związki o dużej czystości z wysoką wydajnością. Obok warunków prowadzenia reakcji niezbędne jest staranne oczyszczenie reagentów, gdyż obecność zanieczyszczeń prowadzi do katalitycznego rozkładu estrów podczas destylacji lub do powstawania produktów ubocznych na etapie syntezy. Trudności sprawia synteza pochodnych fosforanowych(V) i pirofosforanowych(V), o najdłuższych łańcuchach, gdyż na etapie destylacji zachodzi proces termicznego rozkładu estrów z wytworzeniem eterów winylowych oraz odpowiednich kwasów fosforowych.

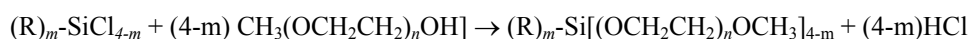
Otrzymane związki wykazują różną trwałość. Pochodne siarkowe (VI), boranowe(III) i arsenowe(III) ulegają stosunkowo łatwo hydrolizie. Siarczany(IV) utleniają się powoli na powietrzu tworząc siarczany(VI). Proces ten katalizują jony metali. Trialkoksyfosfiny w temperaturze pokojowej rozkładają się z wytworzeniem fosfonianu dialkylowego i odpowiedniego eteru winylowego.

Tabela 1. Wydajność i właściwości otrzymanych podandów

	Temperatura wrzenia [⁰ C/mmHg]	Gęstość [g*cm ⁻³]	Wydajność [%]
$B \left[O \left(\text{---} \text{---} \text{O} \right)_n \right]_3$			
n = 1	179-180/5	1,025	65
n = 2	202-203/3	1,027	82
n = 3	256-262/0,5	1,030	88
$O=S \left[O \left(\text{---} \text{---} \text{O} \right)_n \right]_2$			
n = 1	182-182,5/2	1,123	93
n = 2	185-187/0,4	1,129	84
n = 3	240-242/0,1	1,127	75
$P \left[O \left(\text{---} \text{---} \text{O} \right)_n \right]_3$			
n = 1	150-151/0,08	1,110	95
n = 2	190-193/0,04	1,109	80
n = 3	245-249/0,04	1,112	68
$O=P \left[O \left(\text{---} \text{---} \text{O} \right)_n \right]_3$			
n = 1	170-173/0,06	1,113	80
n = 2	210-214/0,04	1,113	52
$O=P \left(H \right) \left[O \left(\text{---} \text{---} \text{O} \right)_n \right]_2$			
n = 1	130-132/0,1	1,113	87
n = 2	164-168/0,08	1,114	82
n = 3	197-181/0,07	1,114	82
$O \left[P \left(O \right) \left[O \left(\text{---} \text{---} \text{O} \right)_n \right]_2 \right]_2$			
n = 1	190-197/0,05	-	65
n = 2	250-260/0,02	-	60
$As \left[O \left(\text{---} \text{---} \text{O} \right)_n \right]_3$			
n = 1	190-193/0,02	1,121	67

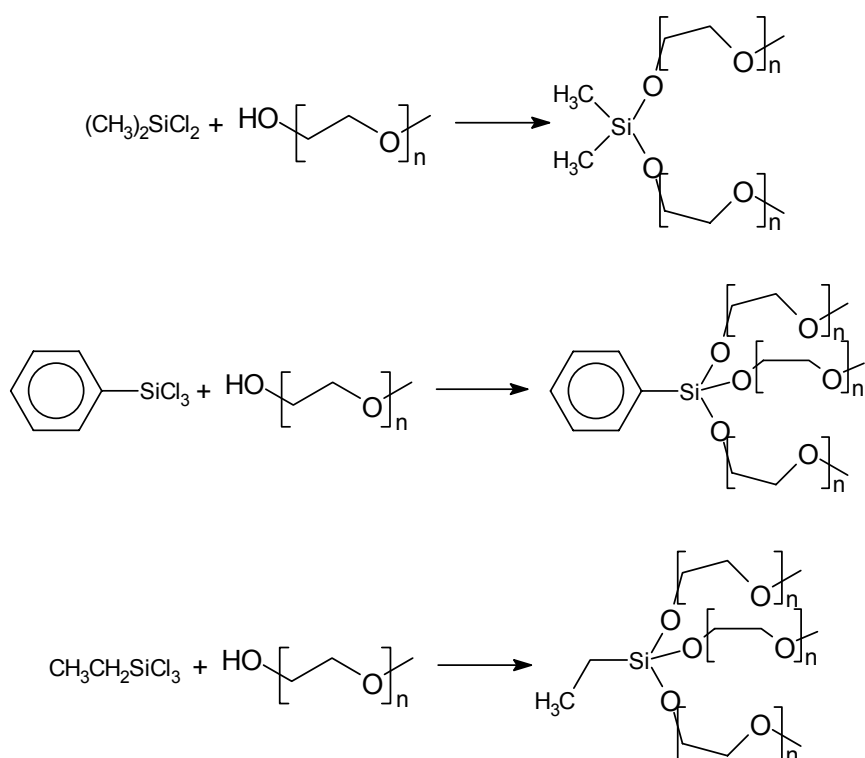
Podandy krzemowe

Nową grupę ligandów stanowią podandy krzemowe zawierające łańcuchy polioksaetylenowe. Związki te otrzymywano w wyniku następującej reakcji:

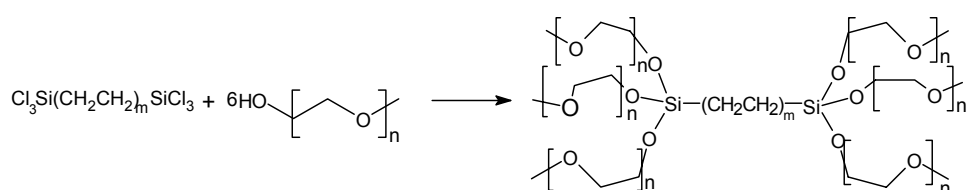


gdzie R = CH₃, C₂H₅, Ph; m; n = 1-3

W wyniku syntezy otrzymano wiele rodzajów rozpuszczalników Si-podandowych, różniących się ilością i długością łańcuchów polietylenowych, a co za tym idzie ilością atomów tlenu w łańcuchu, a także różniących się podstawnikami alifatycznymi czy aromatycznymi przy atomie krzemu [14].



A także rozpuszczalniki z dwoma atomami krzemu:



m=1 lub 3

Tabela 2. Wydajności syntezy Si –podandów

Podand	Skrót	Wydajność [%]
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	Me ₂ Si22	43
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]_2$	Me ₂ Si32	45
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_2$	Me ₂ Si42	64
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OCH}_3]_2$	Me ₂ Si92	75
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OCH}_3]_2$	Me ₂ Si13.2	45
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	EtSi23	77
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]_3$	EtSi33	68
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_3$	EtSi43	55
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OCH}_3]_3$	EtSi93	60
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OCH}_3]_3$	EtSi13.3	62
$\text{PhSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	PhSi23	92
$\text{PhSi}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]_3$	PhSi33	90
$\text{PhSi}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_3$	PhSi43	85
$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	2Si26	40
$(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}((\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_3$	2Si36	70
$(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}((\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OCH}_3)_3$	2Si9,6	79
$(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}((\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_3$	6Si36	72

Otrzymano również ligandy krzemowe charakteryzujące się różną ilością grup -CH₂CH₂O- i końcowym łańcuchem alifatycznym składającym się z długiej grupy alifatycznej cetylowej (Tabela 3).

Tabela 3. Wydajności syntezy Si –podandów z dwoma atomami krzemu

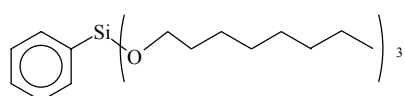
Podand	Skrót	Wydajność [%]
(CH ₃) ₂ Si[(OCH ₂ CH ₂) ₋₄ OC ₁₂ H ₂₅] ₂	Me ₂ Si5D2	55
Ph[(OCH ₂ CH ₂) ₋₄ OC ₁₂ H ₂₅] ₃	PhSi5D3	56
(CH ₃) ₃ Si[(OCH ₂ CH ₂) ₋₄ OC ₁₂ H ₂₅] ₂	Me ₃ Si5D1	75
[(C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₋₄) ₃ Si(CH ₂) ₂ Si[(OCH ₂ CH ₂) ₋₄ OC ₁₂ H ₂₅] ₃	2Si5D6	78
[(C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₋₄) ₃ Si(CH ₂) ₆ Si[(OCH ₂ CH ₂) ₋₄ OC ₁₂ H ₂₅] ₃	6Si5D6	71

W kanałach jonowych lub molekularnych podandów może być lokowana różna ilość jonów lub cząsteczek. Zbadano możliwości kompleksowania jonów metali alkalicznych wykorzystaniem metod NMR ¹H, ⁷Li, ¹³C i ²⁹Si. W wyniku miareczkowania NMR ustalono stechiometrię oraz stałe trwałości dla kompleksów z jonami litu oraz sodu [15]. Wyniki przedstawiono w Tabeli 4.

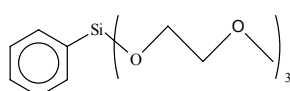
Tabela 4. Wartości stałych trwałości dla kompleksów podandów z jonami metali alkalicznych

Podand	Wartość logK	
	Li ⁺	Na ⁺
Me ₂ Si22	0,6 ± 0,1 (1:1)	0,7 ± 0,1 (1:1)
Me ₂ Si32	0,8 ± 0,2 (1:1)	1,2 ± 0,2 (1:1)
Me ₂ Si42	0,9 ± 0,2 (1:1)	1,2 ± 0,1 (1:1)
EtSi23	0,6 ± 0,2 (1:1)	1,9 ± 0,1 (1:1)
	1,2 ± 0,3 (2:1)	
EtSi33	1,1 ± 0,1 (1:1)	2,0 ± 0,2 (1:1)
EtSi43	1,2 ± 0,1 (1:1)	2,0 ± 0,1 (1:1)
	0,4 ± 0,4 (1:2)	
PhSi23	0,4 ± 0,1 (1:1)	1,3 ± 0,1 (1:1)
	1,0 ± 0,2 (2:1)	
PhSi33	0,7 ± 0,1 (1:1)	1,5 ± 0,2 (1:1)
PhSi43	0,9 ± 0,2 (1:1)	0,6 ± 0,3 (1:2)
		1,5 ± 0,3 (1:1)

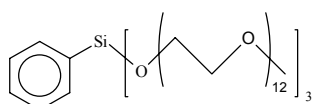
Stosując metody elektrochemiczne wyznaczono stałe trwałości dla kompleksów następujących Si-podandów z jonami srebra [16]:



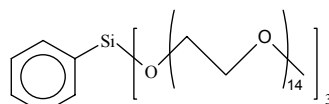
PhSi13



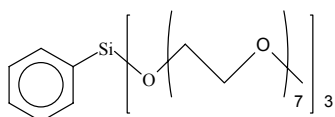
PhSi23



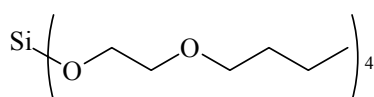
PhSi13.3



PhSi15.3



PhSi83



Si24

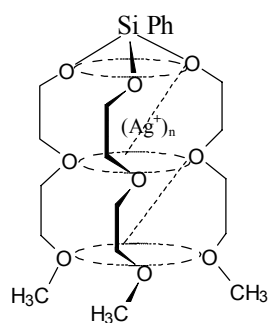
Tabela 6 Stałe trwałości ($\log K_i, L + Ag^+ \leftrightarrow AgL^+$) w temp. 25 °C dla kompleksów podandów z jonami srebra (I) w roztworze węglału propylenu

Podandy	PhSi23	PhSi13	Si24
$\log K_i$	$2,04 \pm 0,06$	$2,25 \pm 0,05$	$2,42 \pm 0,04$

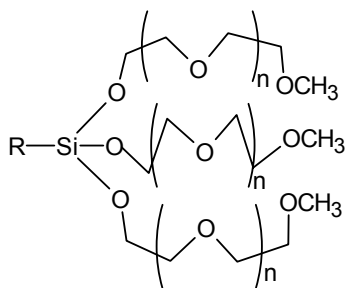
Tabela 7. Stałe trwałości ($\log K_i, Ag_{i-1}^{(i-1)+}L + Ag^+ \leftrightarrow Ag_iL^{i+}$) w temp. 25 °C dla kompleksów podandów z jonami srebra w roztworze węglanu propyleny

Podands	PhSi83	PhSi13.3	PhSi15.3
$\log K_1$	$5,83 \pm 0,03$	$6,00 \pm 0,03$	$6,01 \pm 0,04$
$\log K_2$	$5,10 \pm 0,05$	$5,45 \pm 0,04$	$5,72 \pm 0,05$
$\log K_3$	$3,87 \pm 0,06$	$4,76 \pm 0,06$	$4,71 \pm 0,07$
$\log K_4$	$1,27 \pm 0,18$	$3,65 \pm 0,07$	$4,41 \pm 0,08$
$\log K_5$		$3,51 \pm 0,09$	$3,51 \pm 0,16$
$\log K_6$			$3,25 \pm 0,12$

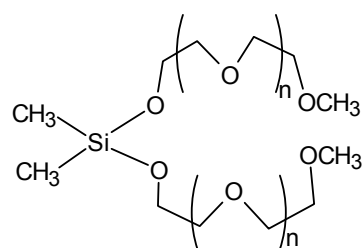
W zależności od budowy podandu mogą tworzyć się kompleksy typu 1:1 lub kompleksy zawierające większą ilość jonów srebrnych.



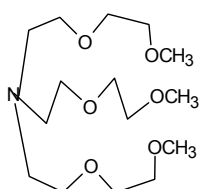
Si-podandy okazały się bardzo dobrymi układami kompleksującymi sole metali alkalicznych, nawet w roztworach o małej polarności (chlorobenzen). Wyniki uzyskane dla tych układów przy wykorzystaniu miareczkowania potencjomerycznego porównano z rezultatami uzyskanymi z udziałem PHDB 18C6, PEG 400 Me₂ oraz tridentem [17].



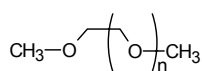
EtSi43
EtSi93



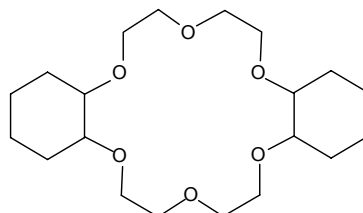
Me₂Si92



Trident



PEG 400 Me₂



PHDB 18C6

Tabela 8. Stopień kompleksowania, zdefiniowany jako ilość skompleksowanych moli soli /1mol ligandu, przez Si-podandy i ligandy polietierowe w temp. 60 °C w chlorobenzenie

Sole	EtSi43	EtSi93	Me ₂ Si92	PHDB18C6	PEG400Me ₂	Trident
NaI	0,47	4,0	2,5	1,0	0,86	0,95
KI	0,22	1,7	1,3	1,0	0,47	0,55
NaBr	0,35	1,8	1,7	1,1	1,0	1,5
Ftalimidek potasu	0,05	0,18	0,18	0,8	0,13	1,1
PhOK	2,0	3,6	3,4	1,2	1,7	2,6

Tabela 9. Stopień kompleksowania jodków, zdefiniowany jako ilość skompleksowanych moli soli /1mol ligandu, przez Si-podandy w temp. 60 °C w chlorobenzenie

Sole	2Si26	2Si96	2Si36	6Si36	Me ₂ Si42	Me ₂ Si92	Me ₂ Si13.2
NaI	0,33	5,74	1,06	0,94	0,49	2,5	2,2
KI	-	2,67	0,43	0,32	-	1,3	1,4
LiI	-	1,55	0,32	0,23			
RbI	-	0,74					
CsI	-	0,34					
CaI ₂	-	0,30					

Tabela 10. Stopień kompleksowania, zdefiniowany jako ilość skompleksowanych moli soli /1 mol ligandu w temp. 60 °C w acetonitrylu

	2Si36	6Si36	2Si96	Me ₂ Si13.2
NaBr	0,60	0,56	3,13	1,31

Uzyskane dane ukazują nadzwyczajne zdolności kompleksujące otrzymanych Si-polipodandów. Właściwości kompleksujące (ponad 4 moli soli na 1 mol testowanego ligandu) w głównej mierze zależą od ilości atomów donorowych (tlenu) w łańcuchu i w mniejszym stopniu, od ilości łańcuchów polietylenowych połączonych z centralnym atomem krzemu.

Szybkość kompleksowania jonów przez ligandy podandowe jest bardzo duża. Na przykład dla prowadzonych wcześniej badań nad kinetyką reakcji jonów metali z udziałem ligandów wartość stałych szybkości reakcji wynoszą od kilkuset do tysięcy $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [18].

Dla otrzymanych ligandów (rozpuszczalników) wyznaczono liczby: donorową i akceptorową (Tabela 11). Liczbę akceptorową obliczono w oparciu o zmianę przesunięcia chemicznego jądra ^{31}P adduktu (1:1) tlenku trietylofosfiny z SbCl_5 w 1,2 dichloroetanie, zgodnie z procedurą podaną przez Mayera i Gutmanna. Pomiar ciepła tworzenia adduktu liganda z SbCl_5 (1:1) w 1,2-dichloroetanie jako rozpuszczalniku zastosowano w celu wyznaczenia liczby donorowej, zgodnie z metodą zaproponowaną przez Gutmanna [7].

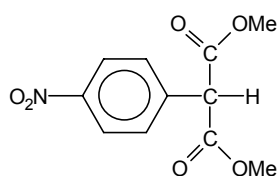
Tabela 11. Liczby donorowa i akceptorowa wyznaczona dla otrzymanych ligandów

Ligand	Liczba donorowa*	Liczba akceptorowa
B23	126±1	26,2
B33	243±8	19,3
B43	415±10	18,6
OS22	-	31,8
OS32	-	27,3
OS42	-	25,4
P23	188±4	17,3
P33	205±9	13,8
P43	-	11,2
OP23	118±6	16,5
OP33	-	11,9
OPH22	-	18,7
OPH32	-	15,1
OPH42	-	14,1
PhSi23	181±6	25,8
PhSi33	268±15	13,4
PhSi43	356±16	11,5
EtSi23	214±10	20,7
EtSi33	315±8	9,5
EtSi43	424±10	7,3
Me ₂ Si22	57±5	17,3
Me ₂ Si32	101±10	14,0
Me ₂ Si42	157±11	11,7

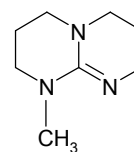
- ciepło oddziaływania

Wraz ze wzrostem długości łańcucha polioksaetylenowego wartość liczby akceptorowej maleje, a donorowej wzrasta. W przypadku estrów fosforowych wartości tych liczb wykazują nieznaczne zmiany. Im wyższa wartość liczby donorowej, tym większe możliwości kompleksowania kationów.

Zastosowane podandy jako rozpuszczalniki, charakteryzowały się różną długością łańcucha polioxaalkilowego. Zbadano wpływ tego typu rozpuszczalników na kinetykę reakcji przeniesienia protonu pomiędzy C-kwasem, takim jak dimetylo (4-nitrofenylo)malonian, a silną zasadą, jaką jest MTBD (Tabela 12).



dimetylo (4-nitrofenylo)malonian



MTBD

Tabela 12. Stałe szybkości dla reakcji estru kwasu p-nitrofenylomalonowego z MTBD w różnych rozpuszczalnikach

k [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]				
Rozpuszczalnik				
Temp. [°C]	PhSi23	PhSi33	PhSi43	Acetonitryl
25	2018±52	2169±34	1919±45	6610±40

W poprzednich latach zajmowano się badaniem reakcji deprotonowania C-kwasów (kinetyka i mechanizm) w reakcjach z różnymi zasadami w acetonitrylu, dlatego też dla porównania w powyższej tabeli zamieszczono również wartości stałych szybkości tej samej reakcji prowadzonej w acetonitrylu jako rozpuszczalniku. W temp. 25 °C wartości te wynoszą około 2000 dm³ mol⁻¹ s⁻¹ i są praktycznie niezależne od długości łańcucha polioxaalkilowego Si-podandu, który został użyty jako rozpuszczalnik, natomiast w porównaniu ze stałą szybkości reakcji prowadzonej w klasycznym rozpuszczalniku, jakim jest acetonitryl (ok. 6600 dm³ mol⁻¹ s⁻¹) obserwuje się 3-krotny wzrost tej wartości (Tabela 12).

Tabela 13. Parametry aktywacji dla reakcji estru kwasu p-nitrofenylomalonowego z MTBD w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J mol ⁻¹ deg ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]
PhSi23	26,1±1,3	-95±4	54,3±1,3
PhSi33	16,5±0,5	-126±2	54,0±0,5
PhSi43	8,4±0,8	-154±3	54,4±0,8
Acetonitryl	21,5±1,3	-99±3	51,1±1,3

Parametry kinetyczne dla reakcji prowadzonej w acetonitrylu są porównywalne z reakcją prowadzoną w PhSi23, a więc rozpuszczalniku charakteryzującym się najkrótszymi łańcuchami polioxaetylenowymi. Jest to zrozumiałe, ponieważ właśnie ten rozpuszczalnik jest polarny i ma podobną liczbę akceptorowa do liczby akceptorowej acetonitrylu.

Wraz ze wzrostem długości łańcucha polioxaalkilowego wartości ΔH^\ddagger i ΔS^\ddagger gwałtownie maleją. Zależność ta pokazuje, że bariera energetyczna jest zależna od liczby atomów tlenu w łańcuchu. Ponadto, wartość ΔG^\ddagger jest niezależna od długości łańcucha rozpuszczalnika podanego, sygnalizując, że solwatacja stanu przejściowego jest porównywalna we wszystkich badanych reakcjach z udziałem tych rozpuszczalników (Tabela 13). Produkt reakcji przeniesienia protonu prowadzonej w acetonitrylu był bardzo niestabilny i ulegał bardzo różnym kolejnym reakcjom. Oznacza to, że czas życia takiego produktu jest bardzo krótki (kilka minut), w przeciwieństwie do reakcji z Si-podandami, gdzie czas życia tego produktu jonowego jest znacznie dłuższy (kilka dni). Potwierdziły to widma UV-Vis [19].

Rozpuszczalniki podane mają znaczący wpływ zarówno na kinetykę badanych reakcji, jak również na stabilność powstających produktów. To spostrzeżenie pozwala zauważyć, że będą być może wykorzystane w kolejnych badaniach stanów przejściowych reakcji organicznych.

Wyniki uzyskane w reakcjach przeniesienia grupy acylowej ukazują istotny wpływ solwatacji na szybkość tego procesu (Tabele 14 i 15) [20].

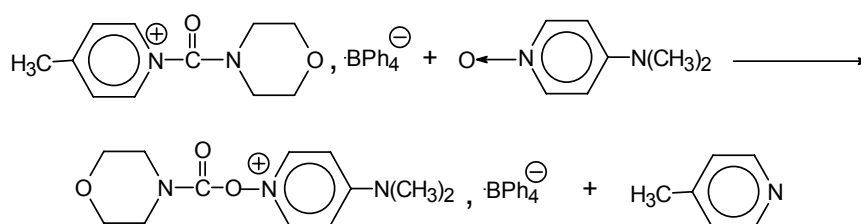


Tabela 14. Stałe szybkości przeniesienia grupy acylowej w różnych rozpuszczalnikach

	Acetonitryl	EtSi23	EtSi33	EtSi43
$k_{45}^{\circ} \text{C} [\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	13 800	1,15	0,45	0,30

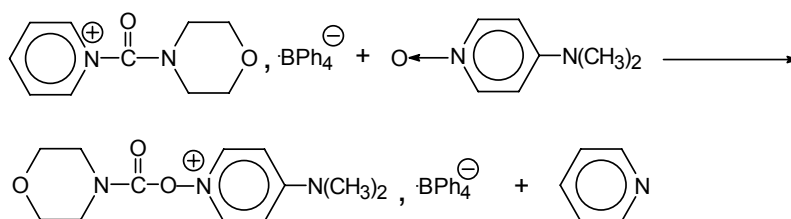


Tabela 15. Stałe szybkości przeniesienia grupy acylowej w różnych rozpuszczalnikach

	Acetonitryl	EtSi23	EtSi33	EtSi43
$k_{35}^{\circ} \text{C} [\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	17 000	0,37	0,19	0,11

Tworzenie się trwałych kompleksów pomiędzy substratami a cząsteczkami rozpuszczalnika w tego typu reakcjach potwierdziły badania spektrometrii mas. W widmach ESMS tych układów obserwuje się sygnały kompleksu substrat-Si-ligand.

