

Autoreferat

„Synteza i właściwości makrocycli wywodzących się z *trans*-1,2-diaminocyklopentanu i 2,6-diformylopirydyny oraz ich kompleksów z jonami metali”

dr Janusz Gregoliński

Wydział Chemii

Uniwersytet Wrocławski

Spis treści:

1. Spis treści	2
2. Dane osobowe	3
3. Posiadane dyplomy	3
4. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu	3
5. Wskazanie osiągnięcia naukowego	4
5.1 Tytuł osiągnięcia naukowego	4
5.2 Cykl publikacji powiązanych tematycznie składających się na osiągnięcie naukowe	4
5.3 Analiza bibliometryczna	5
5.4 Omówienie celu naukowego prac oraz osiągniętych wyników	6
6. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, w szczególności zagranicznej	40
7. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę	40
8. Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze	41
9. Plany badawcze	42

2. Dane osobowe

Imię:	Janusz	Data urodzenia	16.03.1967
Nazwisko	Gregoliński	Miejsce urodzenia	Gryfów Śląski

3. Posiadane dyplomy

-
- | | |
|------|---|
| 2007 | Doktor nauk chemicznych w zakresie chemii nieorganicznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca doktorska pt. „Makrocykle wywodzące się z 2,6-diformylopirydyny i 1,2-diaminocykloheksanu oraz ich kompleksy z jonami metali”. Promotor: prof. dr hab. Jerzy Lisowski |
| 1991 | Magister chemii , Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca magisterska pt. „Synteza, budowa i właściwości rodników iminoksyłowych”. Promotor: prof. dr hab. Adam Jezierski |

4. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

od 01.09.2020	kierownik Laboratorium Podstaw Chemii
od 01.10.2011	adiunkt, Zespół Nieorganicznej Chemii Supramolekularnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
2008 – 2011	post-doc, Department of Chemistry, Osaka City University
01.10.2007 - 30.09.2011	asystent, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
1991 – 1997	nauczyciel chemii, Zespół Szkół Ogólnokształcących w Lwówku Śląskim

5. Wskazanie osiągnięcia naukowego

5.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Synteza i właściwości makrocykli wywodzących się z *trans*-1,2-diaminocyklopentanu i 2,6-diformylopirydyny oraz ich kompleksów z jonami metali”

5.2. Cykl publikacji powiązanych tematycznie składających się na osiągnięcie naukowe

(IF – impact factor, LC – liczba cytowań, MNiSW – punkty MNiSW)

Uwagi: (IF – impact factor, LC – liczba cytowań wg SCOPUS z dnia 08.09.2020 (bez autocytowań), MNiSW – punkty MNiSW)

H1. J. Gregoliński*, K. Ślepokura, T. Paćkowski, J. Lisowski*,

“Expansion of a 2 + 2 macrocycle into a 6 + 6 macrocycle: template effect of cadmium(II)”. *Organic Letters*, **2014**, 16, 4372-4375, DOI: 10.1021/ol501602f,

IF = 6.364, LC = 19 (10), MNiSW = 140

H2. J. Gregoliński*, K. Ślepokura, J. Lisowski*,

“Lanthanide(III) and lead(II) complexes of a chiral nonaaza macrocyclic amine based on 1,2-diaminocyclopentane”,

Dalton Transactions, **2015**, 44, 16345-16351, DOI: 10.1039/C5DT02478A

IF = 4.177, LC = 6 (2), MNiSW = 140

H3. J. Gregoliński*, K. Ślepokura, T. Paćkowski, J. Panek, P. Stefanowicz, J. Lisowski*,

“From 2+2 to 8+8 Condensation Products of Diamine and Dialdehyde: Giant Container-Shaped Macrocycles for Multiple Anion Binding”.

The Journal of Organic Chemistry, **2016**, 81 (13), 5285-5294, DOI: 10.1021/acs.joc.6b00531

IF = 4.849, LC = 13 (6), MNiSW = 140

H4. J. Gregoliński*, K. Ślepokura, J. Lisowski*,

“Hexanuclear and Trinuclear Metal Complexes of Giant Macrocyclic Octadecaaza Amine”, *Inorganic Chemistry*, **2017**, 56, 12719-12727, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01173,

IF = 4.700, LC = 5 (1), MNiSW = 140

H5. J. Gregoliński*, K. Ślepokura,

“Lanthanide^{III} and yttrium^{III} coordination compounds of macrocyclic 2+2 imines derived from *trans*-1,2--diaminocyclopentane and 2,6-diformylpyridine”,

Polyhedron, **2018**, 147, 15–25, DOI: 10.1016/j.poly.2018.02.027,

IF = 2.284, LC = 3 (0), MNiSW = 100

H6. R. Frydrych, K. Ślepokura, A. Bil, J. Gregoliński*,

“Mixed heterochiral macrocycles derived from 2,6-diformylpyridine and opposite enantiomers of *trans*-1,2-diaminocyclopentane and *trans*-1,2-diaminocyclohexane.”

The Journal of Organic Chemistry, **2019**, 84, 5695–5711, DOI: 10.1021/acs.joc.9b00614,

IF = 4.745, LC = 2 (0), MNiSW = 140

H7. J. Gregoliński*, K. Ślepokura,

“Monomeric and dimeric nitrate lanthanide(III) and yttrium(III) coordination compounds of (2+2) imine macrocycle derived from 2,6-diformylpyridine and *trans*-1,2-diaminocyclopentane”,

Polyhedron, **2020**, 181, 114433, DOI: 10.1016/j.poly.2020.114433,

IF = 2.270, LC = 1 (0), MNiSW = 100

H8. J. Gregoliński*, K. Ślepokura, A. Bil, J. Lisowski,

“A new synthetic strategy leading to homochiral macrocycles derived from 2,6-diformylpyridine and (1*S*,2*S*)-*trans*-1,2-diaminocyclopentane”, *European Journal of Organic Chemistry*, **2020**, early view, DOI: 10.1002/ejoc.202000919

IF = 2.889, LC = 0 (0), MNiSW = 70

5.3. Analiza bibliometryczna:

Informacje na podstawie bazy SCOPUS, podane na dzień 08.09.2020

liczba prac w cyklu	8
liczba publikacji jako autor korespondencyjny	8
liczba publikacji jako pierwszy autor	7
sumaryczny Impact Factor (IF) dla 8 publikacji	32.278
liczba cytowań prac stanowiących cykl	49
liczba cytowań wszystkich prac (w tym nieuwzględnionych w cyklu)	499
- bez autocytowań	412
Indeks Hirscha	11

5.4 Omówienie celu naukowego prac oraz osiągniętych wyników

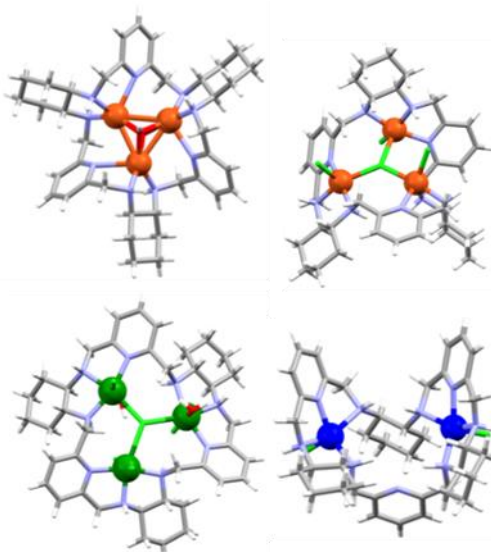
5.4.1 Wprowadzenie

W przyrodzie wiele ważnych układów biologicznych zawiera ligandy makrocykliczne. W systemach takich jak chlorofil, hemoglobina oraz witamina B₁₂^[1] atomy metali utrzymywane są bardzo mocno we wnętrzu danego makrocyklu, tak że funkcja biologiczna tych istotnych cząsteczek nie jest osłabiana przez np. reakcje demetalacji. Trwałość taka jest typowa dla wielu syntetycznych kompleksów makrocyklicznych, w porównaniu z ich analogami liniowymi o otwartych łańcuchach. Układy makrocykliczne wykazują często zwiększoną odporność na degradację oraz na działanie kwasów i zasad, a także wysoką wytrzymałość termiczną.

Już od ponad pół wieku notuje się nieustanny oraz spektakularny rozwój w obszarze syntetycznej chemii makrocyklicznej, związany po części z naśladowaniem niezwyklej właściwości termodynamicznych, kinetycznych, spektroskopowych oraz redoks, wykazywanych przez makrocykle występujące w przyrodzie. Wzrost zainteresowania oraz synteza coraz bardziej skomplikowanych układów makrocyklicznych wiąże się z coraz to nowszymi i liczniejszymi zastosowaniami, jakie znajdują te związki w medycynie, w katalizie, rozróżnianiu jonów metali, syntezie organicznej czy chemii analitycznej.

Efekt makrocykliczny^[2] zwiększa trwałość kinetyczną oraz termodynamiczną kompleksów z ligandami makrocyklicznymi, co jest powodem, że kompleksy takie są doskonałymi komponentami w chemii metalo-supramolekularnej. Nieodłączna trwałość systemów makrocyklicznych, połączona z ich zazwyczaj dobrze zdefiniowaną geometrią przyczynia się do uproszczenia procesu projektowania złożonych układów molekularnych. Te skomplikowane struktury konstruuje się przy użyciu budulcowych jednostek supramolekularnych. Co więcej, w takich produktach końcowych zachowywane są, zazwyczaj w zmodyfikowanej formie, szczególne cechy podjednostek będących kompleksami makrocyklicznymi, takie jak: właściwości magnetyczne, spektroskopowe, redoks (włączając w to stabilizację mniej powszechnych stopni utlenienia) oraz katalityczne. Przyczynia się to do rozwoju nowych materiałów, wykazujących szereg interesujących oraz użytecznych własności.

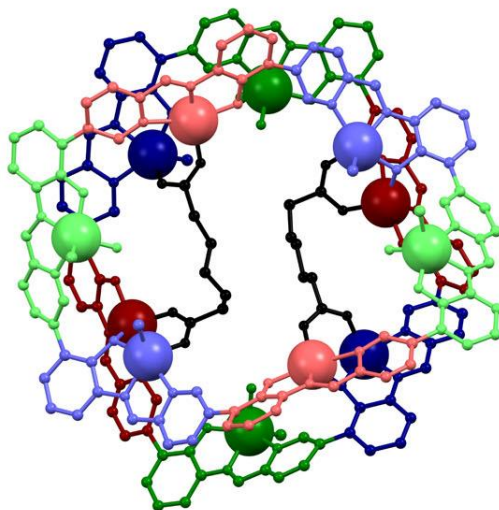
Pośród wielu ligandów makrocyklicznych makrocykle azotowe są jednymi z najbardziej interesujących.^[1,3] Oprócz ważnych tetrazazmakrocykli, takich jak porfiryny czy cyklam, które zdolne są do wiązania pojedynczego jonu metalu wewnątrz pierścienia makrocyklicznego, znane są również większe makrocykle, które mogą koordynować dwa lub więcej jonów metali.^[4,5] Dla przykładu nonaaza makrocykl typu (3+3),^[6a] wywodzący się z *trans*-1,2-diaminocykloheksanu (DACH) i 2,6-diformylopirydyny (DFP), może koordynować nie tylko pojedyncze jony lantanowców(III),^[6b-d] ale jest także w stanie jednocześnie wiązać trzy jony miedzi(II), trzy jony niklu(II) lub dwa jony cynku(II)^[6e,f] (**rysunek 1**), a podobny do niego makrocykl trifenolowy tworzy trójrzeniowe kompleksy z jonami lantanowców(III) oraz jonami metali przejściowych.^[5] Duże makrocykle koordynując jednocześnie kilka jonów metali, które znajdują się w bliskiej odległości od siebie,



Rys. 1. Przykłady kompleksów wielordzeniowych.^[6e,f]

mogą dostarczyć ciekawych układów do badań oddziaływań magnetycznych, kooperatywnej katalizy czy naśladowania metalo-enzymów, które także wykorzystują wiele jonów metali. Przykładem takiego wielordzeniowego kompleksu, wykazującego rozpoznawanie molekularne jest wielordzeniowy związek koordynacyjny Zn(II) utworzony przez falisty metalo-makrocykl (**rysunek. 2**).^[7]

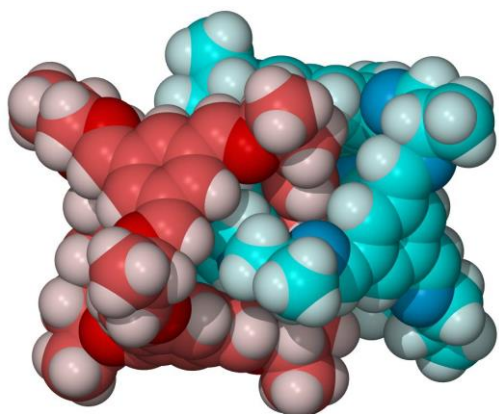
Związki te można otrzymać w postaci enantomerycznie czystej, co sprawia, że kompleksy chiralne są niezwykle interesującym obiektem badań. Częsteczką makrocyklu często bywa doskonałym gospodarzem, który może gościć w swoim centrum częsteczkę gościa – związku organicznego o rozmiarach ściśle dopasowanych do rozmiarów wnęki tego makrocyklu. W obydwu aspektach chemii związków makrocyklicznych – chemii koordynacyjnej i oddziaływaniach supramolekularnych bardzo istotna jest możliwość modyfikacji struktury makrocyklu. Dzięki takim zmianom możliwe jest dostrojenie makrocyklu do osiągnięcia pożądanego celu, takiego jak wiązanie jonu o ściśle określonym rozmiarze (ekstrakcja selektywna), stabilizacja określonego stopnia utlenienia, uzyskanie lub polepszenie zdolności katalitycznych, selektywne rozpoznawanie danej częsteczki gościa itp.



Rys. 2. Struktura falistego metalo-makrocyklu.^[7]

Głównym celem mojej pracy habilitacyjnej było wprowadzenie chiralnej jednostki(-ek) *trans*-1,2-diaminocyklopentanu (DACP)^[8] do pierścienia makrocyklicznego, tak by otrzymać nowe ligandy chiralne i achiralne, które będą zdolne do tworzenia kompleksów z jonami metali grup głównych, przejściowych oraz lantanowców(III). Aby zrealizować moje założenia badawcze przeprowadzono szereg reakcji kondensacji z 2,6-difromylopyrydyną (DFP), tak by otrzymać różnorodne iminy oraz aminy makrocykliczne, a które różnić się będą rozmiarem pierścienia, a także składem oraz chiralnością wprowadzonych jednostek diaminowych. Zaplanowałem, że takie ligandy makrocykliczne zostaną następnie poddane reakcjom kompleksowania z różnymi jonami metal, tak by otrzymać szereg nowych kompleksów, które będą badane w poszukiwaniu ich potencjalnie użytecznych zastosowań.

Kiedy rozpoczynałem pracę nad makrocyklami opartymi o DFP i DACP w literaturze chemicznej niemal brak było doniesień na temat makrocykli (oraz ich kompleksów) zawierających, jako jednostkę strukturalną DACP. Spektakularnym wyjątkiem była praca Coopera^[9] przedstawiająca wewnątrznie przenikającą się klatkę molekularną (**rysunek 3**) wywodzącą się 1,3,6-triformylobenzenu oraz właśnie DACP, która zainspirowała mnie do zainteresowania się tą chiralną diaminą.



Rys. 3. Wewnątrznie przenikająca się klatka molekularna.^[9]

Należy podkreślić, że pochodne DACP mogą być badane nie tylko wszędzie tam, gdzie, jako jednostka chiralna używany był DACH^[10], ale mogą również stanowić źródło nowych nieodkrytych jeszcze zastosowań. Ta geminalna diaminowa grupa chiralna może przyczynić się do tego, że związek ją posiadający, ma szansę charakteryzować się innymi (lepszymi) właściwościami niż te, który posiada

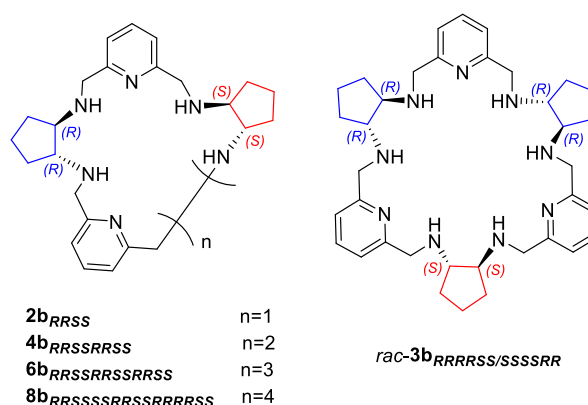
jego odpowiednik, zawierający DACH. Grupa ta może również zostać użyta np. jako składnik chiralnej fazy stacjonarnej w rozdzielaniu chromatograficznym enancjomerów, a także może być włączona do materiałów polimerowych, badanych ze względu na ich właściwości w selektywnym rozpoznawaniu cząsteczek. Należy wspomnieć, że tę chiralną diaminę zastosowano jako składnik w zmodyfikowanym szkielecie nowych peptydowych kwasów nukleinowych (PNAs), które charakteryzowały się polepszonymi właściwościami.^[11]

5.4.2 Makrocykle heterochiralne (praca H1 i H3)^[12]

Synteza. Otrzymano szereg imin oraz amin makrocyklicznych (rysunek 4), w skład których oprócz jednostek DFP, wchodzi również ugrupowania DACP o przeciwnej chiralności. Przeprowadzając reakcję kondensacji DFP z *rac*-DACP we wrzącym metanolu otrzymano z dużą wydajnością heterochiralny makrocykl iminowy typu 2+2, **2a_{RRSS}**. Po jego redukcji wyizolowano jego czysty odpowiednik aminowy **2b_{RRSS}**. Podobna reakcja nietemplatowana prowadzona w benzenie w temp. pok. dostarczyła mieszaninę heterochiralnych imin makrocyklicznych typu 2+2, 3+3 oraz 4+4. Po rekrytalizacji z benzeny tej mieszaniny otrzymano w postaci czystej zasady Schiffa 3+3 oraz 4+4, tj. związki *rac*-**3a_{RRRRSS/SSSSRR}** oraz **4a_{RRSSRRSS}**. Po ich redukcji wydzielono ich pochodne aminowe *rac*-**3b_{RRRRSS/SSSSRR}** oraz **4b_{RRSSRRSS}**. Makrocykl typu 3+3 tworzy się też podczas kondensacji DFP z *rac*-DACP prowadzonej w obecności templaty CdCl₂. Powstały trójdzienny kompleks [Cd₃(**3a_{RRRRSS/SSSSRR}**)Cl₆] zredukowano i po demetalacji otrzymano ponownie heterochiralną aminę makrocykliczną *rac*-**3b_{RRRRSS/SSSSRR}**. Najciekawszym odkryciem okazała się być reakcja ekspansji już otrzymanego makrocyklu iminowego typu 2+2, **2a_{RRSS}**, templatowana CdCl₂. W układzie tworzy się osad sześciordzeniowego kompleksu Cd(II) z makrocykliczną zasadą Schiffa typu 6+6, [Cd₆(**6a_{RRSSRRSSRRSS}**)Cl₁₂]. Po redukcji i demetalacji tego kompleksu udało się otrzymać wielki makrocykl aminowy typu 6+6, **6b_{RRSSRRSSRRSS}**. Przesącz pozostały po oddzieleniu kompleksu [Cd₆(**6a_{RRSSRRSSRRSS}**)Cl₁₂] także zredukowano i poddano demetalacji z amoniakiem. Otrzymano skomplikowaną mieszaninę różnych diastereoizomerów amin makrocyklicznych o rozmiarach 6+6, 8+8, 10+10 i większych. W wyniku reakcji tej surowej mieszaniny z kwasem siarkowym, wydzielono z układu sól siarczanową sprotonowanego makrocyklu typu 8+8, **8b_{RRSSRRSSRRSSRRSS}**·8H₂SO₄, a z tej z kolei wolną heterochiralną aminę makrocykliczną 8+8, **8b_{RRSSRRSSRRSSRRSS}**. Wszystkie pozostałe makrocykle aminowe typu 2+2, 3+3, 4+4 oraz 6+6 przekonwertowano w ich sole chlorowodorkowe w reakcji z HCl.

Wszystkie wyizolowane związki makrocykliczne w postaci imin (lub/ oraz ich kompleksów z CdCl₂), amin oraz soli amin z HCl lub H₂SO₄ scharakteryzowano spektroskopowo (NMR, ESI MS) oraz za pomocą analiz elementarnych. Dla imin **2a_{RRSS}** oraz **4a_{RRSSRRSS}** a także soli amin z HCl lub H₂SO₄ **2b_{RRSS}**·4HCl, *rac*-**3b_{RRRRSS/SSSSRR}**·6HCl, **4b_{RRSSRRSS}**·8HCl, **6b_{RRSSRRSSRRSS}**·12HCl oraz **8b_{RRSSRRSSRRSSRRSS}**·8H₂SO₄ wyznaczono ich struktury krystaliczne.

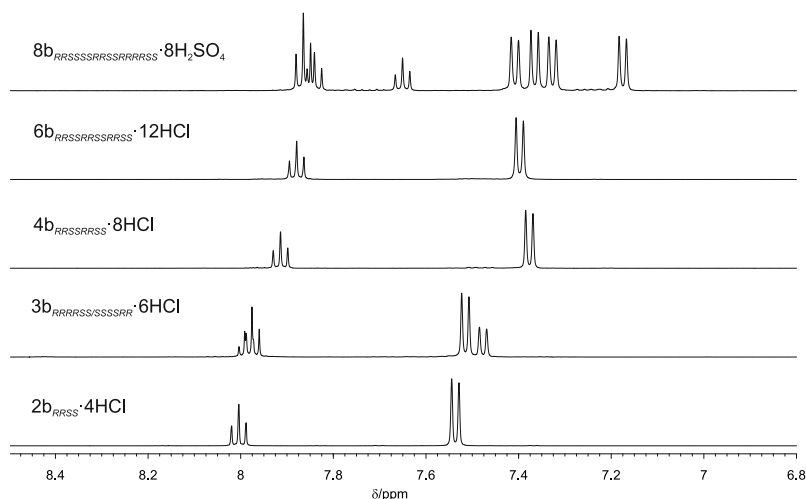
Charakterystyka spektroskopowa. Widma ESI MS potwierdzają tożsamość każdego ze związków. Ciekawy aspektem spektrometrii mas jest występowanie pików o tej samej wartości m/z = 1111.9 dla



Rys. 4. Wzory aminowych makrocykli heterochiralnych. Ich pochodne iminowe oznaczono literą a.

roztworów kompleksów $[\text{Cd}_3(\mathbf{3a}_{RRRRSS/SSSSRR})\text{Cl}_6]$ oraz $[\text{Cd}_6(\mathbf{6a}_{RRSSRRSSRRSS})\text{Cl}_{12}]$. Odpowiadają one występowaniu jonów: jednododatniego $[\text{Cd}_3(\mathbf{3a}_{RRRRSS/SSSSRR})\text{Cl}_5]^+$ oraz dwudodatniego, dwukrotnie większego, jonu $[\text{Cd}_6(\mathbf{6a}_{RRSSRRSSRRSS})\text{Cl}_{12}]^{2+}$, w przypadku kompleksów imin 3+3 oraz 6+6, co zostało potwierdzone analizą wzorów izotopowych (isotopic patterns) danego piku.

Widma NMR wszystkich produktów iminowych, aminowych, w tym także soli amin z HCl lub H_2SO_4 potwierdzają obecność jednego produktu organicznego. Jednak na widmach ^1H NMR wszystkich wolnych amin makrocyklicznych widać zestaw ok. 8 sygnałów, co sugerują wysoką symetrię wszystkich tych związków z roztworze. O ile jest to prawdą dla makrocykli $\mathbf{2b}_{RRSS}$, $\mathbf{4a}_{RRSSRRSS}$ oraz $\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}$,



Rys. 5. Fragmenty aromatyczne widm ^1H NMR (D_2O) soli amin makrocyklicznych.

których wysokie efektywne symetrie w roztworze można określić jako odpowiednio C_{2h} , D_{2d} i D_{3d} , o tyle makrocykle *rac*- $\mathbf{3b}_{RRRRSS/SSSSRR}$ oraz $\mathbf{8b}_{RRSSRRSSRRSSRRSS}$ posiadają oba symetrię C_2 , co powinno skutkować ich znacznie bogatszym pokrojem widm NMR. Tą niezgodność widm faktycznych z widmami teoretycznymi wyjaśniono faktem dynamicznego uśredniania się licznych konformacji bardzo giętkich

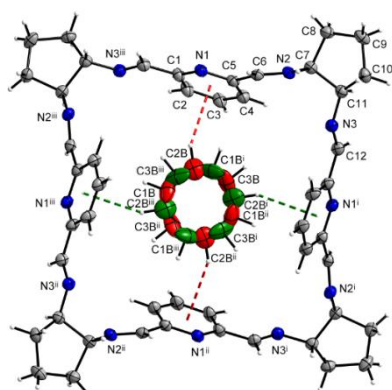
makrocykli aminowych typu 3+3 oraz 8+8, który to proces musi być szybki w skali czasu NMR, co prowadzi do obserwacji tylko jednego zestawu sygnałów generowanego przez nierównoważne symetrycznie protony tego samego typu (np. γ -pirydynowe – tryplet lub β -pirydynowe - dublet).

Wykonane widma zmienno-temperaturowe ^1H NMR dla amin *rac*- $\mathbf{3b}_{RRRRSS/SSSSRR}$ oraz $\mathbf{8b}_{RRSSRRSSRRSSRRSS}$ udowadniają, że w niższych temperaturach te liczne konformacje zamrażają się przynajmniej częściowo, skutkiem czego jest pojawienie się dodatkowych sygnałów np. z zakresie aromatycznym.

