

Zakład Chemii Analitycznej
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Politechnika Szczecińska

BEATA KOŁODZIEJ

***SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY IMINOWYCH PODANDÓW, KRYPTANDÓW,
DENDRYMERÓW ORAZ WYBRANYCH PODATÓW I KRYPTATÓW O
POTENCJALNYM ZASTOSOWANIU W MEDYCYNIE I NANOTECHNOLOGII.***

Praca przedstawiona
Radzie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej
celem uzyskania stopnia doktora nauk technicznych

Promotor: prof. dr hab. Eugeniusz Grech, Politechnika Szczecińska

Szczecin 2008

Składam serdeczne podziękowania

*Panu Profesorowi dr hab. Eugeniuszowi Grechowi
za życzliwość, zrozumienie i wszechstronną pomoc
w przygotowaniu niniejszej pracy*

Rodzicom i przyjaciołom za wsparcie i wiarę

*„Ludzkie poznanie wyznaczają granice
ale nie wiemy, gdzie one leżą”*

Konrad Zacharias Lorenz

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

tren	tris(2-aminoetylo)amina
OKDA	4-(aminometylo)-1,8-oktanodiamina
PPI	poli(propylenoimino)dendrymer
DAB	poli(propylenoimino)dendrymer na bazie 1,4-diaminobutanu
DAB- <i>dendr</i> -(NH ₂) ₄	dendrymer DAB generacji 1 z czterema końcowymi grupami aminowymi
DAB- <i>dendr</i> -(NH ₂) ₈	dendrymer DAB generacji 2 z ośmioma końcowymi grupami aminowymi
PAMAM	poli(amidoamino)dendrymer
PAMAM- <i>dendr</i> -(NH ₂) ₁₆	poli(amidoamino)dendrymer generacji 2 z szesnastoma końcowymi grupami aminowymi
NMR	magnetyczny rezonans jądrowy
CPMAS NMR	magnetyczny rezonans jądrowy w ciele stałym
IR	spektroskopia w podczerwieni
FT-IR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
EPR	spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego
ESI-MS	spektrometria mas z techniką jonizacji poprzez rozpylanie w polu elektrycznym
cv	napięcie stożka (cone voltage)
g	czynniki rozszczepienia spektroskopowego
ΔB	szerokość linii

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP I CEL PRACY	9
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
2.1. ZASADY SCHIFFA (IMINY)	13
2.1.1. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE ZASAD SCHIFFA	13
2.1.2. SYNTEZA ZASAD SCHIFFA	23
2.1.3. NOMENKLATURA ZASAD SCHIFFA	25
2.2. ACYKLICZNE I MAKROBICYKLICZNE ZASADY SCHIFFA (PODANDY I KRYPTANDY)	26
2.2.1. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE PODANDÓW	26
2.2.2. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE KRYPTANDÓW	30
2.2.3. SYNTEZA PODANDÓW I KRYPTANDÓW	32
2.2.4. NOMENKLATURA PODANDÓW I KRYPTANDÓW	32
2.3. ACYKLICZNE I MAKROBICYKLICZNE KOMPLEKSY ZASAD SCHIFFA (PODATY I KRYPTATY)	35
2.3.1. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE PODATÓW I KRYPTATÓW	35
2.3.1.1. Znaczenie i zastosowanie podatów i kryptatów z metalami ziem rzadkich	36
2.3.2. SYNTEZA IMINOWYCH PODATÓW I KRYPTATÓW	38
2.3.3. NOMENKLATURA IMINOWYCH PODATÓW I KRYPTATÓW	39
2.4. DENDRYMERY	40
2.4.1. BUDOWA DENDRYMERÓW	41
2.4.1.1. Budowa poli(propylenoimino)dendrymerów utworzonych z rdzenia 1,4-diaminobutanu (DAB)	42
2.4.1.2. Struktura poli(amidoamino)dendrymerów PAMAM	43
2.4.2. NOMENKLATURA DENDRYMERÓW	45
2.4.3. SYNTEZA DENDRYMERÓW	46
2.4.3.1. Synteza rozbieżna	47
2.4.3.2. Synteza zbieżna	49
2.4.4. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE DENDRYMERÓW	49
3. OMÓWIENIE I DISKUSJA WYNIKÓW	56
3.1. SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY PODANDÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM	56

3.1.1. Synteza i badanie struktury podandów na bazie tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i o-hydroksyaldehydów	57
3.1.1.1. Analiza rentgenostrukturalna iminowego podandu: tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)aminy (TFMSA)	59
3.1.1.2. Analiza widm NMR w roztworze i ciele stałym iminowych podandów	64
3.1.1.2.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze oraz ^{13}C i ^{15}N NMR CPMAS (w ciele stałym) iminowych podandów, pochodnych trenu i o-hydroksyaldehydów	64
3.1.2. Synteza i badanie struktury podandów, pochodnych tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i podstawionych benzaldehydów	76
3.1.2.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze oraz ^{13}C i ^{15}N NMR CPMAS iminowych podandów, pochodnych trenu i podstawionych benzaldehydów	77
3.1.3. Synteza i badania struktury podandów, pochodnych 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) oraz o-hydroksyaldehydów i benzaldehydów, metodą NMR w roztworze i ciele stałym	79
3.1.3.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze oraz ^{13}C i ^{15}N NMR CPMAS iminowych podandów, pochodnych OKDA i o-hydroksyaldehydów metodą NMR w roztworze i ciele stałym	80
3.2. SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY KRYPTANDÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM	84
3.2.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze oraz ^{13}C i ^{15}N NMR CPMAS iminowych kryptandów	85
3.3. SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY DENDRYMERÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM	91
3.3.1. Synteza i badanie struktury dendrymerów na bazie DAB-dendr-(NH_2) ₄ i o-hydroksyaldehydów	91
3.3.1.1. Synteza i badanie struktury otrzymanych iminowych dendrymerów, pochodnych DAB-dendr-(NH_2) ₄ i o-hydroksyaldehydów metodą NMR w roztworze i ciele stałym	93
3.3.2. Synteza i badanie struktury dendrymerów na bazie DAB-dendr-(NH_2) ₄ i podstawionych benzaldehydów	96
3.3.2.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze iminowych podandów, pochodnych DAB-dendr-(NH_2) ₄ i podstawionych benzaldehydów	98
3.3.3. Synteza i badanie struktury dendrymerów na bazie DAB-dendr-(NH_2) ₈ oraz podstawionych salicyl- i benzaldehydów	100

3.3.3.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze iminowych podandów, pochodnych DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_4$ i podstawionych benzaldehydów	102
3.3.4. Synteza i badanie struktury dendrymerów na bazie PAMAM-dendr- $(\text{NH}_2)_{16}$ i o-hydroksyaldehydów	105
3.3.4.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze iminowych podandów, pochodnych PAMAM-dendr- $(\text{NH}_2)_{16}$ i o-hydroksyaldehydów	107
3.4. SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY KOMPLEKSÓW ACYKLICZNYCH I MAKROBICYKLICZNYCH ZASAD SCHIFFA Z METALAMI ZIEM RZADKICH (PODATÓW I KRYPTATÓW)	110
3.4.1. Synteza i badanie struktury podatów na bazie tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)aminy oraz jonów gadolinu (III) i dysprozu (III)	110
3.4.1.1. Analiza spektroskopowa EPR podatów Gd(5-Cl saltren) i Dy(5-Cl saltren)	111
3.4.1.2. Analiza struktury podatu Dy(5-Cl saltren) za pomocą spektrometrii masowej ESI-MS	116
3.4.1.3. Analiza spektroskopowa FT-IR podatu Dy(5-Cl saltren)	120
3.4.2. Synteza i badanie struktury kryptatów na bazie BISTREN-OH oraz jonów gadolinu (III) i erbu (III)	121
3.4.2.1. Analiza spektroskopowa EPR kryptatów Gd(BISTREN-OH) i Er(BISTREN-OH)	122
3.4.2.2. Analiza struktury Er(BISTREN-OH) za pomocą spektrometrii masowej ESI-MS	126
3.4.2.3. Analiza spektroskopowa FT-IR kryptatu Er(BISTREN-OH)	136
4. STOSOWANE METODY BADAWCZE	138
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	140
5.1. SYNTEZY	140
5.1.1. SYNTEZA PODANDÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM	140
5.1.1.1. Szczegółowa synteza podandów na bazie tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i o-hydroksyaldehydów	140
5.1.1.2. Szczegółowa synteza iminowych podandów na bazie tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i podstawionych benzaldehydów	143
5.1.1.3. Szczegółowa synteza iminowych podandów na bazie 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) i o-hydroksyaldehydów	145
5.1.2. SZCZEGÓŁOWA SYNTEZA KRYPTANDÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM	146
5.1.3. SYNTEZA DENDRYMERÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM	147

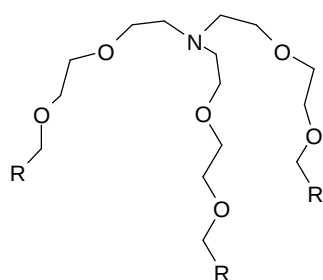
5.1.3.1. Szczegółowa synteza dendrymerów z ugrupowaniem iminowym, pochodnych poli(propylenoimino)dendrymeru DAB-dendr-(NH ₂) ₄	147
5.1.3.2. Szczegółowa synteza dendrymerów na bazie DAB-dendr-(NH ₂) ₄ i podstawionych benzaldehydów	151
5.1.3.3. Szczegółowa synteza dendrymerów z ugrupowaniem iminowym, pochodnych poli(propylenoimino)dendrymeru DAB-dendr-(NH ₂) ₈	153
5.1.3.4. Szczegółowa synteza dendrymerów z ugrupowaniem iminowym, pochodnych poli(amidoamino)dendrymeru PAMAM-dendr-(NH ₂) ₁₆ i o-hydroksyaldehydów	155
5.1.4. SYNTEZA KOMPLEKSÓW ACYKLICZNYCH (PODATÓW) I MAKROBICYKLICZNYCH (KRYPTATÓW) ZASAD SCHIFFA Z METALAMI ZIEM RZADKICH (Gd ³⁺ , Dy ³⁺ i Er ³⁺)	156
5.1.4.1. SZCZEGÓŁOWA SYNTEZA PODATÓW	156
5.1.4.2. SZCZEGÓŁOWA SYNTEZA KRYPTATÓW	157
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	159
7. SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW	163
8. SPIS ILUSTRACJI	165
9. SPIS TABEL	171
10. LITERATURA	173

1. WSTĘP I CEL PRACY

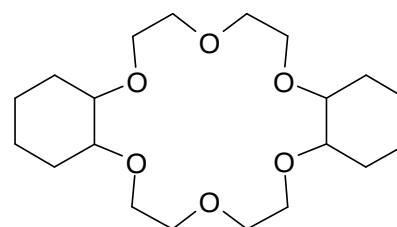
Poszukiwanie nowych, skutecznych leków w odpowiedzi na choroby cywilizacyjne i społeczne (AIDS, nowotwory, choroby serca itd.) oraz poznawanie i rozumienie procesów zachodzących w organizmie ludzkim, to obecnie bardzo ważna sfera badań dla chemików, biologów, biochemików, farmakologów i innych.

Spośród licznej grupy badanych pod tym kątem związków dużą uwagę kieruje się w stronę związków makrocyklicznych i makropolicyklicznych (supermolekuł), które ze względu na różnorodność struktur zostały podzielone na wiele grup. Wśród nich bardzo ważną rolę w projektowaniu urządzeń supramolekularnych, nośników leków, katalizatorów itp. pełnią m.in. *podandy* (związki acykliczne o długich łańcuchach odchodzących od centralnego atomu lub grupy atomów), *koronandy* (najprostsze związki makrocykliczne), *podando-koronandy* (połączenie makrocyklicznych związków z łańcuchami podandowymi), *kryptandy* (związki makrobicykliczne), *sferandy* (sztywne układy makrocykliczne), *kaliksareny* (makrocykliczne związki posiadające w swym składzie dużą ilość n-fenoli połączonych grupami metylenowymi), *siderofory* (związki pochodzenia naturalnego, wytwarzane przez grzyby i bakterie), *cyklodekstryny* (związki makrocykliczne występujące naturalnie, otrzymywane w reakcji hydrolizy polocukrów) i *dendrymery* (trójwymiarowe cząsteczki kaskadowe, silnie rozgałęzione, kształtem przypominające koronę drzewa) [1-2].

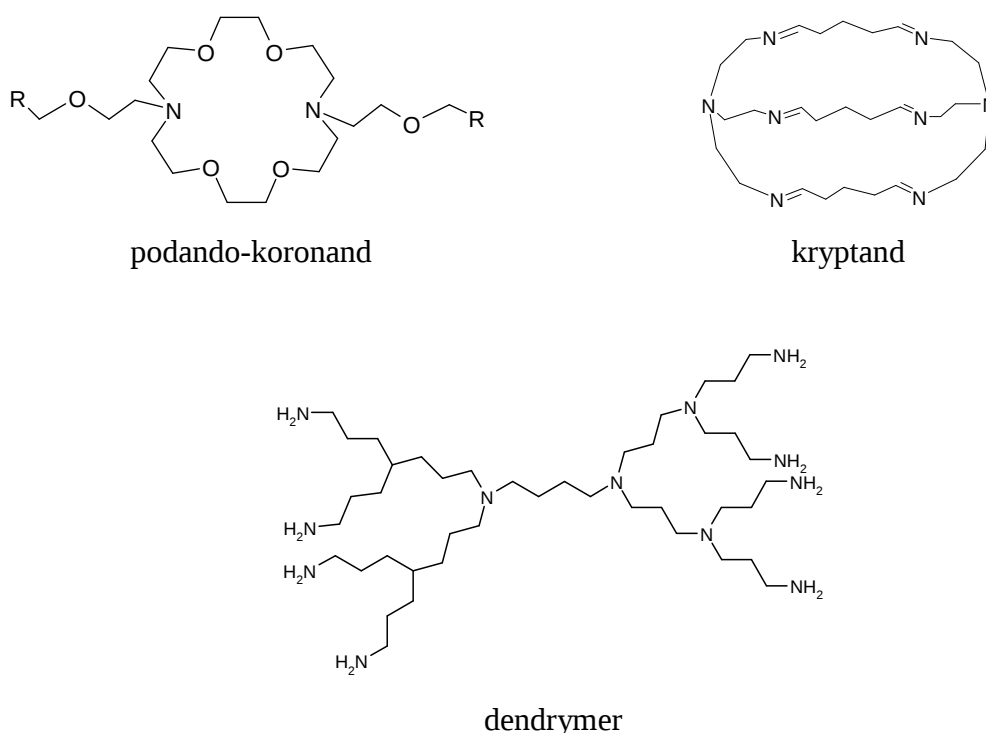
Na rysunku 1.1. przedstawione zostały struktury wybranych związków makrocyklicznych i makropolicyklicznych:



podand



koronand



Rys. 1.1. Przykładowe struktury wybranych związków makroacyklicznych i makropolicyklicznych [2]

Układy tego typu należą do świata chemii supramolekularnej, zainicjowanej przez Jean-Marie Lehn'a [3], który wraz z Pedersenem i Cramem w 1987 roku otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za osiągnięcia w zakresie chemii supramolekularnej, w tym zsyntezowanie sztucznych makromolekuł do modelowania reakcji w żywych organizmach [4].

Chemia supramolekularna, zwana również chemią pozacząsteczkową [5], jest nauką o słabych oddziaływaniach, występujących w dużej ilości różnorodnych układów, od prostych, takich jak wiązania wodorowe między cząsteczkami wody, do złożonych mechanizmów fotochemicznych i skomplikowanych procesów biologicznych, w których te siły odgrywają kluczową rolę w rozpoznawaniu molekularnym i katalizie. Oddziaływania międzycząsteczkowe stanowią podstawę procesów rozpoznawania molekularnego, reakcji, transportu, regulacji, itp., występujących w biologii, np. wiązanie substratu do białka, tworzenie kompleksów białko-białko, asocjacja antygen-antyciało, odczyt międzycząsteczkowy, translacja i transkrypcja kodu genetycznego, indukcja sygnału przez neurotransmitery, rozpoznanie komórkowe [6-12].

Takie oddziaływania można spotkać także w enzymach. Zatem modele enzymów, naśladujące funkcje enzymów naturalnych, są pożądane i mogą być użyteczne w zrozumieniu działania tych enzymów i ich roli katalitycznej w procesach zachodzących w ludzkim organizmie [8,13].

Supermolekuły są również doskonałymi nośnikami dla wielu leków, a ich kompleksy, głównie z lantanowcami, są stosowane między innymi jako środki kontrastujące w obrazowaniu narządów metodą NMR [14-27].



Rys. 1.2. Aparat do obrazowania metodą rezonansu magnetycznego MRI
(ang. *Magnetic Resonance Imaging*) [28]

Obok zastosowania supermolekuł w tak ważnej dziedzinie, jaką jest ratowanie życia ludzkiego, istnieje jeszcze inny obszar, który dzięki odkryciu tego typu układów rozwija się w bardzo szybkim tempie. Obszar ten obejmuje nanotechnologię zajmującą się projektowaniem, wytwarzaniem i stosowaniem struktur i elementów w nanoskali [29].

Nanotechnologia umożliwia otrzymywanie nowych, zminiaturyzowanych, szybszych i bardziej efektywnych od tradycyjnych, urządzeń i układów.

Nanourządzenia znajdują zastosowanie w elektronice, optyce zintegrowanej, mikromechanice, ceramice i sensoryce, a także w katalizie [30], diagnostyce medycznej, monitorowaniu i kontrolowaniu układów biologicznych [31-32]. Przy zastosowaniu nanotechnologii produkuje się ceramiczne łopatki turbin gazowych, półprzewodnikowe układy zintegrowane, czujniki ciśnienia hydrostatycznego i hydrodynamicznego, nowe generacje spalinowych silników ceramicznych czy też magnetyczne nośniki pamięci,

zwierciadła żyroskopów laserowych, siatki dyfrakcyjne, elementy optyki rentgenowskiej i elektroniki kwantowej, elementy wchodzące w skład komputerów i domowych zestawów audiowizualnych, np.: głowice odczytu dysków magnetycznych, głowice obrotowych magnetowidów, dyski optyczne czy dysze drukarek atramentowych [32].