Podsumowanie

1. Polipodandy, dzięki formie wiązania jonów poprzez kanały jonowe, w istotny sposób wpływają na rozpuszczalność soli i reaktywność rozpuszczonych związków. 2. Si-podandy są przekonującą alternatywą dla cyklicznych eterów koronowych i kryptandów ze względu na niskie koszty, nietoksyczność, wysoką efektywność, łatwość otrzymywania i wysoką wydajność syntezy, możliwość regulowania ich właściwości kompleksujących poprzez zmianę i modyfikację budowy.

Literatura

- [1] J.-M. Lehn, *Chemia supramolekularna*, IChF PAN, Warszawa, 1985.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, **29**, 1304, 1990.
- [3] S.R. Cooper, *Crown Compounds-Toward Future Application*”, VCH Publishers, Inc., 1992.
- [4] E. Fisher, *Chem. Ber.*, **27**, 2985, 1894.
- [5] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 1967.
- [6] L.F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, 1989.
- [7] R.W. Alder, R. Baker, J.M. Brown, *Mechanizmy reakcji w chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1977.
- [8] G.W. Gokel, O. Murillo, "Podands, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 1996, 1-34.
- [9] Gokel, G.W.; "Crown Ethers and Cryptands," in J. A. Semlyen (Ed.), *Large Ring Molecules*, John Wiley, New York, 1996, 263-307.
- [10] B. Brzezinski, G. Schroeder, *J. Mol. Struct.*, **441**, 83, 1998.
- [11] B. Gierczyk, G. Schroeder, G. Wojciechowski, B. Różalski, B. Brzezinski, G. Zundel, *PCCP*, **1**, 4897, 1999.
- [12] G. Schroeder, B. Gierczyk, B. Łęska, *J. Incl. Phenom.*, **35**, 327 1999.
- [13] B. Łęska, B. Gierczyk, K. Eitner, G. Schroeder, V. Rybachenko, *PCCP*, praca wysłana do redakcji.
- [14] rezultaty niepublikowane.
- [15] B. Gierczyk, G. Schroeder, B. Nowak-Wydra, G. Wojciechowski, B. Brzezinski, *J. Mol. Struct.*, **513**, 149, 1999.
- [16] J. Kira, B. Łęska,, G. Schroeder, *Annals of The Polish Chemical Society*, 2001, p.159.
- [17] rezultaty niepublikowane.
- [18] B. Łęska, I. Kałużna, B. Gierczyk, G. Schroeder, P. Przybylski, B. Brzezinski, *J. Mol. Struct.*, **643**, 9, 2002.
- [19] B. Gierczyk, B. Łęska, B. Brzezinski, G. Schroeder, *Supramolecular Chemistry*, **14**, 497, 2002.
- [20] rezultaty niepublikowane.

Rozdział 3

Wybrane zagadnienia katalizy międzyfazowej (PTC)*

Joanna Wyrwał, Bogusława Łęska, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Jednym z najbardziej znanych zastosowań związków makrocyclicznych w chemii organicznej jest ich wykorzystanie do solubilizacji, czyli rozpuszczania soli metali w rozpuszczalnikach organicznych. Dzięki tworzeniu się kompleksów tych soli z ligandami makrocyclicznymi, wzrasta pozornie lipofilowość kationów metali alkalicznych i ziem alkalicznych.

Sole M^+X^- są nierozpuszczalne w mediach organicznych takich jak chloroform, benzen czy toluen, natomiast kompleksy tych soli z eterami koronowymi lub kryptandami doskonale rozpuszczają się w tych rozpuszczalnikach. Dzieje się tak dlatego, że w cząsteczce ligandu dośrodkowo skierowane atomy tlenu z wolnymi parami elektronowymi solwują kation, tworząc kompleks typu gość-gospodarz, natomiast hydrofobowa warstwa zewnętrzna ligandu jest solwatowana przez chloroform, a zatem kation jest solwatowany przez rozpuszczalnik za pośrednictwem otoczki - ligandu.

W tym przypadku, w rozpuszczalniku niepolarnym solwatowany jest tylko kation, podczas gdy anion pozostaje poza sferą oddziaływań i zachowuje się tak, jakby znajdował się w fazie gazowej. Aniony pozbawione przeciwjonu są słabo solwatowane i wykazują zwykle większą reaktywność w rozpuszczalnikach organicznych, niż w rozpuszczalnikach wodnych dobrze solwatujących. Często mówimy, że w rozpuszczalnikach organicznych aniony niesolwatowane zachowują się jak tzw. „nagie” aniony. „Nagi” anion – nukleofil jest zazwyczaj bardzo reaktywny i łatwo uczestniczy w reakcji substytucji nukleofilowej, czy polimeryzacji anionowej. Znacznie silniejszą aktywację anionu powoduje skompleksowanie kationu za pomocą kryptandów, ponieważ trójwymiarowość wiązania ligand-kation praktycznie wyklucza jakąkolwiek interakcję kationu z anionem [1].

W latach 90-tych ukazało się w literaturze szereg prac dotyczących wspomagającej roli kationów metali w reakcjach substytucji nukleofilowej, zachodzących przy udziale kompleksów ligandów makrocyclicznych z solami metali. Zwrócono w nich uwagę na rolę kationu metali w tworzeniu stanu przejściowego, w którym oddziałuje on zarówno ze swym przeciwjonem z pary jonowej, jak i z podstawnikiem wypieranym z atakowanego substratu, ułatwiając w ten sposób jego „odejście”.

Ze względu na ich podobieństwo do procesów enzymatycznych zachodzących w organizmach żywych szczególne zainteresowanie wzbudzają

katalizowanie kationami metali reakcje z udziałem funkcyjnych eterów koronowych, będących bezpośrednimi uczestnikami, czyli substratami danych procesów substytucji nukleofilowej lub eliminacji. We wszystkich opisanych przypadkach obserwowano istotny wpływ kationu metalu. Wpływ ten wyrażał się w wyraźnym aż siedmiokrotnym przyśpieszeniu szybkości reakcji przez dany kation, a obserwowana akceleracja była tym większa, im lepsze było „dopasowanie” rozmiarów molekularnych danego kationu do wielkości wnęki makrocyklicznej.

Najlepszymi katalizatorami takich reakcji okazały się te kationy, które wiążą się najsilniej ze stanem przejściowym, a najsłabiej ze stanem podstawowym danego substratu. W sytuacji odwrotnej, tj. kiedy kation chętniej asocjuje z substratem w stanie podstawowym – obserwuje się zjawisko inhibitowania danego procesu substytucji przez ten kation.

Można wyróżnić dwie podstawowe grupy reakcji:

- 1) reakcje przebiegające z przewagą efektu aktywacji anionu, przyśpieszenie reakcji spowodowane wpływem związków makrocyklicznych, powodujących separację par jonowych. W tym mechanizmie kation oddziałuje bardziej z ładunkiem ujemnym substratu, niż produktu. Ma to miejsce wtedy, gdy ładunek reagującego anionu jest silnie zlokalizowany i kation tworzy z nim silną parę jonową.
- 2) reakcje kontrolowane efektem udziału kationu. Kation uczestniczy w tych reakcjach albo przez utworzenie kompleksu z substratem i/albo przez stabilizację stanu przejściowego na drodze oddziaływań elektrostatycznych z ładunkiem ujemnym wytworzonym na substracie (kataliza elektrostatyczna). W tym przypadku ładunek ujemny substratu jest zdelokalizowany, a produktu zlokalizowany, kation tworzy silniejszą parę jonową w stanie przejściowym lub z produktem.

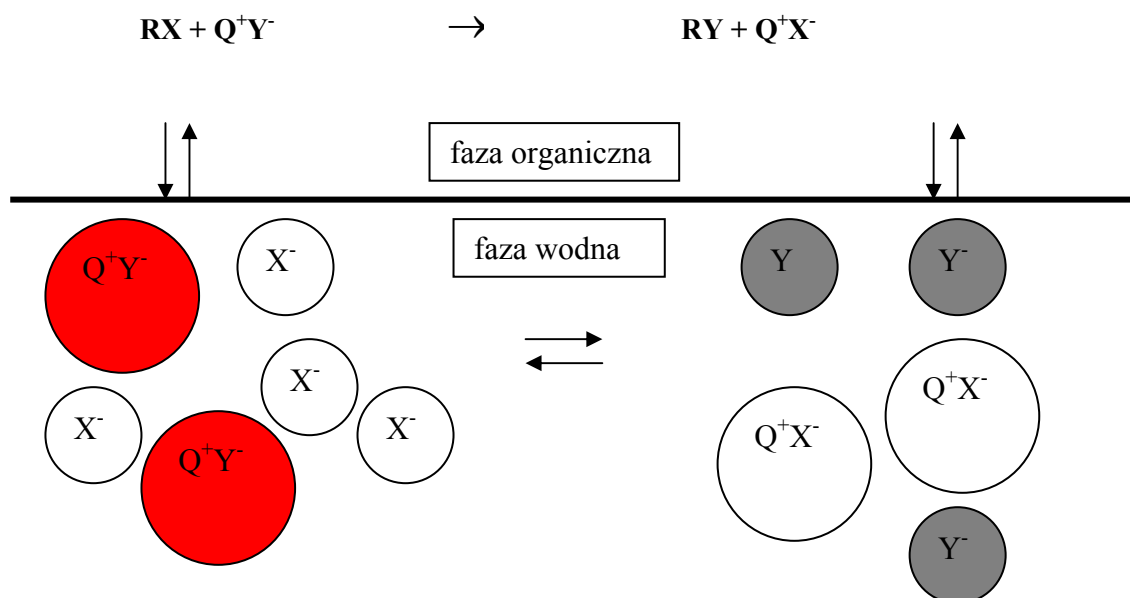
Duża selektywność wiązania kationów w kompleksach typu gość-gospodarz umożliwiła zastosowanie takich układów w reakcjach substytucji nukleofilowej. Reakcje z udziałem soli mogą być zatem prowadzone również w rozpuszczalnikach organicznych. Substraty stosowane w reakcjach substytucji nukleofilowej nie zawsze jednak rozpuszczają się w rozpuszczalnikach o niskiej stałej dielektrycznej, stąd dla wielu układów istnieje konieczność prowadzenia reakcji w układach dwufazowych – ciecz-ciecz, lub ciecz – ciało stałe [2-8].

Kataliza przeniesienia fazowego (ang. Phase Transfer Catalysis – PTC), pozwalająca przenosić substraty i produkty między fazami, otworzyła nową drogę wysokowydajnych syntez w oparciu o reakcje substytucji nukleofilowej (S_N) lub reakcje eliminacji (E). Kataliza przeniesienia fazowego została wprowadzona w 1965 roku i od tego czasu jest systematycznie rozwijana w wielu ośrodkach naukowych, między innymi w IChO PAN w Warszawie przez M. Mąkoszę [9-11].

Katalizę przeniesienia fazowego można podzielić na: katalizę w układzie ciecz-ciecz (LL-PTC) oraz na katalizę w układzie ciało stałe ciecz (SL-PTC).

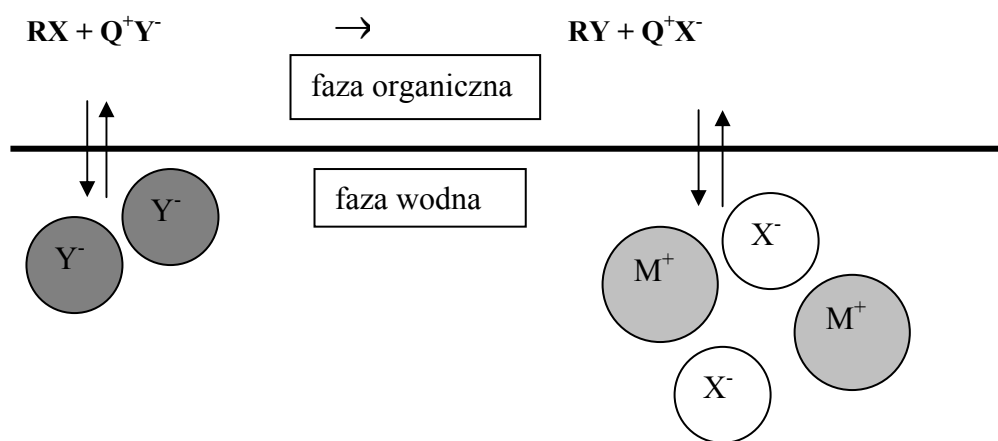
Kataliza przeniesienia fazowego w układzie ciało stałe-ciecz (SL-PTC)

Starks jako pierwszy przedstawił mechanizm PTC (Schemat 1, gdzie: RX = substrat, QY = czwartorzędowa sól). Zgodnie z nim katalizator – lipofilowa sól oniowa (np. fosfoniowa, amoniowa) – przenosi anion z fazy wodnej do fazy organicznej, w której zachodzi właściwa reakcja S_N. Następnie w drugim etapie grupa opuszczająca jest przenoszona do fazy wodnej [12, 13].



Schemat 1

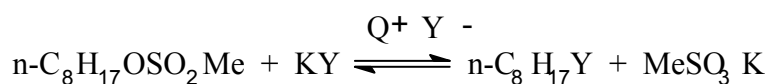
W trakcie stosowania katalizatorów oniowych okazało się, że ich skuteczność zależy w znaczącym stopniu od rozpuszczalności w fazie organicznej. Podobną sytuację zaobserwowano podczas zastosowania eterów koronowych i kryptandów, jako czynników przeniesienia fazowego. Reakcje przedstawione na Schemacie 1 ukazują, że w trakcie prowadzenia reakcji S_N następuje podział katalizatora między dwie fazy. W przypadku zastosowania ciekłych membran, tylko aniony ulegają wymianie na granicy faz pod warunkiem, że czwartorzędowa sól Q⁺Y⁻ jest nierozpuszczalna w wodzie oraz, że przeniesieniu do fazy wodnej nie ulegają kationy organiczne R⁺ oraz kationy Q⁺ soli czwartorzędowej (Schemat 2) [10].



Schemat 2

W przypadku typowej, nieodwracalnej reakcji substytucji nukleofilowej, anion Y^- jest ekstrahowany przez kation Q^+ jako para jonowa do fazy organicznej, gdzie wchodzi w reakcję z substratem RX , a grupa opuszczająca X^- zostaje przeniesiona do fazy wodnej. Anion, który uległ wymianie, pojawia się w przestrzeni międzyfazowej i nie wymaga jednoczesnego przeniesienia kationu Q^+ . Etapem decydującym o szybkości całego procesu jest reakcja dwucząsteczkowej substytucji nukleofilowej ($\text{S}_{\text{N}}2$). Zgodnie z postulatem Starks'a podstawowym etapem katalizy przeniesienia fazowego jest atak anionu na substrat, który zachodzi w fazie organicznej. Z reguły decyduje on o szybkości całego procesu przy założeniu, że transport międzyfazowy i ustalanie się równowagi przebiegają stosunkowo szybko.

Jako przykład takich procesów można przedstawić reakcję S_{N} metylosulfonianu n-oktylu z jonami: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , N_3^- , CN^- (1) w układzie dwufazowym (woda – chlorobenzen) w obecności soli onionych (fosfoniowych lub amoniowych) Q^+Y^- jako katalizatorów, z zastosowaniem pięciokrotnego nadmiaru molowego soli nieorganicznej w stosunku do substratu.



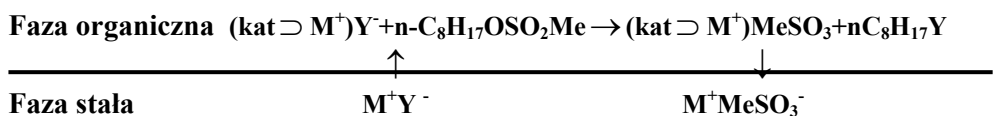
gdzie $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{CN}^-$

(1)

Na podstawie przeprowadzonych badań kinetycznych ustalono, że reakcje przebiegają zgodnie z mechanizmem PTC. We wszystkich zbadanych przypadkach sole oniove są związane z nukleofilem w fazie organicznej, podczas gdy metylosulfonian jest przenoszony do fazy wodnej. Równowaga reakcji ulega przesunięciu w prawo, co skutkuje znacznym zwiększeniem wydajności procesu. Kinetyka reakcji jest pseudo-pierwszego rzędu, a uzyskane stałe są liniowo zależne od stężenia katalizatora w fazie organicznej [10].

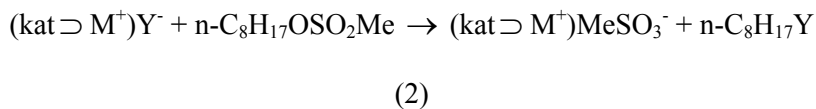
Kataliza przeniesienia fazowego w układzie ciało stałe-ciecz (SL-PTC)

Zjawisko katalizy przeniesienia fazowego można rozpatrywać nie tylko w układzie dwóch faz ciekłych (LL-PTC), ale także fazy stałej i ciekłej (SL-PTC). Reakcją modelową tego typu katalizy jest reakcja przeniesienia grup metylosulfonowych z metylosulfonianu n-oktylu pod wpływem anionów Y^- w układzie dwufazowym: sól MY w fazie stałej – chlorobenzen przy udziale katalizatorów. Proces można przedstawić za pomocą Schematu 3:



Schemat 3

Wyniki kinetyczne uzyskane w chlorobenzenie dla reakcji substytucji nukleofilowej (2):



są analogiczne, jak w przypadku reakcji przeniesienia fazowego w układzie ciecz-ciecz. Po pierwsze reakcja przebiega z kinetyką pseudo pierwszego rzędu, a obserwowane stałe szybkości reakcji są liniowo zależne od stężenia kompleksu soli MY w fazie organicznej. Po drugie, obecność substratów i katalizatora w roztworze wyklucza możliwość przebiegu reakcji na powierzchni kryształu. Ponadto etapem decydującym o szybkości reakcji jest nukleofilowy atak Y^- na substrat, zachodzący w rozpuszczalniku organicznym. Ma to miejsce przy założeniu, że rozpuszczanie soli MY z udziałem katalizatora i uwalnianie grupy opuszczającej MeSO_3^- są procesami szybkimi. W tego typu reakcjach małe znaczenie mają zjawiska zachodzące na granicy faz [14].

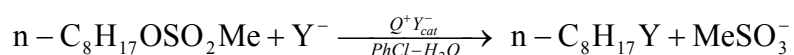
Kataliza przeniesienia fazowego jako układ aktywujący aniony

Reaktywność związków jest funkcją solwatacji. W fazie skondensowanej im mniej aniony są solwatowane i zasocjowane z kationem, tym ich reaktywność jest większa. Główne układy, które spełniają te warunki to:

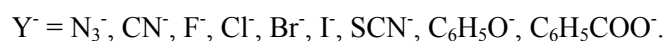
- dipolowe rozpuszczalniki obojętne – charakteryzujące się specyficzną solwatacją kationów, słabą solwatacją anionów oraz dużym stężeniem jonów, prawie nie oddziałują między sobą;
- makrocycliczne i makrobicykliczne ligandy (etery koronowe, kryptandy, sferandy), otwarte łańcuchowe ligandy (podandy, polipodandy) – charakteryzujące się specyficzną solwatacją kationów i wzrostem odległości międzyjonowej na skutek kompleksowania.

Wykorzystanie powyższych układów do przeprowadzenia wydajnych syntez realizowane jest w katalizie przeniesienia fazowego, w której obserwujemy słabe oddziaływanie między kationem i anionem.

W celu przesłedzenia aktywności anionów w LL-PTC, dokonano porównania, w warunkach homogenicznych, szeregu reakcji S_N2 w układzie dwufazowym: chlorobenzen – woda, przy użyciu czwartorzędowych soli oniwych Q^+Y^- w roli katalizatorów (3), jak również w bezwodnych, homogenicznych warunkach, przy zastosowaniu rozpuszczalników o różnej polarności: DMSO ($E_T=0,444$), chlorobenzen ($E_T=0,188$), cykloheksan ($E_T=0,006$) (4). Wyznaczono stałe szybkości dla obydwóch układów k_{PTC} oraz k_{solw} .

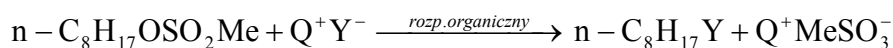


gdzie: $Q^+ = C_{16}H_{33}P^+Bu_3$ lub heksyl $_4N^+$



(3)

oraz



gdzie: $Q^+ = C_{16}H_{33}P^+Bu_3$, heksyl $_4N^+$ lub [2.2.2, $C_{14} \supset K^+$]

(4)

Tabela 1 pokazuje względną reaktywność k_{solw}/k_{PTC} w warunkach PTC i w bezwodnych rozpuszczalnikach o różnej polarności. Wartości uzyskane dla PTC są

zawsze zbliżone lub nawet lepsze od wartości mierzonych w typowym, obojętnym rozpuszczalniku dipolowym, jak na przykład DMSO.

Tabela 1. Względna reaktywność $k_{\text{solw}}/k_{\text{PTC}}$ w warunkach PTC i w bezwodnych rozpuszczalnikach o różnej polarności w reakcji metylosulfonianu n-oktylu z różnymi nukleofilami Y^- w 60 °C

Y^-	PhCl-H ₂ O	DMSO	PhCl	cykloheksan
N ₃ ⁻	1	0,7	4	23
CN ⁻	1	3	8	56
F ⁻	1	-	822	-
Cl ⁻	1	2	11	61
Br ⁻	1	0,7	3	13
I ⁻	1	0,2	1,1	6
SCN ⁻	1	0,5	1,5	7
C ₆ H ₅ O ⁻	1	-	75	-
C ₆ H ₅ COO ⁻	1	-	24	-

Reaktywność wszystkich jonów wzrasta, a w szczególności jonów: CN⁻, F⁻, Cl⁻, C₆H₅O⁻, C₆H₅COO⁻ wraz ze zmniejszaniem się solwatacji anionu, co związane jest ze spadkiem polarności rozpuszczalnika [15].

Wpływ specyficznej solwatacji na reaktywność anionów

Znaczący wpływ na reaktywność anionów wykazuje solwatacja cząsteczkami rozpuszczalnika. W warunkach LL-PTC ekstrahowane do fazy organicznej aniony są uwodnione określoną ilością cząsteczek wody, swoistą dla każdego z nich (1-8,5 moli na mol Q⁺Y⁻). Na skutek uwodnienia znacząco obniża się reaktywność anionów, co obrazuje Tabela 2 [15].

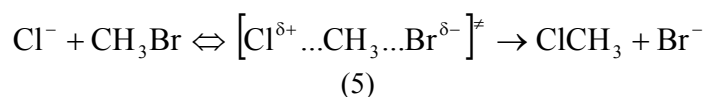
Tabela 2. Reaktywność anionów w warunkach PTC i bezwodnym chlorobenzenie w reakcji metylosulfonianu n-oktylu z różnymi nukleofilami w temp. 60 °C

Y ⁻	liczba uwodnienia n Q ⁺ Y ⁻ * nH ₂ O	10 ³ k (M ⁻¹ s ⁻¹)	
		PTC (PhCl-H ₂ O)	bezwodny PhCl
F ⁻	8,5	2,3	1890
Cl ⁻	3,4	1,8	19,7
Br ⁻	2,1	3,2	8,1
I ⁻	1,0	2,8	3,0
N ₃ ⁻	3,0	19,1	70,4
CN ⁻	5,0	11,7	86,7
SCN ⁻	2,0	0,5	0,75
C ₆ H ₅ O ⁻	4,0	8,7	650
C ₆ H ₅ COO ⁻	5,0	7,0	167

W celu odwodnienia roztworów organicznych anionów w procesie PTC bardzo skuteczne okazują się wysoko stężone, wodne roztwory alkaliczne (50% NaOH_{aq}, 60% KOH_{aq}), gdyż wtedy aktywność wody (a_{H2O}) maleje do zera. Zastosowanie 50% NaOH_{aq} zamiast wody powoduje, że do fazy organicznej ekstrahowany jest całkowicie odwodniony nukleofil Y⁻. Reaktywność anionów Y⁻ wyznaczona w tych warunkach, odpowiada reaktywności otrzymanej w bezwodnych fazach homogenicznych. Zjawisko odwodnienia odnosi się wyłącznie do wysokostężonych roztworów alkalicznych. W przypadku zmniejszania stężenia podstawowego, stopień uwodnienia ekstrahowanego anionu wzrasta stosownie do wzrostu aktywności wody (a_{H2O}). Zatem już 30% wodny roztwór NaOH nie prowadzi do odwodnienia nukleofilu. Obecność małych ilości wody w fazie organicznej jest użyteczna dla zwiększania rozpuszczalności soli w wielu reakcjach przeniesienia fazowego w układzie ciecz-ciało stałe, zawsze jednak obniżona jest wtedy reaktywność anionów [16, 17].