Widma ^1H oraz ^{13}C NMR sztywniejszych produktów iminowych oraz soli amin makrocyklicznych z HCl lub H_2SO_4 (rysunek 5), w których to dana sztywniejsza konformacja utrzymywana jest przez wiązania wodorowe, jednoznacznie potwierdzają efektywne symetrie wszystkich tych związków w roztworze. I tak np. dla iminy makrocyklicznej 3+3 *rac*- $\mathbf{3a}_{RRRRSS/SSSSRR}$ oraz jej kompleksu $[\text{Cd}_3(\text{rac}-\mathbf{3a}_{RRRRSS/SSSSRR})\text{Cl}_6]$ o efektywnej symetrii C_2 obserwuje się zestaw trzech singletów o tej samej intensywności, odpowiadających trzem nierównoważnym protonom azometinowym, a dla soli aminy 3+3 *rac*- $\mathbf{3b}_{RRRRSS/SSSSRR} \cdot 6\text{HCl}$ wyróżnić można dwa tryplety o intensywnościach 1:2 odpowiadające 2 nierównoważnym protonom γ -pirydynowym oraz dwa dublety (jeden z nich jest dwukrotnie większy i stanowi złożenie dwóch dubletów) odpowiadające 3 nierównoważnym protonom β -pirydynowym. Bardzo ciekawie przedstawia się fragment aromatyczny widma COSY soli aminy 8+8 $\mathbf{8b}_{RRSSRRSSRRSSRRSS} \cdot 8\text{H}_2\text{SO}_4$, który przedstawia wzajemne korelacje pomiędzy blisko leżącymi parami protonów γ - oraz β -pirydynowych. Pokazuje ono obecność trzech dubletów o intensywnościach 1:1:2, co potwierdza obecność trzech nierównoważnych protonów γ -pirydynowych oraz czterech dubletów o intensywnościach 2:2:2:2, co udowadnia występowanie czterech nierównoważnych protonów β -

pirydynowych. Taka sytuacja może mieć tylko miejsce w przypadku konfiguracji **RRSSSSRRSSRRSSSS** jednostek DACP w makrocyklu typu 8+8. Taka nienaprzezienna konfiguracja (częściowo homochiralna dla fragmentów **RRRR** czy **SSSS**) jest dość nietypowa, jeśli rozważy się naprzemienne konfiguracje **RRSS**, **RRSSRRSS** oraz **RRSSRRSSRRSS** obserwowane w makrocyklach heterochiralnych typu 2+2, 4+4 oraz 6+6. Z drugiej strony jednak, nieparzysty racemiczny makrocykl typu 3+3 **rac-3b_{RRRRSS/SSSSRR}** też posiada fragmenty konformacji homochiralnych **RRRR** lub **SSSS**.

Struktury krystaliczne. Wyznaczone struktury makrocykli iminowych oraz soli amin makrocyklicznych udowadniają rozmiar danego związku makrocyklicznego, jego heterochiralny charakter oraz jednoznacznie wskazują na konfiguracje poszczególnych fragmentów cyklopentanowych w danej cząsteczce.

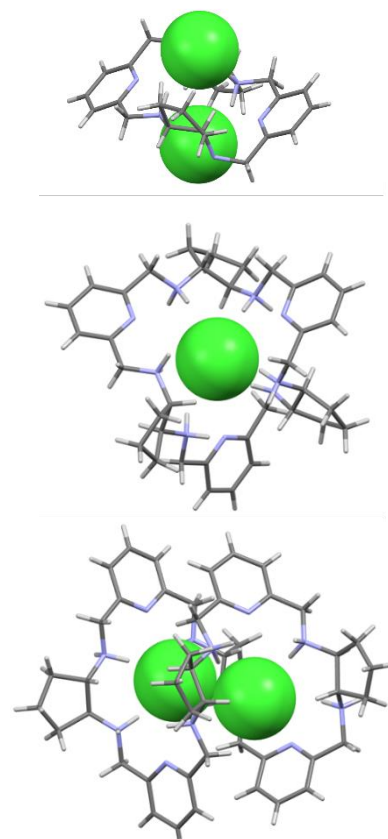


Rys. 6. Struktura krystaliczna agregatu **4a_{RRSSRRSS}-benzen**.

z atomów wodoru skierowane są w kierunku dwóch naprzeciwległe leżących grup pirydynowych. Geometria agregatu makrocykl-benzen sugeruje obecność oddziaływań C-H $\cdots$ π . To niezwykle umiejscowienie cząsteczki benzenu w środku pierścienia makrocyklicznego może być wyjaśnione też inaczej jako pewien stopień zablokowania mechanicznego przez dwie pary ukośnie skierowanych naprzeciwległych pierścieni pirydynowych, które jak szczypec utrzymują pierścień benzenowy. Jedna para szczypec blokuje cząsteczkę benzenu od góry i dołu, a druga para blokuje ją od obu boków.

Struktura sprotonowanej aminy 2+2 mezo **2b_{RRSS}·4HCl·2MeOH** (**rysunek 7**) ukazuje równoległe ułożenie pierścieni pirydynowych, jednak pierścienie cyklopentanowe są rozmieszczone inaczej niż w wolnej iminie. Dwa fragmenty cyklopentanowe leżą po przeciwnych stronach płaszczyzn tworzonych przez oba pierścienie pirydynowe i cała cząsteczka posiada symetrię C_i w przeciwieństwie do symetrii w przybliżeniu C_{2h} wykazywanej przez pochodną iminową. Sprotonowane aminowe atomy azotu związane są wiązaniami wodorowymi do dwóch jonów chlorkowych. Te aniony są za duże by zmieścić się w środku pierścienia makrocyklicznego, dlatego rozmieszczone są nad i pod płaszczyznę tworzoną przez cztery azoty aminowe.

Makrocykl iminowy mezo 2+2, **2a_{RRSS}**, przyjmuje w cieple stałym konformację o kształcie litery Z. Ten typ konformacji jest typowy dla innych makrocykli iminowych wywodzących się z aromatycznych związków dikarbonylowych oraz diamin^[13]. Makrocykliczna zasada Schiffa typu 4+4, **4a_{RRSSRRSS}**, posiada oś S_4 i jest achiralna (mezo) (**rysunek 6**). Oprócz osi S_4 nie ma innych elementów symetrii. Makrocykl ten wiąże w swoim wnętrzu jedną nieuporządkowaną, w dwóch prostopadłych do siebie pozycjach, cząsteczkę benzenu, umiejscowioną w taki sposób, że dwa

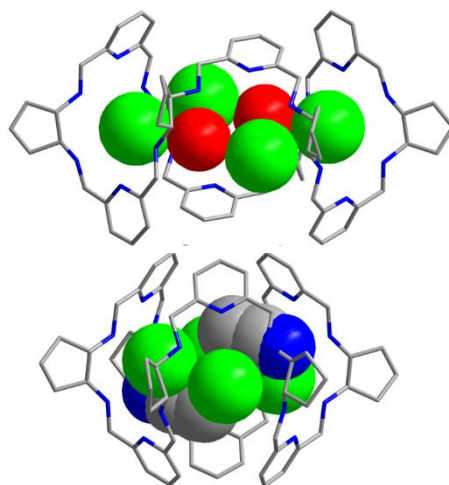


Rys. 7. Struktury sprotonowanych makrocykli heterochiralnych 2+2 - 4+4.

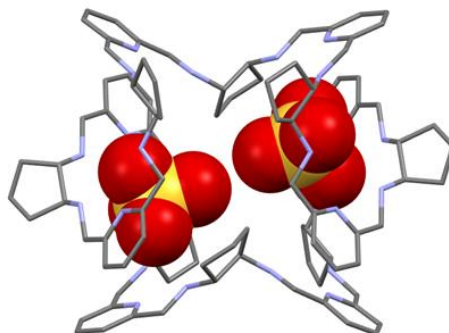
Struktura sprotonowanej heterochiralnej aminy makrocyklicznej typu 3+3 **3b_{RRRRSS/SSSSRR}**·9.2H₂O (**rysunek 7**) jest dość podobna do jej analogu homochiralnego, którego struktura będzie pokazane później, na przykład trzy pierścienie pirydynowe ułożone są w kształt śmigła. W środku pierścienia makrocyklicznego, poprzez wiązania wodorowe ze sprotonowanymi atomami aminowymi azotu, związany jest anion chlorkowy. Ta struktura jest bardziej pofałdowana, mniej regularna i mniej płaska.

Podczas krystalizacji chlorowodoru heterochiralnej aminy makrocyklicznej **4b_{RRSSRRSS}**·8HCl·8H₂O wyhodowano dwa różne monokryształy tego związku, jeden jednoskośny o wzorze **4b'_{RRSSRRSS}**·8HCl·9H₂O i drugo trójskośny o wzorze **4b''_{RRSSRRSS}**·8HCl·4H₂O. Ich ogólna geometria jest dość podobna. Struktura formy jednoskośnej **4b'_{RRSSRRSS}**·8HCl·9H₂O (**rysunek 7**) ukazuje wysoce zwartą konformację makrocyklicznego kationu [**4b'_{RRSSRRSS}H₈**]⁸⁺ z dwoma jonami chlorkowymi ukrytymi we wnętrzu kontenera utworzonego przez pofałdowanie pierścienia makrocyklicznego. Kation ten wykazuje symetrię C₂, a podobny kation [**4b''_{RRSSRRSS}H₈**]⁸⁺ polimorficznej formy trójskośnej raczej symetrię C₁ w odróżnieniu od efektywnej symetrii D_{2d} obserwowanej w roztworze dla związku **4b_{RRSSRRSS}**·8HCl·8H₂O. Symetria C₂ może być rozpatrywana jako wynik odkształcenia się bardziej regularnej struktury o symetrii D_{2d}, która zawiera oś S₄. Ten sprotonowany makrocykl można rozpatrywać jako cykliczne połączenie czterech pętli (przedziałów) o kształcie litery U, umiejscowionych naprzemiennie w pozycjach góra-dół. Każdy z tych przedziałów zawiera trzy atomy azotu i zbudowany jest z fragmentu pirydynowego oraz dwóch połówek sąsiednich fragmentów diaminocyklopentanowych o przeciwnej chiralności. Struktura sprotonowanej aminy w kationie [**4b''_{RRSSRRSS}H₈**]⁸⁺ jest nieco bardziej zniekształconą wersją dyskutowanej struktury [**4b'_{RRSSRRSS}H₈**]⁸⁺. W obu formach sprotonowany makrocykl [**4b_{RRSSRRSS}H₈**]⁸⁺ może być postrzegany jako rodzaj kontenera obejmującego dwa jony chlorkowe. Pozostałe jony chlorkowe związane są na zewnątrz powierzchni makrocyklu zajmując przedziały o kształcie litery U.

Otrzymano także dwie różne struktury krystaliczne dwóch różnie hodowanych kryształów dodekachlorowodoru aminy makrocyklicznej 6+6, [**6b_{RRSSRRSSRRSS}H₁₂**]_{Cl₁₂} pokazane są na **rysunku 8**. W strukturze dolnej kationu [**6b'_{RRSSRRSSRRSS}H₁₂**]¹²⁺ makrocykl przyjmuje interesującą pofałdowaną bardziej zwartą konformację o przybliżonej symetrii D_{3d} i posiada niekrytalograficzną oś S₆. W cząsteczce tej także można wyróżnić powtarzające się przedziały o kształcie pętli obejmujących zestaw trzech atomów azotu należących do części pirydynowej oraz dwóch sąsiadujących fragmentów diaminocyklopentanu. Struktura górna przedstawia inną, bardziej wydłużoną wersję tej cząsteczki [**6b''_{RRSSRRSSRRSS}H₁₂**]¹²⁺ o symetrii C₂. Cząsteczka na rysunku dolnym [**6b'_{RRSSRRSSRRSS}H₁₂**]¹²⁺ wiąże w swoim wnętrzu za pomocą wiązań wodorowych cztery jony chlorkowe i dwie cząsteczki acetonitrylu, podczas gdy cząsteczka na rysunku górnym [**6b''_{RRSSRRSSRRSS}H₁₂**]¹²⁺ wiąże oprócz czterech jonów chlorkowych dwie cząsteczki wody.



Rys. 8. Struktury dwóch form sprotonowanego makrocyklu 6+6.



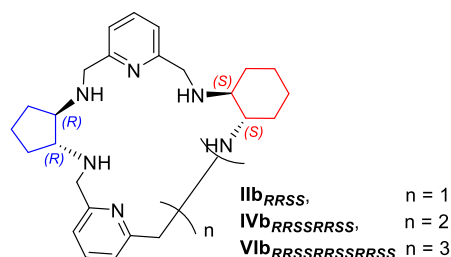
Rys. 9. Struktura sprotonowanego makrocyklu heterochiralnego 8+8.

Struktura krystaliczna sprotonowanej aminy makrocyklicznej typu 8+8 **8b_{RRRRSSRRSSSSRRSS}·8H₂SO₄** (**rysunek 9**) ukazuje wielki makrocykl, którego pierścień makrocykliczny zawiera 72 atomy, włączając w to 24 atomy azotu. Ten heterochiralny makrocykl typu mezo o symetrii w przybliżeniu C₂ zawiera cztery fragmenty diaminocyklopentanowe o chiralności *RR* i cztery takie fragmenty o chiralności *SS*. Inaczej niż w przypadku makrocykli typu 4+4 oraz 6+6 fragmenty te nie są rozmieszczone naprzemiennie, a konfigurację można opisać jako **RRRRSSRRSSSSRRSS**. We wnętrzu makrocyklu związane są dwa aniony siarczanowe.

5.4.3 Makrocykle mieszane (**praca H6**)^[14]

Synteza. Zaprojektowano, że w reakcji kondensacji DFP z racemicznym DACP oraz w reakcji DFP z racemicznym DACH^[15] prekursor diaminowy można zmienić na układ *pseudo-racemiczny*, tj. mieszaninę przeciwnych enancjomerów DACP i DACH. Następnie przeprowadzono tak pomyślaną reakcję w jej najprostszej formie tj. kondensując DFP z mieszaniną (*RR*)-DACP oraz (*SS*)-DACH w wrzącym metanolu. Produktem takiej reakcji jest niemal wyłącznie mieszana imina makrocykliczna typu 2+1+1, **Ila_{RRSS}**, przy czym *RR* oznacza konfigurację atomów węgla w pierścieniu CP a *SS* konfigurację atomów węgla w pierścieniu CH. Po redukcji tej iminy otrzymano jej odpowiednik aminowy **Ilb_{RRSS}** (**rysunek 10**). W analogicznej reakcji prowadzonej w benzenie w temp. pok. wydziela się czysta mieszana imina makrocykliczna typu 4+2+2 **IVa_{RRSSRRSS}**, którą także zredukowano do jej pochodnej aminowej **IVb_{RRSSRRSS}** (**rysunek 10**).

Reakcja ekspansji iminy mezo 2+1+1, **Ila_{RRSS}.** Podobnie jak w przypadku makrocyklicznej iminy mezo 2+2 **2a_{RRSS}** powstałej z DFP i racemicznego DACP, także jej analog mieszany, tj. makrocykliczna imina 2+1+1 **Ila_{RRSS}**, poddana reakcji z CdCl₂ ulega reakcji ekspansji. Podobnie jak poprzednio wydziela się osad będący sześciordzeniowym kompleksem Cd²⁺, tym razem [Cd₆**VIa_{RRSSRRSSRRSS}Cl₁₂], w którym, co potwierdziła analiza rentgenograficzna, oprócz sześciu jednostek DFP występują trzy jednostki DACP oraz trzy jednostki DACH o przeciwnych chiralnościach. Taki kompleks zredukowano i po demetalacji**



Rys. 10. Wzory aminowych makrocykli mieszanych. Ich pochodne iminowe oznaczono literą a.

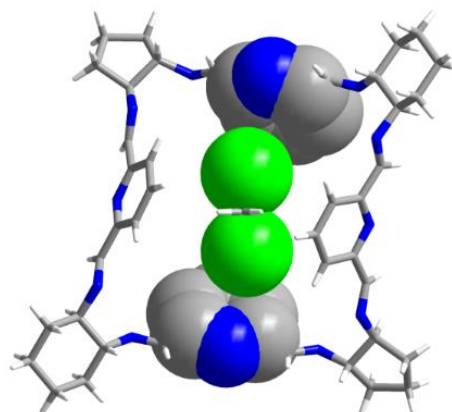
amoniakiem, otrzymano makrocykliczną heterochiralną aminę mieszaną typu 6+3+3, **Vlb_{RRSSRRSSRRSS}** (**rysunek 10**). W zredukowanym przesączu pozostałym po oddzieleniu kompleksu [Cd₆**VIa_{RRSSRRSSRRSS}Cl₁₂] potwierdzono obecność nie tylko olbrzymich aminowych makrocykli mieszanych np. typu 8+4+4 czy 10+5+5, ale także gigantów typu 20+10+10. Wszystkie wyizolowane związki aminowe, tj. makrocykle 2+1+1, 4+2+2 oraz 6+3+3, przekonwertowano następnie w ich chlorowodorki w reakcji z HCl otrzymując sole odpowiednio **Ilb_{RRSS}·4HCl**, **IVb_{RRSSRRSS}·8HCl** oraz **Vlb_{RRSSRRSSRRSS}·12HCl**. Dla każdego z wymienionych związków makrocyklicznych otrzymano także jego przeciwny enancjomer, zawierający oprócz jednostek pirydynowych, jednostki (*SS*)-DACP oraz (*RR*)-DACH.**

Tożsamość każdego z produktów potwierdzono za pomocą spektrometrii ESI MS, spektroskopii NMR oraz analiz elementarnych. Wszystkie otrzymane makrocykliczne związki mieszane są chiralne, gdyż zawierają nieidentyczne fragmenty diaminowe. Ich chiralną naturę potwierdzono za pomocą widm dichroizmu kołowego (CD). Dla kilku mieszanych związków makrocyklicznych wyznaczono ich struktury krystaliczne.

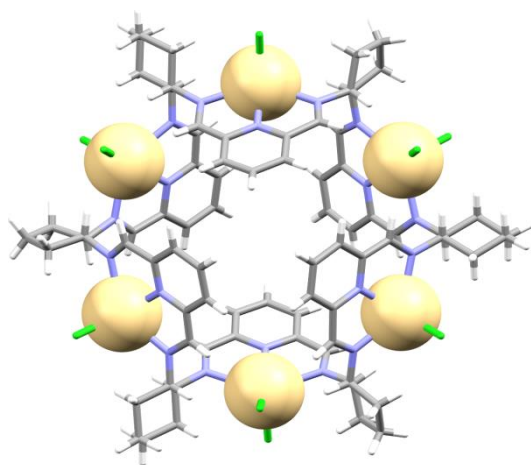
Struktury krystaliczne. Struktura krystaliczna iminy **Ila_{SSRR}** potwierdziła obecność makrocyklu 2+1+1. Związek ten wykazuje schodkową konformację litery Z. W tej cząsteczce jedna jednostka DACP zamienia (albo udaje) jednostkę DACH (lub odwrotnie), przypominając swą strukturą achiralne makrocykle mezo 2+2 **2a_{RRSS}CP** i **2a_{RRSS}CH**^[15] zbudowane z fragmentów DFP jednostek wyłącznie DACP lub DACH. Chiralna cząsteczka **Ila_{SSRR}** o symetrii w przybliżeniu C₂ posiada, jak się spodziewano oba pierścienie diaminowe o przeciwnej chiralności (SS)-DACP vs. (RR)-DACH.

Struktura krystaliczna **IVa_{SSRRSSRR}·CH₂Cl₂** (**rysunek 11**) przedstawia cząsteczkę makrocyklicznej iminy typu 4+2+2 o symetrii C₂, potwierdzając obecność czterech pierścieni pirydynowych, dwóch grup DACP o chiralności SS, ułożonych po przeciwnych stronach makrocyklu oraz podobnej pary części DACH o przeciwnej chiralności RR.

Cząsteczka makrocyklu 4+2+2 wiąże w swoim wnętrzu jedną cząsteczkę dichlorometanu. Dwa atomy chloru cząsteczki gościa wycelowane są w kierunku dwóch naprzeciwległych pierścieni pirydynowych, a geometria tego kompleksu gospodarz-gość sugeruje istnienie oddziaływań C–Cl···π. Upakowanie w kryształach jednostek makrocyklicznych **IVa_{SSRRSSRR}** przypomina filary tworzące kanały, zajmowane przez cząsteczki dichlorometanu.



Rys. 11. Struktura krystaliczna agregatu **IVa_{SSRRSSRR}·CH₂Cl₂**.



Rys. 12. Struktura krystaliczna kompleksu **[Cd₆Vla_{RRSSRRSSRRSS}Cl₁₂]·9H₂O**.

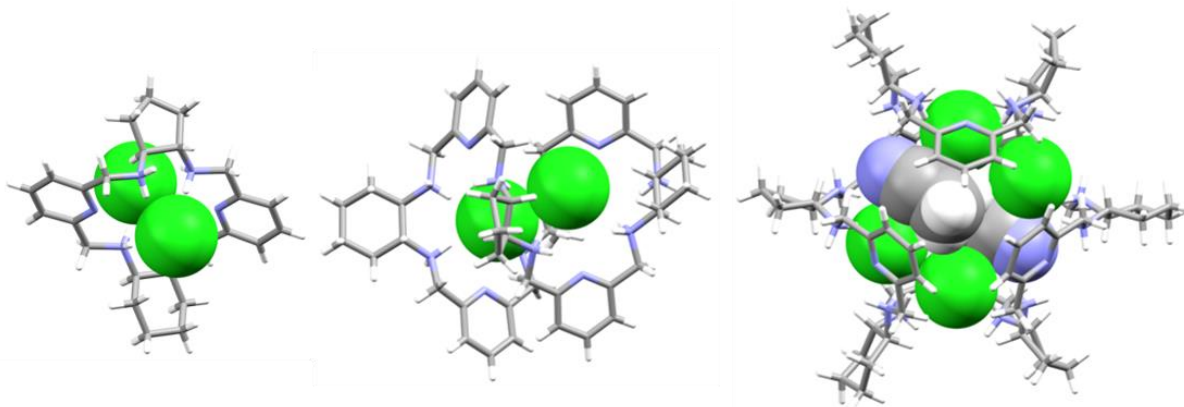
Cząsteczka makrocyklu 4+2+2 wiąże w swoim wnętrzu jedną cząsteczkę dichlorometanu. Dwa atomy chloru cząsteczki gościa wycelowane są w kierunku dwóch naprzeciwległych pierścieni pirydynowych, a geometria tego kompleksu gospodarz-gość sugeruje istnienie oddziaływań C–Cl···π. Upakowanie w kryształach jednostek makrocyklicznych **IVa_{SSRRSSRR}** przypomina filary tworzące kanały, zajmowane przez cząsteczki dichlorometanu.

Struktura krystaliczna **[Cd₆Vla_{RRSSRRSSRRSS}Cl₁₂]·9H₂O** (**rysunek 12**) ujawnia rzadki przykład liganda makrocyklicznego związanego z sześcioma jonami metalu. W kompleksie tym każdy z kationów Cd(II) skoordynowany jest z trzema atomami azotu prawie płaskiej części obejmującej jeden pierścień pirydyny i dwie sąsiednie części iminowe utworzone przez jednostki (RR)-DACP i (SS)-DACH. Dwa aniony chlorkowe uzupełniają sferę koordynacyjną pięciokoordynacyjnych jonów Cd(II) w tym kompleksie o zaburzonej geometrii piramidy kwadratowej. Kulista konformacja iminy **Vla_{RRSSRRSSRRSS}** w kompleksie jest wielokrotnie pofałdowana i wynika ona z naprzemiennego rozmieszczenia góra-dół sześciu przedziałów N₃ rozdzielonych przez pierścienie CP i CH. Ta struktura typu kontenera otacza kilka cząsteczek rozpuszczalnika.

W strukturze krystalicznej **[2b_{SSRR}H₄]Cl₄·1.7CH₃CN·1.2CH₃OH·0.4H₂O** sprotonowanej aminy makrocyklicznej 2+1+1 (**rysunek 13**) o symetrii C₁ zaobserwować można równoległe rozmieszczenie dwóch pierścieni pirydynowych, jednak pierścienie obu diamin o przeciwnej chiralności ułożone są inaczej niż w iminie **2a_{SSRR}** i tworzą drugi schodek. Średnica wnętrza makrocyklu jest za mała by zmieścić anion chlorkowy, dlatego oba te jony lokują się nad o pod pierścieniem makrocykla.

W jednostce asymetrycznej sprotonowanej aminy 4+2+2 **[IVb_{SSRRSSRR}H₈]Cl₈·5H₂O** zawarte są dwa bardzo pofałdowane kationy makrocykliczne **[IVb_{SSRRSSRR}H₈]⁸⁺** (**rysunek 13**). Oba kationy o typie kontenera obejmują i ukrywają w swoim wnętrzu po dwa aniony chlorkowe. Pozostałe aniony

chlorkowe ulokowane są na zewnątrz makrocykla i związane są na jego powierzchni. Oba kationy wykazują symetrię C_1 i przedstawiają cykliczne ugrupowanie czterech fragmentów U-kształtnych rozmieszczonych w naprzemienny sposób gór-dół. Każdy z takich przedziałów zbudowany jest z jednej części pirydynowej i dwóch sąsiadujących jednostek diaminowych o przeciwnej chiralności ((*SS*)-DACP vs. (*RR*)-DACH).