Celem mojej pracy było otrzymanie serii iminowych podandów, kryptandów i dendrymerów, pochodnych wybranych poliamin (tris-(2-aminoetylo)aminy (tren), poli(propylenoimino)dendrymerów pierwszej i drugiej generacji (DAB-dendr-(NH₂)₄ i DAB-dendr-(NH₂)₈) oraz poli(amidoamino)dendrymeru drugiej generacji (PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆)), określenie ich struktury i położenia równowagi tautomerycznej OH $\rightleftharpoons$ NH w roztworze i ciele stałym oraz zbadanie właściwości kompleksotwórczych wybranych produktów.

W badaniach strukturalnych otrzymanych iminowych pochodnych poliamin zostały wykorzystane techniki spektroskopowe: ¹H, ¹³C i ¹⁵N NMR w roztworze i ciele stałym oraz IR. Określono również strukturę otrzymanego kryształu metodą rentgenowską.

Struktury wybranych kompleksów jonów metali ziem rzadkich z zasadami Schiffa były badane za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR), elektronowego paramagnetycznego rezonansu (EPR) oraz spektrometrii masowej (ESI-MS).

Praca doktorska składa się z dziesięciu rozdziałów.

W części literaturowej (rozdział 2) scharakteryzowałam zasady Schiffa i ich kompleksy, podandy, kryptandy oraz dendrymery, opisałam metody ich syntezy oraz znaczenie i zastosowanie tych związków. W rozdziale 3 omówiłam wyniki badań strukturalnych otrzymanych związków. W rozdziale 4 przedstawiłam stosowane w tej pracy metody badawcze, a w części doświadczalnej (rozdział 5) opisałam szczegółowe syntezy otrzymanych przeze mnie związków wraz z wynikami analizy elementarnej, temperatur topnienia i IR. Najważniejsze wnioski przedstawiłam w rozdziale 6, a spis publikacji i komunikatów umieściłam w rozdziale 7. W rozdziałach 8 i 9 wyszczególniłam wszystkie ilustracje i tabele zawarte w niniejszej pracy, natomiast wykaz cytowanej literatury przedstawiłam w rozdziale 10.

Zasady Schiffa, pochodne aminokwasów, uczestniczą w biologicznie ważnych reakcjach transaminacji, racemizacji, czy dekarboksylacji [43].

Zasady Schiffa, pochodne fosforanu pirydoksalu (PLP) i różnorodnych nośników grup aminowych, służą jako modelowe związki dla wiązania PLP z enzymami, dla których są one kofaktorami. Iminy otrzymane w reakcji fosforanu pirydoksalu (PLP) z resztą lizyny są koenzymami dla różnorodnych enzymów, m.in. dla fosforylasy glikogenowej [35]. Zasady te wykazują dużą stabilność w przeciwieństwie do bardziej rzeczywistych modeli. Powodem zwiększonej stabilności są silne oddziaływania (wiązania wodorowe) między zasadami, a szkieletem polipeptydowym, zawierającym grupy CO i NH [44].

Iminy powstające w reakcji reszt aminowych białek z grupami karbonyłowymi cukrów redukujących są prawdopodobnie odpowiedzialne za zmiany w strukturze białkowej soczewki oka ludzkiego, prowadzącej do wystąpienia katarakty (zaćma) [45].

Protonowane zasady Schiffa pełnią znaczącą rolę w wiązaniu retinalu z lizyną w organizmach żywych [46-52]. Protonowana imina retinalu (PSBR) jest jednym z pigmentów wzroku u ludzi oraz transmembranową pompą protonową napędzaną światłem w rodopsynie [53]. Rodopsyna jest odpowiedzialna za widzenie achromatyczne (ślepotę barw) w warunkach przytłumionego światła [54].

Azometyny, zawierające pierścień pirydyny w cząsteczce, odgrywają istotną rolę w układach biologicznych. Mogą być również używane jako reagenty do analitycznego oznaczania metali [55] oraz jako środki przeciwwzapalne [56].

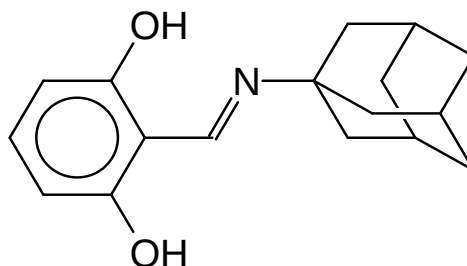
Zasady Schiffa wykazują również właściwości lecznicze. I-rzędowe aminy tworzą w łagodnych warunkach z aldozami glikozyloaminy, zasady Schiffa mające działanie przeciwcukrzycowe [57]. Iminowe pochodne N-hydroksy-N'-aminoguanidyny blokują reduktazę rybonukleotydową w komórkach rakowych, dzięki czemu stosuje się je przy leczeniu białaczki. Większość tych pochodnych wykazuje również aktywność przeciwwirusową [58].

Azometyny, pochodne izatyny, posiadają aktywność przeciwkonwulsyjną i są poencjalnymi składnikami leków podawanych epileptykom [59]. Posiadają również aktywność przeciwbakteryjną, przeciwgrzybiczą i przeciwwirusową.

Iminowe pochodne izatyny mogą pełnić rolę ligandów w chemii koordynacyjnej, które znajdują zastosowanie w leczeniu HIV oraz w niszczeniu pierwotniaków i pasożytów [60].

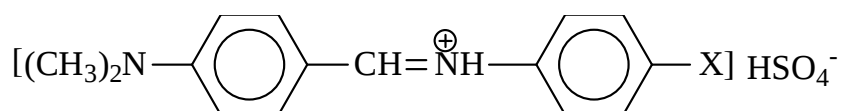
Jądrowa translokacja (rodzaj mutacji DNA) wirusa HIV-1 jest blokowana przez arylenobis(metyloketony), które z lizyną wirusa tworzą zasady Schiffa [61]:

zahamowanie skurczu naczyń krwionośnych wywołanego wstrząsem anafilaktycznym [66].



Rys. 2.3. Lek przeciwwirusowy Oxphaman

N,N-dimetyloaminobenzylidenoaniliny (rysunek 2.4.) są prekursorami wielu produktów farmaceutycznych [67].



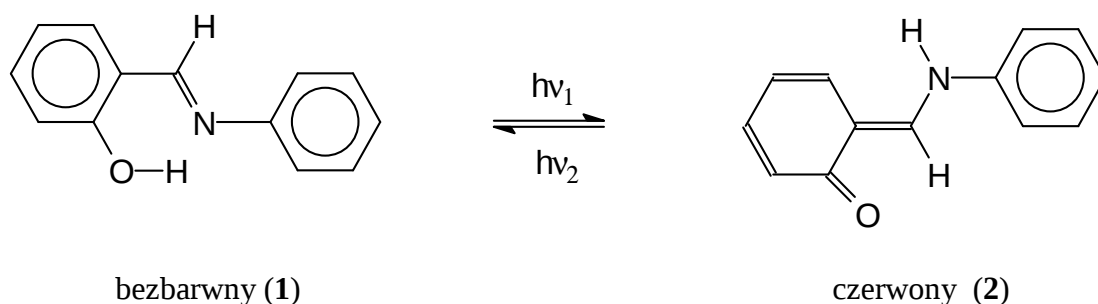
gdzie $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}$ lub NO_2

Rys. 2.4. Struktura N,N-dimetyloaminobenzylidenoanilin

Zasady Schiffa, pochodne gossypolu (roślinnego pigmentu wyizolowanego z nasion bawełny), coraz częściej zastępują gossypol w terapii medycznej. Jest to spowodowane dużo niższą toksycznością tych zasad w porównaniu z wyjściowym związkiem [68].

Ze względu na przeniesienie protonu od hydroksylowego atomu tlenu do iminowego atomu azotu, zasady Schiffa, pochodne aromatycznych o-hydroksyaldehydów, wykazują foto- i termochromizm w stanie stałym [35, 69-73].

Najbardziej znaną fotochromową zasadą Schiffa jest salicylidenoanilina, w cząsteczce której wraz z przeniesieniem protonu, pod wpływem światła, następuje zmiana barwy tego związku [74]:



Rys. 2.5. Struktury salicylidenoaniliny: (1) bez przeniesienia protonu, (2) z przeniesieniem protonu

Zmiana właściwości salicylidenoaniliny zależy również od jej stanu skupienia: w ciele stałym wykazuje termochromizm, a w roztworze jest fotochromowa [71].

Zasady Schiffa powstałe z aldehydu salicylowego i aminopirydyn są dobrze znaną klasą związków o właściwościach termochromowych dzięki wewnątrzcząsteczkowemu wiązaniu wodorowego lokującemu grupę salicylidenoiminową w jednej płaszczyźnie [75].

Foto- i termochromowe właściwości zasad Schiffa oraz ich aktywność biologiczna [76-78] sprawiają, że znajdują one szerokie zastosowanie w nowoczesnych technologiach [76, 79-80, 81]. Stosuje się je m.in. w kontrolowaniu i mierzeniu natężenia promieniowania, w komputerach optycznych [78, 82], jako materiały organiczne w odwracalnych pamięciach optycznych [83], w systemach obrazowania [69, 81, 84], w magazynowaniu pamięci molekularnej [73, 78], mogą też pełnić rolę fotodetektorów w układach biologicznych [85].

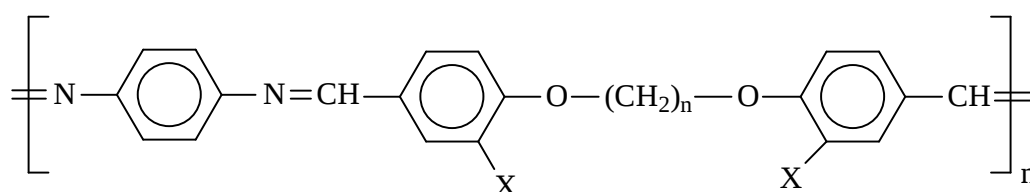
Dzięki właściwościom fotochromowym zasad Schiffa istnieje możliwość zastosowania ich w technologii optycznego zapisu dźwięku [35]. Mogą one również pełnić rolę filtrów słonecznych, fotostabilizatorów, czy barwników do kolektorów słonecznych [86].

Polizasady Schiffa posiadające wiele ciekawych właściwości, jak termiczna stabilność (podobna do stabilności poliamidów [87]), właściwości ciekłokrystaliczne [53], włóknotwórcze, materiały optycznie nieliniowe (NLO) [71], przewodnictwo oraz zdolności chelatujące [88], cieszą się zainteresowaniem naukowców od ponad pięćdziesięciu lat [81, 89]. Poliiminy, powstałe z aromatycznych amin i aromatycznych aldehydów, są dobrymi półprzewodnikami [87].

N-salicylidenoaniliny o skondensowanych pierścieniach aromatycznych są układami zaangażowanymi w tworzenie konstrukcji nowego typu przewodników molekularnych, których własności elektryczne są związane z procesem przenoszenia protonu [90].

Ze względu na swą stabilność termiczną, polizasady Schiffa mogą być używane jako faza stacjonarna w chromatografii gazowej [87].

Dipolarne N-(R-salicylideno)-R'-aniliny, gdzie R i R' to odpowiednio podstawniki elektronoakceptorowe i elektronodonorowe, charakteryzują się znaczną hiperpolaryzowalnością i posiadają nieliniowe właściwości optyczne, stąd mogą być stosowane w opto-elektronice [91-92]. Nieliniowość optyczną, zasady i polizasady Schiffa, zawdzięczają dużej hiperpolaryzowalności β spowodowanej delokalizacją chmur π -elektronowych [89]. Takie polimery, zawierające sprzężone łańcuchy, mogą być stosowane jako materiały elektroniczne, opto-elektroniczne (w przełącznikach optycznych) i fotoniczne [63, 89].



Rys. 2.6. Polizasady Schiffa stosowane w opto-elektronice

Iminowe pochodne 1,8-diaminonaftalenu mogą być użyte do otrzymywania materiałów optycznych i polimerów przewodzących [93].

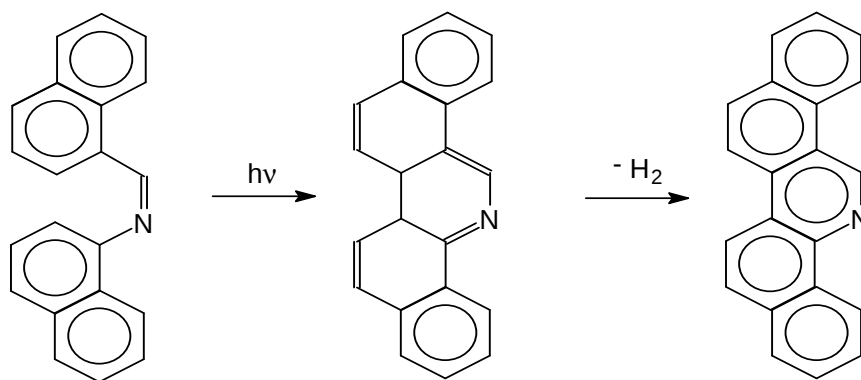
Polimery będące przewodnikami elektrycznymi są potencjalnymi kandydatami do szerokiej gamy zastosowań: jako materiały elektrodowe, mikroelektronowe urządzenia, katalizatory w procesach fotoelektrochemicznych, baterie organiczne oraz elektrochromowe urządzenia obrazowania (graficzne urządzenia wyjściowe) [63].

Obecność grupy iminowej, chmury elektronowej pierścienia aromatycznego oraz elektroujemnych atomów azotu, tlenu i siarki w cząsteczkach zasad Schiffa wskazuje na to, iż są one dobrymi inhibitorami korozji [94]. Efektywniej, od odpowiadających im amin i aldehydów, zapobiegają korozji stali miękkiej, glinu, miedzi i cynku w środowisku kwasowym [95-99].

Zasady Schiffa należą do grupy półproduktów organicznych wykorzystywanych bardzo często w syntezie i analizie chemicznej. Znalazły zastosowanie w produkcji środków farmakologicznych [100-102] oraz w przemyśle agrochemicznym [103]. Przez ich redukcję lub reakcję z odczynnikiem Grignarda otrzymuje się aminy II-rzędowe [104]. W reakcji z cyjanowodorem tworzą prekursorzy α -aminokwasów (synteza Streckera). Chiralne zasady Schiffa wykorzystuje się jako substraty wyjściowe do asymetrycznej syntezy pochodnych α -aminokwasów [105] oraz jako katalizatory w syntezie asymetrycznej [106].

Zasady Schiffa powstałe w reakcji kondensacji aryloamin i związków karbonylowych wykazują większą stabilność od pochodnych amin alifatycznych i reprezentują grupę półproduktów stosowanych do otrzymywania ważnych związków (azotany arenodiazoniowe, N-aryloarenokarboksyamidy, odpowiednie aminy i cyjanoaminy, β -laktamy, itd.) [107].

Innym z wielu przykładów zastosowania zasad Schiffa jest otrzymywanie wielopierścieniowych pochodnych chinoliny i izochinoliny w wyniku oksydacyjnego zamknięcia pierścienia pod wpływem światła ultrafioletowego [108]



Rys. 2.7. Schemat reakcji otrzymywania wielopierścieniowych pochodnych chinoliny i izochinoliny z odpowiednich zasad Schiffa

Zasady Schiffa są także produktami pośrednimi wielu reakcji, na przykład redukcyjnego aminowania metodą Leukarta, reakcji Eschweilera-Clarka, reakcji Sommeleta, Stephensona, czy Gattermanna [104]. Kryptolepina, ważny indolochinolinowy alkaloid, wyizolowany z afrykańskiej rośliny *Cryptolepis sanguinolenta*, używany w

leczeniu malarii, jest produktem wieloetapowej reakcji, w której bierze udział zasada Schiffa [109].

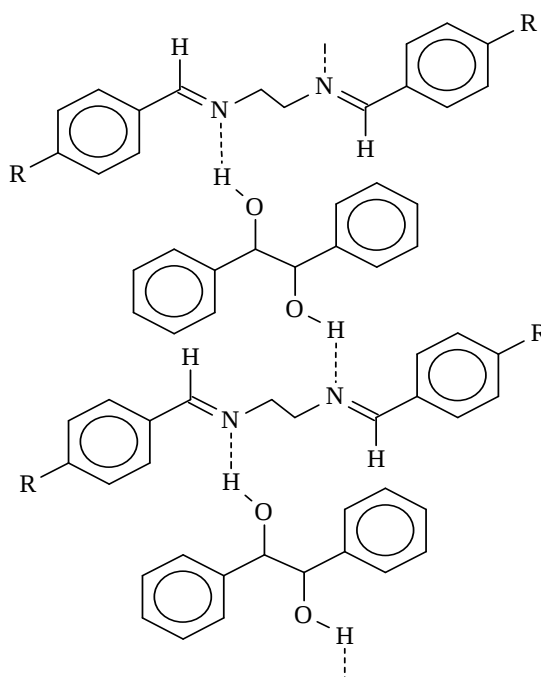
W chemii supramolekularnej iminy służą do otrzymywania związków acyklicznych i makrocyclicznych (podatów, koronatów, kryptatów itd.) [110].

Reakcja pomiędzy resztą aminową aminokwasów a ninhydryną, prowadzi do powstania purpury Ruhemanna, będącej jedną z najbardziej czułych reakcji służących do ustalania składu aminokwasów, jak również do wykrywania odcisków palców [111]. Znak efektu Cottona w widmach dichroizmu kołowego zasad Schiffa otrzymanych z aldehydu salicylowego oraz chiralnych amin, aminokwasów i aminoestrów pozwala ustalić ich absolutną konfigurację [112]. Reakcja pomiędzy odczynnikiem Schiffa, a grupą aldehydową pozwala na wykrycie obecności tej grupy funkcyjnej w związkach organicznych.

Tworzenie trwałych zasad Schiffa pomiędzy aldehydem octowym i resztą aminową łańcucha β -globiny hemoglobiny, pozwala na monitorowanie spożycia alkoholu w organizmie człowieka wykorzystując w tym celu metody spektroskopowe [113].