Wpływ rozpuszczalnika na szybkość reakcji

Reakcje S_N2, w których nadrzędną rolę odgrywa anion, zwykle prowadzone są w środowisku homogenicznym, gdzie rozpuszczaniu ulega zarówno substrat, jak i sól będąca źródłem anionów. Zasadniczy wpływ na reaktywność anionu w takich warunkach ma rozpuszczalnik, co można prześledzić na przykładzie (5).



W dwucząsteczkowej substytucji nukleofilowej S_N2 przy zastosowaniu obojętnego dipolowego rozpuszczalnika, np. DMF, stała szybkości wzrasta w stosunku do reakcji przebiegającej w wodzie. Jeszcze większe różnice obserwuje się dla reakcji prowadzonej w fazie gazowej. Stosunek stałych szybkości wynosi odpowiednio: 1:10⁵:10¹⁵ dla układów woda : DMF : faza gazowa. Głównym powodem zaistniałych różnic jest odmienna solwatacja, w tych mediach, substratu Cl⁻ i kompleksu aktywnego. Na podstawie wartości energii aktywacji w roztworze (104,75 i 75,42 J/mol w H₂O i DMF) i fazie gazowej (około 12 J/mol), można zauważyć, że szybkość reakcji w fazie zagęszczonej zależy przede wszystkim od wartości energii niezbędnej do usunięcia warstwy solwatacyjnej, natomiast w znacznie mniejszym stopniu od właściwości substratów [18].

Wpływ rozpuszczalnika organicznego na szybkość reakcji (1) przebadano przy zastosowaniu anionu Br⁻, przy użyciu grupy obojętnych rozpuszczalników o różnej polarności w bezwodnym układzie homogenicznym i w warunkach dwufazowych (Tabela 3). Na podstawie tych danych widać wyraźnie, jak silnie szybkość reakcji zależy od polarności rozpuszczalnika [10].

Tabela 3. Wpływ rozpuszczalnika na szybkość reakcji metylosulfonianu n-oktylu z jonem bromkowym w układzie dwufazowym i w bezwodnych warunkach homogenicznych w temp. 60 °C

Rozpuszczalnik	Układ dwufazowy k*10 ³ [M ⁻¹ s ⁻¹]	Warunki homogeniczne
		k*10 ³ [M ⁻¹ s ⁻¹]
cykloheksan	5,5	40,5
toluen	3,7	10,7
chlorobenzen	3,2	8,1
o-dichlorobenzen	3,2	5,5
benzonieryl	1,6	4,5
DMSO	-	2,3
metanol	-	0,22

Zależność reaktywności anionu od obecności kationu

Na reaktywność anionu znacząco wpływa stopień asocjacji z odpowiadającym mu kationem. Wzajemne oddziaływania kation-anion powodują większą stabilizację anionu i mniejszy przyrost energii oddziaływań kulombowskich w kompleksie aktywnym. Przechodząc od dużego kationu tetrabutylamoniumowego do małego kationu litu, reaktywność odpowiadających im halogenków w reakcji substytucji nukleofilowej (brosylanu n-butylu w acetonie) ulega zmianie. W przypadku soli czwartorzędowych zmienia się w następującej

kolejności: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, natomiast halogenki litu wykazują reaktywność charakterystyczną dla rozpuszczalników protonowych w następującej kolejności: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Takie zależności mają związek z rosnącą dezaktywacją anionu w parze jonowej na skutek wzrostu gęstości ładunku.

Reaktywność anionów w fazie skondensowanej rośnie wraz ze zmniejszaniem się solwatacji i asocjacji z kationem. Niezwykle istotną rolę odgrywa w tego typu reakcjach rozmiar kationu. Na przykładzie reakcji substytucji nukleofilowej bromobutanu w dioksanie można zaobserwować wzrost reaktywności jonu fenoksylogo przy zastąpieniu jonu K^+ dużym kationem tetrabutylamoniowym. Podobny efekt uzyskuje się przez maskowanie kationu potasowego za pomocą makrocyclicznego ligandu – perhydrodibenzo-18-korona-6, (PHDB-18C6). Reaktywność serii anionów (Cl^- , Br^- , I^- , N_3^- , CN^- , SCN^-) znacznie wzrasta (2-8-krotnie), jeśli czwartorzędowy kation tributyloheksadecylofosfoniowy $\text{Bu}_3\text{P}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ zastąpi się kompleksem $[(2.2.2, \text{C}_{14}) \supset \text{K}^+]$. W tego typu kompleksie kation K^+ jest całkowicie otoczony przez kryptand (2.2.2, C_{14}). Z kolei skala nukleofilowości ($\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$) dla kompleksów halogenków metali alkalicznych M^+Hal^- ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+) z lipofilowym kryptandem (2.2.2, C_{14}) różni się od tej, uzyskanej w przypadku kompleksów z ligandem PHDB-18C6 ($\text{Br}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^-$ dla K^+Hal^- ; $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ dla Li^+Hal^-) (Tabela 4).

Tabela 4. Reaktywność anionów w kompleksach $(\text{PHDB-18C6} \supset \text{M}^+)\text{Y}^-$ i $[(2.2.2, \text{C}_{14}) \supset \text{M}^+)\text{Y}^-$ w reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ z metylosulfonianem n-oktylu w bezwodnym chlorobenzenu w temp. 60°C

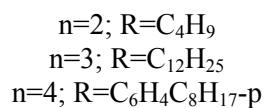
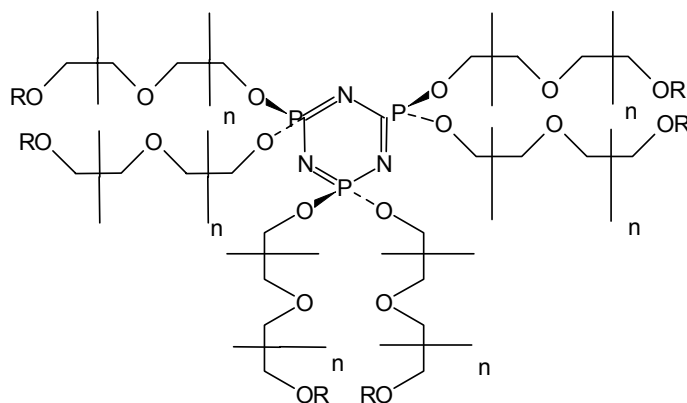
MY	$10^3 k [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	
	PHDB-18C6	2.2.2, C_{14}
LiCl	1,5	-
LiBr	12,7	43
LiI	26,3	15
KCl	8,6	50,8
KBr	20	36,6
KI	16	14,5

W przypadku eterów koronowych, ligand nie wykazuje wysokich zdolności separacji pary jonowej. W tych układach można zaobserwować oddziaływanie anionu z kationem, mianowicie ze wzrostem gęstości ładunku anionu maleje reaktywność pary jonowej. Z kolei, dobra separacja pary jonowej w przypadku kompleksów z lipofilowymi kryptandami, prowadzi do znacznego wzrostu reaktywności anionów [15].

Reaktywność anionów w warunkach PTC

Zachowanie się anionów w warunkach PTC zasadniczo odbiega od obserwowanego w protonowych lub obojętnych rozpuszczalnikach dipolowych. W przypadku reakcji (1) skala reaktywności przedstawia się następująco: $N_3^- > CN^- > Br^- \approx I^- > Cl^- > SCN^-$.

W warunkach homogenicznych w DMSO i metanolu kolejność reaktywności anionów jest zgodna z uzyskaną przy stosowaniu dipolowych, obojętnych rozpuszczalników ($CN^- > N_3^- > CN^- > Cl^- > Br^- > I^- > SCN^-$) i protonowych rozpuszczalników ($N_3^- = I^- > CN^- > Br^- > SCN^- > Cl^-$). Przyczyną zaistniałych rozbieżności jest przede wszystkim uwodnienie czwartorzędowej soli, jak również obecność substratu w fazie organicznej. Z kolei stopień uwodnienia zależy od właściwości samego anionu, gdyż to z nim początkowo wiąże się woda. Liczba uwodnienia anionu ma związek z jego rozmiarami (wielkość rośnie od jonu Cl^- , Br^- aż do jonu I^-), a także ze stopniem rozproszenia ładunku (wielkość rośnie od jonu CN^- , N_3^- do jonu SCN^-). W przypadku reakcji (2), jeśli w roli katalizatorów użyto polipodandy cyklofosfazenowe (Rysunek 1), wówczas skala nukleofilowości dla soli sodowych zmienia się następująco: $I^- > C_6H_5O^- > SCN^- > C_6H_5CH_2COO^-$ i wykazuje podobieństwo do uzyskanej w przypadku użycia PHDB-18C6. Podobnie, reaktywność mierzona dla halogenków litu w bezwodnym chlorobenzenu jest jednakowa dla otwartołańcuchowych i cyklicznych ligandów ($I^- > Br^- > Cl^-$). Ze względu na gorszą separację pary jonowej w kompleksach z polipodandami, niż w przypadku kryptandów, wraz ze wzrostem gęstości ładunku anionu maleje ich reaktywność [14].



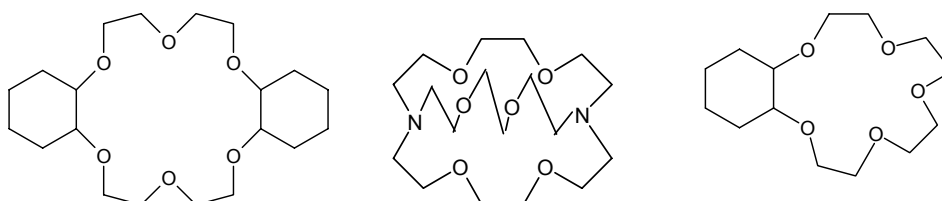
Rys. 1

Związki makrocykliczne jako katalizatory przeniesienia fazowego

W rozpuszczalnikach o małej wartości stałej dielektrycznej, gdzie dominują pary jonowe lub ich agregaty, energia oddziaływań między kationem i anionem może być zmniejszona poprzez zwiększanie odległości między nimi. Można tego dokonać przez zastosowanie:

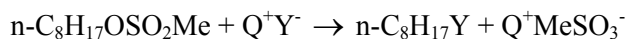
- czwartorzędowej soli oniowej, o dużej masie cząsteczkowej, zamiast małego kationu metalu w soli;
- specyficznego rozpuszczalnika solwującego kationy;
- czynników kompleksujących kationy, takich jak ligandy makro-(poli)-cykliczne.

Lipofilowe ligandy polieterowe (etery koronowe, kryptandy), przedstawione na Rysunku 2, tworzą trwałe kompleksy inkluzyjne z alkaliowymi i solami metali ziem alkalicznych w niskopolarnych rozpuszczalnikach [18]. Proces kompleksowania polega na przekształcaniu małego kationu M^+ w kation $[\text{lig} \supset M^+]$ o dużej objętości, który jest znacznie lepiej rozpuszczalny w fazie organicznej.



Rys. 2

Jeżeli prześledzi się przebieg reakcji substytucji nukleofilowej (6) przy zastosowaniu czwartorzędowej soli $C_{16}H_{33}P^+Bu_3Y^-$ i kompleksów związków makrocyklicznych $(\text{lig} \supset K^+)Y^-$, to zgodnie z danymi zawartymi w Tabeli 5, nukleofilowość anionów wzrasta i osiąga wartość pięć razy większą w przypadku użycia lipofilowych kryptandów $[(2.2.2, C14) \supset K^+]Y^-$, niż w przypadku soli oniowej [18].



gdzie: $Q^+ = C_{16}H_{33}P^+Bu_3$, $(\text{PHDB-18C6} \supset K^+)$, $(2.2.2, C14 \supset K^+)$,
 $Y = N_3^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, C_6H_5O^-$.

(6)

Tabela 5 Aktywacja anionów przy udziale czwartorzędowej soli i kompleksów (lig $\supset \text{K}^+$) Y^- w reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ w chlorobenzenie w temp. 60°C

Y^-	$k \cdot 10^3 [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$		
	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}^+\text{Bu}_3$	(PHDB-18C6 $\supset \text{K}^+$)	(2.2.2,C14 $\supset \text{K}^+$)
N_3^-	70	89	150
Cl^-	20	12	51
Br^-	8,1	13	37
I^-	3,0	9,2	14,5
SCN^-	0,75	1,1	1,5

Okazuje się, że najbardziej efektywne są kryptandy, ze względu na najskuteczniejsze rozdzielanie kationu i anionu w kompleksach. Ze względu na wysoką cenę cyklicznych ligandów poszukuje się innych, równie skutecznych katalizatorów, które wiążą wysoką zdolność kompleksacji w niskopolarnych rozpuszczalnikach ze stabilnością chemiczną i łatwą dostępnością. W tej roli doskonale sprawdzają się polipodandy cyklofosfazenowe przedstawione na Rys. 1.

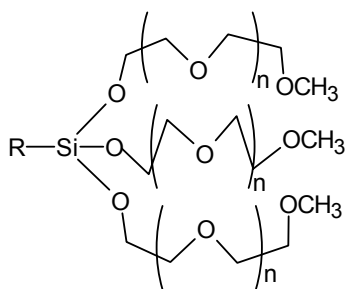
Liniowa zależność uzyskanych stałych szybkości ($k_{\text{obs.}}$) od stężenia kompleksu MY wskazuje, że pary jonowe w tych kompleksach odznaczają się tą samą reaktywnością, jak w przypadku kompleksów z solami onionowymi. Okazuje się również, że wszystkie wyniki są porównywalne z tymi uzyskanymi dla eterów koronowych. Aktywacja anionów przez niecykliczne ligandy w tych samych warunkach jest niewiele słabsza, niż przy zastosowaniu cyklicznego PHDB-18-korona-6. Zatem w roli aktywatorów anionów znacznie tańsze polipodandy cyklofosfazenowe stanowią alternatywę dla bardziej skomplikowanych cyklicznych układów. Poza znacznym obniżeniu kosztów, innymi zaletami otwartołańcuchowych ligandów jest ich stosunkowo niska toksyczność.

Zastosowanie Si-podandów w katalizie międzyfazowej

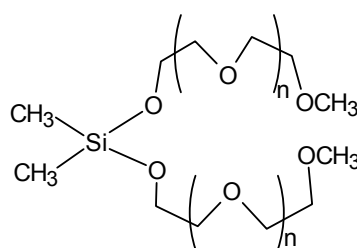
Właściwości kompleksujące Si-podandów, a zwłaszcza kompleksowanie soli metali alkalicznych, nawet w roztworach o małej polarności, są wykorzystywane z dobrym skutkiem w katalizie międzyfazowej. Phase Transfer Catalysis jest jedną ważniejszych metod umożliwiającą przebieg wielu przemian chemicznych. Po raz pierwszy zastosowanie podandów właśnie w katalizie międzyfazowej zostało opisane i opublikowane przez Lehmkuhla *et al.*[19], który pracował nad różnymi reakcjami substytucji nukleofilowej bromku benzylu z fluorkami, cyjankami, itp. Polipodandy są przekonującą alternatywą dla cyklicznych eterów koronowych i kryptandów, przede wszystkim ze względu na niskie koszty, nietoksyczność oraz wysoką efektywność. Ponadto istnieje

możliwość regulowania ich właściwości kompleksujących poprzez zmianę i modyfikację ich budowy, co czyni z nich odpowiednie ligandy do zastosowania w katalizie międzyfazowej [20].

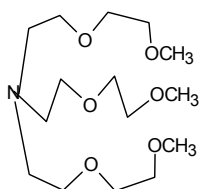
Otrzymane przez nas Si-podandy okazały się wydajnymi katalizatorami dla reakcji aktywowanych anionem (anion promoted) substytucji nukleofilowej, redukcji, alkilacji itp., prowadzonych w warunkach SL PTC (Solid Liquid Phase Transfer Catalysis). W tej pracy prezentowane są reakcje z udziałem trzech z nich jako katalizatorów, a otrzymane wyniki porównano z rezultatami uzyskanymi w reakcjach z udziałem PHDB 18C6, PEG 400 Me₂ oraz tridentem (tris(polioxalkil)aminą).



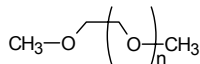
EtSi43
EtSi93



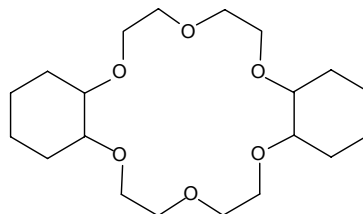
Me₂Si92



Trident

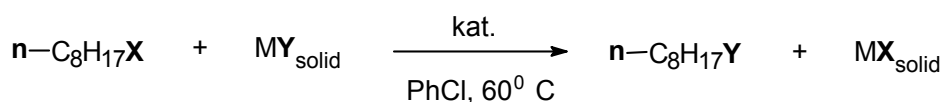


PEG 400 Me₂



PHDB 18C6

Aktywność katalityczna Si-podandów pokrywa się z ich możliwością kompleksowania. Można to zaobserwować na przykładzie typowej reakcji substytucji nukleofilowej S_N 2 w warunkach SL-PTC.



(7)

Szybkość reakcji badano za pomocą chromatografii gazowej. Do zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne reaktora wprowadzono 12.5 mmola soli nieorganicznej (NaI lub KI), a następnie przygotowany wcześniej roztwór liganda. Próbkę pobierano w określonych odstępach czasu. Po odwirowaniu każdorazowo wykonano pomiar na chromatografie gazowym, przy czym wcześniej wprowadzono dokładne stężenie dodekanu. Na podstawie stężenia jodku n-oktylu określono stopień przereagowania reagentów. Reakcję prowadzono do momentu, kiedy stopień konwersji osiągnął wartość 90%.

Najszybszy proces obserwowano z udziałem Si-katalizatorów EtSi93 i Me₂Si92, które charakteryzują się najlepszymi możliwościami kompleksującymi. Wartości stałych szybkości reakcji dla Si-podandów EtSi93 i Me₂Si92 są porównywalne z wynikami uzyskanymi przy użyciu PHDB18C6 jako katalizatora, natomiast w przypadku EtSi43, o krótszych łańcuchach polioxaetylenowych i mniejszej ich liczbie, wartości te są podobne do tych, które zostały uzyskane przy użyciu tridentu, powszechnie uważanego, za jeden z „podstawowych” katalizatorów dla reakcji SL PTC [19].

Tabela 6. Aktywność katalityczna Si-podandów i ligandów polieterowych w reakcji S_N2 w warunkach SL-PTC (w chlorobenzenu)

X	Y	Czas trwania reakcji (h) mierzona czasem przereagowania reagentów						
		Bez kat.	EtSi43	EtSi93	Me ₂ Si92	PHDB18C6	PEG400Me ₂	Trident
OSO ₂ CH ₃	NaI	>70	2,1	0,6	0,9	0,7	5,0	2,3
OSO ₂ CH ₃	KI	a	~10	2,2	3	3,3	6	7
Br	NaI	b	8	1,8	4,5	1,2	4,2	6
OSO ₂ CH ₃	NaBr	113	32	29	31	57	57	47

a – 24% przereagowania po 4 dniach

b – 4% przereagowania po 6 dniach

Podobna sytuacja występuje w badaniach nad reakcjami (8) i (9), w których Si-podandy EtSi93 i Me₂Si92 zachowują się tak samo, jak eter koronowy PHDB18C6.

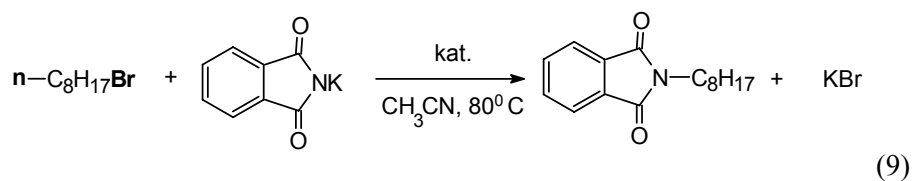
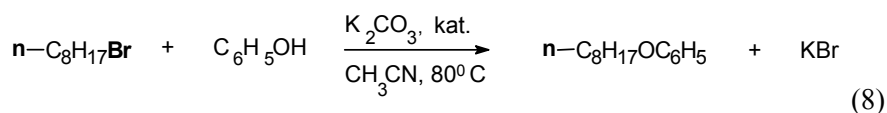


Tabela 7. Aktywność katalityczna Si-podandów (EtSi93 i Me₂Si92) i ligandów polieterowych (PHDB18C6 i PEG400Me₂) w reakcjach (8) i (9) substytucji nukleofilowej w warunkach SL-PTC

Katalizator	Czas trwania reakcji (h)	
	(8)	(9)
bez kat.	8	32
EtSi93	3	3,8
Me ₂ Si92	3	4,5
PHDB18C6	2,3	3,3
PEG400Me ₂	7	10,7

Si-polipodandy sprawdziły się jako katalizatory w reakcjach katalizy międzyfazowej oraz jako rozpuszczalniki w badaniach kinetycznych reakcji organicznych, dzięki swoim wyjątkowym właściwościom, umożliwiającym solwatację wewnątrzcząsteczkową (oddziaływania typu gość-gospodarz) oraz izolację kationów (jonów) od wpływu innych cząsteczek.

Literatura

- [1] A. Maia D. Landini, A. Maccioni, *J. Polymer Science*, **69**, 476, 1993.
- [2] D. Landini, A. Maia, *J. Chem.Soc., Chem. Comm.*, 1041, 1984.
- [3] A.A. Varnek, A. Maia, D. Landini, A. Gamba, G. Morosi, G. Podda, *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 113, 1993.
- [4] A. Gobbi, D. Landini, A. Maia, G. Delogu, G. Podda, *J. Org. Chem.*, **59**, 5059, 1994.
- [5] A. Maia, D. Landini, S. Petricci, *Supramolecular Chem.*, **11**, 289, 2000.
- [6] D. Albanese, D. Landini, A. Maia, M. Penso, *J. Org. Chem.*, **40**, 2396, 2001.
- [7] A. Gobbi, D. Landini, A. Maia, S. Petricci, *J. Org. Chem.*, **63**, 5356, 1998.
- [8] M. Małkosza, I. Kryłowa, *Tetrahedron Lett.*, **55**, 6359, 1999.
- [9] M. Małkosza, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 439, 1975.
- [10] D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 2796, 1978.
- [11] M. Małkosza, "Modern Synthetic Methods", 1976.
- [12] C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195, 1971.
- [13] C. M. Starks, R. M. Owens, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3613, 1973.
- [14] D. Landini, A. Maia, G. Podda, D. Secci, Y. Ming Yan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1721, 1992.
- [15] D. Landini, A. Maia, *Gazz. Chim. Italiana*, **123**, 19, 1993.
- [16] D. Landini, A. Maia, G. Podda, *J. Org. Chem.*, **47**, 2264, 1982.
- [17] D. Landini, A. Maia, A. Rampoldi, *J. Org. Chem.*, **51**, 5475, 1986.
- [18] A. Maia, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 697, 1995.
- [19] G.W. Gokel, O. Murillo, "Podands, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 1996, 1-34.
- [20] A. Maia, D. Landini, B. Łęska, G. Schroeder, *Tetrahedron Lett.*, w druku.