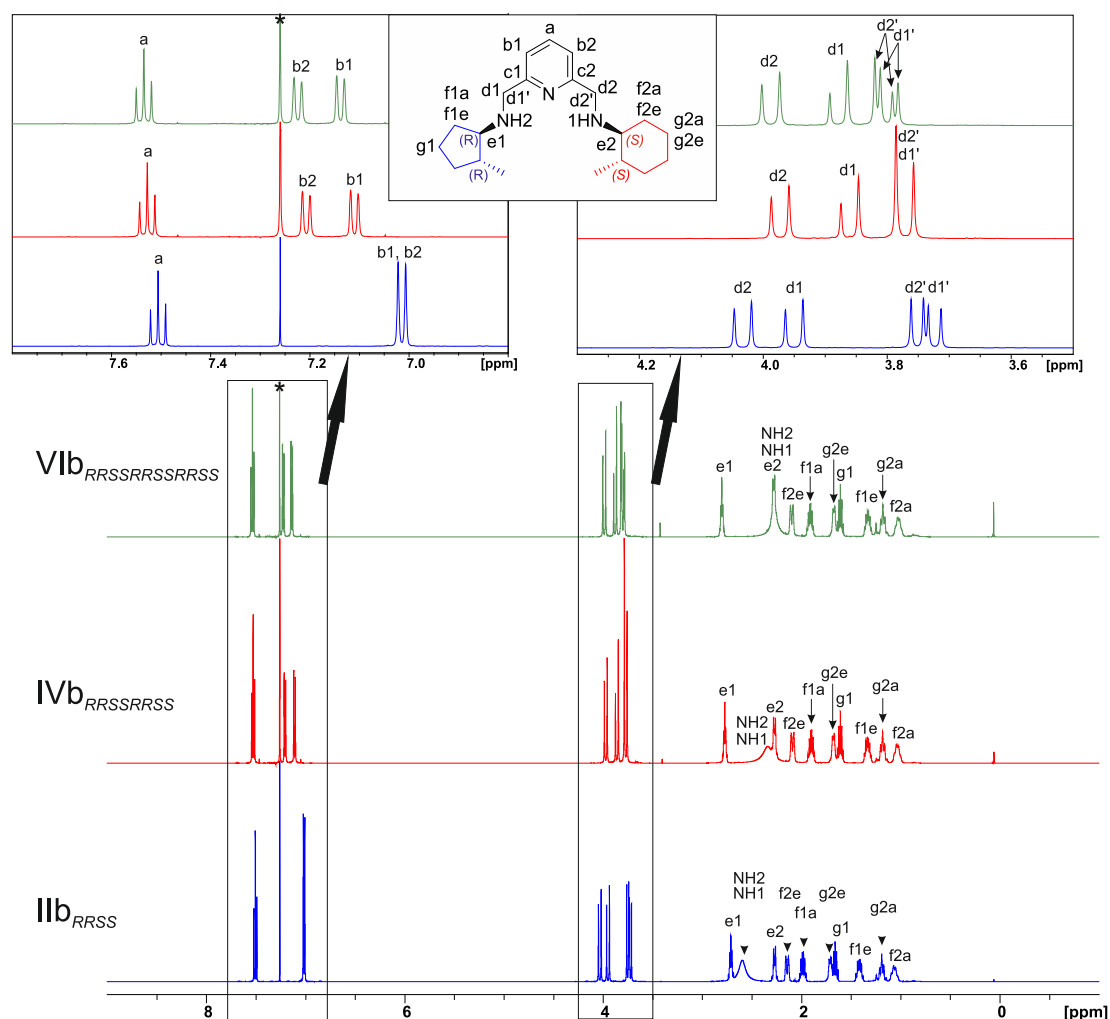
Rys. 13. Struktury molekularne kationów sprotonowanych amin mieszanych [**2b**_{SSRR}H₄]⁴⁺ (lewy), [**IVb**_{SSRRSSRR}H₈]⁸⁺ (środkowy) oraz [**IVb**_{RSSRRSSRRSS}H₁₂]¹²⁺ (prawy).

Stereochemia kationu [IVb**_{SSRRSSRR}H₈]⁸⁺.** W jednostce asymetrycznej tego chiralnego kryształu dwa *pseudo*-mezo kationy [**IVb**_{SSRRSSRR}H₈]⁸⁺ posiadają przeciwne skręty jednego z U-kształtnych przedziałów, więc oba te kationy można uważać za izomery *M* oraz *P*, odpowiednio (*M*)-[**IVb**_{SSRRSSRR}H₈]⁸⁺ i (*P*)-[**IVb**_{SSRRSSRR}H₈]⁸⁺. Po usunięciu pierścieni DACP oraz DACH oba te kationy wyglądają niemal jak swoje enancjomery (*pseudo*-enancjomery), jednak w całości są one swoimi diastereomerami.

Struktura krystaliczna chiralnej pochodnej chlorowodorkowej [**IVb**_{RSSRRSSRRSS}H₁₂]₂Cl₁₂·2CH₃CN·3.5CH₃OH·6.5H₂O (**rysunek 13**) potwierdza obecność makrocyklu 6+3+3 zbudowanego z sześciu pierścieni pirydynowych oraz trzech jednostek (*RR*)-DACP i trzech jednostek (*SS*)-DACH. Różne części diaminowe mają przeciwną chiralność i rozlokowane są sposób naprzemianległy. Ta chiralna cząsteczka ma symetrię w przybliżeniu D_3 i przyjmują konformację kulistą. Przedziały U-kształtne zbudowane są z jednego fragmentu pirydynowego oraz dwóch różnych sąsiadujących jednostek diaminowych o przeciwnej chiralności ((*RR*)-DACP vs. (*SS*)-DACH) umiejscowionych w naprzemienny sposób góra-dół tworząc pierścień. Ta cząsteczka o kształcie kontenera posiada wnękę zajmowaną przez cztery aniony chlorkowe oraz dwie cząsteczki acetonitrylu.

Spektroskopia NMR. Wszystkie sygnały NMR każdej mieszanej iminy, aminy oraz sprotonowanej pochodnej aminowej przypisano na podstawie ich widm ¹H i ¹³C NMR, COSY, HMQC oraz HMBC. Ogólnie rzecz ujmując wszystkie zsyntezowane związki zbudowane są w podobny naprzemienny sposób, gdzie jednostką powtarzającą się jest ugrupowanie składające się z jednego pierścienia pirydyny połączonego z dwoma połówkami pierścieni DACP oraz DACH. W iminach grupą łączącą fragment pirydynowy z fragmentami CP oraz CH jest grupa azometinowa, -N=CH-, a w związkach aminowych grupa metylenowa związana z grupą aminową, -CH₂-NH-. Z tego względu każde widmo ¹H NMR każdego otrzymanego związku zawiera oprócz jednego trypletu (sygnał γ-pirydynowy) dwie wyraźne ścieżki pozostałych sygnałów, jedną odpowiedzialną za sygnały części związanej z fragmentem DACP (oznaczoną numerem 1) i drugą reprezentującą sygnały części związanej z fragmentem DACH (oznaczoną numerem 2). Ilość sygnałów ¹H oraz ¹³C NMR wszystkich pochodnych iminowych i aminowych typu 2+1+1 odzwierciedla ich efektywną symetrię C_2 w roztworze. Dla związków iminowych i aminowych typu 4+2+2 symetria ta wynosi D_2 , a dla związków iminowych i aminowych

typu 6+3+3 symetria jest D_3 . W przypadku wszystkich imin wyróżnić można dwa singlety protonów azometinowych, a w przypadku związków aminowych po dwa kwartety AB różnych protonów metylenowych (**rysunek 14**). To samo tyczy się dwóch dubletów odpowiadających za różne protony β -pirydynowe oraz pozostałych sygnałów fragmentów CP i CH.

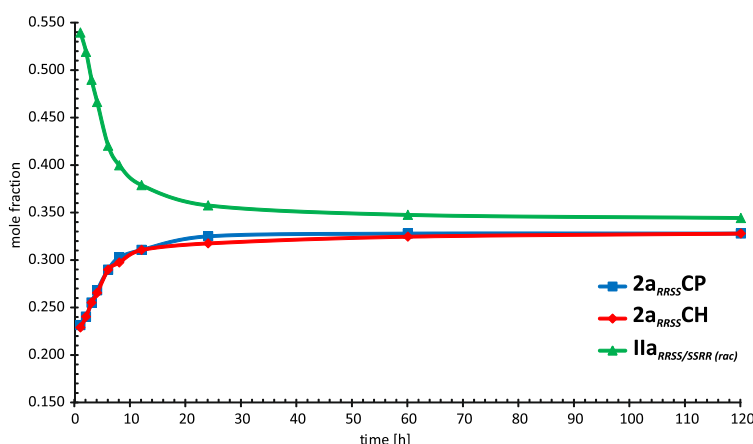


Rys. 14. Widma ^1H NMR (CDCl_3) amin mieszanych.

Współzawodnictwo racemicznego DACH z racemicznym DACP w reakcji kondensacji z DFP.

Obie racemiczne diaminy, DACP oraz DACH, w reakcji z DFP dostarczają z wysoką wydajnością mezo iminy typu 2+2.^[15] Mając na uwadze to podobne ich zachowanie postanowiono sprawdzić jaka będzie dystrybucja produktów makrocyclicznych w reakcji DFP z mieszaniną obu racemicznych diamin na raz. Należy tutaj podkreślić, że liczba teoretycznie możliwych produktów iminowych (cyklicznych i acyklicznych) w takiej reakcji jest bardzo duża, jako że taka biblioteka dynamiczna zostaje poszerzona o dodatkowy składnik (prekursor) wyjściowy. Założyłem jednak, że w takim układzie i warunkach prowadzenia reakcji powinny utworzyć się iminowe produkty makrocycliczne typu 2+2 oraz mieszane typu 2+1+1. Analiza kwantowo-chemiczna wykonana przez dr hab. Andrzeja Bila potwierdziła te założenia, gdyż wskazywała na podobne parametry termodynamiczne dla tych małych heterochiralnych makrocycli iminowych wykluczając tworzenie się izomerycznych imin homochiralnych. Analiza NMR próbek pobieranych po upływie odpowiedniego czasu reakcji potwierdziła występowanie tylko trzech zestawów sygnałów. Poprzez porównanie widm tych próbek z widmami ^1H NMR czystych makrocycli iminowych okazało się, że w układzie tworzy się na początku (po

1 h lub 2 h refluxu) mieszanina iminy mezo **2a_{RRSS}CP**, **2a_{RRSS}CH** oraz racemicznej iminy mieszanej typu 2+1+1 **IIa_{RRSS}/IIa_{SSRR}** o statystycznym stosunku 1:1:2. Z upływem czasu reakcji zawartość racemicznej iminy mieszanej **IIa_{RRSS}/IIa_{SSRR}** maleje na korzyść obu imin typu mezo **2a_{RRSS}CP** oraz **2a_{RRSS}CH** osiągając stosunek molowy 1:1:1 (rysunek 15). Eksperyment ten dowodzi, że w tym podwójnie racemicznym układzie tworzą się wyłącznie małe heterochiralne zasady Schiffa typu 2+2 (też 2+1+1). Nie obserwuje się w ogóle makrocykli większych ani żadnych imin homochiralnych jak również jakichkolwiek iminowych produktów liniowych. Mamy tutaj do czynienia ze zjawiskiem samo-sortowania heterochiralnego.

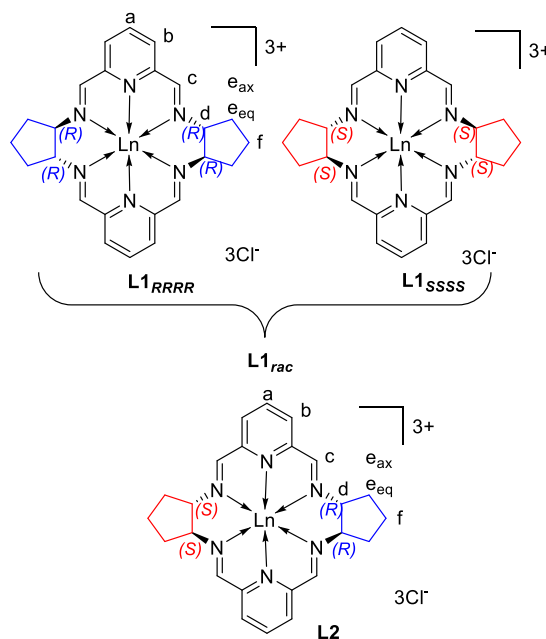


Rys. 15. Wykres obrazujący zmianę stężeń produktów w czasie w reakcji współzawodnictwa.

5.4.4 Chlorkowe kompleksy Ln(III) oraz Y(III) z makrocyklami iminowymi typu 2+2 (praca H5)^[16]

Synteza kompleksów. Enancjomerycznie czyste kompleksy chlorkowe [Ln(**L1**)]Cl₃·nH₂O (Ln = Y(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Yb(III); **L1** = **L1_{SSSS}** (**2a_{SSSS}**) lub **L1_{RRRR}** (**2a_{RRRR}**); n = 4–5.5) zsyntezowano w reakcjach kondensacji DFP z (SS)-DACP lub (RR)-DACP, templatowanych odpowiednimi chlorkami itru(III) lub lantanowca(III). Racemiczne kompleksy chlorkowe [Ln(**L1_{rac}**)]Cl₃·nH₂O (Ln = Y(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Yb(III); **L1_{rac}** = **L1_{SSSS}/RRRR** (**2a_{SSSS}/RRRR**), n = 3.25–4.5) zsyntezowano podobnie jak ich pochodne enancjomerycznie czyste używając racemicznego DACP. Kompleksy z makrocyklem mezo **L2** (**2a_{RRSS}**), [Ln(**L2**)]Cl₃·nH₂O, (Ln = Y(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III) i Tb(III), n = 1.25–2) zsyntezowano z czystego makrocyklu **L2** (**2a_{RRSS}**) i odpowiedniego chlorku Ln(III) lub Y(III) w MeOH (rysunek 16).

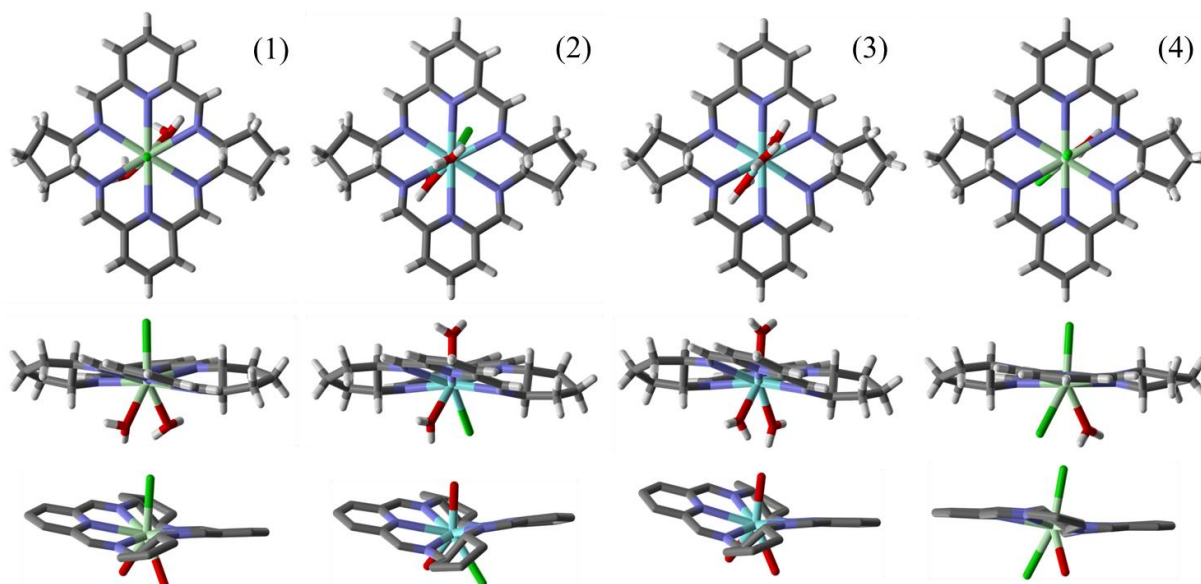
Kompleksy zidentyfikowano analizami elementarnymi oraz widmami ESI MS. Tożsamość każdego z kompleksów potwierdzono wykonując widma NMR. Dla każdej z par enancjomerów kompleksów [Ln(**L1_{RRRR}**)]Cl₃/[Ln(**L1_{SSSS}**)]Cl₃ wykonano widma CD, które potwierdziły ich chiralny charakter.



Rys. 16. Wzory strukturalne chlorkowych kompleksów Ln(III) z ligandami makrocyklicznymi **L1** i **L2**.

Struktury krystaliczne kompleksów z ligandami **L1 i **L2**.** Otrzymano 5 kryształów o wzorach [Nd(**L1_{RRRR}**)Cl(H₂O)₂]₂Cl₂·0.5MeOH·H₂O, [Nd(**L1_{rac}**)Cl(H₂O)₂]₂Cl₂·1.6MeOH·0.2H₂O, [Y(**L1_{rac}**)Cl(H₂O)₂]₂Cl₂·3.5H₂O, [Y(**L1_{rac}**)Cl(H₂O)₂][Y(**L1_{rac}**)(H₂O)₃]₂Cl₅·6.8H₂O oraz [Nd(**L2**)Cl₂(H₂O)]Cl. Każda jednostka asymetryczna takiego kryształu składa się z 1 lub 2 kationów kompleksowych [Ln(**L**)Cl_n(H₂O)_(3-n)]⁽³⁻ⁿ⁾ (Ln = Nd(III) lub Y(III), **L** = **L1** lub **L2**, n = 0, 1 lub 2) oznaczonych jako A lub B, anionów chlorkowych i krystalizacyjnych cząsteczek rozpuszczalników (rysunek 17).

Chiralny ligand makrocykliczny w dwóch kationach A i B $[\text{Nd}(\text{L1}_{RRRR})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ w enancjomerycznie czystym kryształ $[\text{Nd}(\text{L1}_{RRRR})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ posiada konfigurację *RRRR* obu pierścieni DACP w każdej z jednostek. Izomorficzne kryształy $[\text{Nd}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 1.6\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, jak również kryształ $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Y}(\text{L1}_{rac})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_5 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$ zawierają racemiczny ligand **L1_{rac}**. Ten ostatni centrosymetryczny kryształ zawiera dwa różne kationy kompleksowe: $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ oraz $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$, oznaczone jako A i B. Jednostka asymetryczna achiralnego kryształu $[\text{Nd}(\text{L2})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ zawiera jeden kation kompleksowy $[\text{Nd}(\text{L2})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ posiadający achiralny mezo ligand **L2** o konfiguracji *RRSS* jego jednostek cyklopentanowych.

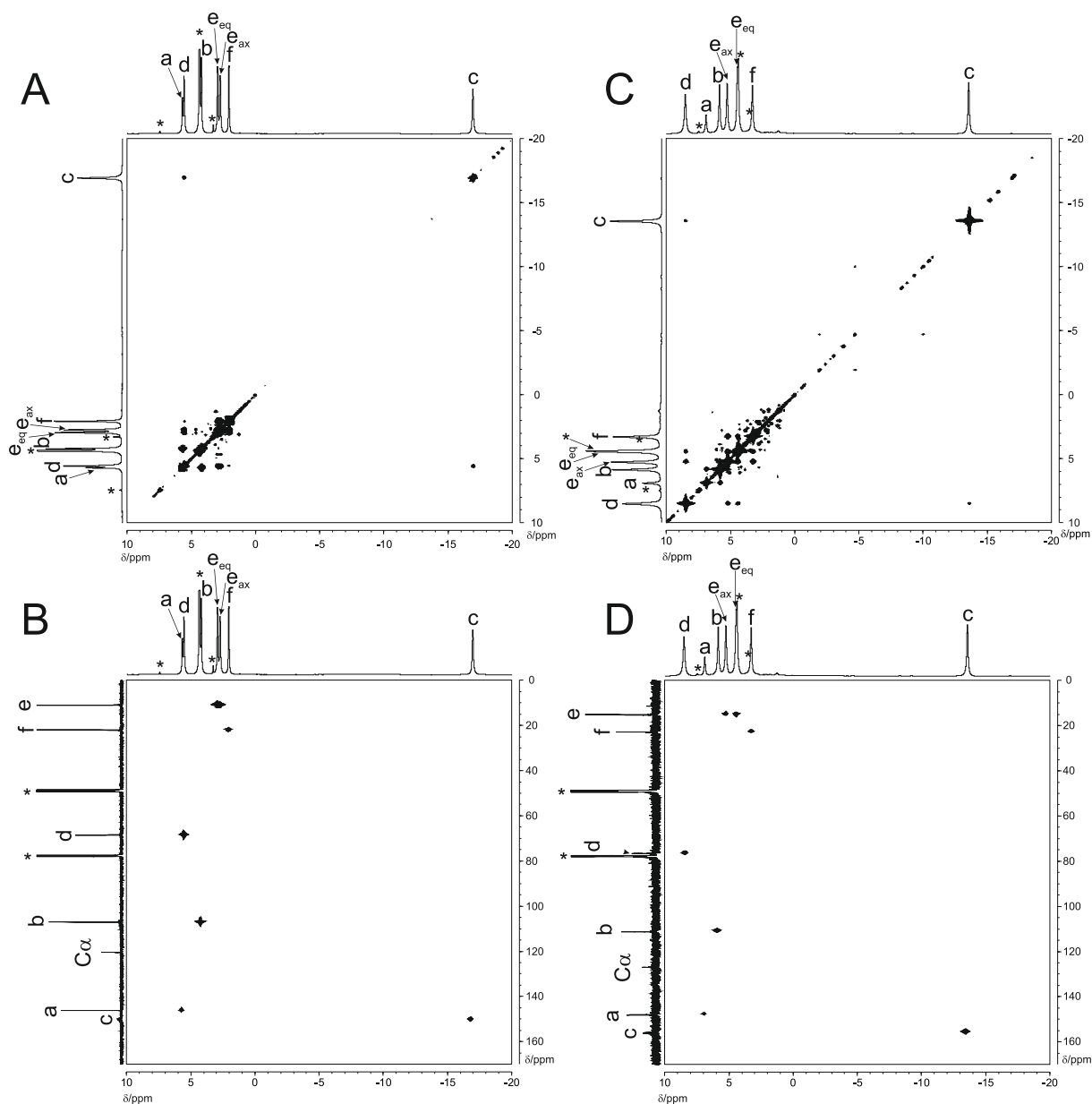


Rys. 17. Struktury kationu $[\text{Nd}(\text{L1}_{RRRR})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ A (1) z kryształu $[\text{Nd}(\text{L1}_{RRRR})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; kationu $[\text{Y}(\text{L1}_{RRRR})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ A (2) i kationu $[\text{Y}(\text{L1}_{RRRR})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ B (3) z kryształu $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Y}(\text{L1}_{rac})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_5 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$ oraz kationu $[\text{Nd}(\text{L2})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ (4) z $[\text{Nd}(\text{L2})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ kryształu.

Trzy ligandy aksjalne (jony chlorkowe i cząsteczki wody) każdego kompleksu mogą być umiejscowione w różny sposób. W kryształach $[\text{Nd}(\text{L1}_{RRRR})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Nd}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 1.6\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ chiralnych kompleksów każdy kation $[\text{Ln}(\text{L1})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}(\text{III})$ lub $\text{Y}(\text{III})$) posiada dwie skoordynowane cząsteczki wody, leżące po tej samej stronie makrocyklu i jeden anion chlorkowy zajmujący drugą stronę pierścienia makrocyklicznego. W kryształ $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Y}(\text{L1}_{rac})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_5 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$ kation kompleksowy $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, oznaczony jako A, ma jedną cząsteczkę wody i jeden anion chlorkowy po tej samej stronie makrocyklu, a druga cząsteczka wody jest związana się po przeciwnej stronie makrocyklu, podczas gdy kation $[\text{Y}(\text{L1}_{rac})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$, oznaczony jako B, posiada trzy skoordynowane cząsteczki wody, z których dwie ułożone są po tej samej stronie, a trzecia leży po drugiej stronie makrocyklu. W odróżnieniu do wspomnianych powyżej kompleksów chiralnych, w achiralnym kryształ $[\text{Nd}(\text{L2})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ trzy ligandy aksjalne są skoordynowane w jeszcze inny sposób. Kation $[\text{Nd}(\text{L2})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ma skoordynowany jeden anion chlorkowy i jedną cząsteczkę wody po tej samej stronie makrocyklu i jeden anion chlorkowy po stronie przeciwnej.

Pośród prezentowanych struktur krystalicznych można wyróżnić tylko cztery typy różnych kationów kompleksowych o ogólnym wzorze $[\text{Ln}(\text{L})\text{Cl}_n(\text{H}_2\text{O})_{(3-n)}]^{(3-n)}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}(\text{III})$ lub $\text{Y}(\text{III})$, $n = 0, 1$ lub 2 , **L** = **L1** lub **L2**). Wszystkie z nich zostały zdefiniowane jako wielościany koordynacyjne hula-hoop (HH-9), co policzono programem SHAPE.^[17]

Widma NMR kompleksów $[\text{Ln}(\text{L})]\text{Cl}_3$. Chiralne jednordzeniowe kompleksy Ln(III), $[\text{Ln}(\text{L1})]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln} = \text{Y(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Tb(III)} \text{ i } \text{Yb(III)}]$, w roztworach CD_3OD lub mieszaninie $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ dają na widmach ^1H NMR 7 sygnałów o intensywnościach 1:2:2:2:2:2 oraz 7 sygnałów na widmach ^{13}C NMR (rysunek 18 A i B).



Rys. 18. Porównanie widm COSY (A, C) i HMQC (B, D) (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ v/v 2/1) kompleksów $[\text{Eu}(\text{L1RRR})]\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A, B) oraz $[\text{Eu}(\text{L2})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C, D).

Fakt ten jest zgodny z obecnością diastereotopowych protonów cyklopentanowych. Wskazuje to na symetrię D_2 kompleksów. Struktury krystaliczne tych kompleksów pokazują niższą symetrię, w przybliżeniu C_2 , ze skręcono-zgiętą konformacją liganda i niesymetryczną koordynacją ligandów aksjalnych (H_2O , Cl^-). Kompleksy o takiej symetrii powinny dawać 13 sygnałów ^1H NMR o tej samej intensywności oraz 12 sygnałów ^{13}C NMR, podczas gdy struktury o symetrii C_1 powinny pokazywać 26 sygnałów ^1H i 24 sygnały ^{13}C NMR. Rozbieżność w liczbie spodziewanych i obserwowanych sygnałów można wyjaśnić poprzez zjawisko wymiany dynamicznej anionów chlorkowych np. na sposób dysocjacji. Jeśli taki proces jest szybki w skali czasu NMR, to obserwuje się uśrednione sygnały dla odpowiednich par protonów, które dawałyby różne sygnały dla struktury statycznej. Innymi słowy,

górze i doł makrocyklu stają się równoważne dając efektywną symetrię D_2 oraz 7 sygnałów protonowych i 7 sygnałów węglowych na widmach NMR.