Krystaliczne iminowe pochodne aldehydu benzoesowego służą do identyfikacji amin [114].

Struktury supramolekularne zawierające układy bisimina-diol są bardzo interesujące ze względu na możliwość wykorzystania ich w krystalochemii [110].



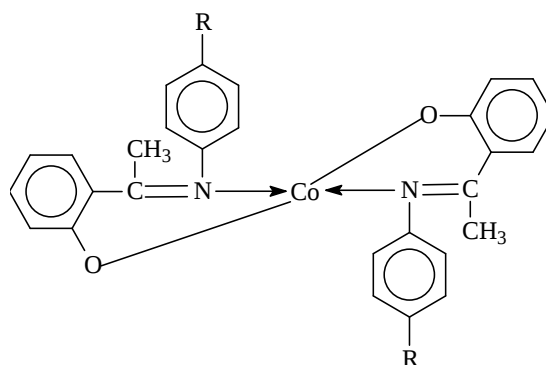
Rys. 2.8. Struktura supramolekularna zawierająca układ bisimina-diol

Doskonałe własności kompleksujące imin aldehydów orto-hydroksyaromatycznych czynią je ogromnie interesującymi związkami dla naukowców z różnych dziedzin [115-121]. Tematyki iminowych kompleksów z metalami dotyczy większość z kilkuset publikacji, ukazujących się corocznie na temat zasad Schiffa, będących popularnymi ligandami (cząsteczkami bezpośrednio przyłączonymi do atomu lub jonu centralnego, zwanego centrum koordynacji) w chemii koordynacyjnej [122-123] z powodu ich prostego i taniego otrzymywania [124-129], tworzenia stabilnych kompleksów z jonami metali [33] oraz strukturalnej różnorodności [130].

Iminowe kompleksy posiadają szereg właściwości biologicznych [120]: przeciwnowotworowych [131], przeciwwirusowych [132], przeciwgrzybiczych [133], przeciwbakteryjnych [100, 134]. Są również stosowane w leczeniu cukrzycy i AIDS [135]. Jako modele biologiczne pomagają zrozumieć budowę biocząsteczek oraz procesy biologiczne zachodzące w organizmach żywych [132, 136], uczestniczą w fotosyntezie oraz transporcie tlenu w tychże organizmach [137-138], są zaangażowane w leczenie odmian nowotworowych opornych na wiele leków, są testowane jako leki przeciwmalaryczne [139], mogą być wykorzystane w unieruchamianiu enzymów, uzdatnianiu wody [140], czy jako żywice jonowymienne [141].

Przeciwbakteryjne właściwości wykazują kompleksy różnorodnych zasad Schiffa z niklem (II) [142], rutenem [143] i chromem (III) [144]. Kompleksy zasad Schiffa zawierające 1,8-diaminonaftalen są szeroko stosowane jako środki przeciwgrzybicze, przeciwbakteryjne, biologiczne i przemysłowe [93].

Iminowe kompleksy kobaltu Co^{III} (SB) (SB-zasada Schiffa) posiadają właściwości przeciwwirusowe [145]. Kompleksy kobaltu z 1-(2'-hydroksyfenylo)etylidenoaniliną i jej N-fenylo pochodnymi (rysunek 2.9.) wykazują potencjalne właściwości przeciwgrzybicze [146].



Rys. 2.9. Kompleks kobaltu z N-fenylo pochodnymi 1-(2'-hydroksyfenylo)-etylidenoaniliny

Przeciwnowotworowe działanie iminowych kompleksów kobaltu (III) powstałych z alifatycznych β -diketonów i diamin zostało stwierdzone w przypadku raka Ehrlicha. Kompleksy Sn z zasadami Schiffa poza właściwościami przeciwnowotworowymi posiadają również właściwości biobójcze (zabójcze dla organizmów żywych) [75].

Kompleksy iminowych pochodnych salicylaldehydu z metalami mogą mieć zastosowanie w leczeniu malarii [147].

Kompleks N,N'-bis(salicylideno)etylenodiaminy z wanadem znajduje zastosowanie jako środek imitujący insulinę w leczeniu cukrzycy typu drugiego.

Badanie kompleksów zasad Schiffa, pochodnych aminokwasów, pomaga w zrozumieniu oddziaływań pomiędzy jonem metalu i białkiem [148]. Kompleksy tego typu służą jako kofaktory - modele naśladowujące niektóre enzymy [43].

Iminowe kompleksy z metalami przejściowymi mogą być stosowane jako środki w obrazowym magnetycznym rezonansie jądrowym MRI. Kompleksy obojętne i lipofilowe ^{67}Cu z czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa N_2O_2 mogą być stosowane jako środki obrazujące przepływ krwi w mózgu. ^{62}Cu -PTSM [PTSM to bis(4-metylotiosemikarbazon) metyloglioksalu] – obojętny i lipofilowy kompleks miedziowy, był badany jako znacznik do obrazowania serca i mózgu [149].

Wiele zasad Schiffa i ich kompleksów jest zdolnych do odwracalnego wiązania tlenu i kompleksowania niektórych metali toksycznych. Jako katalizatory znane pod nazwą katalizatorów Jacobsena, które biorą udział w reakcjach utleniania alkoholi, fenoli, indoli, flawonoli, nitroalkanów, hydrazonów, węglowodorów, uwodornienia, epoksydacji i cyklopropanowania olefin, konwersji siarczków do sulfotlenków i sulfonów, w polimeryzacji „żyjących” rodników metakrylanu metylu, reakcji hydrolizy, karbonylowania i hydroformylowania, amidowania, w reakcji utleniającego otwarcia pierścienia epoksydowego, w asymetrycznej syntezie aminokwasów i peptydów, w reakcjach enzymatycznych czy cykloaddycji Dielsa-Aldera [150-162].

Wiele kompleksów zasad Schiffa, zwróciło uwagę badaczy, kiedy odkryto ich dużą hiperpolaryzowalność cząsteczkową wynikającą z przeniesienia gęstości elektronowej pomiędzy atomem metalu i ligandami. Znaczna ilość tych związków została dzięki temu zbadana pod kątem posiadania własności optycznie nieliniowych (NLO) [163-164]. Wśród związków wykazujących własności optycznie nieliniowe wysoką pozycję zajmują kompleksy zasad Schiffa z jonami lantanowców [165].

Kompleksy zasad Schiffa z metalami prezentują również dobre przewodnictwo i właściwości magnetyczne (np. iminowe kompleksy niklu (II)) [166]. Kompleksy polizasad

Schiffa zawierających pierścienie bitiazolowe wykazują słabe ferromagnetyczne zachowanie [167].

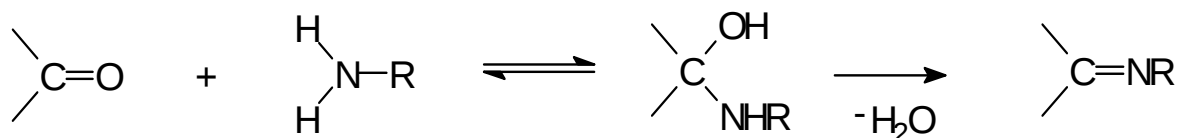
2.1.2. SYNTEZA ZASAD SCHIFFA

Reakcja prowadząca do powstania zasady Schiffa jest jedną z najstarszych w chemii [168]. Została po raz pierwszy opisana przez Hugo Schiffa w publikacji z 1864 roku.

Związki ze strukturą $AC=NB$, znane jako zasady Schiffa, otrzymuje się w reakcji kondensacji aminy pierwszorzędowej z aktywnym karbonylem [83]. Aminy pierwszorzędowe w reakcji z ketonami prowadzą do otrzymania zasad Schiffa typu ketimin [169].

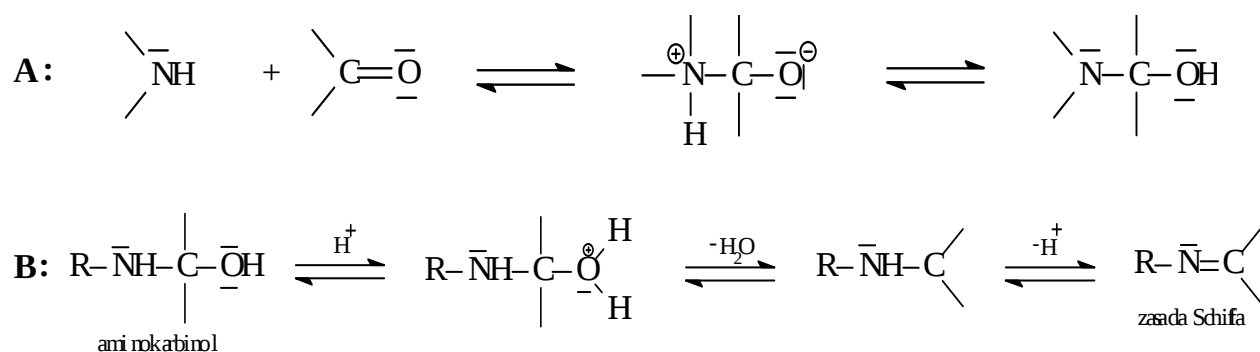
Aldehydy i ketony łatwo wstępują w reakcję z najróżnorodniejszymi zasadowymi związkami azotu. Reakcja z silnie nukleofilowymi odczynnikami, na przykład z aminami I- i II-rzędowymi, przebiega na ogół bez dodania kwasu.

Ogólny schemat reakcji Schiffa można przedstawić równaniem:



Rys. 2.11. Ogólny schemat reakcji otrzymywania zasad Schiffa

Szczegółowy mechanizm reakcji otrzymywania zasad Schiffa został przedstawiony na schemacie (rysunek 2.12.):



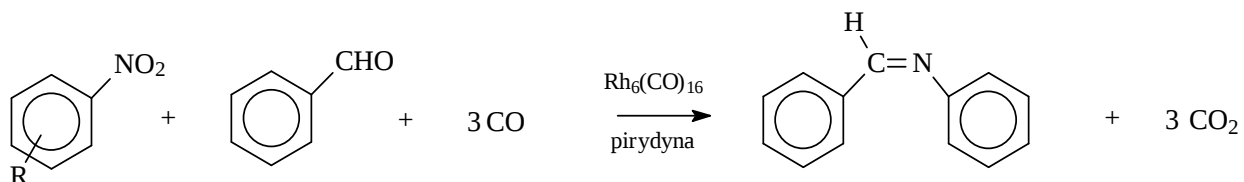
Rys. 2.12. Mechanizm reakcji otrzymywania zasad Schiffa. **A:** wytworzenie aminokarbinolu; **B:** otrzymanie iminy

Reakcja otrzymywania zasad Schiffa jest reakcją odwracalną, przebiegającą z wytworzeniem produktu pośredniego - tetraedrycznego aminokarbinolu. W zależności od odczynu środowiska etapem określającym szybkość reakcji jest tworzenie aminokarbinolu (środowisko kwaśne) lub odszczepienie cząsteczki wody (środowisko zasadowe). Jeśli w reakcji biorą udział aminy alifatyczne, katalizator nie jest wymagany. Równowagę tej reakcji można przesunąć w kierunku produktu poprzez usuwanie wody, dodając do mieszaniny reakcyjnej sit molekularnych lub wykorzystując mieszaniny azeotropowe. Reakcja najszybciej przebiega w środowisku o pH 4-6. Poniżej tego pH amina jest sprotonowana w za dużym stopniu, a powyżej, koncentracja protonów jest tak mała, że nie pozwala to na sprotonowanie grupy hydroksylowej na etapie jej usuwania. Podobnie do reakcji biologicznych, tworzenie imin jest najszybsze przy pH zbliżonym do neutralnego [170].

W przypadku aldehydów orto-hydroksyaromatycznych reakcja zachodzi szybko i z dużymi wydajnościami, bez konieczności usuwania wody.

Iminy można otrzymywać również bez obecności rozpuszczalnika, a tylko poprzez ucieranie równomolowych ilości substratów [171].

Inną reakcją, w której otrzymuje się zasady Schiffa jest reakcja kondensacji aldehydów z nitroarenami [172]:



Rys. 2.13. Schemat otrzymywania zasad Schiffa w reakcji kondensacji aldehydów z nitroarenami

2.1.3. NOMENKLATURA ZASAD SCHIFFA

Zgodnie z nomenklaturą IUPAC nazwy imin wyprowadza się od nazwy odpowiedniego podstawowego węglowodoru dodając przedrostek „iminometylo” określający układ C=NH. W przypadku imin będących pochodnymi aldehydów orto-hydroksyaromatycznych, nazwa pochodzi od odpowiedniego fenolu lub naftolu [173]. W literaturze spotyka się bardzo często inny typ nazewnictwa, w którym nazwę związku tworzy się od nazwy N-podstawionej odpowiedniej aminy dodając do nazwy podstawnika końcówkę „ylideno”. Na przykład:



2-[[(metylo)imino]metylo]-4,6-dichlorofenol lub *N-(3,5-dichlorosalicylideno)metyloamina*

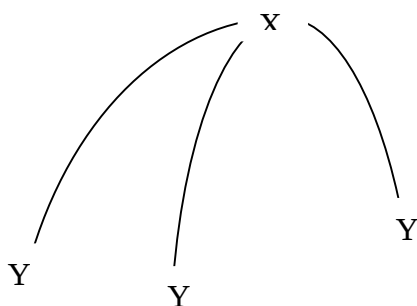
Rys. 2.14. Wzór chemiczny przykładowej zasady Schiffa wraz z nazwami

2.2. ACYKLICZNE I MAKROBICYKLICZNE ZASADY SCHIFFA (PODANDY I KRYPTANDY)

Podandy (związki acykliczne o długich łańcuchach (ramionach) odchodzących od środka cząsteczki) i kryptandy (związki makrobicykliczne), m.in. iminowe pochodne tris(2-aminoetylo)aminy (tren), cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich wciąż rosnącą rolę w poznawaniu procesów molekularnych zachodzących w biochemii, katalizie, inżynierii materiałowej, technologii i hydrometalurgii [38].

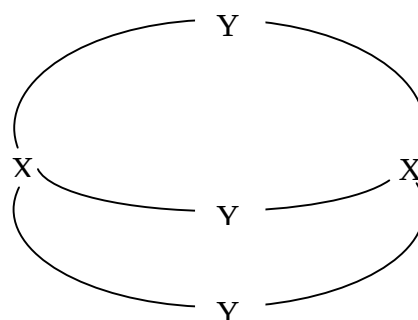
Poniżej przedstawione zostały ogólne wzory struktury podandu i kryptandu.

a)



podand

b)



kryptand

Rys. 2.15. Ogólne wzory struktury : (a) podandu , (b) kryptandu (X, Y – atomy lub grupy atomów)

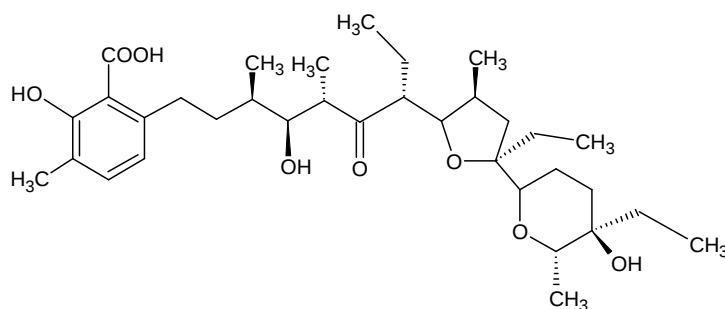
Wiele z tych układów ma za zadanie naśladować funkcje naturalnych nośników w selektywnym rozpoznawaniu i transporcie jonów metali, anionów, czy obojętnych molekuł [174-175]. Służą one również lepszemu zrozumieniu i odtwarzaniu aktywności katalitycznej metaloenzymów i białek [176].

2.2.1. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE PODANDÓW

Związki acykliczne (podandy) występują w przyrodzie m. in. jako naturalne antybiotyki jonoforowe – monenzyna i kwas lasalowy - selektywnie wiążące kationy

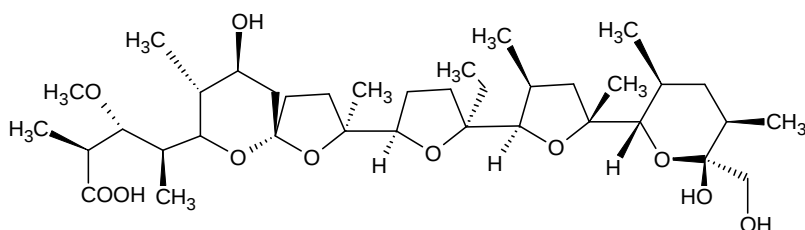
litowców i niektórych wapniowców oraz efektywnie przenoszące je przez błony biologiczne [177].

Kwas lasalowy (rysunek 2.16.) znalazł zastosowanie w walce z bakteriami gramdodatnimi, mykobakteriami oraz kokcydiami [178].



Rys. 2.16. Kwas lasalowy

Monenzyna (rysunek 2.17.) jest biologicznie aktywnym jonoforem wykazującym działanie przeciwbakteryjne, przeciwmalaryczne i antybiotyczne. Ponadto wspomaga apoptozę niektórych komórek nowotworowych i podobnie, jak kwas lasalowy, hamuje rozwój pasożytniczych pierwotniaków wywołujących kokcydiozę. Jest również stymulatorem wzrostu w hodowli drobiu i bydła [178].



Rys. 2.17. Monenzyna

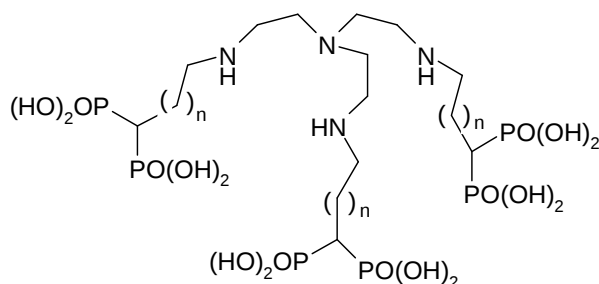
Syntetyczne podandy są rodziną związków zawierających najczęściej polieter. Cząsteczki polialkoksylowych podandów są bardzo interesującymi modelami do badania ruchu protonów i kationów metali w membranach proteinowych, takich jak gramicydyny i bakteriodopsyna, jak i we wspomnianych wcześniej jonoforach, np. kwasie lasalowym czy monensynie [177].