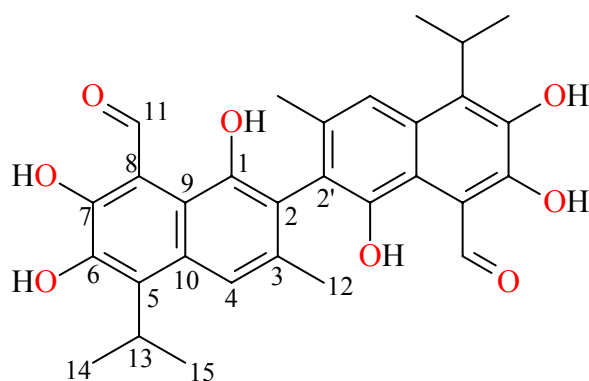
Rozdział 4

Badania nowych pochodnych gossypolu z ligandami typu etery koronowe i łańcuchy polioksaalkilowe* Piotr Przybylski, Grzegorz Schroeder, Bogumił Brzezinski

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

1. GOSSYPOL

Gossypol, 2,2'-bis(8-formylo-1,6,7-trihydroksy-5-izopropyl-3-metylnaftalen) (Rysunek 1) jest związkiem symetrycznym posiadającym sześć grup hydroksylowych oraz dwie grupy aldehydowe. Ze względu na zahamowaną rotację wokół wiązania 2,2' związek ten może występować w dwóch formach enancjomerycznych S i R [1-3].



Rysunek 1. Struktura gossypolu

Gossypol jest żółtym pigmentem występującym w roślinach z gatunku

* Praca wykonana w ramach grantu PBZ- KBN-060 T09 2001 29



Rysunek 2. Wygląd rośliny *Gossypium herbaceum*

Gossypium (bawełnicowate) [4, 5]. Istnieje 39 odmian bawełny, które wywodzą się z czterech podstawowych: *Gossypium herbaceum* (Afryka oraz Azja Zachodnia, Rysunek 2), *Gossypium arboreum* (Pakistan i Indie), *Gossypium barbadense* (Ameryka Południowa) oraz *Gossypium hirsutum* (Meksyk).

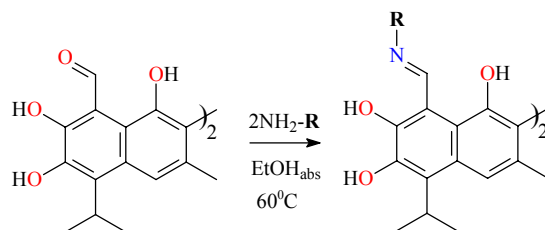
Najwięcej gossypolu znajduje się w nasionach bawełny (od 0.4 do 1.7%). Z tego powodu gossypol jest najczęściej izolowany z nasion bawełny przez ekstrakcję i przeprowadzenie go w kompleks z kwasem octowym [4, 6-10]. Ciekawym faktem jest to, że tylko racemat tworzy odpowiedni krystaliczny kompleks z kwasem octowym. Takich kompleksów nie tworzą pojedyncze enancjomery gossypolu i dlatego w tej metodzie izolacji nadmiar któregośkolwiek z enancjomerów w ekstrakcie zostaje utracony. W Zakładzie Biochemii UAM izolowany jest gossypol z nasion bawełny *Gossypium herbaceum*, ze względu na jego wysoką cenę (1000 euro za około 1 g gossypolu).

Gossypol jak i jego pochodne typu zasad Schiffa wykazują dużą i szeroką aktywność biologiczną. Najważniejsze, poznane do tej pory, właściwości biologiczne zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Aktywność biologiczna gossypolu i jego pochodnych

Gossypol	Zasady Schiffa gossypolu
(-) Gossypol ma zdolność do hamowania spermatogenezy – używany jako jedyny środek antykoncepcyjny dla mężczyzn [11-18].	Wysoka aktywność jako środki przeciwko malarii [25].
Aktywność przeciwko wirusom między innymi hamowanie replikacji HIV in vitro [19-21].	Aktywniejsze w hamowaniu replikacji HIV in vitro niż Gossypol [26-28].
Kompetycyjny inhibitor dehydrogenazy mleczanowej (LDH) [22].	Właściwości antyrakowe [23, 27, 29]
Posiada zdolność do zrywania łańcuchów DNA i aktywność w tym procesie wzrasta w obecności jonów metali takich jak Fe czy Cu. [23].	Właściwości przeciwbakteryjne [58]
Badany jako lek przeciwko rakowi skóry, rakowi płuc oraz leukemii (okazał się aktywniejszy w terapii niż cis-platyna, melphalan i dacarbazine) [24].	

Problem z zastosowaniem czystego gossypolu w terapii tkwi w jego toksyczności $LD_{50} = 720 \pm 57$ mg/kg (dawka doustna), która jest związana z obecnością dwóch grup aldehydowych w cząsteczce [30, 31]. Natomiast pochodne gossypolu takie jak zasady Schiffa wykazują porównywalną lub większą aktywność biologiczną niż gossypol, przy jednocześnie znacznie niższej toksyczności [32, 33]. Z tych powodów w aktualnych badaniach otrzymane zostały nowe zasady Schiffa z

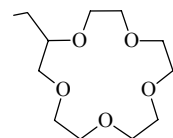


R = n-butyloamina (**GSCB 1**)

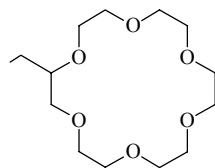
5-hydrokso-3-oksa-pentylamina
(**GSCB 2**)

3,6,9-trioksa-oktylamina
(**GSCB 3**)

3,6,9,12,15,18,21,24-oktaoksa-
pentakosylamina
(**GSCB 4**)

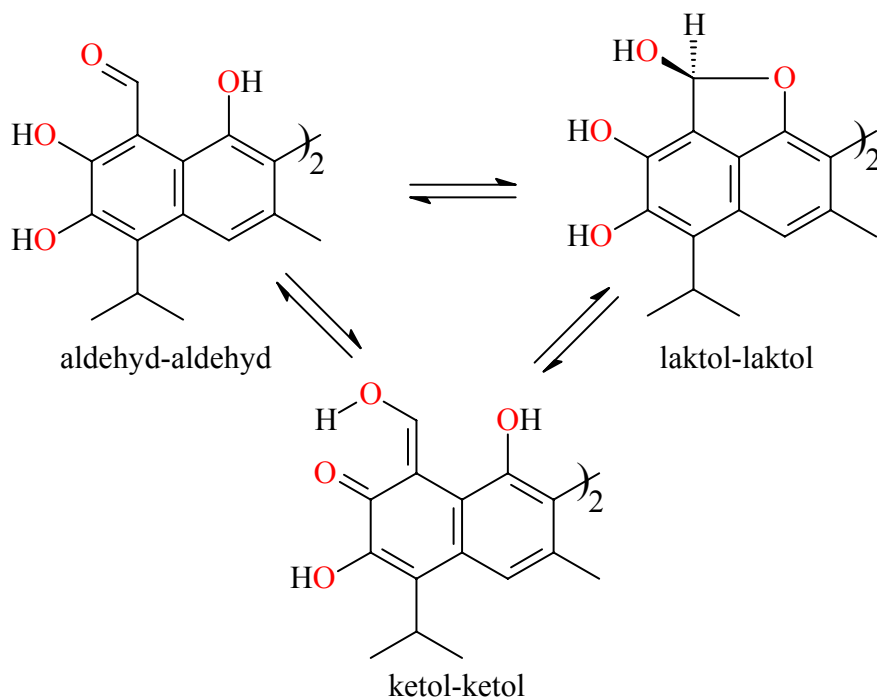


2-(aminometylo)-15-korona-5
(**GSCB 5**)



2-(aminometylo)-18-korona-6
(**GSCB 6**)

Rysunek 3. Struktury zasad Schiffa



Rysunek 4. Formy tautomeryczne gossypolu

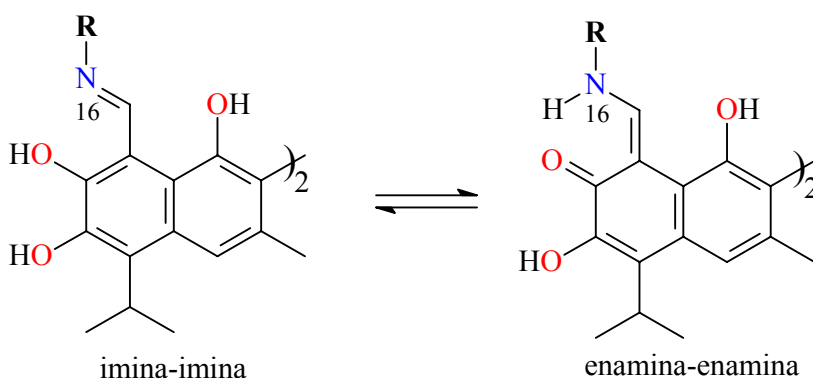
aminami podstawionymi łańcuchami polioksaalkilowymi, a także z aminami zawierającymi etery koronowe. Jako układ odniesienia otrzymano także zasadę Schiffa gossypolu z n-butyloaminą. Struktury badanych związków przedstawiono na Rysunku 3.

Rozstrzygającym elementem uzyskania zasad Schiffa przedstawionych na Rys. 3 było opracowanie wieloetapowych syntez odpowiednich amin.

Otrzymane zasady Schiffa gossypolu, podobnie jak gossypol, mogą występować w różnych formach tautomerycznych. We wcześniejszych pracach wykazano, że gossypol w roztworze może istnieć w trzech formach tautomerycznych [34-43]. Są to formy aldehydowo-aldehydowa, laktolowo-laktolowa i ketolowo-ketolowa, przedstawione na Rys. 4. W roztworze chloroformowym gossypol istnieje głównie w formie aldehydowo-aldehydowej, podczas gdy w rozpuszczalnikach bardziej polarnych takich jak DMSO, forma laktolowo-laktolowa jest w równowadze dynamicznej z formą aldehydowo-aldehydową. W roztworach alkalicznych występuje głównie forma ketolowo-ketolowa [43].

2. ZASADY SCHIFFA GOSSYPOLU

Zasady Schiffa gossypolu mogą występować tylko w dwóch formach tautomerycznych - iminowo-iminowej, która jest analogiczną formą do formy aldehydowo-aldehydowej oraz enaminowo-enaminowej, będącej analogiczną do



Rysunek 5. Formy tautomeryczne zasad Schiffa gossypolu formy ketolowo-ketolowej gossypolu [45-51]. Te dwie formy tautomeryczne przedstawione są na Rys. 5.

Formy tautomeryczne otrzymanych nowych zasad Schiffa gossypolu zostały określone na podstawie badań spektroskopowych FT-IR a także ^1H , ^{13}C oraz ^{15}N NMR [46-48].

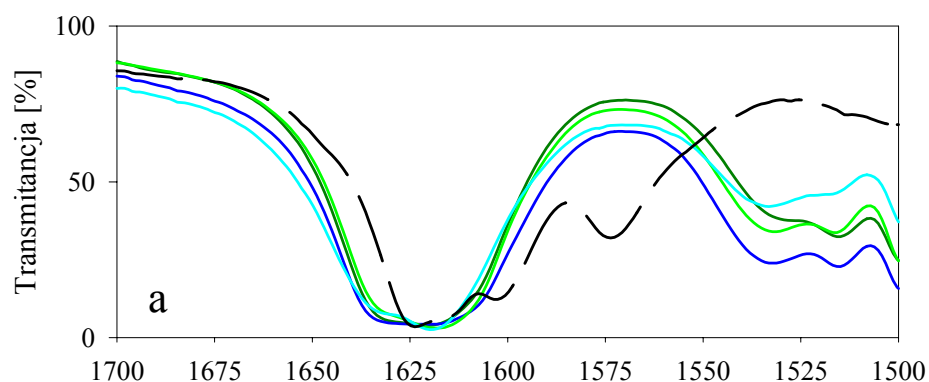
Na Rys. 6a przedstawiono widma FT-IR zasad Schiffa gossypolu z n-butyloaminą i łańcuchami polioksaalkiloaminowymi, a na Rys. 6b odpowiednie widma zasad Schiffa z eterami koronowymi (linie ciągłe, kolory czarne i szare). Dla porównania na obu rysunkach przedstawiono także widmo gossypolu (linia przerywana). Widma FT-IR wszystkich badanych zasad Schiffa są bardzo podobne. Porównanie tych widm z widmem gossypolu wskazuje, że pasmo drgań rozciągających $\nu(\text{C}=\text{C})$ charakterystyczne dla formy aldehydowo-aldehydowej pierścienia naftalenowego gossypolu nie jest obserwowane w widmach zasad Schiffa. Natomiast w widmach tych pojawiają się dwa nowe pasma przy 1532 i 1515 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających pierścienia naftalenowego formy enaminowo-enaminowej (Rys. 5). Na tworzenie formy enaminowo-enaminowej w zasadach Schiffa wskazuje także pasmo drgań rozciągających grupy karbonylowej $\nu(\text{C}=\text{O})$, pojawiające się przy około 1635 cm^{-1} . Podobne pasma były wcześniej obserwowane dla formy ketolowo-ketolowej gossypolu.

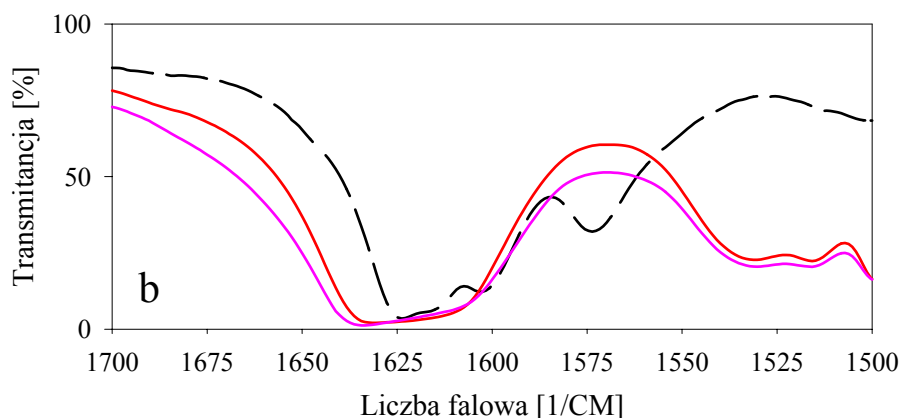
Dalszych dowodów przemawiających za istnieniem form enaminowo-enaminowych zasad Schiffa gossypolu dostarczyły ich widma ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR.

W widmach ^1H NMR badanych zasad Schiffa (Tabela 2) obecny jest sygnał przy około 13.3 ppm, który jest multipletem. Sygnał ten pochodzi od protonu zlokalizowanego przy atomie azotu. Tak wysoka wartość przesunięcia chemicznego jest wynikiem zaangażowania protonu $\text{N}_{16}\text{-H}$ w wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe z grupą karbonylową pierścienia naftalenowego $\text{C}_7=\text{O}$ oraz efektu odsłaniającego atomu azotu. Multipletowość tego sygnału jest wywołana sprzężeniem spinowo-spinowym protonu N-H z sąsiednimi protonami pochodzącymi z łańcucha polioksaalkilowego oraz protonem przy atomie węgla C_{11} . Sprzężenie spinowo-spinowe pomiędzy protonami $\text{N}_{16}\text{-H}$ i $\text{C}_{11}\text{-H}$ wywołuje pojawianie się sygnału

Tabela 2. Przesunięcia chemiczne sygnałów (ppm) w widmach ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR zasad Schiffa gossypolu i gossypolu

Związek	^1H NMR (ppm)		^{13}C NMR (ppm)	^{15}N NMR (ppm)
	H-N_{16}	H-C_{11}	C_7	N_{16}
Gossypol	-	11.13 (s)	155.6	-
GSCB1	13.35 (m)	9.70 (d)	172.4	-235.7
GSCB2	13.43 (m)	9.68 (d)	172.3	x
GSCB3	13.35 (m)	9.72 (d)	172.5	x
GSCB4	13.34 (m)	9.70 (d)	172.8	x
GSCB5	13.29 (m)	9.66 (d)	172.5	x
GSCB6	13.28 (m)	9.66 (d)	172.6	x





Rysunek 6. Widma FT-IR gossypolu (linia przerywana) oraz jego zasad Schiffa (linie ciągłe) zawierających: (a) łańcuchy polioksaalkilowe i n-butyłowe (b) etery koronowe.

pochodzącego od protonu $C_{11}\text{-H}$ we wszystkich widmach ^1H NMR zasad Schiffa jako dubletu obserwowanego przy około 9,7 ppm.

W widmach ^{13}C NMR zasad Schiffa (Tabela 2) pojawia się sygnał przy około 172 ppm charakterystyczny dla atomu węgla grupy karbonylowej $C_7=O$, podczas, gdy sygnał atomu węgla C_7 w formie aldehydowo-aldehydowej gossypolu położony jest przy ok. 156 ppm. Obserwacja ta jednoznacznie potwierdza wniosek o występowaniu formy enamiminowo-enaminowej w badanych zasadach Schiffa.

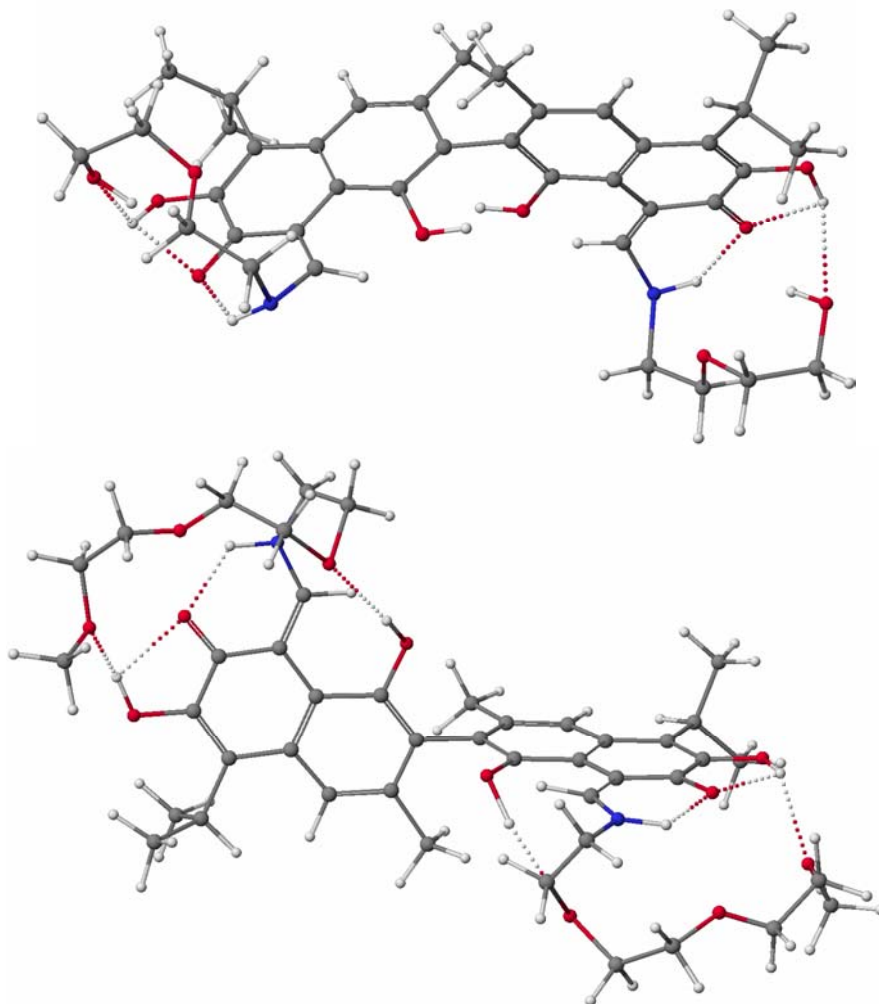
Lokalizację protonu na atomie azotu w formie enamiminowo-enaminowej potwierdzają także widma ^{15}N NMR zasad Schiffa w rozwarze i w ciele stałym (Tabela 2). Sygnał pochodzący od atomu azotu w widmie ^{15}N NMR GSCB1 obserwowany jest przy $-235,7$ ppm, podczas gdy analogiczny sygnał dla formy iminowo-iminowej powinien być obserwowany w zakresie od -60 do 100 ppm, jak wykazują widma zasad Schiffa pochodnych aldehydu salicylowego [52].

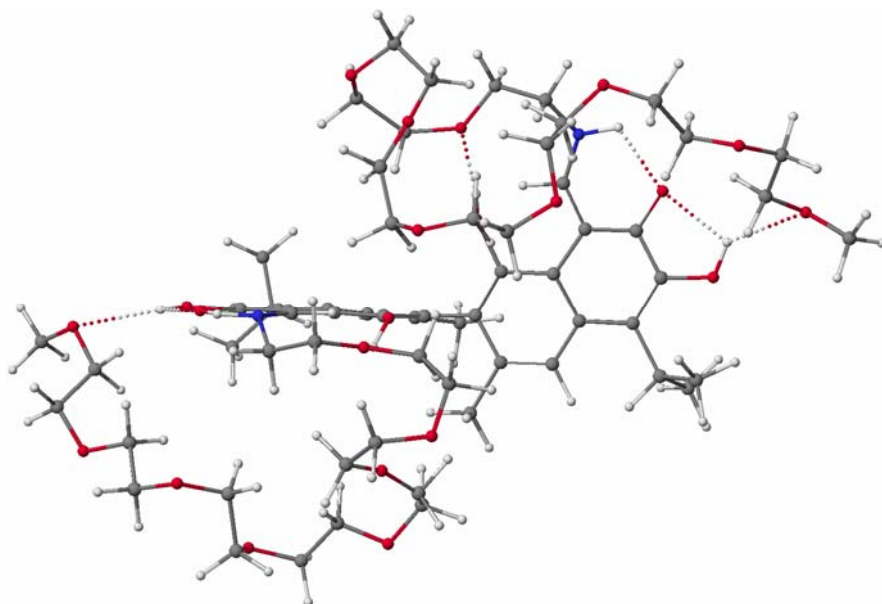
Forma enamiminowo-enaminowa zasad Schiffa gossypolu stabilizowana jest układem wiązań wodorowych tworzących się pomiędzy dwoma grupami hydroksylowymi $O_1\text{H}$ i $O_1'\text{H}$ oraz dwoma grupami hydroksylowymi $O_6\text{H}$ i $O_6'\text{H}$ a atomami tlenu łańcuchów polioksaalkilowych albo eterów koronowych, a także wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym pomiędzy protonem N-H i atomem tlenu grupy karbonylowej ($C_7=O$). Tworzone wiązania wodorowe w strukturach zasad Schiffa, obliczonych metodą semiempiryczną PM5, przedstawione są odpowiednio, na Rysunkach 7 i 8.

Wiązania wodorowe występujące w strukturach zasad Schiffa znajdują swe odbicia w widmach FT-IR oraz ^1H NMR.