Kompleksy z ligandem mezo $[Ln(L2)]Cl_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Y(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), i Tb(III)$) rozpuszczone w CD_3OD lub mieszaninie $CDCl_3/CD_3OD$ również dają 7 sygnałów protonowych o intensywności 1:2:2:2:2:2:2 oraz 7 sygnałów ^{13}C NMR (**rysunek 18 C i D**). Taka liczba sygnałów odpowiada efektywnej symetrii C_{2h} kompleksów. Wynika one też z dynamicznej wymiany aksjalnych ligandów chlorkowych po obu stronach makrocyklu oraz uśrednienia konformacji makrocyklu o symetrii C_s w jego kompleksach np. $[NdL2Cl_2(H_2O)]Cl$, który ma symetrię C_1 w ciele stałym.

Widma NMR diastereomerycznych par kompleksów diamagnetycznych ($[Y(L1)]Cl_3 \cdot nH_2O / [Y(L2)]Cl_3 \cdot 1.25H_2O$) i słabo paramagnetycznych ($[Sm(L1)]Cl_3 \cdot nH_2O / [Sm(L2)]Cl_3 \cdot 2H_2O$) mierzone w tych samych rozpuszczalnikach np. $CDCl_3/CD_3OD$ (v/v 2/1) wyglądają bardzo podobnie. Wynika to z faktu, iż ligand chiralny **L1** i achiralny **L2** są diastereomerami, a ich chemiczna natura jest podobna, pomimo posiadania odmiennych konfiguracji na chiralnych atomach węgla. Ogólne pokroje widm NMR par diastereomerów kompleksów paramagnetycznych ($[Nd(L1)]Cl_3 \cdot nH_2O / [Nd(L2)]Cl_3 \cdot 2H_2O$ i $[Eu(L1)]Cl_3 \cdot nH_2O / [Eu(L2)]Cl_3 \cdot 1.5H_2O$) są nieco podobne, jednakże przesunięcia chemiczne w obu diastereomerach są wyraźnie różne (**rysunek 20**). W przypadku kompleksów silnie paramagnetycznych, dla par diastereomerów z jonami Tb(III) ($[Tb(L1)]Cl_3 \cdot nH_2O / [Tb(L2)]Cl_3 \cdot 1.5H_2O$) ich widma NMR różnią się drastycznie.

Konwersja $[Ln(L2)]Cl_3$ kompleksów w ich diastereomery $[Ln(L1_{rac})]Cl_3$. Kompleksy $[Ln(L2)]Cl_3 \cdot nH_2O$ rozpuszczone w metanolu i ogrzewane w 328 K wykazują powolną konwersję w diastereomeryczne kompleksy $[Ln(L1_{rac})]Cl_3$. Warto nadmienić, że kompleksy racemiczne $[Ln(L1_{rac})]Cl_3 \cdot nH_2O$ ogrzewane w tych samych warunkach nie wykazują oznak jakiegokolwiek przemiany. Obserwacja ta wskazuje, że kompleksy z ligandem **L1_{rac}** są trwalsze termodynamicznie niż ich odpowiedniki z ligandem **L2**.

Widma kompleksów $[Ln(L)]Cl_3$ w D_2O ($L = L1$ i $L2$).

(a) Roztwory D_2O kompleksów $[Ln(L)]Cl_3$ – tworzenie μ -hydroksodimerów

Chociaż widma 1H NMR czystych chiralnych monomerycznych kompleksów $[Ln(L1)]Cl_3$ zmierzone natychmiast po ich rozpuszczeniu w $CDCl_3/CD_3OD$ (v/v 2/1) potwierdzają obecność tylko jednego produktu (7 sygnałów), to ich widma 1H NMR wykonane w D_2O mogą pokazywać obecność dodatkowych produktów. Oprócz 7 sygnałów pochodzących od wyjściowego kompleksu $[Ln(L1)(D_2O)_n]^{3+}$, gdzie aksjalne ligandy chlorkowe zastąpione zostały przez cząsteczki D_2O , po pewnym czasie można zaobserwować nowy zestaw 13 sygnałów o tej samej intensywności. Z czasem lub po ogrzaniu roztworów D_2O kompleksów $[Ln(L1)]Cl_3$ te nowe sygnały stopniowo narastają, podczas gdy sygnały początkowe zanikają. Zjawisko tworzenia się μ -hydrokso dimerów można wyjaśnić tym, iż kompleksy Ln(III) z ligandem **L1** łatwo reagują z jonami OH^- pochodzącymi z dysocjacji wody i tworzą dimeryczne pochodne μ -hydrokso. Temat ten opisano szczegółowo dalej w **pracy H7**.

b) trwałość kompleksów $[Ln(L2)]Cl_3$ w roztworach D_2O .

Widma 1H NMR kompleksów $[Ln(L2)]Cl_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Eu(III), Sm(III) i Nd(III)$) mierzone w D_2O ukazują również 7 sygnałów kompleksów $[Ln(L2)(D_2O)_2]^{+3}$, gdzie ligandy aksjalne zastąpione zostały przez cząsteczki wody. Chociaż pokroje widmowe diastereomerów $[Ln(L2)(H_2O)_2]^{+3}$ i $[Ln(L1)(H_2O)_2]^{+3}$ są podobne, to ich przesunięcia chemiczne są wyraźnie różne, co potwierdza nieidentyczną chiralność każdego z ligandów (**L1** vs. **L2**) w odpowiednich kompleksach. Z czasem jednak kompleksy te rozkładają się w D_2O , nawet w temperaturze pokojowej.

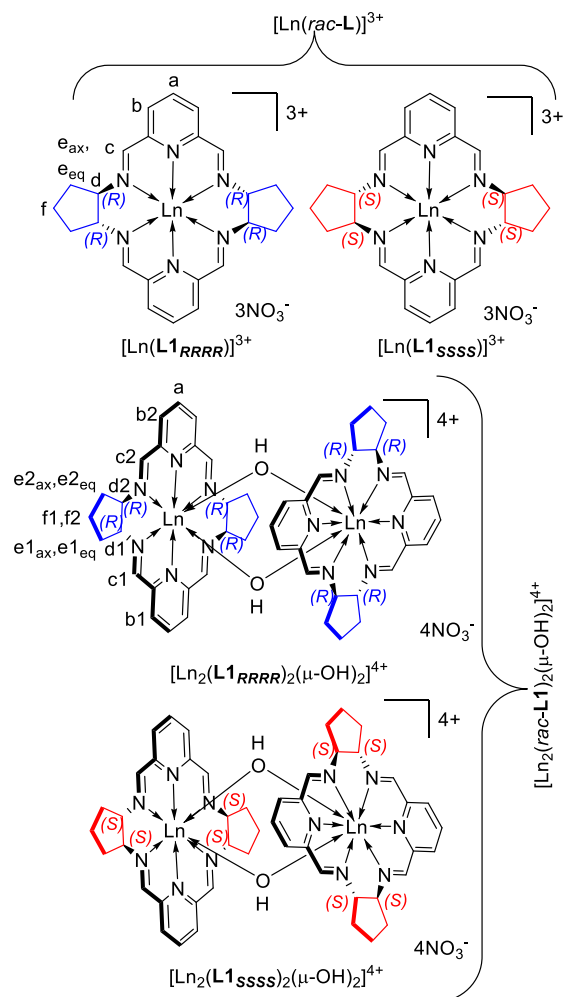
Wymiana ligandów aksjalnych w kompleksach $[\text{Ln}(\text{L})]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{L1}$ i L2).

Kilka kompleksów $[\text{Ln}(\text{L})]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb(III)}$, Eu(III) , Sm(III) i Y(III)) poddano miareczkowaniu ^1H NMR w roztworach $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$, stosując roztwory Bu_4NNO_3 , CH_3COONa oraz NaOH . Stwierdzono, że miareczkowane kompleksy $[\text{Ln}(\text{L})]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ łatwo wymieniają ich aksjalnie skoordynowane jony chlorkowe na inne, dostarczając nowe produkty, których typ zależy nie tylko od rodzaju anionu, ale także od natury liganda makrocyklicznego. (chiralny L1 vs. mezo L2).

5.4. 5 Azotanowe monomeryczne i dimeryczne kompleksy Ln(III) oraz Y(III) z makrocyklami iminowymi typu 2+2 (praca H7)^[18]

Synteza kompleksów. Enancjomerycznie czyste azotanowe kompleksy $[\text{Ln}(\text{L1})](\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y(III)}$, Tm(III) , Yb(III) i Lu(III)); $\text{L1} = \text{L1}_{\text{SSSS}}$ (2a_{SSSS}) lub L1_{RRRR} (2a_{RRRR} ; $n = 0$ lub 0.75) zostały otrzymane w reakcjach kondensacji enancjomerycznie czystego (SS)-DACP lub (RR)-DACP z DFP templatowanych odpowiednimi azotanami metali. Do syntezy kompleksów racemicznych $[\text{Ln}(\text{L1}_{\text{rac}})](\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y(III)}$ oraz Yb(III)); $\text{L1}_{\text{rac}} = \text{L1}_{\text{SSSS/RRRR}}$ ($2\text{a}_{\text{RRRR/SSSS}}$) wykorzystano racemiczny DACP. Kompleksy dimeryczne $[\text{Ln}_2(\text{L1})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4$ uzyskano z ich odpowiednich monomerycznych pochodnych $[\text{Ln}(\text{L1})](\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y(III)}$, Tm(III) , Yb(III) i Lu(III)); $\text{L1} = \text{L1}_{\text{SSSS}}$, L1_{RRRR} lub L1_{rac} poprzez dodatek 1 eq NaOH (rysunek 19).

Tożsamość kompleksów potwierdzono pomiarami analiz elementarnych, spektrometrii ESI MS oraz NMR. Dla każdej pary enancjomerów kompleksów $[\text{Ln}(\text{L1}_{\text{RRRR}})](\text{NO}_3)_3/[\text{Ln}(\text{L1}_{\text{SSSS}})](\text{NO}_3)_3$ i $[\text{Ln}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4/[\text{Ln}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4$ wykonano widma CD udowadniając ich chiralny charakter.



Rys. 19. Wzory strukturalne azotanowych kompleksów Ln(III) z ligandem makrocyklicznym L1 .

Struktury krystaliczne azotanowych kompleksów. z ligandem L1 .

Otrzymano cztery kryształy trzech różnych typów: $[\text{Yb}(\text{L1}_{\text{RRRR}})](\text{NO}_3)_2\text{NO}_3$, $[\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_8 \cdot 1.5\text{MeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{MeOH}$ (rysunek 20).

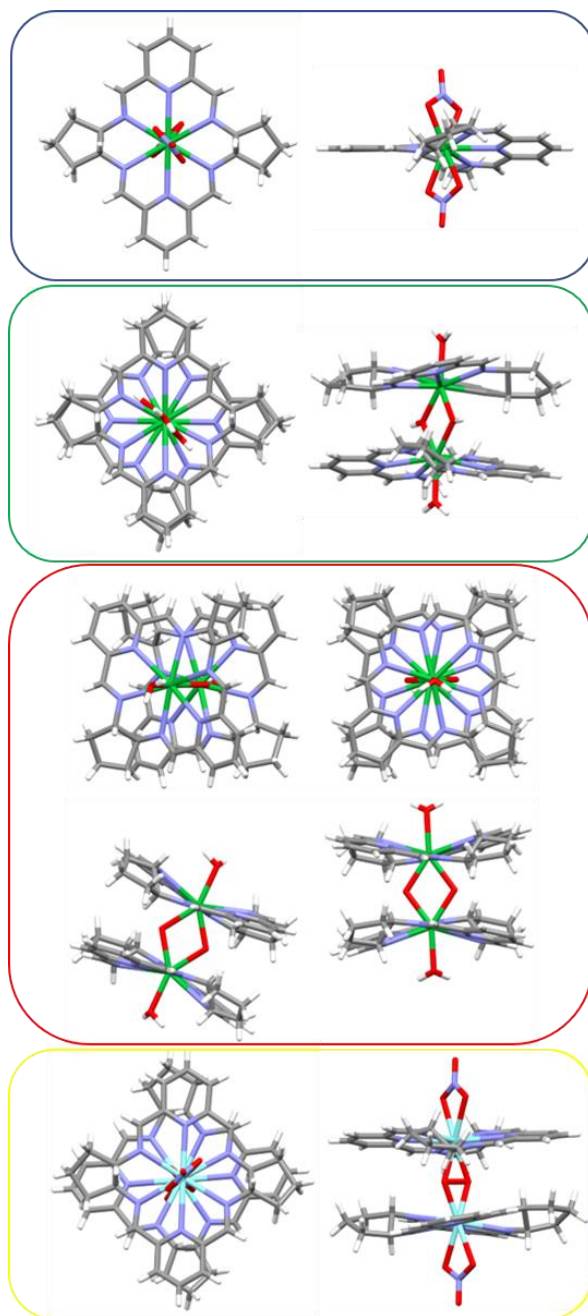
Pierwszy kryształ $[\text{Yb}(\text{L1}_{\text{RRRR}})](\text{NO}_3)_2\text{NO}_3$ należy do typu kompleksów monomerycznych. Dwa kryształy, enancjomerycznie czysty kompleks $[\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz racemiczny kompleks $[\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_8 \cdot 1.5\text{MeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, prezentują drugi dimeryczny typ kompleksów, gdzie jednostki makrocykliczne mostkowane są dwoma anionami OH^- . Ostatni przykład – kompleks $[\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{MeOH}$ jest również

kompleksem dimerycznym, lecz tutaj obie jednostki makrocykliczne połączone są przez jedną grupę perokso (O_2^{2-}).

Centralny atom Yb w kationie kompleksowym $[Yb(L1_{RRRR})(NO_3)_2]^+$ przyjmuje charakterystyczną liczbę koordynacji 10 i jest skoordynowany ekwatorialnie z 6 atomami makrocyklu oraz aksjalnie z dwoma bidendatnymi ligandami azotanowymi, umiejscowionymi po obu stronach makrocyklu. Chiralny ligand makrocykliczny w kationie $[Yb(L1_{RRRR})(NO_3)_2]^+$ posiada konfigurację *RRRR* obu pierścieni diaminocyklopentanowych i jest helikalnie skręcony, ale nie jest zgięty, w przeciwieństwie do struktur monomerycznych kompleksów chlorkowych $[Ln(L1)]Cl_3 \cdot nH_2O$ z tym samym ligandem. Ta prosta konformacja makrocyklu w kationie kompleksowym $[Yb(L1_{RRRR})(NO_3)_2]^+$ wynika najprawdopodobniej z tych samych wymagań sterycznych dwóch aksjalnych ligandów azotanowych umieszczonych symetrycznie nad o pod płaszczyznę makrocykla.

Kation kompleksowy $[Yb_2(L1_{SSSS})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2]^{4+}$ z enancjomerycznie czystego kryształu $[Yb_2(L1_{SSSS})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2](NO_3)_4 \cdot 2MeOH \cdot 2H_2O$ oraz oba kationy $[Yb_2(L1_{RRRR})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2]^{4+}$ / $[Yb_2(L1_{SSSS})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2]^{4+}$ z kryptoracemicznego kryształu $[Yb_2(L1_{RRRR})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2][Yb_2(L1_{SSSS})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2](NO_3)_8 \cdot 1.5MeOH \cdot 5H_2O$ reprezentują drugi dimeryczny typ kompleksów. Każdy odpowiedni kation kompleksowy w mostkowanym dimerycznym μ -hydrokso kationie składa się z dwóch prawie identycznych niezależnych części iminowych połączonych dwoma ligandami OH^- i skoordynowanymi z centralnym jonem Yb(III). Makrocykl skoordynowany jest ekwatorialnie przez jego 6 donorowych atomów azotu do własnego jonu Yb(III). Każdy z atomów centralnych w obu kryształach przyjmuje liczbę koordynacji 9 i koordynuje dodatkowo jedną aksjalnie ułożoną

cząsteczkę wody, umieszczoną na zewnątrz całego kompleksu kationowego, oprócz dwóch grup hydroksylowych wspomnianych powyżej i umieszczonych wewnątrz kationu kompleksowego. Wszystkie chiralne ligandy makrocykliczne w kationach $[Yb_2(L1)_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2]^{4+}$ są homochiralne i posiadają te same konfiguracje *SS* lub *RR* wszystkich pierścieni diaminocyklopentanowych. Te makrocykliczne iminy wykazują skręcono-zgięte konformacje. Zgiętą konformację dwóch makrocykli w



Rys. 20. Struktury molekularne kationów kompleksowych - od góry do dołu: $[Yb(L1_{RRRR})(NO_3)_2]^+$, $[Yb_2(L1_{SSSS})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2]^{4+}$, $[Yb_2(L1_{RRRR})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2]^{4+}$ / $[Yb_2(L1_{SSSS})_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2]^{4+}$ oraz $[Y_2(L1_{SSSS})_2(\mu-\eta^2:\eta^2-O_2)(NO_3)_2]^{2+}$.

kationowych kompleksach $[\text{Yb}_2(\mathbf{L1})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ ($\mathbf{L1} = \mathbf{L1}_{SSSS}$ i/lub $\mathbf{L1}_{RRRR}$) można wyjaśnić poprzez różne wymagania steryczne dwóch aksjalnych ligandów hydrokso, umieszczonych poniżej oraz jednej aksjalnej cząsteczki wody, umieszczonej powyżej płaszczyzny makrocykła. Dwie jednostki makrocykliczne w dimerze są obrócone od całkowicie zasłoniętej konformacji w sposób naprzemienny. Części pirydynowe jednego makrocyklu pokrywają się z jednostkami cyklopentanowymi drugiego makrocyklu i vice versa. Kationy μ -hydrokso dimerów mają niekryształograficzną symetrię D_2 . Kryształ racemiczny $[\text{Yb}_2(\mathbf{L1}_{RRRR})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Yb}_2(\mathbf{L1}_{SSSS})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_8 \cdot 1.5\text{MeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ jest przykładem układu, w którym rozpoznawanie chiralne zachodzi w ciele stałym. Co więcej, obserwowane struktury w ciele stałym są zgodne z zestawem 13 sygnałów obserwowanym na widmach ^1H NMR racemicznego dimeru $\text{Yb}_2(\mathbf{L1}_{rac})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, który jest identyczny z widmami ^1H NMR enancjomerycznie czystych pochodnych $\text{Yb}_2(\mathbf{L1}_{RRRR})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Yb}_2(\mathbf{L1}_{SSSS})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Na pierwszy rzut oka, struktura kationu trzeciego typu $[\text{Y}_2(\mathbf{L1}_{SSSS})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)(\text{NO}_3)_2]^{2+}$, z kryształu $[\text{Y}_2(\mathbf{L1}_{SSSS})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{MeOH}$, przypomina bardzo strukturę kationu $[\text{Yb}_2(\mathbf{L1}_{SSSS})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$. Jednak po bliższym badaniu ujawniają się dwie podstawowe różnice. Po pierwsze, każdy z jonów Y(III) posiada liczbę koordynacji 10 i jest skoordynowany ekwatorialnie z 6 atomami azotu makrocykła, a aksjalnie z jednym bidendatnym anionem azotanowym, ułożonym na zewnątrz, oraz z dwoma atomami tlenu grupy perokso O_2^{2-} leżącymi wewnątrz kationu. Po drugie, jednostki makrocykliczne o identycznej chiralności SSSS są połączone przez jedną grupę perokso O_2^{2-} zastępując dwa ligandy hydroksylowe występujące w μ -hydroksodimerycznym kationie $[\text{Yb}_2(\mathbf{L1}_{SSSS})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$. Pozostałe cechy strukturalne są analogiczne do tych znalezionych w kationie kompleksowym $[\text{Yb}_2(\mathbf{L1}_{SSSS})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$. Dwa makrocykle obrócone są od całkowicie zasłoniętej konformacji w naprzemienny sposób. Części pirydynowe jednego makrocyklu zasłaniają jednostki diaminocyklopentanowe drugiego makrocyklu i vice versa. Struktura każdej jednostki makrocyklicznej jest skręcona i lekko zgięta. To nieznaczne zgięcie można wyjaśnić podobnymi wymaganiami sterycznymi dwóch par donorowych atomów tlenu pochodzących od różnych aksjalnych bidendatnych ligandów (azotan i perokso) umiejscowionych nad i pod płaszczyznę makrocyklu. Przez ostatnią cechę ligacji aksjalnej bidendatnego azotanu i prawie brak zgięcia jednostki makrocyklicznej w kationie $[\text{Y}_2(\mathbf{L1}_{SSSS})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ przypominają również kationy monomeryczne $[\text{Yb}(\mathbf{L1}_{RRRR})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ w kryształach $[\text{Yb}(\mathbf{L1}_{RRRR})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$.

Widma NMR kompleksów $[\text{Ln}(\mathbf{L1})](\text{NO}_3)_3$. Chiralne jednordzeniowe kompleksy Y(III) oraz Ln(III), $\text{LnL1}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($\mathbf{L1} = \mathbf{L1}_{RRRR}$, $\mathbf{L1}_{SSSS}$ lub $\mathbf{L1}_{rac}$, Ln = Y(III), Tm(III), Yb(III) i Lu(III)) rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych dają na widmach ^1H NMR 7 sygnałów o intensywności 1:2:2:2:2:2:2 oraz 7 sygnałów na widmach ^{13}C NMR. Fakt ten wskazuje na symetrię D_2 kompleksów $\text{LnL1}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w roztworze. Jest ona zgodna ze strukturą krystaliczną enancjomerycznie czystego kompleksu $[\text{Yb}(\mathbf{L1}_{RRRR})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$. Widma NMR diamagnetycznych kompleksów $\text{LuL1}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{YL1}(\text{NO}_3)_3$ ($\mathbf{L1} = \mathbf{L1}_{RRRR}$, $\mathbf{L1}_{SSSS}$ i/lub $\mathbf{L1}_{rac}$), wyglądają bardzo podobnie. Podobieństwo pokrojów widm wynika z diamagnetycznej natury centralnych jonów Lu(III) oraz Y(III), które wpływają tylko delikatnie na przesunięcia chemiczne liganda makrocyklicznego. Wszystkie sygnały ^1H i ^{13}C NMR kompleksów diamagnetycznych wyznaczono w oparciu o widma COSY i HMQC. W przypadku kompleksów azotanowych silnie paramagnetycznych $\text{TmL1}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{YbL1}(\text{NO}_3)_3$ ($\mathbf{L1} = \mathbf{L1}_{RRRR}$, $\mathbf{L1}_{SSSS}$ i/lub $\mathbf{L1}_{rac}$), ich pokroje widmowe są bardzo różne, a ich sygnały ^1H NMR zajmują szerokie zakresy widm. Ostrożne przypisanie sygnałów ^1H NMR silnie paramagnetycznych kompleksów Tm(III) oraz Yb(III) bazowało na analizie szerokości linii.

Wymiana ligandów aksjalnych w kompleksach $[\text{Ln}(\text{L1})](\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Kilka kompleksów $[\text{Ln}(\text{L1})](\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb(III)}, \text{Tm(III)}, \text{Lu(III)}$ i Y(III)) poddano miareczkowaniu NMR w roztworach $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ przez użycie roztworów Et_4NCl i CH_3COONa . Stwierdzono, że wszystkie miareczkowane kompleksy $[\text{Ln}(\text{L1})](\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wymieniają ich aksjalnie skoordynowane ligandy azotanowe na nowe, dostarczając różne produkty, których typ zależy od użytego jonu.

Tworzenie się μ -hydrokso dimerów.

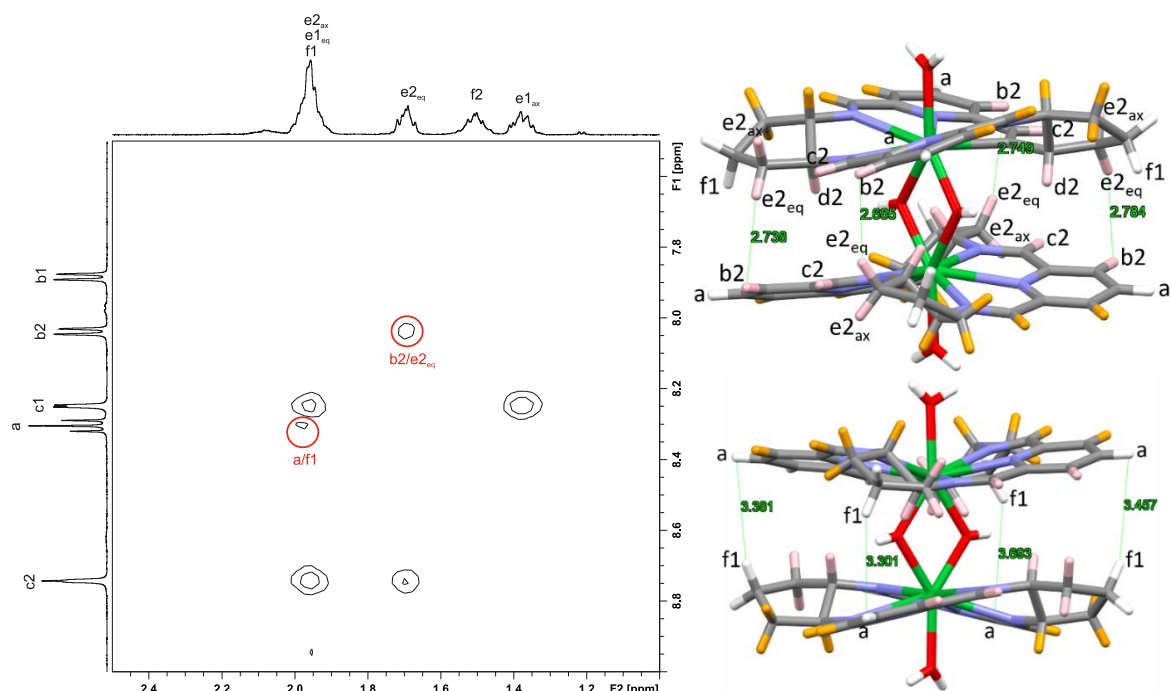
(a) Widma NMR kompleksów $[\text{Ln}(\text{L1})](\text{NO}_3)_3$ w D_2O . Chociaż widma ^1H NMR chiralnych monomerycznych azotanowych kompleksów $[\text{Ln}(\text{L1})](\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Lu(III)}, \text{Yb(III)}, \text{Tm(III)}$ i Y(III)) mierzone natychmiast po rozpuszczaniu w roztworze $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (v/v 2/1) potwierdzają obecność tylko jednego pojedynczego produktu (7 sygnałów), to ich widma ^1H NMR mierzone w D_2O pokazują dwa zestawy sygnałów. Natychmiast po rozpuszczeniu dominuje zestaw 7 sygnałów, pochodzący od kompleksów kationowych $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{D}_2\text{O})_n]^{3+}$, identyczny z tym otrzymanym dla analogicznych kompleksów chlorkowych $[\text{Ln}(\text{L1})(\text{D}_2\text{O})_n]^{3+}$ i mierzony w D_2O . Fakt ten sugeruje, że w roztworze wodnym aksjalnie skoordynowane aniony azotanowe zastępowane są przez cząsteczki wody, dając kompleksy kationowe o efektywnej symetrii D_2 w roztworze. Drugi znacznie mniejszy zestaw 13 sygnałów o tej samej intensywności pochodzi od mostkowanych dimerycznych kationów kompleksowych $[\text{Ln}_2(\text{L1})_2(\text{OH})_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{4+}$ tworzonych z wyjściowych monomerów. Z czasem pierwszy zestaw stopniowo zanika, a drugi zestaw sygnałów ewidentnie narasta. Zjawisko tworzenia się μ -hydrokso dimerów w wodzie można wyjaśnić faktem, iż zarówno enancjomerycznie czyste, jak i racemiczne monomeryczne kompleksy Y(III) oraz Ln(III) z ligandem **L1** łatwo reagują z jonami OH^- pochodzącymi z wody. W samej D_2O zjawisko to wyhamowuje.