Trójramiennie podandy posiadają budowę złożoną z centralnego atomu donorowego (lub centralnej grupy) połączonego z trzema ramionami (łańcuchami) zawierającymi

miejsca donorowe takie jak N, S, O czy P [179]. Takie struktury zwane *tripodami* mogą wpływać na wysoką stabilność kompleksów tych związków z metalami [180].

Tego typu związki znalazły zastosowanie jako ligandy dla kompleksów używanych w chemii bionieorganicznej oraz w katalitycznej polimeryzacji olefin [181].

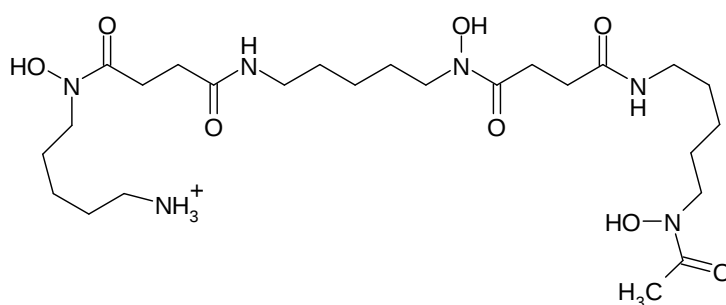
Trójramienny podand, którego struktura została przedstawiona na rysunku 2.18. był badany pod kątem wiązania jonów uranu mających wpływ na powstawanie nowotworów nerek i kości [182].



Rys. 2.18. Trójramienny podand będący doskonałym ligandem dla jonów uranu

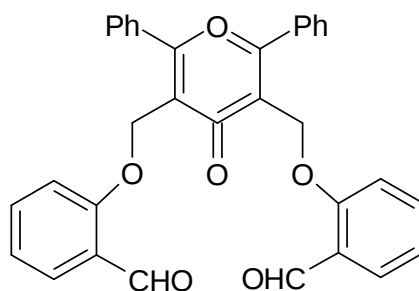
Podandy stosuje się jako jonoselektywne elektrody, które w porównaniu z innymi instrumentami analitycznymi, są proste i niedroge [183]. Dzięki temu wzrasta ich znaczenie w medycynie, ochronie środowiska, rolnictwie i przemyśle [184].

Desferal, zawierający aktywny składnik desferoksaminę B (rysunek 2.19.), jest klinicznie wykorzystywany do usuwania nadmiaru jonów żelaza (III) z organizmu [185].



Rys. 2.19. Desferoksamina B

Podand przedstawiony na rysunku 2.20. stosowany jest jako neutralny selektywny nośnik dla jonów cezu, potasu, sodu i innych [177].



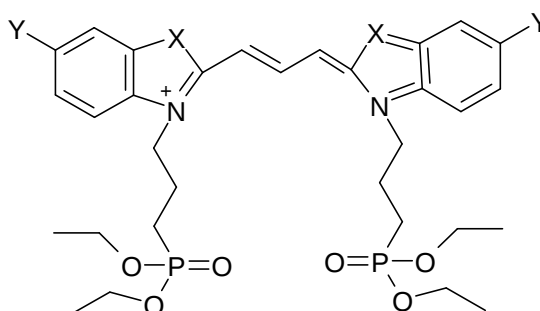
Rys. 2.20. Struktura podandu selektywnie wiążącego jony m.in. cezu, potasu i sodu

Podandy mogą być prekursorami w syntezie interesujących związków makropolicyklicznych techniką dużego rozcieńczenia [6].

Di-, tri- i polipodandy silikonowe wykazują właściwości katalityczne i mogą być stosowane jako katalizatory w katalizie międzyfazowej [186-187]. Z dużym powodzeniem katalizują reakcje substytucji nukleofliowej, redukcji i alkiowania. W porównaniu z tradycyjnymi katalizatorami przeniesienia fazowego (etery koronowe, kryptandy i glikole polietylenowe), polipodandy są dużo tańsze i stanowczo łatwiej je otrzymać [188].

Acykliczne fosforowe barwniki cyjaninowe typu podandów mogą służyć jako fluorescencyjne transmitery dające odpowiedź na obecność biologicznych kationów. Służą do badania materiałów biologicznych oraz struktury DNA i wykrywania go w komórkach [189].

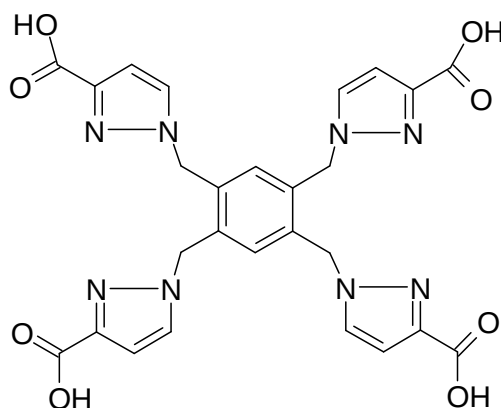
Podandy powstałe z połączenia fragmentów pirydyniowych z fosforowymi barwnikami cyjaninowymi zachowują się jak fluorescencyjne sondy kompleksujące jony metali [189].



gdzie $X = S, C(CH_3)_2$, $Y = H, SO_3^-$

Rys. 2.21. Struktury podandów pełniących funkcję sond fluorescencyjnych

Czteroramiennie podandy (rysunek 2.22.), tworzą kompleksy poli(aminokarboksy-
lanów) z lantanowcami (III) (podaty), które są szeroko wykorzystywane jako
luminescencyjne sondy w testach fluoroimmunologicznych, jako środki kontrastujące w
obrazowaniu metodą NMR [190].

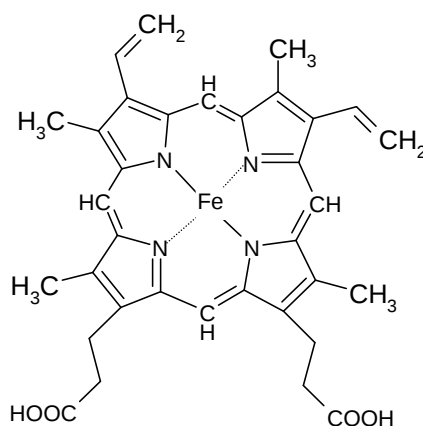


Rys. 2.22. Czteroramienny podand tworzący podaty z jonami lantanowców (III)

Obecnie duże zainteresowanie podandami z ugrupowaniem iminowym obserwuje
się w chemii koordynacyjnej. Jest to spowodowane ciekawymi własnościami fizycznymi,
chemicznymi oraz strukturalnymi kompleksów tych związków z metalami przejściowymi i
ziem rzadkich.

2.2.2. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE KRYPTANDÓW

W naturze wiele procesów biologicznych niezbędnych do życia, jak fotosynteza czy
transport tlenu w układzie oddechowym, zachodzi przy udziale związków
makropolicyklicznych (eterów koronowych, kryptandów, koronandów, sferandów itp.).
Hemoglobina, mioglobina, cytochromy, peroksydazy, czy katalazy zawierają układy
makrocycliczne o szkieletcie porfirynowym z donorowymi atomami azotu,
skoordynowanymi z jonem żelaza (hem) [2].



Rys. 2.23. Hem, składnik wielu enzymów, m.in. hemoglobiny, mioglobiny i cytochromów

W chlorofilu ten sam układ koordynuje z jonem magnezu. W witaminie B₁₂ makrocykliczny szkielet korynowy związany jest z jonem kobaltu [191-192].

Makropolicykliczne związki zostały otrzymane po raz pierwszy w 1969 roku przez Lehna i ze względu na możliwości różnorodnych zastosowań tych produktów, cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem [193]. Znajdują zastosowanie w wielu obszarach chemii, biochemii oraz technologii [194-196]. Wykorzystuje się je w dziedzinach rozpoznawania molekularnego, katalizy i transportu [193]. Mogą być używane jako receptory dla selektywnego wiązania substratów (kationów, anionów bądź obojętnych cząsteczek) [197-200] oraz nośniki tych substratów przez membrany [196]. Ze względu na ich wysoką selektywność i zdolność do silnego koordynowania jonów metali przejściowych, związki makro(poli)cykliczne znajdują zastosowanie jako modele naśladowe naturalne metaloproteiny i metaloenzymy, nośniki elektronów w reakcjach redoks, nośniki tlenu, jonofory w wielu procesach biochemicznych, jako środki przeciwnowotworowe, środki kontrastujące obrazowego NMR i radiofarmaceutyki [201].

Makropolicykliczne związki spełniają wymagania stawiane sztucznym receptorom: są duże, zawierają luki odpowiednich rozmiarów i kształtów, posiadają odgałęzienia, mostki i połączenia pozwalające na utworzenie określonej struktury cząsteczkowej [202]. Zatem można spodziewać się, iż te struktury będą pełnić rolę receptorów sferycznych kationów i mogą służyć jako modele białkowych receptorów kationów metali alkalicznych [203].

Zainteresowanie makrobicyklicznymi zasadami Schiffa, otrzymanymi w [2 + 3] makrocyklicznej kondensacji, wynika głównie z faktu, iż wykazują one potencjalną

aktywność biologiczną i możliwości wykorzystania ich jako prostych modeli biologicznych oraz środków kompleksotwórczych [204-205].

Właściwości kompleksotwórcze kryptandów zostały wykorzystane w chemii organicznej dzięki stwierdzeniu faktu, że ich wprowadzenie do układu reakcyjnego z udziałem par jonowych w istotny sposób wpływa na mechanizm zachodzących procesów. Użycie ich do rozpoznawania molekularnego, katalizy i transportu, zapewnia stabilizację nietypowych stopni utlenienia jonów metali zamykanych w sztywnej klatce, jak i ochronę zazwyczaj nietrwałych substratów. Kombinacja tych cech kryptandów powinna pozwolić na prowadzenie reakcji wrażliwych na wilgoć w warunkach temperatury pokojowej i ciśnienia atmosferycznego [176].

Makrobicykliczne zasady Schiffa są stosowane w syntezie makrobicyklicznych poliamin [206], które tworzą z metalami przejściowymi i ciężkimi bardzo stabilne kompleksy [207].

2.2.3. SYNTEZA PODANDÓW I KRYPTANDÓW

Acykliczne (podandy) i makrobicykliczne (kryptandy) zasady Schiffa otrzymuje się zazwyczaj w jednostopniowej reakcji kondensacji poliamin z polialdehydami: podandy w reakcji kondensacji poliaminy z odpowiednim mono- lub dialdehydem [1+2, 1+3, 1 + 4 i więcej], natomiast kryptandy w reakcji kondensacji poliaminy z dialdehydem [2+3].

Reakcja tworzenia iminowych podandów z poliamin i monoaldehydów przebiega w prosty sposób z dużą wydajnością. Z podobną łatwością zachodzi synteza makrobicyklicznych heksaimin (kryptandów) z trisaminy i dialdehydów, i w przeciwieństwie do reakcji tworzenia związków makrocyclicznych, nie wymaga stosowania syntezy templatowej - syntezy *in situ*, w której cyklizacja zachodzi w obecności jonu metalu [176, 208].

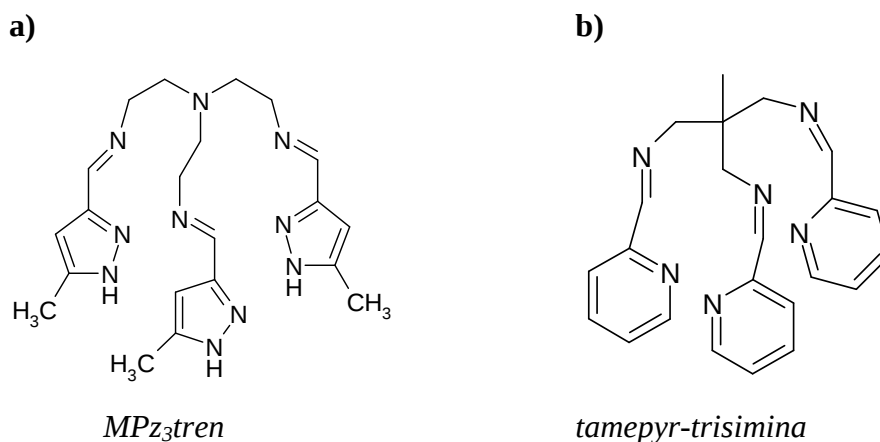
2.2.4. NOMENKLATURA PODANDÓW I KRYPTANDÓW

Nazewnictwo związków makrocyclicznych przysparza poważnych trudności nomenklaturowych. Nomenklatura systematyczna zalecana przez IUPAC, jest zbyt rozbudowana i niechętnie stosowana w praktyce oraz publikacjach naukowych [2].

W literaturze spotyka się bardzo często nazwy skrótowe bądź kody literowe przypisane odpowiednim układom zaliczanym do supermolekuł. Ale nawet i one nie zostały dotychczas ujednolicone. Niejednokrotnie opuszcza się nazwy podandów i kryptandów oznaczając je numerami (związek 1, związek 2 itd.) lub zapisując literę L (od ligandu) – L₁, L₂, itd.

Dla trójramiennego iminowego podandu, otrzymanego z tris(2-aminoetylo)aminy w literaturze pojawia się skrót tren z odpowiednim przedrostkiem lub przyrostkiem, który najczęściej jest skrótem nazwy aldehydu służącego do utworzenia danej iminy.

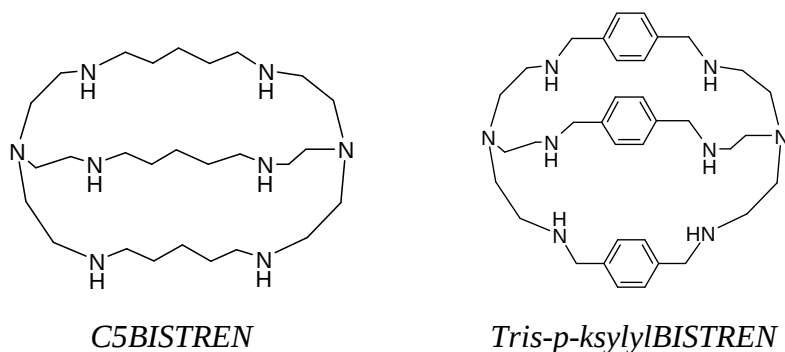
Czasem spotyka się nazwy iminowych podandów tworzone od nazw amin, które powstają w procesie uwodornienia odpowiednich zasad Schiffa, poprzez dodanie do skrótu nazwy aminy słowa „imina” z przedrostkiem określającym ilość grup iminowych w cząsteczce związku, np. dla iminy (rysunek 2.24.), której uwodornienie prowadzi do otrzymania trójramiennej aminy o nazwie tris(2-pirydylometylo)-1,1,1-tris(aminometylo)-etan (tamepyr), nazwę tworzy się przez dodanie do skrótu „tamepyr” słowa „trsimina” mówiącego o trzech ugrupowaniach iminowych występujących w cząsteczce iminowego podandu:



Rys. 2.24. Wzory przykładowych trójramiennych podandów: **(a)** otrzymanego w reakcji kondensacji tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i metylopirydazolu (MPz), **(b)** otrzymanego w reakcji kondensacji tris(aminometylo)etanu i pirydyno-2-karboksaldehydu

Dla aminowych kryptandów, pochodnych tris(2-aminoetylo)aminy, powstałych w redukcji odpowiednich iminowych kryptandów stosuje się skrót BISTREN z uwagi na to, że w syntezie tych związków biorą udział 2 mole cząsteczek trenu przypadające na 3 mole

różnych dialdehydów. Przed tym skrótem podaje się informację, z jakiego aldehydu powstał dany makrobicykl np.



Rys. 2.25. Wzory przykładowych kryptandów wraz z ich oznaczeniami literowymi [209]

W przypadku iminowych kryptandów nazwy systematyczne są bardzo złożone i nie stosuje się ich w publikacjach naukowych. Nie udało mi się jednak odnaleźć w dostępnych publikacjach nazw skrótowych dla tych układów. Z tego powodu związki otrzymane przeze mnie w pracy, postanowiłam nazwać stosując zasadę opisaną dla podandów.

2.3. ACYKLICZNE I MAKROBICYKLICZNE KOMPLEKSY ZASAD SCHIFFA (PODATY I KRYPTATY)

2.3.1. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE PODATÓW I KRYPTATÓW

Kompleksy acyklicznych i makrobicyklicznych zasad Schiffa z metalami cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem [210-213] i wiele prac na temat ich struktury i właściwości ukazuje się każdego roku.

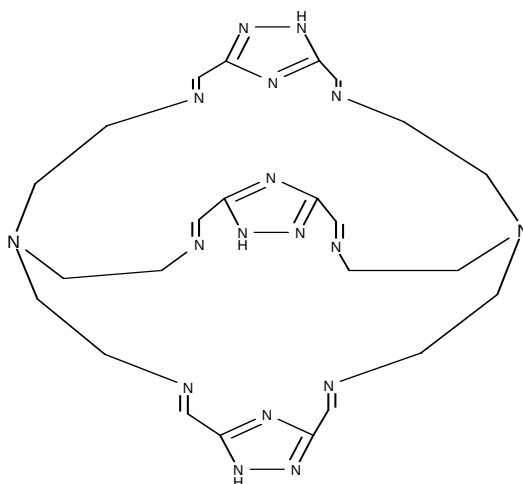
Ich potencjalne zastosowanie w rozpoznawaniu molekularnym, w urządzeniach bionaślawczych [214] i supramolekularnych wywołało duże zainteresowanie wśród biologów, biochemików, chemików czy analityków medycznych [205]. Medycyna i przemysł to dziedziny, w których coraz częściej stosuje się tego typu układy.

Zakres zainteresowania kompleksami acyklicznych i makrobicyklicznymi jonów metali d- i s-elektronowych jest bardzo szeroki: od syntezy związków o niespotykanych właściwościach i strukturze do zastosowań w katalizie supramolekularnej i medycynie [2, 215]. Mają one również zastosowanie w modelowaniu związków biologicznych i procesach transportu [179].