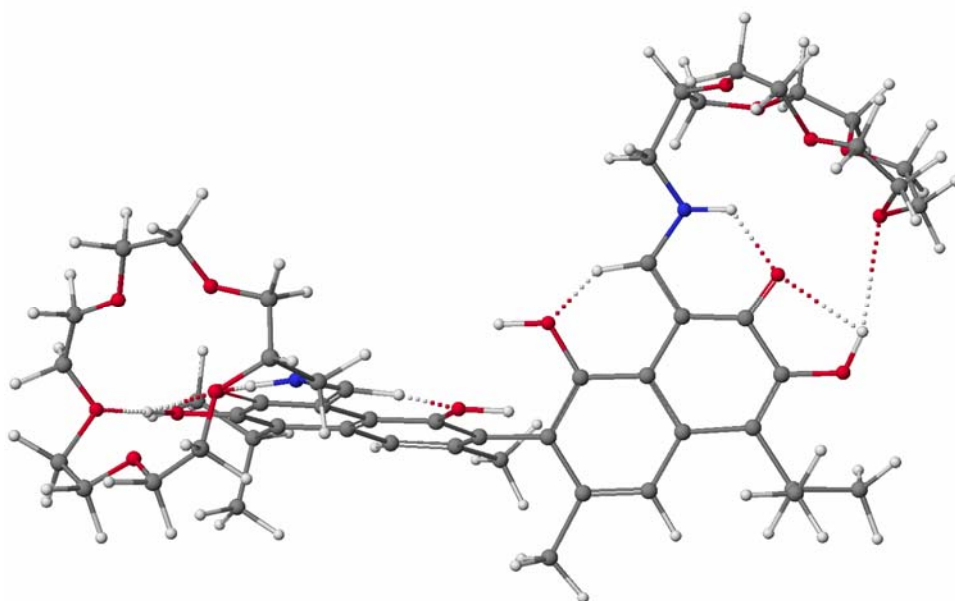
W widmach FT-IR zasad Schiffa w zakresie drgań $\nu(\text{OH})$ obserwujemy oddzielne pasma (Rysunek 9). Pasma położone przy większych wartościach liczb falowych około 3480 cm^{-1} jest przypisane drganiom rozciągającym grup OH w

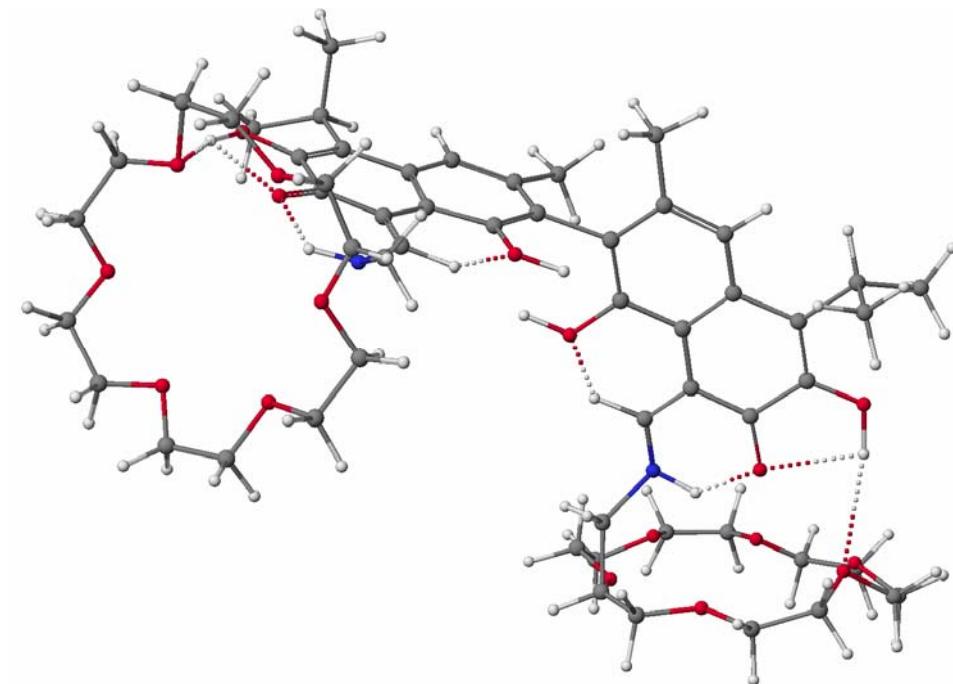
pozycjach 1,1', podczas gdy pasmo przy niższych częstościach około 3300 cm^{-1} jest przypisane drganiom rozciągającym grup OH w pozycjach 6,6'. Takie przypisanie jest zgodne z obserwacjami poczynionymi na podstawie widm ^1H NMR, obliczeń semiempirycznych metodą PM5 a także wcześniejszymi badaniami spektroskopowymi gossypolu [38, 39, 44]. Wszystkie grupy OH uwikłane są we względnie słabe wiązania





Rysunek 7. Struktury wybranych zasad Schiffa (GSCB2, GSCB3 i GSCB4) obliczone metodą PM5

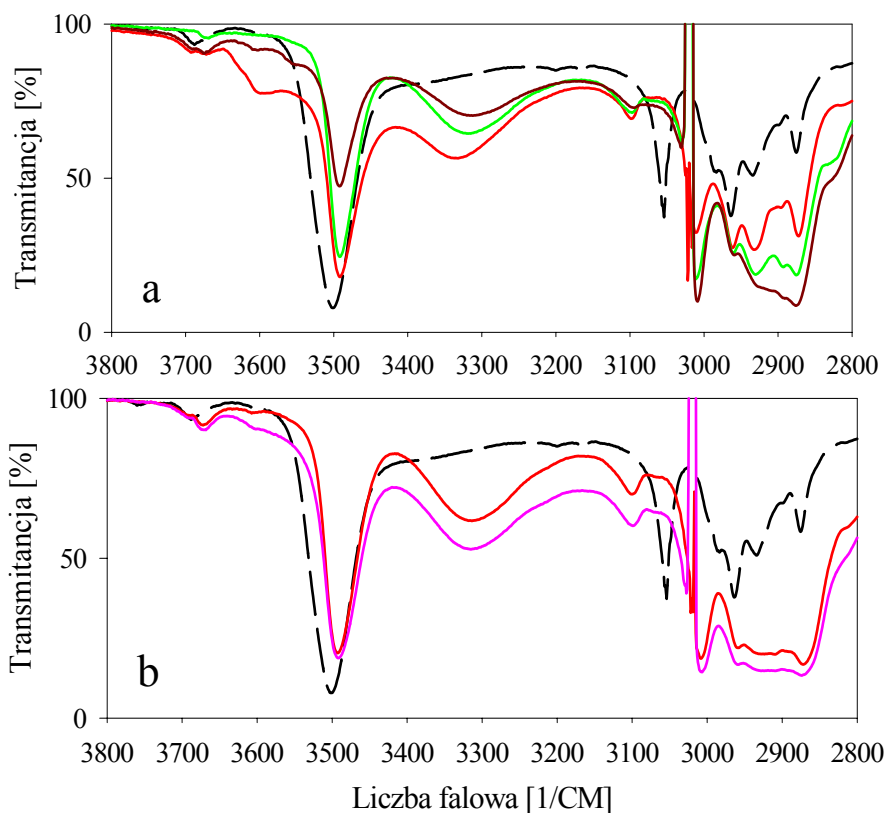




Rysunek 8. Struktury wybranych zasad Schiffa (GSCB5 i GSCB6) obliczone metodą PM5

Tabela 3. Przesunięcia chemiczne sygnałów protonów grup OH w widmach ^1H NMR gossypolu i jego zasad Schiffa

Związek	^1H NMR (ppm)		
	O_1H	O_6H	O_7H
Gossypol	5.74 (s)	6.46 (s)	15.19 (s)
GSCB2	5.71 (s)	7.94 (s)	-
GSCB3	5.76 (s)	8.02 (s)	-
GSCB4	5.82 (s)	8.04 (s)	-
GSCB5	5.59 (s)	8.04 (s)	-
GSCB6	5.58 (s)	8.05 (s)	-



Rysunek 9. Widma FT-IR (linia przerywana) gossypolu oraz (linie ciągłe) jego zasad Schiffa. (a) łańcuchy polioksaalkilowe (b) etery koronowe

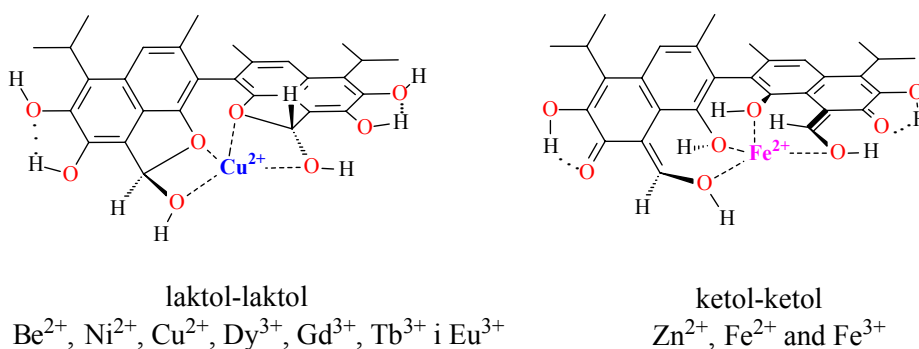
wodorowe, a ich moc nieco rośnie ze wzrostem długości łańcuchów polioksaalkilowych.

W widmach ^1H NMR obserwujemy osobne sygnały dla protonów grup hydroksylovych w pozycjach 1,1' i 6,6' odpowiednio przy około 5.7 ppm i zdecydowanie powyżej 6,0 ppm (Tabela 3). Z przedstawionych danych wynika, że grupy OH w pozycjach 6,6' są nieco silniej związane wodorowo niż grupy OH w pozycjach 1,1'.

3. KOMPLEKSY ZASAD SCHIFFA GOSSYPOŁU Z JONAMI METALI

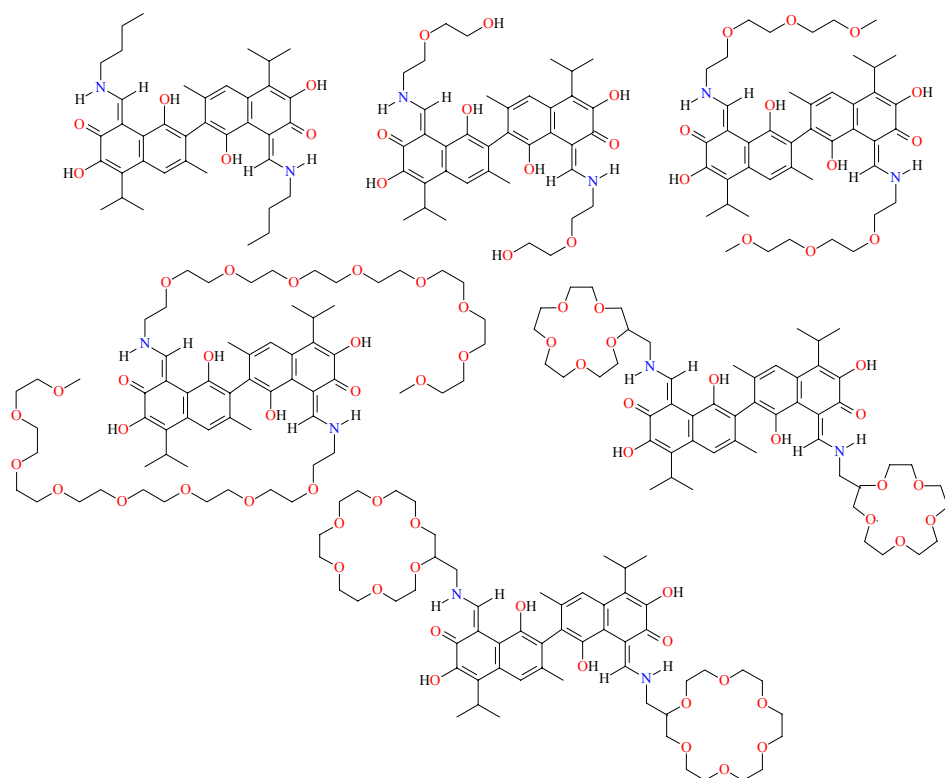
Wcześniejsze badania kompleksów gossypolu z jonami metali wykazały, że w kompleksach tych gossypol występować może w laktolowo-laktolowej lub ketolowo-ketolowej formie tautomerycznej (Rysunek 10) [35, 36, 53, 54]. Badania

te wykazały również, że cząsteczka gossypolu nie wykazuje właściwości kompleksowania jonów litowców.



Rysunek 10. Struktury kompleksów gossypolu z jonami metali

Nowe ligandy typu zasad Schiffa zawierające łańcuchy polioksaalkilowe oraz etery koronowe przedstawione na Rys. 11 posiadają właściwość kompleksowania różnych jonów metali, a w szczególności jonów jednowartościowych [55, 56].



Rysunek 11. Struktury nowych zasad Schiffa gossypolu

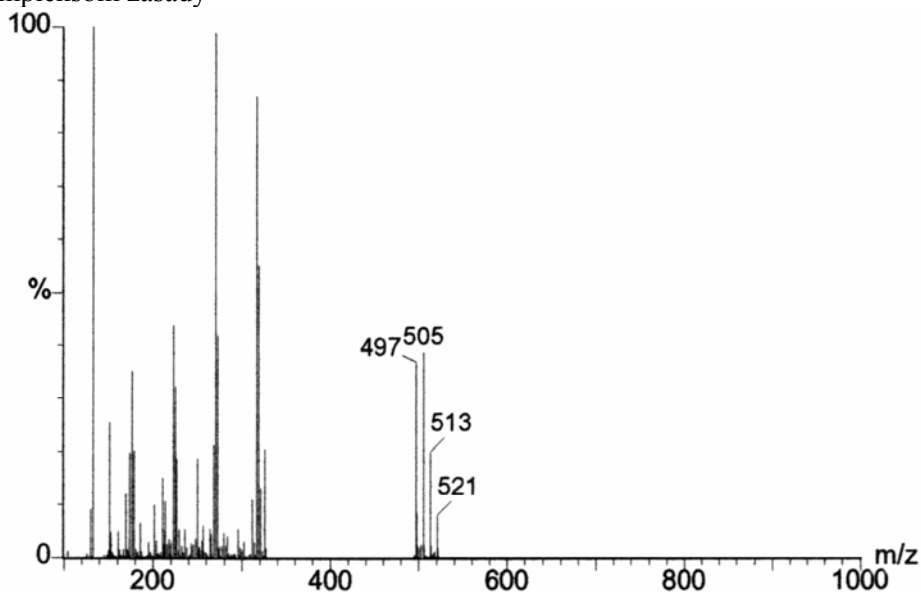
Tabela 4. Stechiometria kompleksów zasad Schiffa gossypolu z kationami wyznaczona na podstawie widm masowych metodą ESI

Zasada Schiffa gossypolu z:	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	1:2(315)	1:1(636)	-	-	-	-
NH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₂ H	1:2(347)	1:1(700)	-	1:1(732)	1:1(778)	-
NH ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃	1:2(405)	1:1 (816) 1:2(411)	1:1(832) 1:2 (427)	1:1(848)	1:1(894)	1:1(942)
NH ₂ CH ₂ korona-5	1:2 (491)	1:2 (497)	1:2 (513)	1:1 (1019) 1:2 (529)	1:1 (1065) 1:2 (575)	1:1 (1113) 1:2 (623)

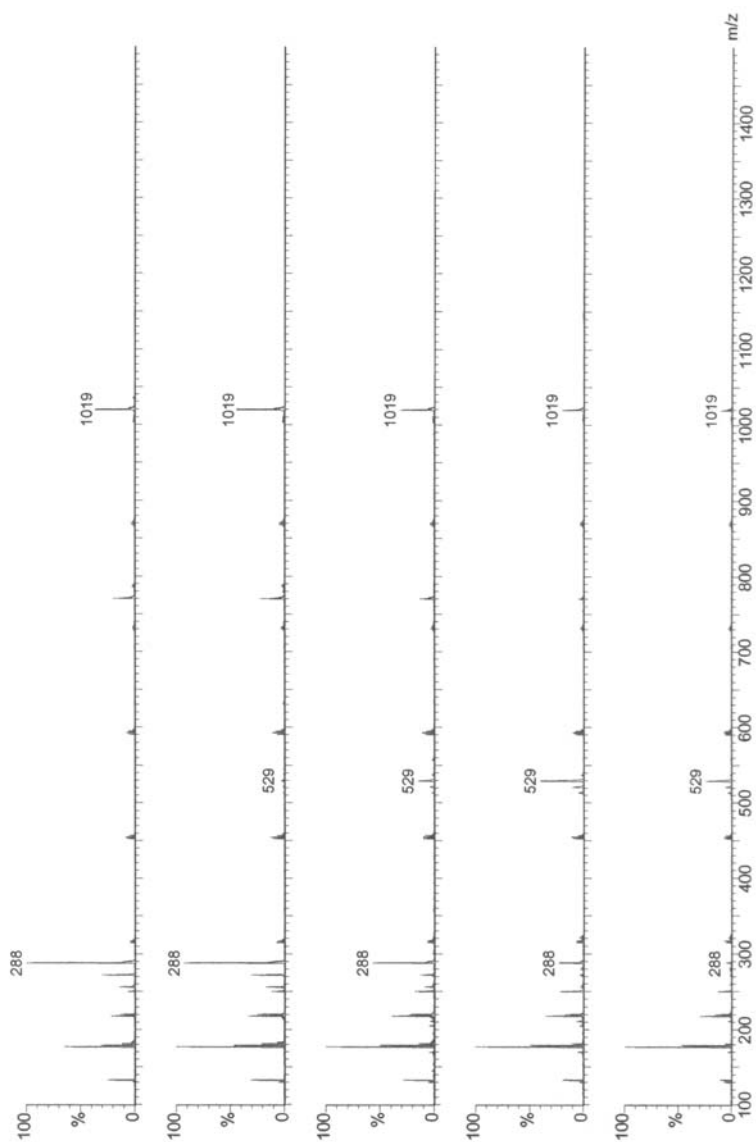
Stechiometria kompleksów badanych zasad Schiffa z jonami metali jak i ich względna trwałość zostały określone jedną z metod spektrometrii masowej - metodą ESI (Electrospray ionisation).

W Tabeli 4 przedstawione zostały wybrane wartości m/z obserwowane w widmach masowych kompleksów zasad Schiffa gossypolu z jednowartościowymi jonami metali oraz protonem. Dane te wskazują, że ze wzrostem łańcucha polioksaalkilowego wzrasta liczba kationów kompleksowanych przez te układy a także pojawiają się kompleksy o stechiometrii 1:2. W przypadku kompleksów zasad Schiffa z protonami tworzą się wyłącznie kompleksy o stechiometrii 1:2. Podobnego typu kompleksy o stechiometrii 1:2 tworzą także zasady Schiffa z eterami koronowymi.

Metoda ESI pozwala także na zbadanie selektywności kompleksowania jonów metali. Na Rys. 12 przedstawiono wybrane widmo masowe mieszaniny jonów litowców z zasadą Schiffa (GSCB5) zawierającą eter koronowy koronę-5. Każdy z jonów litowców został użyty w pięciokrotnym nadmiarze w stosunku do zasady Schiffa gossypolu zawierającej eter koronowy. W widmie masowym obserwowane są piki o m/z 505, 497, 513 i 521 odpowiadające odpowiednio kompleksom zasady



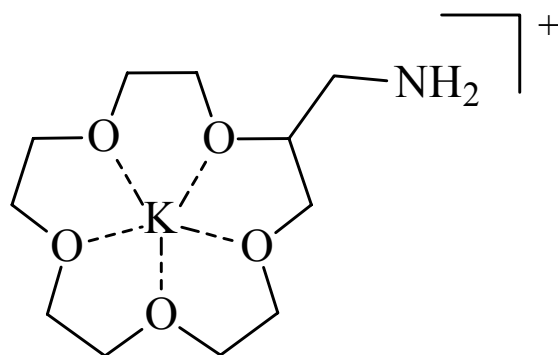
Rysunek 12. Widmo masowe ESI mieszaniny litowców z GSCB5, w przypadku gdy każdy z litowców został użyty w pięciokrotnym nadmiarze w stosunku do GSCB5



Rysunek 13. Widma masowe ESI kompleksów zasady GSCB5 z K⁺ przy zastosowaniu różnych wartości cv.

Schiffa z jonami Li^+Na^+ , 2Li^+ , 2Na^+ i Li^+K^+ . Wynik ten wskazuje, że zasada Schiffa najchętniej tworzy kompleksy z jonami litu i sodu, zdecydowanie gorzej z jonami potasu a z jonami cezu oraz rubidu nie tworzy kompleksów w obecności nadmiaru innych jonów litowców.

Metoda ESI przy zastosowaniu wzrastającego napięcia rdzenia tzw. „cone voltage” pozwala także rozstrzygnąć, który z kompleksów o stechiometrii 1:1 czy 1:2 zasady Schiffa gossypolu z jonami jednowartościowymi jest trwalszy. Odpowiednie widma masowe dla kompleksu zasady Schiffa zawierającej eter koronowy z jonami K^+ zostały przedstawione na Rys.13. Przy wartości $cv=30\text{V}$ obecne są piki m/z charakterystyczne dla kompleksów o stechiometrii 1:1 i 1:2. W miarę zwiększania wartości cv obserwujemy wzrost intensywności piku odpowiadającego kompleksowi o stechiometrii 1:1 kosztem stopniowego zaniku piku odpowiadającego kompleksowi o stechiometrii 1:2. Wynik ten wskazuje, że stabilniejszym kompleksem jest kompleks zasady Schiffa o stechiometrii 1:1. Poza tym, w widmach obserwuje się ze wzrostem wartości cv także wzrost intensywności piku o wartości m/z 288, odpowiadający skompleksowanej części zasady Schiffa (aminy eteru koronowego) z jonem potasu (Rysunek 14). Kompleks ten pojawia się w wyniku wzrastającej fragmentacji liganda przy wyższych wartościach cv .

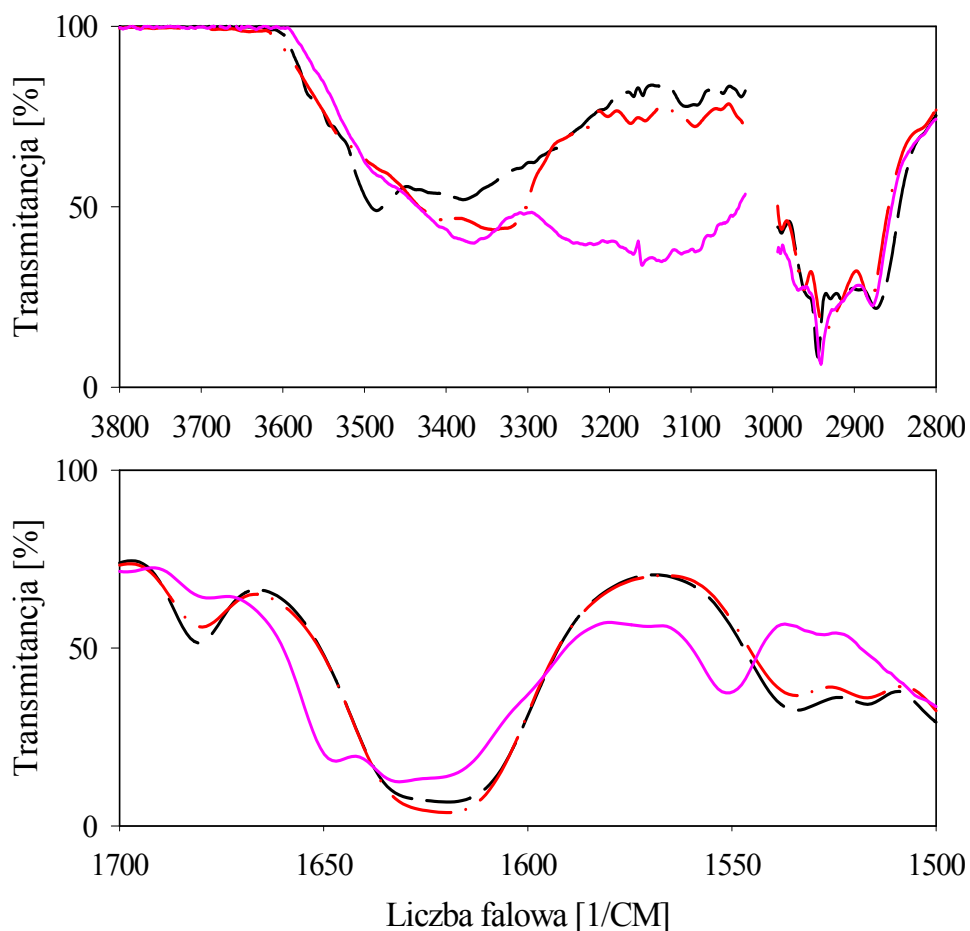


Rysunek 14. Struktura kompleksu o $m/z=288$ powstającego w wyniku fragmentacji ligandu

Struktury kompleksów zasad Schiffa, a w szczególności określenie form tautomerycznych w których te kompleksy występują, zostały wyznaczone na podstawie badań spektroskopowych FT-IR i ^1H NMR [55, 56].

Wybrane widma FT-IR zasady Schiffa GSCB5 oraz jej kompleksów z dwoma protonami i dwoma jonami potasu, przedstawiono na Rys. 15, w dwóch różnych zakresach liczb falowych. Porównanie tych widm wskazuje, że

protonowanie cząsteczki GSCB5 prowadzi do drastycznych zmian w obrazie widma. Przede wszystkim, pojawiają się szerokie pasma w przedziale 3500 -3000 cm^{-1} a także dwa nowe pasma przy 1647 cm^{-1} i 1549 cm^{-1} , które wskazują na protonowanie atomu azotu cząsteczki GSCB5. Gdyby nadmiarowy proton został zlokalizowany w obrębie korony, to w całym zakresie widma pojawiłoby się bardzo intensywne kontinuum absorpcji, obserwowane w naszej wcześniejszej pracy [57].