(b) Miareczkowanie anionami OH^- kompleksów monomerycznych $[\text{Ln}(\text{L1})](\text{NO}_3)_3$ w D_2O . Proces tworzenia μ -hydrokso dimerów można przyspieszyć przez dodatek NaOH do roztworu D_2O każdego kompleksu monomerycznego. Po dodatku 1 eq NaOH następuje całkowite utworzenie dimeru typu $[\text{Ln}_2(\text{L1})_2(\text{OH})_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{4+}$. Dodatek 2 lub więcej eq NaOH prowadzi prawdopodobnie do innych form dimerycznych takich jak np. $[\text{Ln}_2(\text{L1})_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]^{2+}$.

Wyizolowane czyste kompleksy dimeryczne $[\text{Ln}_2(\text{L1})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ dają 13 sygnałów ^1H NMR o tej samej intensywności oraz 12 sygnałów ^{13}C NMR w D_2O . Widma te są identyczne jak te otrzymane w eksperymentach miareczkowań z NaOH . Widma kompleksów enancjomerycznie czystych i racemicznych są takie same. Liczba sygnałów odpowiada symetrii C_2 dwóch kationów monomerycznych obecnych w dimerycznym kationie kompleksowym $[\text{Ln}_2(\text{L1})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (**L1** = **L1_{RRRR}**, **L1_{SSSS}** lub **L1_{rac}**) o symetrii D_2 . Dla kompleksów paramagnetycznych $\text{Ln}_2(\text{L1})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wszystkie ich 13 sygnałów ^1H NMR rozciąga się na szerokie zakresy widm. Pełne przypisanie sygnałów ^1H NMR dla diamagnetycznych kompleksów $\text{Ln}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y(III)}$ i Lu(III)) uzyskano na podstawie ich widm COSY, HMQC, HMBC i NOESY.

Widma NOESY (**rysunek 21**) kompleksów Y(III) oraz Lu(III) ukazują dodatkowe korelacje pomiędzy protonami $\text{b}_2/\text{e}_{2\text{eq}}$. Odporniejszy na hydrolizę dimeryczny kompleks $[\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}(\text{NO}_3)_4$ pokazuje również korelację a/f_1 . Struktury krystaliczne kompleksów $[\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}(\text{NO}_3)_4 \cdot 1.5\text{MeOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sugerują, że te dwie pary protonów w obrębie tej samej jednostki makrocyclicznej leżą daleko od siebie, ale bardzo blisko w przestrzeni, kiedy rozpatruje się dwie osobne części makrocycliczne. Tak więc te oddziaływania NOESY potwierdzają, że w roztworze

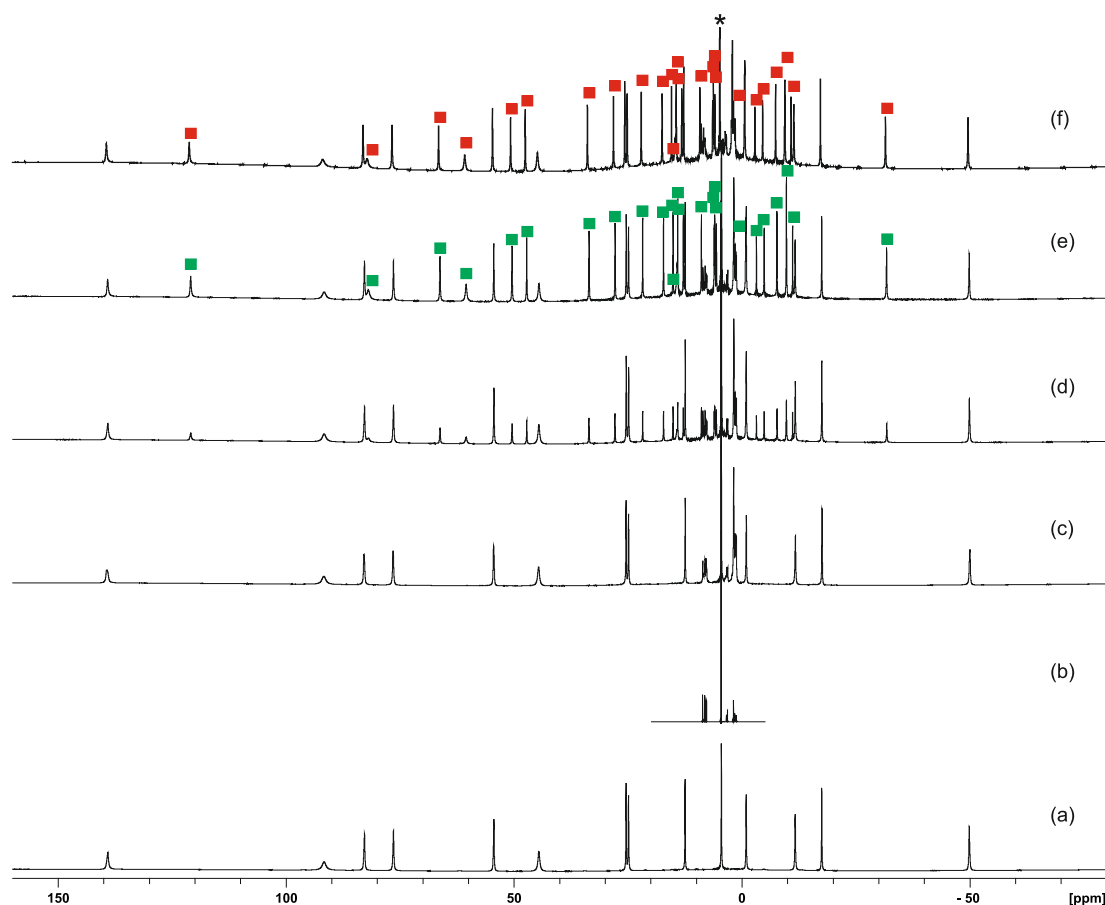
D₂O kompleksu $[\text{Ln}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{NO}_3)_4$ utrzymywana jest podobna naprzemienna struktura jak ta obserwowana w ciele stałym.



Rys. 21. Lewy: fragmenty widma NOESY (w D₂O) dimeru $\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$. Czerwone kółka podkreślają korelacje NOESY **b2/e2_{eq}** oraz **a/f1** pomiędzy dwoma oddzielnymi jednostkami makrocyclicznymi. Prawy: Oddziaływanie na krótkie odległości poprzez przestrzeń **b2/e2_{eq}** (góra) i **a/f1** (dół) obserwowane na widmie NOESY dimeru $\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$.

(c) Kompleksy heterobimetaliczne. Bardzo ciekawe zjawisko zachodzi, kiedy rozpuści się w D₂O mieszaninę dwóch μ -hydroksodimerów (**rysunek 22**) o dwóch różnych jonach Ln(III), $\text{Ln}'_2(\text{L1})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Ln}''_2(\text{L1})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ lub kiedy zmiesza się razem dwa oddzielne roztwory D₂O μ -hydroksodimerów mającymi różne jony Ln(III) (Ln' i Ln''). Jeśli wyjściowa mieszanina zawiera przeciwne enancjomery μ -hydroksodimerów o różnych jonach lantanowca(III), $\text{Ln}'_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Ln}''_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$, to powstałe widmo ¹H NMR w D₂O pokazuje dwa zestawy po 13 sygnałów każdy, pochodzących od każdego z wyjściowych kompleksów. Jednakże, kiedy początkowa mieszanina zawiera te same enancjomery μ -hydroksodimerów o różnych jonach lantanowca(III), np. $\text{Ln}'_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Ln}''_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$, to oprócz dwóch zestawów po 13 sygnałów, pochodzących od każdego z wyjściowych kompleksów, zaobserwować można powstawanie nowego zestawu 26 sygnałów. Ten ostatni zestaw odpowiedzialny jest za tworzenie się homochiralnych heterobimetalicznych μ -hydroksodimerów $\text{Ln}'\text{Ln}''(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$, które mają symetrię C₂ oraz dwa różne atomy centralne, co podwaja liczbę ich sygnałów w porównaniu z widmami ¹H NMR pochodnych homobimetalicznych wykazujących 13 sygnałów. Kiedy zmiesza się razem dwa różne dimery racemiczne, $\text{Ln}'_2(\text{L1}_{\text{rac}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Ln}''_2(\text{L1}_{\text{rac}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$, to widmo ¹H NMR w D₂O takiej mieszaniny jest identyczne z tym otrzymanym po zmieszaniu roztworów dwóch dimerów o takiej samej chiralności. W tym przypadku wszystkie utworzone produkty w takiej mieszaninie muszą należeć do systemu homochiralnego, który zawiera tylko odpowiednie dimery homobimetaliczne $\text{Ln}'_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ln}'_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ln}''_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Ln}''_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ oraz heterobimetaliczne $\text{Ln}'\text{Ln}''(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Ln}'\text{Ln}''(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$. Tworzenie się dimerów heterochiralnych jest wykluczone w tym systemie. Tak więc, tworzenie się dimerycznych homochiralnych heterobimetalicznych kompleksów $\text{Ln}'\text{Ln}''(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ lub

$\text{Ln}'\text{Ln}''(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ udowadnia, że proces rozpoznawania chiralnego zachodzi także w roztworze pomiędzy jednostkami makrocyclicznymi o tej samej chiralności.



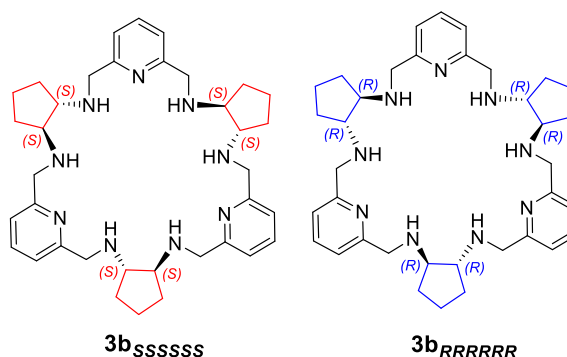
Rys. 22. Widma ^1H NMR (w D_2O) kompleksów $\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ (a), $\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ (b), mieszaniny $\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ (c), mieszaniny $\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ natychmiast po rozpuszczeniu (d), mieszaniny (d) po 21 h (e), mieszaniny $\text{Yb}_2(\text{L1}_{\text{rac}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{rac}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ po 21 h. Sygnały enacjomerycznie czystych i racemicznych kompleksów heterodijądrowych $[\text{YbY}(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ oraz $[\text{YbY}(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ / $[\text{YbY}(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ zaznaczono odpowiednio zielonymi i czerwonymi kwadratami.

(d) Dimery μ -perokso. Tworzenie się kompleksów homochiralnych homo- i heterobimetalicznych było również monitorowane spektrometrią ESI MS. Do eksperymentu wybrano celowo dwa różne dimery zawierające kationy metali znacząco różniące się masą atomową tj. $\text{Tm}(\text{III})$ vs. $\text{Y}(\text{III})$. Na widmie ESI MS mieszaniny zawierającej przeciwne enancjomery dwóch różnych komponentów, $\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ i $\text{Tm}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ można znaleźć dwa sygnały przy m/z równym 1194.2 oraz 1354.3 ukazujące obecność jonów $[\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{RRRR}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4]^+$ oraz $[\text{Tm}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_3]^+$. Z kolei mieszanina dwóch różnych dimerów o tej samej chiralności, $\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$ oraz $\text{Tm}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4$, ukazuje dodatkowy pik przy m/z równym 1274.3, który odpowiada masie homochiralnego heterobimetalicznego kationu $[\text{TmY}(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_3]^+$. Bliższe przyjrzenie się wzorom (patterns) izotopowym pików pokazuje jeszcze coś dodatkowego. Po czasie wartości m/z spodziewanych dla jonów μ -hydroksodimerów maleją o dwie jednostki. Sugeruje to, że wszystkie trzy dimeryczne kompleksy kationowe utraciły po dwa atomy wodoru i przekształciły się w odpowiednie dimery μ -perokso $[\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^+$, $[\text{TmY}(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^+$ oraz $[\text{Tm}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^+$. Związki te powinny posiadać struktury podobne do tej znalezionej w kryształce $[\text{Y}_2(\text{L1}_{\text{SSSS}})_2(\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{MeOH}$. Prawdopodobnie dimeryczne kompleksy μ -perokso tworzą się po

pewnym czasie w roztworach μ -hydroksodimerów, kiedy te podane są utlenieniu przez tlen atmosferyczny.

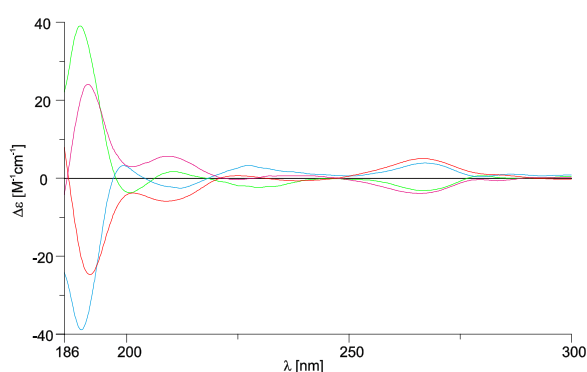
5.4.6 Kompleksy metali z makrocylem **3b_{RRRRRR}** oraz **3b_{SSSSSS}** (praca H2)^[19]

Synteza. Makrocyl **3b_{RRRRRR}** oraz jego enancjomer **3b_{SSSSSS}** (rysunek 23) łatwo koordynują jony Ln(III) takie jak La³⁺, Pr³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺, ale również jony Y³⁺ oraz Pb²⁺ w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych (CD₃OD/CDCl₃ i DMSO), co udowodniono za pomocą eksperymentów miareczkowania NMR. Nadmiar soli lantanowca(III) nie wpływa na tworzenie się kompleksów z większą ilością jonów metalu, wskazując, że makrocyl 3+3 ma tendencję do przyjmowania tylko jednego jonu Ln(III). Kompleksy [Ln(**3b_{RRRRRR}**)(NO₃)₃] przygotowuje się łatwo z odpowiedniego uwodnionego azotanu lantanowca(III) oraz wolnego makrocylu. Reprezentatywne kompleksy Pr(III), Eu(III) i Yb(III) otrzymano ze względnie wysoką wydajnością (50-70%) używając jako rozpuszczalnika metanolu. Widma NMR surowych mieszanin reakcyjnych wskazują, że wydajności tworzenia się kompleksów są nawet wyższe, bliskie 100% dla kompleksów Pr(III) oraz Eu(III). Kompleksy Pb(II) otrzymano z dobrymi wydajnościami stosując metanol lub wodę jako rozpuszczalniki.



Rys. 23. Wzory strukturalne aminowych ligandów **3b_{SSSSSS}** oraz **3b_{RRRRRR}**.

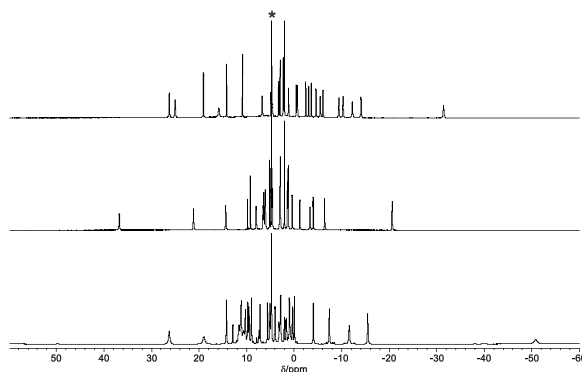
Charakterystyka spektroskopowa. Jak można było się spodziewać chiralna natura kompleksów odzwierciedlona jest przez ich widma CD (rysunek 24). Widma kompleksów [Pr(**3b_{RRRRRR}**)(NO₃)₃], [Eu(**3b_{RRRRRR}**)(NO₃)₃] oraz [Yb(**3b_{RRRRRR}**)(NO₃)₃] są odbiciami lustrzanymi ich enancjomerów [Pr(**3b_{SSSSSS}**)(NO₃)₃], [Eu(**3b_{SSSSSS}**)(NO₃)₃] oraz [Yb(**3b_{SSSSSS}**)(NO₃)₃] podobnie jak te zaobserwowane dla pary enancjomerów kompleksów Pb(II), [Pb(**3b_{RRRRRR}**)(NO₃)₂] oraz [Pb(**3b_{SSSSSS}**)(NO₃)₂]. Wszystkie widma kompleksów z makrocylem homochiralnym 3+3 są do siebie podobne, a dodatkowo przypominają widma kompleksów Ln(III) z analogicznym makrocylem aminowym typu 3+3 wywodzącym się z DFP oraz enancjomerycznie czystego DACH^[6b-d]. Podobieństwo to sugeruje podobne rozmieszczenie w przestrzeni chromoforów pirydynowych. Porównanie znaków sygnałów widm CD kompleksów Pr(III), Eu(III), Yb(III) oraz Pb(II) z makrocylami **3b_{RRRRRR}** oraz **3b_{SSSSSS}** z kompleksami z ligandem 3+3 wywodzącym się z DACH sugeruje, że helikalna konformacja *M* obecna jest w przypadku kompleksów z enancjomerem **3b_{RRRRRR}**, podczas gdy enancjomer **3b_{SSSSSS}** tworzy kompleksy o helikalnej konformacji *P*.



Rys. 24. Widma CD kompleksów (*M*)-[Pr(**3b_{RRRRRR}**)](NO₃)₃ (czerwone), (*P*)-[Pr(**3b_{SSSSSS}**)](NO₃)₃ (purpurowe), [Pr(**3b_{RRRRRRCH}**)](NO₃)₃ (niebieskie) i [Pr(**3b_{SSSSSSCH}**)](NO₃)₃ (zielone) w roztworze H₂O.

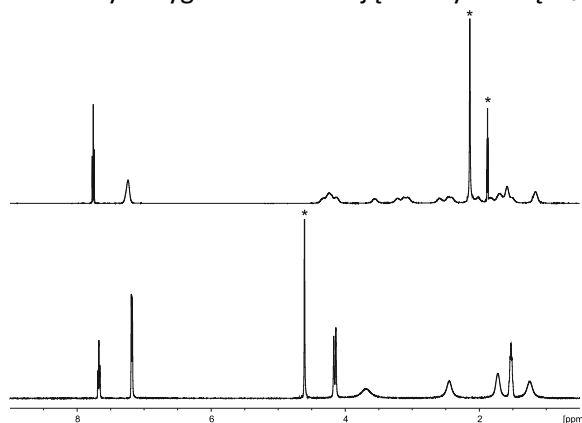
Widma ¹H NMR paramagnetycznych kompleksów Pr(III), Eu(III) oraz Yb(III) z makrocylem **3b_{RRRRRR}** ukazują 26 dobrze rozdzielonych sygnałów (rysunek 25), które rozciągają się w szerokim zakresie paramagnetycznym, w zależności od rodzaju jonu Ln(III). Wszystkie te sygnały mają jednakową intensywność za wyjątkiem jednego, którego intensywność jest dwa razy mniejsza. Trzy z tych

sygnałów stopniowo zanikają z D₂O oraz roztworze CD₃OD/CDCl₃ wskazując na istnienie trzech nierównoważnych wymienialnych sygnałów NH. Dane te odpowiadają efektywnej symetrii C₂ kompleksów z osią symetrii przechodzącą przez jeden z pierścieni pirydynowych leżący po przeciwnej stronie do pierścienia cyklopentanu. Symetria ta jest zgodna z konformacją makrocyklu **3b_{RRRRRR}** obserwowaną w strukturach krystalicznych jego kompleksów (patrz niżej), gdzie makrocykl jest owinięty ciasno wokół jonu lantanowca(III), a dwie połówki makrocyklu tworzą podwójny system helikalny. W przeciwieństwie do kompleksów makrocyklicznych z ligandem aminowym typu 3+3 wywodzącym się z DCAH z cięższymi jonami Ln(III), które doznają całkowitej inwersji helisy, dla kompleksów z ligandem **3b_{RRRRRR}** nie byliśmy w stanie potwierdzić za pomocą spektroskopii NMR czy CD, że podobne zjawisko ma także miejsce w ich przypadku. Kompleksy te są mniej trwałe niż ich odpowiedniki z makrocyklem opartym o DACH. W szczególności długie ogrzewanie kompleksu Yb(III) w D₂O czy DMSO prowadzi do jego rozkładu na makrocykl oraz wodorotlenek iterbu(III). Dla tego kompleksu (Yb) zaobserwowano jednak tworzenie się innej formy jego kompleksu. Tworzeniu się tego kompleksu towarzyszy znacząca dekompozycja kompleksu wyjściowego do wolnego makrocyklu i nie byliśmy w stanie uzyskać go w czystej postaci. Istnieje możliwość, że ta nowa forma kompleksowa Yb(III) jest produktem inwersji helisy tzn. jest kompleksem (*P*)-[Yb(**3b_{RRRRRR}**)](NO₃)₃, niestety hipotezy tej nie można było potwierdzić pomiarami CD, gdyż kompleks ten był zanieczyszczony nadmiarem wolnego makrocyklu **3b_{RRRRRR}**.

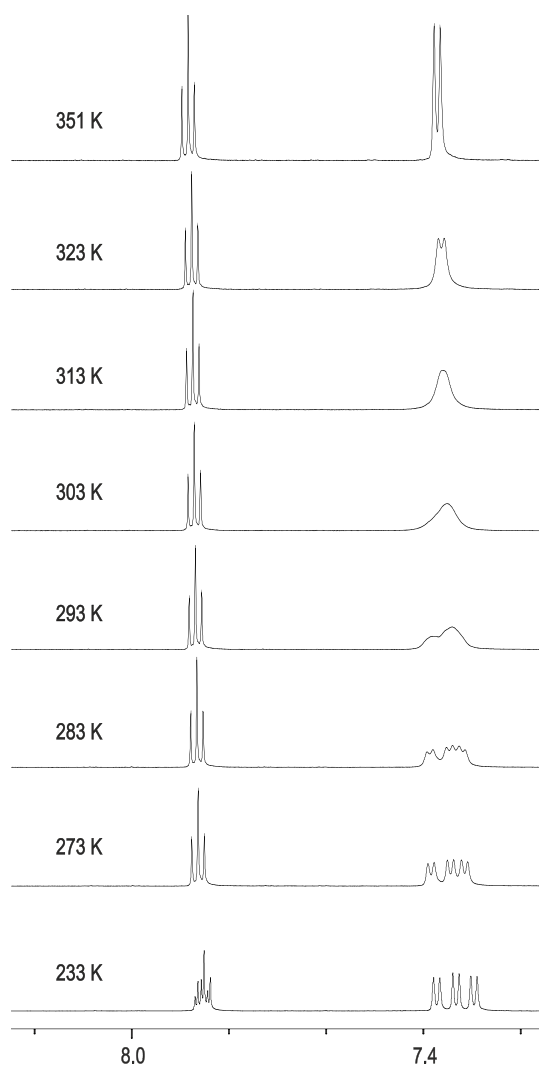


Rys. 25. Widma ¹H NMR (D₂O, 300 K) kompleksów [Pr(**3b_{ssssss}**)](NO₃)₃ (góra) [Eu(**3b_{ssssss}**)](NO₃)₃ (środek) oraz [Yb(**3b_{ssssss}**)](NO₃)₃ (dół).

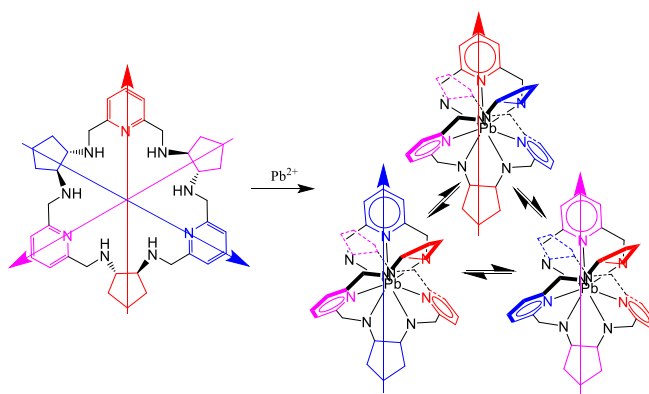
Zmienny charakter wiązania makrocyklu w kompleksie ołowiu(II). W porównaniu do widm ¹H NMR wcześniej omówionych kompleksów Ln(III) o symetrii C₂, widmo ¹H NMR kompleksu Pb(II) mierzone w D₂O jest prostsze (rysunek 26). Zawiera ono 8 niewymienialnych sygnałów wskazując na symetrię D₃. Fakt ten wydaje się nie zgadzać z widmami CD sugerującym podobną konformację makrocyklu w kompleksach Ln(III) oraz [Pb(**3b_{RRRRRR}**)](NO₃)₂. Widmo kompleksu [Pb(**3b_{RRRRRR}**)](NO₃)₂ wykonane w acetonitrylu w temp. pokojowej (rysunek 26) zawiera również znacznie mniejszą liczbę sygnałów w stosunku do kompleksów Ln(III), sugerując wyższą symetrię (np. można zaobserwować tylko dwa sygnały pochodzące od pierścieni pirydynowych), jednak dokładna liczba sygnałów nie zgadza się ani z symetrią C₂ ani D₃. Większość sygnałów [Pb(**3b_{RRRRRR}**)](NO₃)₂ jest poszerzona, co wskazuje na jakiś proces dynamiczny zachodzący w roztworze. Po podwyższeniu temperatury do 351 K widmo kompleksu w CD₃CN upraszcza się (rysunek 27). W szczególności wąski tryplet i szeroki sygnał w zakresie aromatycznym zastępowane są przez tryplet i dublet o intensywności 1:2, co zgadza się z efektywną symetrią D₃ tego kompleksu. Ta widoczna symetria nie odnosi się jednak do prawdziwej symetrii kompleksu [Pb(**3b_{RRRRRR}**)](NO₃)₂, co staje się oczywiste jeśli rozpatrzy się widma mierzone w temperaturach niższych. Widmo zmierzone w 233 K (rysunek 27) zgadza się całkowicie z symetrią C₂ kompleksu [Pb(**3b_{RRRRRR}**)](NO₃)₂, chociaż niektóre z 26 sygnałów, szczególnie te alifatyczne są nałożone.