Makropolicykliczne związki, a w szczególności makrocykliczne i makrobicykliczne zasady Schiffa, są bardzo interesującą grupą supramolekuł ze względu na ich zdolność do formowania kompleksów z kationami metali alkalicznych, ziem alkalicznych i ziem rzadkich, umożliwiając w ten sposób rozpuszczalność jonowych związków i nieorganicznych soli w niepolarnych rozpuszczalnikach [216]. Centralny jon metalu w tych układach pełni funkcję miejsca aktywnego i dzięki temu kompleksy tego typu są bardzo skutecznymi katalizatorami wielu reakcji chemicznych [152, 217].

Kryptandy zawierające jony metali przejściowych tworzą kryptaty o potencjalnych właściwościach katalitycznych [218]. Przykładem mogą być iminowe kryptaty z miedzią stosowane w katalizie homogenicznej.

Makrobicykliczna zasada Schiffa, pochodna trenu i 3,5-diformylo-1,2,4-triazolu, tworzy wielordzeniowe kompleksy z Ag(I), Cu(I), Cu(II) i Ni(II), które znajdują zastosowanie w chemii bionieorganicznej, materiałoznawstwie, katalizie, oddziaływaniach metal-metal oraz w transportowaniu i aktywowaniu niewielkich cząsteczek [219].



Rys. 2.26. Makrobicykliczna zasada Schiffa, pochodna trenu i 3,5-diformylo-1,2,4-triazolu

Dwurdzeniowe makrobicykliczne związki, zawierające dwa jony metali w luce mogą służyć jako przełączniki i przewodniki molekularne [203].

Zastosowanie makropolicyklicznych kompleksów metali i zasad Schiffa w asymetrycznej katalizie znacznie wzrosło, odkąd odkryto chiralne cząsteczki koordynujące jony metali (np. Cu, Co, Mn) [220].

Miedziowe kompleksy trójramiennych zasad Schiffa (podandów) są często używane do modelowania struktury i reaktywności aktywnych miejsc w miedziowych proteinach. Najczęściej wykorzystywane są jako substancje do modelowania transportu tlenu, przeniesienia tlenu po rozerwaniu wiązania O-O, czy użycia tlenu jako akceptora atomu wodoru (hemocyjanina, tyrozynaza, oksydaza galaktozowa) [221].

2.3.1.1. Znaczenie i zastosowanie podatów i kryptatów zawierających jony metali ziem rzadkich

Od wielu lat obserwuje się ogromne zainteresowanie chemią koordynacyjną jonów lantanowców (III) odznaczających się właściwościami paramagnetycznymi, luminescencyjnymi i mogących pełnić rolę kwasów Lewisa [222-224].

Wśród ogromnej ilości kompleksów lantanowców (III) szczególne miejsce zajmują kompleksy acyklicznych (podatów), makrocyclicznych (koronatów) i makrobicyklicznych (kryptatów) związków [225]. Projektowanie i synteza takich układów jest przedmiotem

aktywnych badań ze względu na rosnące możliwości ich zastosowania oraz łatwość syntezy i różnorodność koordynacji [226-228].

Z powodu ciekawych elektronowych i magnetycznych właściwości, kompleksy lantanowców (III), znalazły zastosowanie w wielu ważnych dziedzinach chemii analitycznej i nieorganicznej, a także w biologii, medycynie i przemyśle chemicznym (np. w hydrometalurgii) [229].

Stosuje się je w laserach, luminoforach (fosforowe masy świecące), jako sondy spektroskopowe dla miejsc aktywnych w metalobiomolekułach, jako nowatorskie przestrajalne foniczne urządzenia supramolekularne. Są wykorzystywane w diagnostyce medycznej, jako paramagnetyczne środki kontrastujące w technice obrazowania metodą rezonansu jądrowego (kompleksy gadolinu (III)), jako syntetyczne analogi enzymów rozszczepiających łańcuchy kwasów nukleinowych, jako syntetyczne nukleazy dla zastosowań *in vivo*, a także jako sensybilizatory w fotodynamicznej terapii [230-235].

Są one ważne w badaniu procesów rozpoznawania molekularnego czy w zrozumieniu natury oddziaływań metal-metal między metalami lantanowców [236].

Dwurdzeniowe kompleksy lantanowców przyspieszają segmentację DNA z dużo większą efektywnością niż same jony metali [237].

N-donorowe makropolicykliczne kompleksy tych pierwiastków mogą służyć jako środki terapeutyczne w leczeniu artretyzmu i miażdżycy (lantanowce hamują procesy biologiczne zależne od jonów wapnia) [2]. Kompleksy lutetu są stosowane w leczeniu niektórych rodzajów nowotworów [235].

Badanie znakomitych właściwości katalitycznych metali ziem rzadkich w reakcjach hydrolizy kwasów nukleinowych jest kolejnym polem badań, głównie dlatego, że jest to istotne dla dalszych odkryć w biotechnologii, biologii molekularnej, terapii i innych dziedzin [235].

Kompleksy posiadające w cząsteczce dwa różne jony lantanowców mogą być zastosowane jako katalizatory w hydrolizie fosforanowych diestrów czy tRNA.

Syntetyczne makrocykliczne i makrobicykliczne kompleksy lantanowców (III) są wykorzystywane jako układy modelowe związków występujących w przyrodzie [238]. Ze względu na brak toksyczności, związki te z powodzeniem zastępują substancje dotychczas stosowane w testach radioimmunologicznych i odznaczające się wysoką toksycznością [230]. Kryptaty i podaty gadolinowe są obecnie wykorzystywane jako środki transportujące radionuklidy w celach diagnostycznych i terapeutycznych (np. w

obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego), w chelatoterapii jako środki służące do detoksykacji [14, 231].

Jony lantanowców (III) posiadają zdolność do aktywowania reakcji kondensacji zasad Schiffa odpowiednich diamin i dikarbonyli w kierunku układów makrocyklicznych, których nie udaje się otrzymać inną metodą [239-240].

Stosuje się je również do oddzielania i oczyszczania lantanowców, co, ze względu na duże podobieństwo pierwiastków tej grupy jest procesem niełatwym.

2.3.2. SYNTEZA IMINOWYCH PODATÓW I KRYPTATÓW

W literaturze opisane są dwie drogi otrzymywania acyklicznych i makrobicyklicznych kompleksów typu zasad Schiffa.

Pierwsza z nich polega na bezpośredniej reakcji kompleksowania jonu metalu z uprzednio otrzymanym ligandem. Jej zastosowanie jest jednak ograniczone ze względu na:

- a) trudności w otrzymaniu wolnych ligandów, zwłaszcza związków makrocyklicznych. Trudności te są wynikiem jednoczesnego przebiegu dwóch reakcji: cyklizacji i polimeryzacji liniowej, która może stać się reakcją dominującą i uniemożliwić uzyskanie produktu cyklicznego,
- b) bardzo słabą rozpuszczalność niektórych acyklicznych i makro(poli)cyklicznych zasad Schiffa w większości rozpuszczalników.

Drugą metodą jest tzw. „synteza templatowa” – synteza *in situ*, w której cyklizacja zachodzi w obecności jonu metalu odgrywającego bardzo ważną rolę w sterycznym kierowaniu przebiegiem reakcji: umożliwia takie usytuowanie cząsteczek reagentów, że w wyniku reakcji kondensacji następuje zamknięcie pierścienia, a konkurencyjna reakcja polimeryzacji liniowej zostaje mocno ograniczona lub całkowicie wyeliminowana [241-242]. Jest to metoda coraz częściej stosowana do otrzymywania kompleksów związków makropolicyklicznych [208, 243]

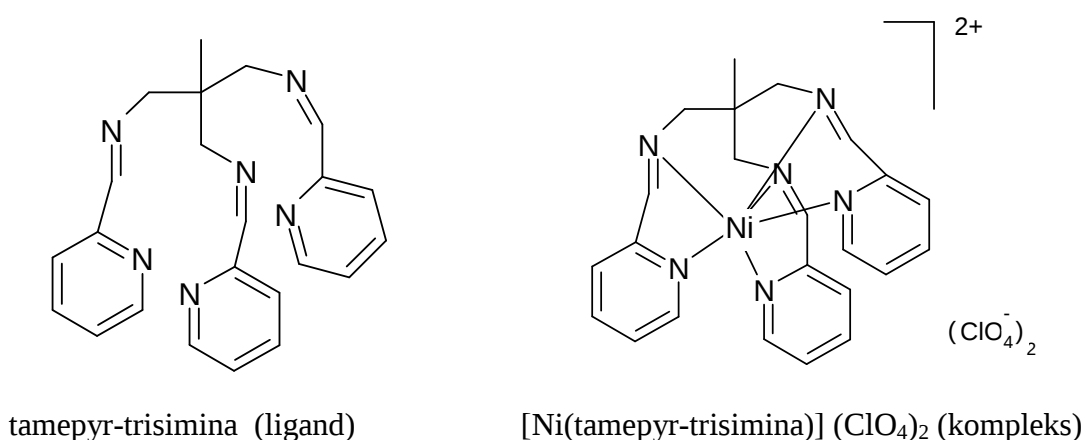
W syntezie kompleksów związków acyklicznych i makrobicyklicznych dobrymi i bardzo efektywnymi metalami templatowymi okazały się jony lantanowców [236].

2.3.3. NOMENKLATURA IMINOWYCH PODATÓW I KRYPTATÓW

Podobnie do iminowych związków acyklicznych i makrobicyklicznych (pkt. 2.3.4.) nazewnictwo kompleksów tego typu układów przysparza trudności nomenklaturowych, wynikających ze zbyt rozbudowanej nomenklatury systematycznej samych ligandów.

Dlatego również tu spotyka się nazwy skrótowe czy kody literowe przypisane odpowiednim makroukładowi.

Dla niklowego podatu otrzymanego z iminowej pochodnej tris(2-pirydylometylo)-1,1,1-tris(aminometylo)etanu (tamepyr) – tamepyr-trisimina nazwę utworzono przez dodanie symbolu metalu wchodzącego w skład kompleksu:



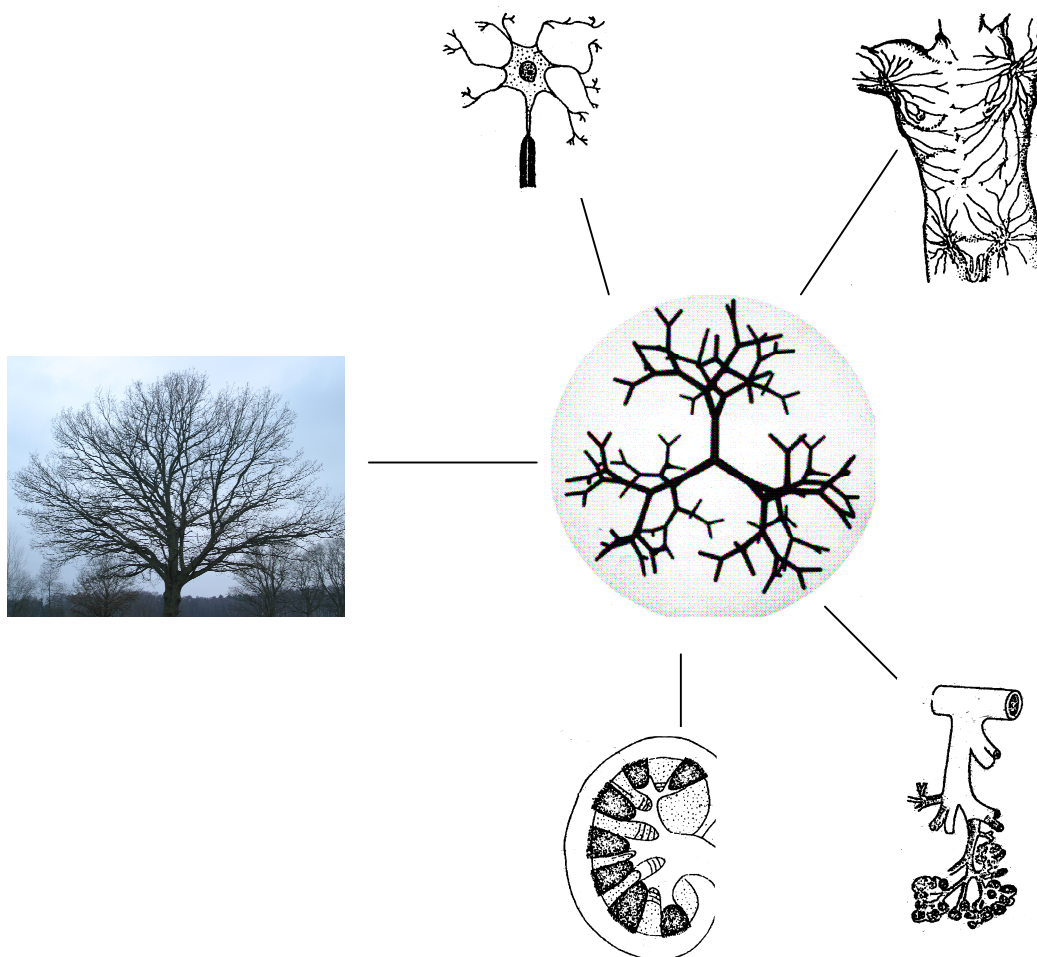
Rys. 2.27. Wzory przykładowych związków supramolekularnych: (a) podandu
(b) podatu wraz z ich oznaczeniami literowymi [244]

W przypadku iminowych kryptatów, podobnie jak to miało miejsce dla iminowych kryptandów, nazwy systematyczne są bardzo złożone i nie mają zastosowania w publikacjach. Również i w tym przypadku nie spotkałam się z nazewnictwem skróconym. Dlatego też nazewnictwo zastosowane przeze mnie w pracy było wzorowane na systemie nazywania podatów – przed nazwą podandu (skrótom literowym) umieściłam symbol odpowiedniego metalu, a na końcu jego nazwy jony lub cząsteczki, które brały udział w tworzeniu danego kompleksu.

2.4. DENDRYMERY

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie rozwojem struktur dendrytycznych naśladujących specyficzne aspekty funkcji biologicznych. Te struktury, zwane dendrymerami, są nową klasą obecnie odkrywanych substancji polimerowych, wysoce uporządkowanych, rozgałęzionych, trójwymiarowych i monodispersyjnych [245-255].

Są one niewątpliwie jednymi z najczęściej spotykanych topologii w układach biologicznych. Ich kształt przejawia się w wielu rozmaitych formach, które mogą być mierzone w metrach (np. gałęzie i korzenie drzew), w cm czy mm (topologie krążenia np. w nerkach, śledzionie, wątrobie, płucach), w nm (dendrymery pochodzące od polisacharydów, występujące w organizmach roślinnych i zwierzęcych) lub w μm neurony mózgu) [256].



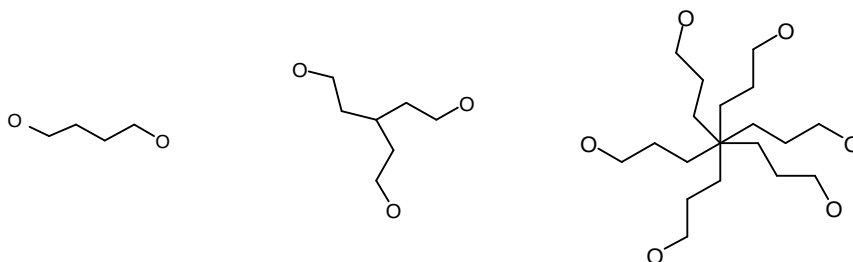
Rys. 2.28. Przedstawienie podobieństwa kształtu dendrymerów do rozmaitych prototypów (od góry zgodnie z ruchem wskazówek zegara): neuron; układ limfatyczny; ślinianka; przekrój nerki; korona drzewa [257].

2.4.1. BUDOWA DENDRYMERÓW

Struktura molekularna zawsze fascynowała chemików i to jest prawdopodobnie jeden z powodów, dla których chemia dendrymerów tak gwałtownie się rozwinęła uzyskując międzynarodowy rozgłos.

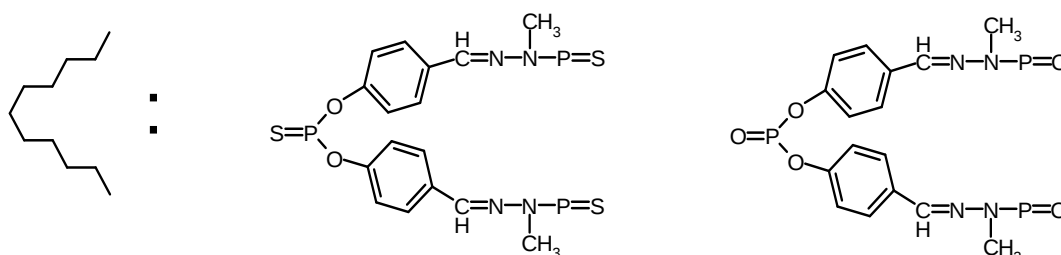
W strukturze każdego dendrymeru można wyróżnić trzy części:

- centrum (rdzeń), z którego odchodzą rozgałęzienia polimerowe,



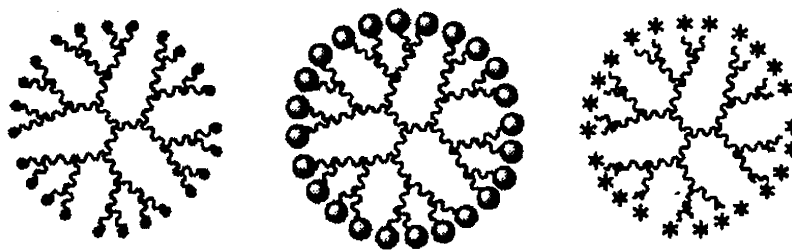
Rys. 2.29. Przykłady centrów dendrytycznych

- część środkową powtarzających się elementów (iteracji), które określają mikrośrodowisko rdzenia i zdolność rozpuszczalności dendrymeru,



Rys. 2.30. Przykłady powtarzających się fragmentów (iteracji) rozbudowujących dendrymer

- zewnętrzny region z końcowymi grupami, odpowiedzialnymi za zachowanie dendrymerów w roztworze (np. hydrofobowe wnętrze dendrymeru rozpuszcza lipofilowe związki, podczas gdy rozpuszczalne w wodzie zewnętrzne grupy funkcyjne ukazują wynikającą ze składu rozpuszczalność w wodzie [258-261])



Rys. 2.31. Schematyczne przedstawienie cząsteczek dendrymerów z różnymi grupami końcowymi

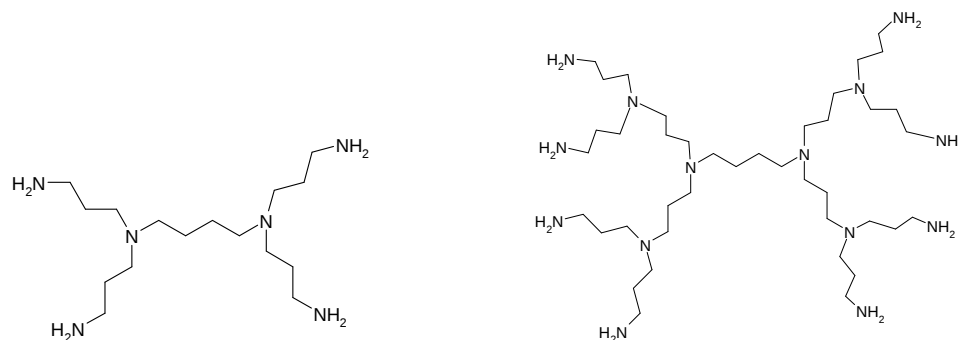
Pojedyncze warstwy wokół rdzenia są nazywane „generacjami”. Od nich właśnie zależy struktura dendrymerów: niższa generacja tych polimerów posiada asymetryczny kształt i otwartą strukturę, wyższa natomiast ma kształt bliski sferycznemu i gęsto upakowaną strukturę. Te zmiany struktury odzwierciedlają wzajemne oddziaływanie z innymi molekułami [262-263].