Rysunek 15. Widma FT-IR zasady GSCB5 (linia przerywana) oraz jej kompleksów z dwoma kationami H^+ (linia ciągła) i K^+ (linia kropkowano-przerywana)

Pasmu przy 3150 cm^{-1} przypisano drgania rozciągające $\nu(\text{=N}^+\text{-H})$ w protonowanej zasadzie Schiffa. Natomiast drgania $\nu(\text{C=N})$ protonowanej zasady Schiffa pojawiają się w postaci silnego pasma przy 1647 cm^{-1} . Poza tym pasmo przypisane

grupom O₁-H i O₁'-H przesuwają się z 3484 do około 3375 cm⁻¹ wskazując na utworzenie nowego typu wiązań wodorowych przez te grupy. Obserwacja ta jest zgodna z rezultatami uzyskanymi w ¹H NMR (Tabela 5) a także obliczeniami semiempirycznymi PM5. Obliczenia te bowiem sugerują tworzenie przez te grupy hydroksylowe wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych z atomami tlenu eteru koronowego.

Tabela 5. Przesunięcia chemiczne (ppm) oraz stałe sprzężenia J_{H11-H16} (Hz) protonów zasady GSCB5 i jej wybranych kompleksów

Związek:	Przesunięcie chemiczne protonów (ppm)							
	H-O ₁	H-O ₆	H-C ₁₁	H-O ₇	H-N ₁₆	H ₁₇	H _{korona}	J _{H11-H16} (Hz)
GSCB5	6.41(s)	8.12(s)	9.71(d)	-	13.28(m)	3.48(t)	3.35-3.84(m)	13.8
GSCB5:2H ⁺	6.82(s)	7.78(s)	9.91(d)	7.05(bs)	*12.11(m)	3.50(t)	3.46-4.07(m)	13.5
GSCB5:K ⁺	6.77(bs)	7.81(bs)	9.59(d)	-	12.77(m)	3.48(t)	3.38-4.02(m)	12.9
GSCB5:2K ⁺	6.68(vbs)	7.88(bs)	9.61(d)	-	12.79(m)	3.48(t)	3.40-4.05(m)	13.1

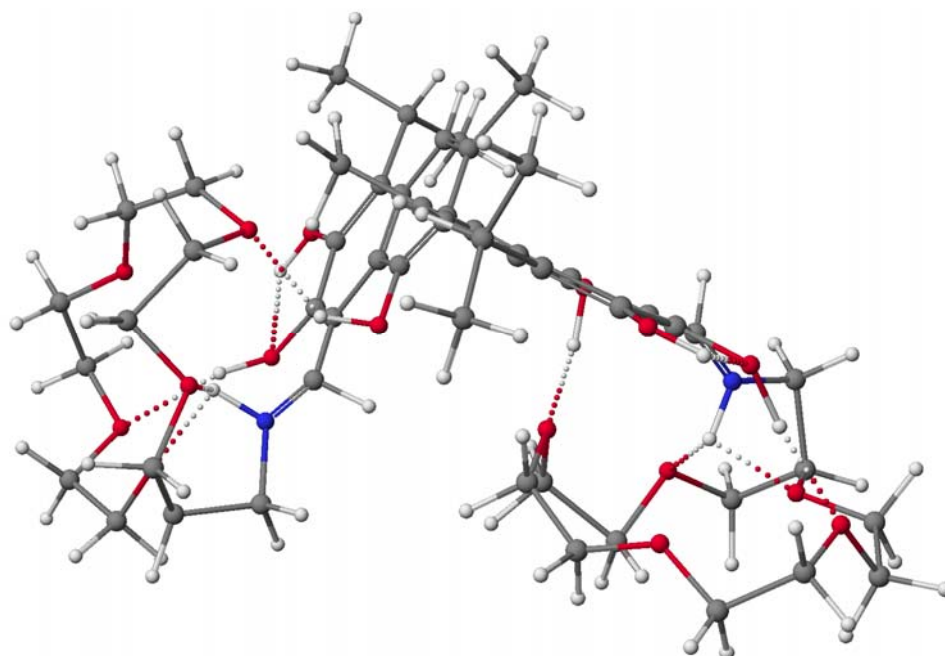
=N₁₆⁺-H

Struktura kompleksu o stechiometrii 1:2 zasady GSCB5 z protonami (Rys. 16) pokazuje, że nadmiarowe protony są zlokalizowane na atomach azotu oraz, że protonacja ta prowadzi do zerwania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N⁺-H-O₇.

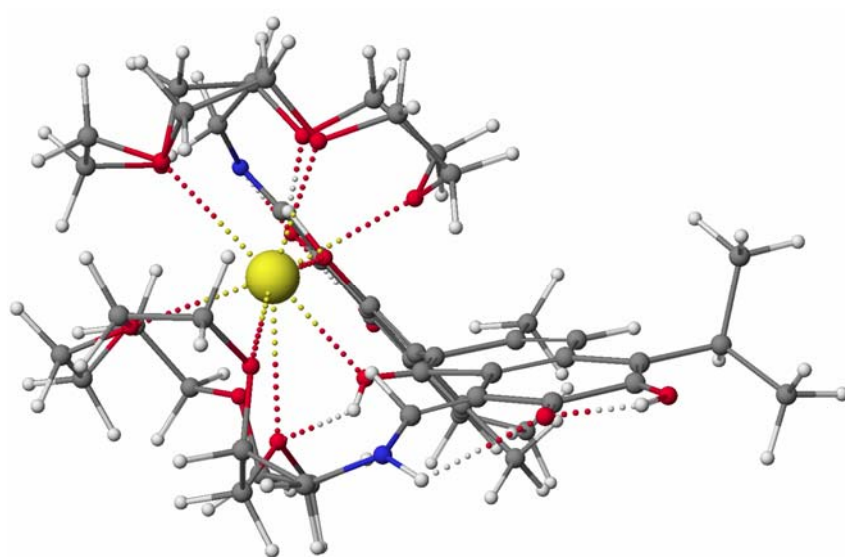
Nowe pasmo przy 1549 cm⁻¹ (Rys. 15) jest charakterystyczne dla drgań rozciągających ν(C=C) pierścienia naftalenowego w formie iminowo-iminowej zasady Schiffa. Taki wniosek jest całkowicie zgodny z wcześniejszymi interpretacjami widm form ketolowo-ketolowych niektórych kompleksów gossypolu [35, 36]. Reasumując należy stwierdzić, że widmo FT-IR kompleksu GSCB5 i H⁺ o stechiometrii 1:2 wskazują na występowanie cząsteczki gossypolu w tym kompleksie w formie iminowo-iminowej. Porównanie widm zasady Schiffa i jej kompleksów z dwoma kationami K⁺, a także innymi kationami jedno- i dwuwartościowymi, wskazuje na zachowanie formy enaminowo-enaminowej w reakcji kompleksowania przez zasadę Schiffa kationów metali, z utworzeniem zarówno kompleksów o stechiometrii 1:1 jak i 1:2. Proponowane struktury takich kompleksów obliczone metodą semiempiryczną PM5 są przedstawione odpowiednio na Rys 17 i 18. Rysunki te pokazują, że cząsteczka zasady Schiffa może kompleksować kation przy udziale dwóch pierścieni eterów koronowych i

grup hydroksylowych z pierścienia naftalenowego (kompleksy o stechiometrii 1:1) albo przy udziale pierścienia eteru koronowego i grup hydroksylowych (w przypadku kompleksów o stechiometrii 1:2).

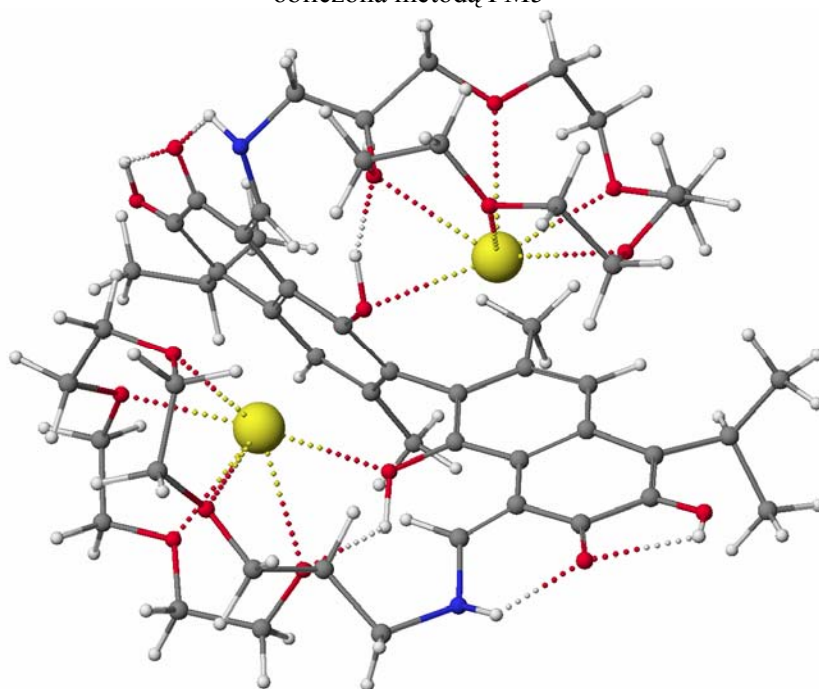
W kompleksach zasady Schiffa zawierającej koronę-5 z jonami dwuwartościowymi możemy wyróżnić dwa typy kompleksów. Pierwszym typem



Rysunek 16. Struktura kompleksu GSCB5 z kationem H^+ o stechiometrii 1:2 obliczona metodą PM5



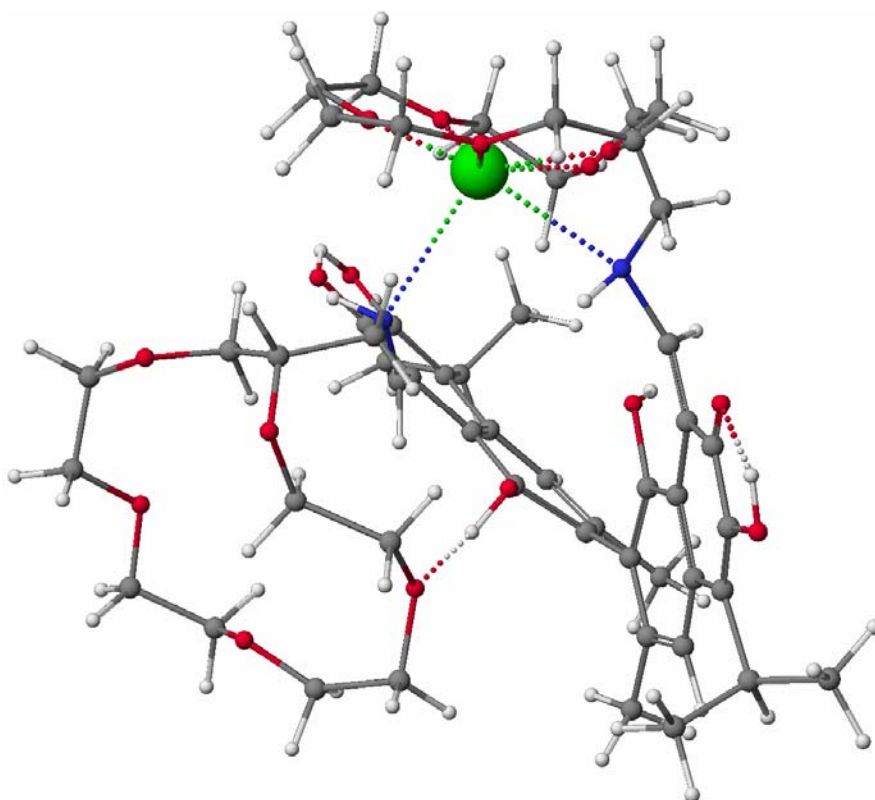
Rysunek 17. Struktura kompleksu GSCB5 z kationem K^+ o stechiometrii 1:1 obliczona metodą PM5



Rysunek 18. Struktura kompleksu GSCB5 z kationem K^+ o stechiometrii 1:2 obliczona metodą PM5

są kompleksy o stechiometrii 1:1, z jonami baru i ołowiu (Rys 19), w których kompleksowanie tych jonów zachodzi przy udziale dwóch atomów azotu oraz atomów tlenu z pierścienia eteru koronowego, natomiast atom tlenu drugiej korony jest związany wodorowo z grupą O_1H . Ten typ kompleksowania wymaga zerwania jednego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego $N_{16}H \cdots O_7$.

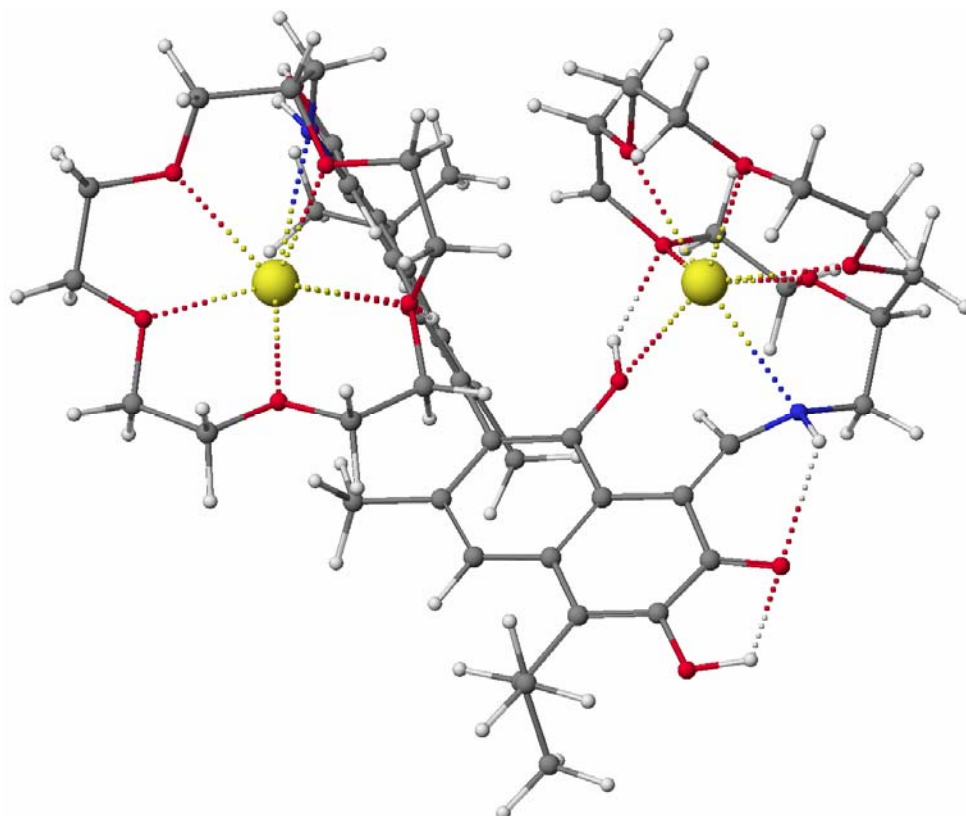
W kompleksie zasady Schiffa z jonami wapnia o stechiometrii 1:2 (Rys. 20), każdy kation Ca^{2+} jest kompleksowany przez atomy tlenu jednej korony, jeden atom azotu oraz jedną grupę hydroksylową O_1H . Tego typu kompleksacja pozwala



Rysunek 19. Struktura kompleksu zasady GSCB5 z jonami Pb^{2+} i Ba^{2+} obliczona metodą PM5

na zachowanie rozwidlonego układu wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w strukturze kompleksu.

Reasumując można stwierdzić, że tylko w przypadku sprotonowanych zasad Schiffa następuje zmiana formy tautomerycznej z enaminowo-enaminowej do iminowo-iminowej. Natomiast kompleksowanie jonów metali nie zmienia formy enaminowo-enaminowej zasady Schiffa gossypolu.



Rysunek 20. Struktura kompleksu zasady GSCB5 z jonami Ca^{2+} obliczona metodą PM5

Literatura

- [1] M.B. Abou-Donia, J.W. Dieckert, *Toxicol And Applied Pharmacol*, 1975, 31, 32.
- [2] M.T. Gonzales-Garza, S.A. Matlin, B.D. Mata-Cardena, S. Said-Fernandez, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1993, 45, 144.
- [3] C.H. Boatner, *Cottonseed and Cottonseeds Products "Their Chemistry and Chemical Technology"*, A.E. Bailey, Interscience Publishers Inc., New York, Chapter VI (1948) p. 213-363.
- [4] R. Adams, T.A. Geissman, J.D. Edwards, *Chem. Rev.*, 1960, 60, 555.
- [5] W.N. Leung, W.W. Tso, *Abstr. Chin. Med.*, 1988, 2, 233.
- [6] R. Adams, R.C. Morris, T.A. Geissman, D.J. Butterbaugh, K.C. Kirkpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60: 2193.
- [7] D.S. Bhakuni, M.M. Dhar, V.N. Sharma, *Experimentia*, 1968, 24, 109.
- [8] J.M. Dechary, P. Pradel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1971, 48, 563.

- [9] V.N. Kulkarni, B.M. Khadi, V.S. Sangam, *Current Science*, 2002, 82, 434.
- [10] T.J. King, L.B. de Silva, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3, 261.
- [11] National Coordination Group on Male Antifertility Agents, *J. Chin. Med.*, 1978, 91, 417.
- [12] R.K. Vyas, N.R. Kalla, *Contraception*, 1990, 39, 687.
- [13] R.T. Abraham, G.J. Wiederrecht, *Annu. Rev. Immunol.*, 1996, 14, 483.
- [14] E.M. Couthino, C. Athayde, G. Atta, Z.P. Gu, Z.W. Chen, G.W. Sang, E. Emuveyan, A.O. Adekunle, J. Mati, J. Otubu, M.M. Reidenberg, S.J. Segal, *Contraception*, 2000, 61, 61.
- [15] K. Dabrowski, K.J. Lee, J. Rinchar, A. Ciereszko, J.H. Blom, J.S. Ottobre, *Biochim. Biophys. Acta-Gen. Subject*, 2001, 1525, 37.
- [16] H.H.S. Fong in "Natural Products and Drug Development", eds. P.K. Kroksgaard-Larsen, S. Brogger Christensen, H. Kofod, 1984, p.355.
- [17] S. Matlin, R. Zhou, *Contraception*, 1985, 31, 141.
- [18] D.P. Waller, N. Bunyaprahastara, A. Martin, C.J. Vournazos, M.S. Ahmed, D.D. Soejarto, G.A. Cordell, H.H.S. Fong, L.D. Russell, J.P.J. Malone, *Andrology*, 1983, 4, 276.
- [19] Lin et al., "Selective Inhibition of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Replication by the (-) but not the (+) Enantiomer of Gossypol", *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1989, 33, 2149.
- [20] Bourinbaier et al., "Comparative In Vitro Study of Contraceptive Agents with Anti-HIV Activity: Gramicidin, Nonoxynol-9, and Gossypol.", *Contraception*, 1994, 49, 131.
- [21] Polsky et al., "Inactivation of Human Immunodeficiency Virus in Vitro by Gossypol", *Contraception*, 1989, 39, 579.
- [22] Y. Yu, J.A. Deck, L.A. Hunsaker, L.M. Deck, R.E. Royer, E. Goldberg, D.L. Vander Jagt, *Biochem. Pharmacol.*, 2001, 62, 81.
- [23] P.J.E. Quintana, A. de Peyster, S. Klatzke, H.J. Park, *Toxicol. Lett.*, 2000, 117, 85.
- [24] L. Blackstaffe, M.D. Shelley, R.G. Fish, *Melanoma Research*, 1997, 7, 364.
- [25] V. Razakantoanina, N. K. P. Phung, G. Jaureguiberry, *Parasitol. Res.*, 2000, 86, 665.
- [26] V.T. Dao, C. Gaspard, M. Mayer, G.H. Werner, S.N. Nguyen, R.J. Michelot, *Eur. J. Med. Chem.*, 2000, 35, 805.
- [27] R.E. Royer, L.M. Deck, T.J. Vander Jagt, F.J. Martinez, R.G. Mills, S.A. Young, D.L. Vander Jagt, *J. Med. Chem.*, 1995, 38, 2427.
- [28] Royer et al., "Inhibition of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Replication by Derivatives of Gossypol", *Pharmacol. Res.*, 1991, 24, 407.
- [29] X.H. Wang, J. Wang, S.C.H. Wong, L.S.N. Chow, J.M. Nicholls, Y.C. Wong, Y. Liu, D.L.W. Kwong, J.S.T. Sham, S.W. Tsao, *Life Sciences*, 2000, 67, 2663.
- [30] A. Admasu, B.S. Chandravanshi, *Anal. Chem.*, 1986, 56, 30.

- [31] M.D. Shelley, L. Hartley, P.W. Groundwater, R.G. Fish, *Anti-cancer Drugs*, 2000, 11, 209.
- [32] A.S.H. Li, B. Bandy, S.S. Tsang, A.J. Davidson, *Free Radical. Res.*, 2000, 33, 551.
- [33] M.M. Reidenberg, *Toxicology*, 2000, 144, 107.
- [34] M. Gdaniec, B.T. Ibragimov, S.A. Talipov, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 6, Pergamon, Oxford, 1996.
- [35] B. Brzezinski, S. Paszyc, G. Zundel, *J. Mol. Struct.*, 1991, 246, 45.
- [36] B. Brzezinski, B. Marciniak, S. Paszyc, G. Zundel, *J. Mol. Struct.*, 1992, 268, 61.
- [37] B. Brzezinski, B. Marciniak, H. Kozubek, S. Paszyc, *Spectroscopy Letters*, 1994, 27, 1143.
- [38] B. Brzezinski, J. Olejnik, S. Paszyc, T.F. Aripov, *J. Mol. Struct.*, 1990, 220, 261.
- [39] B. Brzezinski, J. Olejnik, S. Paszyc, *J. Mol. Struct.*, 1990, 239, 23.
- [40] B. Marciniak, G. Schroeder, H. Kozubek, B. Brzezinski, *Journal of Chemistry Society of Perkin Transactions 2*, 1991, 1359.
- [41] B. Marciniak, H. Kozubek, J. Koput, S. Paszyc, *Zeitschrift für Naturforschung*, 1990, 45, 179.
- [42] R.D. Stipanovic, A.A. Bell, C.R. Howell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1973, 60, 462.
- [43] B. Brycki, B. Brzezinski, B. Marciniak, S. Paszyc, *Spectroscopy Letters*, 1991, 24, 509.
- [44] B. Brzezinski, S. Paszyc, G. Zundel, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 167, 7.
- [45] P. Przybylski, B. Brzezinski, *Biopolymers (Biospectroscopy)*, 2002, 67, 61
- [46] P. Przybylski, K. Jasiński, B. Brzezinski, F. Bartl, *J. Mol. Struct.*, 2002, 611, 193
- [47] P. Przybylski, F. Bartl, B. Brzezinski, *Biopolymers (Biospectroscopy)*, 2002, 65, 111.
- [48] P. Przybylski, G. Wojciechowski, W. Schilf, B. Brzezinski, F. Bartl, *J. Mol. Struct.*, (2003) in press
- [49] S.A. Matlin, S. Roshdy, Q.B. Cass, L.C.G. Freitas, R.L. Longo, I. Malvestiti, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1990, 1, 128.
- [50] R.G. Fish, P.W. Groundwater, J.J.G. Morgan, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1995, 6, 873.
- [51] A.K. Khaitbaev, Z. Tulyabaev, G.S. Achilova, K.K. Khaitbaev, S.A. Auelbekov, *Khim. Prir. Soedin.*, 1995, 1, 44.
- [52] W. Schilf, A. Szady-Chelmieńska, E. Grech, P. Przybylski, B. Brzezinski *J. Mol. Struct.*, 2002, 643, 115.
- [53] B. Brzezinski, J. Rozwadowski, B. Marciniak and S. Paszyc, *J. Mol. Struct.*, 1997, 435, 275.
- [54] P. Przybylski, G. Wojciechowski, B. Brzezinski, H. Kozubek, B. Marciniak, S. Paszyc *J. Mol. Struct.*, 2001, 569, 147.