Rys. 26. Widma ¹H NMR (300 K) kompleksu [Pb(**3b_{ssssss}**)](NO₃)₂ w D₂O (dół) i w CD₃CN (góra).



Rys. 27. Zależność temperaturowa sygnałów ^1H NMR części pirydynowych w roztworze CD_3CN kompleksu $[\text{Pb}(\mathbf{3b}_{\text{SSSSS}})](\text{NO}_3)_2$.



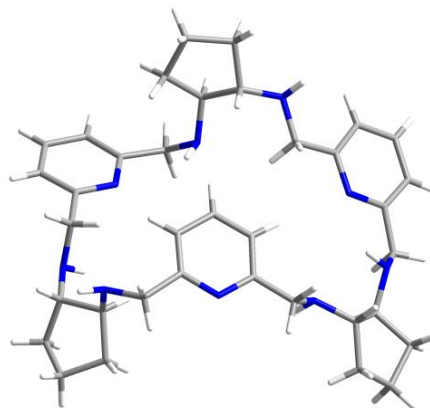
Schemat 1. Przelączenie skrętu helikalnego makrocyklu $\mathbf{3b}_{\text{SSSSS}}$ wzdłuż osi C_2 .

W szczególności w zakresie aromatycznym pierścieni pirydynowych obserwuje się dwa częściowo nałożone tryplety i trzy dublety o intensywnościach 1:2:2:2:2. Ten widmowy wzór wskazuje na jeden pierścień pirydynowy z równoważnymi protonami β -pirydynowymi, umiejscowiony na osi symetrii C_2 oraz dwa inne równoważne sobie pierścienie pirydynowe z nierównocennymi protonami β -pirydynowymi. Wynika z tego, że proces dynamiczny uśrednia sygnały kompleksu o symetrii C_2 obserwowanej w niższych temperaturach, np. uśrednione sygnały różnych pierścieni pirydynowych obserwowane są w wyższych temperaturach i te trzy pierścienie pirydynowe stają się równoważne w skali czasu NMR przy 351 K. Uśrednianie się sygnałów pirydynowych może być możliwe tylko wtedy, gdy poszczególne pierścienie pirydynowe przełączają swoją orientację w odniesieniu do osi symetrii, tzn. każdy z pierścieni pirydynowych

umieszcza się na chwilę na tej osi (**schemat 1**). Uśrednianie się pozycji makrocyklu nie następuje poprzez dysocjację liganda, ponieważ to uśredniałoby sygnały kompleksu z odpowiednimi sygnałami wolnego liganda. Uśrednianie to nie jest obserwowane na widmach ^1H NMR mieszanin kompleksu $\text{Pb}(\text{II})$ oraz wolnego liganda $\mathbf{3b}_{\text{RRRRR}}$ mierzonych w temperaturach wystarczająco wysokich dla dynamicznego uśredniania się sygnałów kompleksu. Więc, ten dynamiczny proces odnosi się do pewnego odwinęcia i ponownego zawinięcia się makrocyklu wokół jonu $\text{Pb}(\text{II})$ bez zrywania wszystkich wiązań koordynacyjnych. Ten dynamiczny proces jest również odzwierciedlony na widmach ^{13}C NMR. Widmo kompleksu $\text{Pb}(\text{II})$ mierzone w D_2O w temp. pokojowej wykazuje 7 sygnałów, w zgodzie z efektywną symetrią D_3 i wynikającą z procesu dynamicznego, który wpływa na widmo poprzez znaczące poszerzenie większości sygnałów. Widmo ^{13}C NMR tego kompleksu w CD_3CN wskazuje na symetrię C_2 już w temp. pokojowej (z powodu większych różnic w Hz dla sygnałów węglowych w porównaniu z tymi pochodzącymi od protonów), chociaż niektóre z 19 sygnałów nie są rozdzielone.

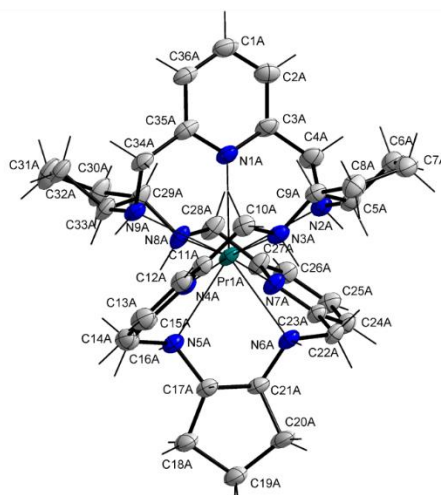
Struktury krystaliczne. Struktura krystaliczna wolnego makrocyklu (**rysunek 28**) ukazuje raczej nieregularną i zgiętą konformację tego związku. W tej konformacji ligand ten nie wydaje się być predysponowany do wiązania pojedynczego jonu metalu, atomy azotu nie są odpowiednio

rozmessezone na taką koordynację, w szczególności jeden z atomów azotu pierścienia pirydynowego umiejscowiony jest na zewnątrz sytemu makrocyklicznego. Symetria makrocyklu jest C_1 , podczas gdy dane NMR wskazują, że w roztworze makrocykl przyjmuje symetrię efektywną D_3 . Ta wyższa symetria wynika bez wątpienia z giętkości makrocykla, co prowadzi do uśrednionej symetrycznie płaskiej struktury z powodu zmian konformacyjnych, które są szybkie w skali czasu NMR. Częsteczki są utrzymywane razem w sieci krystalicznej głównie poprzez kontakty wodorowe N-H...H.



Rys. 28. Struktura krystaliczna makrocyklu **3bssssss**.

W kompleksach $[\text{Pr}(\mathbf{3b_{ssssss}})(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Eu}(\mathbf{3b_{ssssss}})(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Yb}(\mathbf{3b_{ssssss}})(\text{NO}_3)_3]$ oraz $[\text{Pb}(\mathbf{3b_{ssssss}})(\text{NO}_3)_2]$ jon metalu jest 9-cio koordynacyjny (rysunek 29), a makrocykl używa wszystkich 9-ciu atomów azotu do koordynacji tego jonu metalu. Wielościann koordynacyjny wokół jonu metalu w tych kompleksach jest nieregularny. By móc przyjąć taką strukturę makrocykl owija się bardzo ciasno wokół jonu metalu w sposób helikalny, co obserwuje się w strukturach krystalicznych tych kompleksów. W wyniku tego zawinięcia dwie połówki makrocyklu tworzą podwójny system helikalny. Dla enancjomeru **3bssssss** makrocyklu obserwuje się ułożenie (*P*)-helikalne. Kationy kompleksowe wykazują przybliżoną symetrię C_2 , co jest zgodne z danymi obserwowanymi dla ich roztworów. Poza kationem (-ami) kompleksowymi jednostka asymetryczna zawiera jeszcze aniony azotanowe i cząsteczki rozpuszczalnika.



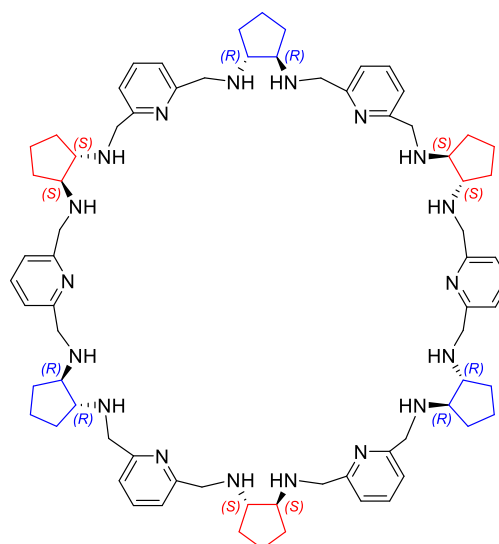
Rys. 29. Struktura molekularna jednego z kationów $[\text{Pr}(\mathbf{3b_{ssssss}})]^{3+}$ z kryształu $[\text{Pr}(\mathbf{3b_{ssssss}})](\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$.

Ogólna struktura kationowych kompleksów Pb(II) w dwóch solwatowanych kryształach $[\text{Pb}\mathbf{3b_{ssssss}}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.6\text{CH}_3\text{CN}$ oraz $[\text{Pb}\mathbf{3b_{ssssss}}](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jest bardzo podobna do tej obserwowanej dla kompleksów (*P*)- $[\text{Ln}\mathbf{3b_{ssssss}}](\text{NO}_3)_3^{3+}$. Podczas gdy liczba koordynacji 9 jest typowa dla jonów Ln(III), to jest ona raczej rzadka dla kompleksów Pb(II). Wyznaczone struktury krystaliczne odnoszą się do enancjomeru **3bssssss** makrocyklu z konfiguracjami *S* wszystkich asymetrycznych atomów węgla pierścieni cyklopentanowych. W takich strukturach obserwowana jest konformacja (*P*)-helikalna makrocyklu, co implikuje konformację (*M*)-helikalną dla kompleksów z enancjomerem **3brrrrrr**. Kierunek i stopień skrętu helikalnego makrocykla 3+3 w jego kompleksach odzwierciedlone są przez kąt tworzony przez pierścień pirydynowy i wiązanie pomiędzy atomami C17-C21 pierścienia cyklopentanowego leżącego naprzeciw, co dobrze oddaje kąt pseudotorsyjny C3-C35-C21-C17. Wartości tego kąta maleją dla cięższych jonów Ln(III), co odzwierciedla ogólnie ciaśniejsze owijanie się makrocyklu wraz z pomniejszaniem się promienia jonu metalu.

5.4.7 Wielordzeniowe kompleksy metali z makrocyklem **6brrssrrssrrss** (praca H4)^[20]

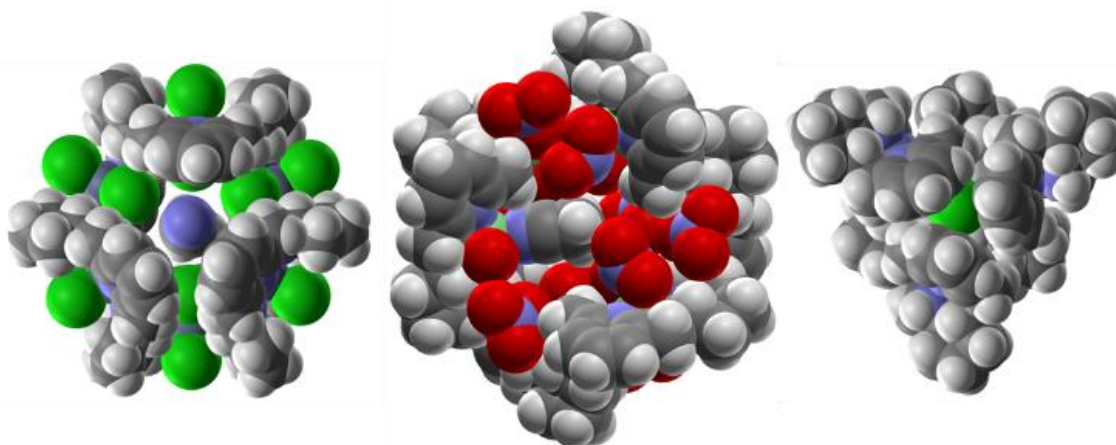
Synteza i struktury krystaliczne. Wolna amina **6brrssrrssrrss** (rysunek 30) łatwo tworzy kompleksy z chlorkiem cynku czy azotanem niklu(II) w metanolu. Po powolnym odparowaniu roztworów wodno-acetonitrylowych można otrzymać krystaliczne pochodne kompleksów $\text{Zn}_6\mathbf{6brrssrrssrrss}\text{Cl}_{12}$ oraz $\text{Ni}_6\mathbf{6brrssrrssrrss}(\text{NO}_3)_{12}$. Kompleks cynku jest praktycznie nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach

organicznych takich jak chloroform czy metanol, słabo rozpuszczalny w DMSO, ale rozpuszcza się w wodzie z rozkładem. Struktura krystaliczna $\text{Zn}_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}\text{Cl}_{12}$ (**rysunek 31**) ujawnia kompleks sześciordzeniowy, gdzie jony Zn(II) osadzone są w sześciu pętlach (przedziały U-kształtne) utworzonych przez wysoce pofałdowany makrocykl. W obrębie każdej pętli jon metalu skoordynowany jest z częścią N_3 makrocyklu składającą się z pirydynowego atomu azotu i dwóch atomów azotu sąsiednich fragmentów cyklopentanowych. Pięciokoordynacyjne jony Zn(II) w kompleksie $\text{Zn}_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}\text{Cl}_{12}$ są o nieregularnej geometrii, co wskazuje wartość τ rozciągająca się od 0.30 do 0.45 (τ jest wskaźnikiem trygonalności, $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$, gdzie α i β są dwoma największymi kątami w sferze koordynacyjnej; wartości graniczne τ równają się 0 i 1 i odnoszą się do geometrii idealnej piramidy kwadratowej oraz idealnej bipiramidy trygonalnej). Sfera koordynacyjna może być postrzegana jako zniekształcona bipiramida, gdzie pozycje aksjalne odnoszą się do atomów azotu części diaminocyklopentanu a pozycje ekwatorialne odnoszą się do anionów chlorkowych i pirydynowych atomów azotu.



Rys. 30. Wzór strukturalny liganda $\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}$.

Struktura krystaliczna $\text{Ni}_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}(\text{NO}_3)_{12}$ (**rysunek 31**) ukazuje inny sposób koordynacji metalu przez makrocykl $\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}$ w porównaniu z tym opisanym w kompleksie $\text{Zn}_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}\text{Cl}_{12}$. Jony Ni(II) w tym sześciordzeniowym kompleksie są o wysoce zniekształconej symetrii oktaedrycznej. Wszystkie z nich skoordynowane są z trzema atomami azotu makrocyklu oraz jednym monodentatnym anionem azotanowym. Dwa pozostałe miejsca koordynacji w pięciu kationach Ni(II) zajęte są przez bidendatny anion azotanowy, a w szóstym kationie przez cząsteczkę acetonitrylu i cząsteczkę wody. Zestaw trzech koordynujących atomów azotu makrocyklu jest inny niż ten w kompleksie Zn(II) . Tym razem pirydynowym atomom azotu towarzyszą dwa atomy azotu z tej samej części cyklopentanowej.



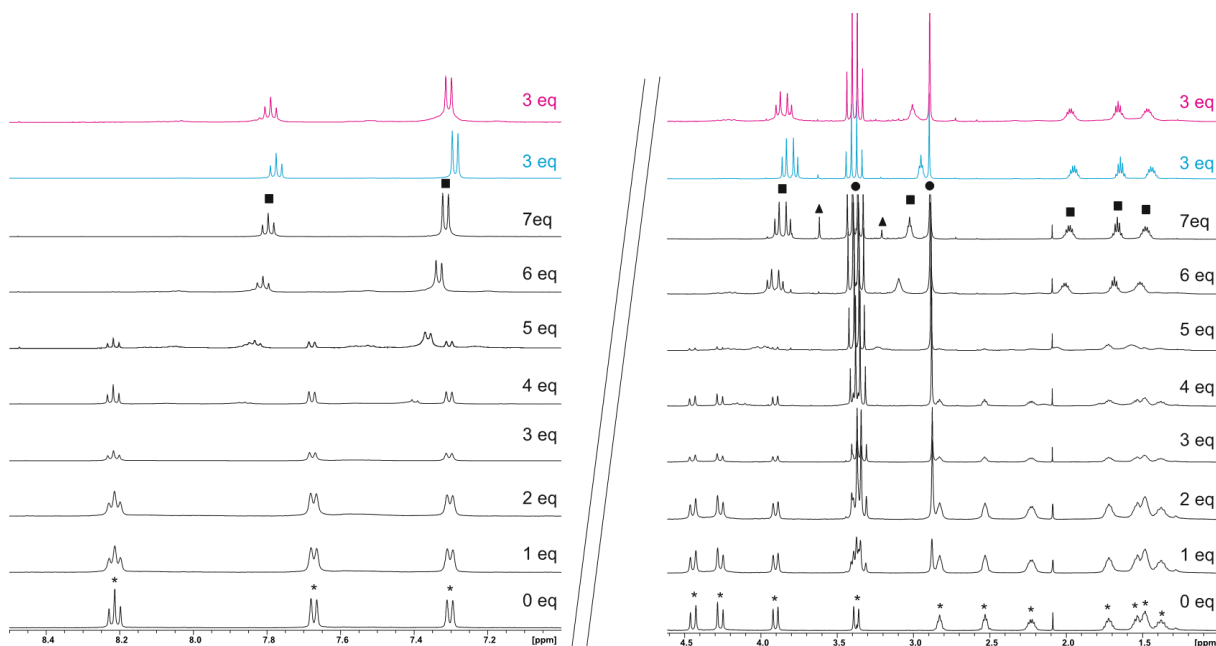
Rysunek 31. Struktury krystaliczne (czasowe) kompleksów $\text{Zn}_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}\text{Cl}_{12}$, $\text{Ni}_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}(\text{NO}_3)_{12}$, oraz $\text{Zn}_3\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}\text{Cl}(\text{NO}_3)_5$.

Inny jeszcze sposób wiązania makrocyklu $\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}$ obecny jest w trójdzeniowym kompleksie Zn(II) , $\text{Zn}_3\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}\text{Cl}_5(\text{NO}_3)$ (z mieszanym zestawem anionów azotanowych i chlorkowych), który może być otrzymany przez zastosowanie trzech równoważników jonu metalu (**rysunek 31**). Tym razem jony Zn(II) są o zaburzonej geometrii oktaedrycznej i są skoordynowane wyłącznie przez atomy azotu

makrocykla. Makrocykl jest potrójnie skręcony w taki sposób, dwie skrzyżowane części N_3 opisane powyżej dla kompleksu $Zn_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}Cl_{12}$, otaczają jony $Zn(II)$ w sposób południkowy (meridionalny).

Ligand $\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}$ wiąże sześć jonów metalu w taki sposób, który pozostawia dziurę w środku kompleksu. W kompleksach $Zn_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}Cl_{12}$ oraz $Ni_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}(NO_3)_{12}$ dziura ta zajmowana jest przez nieuporządkowane cząsteczki rozpuszczalnika. Podobnie, środek kationowego kompleksu $[Zn_3\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}]^{6+}$ nie jest zajmowany przez jon metalu, lecz przez chlorkowy anion gościa związany poprzez oddziaływania wodorowe (**rysunek 31**).

Widma NMR. Widmo 1H NMR kompleksu $Ni_6\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}(NO_3)_{12}$ wskazuje na obecność paramagnetycznych wysoko spinowych jonów $Ni(II)$ w tym sześciordzeniowym kompleksie. Sygnały NMR wykazują czyste przesunięcia paramagnetyczne oraz paramagnetyczne efekty poszerzenia linii, tak duże, że obserwuje się tylko 13 na 15 z możliwych sygnałów.



Rysunek 32. Widma czarne - miareczkowanie 1H NMR (w D_2O) kompleksu $[Zn_6Cl_{12}(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})]$, roztworem $EDTANa_4$. Widma niebieskie i czerwone – widma 1H NMR (D_2O) kompleksów $[Zn_3(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})](NO_3)_5Cl$ i $[Zn_3(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})](Cl)_6$ po dodaniu 3 eq $EDTANa_4$. * - sygnały kompleksu metalu z ligandem $\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}$, kwadraty - ligandu $\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS}$, kółka - kompleksu $[Zn(EDTA)]^{2-}$ oraz trójkąty - wolnego $EDTA^{4-}$.

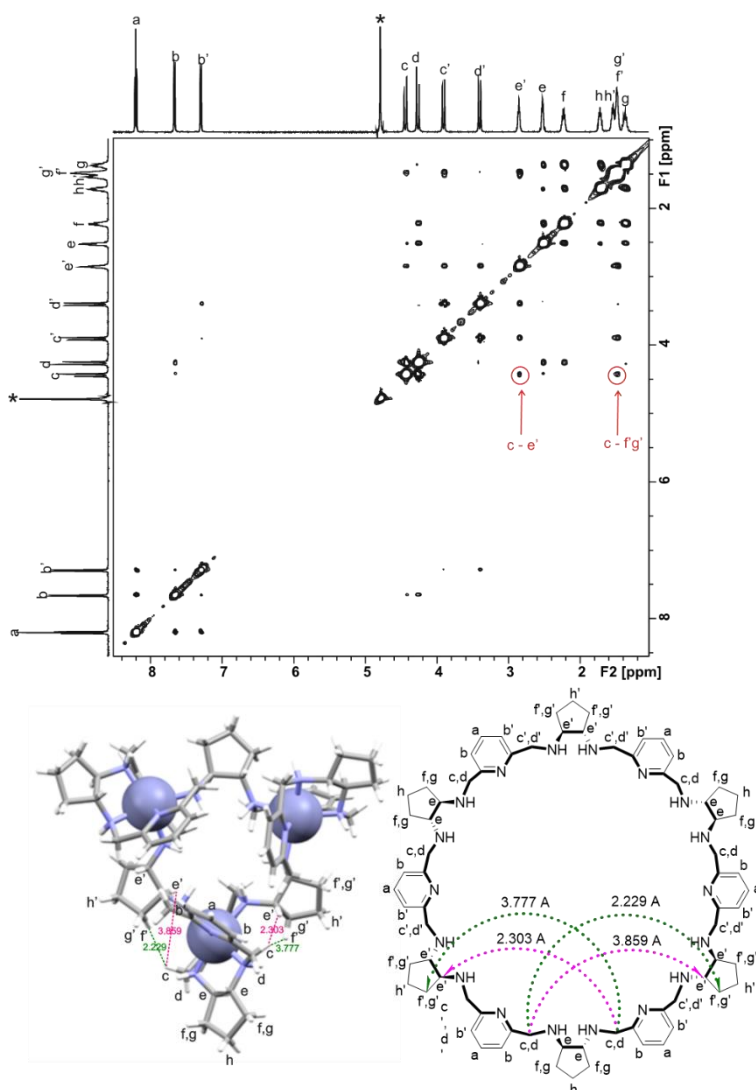
Niespodziewanie widma 1H NMR w D_2O kompleksów $Zn(II)$, $[Zn_6Cl_{12}(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})] \cdot 7H_2O$ i $[Zn_3(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})](NO_3)_5Cl \cdot 3.5H_2O$, są praktycznie identyczne. Co więcej, obserwuje się pojedynczy zestaw sygnałów po zmieszaniu roztworów obu kompleksów. Takie samo widmo obserwuje się też dla trójrdeniowego kompleksu $[Zn_3(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})]Cl_6$, który jest analogiem w pełni chlorkowym kompleksu $[Zn_3(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})](NO_3)_5Cl \cdot 3.5H_2O$. Obserwacje te wskazują na częściową dekompozycję sześciordzeniowego kompleksu $[Zn_6Cl_{12}(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})]$ po rozpuszczeniu go w wodzie i tworzeniu kompleksu trójrdeniowego. By móc potwierdzić tę częściową dysocjację sześciordzeniowego kompleksu $Zn(II)$ w roztworze wodnym oraz tworzenie się kompleksu trójrdeniowego przeprowadzono miareczkowanie NMR z solą EDTA, $EDTANa_4 \cdot H_2O$ (**rysunek 32**), która jest silnym czynnikiem współzawodniczącym w wiązaniu jonów $Zn(II)$. Stopniowe dodawanie do 3 równoważników soli $EDTANa_4$ do roztworu w D_2O kompleksu $[Zn_6Cl_{12}(\mathbf{6b}_{RRSSRRSSRRSS})]$ powoduje stopniowe wyłanianie się sygnałów 1H NMR kompleksu $[Zn(EDTA)]^{2-}$, podczas gdy sygnały makrocyklicznego kompleksu $Zn(II)$ pozostają niezmienione. Dodatek 3 następnych równoważników $EDTANa_4$ skutkuje w stopniowej dekompozycji kompleksu makrocyklicznego, czemu towarzyszy

pojawienie się sygnałów wolnego makrocyklu oraz dalszy wzrost sygnałów $[\text{ZnEDTA}]^{2-}$. Eksperyment ten, wskazuje na obecność 3 równoważników wolnych jonów Zn(II) oraz trójdzeniowego kompleksu Zn(II) w roztworach wodnych $[\text{Zn}_6\text{Cl}_{12}(\mathbf{6b}_{\text{RRSSRRSSRRSS}})]$. W przeciwieństwie do tego stopniowe dodawanie 3 równoważników soli EDTANa_4 do roztworów D_2O kompleksów trójdzeniowych $[\text{Zn}_3(\mathbf{6b}_{\text{RRSSRRSSRRSS}})](\text{Cl})_6$ oraz $[\text{Zn}_3(\mathbf{6b}_{\text{RRSSRRSSRRSS}})](\text{NO}_3)_5\text{Cl}$ skutkuje dekompozycją kompleksów oraz tworzeniem się $[\text{ZnEDTA}]^{2-}$ od samego początku.