Ze względu na możliwość modyfikacji grup końcowych dendrymerów i tworzenia w ten sposób ogromnej ilości nowych dendrymerów o ciekawych właściwościach, w ostatnich latach otrzymano wiele dendrymerów o różnorodnych grupach terminalnych (na końcach cząsteczek) wykazujących różnorodne zastosowania. Jednakże, wśród tak licznej grupy modyfikowanych dendrymerów, dendrymery z terminalnymi zasadami Schiffa stanowią jeszcze niewielki procent zbadanych już dendrytycznych układów.

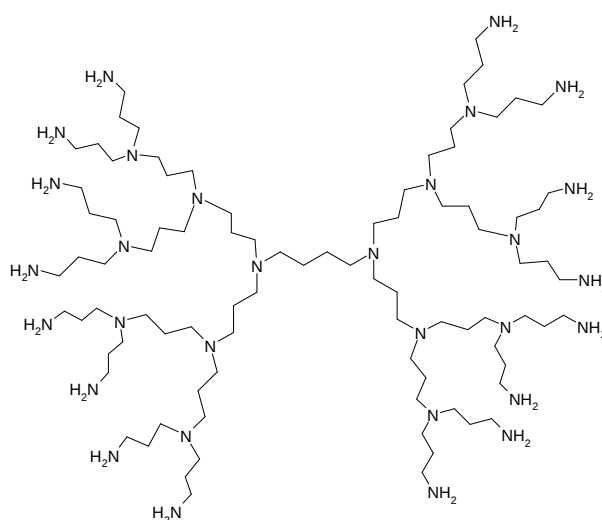
2.4.1.1. Budowa poli(propylenoimino)dendrymerów utworzonych z rdzenia 1,4-diaminobutanu (DAB)

Poli(propylenoimino)dendrymery są klasą związków amfifilowych [264], wysoce rozgałęzionych o ściśle określonych generacjach oraz unikalnych właściwościach [265].

Dendrymery polipropylenowe DAB są rodziną dendrytycznych polimerów zbudowanych na bazie 1,4-diaminobutanu [258]. Atomy azotu rdzenia są oddzielone od siebie czterema grupami metylenowymi CH_2 , podczas gdy pozostałe atomy azotu w cząsteczce dendrymeru są od siebie oddalone o trzy grupy CH_2 [265-267] (rysunek 2.32.).



DAB Am-4 (G1) lub DAB-*dendr*-(NH₂)₄ DAB Am-8 (G2) lub DAB-*dendr*-(NH₂)₈

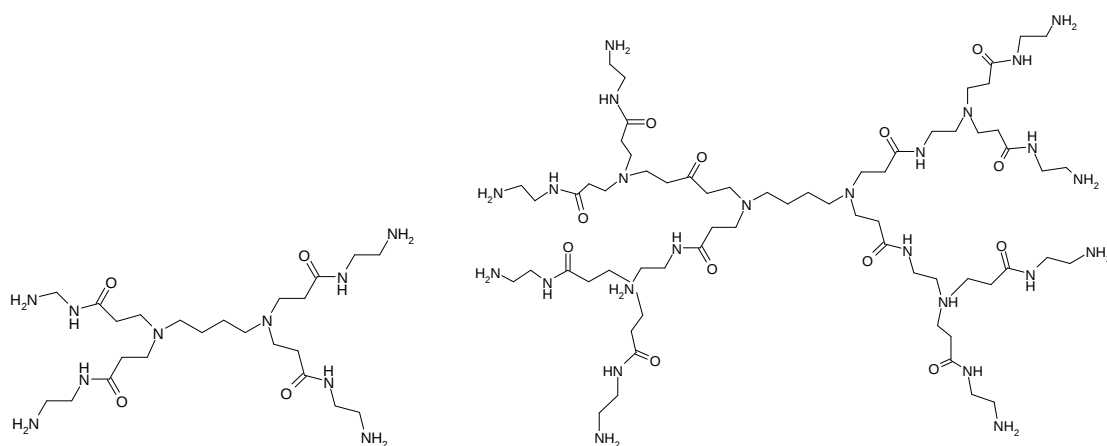


DAB Am-16 (G3) lub DAB-*dendr*-(NH₂)₁₆

Rys. 2.32. Przykłady dendrymerów DAB różnej generacji: G1, G2 i G3

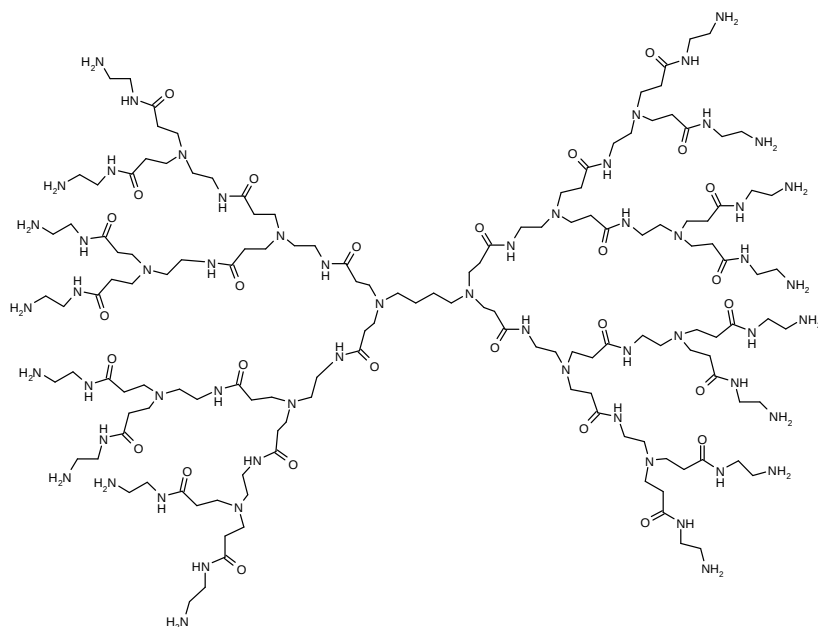
2.4.1.2. Struktura poli(amidoamino)dendrymerów PAMAM

Dendrymery poliamidoaminowe PAMAM Starburst są specyficzną rodziną dendrytycznych polimerów (Tomalia 1985) zbudowanych na bazie amoniaku lub etylenodiaminy. Posiadają odpowiednio trzy lub cztery powtarzające się jednostki przyłączone do rdzenia. Każda powtarzająca się jednostka dendrymeru PAMAM – CH₂CH₂CONHCH₂CH₂N< posiada dwa miejsca, do których przyłączają się kolejne jednostki. Mogą być również dołączone wybrane grupy końcowe [262].



PAMAM G0

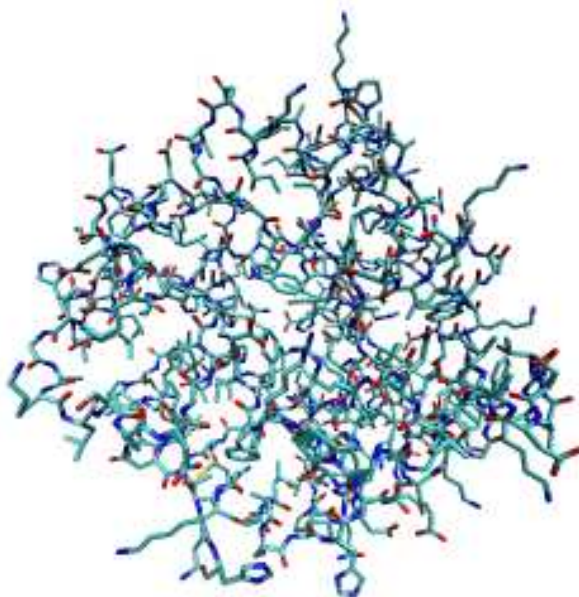
PAMAM G1



PAMAM G2

Rys. 2.33. Przykłady dendrymerów PAMAM (na bazie 1,4-diaminobutanu) różnej generacji G0, G1 i G2

Dendrymery PAMAM nazywane są „sztucznymi proteinami” ze względu na podobieństwo rozmiarów i kształtów do białek i innych cząsteczek bioorganicznych. Np. insulina ($\approx 30\text{\AA}$), cytochrom ($\approx 40\text{\AA}$) i hemoglobina ($\approx 55\text{\AA}$) mają podobny kształt i rozmiar do dendrymerów PAMAM generacji 3, 4 i 5, w których cząsteczka amoniaku stanowi rdzeń tych makromolekuł [268]. Zarówno kształtem, jak i fraktalnością powierzchni przypominają wirusy, enzymy i białka (rysunek 2.34.) [269].



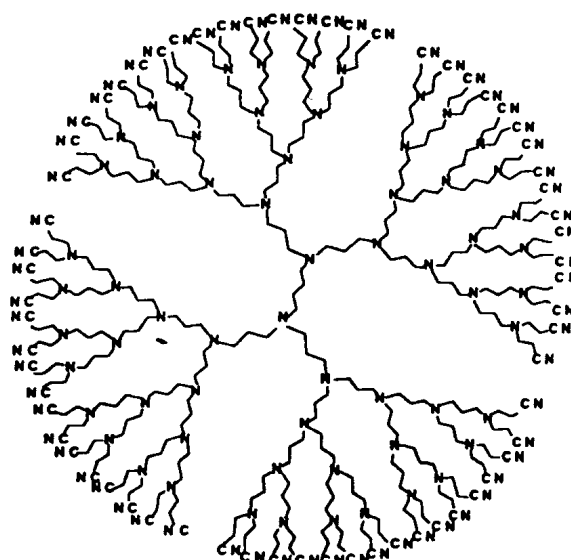
Rys. 2.34. Struktura białka [178]

2.4.2. NOMENKLATURA DENDRYMERÓW

Ze względu na złożoną budowę dendrymerów, w publikacjach naukowych nie spotyka się nazw systematycznych, a jedynie kody literowe przypisane odpowiednim układom dendrytycznym.

Poli(propylenoimino)dendrymery na bazie 1,4-diaminobutanu oznaczane są jako DAB-dendr lub DAB.

W niektórych publikacjach pojawia się dodatkowo w nawiasie grupa funkcyjna (lub jej skrót literowy), która znajduje się na powierzchni dendrymeru, np.:



Rys. 2.35. Przykład dendrymeru DAB z 64 grupami –CN na końcach cząsteczki
(*DAB-dendr-(CN)₆₄*) [255]

Najczęściej jednak pomija się nawet skróty literowe, oznaczając opisywane w publikacjach związki numerami (związek 1, związek 2 itd.).

Dla poli(amidoamino)dendrymerów stosuje się skrót PAMAM i podobnie, jak w przypadku dendrymerów DAB podaje się kody literowe dendrymeru z dołączonymi grupami funkcyjnymi znajdującymi się na końcach cząsteczki dendrymeru lub oznacza się omawiane związki numerami.

2.4.3. SYNTEZA DENDRYMERÓW

Synteza dendrymerów jest wyzwaniem dla wielu chemików, prowadząc do otrzymania nowych molekuł o ciekawych właściwościach [270].

Dendrymery są otrzymywane w iteracyjnej sekwencji kroków reakcji, w których każda dodana iteracja prowadzi do materiału o wyższej generacji. Pierwszym przykładem procedury iteracyjnej syntezy w kierunku ściśle zdefiniowanych rozgałęzionych struktur była opublikowana przez Vögtle'a, w 1978 roku [271], procedura zwana „syntezą kaskadową”. Kilka lat później (początek lat 80-tych) Denkewalter opatentował syntezę dendrymerów na bazie L-lizyny. Pierwszymi dendrytycznymi strukturami dokładnie przebadanymi były dendrymery PAMAM Tomalii i arborole Newkome'a. Obydwa rodzaje

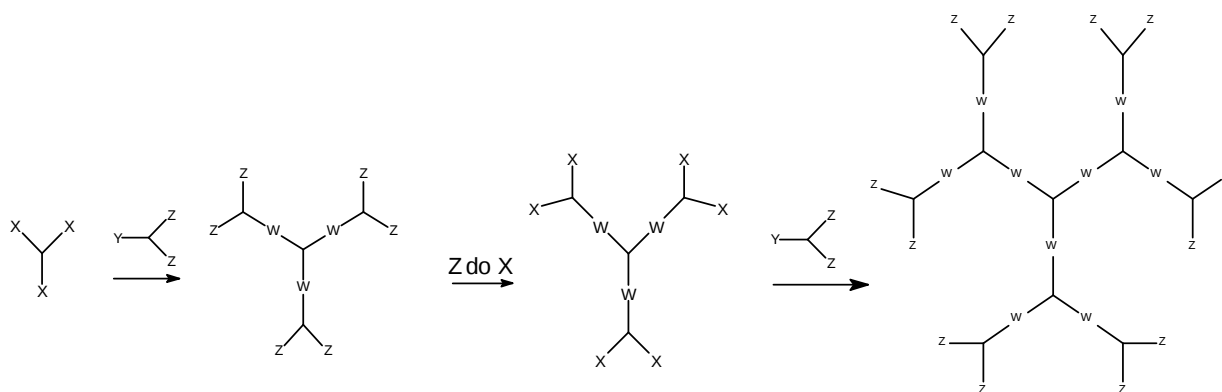
dendrymerów zostały otrzymane metodą rozbieżną (pkt 2.5.3.1.), startując z wielofunkcyjnego środka molekuly, a kończąc na powierzchni dendrymeru. W późniejszym okresie tą samą metodą uzyskano dendrymery poli(propylenoiminowe) DAB (Mülhaupt i Brabander). W 1990 roku Fréchet i Hawker zaproponowali zbieżną procedurę otrzymywania dendrymerów [272].

2.4.3.1. Synteza rozbieżna

Metoda rozbieżna polega na sekwencyjnym dodawaniu powtarzających się fragmentów (monomery, dendrony) do wyjściowego fragmentu (rdzenia), tworząc warstwy zwane generacjami, co w rezultacie powoduje powstanie superstruktury [273].

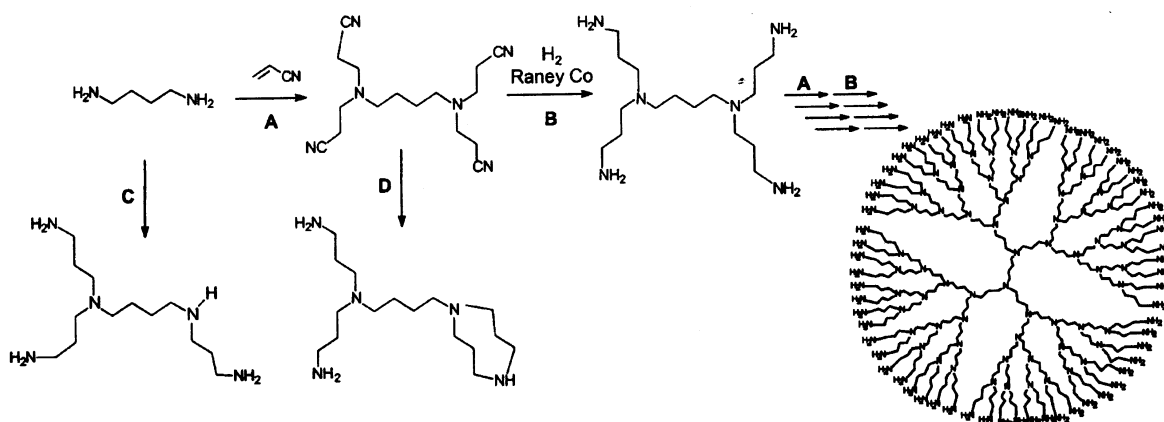
Dendrymery są budowane krokami (sekwencjami) poczynając od małego wielofunkcyjnego środka przez sekwencyjne dołączanie powtarzających się fragmentów aż do uzyskania superstruktury. Takie sekwencyjne reakcje pozwalają na budowanie dendrymeru warstwa po warstwie, czyli generacja po generacji [273-274].

Wraz ze wzrostem generacji pogarsza się czystość oczekiwanego produktu. Problem stanowi także pozbycie się nadmiaru reagenta, który jest w reakcji niezbędny. Każda reakcja musi być selektywna, aby zabezpieczyć czystość końcowego produktu [275]. Np. średnia selektywność reakcji wynosząca 99.5% w przypadku syntezy poli(propylenoiminowego) dendrymeru piątej generacji ($\text{DAB-dendr}-(\text{NH}_2)_{64}$) daje w rezultacie tylko 29% oczekiwanego produktu. Każdą następną generację produkowanego dendrymeru coraz trudniej oczyścić, obecność małej ilości statystycznych defektów jest nieunikniona [249].