- [55] P. Przybylski, G. Schroeder and B. Brzezinski, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2002, 4 6137.
- [56] P. Przybylski, G. Schroeder, B. Brzezinski, F. Bartl, *J. Phys. Org. Chem.*, 2002 in press.
- [57] B. Brzezinski, G. Schroeder, A. Rabold and G. Zundel, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 8519.
- [58] A.Kh. Khaitbaev, Z. Tulyabaev, G.Sh. Achilova, Kh.Kh. Khaitbaev, S.A. Auelbekov, *Chem.Nat.Compnd.*, 1995, 31, 33.

Rozdział 5

Zeolitowe układy supramolekularne do otrzymywania pigmentów

Natalia Pietrzak, Aldona Jankowska, Stanisław Kowalak

Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Wstęp

Sita molekularne, ze względu na uporządkowaną i jednolitą dla danego typu materiału wewnątrzkrystaliczną strukturę porowatą, są bardzo atrakcyjnym materiałem do lokowania w nich cząsteczek o określonych właściwościach. Szczególnie ważne znaczenie ma enkapsulacja, czyli uwięzienie cząsteczek we wnętrzu komór (lub niekiedy kanałów – zwłaszcza rozgałęzionych) bez wyraźnego oddziaływania (szczególnie chemicznego) ze ścianami matryc.

Uwzględniając wielką różnorodność krystalicznych struktur zeolitowych (ok. 130) o różnych rozmiarach porów (0,3-1,3 nm) i kształtach, a także dużą jednorodność materiałów mezoporowatych, można oczekiwać przydatności tych matryc do enkapsulacji dużej liczby związków, o różnych rozmiarach i różnym charakterze. Cząsteczki zamknięte w sitach molekularnych mogą pełnić funkcję centrów aktywnych katalitycznie (zeozymy) [1]. Przykładem mogą być metaloftalocyjaniny, kompleksy salenu, porfiryny, etc. Enkapsulacji poddawane mogą być również związki o specyficznych właściwościach optycznych i mikroelektronicznych, np. siarczek lub selenek kadmu [2]. Dzięki enkapsulowaniu w komorach sodalitowych wykazują one półprzewodnictwo znacznie bardziej wyraziste niż obserwowane w zwykłej postaci. Kanały sit molekularnych mogą stabilizować półprzewodzące polimery organiczne (np. polianilina) [3].

W komorach zeolitowych mogą być zamykane również cząsteczki zawierające grupy chromoforowe i tworzyć nowe rodzaje pigmentów. Przykładem naturalnego pigmentu o strukturze zeolitu jest lazuryt (ultramaryna) zawierający chromofory siarkowe (głównie anionorodnik S_3^-) enkapsulowane w komorach sodalitu [4]. Rodniki siarkowe dzięki uwięzieniu w komorach sodalitowych zyskują niezwykle wysoką trwałość. Dzięki intensywnej barwie oraz dużej trwałości, pigment ten przez stulecia był bardzo drogi. Dopiero w XIX wieku opanowano syntezę sztucznej ultramaryny. Metoda polegająca na termicznej obróbce mieszaniny kaolinu, siarki, sody oraz reduktorów stosowana jest do dzisiaj, jednak gazy odlotowe zawierające znaczne ilości lotnych związków siarkowych wymagają kosztownego oczyszczenia.

W zespole naszym od lat zajmujemy się alternatywnymi metodami syntezy ultramaryny przy zastosowaniu zeolitów. Użycie zeolitów (szczególnie zawierających jednostki sodalitowe) pozwala uzyskiwać analogi ultramaryny, przy znacznie niższej emisji lotnych związków siarki [5]. Zeolity pozwalają na dość szeroką modyfikację barwy i właściwości powstających produktów. Prezentowane badania ilustrują możliwości uzyskania szerokiego wachlarza barw produktów.

Czynnikiem wpływającym na dystrybucję rodnika S_3^- oraz S_2^- w produktach może być bądź długość łańcucha polisiarczku użytego do syntezy lub głębokość procesu utlenienia wyjściowego siarczku [6].

W prezentowanej pracy przedstawiono wpływ tych dwóch czynników na barwę produktów.

Matryce zeolitowe mogą być przydatne do stabilizowania również innych rodników. Interesującym przykładem jest tworzenie rodników powstających przez chemisorpcję styrenu w kanałach zeolitów H-ZSM-5, a także H-mordenitu [7, 8]. Kationo-rodniki tworzące się dzięki kwasowym centrom protonowym zeolitu są jonowo związane z ujemnie naładowanym szkieletem. Istotne znaczenie ma rozmiar kanałów (~0,5 nm) ograniczający swobodną polimeryzację sprotonowanego styrenu. Powstające materiały wykazują intensywne zabarwienie oraz wysoką trwałość termiczną i chemiczną. Nie mogą być wyekstrahowane z fazy zeolitowej. Interesującym jest to, czy podobne materiały barwne można uzyskać także przy udziale materiałów zeolitopodobnych o podobnej strukturze krystalicznej i porowatej (MFI) [9]. Ciekawym zagadnieniem jest również przebadanie podstawionych pochodnych styrenu pod kątem tworzenia kationo-rodników analogicznie do prostego styrenu. Badania takie mogą rzucić światło na stopień polimeryzacji styrenu w tworzonych rodnikach.

Inną możliwość enkapsulowania rodników organicznych w zeolitach widzimy w prowadzeniu reakcji Bircha w komorach sorpcyjnych. Powszechnie uważa się, że reakcja benzenu i innych związków aromatycznych z amoniakalnym roztworem sodu prowadząca do produktów częściowego uwodornienia (cykloheksadienu) zachodzi przez stadium rodnikowe. Wydaje się prawdopodobnym, że jeżeli reagujące związki aromatyczne zaadsorbowane są w zeolitach, to powstające w trakcie reakcji Bircha rodniki mogą ulokować się w systemie małych komór (podobnie jak w przypadku ultramaryny) i dzięki temu uzyskać wysoką trwałość. Być może w pewnych przypadkach powstające materiały będą mogły pełnić rolę pigmentów.

Badania nasze wskazują, iż zastosowanie zeolitów jako matryc również dla innych pigmentów zwiększa możliwości modyfikacji zarówno ich właściwości jak i barwy. Sole wielu metali przejściowych wykazują intensywne zabarwienie. Wymiana jonowa zeolitów tymi kationami prowadzi do barwnych modyfikacji. Barwa modyfikowanych zeolitów jest jednak zwykle zbyt mało intensywna, aby mogły one być traktowane jako pigmenty. Istnieje jednak możliwość zdecydowanego zwiększenia intensywności zabarwienia poprzez wprowadzenie odpowiednich ligandów, tworzących z kationami związki koordynacyjne. Cząsteczki tych związków osiągają rozmiary uniemożliwiające opuszczenie komór wewnętrznych sit molekularnych. Związkami spełniającymi takie np. wymaganie może być szereg odczynników analitycznych tworzących znane barwne kompleksy z kationami metali.

Część eksperymentalna

Prezentowane badania prowadzone były przy użyciu zeolitów typu LTA, FAU, mordenitu oraz MFI. Materiały zeolitowe takie jak ferro- i cynkosilikality oraz sodalit otrzymywano metodą hydrotermalną. Sodowe formy zeolitów poddawano wymianie jonowej na wybrane kationy (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Wodorowe formy zeolitów otrzymywane były poprzez wymianę jonową na jony amonowe, a następnie termiczne usunięcie amoniaku.

W przypadku serii syntez analogów ultramarynowych mieszaninę zeolitu LTA, wielosiarczku sodu Na_2S_n ($n=2-5$) oraz czynnika redukującego (1,7% masy zeolitu) poddawano prażeniu przez godzinę, w zakresie temperatur od 500-800°C. Wielosiarczki sodu otrzymano z mieszaniny siarki elementarnej i $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Sumaryczna ilość wprowadzanej siarki była stała i wynosiła 20% w stosunku do masy zeolitu. W celu ograniczenia udziału czynników utleniających i redukcyjnych, część eksperymentów prowadzono przy ograniczonym dostępie powietrza, poprzez zaklejenie tygli mieszaniną kaolinu ze szkłem wodnym.

W serii badań dotyczących enkapsulacji w zeolitach kompleksów kationów nieorganicznych z różnymi ligandami, zeolity modyfikowane kationami metali przejściowych traktowano następującymi ligandami: żelazocyjankiem potasu, rodankiem amonowym, dimetyloglioksymem, pirogalolem, fenolem, acetyloacetone oraz α,α' -dipirydylem.

Podjęto również próby enkapsulacji jonów rodankowych podczas syntezy do wnętrza komór sodalitu. W celu przeprowadzenia przemian styrenu i jego pochodnych w matrycach MFI, zeolity po aktywacji w temperaturze 400°C zwilżano styrenem lub jego pochodnymi (4-metylostyren, 4-chlorostyren, 4-metoksystyren, α -metylostyren, trans-stilben, diwinylobenzen, 1,1-difenyloetylen), a następnie ogrzewano w temperaturze 80°C. Końcowy produkt przemywano toluenem w celu usunięcia resztek substratów i produktów z powierzchni krystalitów. Badania tej serii obejmowały także modyfikowanie silikalitu kwasami w celu wygenerowania centrów kwasowych.

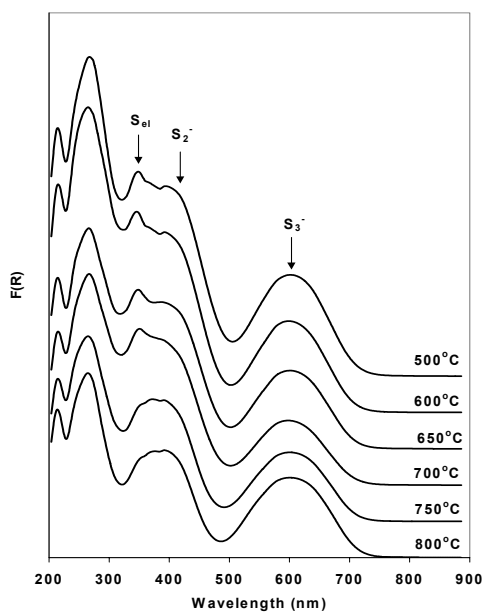
W przypadku prowadzenia reakcji Bircha zaktywowany zeolit NaX nawilżano związkami aromatycznymi: benzen, toluen, chlorobenzen, etylobenzen, nitrobenzen, mezytylen, kumen, mezytylen, trans-stilben, naftalen, antracen i anilina. Substancje stałe rozpuszczano w pentanie.

Otrzymane preparaty charakteryzowano za pomocą następujących technik: XRD, IR, UV-Vis, EPR, SEM, TG.

Omówienie wyników

Syntezę analogów ultramarynowych przeprowadzono dwoma metodami. W pierwszym przypadku założono, iż możliwe jest otrzymanie ultramaryny w warunkach łagodnego utlenienia. W drugim przypadku uwzględniano możliwość generowania rodników poprzez homolizę wiązań łańcucha polisiarczkowego.

Serię preparatów otrzymanych z jednakowej mieszaniny zeolitu LTA i disiarczku sodu, poddano prażeniu, w różnym zakresie temperatur. W przypadku

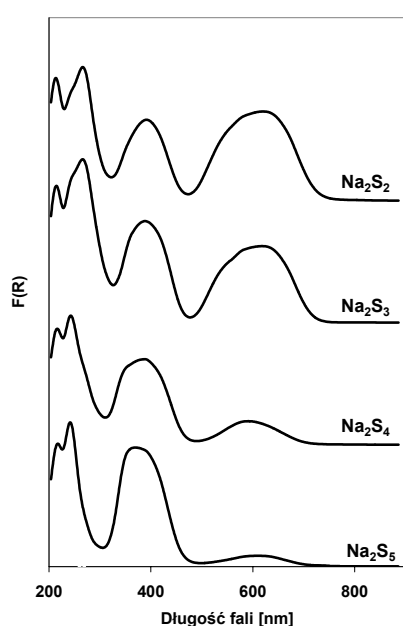


Rys. 1. Widma UV-Vis preparatów otrzymanych w różnym zakresie temperatur.

S₂⁻, który jest odpowiedzialny za barwę żółtą. Jest to potwierdzenie nieco głębszego utlenienia w wyższych temperaturach (mniejszy udział S₂⁻ o formalnej wartościowości siarki -1/2 i sumarycznie wyższy udział S₃⁻ o nieco wyższej wartościowości S (-1/3). Analiza rentgenowska wskazuje, że prażenie badanych mieszanin w niskich temperaturach prowadzi do produktów o niezmięnionej strukturze LTA, podczas gdy w najwyższych temperaturach zachodzi transformacja do sodalitu.

zastosowanego disiarczku sodu formalna wartościowość siarki wynosi -1. W pożądanym rodnikach S₂⁻ i S₃⁻ wynosi ona odpowiednio -1/2 i -1/3. Zatem, początkowe źródło siarki (disiarczek), powinno być łagodnie utlenione, aby wytworzyć wspomniane anionorodniki. Czynnikiem regulującym poziom utlenienia może być temperatura obróbki termicznej, gdyż uzasadnione wydaje się założenie, że wzrost temperatury będzie zwiększał głębokość utlenienia. Z pomiarów spektralnych UV-Vis oraz obserwacji wzrokowej wynika, że w zakresie temperatury 500-800°C, barwa produktów zmienia się od zielonej do błękitnej. Z Rys. 1 wynika, że udział pasma ~600nm (barwa dopełniająca błękitu) nie zmienia się znacząco wraz ze wzrostem temperatury, maleje natomiast udział pasma ~380nm przypisywanego obecności rodników

W drugiej serii syntez badano wpływ długości łańcucha polisiarczkowego na barwę produktów. Zakładaliśmy, że przy ograniczonym udziale czynników utleniająco-redukcyjnych o dystrybucji powstających rodników decydować będzie krawing łańcucha polisiarczkowego. Trudno jednak przewidzieć dystrybucję produktów krawingu. Preparaty otrzymane przy udziale di- i trisiarczku sodu posiadają barwę niebieską. Przy większych długościach łańcucha produkty są zielone a nawet seledynowe.



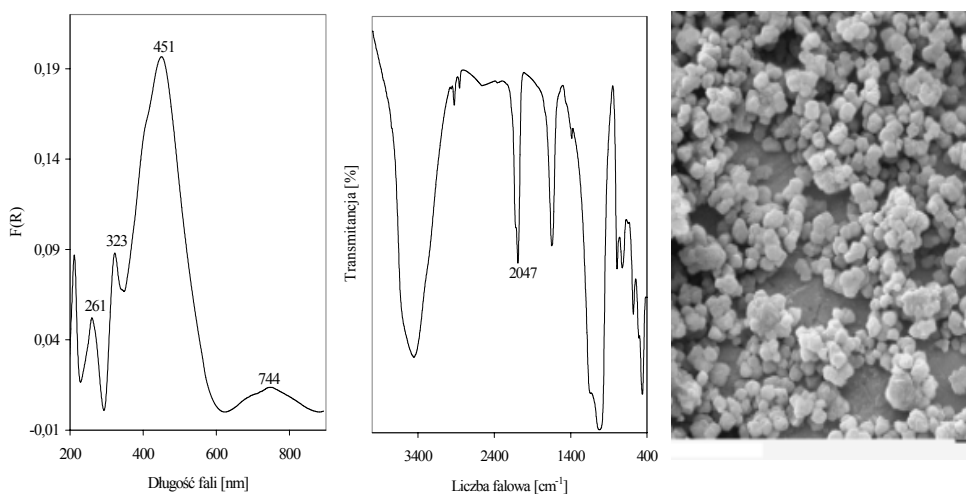
Rys. 2. Widmo UV-Vis preparatów syntezowanych z polisiarczków o różnej długości łańcucha siarkowego

Wykonane widma UV-vis wskazują, iż ze wzrostem długości łańcucha polisiarczowego udział pasma przy ~400nm przypisywanego rodnikowi S₂⁻ wzrasta, maleje natomiast udział pasma przy ~600nm (S₃⁻). Wydaje się, że udział produktów krawingu jest bardziej wyraźny przy dłuższych łańcuchach siarkowych substratu i wśród powstających rodników dominuje S₂⁻. W dalszych badaniach przeprowadzone będą również syntezы z użyciem polisiarczków o znacznie dłuższych łańcuchach. Nie można wykluczyć, że mimo szczelnego

zamknięcia tygli pewien udział utleniania jest ciągle obecny. Wykonane widma EPR dla obu serii potwierdziły obecność rodników S₂⁻ oraz S₃⁻.

Przeprowadzone próby enkapsulacji błękitu pruskiego do matryc zeolitowych dowodzą, iż możliwe jest trwałe wprowadzenie żelazocyjanku potasu do zeolitu modyfikowanego kationami żelaza. Stosowane zeolity (MFI, FAU, mordenit) zachowały niezmienną strukturę krystaliczną potwierdzoną analizą XRD. W wykonanych widmach IR widoczne jest pasmo przy liczbie falowej 2047cm⁻¹ charakterystyczne dla wiązania C=N w żelazocyjanku. Również w widmach UV-Vis widoczne są pasma charakterystyczne dla niebieskiej barwy (Rys. 3). Zdjęcia mikroskopowe wskazują, iż wprowadzenie błękitu pruskiego do zeolitów prowadzi do otrzymania barwnego materiału o jednorodnych, dobrze wykształconych kryształach.

Otrzymane wyniki wskazują, iż na intensywność barwy wpływa rodzaj matrycy zeolitowej. Najintensywniej zabarwione preparaty otrzymano wykorzystując matryce komorowe (FAU).



Rys. 3. Typowe widma UV-Vis, IR oraz zdjęcia SEM zeolitu Fe-Y traktowanego żelazocyjankiem.

Wprowadzanie do matryc zeolitowych żelazocyjanków kobaltu oraz miedzi również prowadzi do otrzymania barwnych preparatów, w zależności od stosowanej matrycy zeolitowej (Tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka wybranych preparatów miedziowych i kobaltowych traktowanych żelazem

ZEOLIT	BARWA	UV-Vis	IR	EPR
Co-Y	szarofioletowa	361nm (i)	2047cm ⁻¹	—
Cu-Y	jasnoczerwona	343nm (s), 476nm (i)		g=2,2786, g=2,0839
Co-Mor	szara	359nm		g=1,9833, g=3,6783
Cu-Mor	ceglasta	340nm (s), 468nm (i)		g=1,8024, g=2,0968

s – pasmo słabe; i – pasmo intensywne

Próby enkapsulacji rodanku żelaza przeprowadzono w sposób analogiczny do enkapsulacji błękitu pruskiego. Traktowanie zeolitu (modyfikowanego kationem Fe³⁺) roztworem rodanku amonu powodowało zabarwienie na czerwono jedynie roztworu. Eksperymenty wyraźnie wskazują, iż kationy żelaza opuszczają zeolit i tworzą kompleks rodankowy w roztworze poza fazą zeolitową. Podjęte

próby immobilizacji kationów żelaza przez ogrzewanie w wysokiej temperaturze nie doprowadziły do otrzymania barwnych preparatów. Również zmiana kolejności dodawanych substratów oraz zastąpienie roztworów wodnych alkoholowym nie przyniosło pożądaných efektów. Przeprowadzono także syntezę sodalitu w obecności rodanku amonu, w celu uwięzienia rodanku w komorach sodalitu. Traktowanie solami żelaza nie doprowadziło jednak do wytworzenia kompleksu we wnętrzu zeolitu. Najprawdopodobniej przyczyną niepowodzenia może być zbyt mała średnica „okien” w sodalicy, jak również jego alkaliczność wynikająca z niskiego stosunku Si/Al \approx 1,0. Niewykluczone, że brak sukcesu w enkapsulacji rodanków w zeolicie wynika z faktu, iż zeolity (a formalnie „polianion zeolitowy”) należą do reagentów przeciwdziałających tworzeniu kompleksów rodankowych, podobnie jak fluorki czy fosforany.

Oprócz ligandów nieorganicznych zastosowano również ligandy organiczne (dimetyloglioksym, pirogalol, acetyloaceton, α,α' -dipirydył). Zwykle barwa preparatów odpowiadała zabarwieniu kompleksów, jednak ze względu na ograniczenia przestrzenne nie udało się wytworzyć wszystkich kompleksów w zeolitach (np. dimetyloglioksym i pirogalol w LTA).

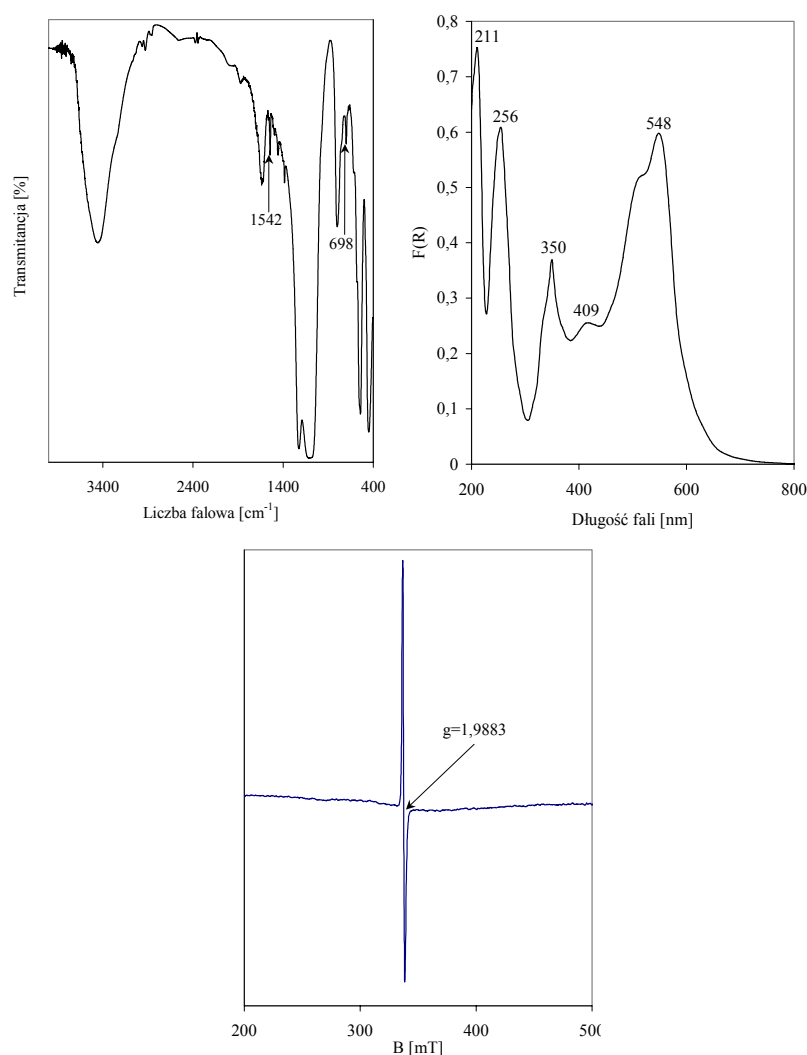
Kolejnym problemem dotyczącym tworzenia pigmentów na bazie zeolitów było generowanie kationów rodników styrenowych w kanałach struktur MFI. Przeprowadzone badania wskazują, iż traktowanie wodorowych form zeolitów ZSM-5 styrenem lub też jego pochodnymi, prowadzi do powstania barwnego kationorodnika [7, 8]. Na barwę otrzymanych preparatów ma wpływ zarówno rodzaj podstawnika jak i miejsce jego przyłączenia (Tab. 2).

Tabela 2. Barwy wybranych zeolitów traktowanych styrenem lub jego pochodnymi

ZEOLIT	LIGAND ORGANICZNY	BARWA
Fe-ZSM-5	styren	ciemnofioletowa
	trans-stilben	niebieska
Zn-ZSM-5	styren	ciemnofioletowa
	trans-stilben	jasnoniebieska
silikalit	styren	bezbarwna
silikali przemyty H ₃ PO ₄		ciemnofioletowa
H-ZSM-5	styren	ciemnofioletowa
	trans-stilben	niebieska
	p-metoksystyren	ciemnoturkusowa
	diwinylobenzen	ciemnofioletowa
	4-chlorostyren	wrzosowa

Stwierdziłiśmy, że barwne produkty powstają również na centrach kwasowych utworzonych po wymianie jonowej na kationy wielowartościowe. Wykonane

widma (IR, UV-Vis, EPR) potwierdzają obecność związków organicznych w matrycy zeolitowej (Rys. 4).