Obecność trójdzeniowego kompleksu Zn(II) w roztworze zgodna jest z widmami ^1H , ^{13}C oraz 2D NMR. Widmo ^1H NMR kompleksu $[\text{Zn}_3(\mathbf{6b}_{\text{RRSSRRSSRRSS}})](\text{NO}_3)_5\text{Cl} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (w D_2O) zawiera 15 niewymienialnych sygnałów, podczas gdy widmo ^{13}C NMR składa się z 13 sygnałów. Widma te są bardziej skomplikowane (zawierają więcej sygnałów) w porównaniu z widmami wolnego makrocyklu o efektywnej symetrii D_3 . Ujawniają one inną konformację liganda utworzoną poprzez związanie się z jonami metalu. Dane NMR są zgodne z obecnością osi C_3 „prostopadłej” do makrocyklu i do obecności trzech osi C_2 , które przechodzą przez pierścienie cyklopentanowe i które są prostopadłe do osi C_3 . Tak więc, kompleks ma efektywną symetrię D_3 , która może wynikać z uśredniania konformacyjnego kompleksu o symetrii C_3 obserwowanego w ciele stałym. Ten dynamiczny proces skutkuje uśrednianiem się pozycji pierścieni pirydynowych do uśrednionej efektywnej orientacji, która jest prostopadła do płaszczyzny zdefiniowanej przez trzy jony metalu.

Oprócz spodziewanych korelacji NOESY odpowiadających protonom sąsiadującym w makrocyklu $\mathbf{6b}_{\text{RRSSRRSSRRSS}}$, na widmie tym można także znaleźć dodatkowe korelacje odpowiadające parom sygnałów protonów, które są daleko w odkręconej strukturze „otwartego” makrocyklu przedstawionego na **rysunku 33** lub sześciordzeniowego kompleksu $[\text{Zn}_6\text{Cl}_{12}(\mathbf{3b}_{\text{RRSSRRSSRRSS}})]$. Z drugiej strony, protony te są umiejscowione blisko w przestrzeni w strukturze krystalicznej kompleksu

$[\text{Zn}_3(\mathbf{6b}_{\text{RRSSRRSSRRSS}})](\text{NO}_3)_5\text{Cl}$ z powodu połaśdowania się makrocyklu, potwierdzając, że struktura trójdzeniowego kompleksu w roztworze wodnym jest podobna do tej obserwowanej



Rys. 33. Góra: widmo NOESY (w D_2O) kompleksu $[\text{Zn}_3(\mathbf{6b}_{\text{RRSSRRSSRRSS}})](\text{NO}_3)_5\text{Cl}$. Czerwone strzałki - korelacje NOE między protonami c - e' oraz c - f'. Dół: bliskie kontakty między protonami c - e' (czerwone linie) i protonami c - f'g' (zielone linie) w tym kompleksie.

w ciele stałym. Z drugiej strony, dla obojętnego kompleksu sześciordzeniowego $[Zn_6Cl_{12}(6b_{RRSSRRSSRRSS})]$ i efektywnej symetrii D_{3d} spodziewano by się prostszego widma z ośmioma sygnałami 1H NMR. Ten rodzaj widma jest rzeczywiście obserwowany przy 373 K w roztworach $DMSO_{d6}$. Jest prawdopodobnym jednak, że to proste widmo wynika z dynamicznego uśredniania się produktów o różnych zawartościach metali. Mieszanina produktów sugerowana jest przez skomplikowane widmo 1H NMR zmierzone dla tego kompleksu w temp. pokojowej oraz przez wyniki ESI MS. Wydaje się, że czysty kompleks sześciordzeniowy $Zn(II)$ tworzony podczas krystalizacji nie jest stabilny w rozpuszczalnikach koordynujących (podczas gdy jest praktycznie nierozpuszczalny w popularnych rozpuszczalnikach niekoordynujących).

Można by się spodziewać, że makrocykl **6b_{RRSSRRSSRRSS}** powinien być w stanie tworzyć kompleksy jedno- i dwurdzeniowe z jonami metali. By zidentyfikować takie produkty przeprowadziliśmy różne eksperymenty miareczkowania monitorowane spektroskopią NMR. Co interesujące, miareczkowanie makrocyklu **6b_{RRSSRRSSRRSS}** chlorkiem cynku w mieszanym roztworze D_2O/CD_3OD oraz w D_2O monitorowane spektroskopią 1H NMR sugeruje kooperatywne wiązanie jonów metalu.

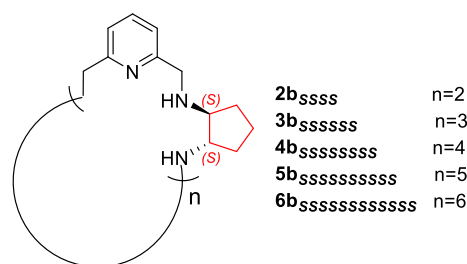
5.4.8 Makrocykle homochiralne (praca H8)^[21]

Reakcja kondensacji enacjomerycznie czystego DACP z DFP prowadzona we wrzącym metanolu w obecności templatu (jony Pb^{2+} , Ba^{2+} oraz jony Ln^{3+}) skutkuje utworzeniem kompleksów tych metali z homochiralnym makrocyklem iminowym typu 2+2, $[M(2a_{SSSS})]X_2$ lub 3 ($M = Pb, Ba$ lub Ln , $X = Cl$ lub NO_3). Po redukcji tych kompleksów oraz jego demetalacji otrzymano czystą pochodną aminową typu 2+2, **2b_{SSSS}** (rysunek 34).

Kondensacja tych samych prekursorów prowadzona w metanolu w temperaturze pokojowej dostarcza mieszaninę imin makrocyklicznych. Po ich redukcji otrzymano mieszaninę amin makrocyklicznych, z której wyizolowano dominujący ilościowo homochiralny makrocykl aminowy typu 3+3, **3b_{SSSSSS}**, poprzez krystalizację z acetonitrylu. Z pozostałego przesącza za pomocą żmudnej chromatografii GPC wydzielono małe ilości amin makrocyklicznych typu 4+4 oraz 5+5, odpowiednio **4b_{SSSSSSSS}** oraz **5b_{SSSSSSSSSS}**. (rysunek 34)

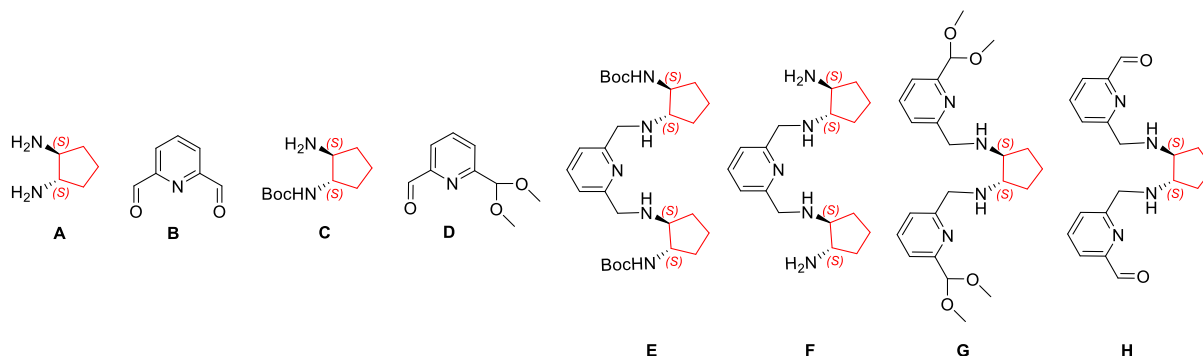
Jak potwierdzono analizami widm ESI MS frakcja poprzedzająca makrocykl 5+5 zawiera również wyższe homologi takie jak makrocykl 6+6 zanieczyszczony makrocyklem 7+7, które występują tylko w ilościach śladowych. Jako że w kondensacji najprostszych prekursorów (DACP i DFP) wielkie makrocykle tworzą się w bardzo małych ilościach, poszukiwano bardzo długo metody, która pozwalałaby otrzymywać te związki z większą wydajnością.

Wpadłem wreszcie na pomysł by w tworzenie większych makrocykli zaangażować reakcję makrocyklizacji przedłużonych prekursorów diaminowego **F** oraz dialdehydowego **H** (rysunek 35). Zsyntezowano najpierw liniowy prekursor będący pierwszorzędową diaminą 2+1, **F**, poprzez reakcję 2 eq enacjomerycznie czystego jednostronnie zabezpieczonego grupą Boc (SS)-DACP, **C**, redukcji pośredniego produktu iminowego, **Ea**, i następnie deprotekcji dwustronnie zabezpieczonej diaminy 2+1, **E**. Związek **F** składa się dwóch fragmentów DACP oraz jednego fragmentu DFP. Drugim prekursorem liniowym był dialdehyd 1+2, **H**, który zawiera dwie grupy pirydynowe i jedną grupę DACP, a otrzymany wyniku kondensacji (SS)-DACP, **A**, z 2 eq aldehydu (6-dimetoksymetylo)pikolinowego, **D**,



Rys. 34. Ogólny wzór makrocykli homochiralnych. Ich pochodne iminowe oznaczono literą a.

(który jest mono-zabezpieczoną pochodną DFP), następnie redukcji iminy (**Ga**) i deprotekcji dwustronnie zabezpieczonego produktu pośredniego (**G**).



Rys. 35. Wzory strukturalne prekursorów używanych w syntezach makrocycli homochiralnych.

Otrzymane przedłużone prekursory liniowe zastosowano w trzech reakcjach prowadzonych w metanolu. **Reakcja I (RI).** Polega ona na kondensacji krótkiego dialdehydu, DFP **B**, z przedłużonym prekursorem diaminowym typu 2+1 **F**. Po redukcji surowego produktu iminowego otrzymano mieszaninę amin makrocyclicznych, w której dominującym produktem jest makrocykl 4+4, **4b_{ssssssss}**, zanieczyszczony dodatkowo homologami 2+2, **2b_{ssss}**, 6+6, **6b_{ssssssssssss}**, 8+8, **8b_{ssssssssssssssss}**, i większymi. Skrócenie czasu reakcji o połowę zwiększa wydajność powstawania większych makrocycli typu 6+6, 8+8. Na widmach masowych zaobserwowano także sygnały pochodzące od olbrzymich amin makrocyclicznych typu 10+10, 12+12 czy 14+14. **Reakcja II (RII).** Co ciekawe analogiczna reakcja kondensacji zakończona redukcją imin makrocyclicznych, gdzie stosowany jest krótki prekursor diaminowy, DACP **A** z przedłużonym dialdehydem typu 1+2 **H** prowadzi niemal wyłącznie do powstawania makrocycli typu 2+2, **2b_{ssss}**. Większy makrocykl aminowy 4+4, **4b_{ssssssss}**, tworzy się tutaj tylko w ilościach śladowych. Z kolei w **reakcji III** pomiędzy oboma przedłużonymi blokami, diaminowym 2+1 **F** i dialdehydowym 1+2 **H** tworzy się niemal wyłącznie makrocykl typu 3+3, **3b_{ssssss}**, chociaż spodziewano się także powstawania dwukrotnie większego homologu typu 6+6, **6b_{ssssssssssss}**.

Wyizolowane aminy makrocycliczne typu 2+2, 3+3, 4+4 i 5+5 przekonwertowano w ich sole z HCl, otrzymując pochodne chlorowodorkowe **2b_{ssss}·4HCl·3.25H₂O**, **3b_{ssssss}·6HCl·5H₂O**, **4b_{ssssssss}·8HCl·6H₂O** oraz **5ssssssssss·10HCl**. Makrocykl 6+6, **6b_{ssssssssssss}**, przekonwertowano w jego siarczan **6b_{ssssssssssss}·8H₂SO₄·6.5H₂O** w reakcji z kwasem siarkowym.

Tożsamość każdego zsyntezowanego i wyodrębnionego prekursora oraz makrocyclicznego produktu aminowego (makrocykl aminowy oraz odpowiednia sól z HCl lub H₂SO₄) potwierdzono widmami ESI-MS, NMR oraz analizami elementarnymi.

Struktury krystaliczne. Konformacja sprotonowanej aminy makrocyclicznej w kryształach [**2b_{ssss}H₄**]Cl₄·6.2H₂O (**rysunek 36**) obserwowana z jednym z kationów [**2b_{ssss}H₄**]⁴⁺, o symetrii w przybliżeniu D₂, jest helikalnie skręcona, ale nie jest zgięta, co odróżnia ją od struktury achiralnego diastereoizomeru mezo [**2b_{RRss}H₄**]⁴⁺ pochodzącej z DFP i *rac*-DACP oraz od struktury sprotonowanej mieszanej aminy heterochiralnej *pseudo*-mezo [**IIb_{ssRR}H₄**]⁴⁺ wywodzącej się z DFP oraz przeciwnych enancjomerów DACP / DACH. Jednak tak samo jak w tych dwóch przypadkach wnęka makrocycliczna w kationie homochiralnym [**2b_{ssss}H₄**]⁴⁺ jest za mała by pomieścić jon(y) chlorkowy(e), więc lokują się one nad i pod pierścieniem makrocycla.

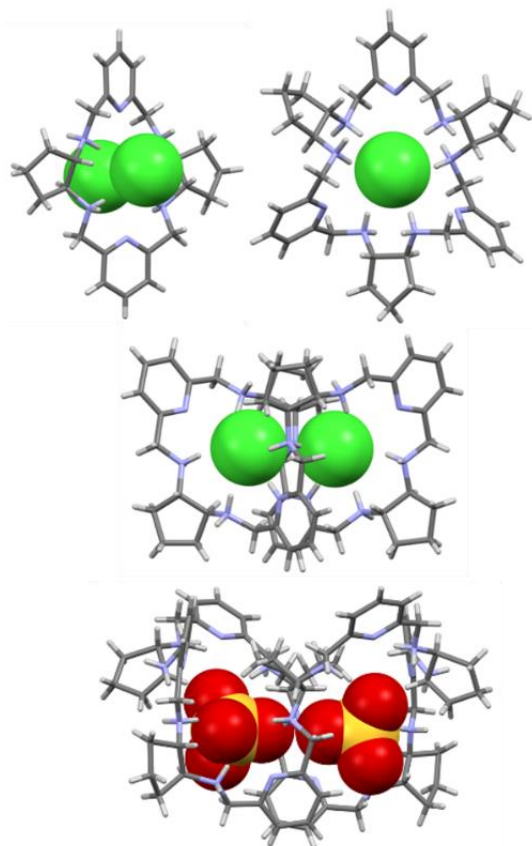
Struktura krystaliczna w kryształach [**3b_{ssssss}H₆**]Cl₆·5.2H₂O (**rysunek 36**) pokazuje wysoko - prawie D₃-symetryczny makrocykl, który posiadając sześć sprotonowanych atomów azotu, wiąże poprzez wiązania wodorowe wewnątrz swojej wnęki makrocyclicznej jeden anion chlorkowy. Makrocykl owija

się wokół tego jonu tworząc strukturę podobną do śmigła, gdzie trzy pierścienie pirydynowe skrócone są w tę samą stronę. Pozostałe aniony chlorkowe zajmują pozycje na zewnątrz makrocykla. Struktura ta przypomina nieco tę znaną dla racemicznego sprotonowanego makrocykla heterochiralnego 3+3 $\text{rac-[3b}_{RRRRSS/SSSSRR}H_6]^{6+}}$ wywodzącego się z DFP oraz rac-DACP , jednak jest od niej zdecydowanie bardziej symetryczna.

Struktura krystaliczna sprotonowanej aminy 4+4 $[4b_{SSSSSSSS}H_{10}]Cl_{10} \cdot 14H_2O$ (**rysunek 36**) ujawnia wysoce pofałdowaną konformację kationu $[4b_{SSSSSSSS}H_{10}]^{10+}$. Ta sprotonowana forma makrocykla może być rozpatrywana jako rodzaj kontenera, który otacza i ukrywa w swoim wnętrzu dwa aniony chlorkowe. Pozostałe aniony chlorkowe (oraz niektóre cząsteczki wody) ułożone są na zewnątrz makrocykla i związane są na jego powierzchni. Sprotonowany kation homochiralny $[4b_{SSSSSSSS}H_{10}]^{10+}$ tworzy przedziały, jednak tutaj są one większe niż w przypadku kationu heterochiralnego $[4b_{RRSSRRSS}H_{10}]^{10+}$, które mają kształt litery U, i przyjmują raczej kształt podkowy. Każdy z takich fragmentów zbudowany jest z dwóch naprzemiennie umiejscowionych pierścieni pirydynowych oraz dwóch części (SS)-DACP.

Wstępnie rozwiązana struktura krystaliczna otrzymanej soli homochiralnej aminy 6+6 z kwasem siarkowym $[6b_{SSSSSSSSSS}H_{12}] \cdot 8H_2SO_4$ (**rysunek 36**) ukazuje wielki makrocykl typu 6+6 o wysoce pofałdowanej strukturze z dwoma anionami (wodoro)siarczanowymi ukrytymi wewnątrz wnęki makrocyklicznej. Pozostałe sześć anionów siarczanowych/wodorosiarczanowych umiejscowionych jest na zewnątrz makrocykla na jego powierzchni. Kation $[6b_{SSSSSSSSSS}H_{12}]^{12+}$ wykazuje symetrię C_2 w odróżnieniu od efektywnej o wiele wyższej symetrii D_6 takiego samego kationu sprotonowanej soli $[6b_{SSSSSSSSSS}H_{12}] \cdot 8H_2SO_4 \cdot 6.5H_2O$ w roztworze. Pofałdowanie homochiralnego kationu $[6b_{SSSSSSSSSS}H_{12}]^{12+}$ jest zupełnie odmienne od tego obserwowanego wcześniej dla heterochiralnego kationu $[6b_{RRSSRRSSRRSS}H_{12}]^{12+}$ sprotonowanego mezo makrocykla typu 6+6. Struktura kationu $[6b_{SSSSSSSSSS}H_{12}]^{12+}$ jest bardziej otwarta, ponieważ pętle (przedziały) utworzone przez części pirydynowe oraz DACP są większe i przyjmują oprócz kształtu litery U (jedna pirydyna i dwie sąsiednie jednostki DACP) także kształt podkowy (dwie naprzemienne pary jednostek pirydynowych i DACP).

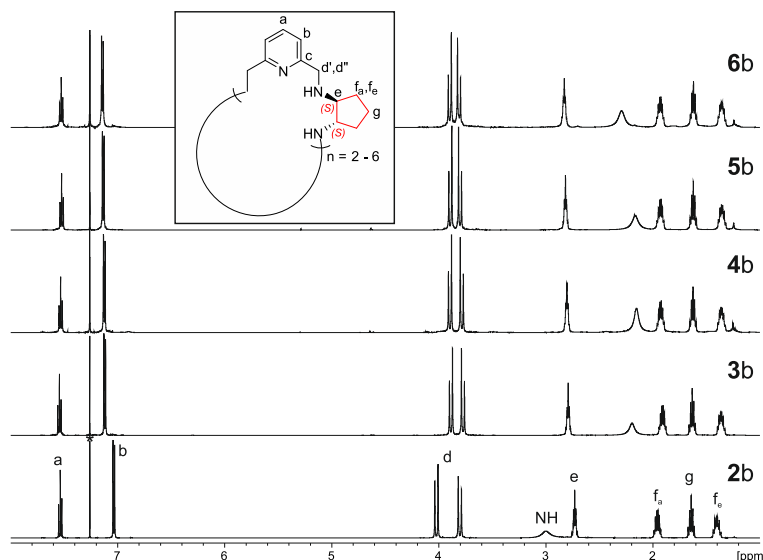
Charakterystyka spektroskopowa makrocykli. Spektrometria ESI MS jest o wiele wygodniejszą metodą na rozróżnianie homologów makrocykli aminowych o ogólnym wzorze $(C_{12}H_{17}N_3)_n$ ($n = 2 - 6$) niż spektroskopia NMR. Widmo masowe każdej aminy makrocyklicznej pokazuje zazwyczaj główny sygnał przy wartości $m/z = 203,14 + 1$ jednosprotonowanego jonu aminy $(C_{12}H_{17}N_3)_nH^+$ i odnosi się ściśle do wielkości każdego ze związków. Wartość n wskazuje na liczbę fragmentów $C_{12}H_{17}N_3$ zawartych w obrębie pierścienia makrocyklicznego. Tak więc makrocykl 2+2 daje pik przy $m/z = 407,3$, makrocykl 3+3 pik przy $m/z = 610,4$, makrocykle 4+4 przy 813,4, a makrocykle 5+5 oraz 6+6 przy m/z równym



Rys. 36. Struktury molekularne kationów sprotonowanych amin homochiralnych 2+2, 3+3, 4+4 i 6+6 (od góry do dołu).

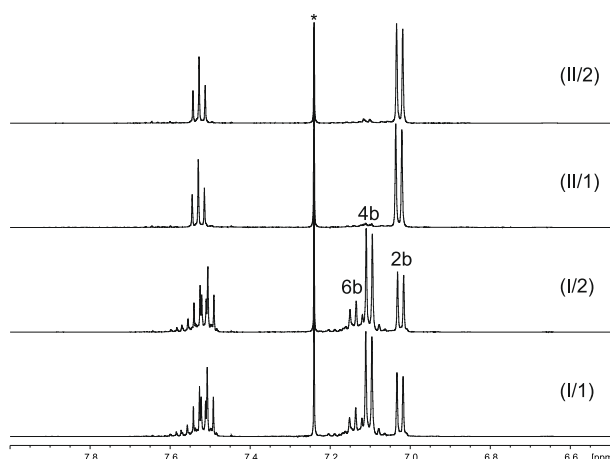
odpowiednio 1016,7 i 1219,9. Oczywiście na widmach ESI MS można także dostrzec dodatkowe sygnały bardziej naładowanych amin lub piki jonów będących adduktami z kationami Na^+ .

Widma ^1H NMR (w CDCl_3) każdej homochiralnej aminy makrocyklicznej **2b_{SSSS}**, **3b_{SSSSSS}**, **4b_{SSSSSSSS}**, **5b_{SSSSSSSSSS}** oraz **6b_{SSSSSSSSSSSS}** zawierają tylko 8 sygnałów (7 ostrych oraz 1 poszerzony pik grup NH). Te bardzo proste widma (**rysunek 37**) wynikają bardzo wysokich symetrii efektywnych, które są odpowiednio D_2 , D_3 , D_4 , D_5 i D_6 dla makrocykli odpowiednio 2+2, 3+3, 4+4, 5+5 i 6+6. Widma protonowe oraz węglowe wszystkich amin homochiralnych są prawie identyczne, dlatego, że jak powiedziano powyżej, wszystkie te związki zbudowane są w podobny sposób z tych samych fragmentów $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3$, z jednym tylko wyjątkiem, różnią się one liczbą tych fragmentów ($n = 2 - 6$), tworząc odpowiednie pierścienie makrocykliczne o coraz większym rozmiarze.



Rys. 37. Widma ^1H NMR (CDCl_3) homochiralnych makrocykli aminowych.

Porównanie reakcji kondensacji RI i RII. Jak wcześniej odkryto w reakcji **RI** (diamina pierwszorzędowa **F** z dialdehydem DFP **B** powstaje mieszanina parzystych makrocykli 2+2, **2b_{SSSS}**, 4+4, **4b_{SSSSSSSS}**, 6+6, **6b_{SSSSSSSSSS}** i większych, podczas gdy w reakcji **RII** (diamina (SS)-DACP **A** z dialdehydem **H**) tworzy się niemal wyłącznie mały makrocykl 2+2, **2b_{SSSS}**. Należy tutaj zaznaczyć, że w obu przypadkach (**RI** oraz **RII**) kolejność dodawania prekursorów nie ma znaczenia. Obie reakcje **RI** i **RII** przeprowadzono w dwóch wariantach: **RI/1** i **RI/2** oraz **RII/1** i **RII/2**, wkraplając, do roztworu diaminy roztwór dialdehydu (**RI/1** i **RII/1**), i redukując otrzymaną mieszaninę oraz odwrotnie, wkraplając do roztworu dialdehydu roztwór diaminy (**RI/2** i **RII/2**), a następnie redukując mieszaninę. Nie zaobserwowano jednak, by zmiana kolejności dodawania prekursorów zmieniła skład surowych mieszanin poreakcyjnych. W obu wariantach prowadzenia danej **reakcji RI** i **RII** dystrybucja makrocykli w surowym produkcie jest taka sama (**rysunek 38**). Podjęte badania teoretyczne, pozwoliły rzucić światło na preferencję w tworzeniu się większych makrocykli w **reakcji RI** oraz brak takiej tendencji w **reakcji RII**.



Rys. 38. Region aromatyczny widm ^1H NMR (CDCl_3) surowych produktów aminowych otrzymanych po redukcji imin utworzonych w kondensacji diaminy 2+1 z DFP oraz kondensacji dialdehydu 1+2 z (SS)-DACP prowadzonych w dwóch wariantach 1 i 2.

5.4.9. Podsumowanie i wskazanie najważniejszych osiągnięć

Pierwszym strategicznym elementem pozwalającym na realizację wszystkich przeprowadzonych dalej syntez oraz badań była optymalizacja wielkoskalowej metody otrzymywania DACP. W tym celu połączono i zmodyfikowano dwie procedury syntetyczne.^[8] Zabieg ten umożliwił uzyskiwanie tego kluczowego prekursora w postaci kilku jego pochodnych: a) chlorowodorków (*rac*-DACP·2HCl, oba enancjomery (*RR*)-DACP·2HCl oraz (*SS*)-DACP·2HCl) a także b) w formie monozabezpieczonej grupą Boc pochodnej (dwa enancjomery (*RR*)-BocDACP oraz (*SS*)-BocDACP). Wszystkie wymienione związki otrzymano w ilościach przekraczających 100 – 200 g każdy.