Rys. 2.36. Synteza rozbieżna dendrymerów (X i Y to grupy reaktywne, Z- grupy powierzchniowe, W – miejsce tworzącego się wiązania)

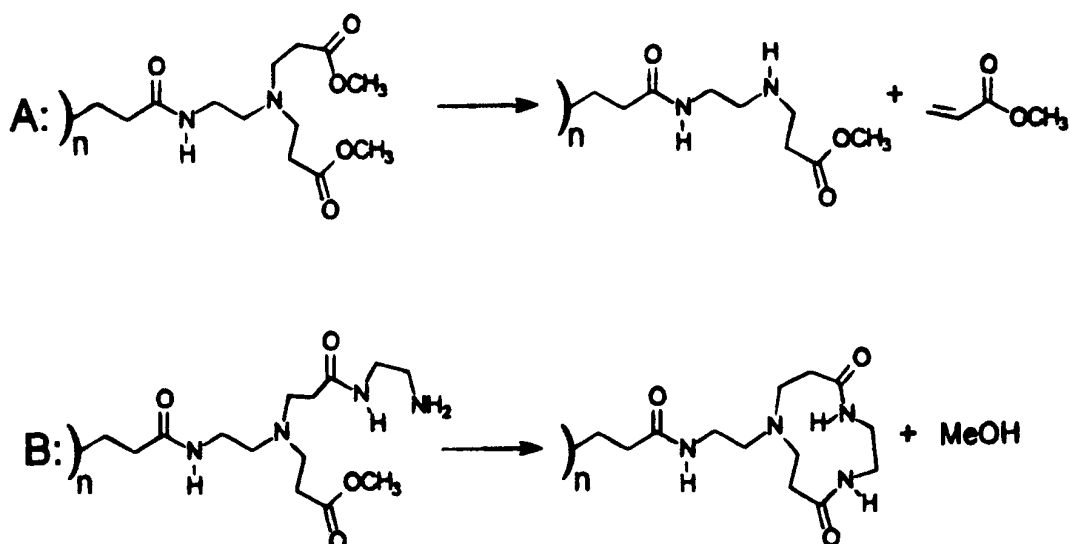
Produkty uboczne (**C** i **D**) w syntezie dendrymerów poli(propylenoiminowych) DAB przedstawiono poniżej [249, 254]



Rys. 2.37. Synteza dendrymerów poli(propylenoiminowych) oraz produkty uboczne reakcji (**C** i **D**)

Produkt **C** powstaje albo w wyniku niekompletnego cjanoeetylowania albo przez cofnięcie addycji Michaela; w wyniku reakcji cyklizacji powstaje produkt **D**.

Na poniższym rysunku przedstawione zostały produkty uboczne powstające w procesie tworzenia dendrymeru PAMAM (reakcja **A**: cofnięcie addycji Michaela; reakcja **B**: powstawanie laktamów) [249]

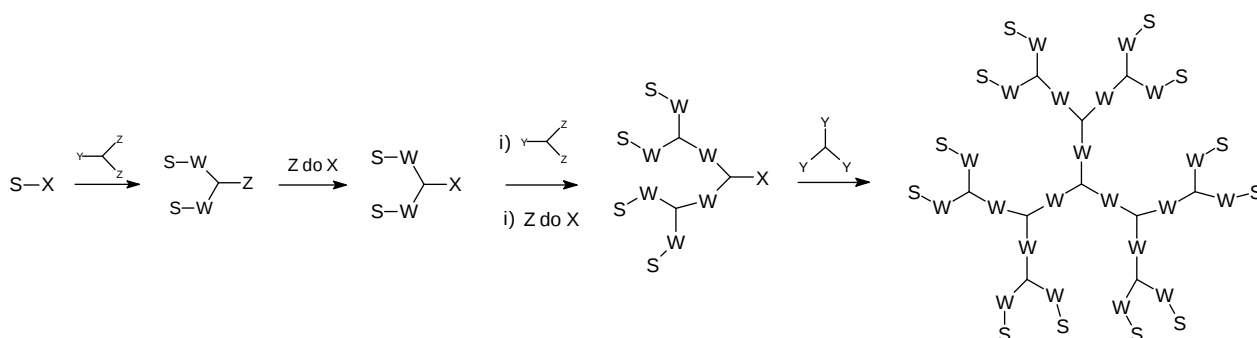


Rys. 2.38. Reakcje uboczne zachodzące podczas syntezy dendrymerów PAMAM

A: cofnięcie addycji Michaela; reakcja **B**: powstawanie laktamów

2.4.3.2. Synteza zbieżna

Synteza zbieżna dendrymerów polega na rozpoczęciu jej od powierzchni i zakończeniu w środku dendrymeru. Istotnym celem tej metody jest synteza małych dendronów reagujących następnie z rdzeniem dając finalny dendrymer. Problem w tej metodzie jest związany z ograniczeniami sterycznymi. Dendrony te muszą być niewielkie, aby nie zachodziło zjawisko przesłaniania (maskowania) punktu ogniskowego (rdzenia). W konsekwencji tylko małe dendrymery mogą być syntezowane tą metodą. Oczyszczanie i synteza są łatwiejsze niż w przypadku syntezy rozbieżnej, dzięki czemu powstają produkty wolne od defektów [276].



Rys. 2.39. Synteza zbieżna dendrymerów (Y i X to grupy reaktywne, Z - grupy chroniące, blokujące, S – grupy powierzchniowe, W – miejsce tworzącego się wiązania)

2.4.4. ZNACZENIE I ZASTOSOWANIE DENDRYMERÓW

Ze względu na unikalną strukturę i nietypowe właściwości dendrymerów oraz ich zdolność do reagowania zarówno na końcach cząsteczek, jak i w środku, zastosowanie tych związków w nauce, medycynie i technologii jest bardzo szerokie i nadal rośnie [277-280]. Godnymi uwagi obszarami wykorzystania tych konstrukcji molekularnych są rozpoznanie molekularne i samoorganizacja [281].

Dendrymery posiadają unikalne właściwości, takie jak rozpuszczalność w wodzie, ściśle określona struktura cząsteczki, kulisty kształt (dla większych cząsteczek dendrymerów) i możliwości modyfikacji grup końcowych (m.in. amidy, aminy, karbosilany, siloksany, estry, etery, fenyloacetyleny, różnorodne związki

organometaliczne, aminokwasy i kwasy nukleinowe, porfiryny, ftalocyjaniany, sacharydy, mezogeny, anionowe i kationowe grupy oraz różnorodne chromofory [282]).

W porównaniu z tradycyjnymi, chaotycznie rozgałęzionymi polimerami, dendrymery wykazują wiele korzyści [283]: posiadają ściśle określone odgałęzienia wychodzące z centralnego rdzenia, dużą liczbę końcowych grup funkcyjnych z możliwością ich kontrolowania, ściśle określoną, a nie średnią masę cząsteczkową [284], niską polidispersyjność [285].

Dendrymery wykazują własności biologiczne i przeciwwirusowe [286]. Mogą być stosowane jako produkty diagnostyczne, sztuczne enzymy i szczepionki [284], jako nośniki leków, układy dostarczające materiał genetyczny do komórek [287], jako nośniki molekuł w środkach kontrastujących NMR i rentgenografii oraz systemy rozprowadzania materiałów bioaktywnych (Newkome 1991) [288].

Dendrymery typu PAMAM pełnią znaczącą rolę w biologii i medycynie. Jest to związane z ich bardzo niską toksycznością i brakiem immunogeniczności, zwłaszcza gdy ich powierzchnia zawiera anionowe lub neutralne grupy, takie jak karboksylowe czy hydroksylowe. Dlatego też są one coraz częściej stosowane jako substancje zastępujące globularne białka w immunodiagnostyce oraz w zastosowaniach ekspresji genu *in vitro* [20PAMAM]. Blokują również wirus opryszczki zwykłej podłączony do komórek [289].

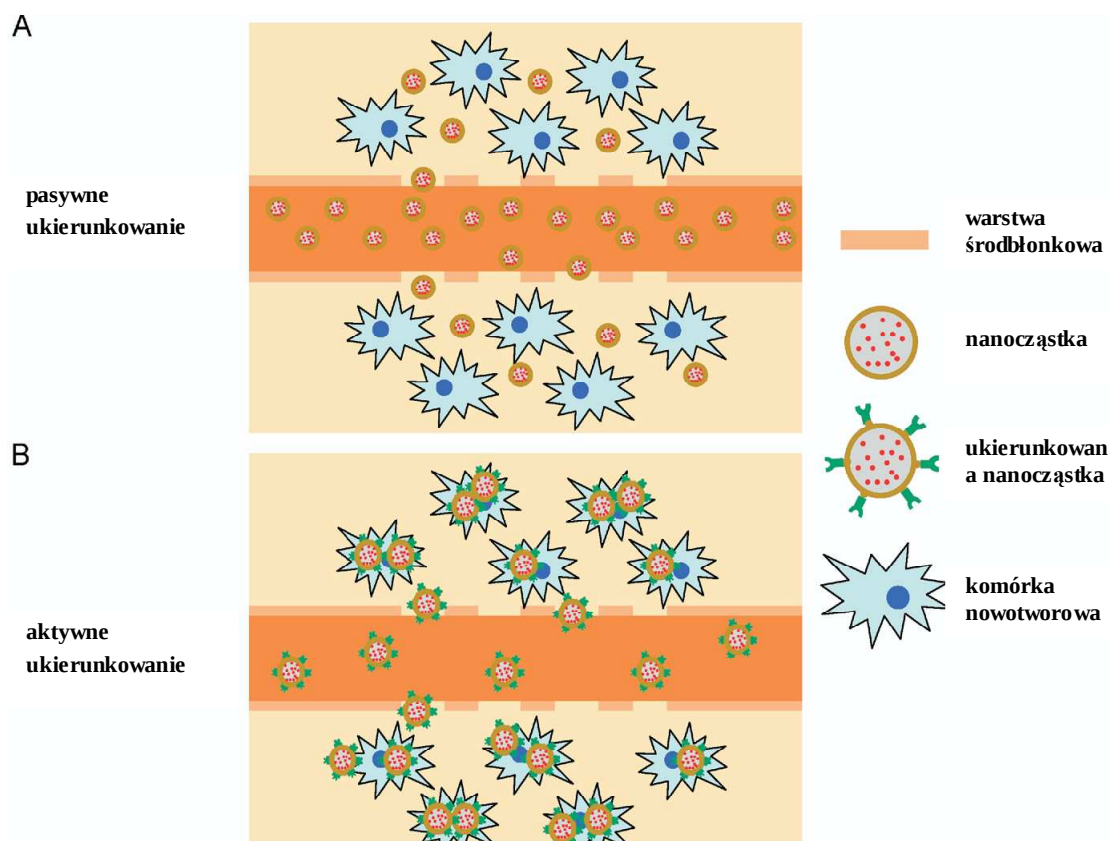
W cząsteczkach dendrymerów DAB występują tylko sprotonowane atomy azotu, co czyni je odpowiednimi niewirusowymi nośnikami DNA do komórek [290].

Ze względu na swoje szczególne właściwości, dendrymery badane są pod kątem ich przydatności jako nośników leków przeciwnowotworowych oraz materiałów genetycznych [291-292].

Dendrymery DAB piątej generacji stanowią alternatywę dla środków dotychczas stosowanych w fotodynamicznej terapii nowotworów [293].

Zdolność dendrymerów PAMAM do rozprowadzania leków przeciwnowotworowych i materiału genetycznego do komórek została przedstawiona przez Kukowską-Latało (1996) i Duncana oraz Malika (1996). Mogą być one również zastosowane do polepszenia rozpuszczalności leków, które wykazują słabą rozpuszczalność w wodzie [294].

Rysunek 2.40. przedstawia porównanie skuteczności dotarcia (A) nanocząstek (leku) oraz (B) nanocząstek ukierunkowanych (połączenia polimerów naturalnych lub syntetycznych z lekiem) do komórek nowotworowych.



Rys. 2.40. Schematyczne przedstawienie ukierunkowania nanocząsteczek do komórek nowotworowych

- (A) Nanocząstki są skupione w śródmiaższu nowotworu przez bierne wynaczynienie wynikające z nieszczelnego mikrokrażenia pokazanego jako szczelina w śródbłonkowej warstwie. W tym przypadku skuteczność docierania nanocząstek do komórek nowotworowych jest uwarunkowana miejscowym uwalnianiem leku w pobliżu komórek nowotworowych.
- (B) Ukierunkowane nanocząstki skupiają się również w śródmiaższu nowotworu, ale są tu aktywnie przechwytywane przez komórki nowotworu po utworzeniu połączeń ich ukierunkowanych antygenów z powierzchnią komórek nowotworowych. W tym przypadku leki uwalniane są wewnątrz komórek nowotworowych [295].

Dendrymery z powierzchnią modyfikowaną resztami węglowodanowymi, z wielokrotnymi układami peptydowych epitopów (fragmentów antygenowych rozpoznawanych przez ciało) są używane jako szczepionki, jako dendrytyczne wnęki (z ang. *dendritic box*) do zamykania cząsteczek gości oraz w formie sprzężonej dendrymer-białko lub dendrymer-przeciwciało [296-297].

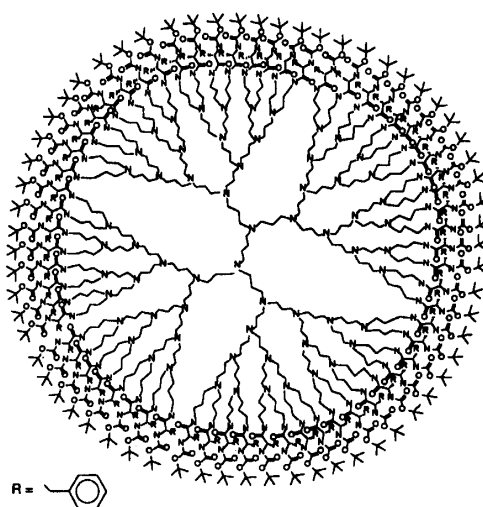
Dendrymery tworzone na bazie peptydów są badane jako nośniki genów [298]. Modyfikowane tłuszczami są zaangażowane w podwyższenie immunogenności syntetycznych peptydów [296].

Struktury dendrytyczne są użyteczne w projektowaniu elektronicznych i bioelektronicznych urządzeń np. zbiorników elektronowych [269], molekularnych łożysk kulkowych czy regulatorów przepływu we fluidach [297].

Dendrytyczne polimery mogą być zastosowane jako składniki w molekularnej nanotechnologii [299-300].

Dendrymery są obiecującymi układami makrocząsteczkowymi w magazynowaniu energii świetlnej i procesach fotochemicznych. Wykazują silną absorpcję światła, spowodowaną dużą ilością chromoforów zawartych w ich cząsteczkach. Absorpcja wzrasta wraz z podwyższaniem generacji, a co za tym idzie, wprowadzaniem coraz większej ilości grup chromoforowych. Absorbowana energia świetlna może być wydajnie przenoszona do rdzenia dendrymeru, aby następnie zostać wykorzystaną w reakcjach fotochemicznych. Dlatego też dendrymery są atrakcyjnymi kandydatami do wcielania się w rolę sztucznych komórek fotosyntetycznych [283]. Część z nich ma właściwości emitowania światła, co może prowadzić do nowych i nieoczekiwanych zastosowań.

Dla dendrymerów DAB i PAMAM o wyższej generacji duża ilość grup końcowych tworzy w środku dendrymeru wnękę, która jest zamknięta przez gęstą powierzchnię dendrymeru. Takie dendrymery mogą być zastosowane jako magazyny pamięci tymczasowej dla cząsteczek gości [265]:



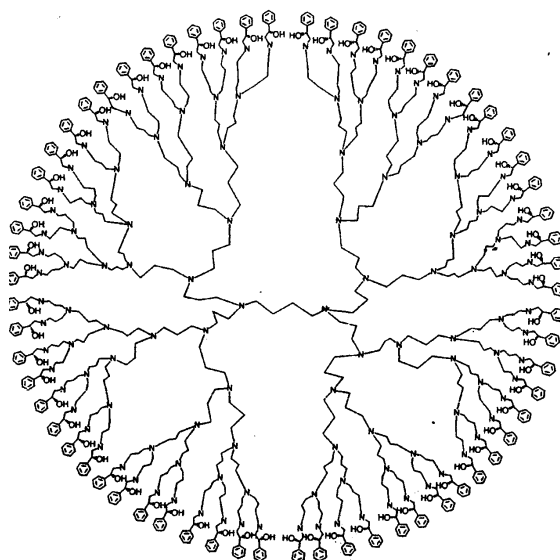
Rys. 2.41. Dendrymer DAB piątej generacji (z ang. *dendritic box*) o potencjalnym zastosowaniu jako magazyn pamięci tymczasowej dla cząsteczek gości

Bardzo ważną dziedziną, w której dendrymery i ich pochodne są szeroko stosowane, jest kataliza [301-302]. W porównaniu z polimerami organicznymi (np. polistyren) lub nieorganicznymi (np. dwutlenek krzemu), oferują dużo lepszą kontrolę ilości, kształtu i struktury miejsc katalitycznych oraz ich mikrośrodowiska. Łączą w sobie korzyści katalizatorów homo- i heterogenicznych. W katalizie homogenicznej można je w prosty sposób zregenerować, poddając katalizatory nanofiltracji [303].

Biorą udział m.in. w reakcjach hydroformylowania prowadzących do otrzymania aldehydów i alkoholi (kataliza homogeniczna) [302].