Rys.4. Widma IR, UV-Vis i EPR zeolitu H-ZSM-5 po traktowaniu styrenem

Na podstawie pomiarów termogravimetrycznych (TG) można stwierdzić, że wpływ stosunku Si/Al w stosowanych zeolitach H-ZSM-5 nie wpływa zdecydowanie na zawartość związków organicznych uwieczonych w zeolicie. Obserwuje się tendencje wzrostową wraz ze wzrostem zawartości krzemu. Bardziej logiczne są zmiany barwy, której intensywność rośnie wyraźnie z zawartością glinu, a więc konsekwentnie z liczbą protonowych miejsc kwasowych. Świadczy to

o rosnącej liczbie kationorodników wraz ze liczbą protonów. Możliwe, że w zeolitach wysokokrzemowych zakotwiczony jest również obojętny oligostyren, bądź tworzone tam rodniki wykazują wyższy stopień oligomeryzacji. Zaobserwowano, iż skład chemiczny sita molekularnego ma znaczny wpływ na generowanie w niej rodników styrenowych. Forma wodorowa cynkosilikalitów o strukturze MFI posiadająca centra kwasowe, zachowuje się odmiennie w porównaniu z glinokrzemianami lub ferrosilikalitami. Po traktowaniu ich styrenem i jego pochodnymi w większości przypadków nie powstały barwne produkty. Widoczne w widmach IR pasma świadczące o obecności związków organicznych najprawdopodobniej występujących w postaci polimeru lub dimeru nie mają charakteru rodnikowego i są bezbarwne. Odmienne zachowanie cynkosilikalitu ma z pewnością związek z lokalizacją dwóch kwasowych grup OH przy jednym szkieletowym atomie cynku.

W przypadku zastosowania ferrosilikalitów otrzymano wyniki analogiczne do glinokrzemianów. W widmach IR większości próbek widoczne są pasma świadczące o obecności związków aromatycznych. Nie zaobserwowano natomiast wyraźnego wpływu wymiany izomorficznej na barwę produktów powstających przy udziale pochodnych styrenu.

Substratem stosowanym w reakcji Bircha był początkowo benzen zaadsorbowany na różnych typach zeolitów (X, MOR, ZSM-5). Najbardziej wyraziste efekty związane z pojawieniem się intensywnego zabarwienia fazy zeolitowej obserwowano przy użyciu fojazytów (NaX). Zeolity te zawierające zaadsorbowane związki aromatyczne po kontakcie z sodem rozpuszczonym w amoniaku przyjmowały intensywne zabarwienie (Tab. 3). Zabawienie to niekiedy zmieniało się lub znikало po odparowaniu NH_3 , a w kilku przypadkach pozostało trwałe. Wykonane widma EPR potwierdzają obecność rodników organicznych w zeolitach. W widmach w podczerwieni widoczna jest obecność tylko niektórych związków organicznych w fojazycie (anilina, trans-stilben, nitrobenzen). W przypadku nitrobenzenu podczas reakcji z sodem następuje reakcja z grupą nitrową, a nie z pierścieniem aromatycznym. Nie wszystkie związki organiczne widoczne są na widmach w podczerwieni. W przypadku antracenu, pirydyny, chlorobenzenu oraz mezytylenu zaadsorbowanego w fojazycie obecność ich jest widoczna tylko w widmach elektronowych. Mimo dowodów świadczących o obecności rodników w matrycy zeolitowej nie obserwujemy trwałego intensywnego zabarwienia. Powodem może być wielkość matrycy, w której może bardzo łatwo dochodzić do rekombinacji powstających rodników.

Tabela 3. Barwy Na-X z zaadsorbowanymi związkami organicznymi podczas i po reakcji z sodem

ZWIĄZEK ORGANICZNY	BARWA REAKCJI PODCZAS	BARWA REAKCJI PO
benzen	różowa	jasnokremowa
toluen	fioletowa	jasnożółta
kumen	jasnożółta	bezbarwna
chlorobenzen	bezbarwna	blado żółta
etylobenzen	żółta	bezbarwna
nitrobenzen	pomarańczowa	intensywnie żółta
trans-stilben	różowa	bezbarwna
naftalen	różowa	jasnopomarańczowa
antracen	fioletowa	lekko różowa
mezytylen	fioletowa	jasnokremowa
anilina	żółtozielona	brudnoróżowa
pirydyna	różowa	kremowa

Aby stworzyć warunki bardziej zabezpieczające trwałość powstających rodników przeprowadzono syntezę sodalitu w obecności związków aromatycznych (fenol, pirydyna, benzoesany) w celu uwięzienia tych ostatnich w powstających komorach. Następnie preparat traktowany był roztworem sodu. Ze względu na ograniczoną dyfuzję poprzez bardzo wąskie pory sodalitu efekt był dość mierny i dopiero po kilkugodzinnym traktowaniu próbki roztworem amoniakalnym w autoklawie pojawiało się zabarwienie. Najbardziej wyraźny efekt obserwowany był w przypadku enkapsulowanego fenolu (różowe zabarwienie).

Próby enkapsulacji związków aromatycznych w komorach zeolitów LTA podczas ich syntezy, jak dotąd, nie powiodły.

Mimo, że badania nad reakcją Bircha mają dopiero charakter rozpoznawczy, wskazują, że rodniki organiczne mogą być znacząco stabilizowane w komorach zeolitowych. Przy odpowiednim doborze reagentów i matryc zeolitowych wydaje się możliwe uzyskanie trwałych układów, podobnych w pewnym sensie do ultramaryny.

Podsumowanie

Prezentowane wyniki dowodzą, iż możliwe jest otrzymanie z zeolitów analogów ultramarynowych o różnej barwie. Zastosowanie wielosiarczków jako źródła siarki stwarza większe możliwości modyfikacji barwy poprzez dobór polisarczku o odpowiedniej długości łańcucha. Barwę produktów można również

modyfikować poprzez kontrolowanie termicznej oksydacji siarczków sodu, użytych do syntezy.

Przeprowadzone badania dowodzą, że możliwe jest wprowadzenie ligandu żelazocyjankowego do żelazowych form zeolitów. Możliwe jest również otrzymanie barwnych kompleksów z kationami miedzi i kobaltu.

Mimo różnorodnych procedur nie powiodło się wprowadzenie rodanku żelaza do żadnej z matryc zeolitowych. Możliwe, że „polianion zeolitowy” podobnie jak kilka innych anionów, przeciwdziała tworzeniu kompleksów rodanku.

Możliwe jest otrzymanie preparatów o intensywnej barwie poprzez generowanie rodników styrenowych w matrycach zeolitów o strukturze MFI. Stosunek Si/Al nie ma wpływu na ilość zaadsorbowanego styrenu, jednak intensywność barwy produktów zależy od liczby protonów, a zatem i glinu w szkielecie.

Kationorodniki styrenowe, mogą powstawać także na wodorowych formach ferrosilikalitu, jednak nie powstają na cynkosilikalicie. Wartościowość cynku, a co za tym idzie podwójny ujemny ładunek na szkieletowych atomach cynku są głównym powodem innego przebiegu procesu.

Na podstawie przeprowadzonych badań sądzić można, iż możliwe jest przeprowadzenie reakcji Bircha w matrycach zeolitowych. Rodzaj stosowanej matrycy zeolitej oraz związku aromatycznego wpływa na intensywność barwy produktu oraz na jego trwałość.

Literatura:

- [1] R.F. Parton, L. Utterhoeven, .A. Jacobs, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, **395**, 1991.
- [2] G. D. Stucky, V.I Srdanov, W.T.A. Harrison, T.E. Gier, N.L. Keder, K.L. Moran, K. Haug, H.I. Metiu, *Supramolecular Architecture* (T. Bein, edytor), ASC Symposium Series, **499**, 294, 1992.
- [3] G. Schulz-Ekloff, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **85**, 145, 1994
- [4] F. Seel, , *Studies in Inorganic Chemistry*, **5**, 47, 1984.
- [5] S. Kowalak, M. Wróbel, N. Gołębnik, A. Jankowska, B. Turkot, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **125**, 753, 1999.
- [6] S. Kowalak, N. Pietrzak, A. Jankowska, J. Dutkowska, *6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, 185, 2002.
- [7] S. Kowalak, M. Pawłowska, A. Więckowski, J. Goslar, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **83**, 179, 1993.
- [8] S.S. Pollack, R.F. Sprecher, E.A. Frommel, *Journal Molecular Catalysis*, **66**, 195, 1991.

- [9] S. Kowalak, A. Jankowska, N. Pietrzak, M. Stróżyk, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **135**, 363, 2001.

Rozdział 6

Literatura z zakresu chemii supramolekularnej:

1. *Advances in Supramolecular Chemistry*, Ed. G.W. Gokel, Elsevier Science, Amsterdam, 1990 – 2000.
2. V. Balzani, L. de Cola, *Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
3. V. Balzani, *Supramolecular Photochemistry*, D. Reidel Publishing Company, 1987.
4. B. di Bartolo, *Spectroscopy of Systems with Spatially Confined Structures*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003.
5. R. Bassi, *Electron Transfer II. Topics in Current Chemistry*, vol. 177. Ed. J. Mattay. Springer Verlag, Berlin, 1995.
6. P.D. Beer, P.A. Gale, D.K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1999.
7. J.-P. Behr, *The Lock and Key Principle*, vol. 1, *The State of the Art—100 Years On*, John Wiley and Sons, Chichester, 1995.
8. *Biodiversity: Biomolecular Aspects of Biodiversity and Innovative Utilization*, Ed. B. Sene, Plenum Pub. Corp., New York, 2002.
9. *Bioinorganic Chemistry – An Inorganic Perspective of Life*, Ed. D.P. Kessissoglou, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
10. *Calixarenes, A Versatile Class of Macrocyclic Compounds. Topics in Inclusion Science*, vol. 3, Ed. J. Vicens, V. Böhmer, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
11. *Calixarenes 2001*, Ed. Z. Asfari, V. Böhmer, J. McB. Harrowfield, J. Vicens, M. Saadioui, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
12. *Carbon Rich Compounds II: Macrocyclic Oligoacetylenes and Other Linearly Conjugated Systems. Topics in Current Chemistry*, vol. 201, Ed. A. de Meijere, J. Roovers, K.N. Houk, J.-M. Lehn. Springer Verlag, Berlin, 1999.
13. *Cation Binding by Macrocycles: Complexation of Cationic Species by Crown Ethers*, Ed. Y. Inoue, G.W. Gokel. Marcel Dekker, 1990.
14. *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, Ed. J.P. Desvergne, A.W. Czarnik. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
15. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-M. Lehn, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, Pergamon, New York, 1999 – 2003.
16. E.C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity: An Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*, John Wiley and Sons, Chichester, 1996.

17. S.A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
18. D.J. Cram, J.M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, RSC Books, Cambridge, 1998.
19. *Crown Compounds: Toward Future Applications*, Ed. S.R. Cooper, John Wiley and Sons, Chichester, 1992.
20. *Crown Ethers and Analogous Compounds. Studies in Organic Chemistry*, vol. 45, Ed. M. Hiraoka, Elsevier Science, Amsterdam, 1992.
21. *Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science. Polymer Science and Technology*, vol. 24, Ed. L.J. Matias, C.E. Carroher, Plenum Pub. Corp., New York, 1984.
22. *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Material*, Ed. D. Braga, F. Grepioni, A.G. Orpen, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
23. *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids*, Ed. K.R. Seddon, M. Zaworotko, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
24. *Crystallization of Polymers*, Ed. M. Dosière, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
25. *Cyclophanes. Topics in Current Chemistry*, vol. 172, Springer Verlag, Berlin, 1994.
26. S. David, *The Molecular and Supramolecular Chemistry of Carbohydrates: Chemical Introduction to the Glycosciences*, Oxford University Press, New York, 1998.
27. *Dendrimers II: Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry. Topics in Current Chemistry*, vol. 210, Ed. F. Vögtle, K.N. Houk, H. Kessler, J.-M. Lehn, S.V. Ley, A. de Meijere, S.L. Schreiber, J. Thiem, B.M. Trost, H. Yamamoto, Springer Verlag, Berlin, 2000.
28. *Dendrimers. Topics in Current Chemistry*, vol. 197, Ed. F. Vögtle, Springer Verlag, Berlin, 1998.
29. G.R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, John Wiley and Sons, Chichester, 1996.
30. E. Dickinson, D.J. McClements, *Advances In Food Colloids*, Aspen Publishers Inc., New York, 1996.
31. F. Diederich, *Cyclophanes*, Springer Verlag, Berlin, 1991.
32. B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Publishing Group, Weinheim, 1992.
33. H. Dodziuk, *Introduction to Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
34. C.J. Easton, S.F. Lincoln, *Modified Cyclodextrins: Scaffolds and Templates for Supramolecular Chemistry*, Imperial College Press, London, 1991.

35. L. Echegoyen, A.E. Kaifer, *Physical Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
36. *Electron Transfer I. Topics in Current Chemistry*, vol. 169, Springer Verlag, Berlin, 1994.
37. *Electron Transfer in Chemistry*, Ed. V. Balzani, P. Piotrowiak, M.A.J. Rodgers, J. Mattay, D. Astruc, H.B. Gray, J. Winkler, S. Fukuzumi, T.E. Mallouk, Y. Haas, John Wiley and Sons, Chichester, 2001.
38. L. Fabbrizzi, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Ed. A. Poggi, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
39. R.J. Forster, T.E. Keyes, J.G. Vos, *Interfacial Supramolecular Assemblies*, John Wiley and Sons, Chichester, 2003.
40. R. Frański, G. Schroeder, *Zastosowanie spektrometrii mas w chemii supramolekularnej*, Betagraf, Poznań, 2003.
41. K.-H. Frömring, J. Szejtli, *Cyclodextrins in Pharmacy. Topics in Inclusion Science*, vol. 5, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
42. *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*, Ed. H.-J. Schneider, H. Dürr, Wiley-VCH Publishing Group, 1991.
43. J.-H. Fuhrhop, C. Endisch, *Molecular and Supramolecular Chemistry of Natural Products and Their Model Compounds*, Marcel Dekker, 2000.
44. J.-H. Fuhrhop, J. Koning, *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*, RCS Books, Cambridge, 1998.
45. G.R. Gautam, *Crystal Design: Structure and Function*, John Wiley and Sons, Chichester, 2003.
46. K.E. Geckeler, *Advanced Macromolecular and Supramolecular Materials and Processes*, Plenum Pub. Corp., New York, 2003.
47. N.V. Gerbeleu, V.B. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, John Wiley and Sons, Chichester, 1994.
48. *Giant Vesicles*, Ed. P.L. Luisi, P. Walde, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
49. G. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, RSC Books, Cambridge, 1991.
50. C.D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, RSC Books, Cambridge, 1996.
51. C.D. Gutsche, *Calixarenes*, RSC Books, Cambridge, 1991.
52. I. Haiduc, F.T. Edelman, *Supramolecular Organometallic Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1999.
53. M. Hiraoka, *Crown Compounds: Their Characteristics and Applications. Studies in Organic Chemistry*, vol. 12, Elsevier Science, Amsterdam, 1982.
54. *Host – Guest Chemistry: Mimetic Approaches to Study Carbohydrate Recognition. Topics in Current Chemistry*, vol. 218, Ed. S. Penades, Springer Verlag, Berlin, 2001.
55. *Hyper – Structured Molecules*, Ed. H. Sasabe, Taylor and Francis Group, London, 2000 – 2002.

56. *Inclusion Aspects of Membrane Chemistry. Topics in Inclusion Science*, vol. 2, Ed. T. Osa, J.L. Atwood, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
57. *Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design. Topics in Inclusion Science*, vol. 6, Ed. N. Herron, D.R. Corbin, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
58. *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition*, Ed. J.L. Atwood, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1990.
59. R.M. Izatt, J.J. Christensen, *Progress in Macrocyclic Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1981.
60. P. Jena, S.N. Khanna, *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals*, Ed. B.K.N. Rao, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
61. O. Kahn, *Magnetism: A Supramolecular Function*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
62. A.E. Kaifer, M. Gómez-Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1999.
63. S.A. Kauffman, *The Origins of Order: Self-Organization and Selection in Evolution*, Oxford University Press, New York, 1993.
64. H. Kuhn, H.-D. Forsterling, *Principles of Physical Chemistry: Understanding Molecules, Molecular Assemblies, Supramolecular Machines*, John Wiley and Sons, Chichester, 1999.
65. *Large ring Molecules*, Ed. J.A. Semlyen, John Wiley and Sons, Chichester, 1996.
66. J.-M. Lehn, *Chemia supramolekularna*, Wydawnictwo Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, 1993.
67. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, John Wiley and Sons, Chichester, 1995.
68. L.F. Lindoy, I.M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, RSC Books, Cambridge, 2000.
69. *Macrocyclic Synthesis: A Practical Approach*, Ed. D. Parkev. Oxford University Press, New York, 1996.
70. *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*. Ed. F. Diederich, P.J. Stang, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
71. G.J. Meyer, *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials. Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 44, John Wiley and Sons, Chichester, 1996.
72. *Modern Arene Chemistry: Concepts, Synthesis, and Applications*, Ed. D. Astruc, John Wiley and Sons, Chichester, 2002.
73. *Modular Chemistry*, Ed. J. Michl, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
74. *Molecular Design and Bioorganic Catalysis*, Ed. C.S. Wilcox, A.D. Hamilton, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.

75. *Molecular Modeling and Dynamics of Bioinorganic Systems*, Ed. L. Banci, P. Comba, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
76. *Molecular Recognition and Inclusion*, Ed. A.W. Coleman, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
77. P. Monk, *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
78. *Multimetallic and Macromolecular Inorganic Photochemistry*, Ed. V. Ramamurthy, K.S. Schanze, Marcel Dekker, 1999.
79. *Nanoporous Materials*, Ed. A. Sayari, M. Jaroniec, T.J. Pinnavaia, Elsevier Health Sciences, Amsterdam, 2002.
80. *New Methods for the Study of Biomolecular Complexes*, Ed. W. Ens, K.G. Standing, I.V. Chernushevich, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
81. G. Nicolis, J. Prigogin, *Self – Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations*, John Wiley and Sons, Chichester, 1977.
82. S.E. Patai, *Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulfur Analogues*, John Wiley and Sons, Chichester, 1981.
83. G. Pifat-Mrzljak, *Supramolecular Structure and Function*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
84. *Polyoxometalate Chemistry for Nano – Composite Design*, Ed. T. Yamase, M.T. Pope, Plenum Pub. Corp., New York, 2002.
85. M. Pons, *NMR in Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
86. *Receptors as Supramolecular Entities*, Ed. G. Biggo, G.L. Gessa, P.F. Spano, E. Costa, Elsevier Science, Amsterdam, 1983.
87. J. Ricard. *Biological Complexity and the Dynamics of Life Processes*, in *New Comprehensive Biochemistry*, vol. 34. Elsevier Science, Amsterdam, 1999.
88. H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
89. G. Schroeder, B. Gierczyk, *Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego w chemii supramolekularnej*, Betagraf, Poznań, 2002.
90. G. Schroeder, *Wpływ cyklicznych polimerów na kinetykę reakcji eliminacji halogenowodorów od niektórych diarylohalogenoetanów w alkoholach*, UAM, Poznań, 1987.
91. *Self – Assembling Complexes for Gene Delivery: From Laboratory to Clinical Trial*, Ed. A.V. Kabanov, P.L. Felgner, L.W. Seymour, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
92. *Self – Assembling Peptide Systems in Biology, Medicine and Engineering*, Ed. A. Aggeli, N. Boden, S. Zhang. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.

93. *Self – Organization in Biological Systems*, Ed. S. Camazine, J.-L. Deneubourg, N.R. Franks, J. Sneyd, G. Theraulaz, E. Bonabeau, Princeton University Press, Princeton, 2001.
94. J.S. Siegel, *Supramolecular Stereochemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
95. J. Simon, P. Bassoul, *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering*, John Wiley and Sons, Chichester, 2001.
96. *Spectroscopic and Computational Studies of Supramolecular Systems. Topics in Inclusion Science*, vol. 4, Ed. J.E.D. Davies, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
97. J.A. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
98. *Strength from Weakness: Structural Consequences of Weak Interactions in Molecules, Supramolecules and Crystals*, Ed. A. Domenicano, I. Hargittai, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
99. *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*, Ed. S.-H. Chen, J.S. Huang, P. Tartaglia, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
100. *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids*, Ed. T. Bein, American Chemical Society, 1992.
101. *Supramolecular Chemistry I – Directed Synthesis and Molecular Recognition. Topics in Current Chemistry*, vol. 165, Ed. E. Weber, Springer Verlag, Berlin, 1993.
102. *Supramolecular Chemistry of Anions*, Ed. A. Bianchi, K. Bowman – James, E. Garcia- España, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
103. *Supramolecular Control of Structure and Reactivity*, Ed. A.D. Hamilton, John Wiley and Sons, Chichester, 1996.
104. *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials: Conductors and Magnets*, Ed. J. Veciana, C. Rovira, D.B. Amabilla, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
105. *Supramolecular Materials and Technologies*, Ed. D.N. Reinhoudt, John Wiley and Sons, Chichester, 1999.
106. *Synthesis of Defined Polymer Architectures*, Ed. B. Voit, F. Bohme, H.-J.P. Adler, I. Meiser, K. Grieve, C.S. Kniep, S. Spiegel, John Wiley and Sons, Chichester, 2002.
107. J. Szejtli, *Cyclodextrin technology. Topics in Inclusion Science*, vol. 1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.
108. J. Tate, S.M. Khopkar, *Analytical Chemistry of Macrocyclic and Supramolecular Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 2002.
109. *Templated Organic Synthesis*, Ed. F. Diedrich, P.J. Stang, John Wiley and Sons, Chichester, 2000.

110. *The Amide Linkage: Structural Significance in Chemistry, Biochemistry, and Materials Science*, Ed. A. Greenberg, C.M. Breneman, J.F. Liebman, John Wiley and Sons, Chichester, 2002.
111. *The Coordination Chemistry of Metalloenzymes. The Role of Metals in Reactions Involving Water, Dioxygen and Related Species*, Ed. I. Bertini, R.S. Drago, C. Luchinat, D. Reidel Publishing Company, 1983.
112. *The Photochemistry of Carotenoid*,. Ed. H.A. Frank, A.J. Young, G. Britton, R.J. Cogdell, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
113. *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Ed. J.-P. Sauvage, J.-M. Lehn. John Wiley and Sons, Chichester, 1999.
114. G. Tsoucaris, J.L. Atwood, J. Lipkowski, *Crystallography of Supramolecular Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
115. G. Tsoucaris, *Current Challenges on Large Supramolecular Assemblies*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
116. *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, Ed. J.D.Simon, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
117. R. Ungaro, E. Dalcanale. *Supramolecular Science: Where it is and Where it is Going*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
118. J. Veciena, C. Rovira, D.B. Amabilino, *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials: Conductors and Magnets*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
119. J. Vicens, Z. Asfari, *Calixarenes 50th Anniversary: Commemorative Issue*. Ed. J.M. Harrowfield, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
120. F. Vögtle, P.R. Jones, *Cyclophanes Chemistry: Synthesis, Structures and Reactions*, John Wiley and Sons, Chichester, 1993.
121. F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, John Wiley and Sons, Chichester, 1993.
122. F. Vögtle, *Topics in Current Chemistry: Host Guest Complex Chemistry II*, Springer Verlag, Berlin, 1982.
123. E. Weber, R.A. Bartsch, *Crown Ethers and Analogs Updates from the Chemistry of the Functional Groups*, John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
124. E. Weber, *Macrocycles. Topics in Current Chemistry*, vol. 161, Ed. F. Vögtle, Springer Verlag, Berlin, 1992.
125. E. Weber, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates I. Topics in Current Chemistry*, vol. 140, Springer Verlag, Berlin, 1987.
126. E. Weber, *Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates II. Topics in Current Chemistry*, vol. 149, Springer Verlag, Berlin, 1996.
127. G. Wipff, *Computational Approaches in Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.

128. И.П. Грагеров, *Краун-соединения в органическом синтезе*, Наукова думка, Киев, 1994.
129. К.Б. Яцимирский, Я.Д. Лампека, *Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами*, Наукова думка, Киев, 1985.