W pracy nad makrocyklami heterochiralnymi (**publikacje H1 i H3**), w której zastosowano *rac*-DACP, ważnym sukcesem była izolacja i charakterystyka fizykochemiczna heterochiralnych imin makrocyklicznych 2+2, 3+3 oraz 4+4. Wyznaczona struktura iminy mezo typu 4+4, **4a_{RRSSRRSS}**, ujawniła bardzo ciekawy kompleks supramolekularny, jaki tworzy cząsteczka tego makrocyklicznego gospodarza z cząsteczka benzenu – gościem. Jednak niewątpliwie największym odkryciem była ekspansja małego makrocyklu iminowego typu 2+2, **2a_{RRSS}**, w jego wielkie homologe typu 6+6 oraz 8+8 skompleksowane z jonami Cd(II). Wszystkie związki iminowe zredukowano do odpowiednich amin makrocyklicznych. Dla soli heterochiralnych amin 2+2, 3+3, 4+4, 6+6 oraz 8+8 z kwasami (HCl lub H₂SO₄) wyznaczono ich struktury krystaliczne. Wielkie aminowe pochodne makrocykliczne 4+4, 6+6 oraz 8+8 w postaci sprotonowanej tworzą U-kształtne pętle, które zorganizowane zostają w struktury o postaci kontenerów. Wnętrze każdego z takich kontenerów wypełnione zostaje przez odpowiednie aniony, Cl⁻ lub SO₄²⁻, a czasami także cząsteczki rozpuszczalnika. Dodatkowo pomiary NMR potwierdziły heterochiralny charakter oraz symetrię makrocykli w roztworach.

Za sukces uważam też, zrealizowany pomysł (**publikacja H6**), że w reakcji kondensacji DFP z *rac*-DACP można zastąpić ten prekursor diaminowy na mieszaninę obu przeciwnych enancjomerów różnych diamin, tj. (*RR*)-DACP/(*SS*)-DACH lub (*SS*)-DACP/(*RR*)-DACH. Taka strategia prowadzi do otrzymania klasy makrocykli mieszanych np. imin i amin typu 2+1+1 czy 4+2+2. Przeniesiona, wcześniej odkryta, metoda ekspansji małej makrocyklicznej zasady Schiffa typu 2+2 zadziałała także i tutaj dla mieszanej iminy 2+1+1 w postaci dwóch jej enancjomerów, dostarczając enancjomerycznie czyste sześciordzeniowe kompleksy Cd(II) z iminą makrocykliczną typu 6+3+3, [Cd₆**Vla_{RRSSRRSSRRSS}**Cl₁₂] oraz [Cd₆**Vla_{SSRRSSRRSSRR}**Cl₁₂]. Wyznaczona struktura krystaliczna kompleksu [Cd₆**Vla_{RRSSRRSSRRSS}**Cl₁₂] potwierdziła jednoznacznie jego budowę. Makrocykle iminowe zredukowano do odpowiadających im amin mieszanych, a z tych z kolei uzyskano ich sole z HCl, których budowę potwierdzono spektroskopowo oraz rentgenograficznie. Dla wszystkich makrocykli mieszanych wykonano widma CD udowadniając ich chiralny charakter. Na podstawie widm COSY, HMQC oraz HMBC przypisano sygnały ¹H oraz ¹³C NMR wszystkich makrocykli mieszanych. Bardzo ciekawym aspektem było też odkrycie samo-sortowania heterochiralnego w reakcji kondensacji DACP ze współzawodniczącymi diaminami racemicznymi *rac*-DACP i *rac*-DACH. Udowodniono tutaj, że w takim układzie tworzą się wyłącznie małe heterochiralne zasady Schiffa typu 2+2, **2a_{RRSS}CP** i **2a_{RRSS}CH** oraz 2+1+1, **Ila_{SSRR}**/**Ila_{SSRR}**.

W pracy nad kompleksami Ln(III) oraz Y(III) z diastereomerami imin makrocyklicznych 2+2, tj. chiralnym makrocyklem **L1** (oba enancjomery **2a_{RRRR}**, **2a_{SSSS}** oraz racemiczny **2a_{RRRR}**/**2a_{SSSS}**) i heterochiralnym **L2** (**2a_{RRSS}**) (**publikacje H5 i H7**), udowodniono, że monomeryczne kompleksy chlorkowe oraz azotanowe z ligandem **L1**, [Ln(**L1**)]X₃·nH₂O (X⁻ = Cl⁻ lub NO₃⁻, **L1** = **L1_{SSSS}**, **L1_{RRRR}** lub **L1_{rac}**) tworzą się w reakcji templatowanej (jonem odpowiedniego metalu) DFP z enancjomerycznie czystym lub racemicznym DACP. Tworzenie się racemicznych kompleksów homochiralnych jest przykładem rozpoznawania chiralnego (I) danego enancjomeru DACP w roztworze. Synteza kompleksów z ligandem **L2**, [Ln(**L2**)]Cl₃·nH₂O, wymaga najpierw izolacji wolnej iminy **L2**, która następnie łatwo reaguje

z jonem danego metalu. Wszystkie zsyntezowane monomeryczne kompleksy chlorkowe oraz azotanowe z ligandem **L1** wykazują w roztworze efektywną symetrię D_2 . Monomeryczne kompleksy chlorkowe z ligandem **L2** wykazują w roztworze symetrię C_{2h} . Dla niesymetrycznych struktur kompleksów chlorkowych znalezionych w cieple stałym, ich wysoka symetria w roztworze wynika z dynamicznego uśredniania się skoordynowanych ligandów aksjalnych. Poprzez eksperymenty miareczkowań NMR udowodniono, że wszystkie kompleksy monomeryczne łatwo wymieniają swoje ligandy aksjalne na inne np. octanowe czy hydrokso. Kompleksy z ligandem **L1** tworzą μ -hydroksodimery, w których, co potwierdzono strukturami krystalicznymi, poprzez dwa mostkujące jony OH^- łączą się ze sobą dwie monomeryczne jednostki o takich samych chiralnościach wszystkich fragmentów cyklopentanowych, dostarczając związki koordynacyjne o ogólnych wzorach $[Ln_2(L1)_2(\mu-OH)_2](NO_3)_4$. To drugie rozpoznawanie chiralne (II) ma miejsce zarówno w cieple stałym, jak i w roztworze. Za pomocą eksperymentów NMR oraz ESI MS wykazano, że w roztworach, w których zmieszano na raz dwa kompleksy dimeryczne o różnych jonach metalu, tworzą się dodatkowo heterobimetaliczne kompleksy homochiralne. Spektrometria masowa pozwoliła również ujawnić pochodzenie dimerów μ -okso, np. $[Y_2(L1_{SSSS})_2(\mu-\eta^2:\eta^2-O_2)](NO_3)_4$, w których dwa mostkujące jony OH^- , zastąpione zostały przez jeden mostkujący anion perokso (O_2^{2-}).

Odkryto ([publikacja H2](#)), że synteza obu enancjomerów homochiralnej makrocyklicznej aminy 3+3, **3b_{RRRRRR}** oraz **3b_{SSSSSS}**, przebiega łatwo. Ligand ten chętnie kompleksuje pojedynczy jon $Ln(III)$ oraz $Pb(II)$ dostarczając kompleksy kationowe o wzorze $[Ln(3b)]^{3+}$ oraz $[Pb(3b)]^{2+}$. Pomiary spektroskopowe (ESI MS, NMR i CD) oraz rentgenograficzne ujawniają, że ligand makrocykliczny używa do koordynacji wszystkich swoich 9 atomów azotu, owijając się wokół jonu danego metalu tworząc podwójną helisę. Kierunek skrętu tej helisy w kompleksie zależy od chiralności liganda i dla makrocyklu **3b_{RRRRRR}** przyjmuje skręt *M* a dla jego enancjomeru **3b_{SSSSSS}** skręt *P*. Wykonując widma NMR kompleksów $[Pb(3b)]^{2+}$ w różnych rozpuszczalnikach oraz w zmiennych temperaturach, wykazano, że w roztworze kompleks ten zdolny jest do przetaczania skrętu helikalnego makrocyklu **3b** wzdłuż trzech różnych osi C_2 , zmieniając swoją efektywną symetrię z C_2 na D_3 i odwrotnie.

Heterochiralna amina makrocykliczna typu 6+6, **6b_{RRSSRRSSRRSS}**, jest w stanie skoordynować 6 lub 3 jony metali przejściowych ($Zn(II)$ lub $Ni(II)$) ([publikacja H4](#)) dostarczając kompleksy wielordzeniowe. Rozwiązane struktury krystaliczne odsłaniają, że kompleksach sześciordzeniowych $Zn(II)$ oraz $Ni(II)$ ligand wykorzystuje do koordynacji jednego jonu metalu inny zestaw trzech atomów azotu. W kompleksie $Zn_6b_{RRSSRRSSRRSS}Cl_{12}$ każdy jon metalu, o geometrii bipiramidy trygonalnej, związany jest przez jeden atom azotu pirydyny oraz dwa atomy azotu sąsiadujących pierścieni DACP o przeciwnych chiralnościach. Reszta sfery koordynacyjnej wypełniona jest przez dwa aniony chlorkowe. W kompleksie $Ni_6b_{RRSSRRSSRRSS}(NO_3)_{12}$ jony $Ni(II)$, o geometrii zniekształconego oktaedru, związane są każdy z jednym atomem azotu pirydyny oraz dwoma atomami azotu tego samego pierścienia DACP. Reszta sfery koordynacyjnej uzupełniona zostaje o atomy donorowe anionów azotanowych i/lub cząsteczek rozpuszczalników. Inny jeszcze sposób koordynacji zaobserwowano w trójrdeniowym kompleksie $Zn_3b_{RRSSRRSSRRSS}Cl(NO_3)_5$, gdzie sfera koordynacyjna każdego z jonów $Zn(II)$, o zaburzonej geometrii oktaedrycznej, wypełniona jest przez sześć atomów azotu liganda makrocyklicznego, tworząc potrójnie skręconą strukturę. Odkryto, że widma 1H NMR sześciordzeniowego kompleksu $Zn_6b_{RRSSRRSSRRSS}Cl_{12}$, kompleksów trójrdeniowych $Zn_3b_{RRSSRRSSRRSS}Cl(NO_3)_5$ i $Zn_3b_{RRSSRRSSRRSS}Cl_6$ oraz ich mieszanin w roztworach D_2O są identyczne. Poprzez eksperymenty miareczkowań NMR z jonem $EDTA^{4-}$ udowodniono, że kompleks sześciordzeniowy, $Zn_6b_{RRSSRRSSRRSS}Cl_{12}$, w D_2O , traci w roztworze trzy jony $Zn(II)$ przekształcając się w swój analog trójrdeniowy $[Zn_3b_{RRSSRRSSRRSS}]^{6+}$.

Bardzo długo poszukiwano skutecznej metody pozwalającej na otrzymanie wielkich makrocykli heterochiralnych (**publikacja H8**). O ile synteza makrocykli typu 2+2 oraz 3+3 jest prosta, o tyle otrzymanie większych ich homologów napotykało spory problem. Wykonano ponad 100 różnych prób. Zastosowane przeróżne procedury syntetyczne, zarówno templatowane jak i nietemplatowane okazały się albo całkowicie nieskuteczne lub niezwykle mało efektywne. I tak np. po bardzo żmudnych wielokrotnych chromatografiach GPC, wyizolowano co prawda, towarzyszące makrocyklowi 3+3 (**3b_{ssssss}**), większe makrocykle 4+4 (**4b_{ssssssss}**) oraz 5+5 (**5b_{ssssssssss}**), jednak ich wydajności były minimalne. Dopiero pomysł użycia przedłużonego prekursora diaminowego 2+1 **F** w reakcji z DFP doprowadził do przełomu. Otrzymano homochiralną aminę **4b_{ssssssss}** z wydajnością przekraczającą 50%, a towarzyszący jej homolog 6+6, **6b_{ssssssssssss}**, wyizolowano z wydajnością ok. 10%. W pracy dokonano charakterystyki spektroskopowej amin makrocyklicznych typu 2+2 – 6+6 oraz ich soli z HCl lub H₂SO₄, a dla większości z tych soli wyznaczono ich struktury krystaliczne. Podobnie jak dla analogów heterochiralnych, homochiralne kationy makrocykliczne typu 4+4 oraz 6+6 tworzą przedziały zamykające się w kontener, jednak tutaj takie pętle są większe i oprócz kształtu litery U przyjmują także kształt podkowy. Wnętrze każdego z takich kontenerów wypełnione jest anionami chlorkowymi lub (wodoro)siarczanowymi. Pomysł zastosowania przedłużonych prekursorów diaminowego 2+1 **F** oraz dialdehydowego **H** rozszerzono na jeszcze dłuższe ich analogi (patrz dalej punkt **9. Plany badawcze**). Pozwalają one na otrzymywanie aminowych makrocykli homochiralnych typu 4+4, 5+5, 6+6, 7+7, 8+8 oraz 9+9 w sposób bezpośredni i z dużymi wydajnościami.

5.4.10 Literatura:

- [1] L. F. Lindoy, K.-M. Park, S. S. Lee, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 1713.
- [2] a) R. W. Taylor, R. A. Begum, V. W. Day, K. Bowman-James, "In Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials", ed. P. A. Gale and J. W. Steed, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, vol. 1, **2012**, 67; b) L. F. Lindoy, "The Chemistry of Macrocyclic Complexes", Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1989**.
- [3] a) R. E. Mewis, S. J. Archibald, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1686 b) M. Rezaeivala, H. Keypour, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 280, 203; c) P. A. Vigato, S. Tamburini, L. Beltolo, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1311.
- [4] a) P. L. Arnold, C. J. Stevens, J. H. Farnaby, M. G. Gardiner, G. S. Nichol, J. B. Love, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 10218; b) T. Cadenbach, J. R. Pankhurst, T. A. Hofmann, M. Curcio, P. L. Arnold, J. B. Love, *Organometallics* **2015**, 34, 2608; c) E. A. Connolly, J. W. Leeland, J. B. Love, *Inorg. Chem.* **2016**, 55 840; d) C.-Y. Gao, X. He, L. Zhao, M.-X. Wang, *Chem. Comm.* **2012**, 48, 8368; e) C.-Y. Gao, L. Zhao, M.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8448; f) C.-Y. Gao, L. Zhao, M.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 824; g) X. He, Y. C. Wang, C. Y. Gao, H. Jiang, L. Zhao, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 654; h) J. W. Leeland, F. J. White, J. B. Love, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 7320; i) A.-M. Stadler, J.-J. Jiang, H.-P. Wang, C. Bailly, *Chem. Comm.*, **2013**, 49, 3784; j) L.-I. Tian, C. Wang, S. Dawn, M. D. Smith, J. A. Krause, L. S. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17620.
- [5] a) S. R. Korupolu, N. Mangayarkarasi, P. S. Zacharias, J. Mizuthani, H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4099; b) M. Paluch, K. Ślepokura, T. Lis, J. Lisowski, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 92; c) M. J. Kobyłka, K. Ślepokura, M. A. Rodicio, M. Paluch, J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 12893 d) M. J. Kobyłka, J. Janczak, T. Lis, T. Kowalik-Jankowska, J. Kłak, M. Pietruszka, J. Lisowski, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1503; e) S.-Y. Lin, Y.-N. Guo, Y. Guo, L. Zhao, P. Zjhang, H. Ke, J. Tang, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6924.
- [6] a) A. Gonzalez-Alvarez, I. Alfonso, F. Lopez-Oritz, A. Aguirre, S. Garcia-Granda, V. Gotor, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 1117; b) J. Gregoliński, J. Lisowski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 6122; c) J. Gregoliński, P. Starynowicz, K. T. Hua, J. L. Lunkley, G. Muller, J. Lisowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17761; d) C. Zhao, J. Ren, J. Gregoliński, J. Lisowski, X. Qu, *Nucleic Acids Res.*, **2012**, 40, 8186; e) A. Gonzalez-Alvarez, I. Alfonso, J. Cano, P. Diaz, V. Gotor, V. Gotor-Fernandez, E. Garcia-Espana, S. Garcia-Granda, H. R. Jimenez, G. Lloret, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 6055; f) M. Löffler, J. Gregoliński, M. Korabik, T. Lis, J. Lisowski, *Dalton Trans.*, **2016**, 45 (39), 15586.
- [7]. T. Hasell, X. Wu, J. T. A. Jones, J. Bacsá, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 750

- [8]. a) C. Penà, J. González-Sabin, F. Rebolledo, V. Gotor, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, 19, 751; b) Q. Xu, D. H. Appella, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 8655; c) J. Gregoliński, "Large scale synthesis of trans-1,2-diaminocyclopentane" - unpublished results.
- [9] T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 129.
- [10] 4. I. Alfonso, *Curr. Org. Synth.*, **2010**, 7, 1.
- [11] M. C. Myers, M. A. Witschi, N. V. Larionova, J. M. Franck, R. D. Haynes, T. Hara, A. Grajkowski, D. H. Appella, *Org. Lett.*, 2003, 5, 2695.
- [12] a) J. Gregoliński, K. Ślepokura, T. Paćkowski, J. Lisowski, *Org. Lett.*, **2014**, 16, 4372 (H1); b) J. Gregoliński, K. Ślepokura, T. Paćkowski, J. Panek, P. Stefanowicz, J. Lisowski, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81 (13), 5285 (H3).
- [13] a) Bligh, S. W. A.; Choi, N.; Cummins, W. J.; Evagorou, E. G.; Kelly, J. D.; McPartlin, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3369; b) Dutta, B.; Bag, P.; Adhikary, B.; Flörke, U.; Nag, K. *J. Org. Chem.* 2004, **69**, 5419.
- [14] R. Frydrych, K. Ślepokura, A. Bil, J. Gregoliński, *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 5695 (H6).
- [15] (a) J. Gregoliński, J. Lisowski, T. Lis, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3 (17), 3161; b) T. Paćkowski, J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Tetrahedron Lett.*, **2018**, 59, 3669.
- [16] J. Gregoliński, K. Ślepokura, *Polyhedron*, **2018**, 147, 15 (H5).
- [17] a) M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *SHAPE Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools*, Version 2.1, **2013**; b) A. Ruiz-Martinez, D. Casanova, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 2583; c) A. Ruiz-Martinez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 1291.
- [18] J. Gregoliński, K. Ślepokura, *Polyhedron*, **2020**, 181, 114433 (H7).
- [19] J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 16345 (H2).
- [20] J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 12719 (H4).
- [21] J. Gregoliński, K. Ślepokura, A. Bil, J. Lisowski, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, early view (H8).

6. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, w szczególności zagranicznej

1. JSPS POSTDOCTORAL FELLOWSHIP FOR NORTH AMERICAN AND EUROPEAN RESEARCHERS (2008 – 2009)– "Chiral Coordination Chemistry-based Approach to Dynamic Molecular Switching", Japan, Osaka City University – 12 miesięcy
2. JSPS POSTDOCTORAL FELLOWSHIP FOR FOREIGN RESEARCHERS (2009 – 2011) - "Luminescence switching system based on chiral Ln(III) complexes", Japan, Osaka City University – 18 miesięcy

7. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

7.1. Aktywność dydaktyczna

- 1991 - 1997 – Nauczyciel chemii w Zespole Szkół Ogólnokształcących we Lwówku Śląskim
- 2003 - 2020 – Podstawy chemii (laboratorium, konwersatorium, seminarium)
- 2012 - 2014 – Zajęcia dla uczniów szkół (laboratorium)
- 2015 – 2017 – Wprowadzenie do chemii (seminarium)
- 2016 - 2020 – Chemia organiczna (laboratorium)
- 2017 - 2020 – Podstawy chromatografii – chromatografia GPC (laboratorium)
- 2014 - 2020 – Studia podyplomowe - Wysokosprawna chromatografia cieczowa, chromatografia GPC (seminarium, laboratorium)

2014 – 2019 - Fundamentals of Chemistry (seminarium w języku angielskim dla studentów zagranicznych)

2020 - kierownik Laboratorium z Podstaw Chemii

7.2. Opieka naukowa nad studentami

Promotor pomocniczy prac doktorskich – 2 (1 praca obroniona, 1 praca przed obroną)

Promotor prac magisterskich - 6

Promotor prac licencjackich - 8

7.3. Działalność organizacyjna

Koordynator „Warsztatów Chemicznych” na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego odbywających się w ramach „Dolnośląskiego Festiwalu Nauki” (2014, 2016, 2018)

8. Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze

8.1. Recenzowanie projektów badawczych w Narodowym Centrum Nauki

Preludium – 31 wniosków (lata 2012-13)

Sonata – 13 wniosków (rok 2012)

Opus – 1 wniosek (rok 2013)

8.2. Nagrody

2008 - Fundacja Nauka Polska, II-ga Nagroda Grzegorza Białkowskiego za najlepszą pracę dokorską: „Makrocykle wywodzące się z 2,6-diformylopirydyny i 1,2-diaminocykloheksanu oraz ich kompleksy z jonami metali”, 2008, Polska

2015 - Zespołowa Nagroda Rektorska za osiągnięcia dydaktyczne, uzyskane w 2014, Wrocław, Polska

2016 - Zespołowa Nagroda Rektorska za osiągnięcia dydaktyczne, uzyskane w 2015, Wrocław, Polska

2017 - Zespołowa Nagroda Rektorska za osiągnięcia naukowe uzyskane w 2016 roku, Wrocław, Polska

2020 - Nominacja do Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii: *Naukowiec przyszłości*.

8.3. Udział w projektach badawczych

1. Grant promotorski KBN (2006 - 2007) – „Wielkie makrocykle chiralne i ich kompleksy z jonami metali.” – wykonawca (kierownik projektu prof. dr hab. J. Lisowski).

2. NCN SONATA (2011-2015), „Synteza, budowa i zastosowanie makrocykli zawierających jednostkę(-ki) *trans*-1,2-diaminocyklopentanu i ich kompleksy z jonami metali.” – kierownik projektu

3. Grant wewnętrzny KNOW (2017 - 2018) - „Synteza tri i tetraaldehidów jako prekursorów do otrzymywania klatek molekularnych” – kierownik projektu

4. NCN OPUS (2018 – 2020, w trakcie) – „Wielordzeniowe kompleksy metali z wielkimi makrocyklami wywodzącymi się z 2,6-diformylopirydyny i *trans*-1,2-diaminocyklopentanu.” – kierownik projektu

9. Plany badawcze

1) W ramach trwającego właśnie grantu NCN zatytułowanego; „Wielordzeniowe kompleksy metali z wielkimi makrocyclami wywodzącymi się z 2,6-diformylopirydyny i *trans*-1,2-diaminocyklopentanu” trwają prace badawcze nad takimi związkami koordynacyjnymi. Obecnie jestem na etapie badań podstawowych otrzymanych wielordzeniowych kompleksów metali z wielkimi ligandami makrocyclicznymi. Jako źródła jonów metali użyto różnych ich rozpuszczalnych soli. Do tej pory zastosowano np. chlorki, azotany i siarczany wybranych metali przejściowych takich jak Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Ag(I) oraz grup głównych np. Pb(II). Ligandami w tych zsyntezowanych kompleksach są aminy heterochiralne typu 6+6 oraz 8+8, odpowiednio makrocycyle **6b_{RRSSRRSSRRSS}** oraz **8b_{RRSSSSRRSSRRSSRRSS}**, oba enancjomery aminy mieszanej 6+3+3, **Vib_{SSRRSSRRSSRR}** oraz **Vib_{RRSSRRSSRRSS}**, a także oba enancjomery homochiralnej aminy 4+4, **4b_{SSSSSSSS}** oraz **4b_{RRRRRRRR}**. W najbliższej przyszłości planuję też otrzymać kompleksy z solami Fe(II)/(III), Co(III), Cu(I), Au(III) czy Pd(II). W niektórych przypadkach jony chlorkowe zostaną wymienione na jony rodankowe, fluorkowe oraz OH⁻. Oprócz badań podstawowych wykonane zostaną pomiary voltamperometrii cyklicznej par redoks (Cu(II)/(I), Co(III)/(II) oraz Fe(II)/(III)), a także magnetyczne dla kompleksów paramagnetycznych. Poza tym makrocycl typy 4+4 wiąże jeszcze jony La(III) – tutaj badania także są w trakcie.

2) W celu znalezienia następnego szerokiego tematu badań, który nadawałby się na następny projekt badawczy przeprowadzono liczne badania wstępne, które pozwoliły odkryć niezwykle obiecującą strategię syntetyczną.

a) Przeprowadzono syntezę dłuższych diaminowych i dialdehydowych blozków budulcowych, analogów związków **F** oraz **H** (rysunek 37), takich jak homochiralne diaminy 3+2, 4+3 i 5+4 oraz homochiralne dialdehydy 2+3, 3+4 i 4+5. Związki te są prekursorami do bezpośredniej syntezy wielkich makrocycli homochiralnych. Zaprojektowano, że reakcje kondensacji odpowiednio dobranych rozmiarem diamin z dialdehydami powinny dostarczyć makrocycyle homochiralne 5+5, 6+6, 7+7, 8+8 i 9+9. Wykonane badania wstępne potwierdziły te założenia, a dodatkowo odkryto, że każdemu z makrocycli towarzyszy jeszcze dwukrotnie od niego większy gigantyczny homolog, odpowiednio typu 10+10, 12+12, 14+14, 16+16 oraz 18+18. Planuję w przyszłości izolację takich związków na większą skalę oraz ich gruntowne badania.

b) Analogiczne reakcje kondensacji pomiędzy przedłużonymi dialdehydami i diaminami o przeciwnej chiralności lub między takimi prekursorami, ale o chiralności mieszanej prowadzą do powstawania różnych diastereomerów makrocyclu o danym rozmiarze. I tak np., jak udowodniono eksperymentalnie, możliwa staje się synteza wszystkich sześciu makrocycli typu 4+4 tj. dwóch par enacjomerów **4b_{RRRRRRRR}/4b_{SSSSSSSS}** oraz **4b_{RRRRRRSS}/4b_{SSSSSSRR}** a także dwóch form mezo **4b_{RRRRSSSS}** i **4b_{RRSSRRSS}**. W przyszłości można pokusić się o syntezę dowolnie wybranego diastereomeru makrocycli np. 5+5 czy 6+6.

c) Potwierdzono także, że strategia ta działa również dla innych diamin np. DACH czy etylenodiaminy. Możliwym więc staje się otrzymanie wielkich makrocycli o innym składzie jednostek diaminowych.

d) Wszystkie takie wielkie aminy makrocycliczne powinny być doskonałymi ligandami do kompleksowania wielu jonów metali.