Dendrymery zawierające metale przejściowe w rdzeniu, rozgałęzieniach lub na powierzchni mogą uczestniczyć w katalizie jako wzorce tworzenia i stabilizowania monodispersyjnych metalicznych nanocząstek [304], a także pełnią rolę katalizatorów w różnorodnych reakcjach, takich jak uwodornienie olefin, hydroformylowanie, reakcje Heck'a, reakcje Dielsa-Aldera, kondensacja aldolowa, addycja Michaela, metateza (reakcja podwójnej wymiany) olefin, asymetryczna kataliza, epoksydacja, reakcje utleniania, reakcje redoks, kataliza Fischera-Tropscha, reakcje Friedela-Craftsa i Mukayamy, kataliza międzyfazowa (phase-transfer) i micellarna oraz wiele innych. Metalodendrymer van Koten'a katalizuje reakcję addycji polihalogenoalkanów do wiązania C=C. Dendrytyczny katalizator Chow'a Cu(II) – bis(oksazolina) katalizuje reakcję Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i imidem krotonylowym. Dendrymery DAB w połączeniu z metalami tworzą katalizatory dla wielu procesów chemicznych. Doskonale katalizują reakcje dekarboksylacji, uwodornienia olefin, utleniania tiolu do disulfidów, reakcje Mukayamy i Friedela-Craftsa i wiele innych. Metalodendrymer DAB-dendr-[N(CH₂PPh₂)₂PdCl₂]₁₆ jest doskonałym katalizatorem uwodornienia cyklopentadienu do cyklopentenu. Zmodyfikowany metalodendrymer DAB-dendr(NH₂)₃₂ ze skandem znalazł zastosowanie jako katalizator w reakcji tworzenia β-aminoketonu (reakcja Mukayamy) i w acetylowaniu Friedela-Craftsa [305].

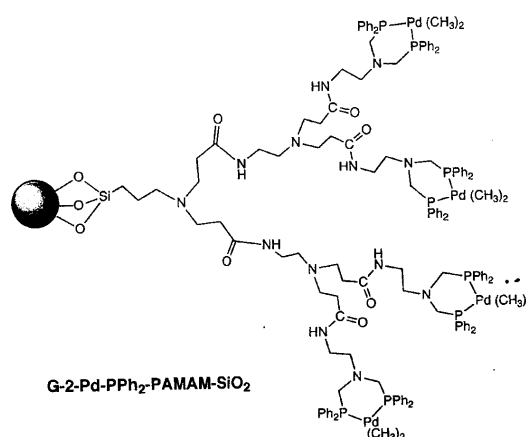
Modyfikowany DAB dendrymer z (R)-fenyloksiranem tworzy katalizator stosowany w asymetrycznej addycji dietylocynku do benzaldehydu.



Rys. 2.42. Dendrymer DAB modyfikowany (R)-fenyloksiranem [305]

Podobnie jak w przypadku metalodendrymerów na bazie DAB, kompleksy dendrymerów PAMAM z metalami, są wyśmienitymi katalizatorami dla wielu reakcji chemicznych. Metalodendrymery złożone z dendrymeru PAMAM różnych generacji w połączeniu z różnymi cząsteczkami i metalami wykazują zdolność katalizowania wielu różnorodnych reakcji, np. uwodornienia alkoholu allylowego do propan-1-olu, uwodornienia alkenów i ich izomeryzacji, reakcji redoks, reakcji Hecka, hydroformylowania, aminolizy, czy asymetrycznej redukcji ketonów.

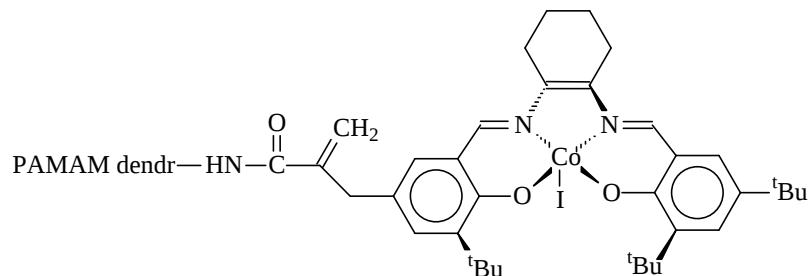
Dendrymer typu PAMAM z palladem (rysunek 2.43.) utworzony z rdzenia dwutlenku krzemowego jest używany jako katalizator w reakcjach Heck'a



Rys. 2.43. Metalodendrymer używany w reakcjach Heck'a [305]

Kompleks kobaltowy salenu (zasady Schiffa pochodnej aldehydu salicylowego) z dendrymerem PAMAM znalazł zastosowanie jako katalizator w reakcji rozkładu hydrolitycznego terminalnych grup epoksydowych:

:



Rys. 2.44. Metalodendrymer typu PAMAM używany jako katalizator w asymetrycznej katalizie [305]

3. OMÓWIENIE I DISKUSJA WYNIKÓW

Celem mojej pracy była synteza i badanie struktur układów z ugrupowaniem iminowym (podandów, kryptandów i dendrymerów) oraz wybranych kompleksów, cieszących się dużym zainteresowaniem ze względu na ich ogromne znaczenie w chemii koordynacyjnej, supramolekularnej, biochemii, biologii, medycynie i technologii. Tak wszechstronne zainteresowanie wynika z ich ciekawych właściwości, m.in. kompleksujących i katalitycznych.

W pracy otrzymałam trzydzieści trzy (w tym dwadzieścia trzy nowe) związki: podandy, kryptandy i dendrymery z ugrupowaniem iminowym oraz wybrane kompleksy iminowych podandów i kryptandów z metalami ziem rzadkich.

Struktury otrzymanych układów zostały potwierdzone za pomocą metod spektroskopowych NMR, IR, EPR, ESI-MS, różnicowej analizy termicznej (DTA) i obliczeń semiempirycznych.

Dla jednego z podandów została rozwiązana jego struktura metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach.

3.1. SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY PODANDÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM

W tym punkcie przedstawiłam wyniki badań ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze i ^{13}C , ^{15}N CPMAS NMR (w ciele stałym) dla jedenastu podandów, pochodnych tris(2-aminoetylo)aminy (tren) lub 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) i podstawionych o-hydroksyaldehydów lub benzaldehydów.

Dla nowego podandu *TFMSA* zostały również przedstawione wyniki badań rentgenostrukturalnych.

3.1.1. Synteza i badanie struktury podandów na bazie tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i o-hydroksyaldehydów

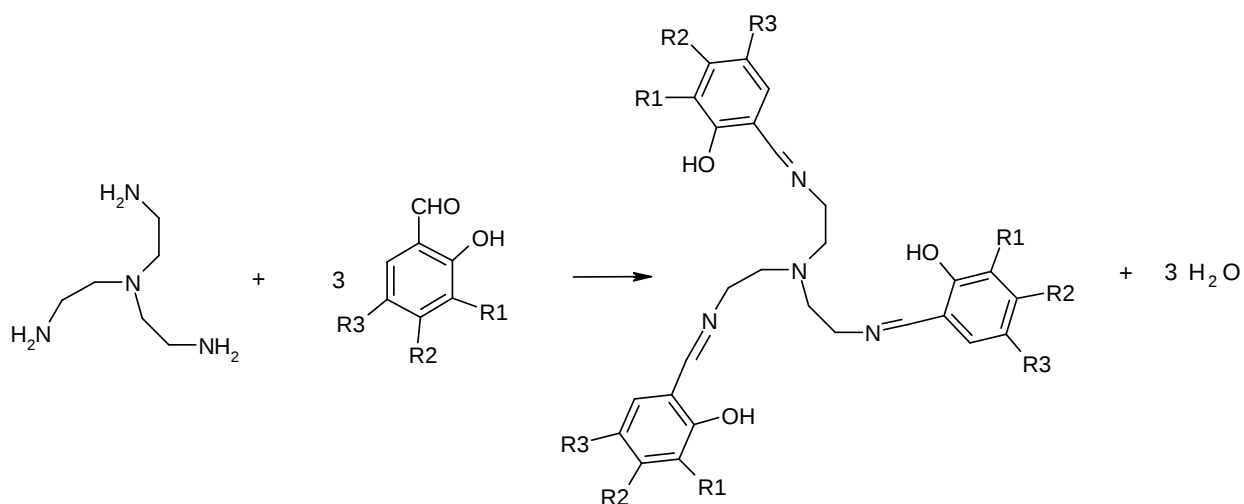
Otrzymałam trzy znane [306]:

- tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_35\text{-Cl saltren}$) (1);
 - tris((2-(3,5-dichloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_33,5\text{-diCl saltren}$) (2);
 - tris((2-(5-nitro-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_35\text{-NO}_2\text{ saltren}$) (3);
- oraz cztery nowe iminowe podandy, pochodne trenu i o-hydroksyaldehydów:
- tris((2-(3,5-dibromo-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_33,5\text{-diBr saltren}$) (4)
 - tris((2-(3-chloro-5-nitro-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_33\text{Cl-5NO}_2\text{ saltren}$) (5);
 - tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($TFMSA$) (6);
 - tris((2-(9-formylo-8-hydroksyjulolidyno)amino)etylo)amina ($TFHJ$) (7);

Iminowe podandy 1-7 były otrzymywane w reakcji [1 + 3] kondensacji pierwszorzędowej aminy (tren) z odpowiednim aldehydem aromatycznym, posiadającym grupę OH w pozycji orto w stosunku do grupy karbonylowej, według schematów przedstawionych na rysunkach 3.1. i 3.2.

Szczegóły syntezy iminowych podandów, pochodnych trenu i o-hydroksyaldehydów, wraz z analizą elementarną, temperaturami topnienia i wynikami badań IR przedstawiłam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.1.1.

Celem badań było ustalenie struktury nowych podandów z ugrupowaniem iminowym oraz określenie równowag tautomerycznych form OH i NH w tych układach. Rozszerzenie badań strukturalnych o ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze i ciele stałym dla opisanych w literaturze iminowych podandów miało na celu pomóc w ustaleniu tej równowagi. Różnice między wartościami przesunięć chemicznych iminowych atomów azotu dla podandów z wewnątrzczasteczkowym wiązaniem wodorowym i bez niego, są miarą procesu przeniesienia protonu od atomu tlenu do atomu azotu.



Rys. 3.1. Schemat reakcji otrzymywania iminowych podandów, pochodnych tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i o-hydroksyaldehydów:

H₃5-Clsaltren (R₁=H, R₂=H, R₃=Cl) (**1**);

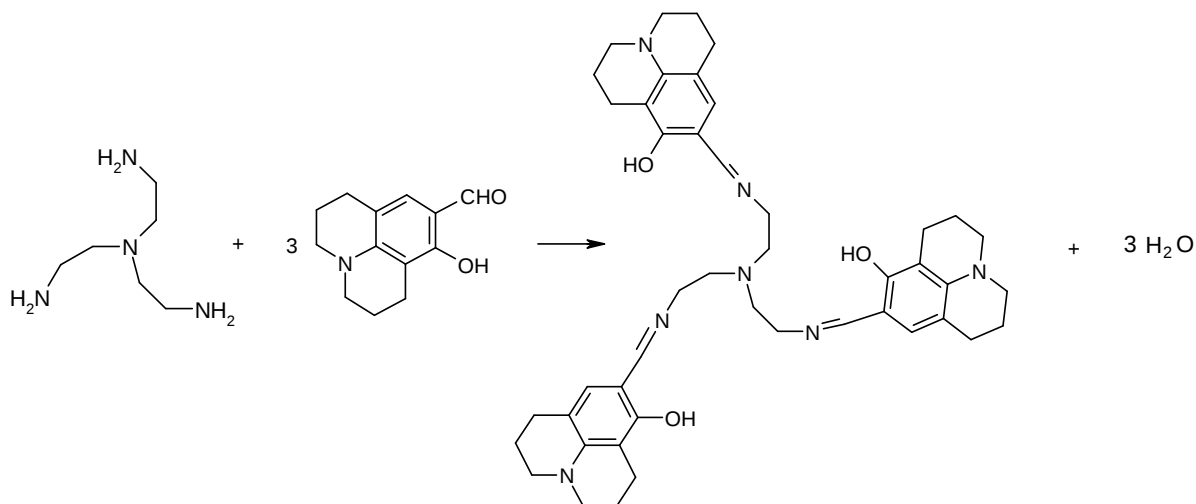
H₃3,5-diClsaltren (R₁=Cl, R₂=H, R₃=Cl) (**2**);

H₃5-NO₂saltren (R₁=H, R₂=H, R₃=NO₂) (**3**);

H₃3,5-diBrsaltren (R₁=Br, R₂=H, R₃=Br) (**4**);

H₃3Cl-5NO₂saltren (R₁=Cl, R₂=H, R₃=NO₂) (**5**);

TFMSA (R₁=CHO, R₂=H, R₃=CH₃) (**6**)



Rys. 3.2. Schemat reakcji otrzymywania THFJ (**7**)

Podandy były badane za pomocą metod spektroskopowych ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze chloroformowym i DMSO oraz ^{13}C , ^{15}N NMR ciele stałym.

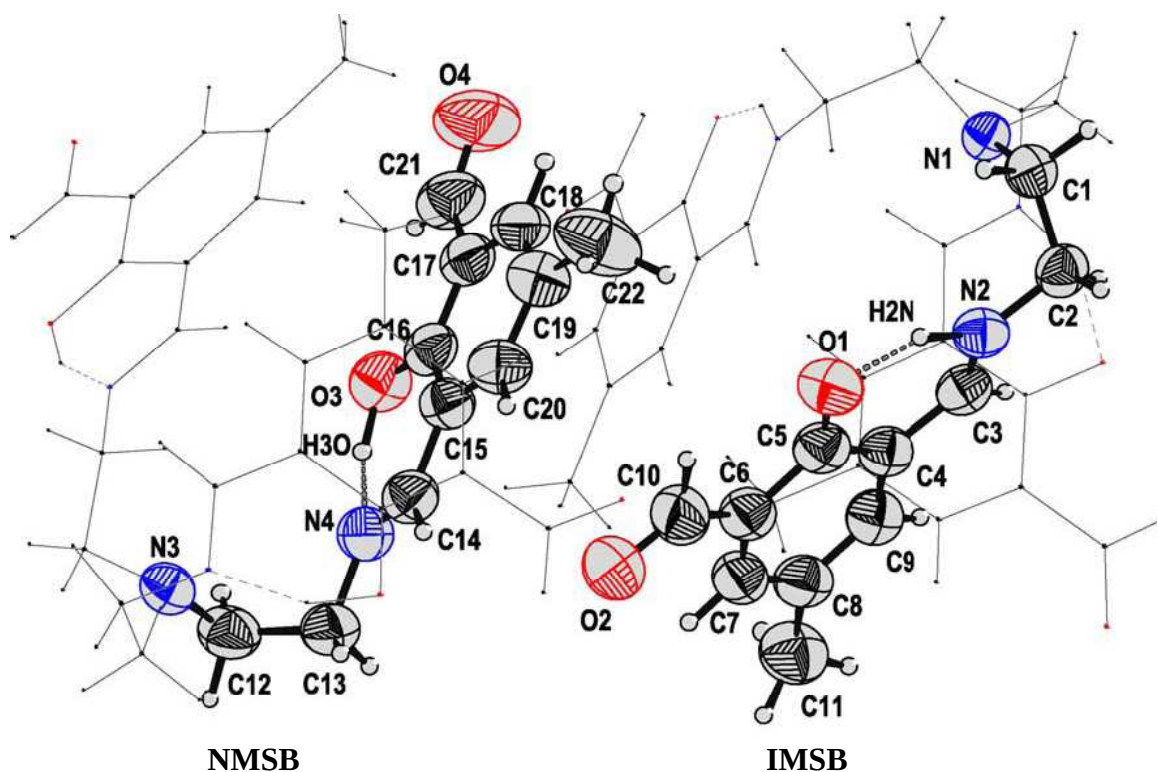
Do badań rentgenostrukturalnych wyhodowałałam kryształy tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)aminy (TFMSA).

Wyniki badań rentgenostrukturalnych dla TFMSA przedstawiłam w punkcie 3.1.1.1., natomiast badania NMR w roztworze i ciele stałym oraz ich rezultaty opisałam w punkcie 3.1.1.2.

3.1.1.1. Analiza rentgenostrukturalna iminowego podandu: tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)aminy (TFMSA)

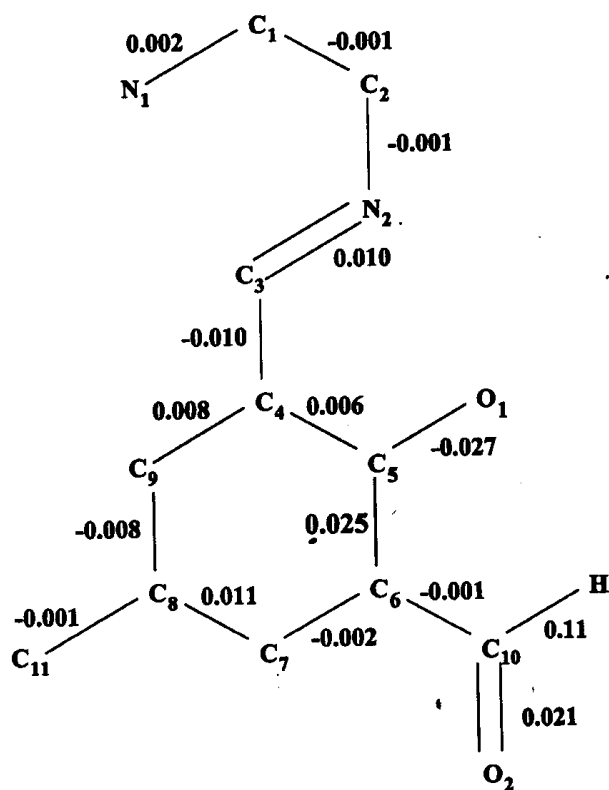
Strukturę TFMSA wyznaczono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach [307].

Na rysunku 3.3. przedstawiono oznakowanie atomów dwóch form TFMSA o odmiennych rodzajach wiązań wodorowych.



Rys. 3.3. Struktury dwóch form o odmiennych rodzajach wiązań wodorowych: neutralna forma NMSB oraz jonowa forma IMSB

Różnice w wartościach parametrów strukturalnych dla obu form przedstawiono na rysunku 3.4.



Rys. 3.4. Wybrane różnice w średnich wartościach długości wiązań [Å] dla neutralnej i jonowej formy: [$\langle \text{NMSB} \rangle - \langle \text{IMSB} \rangle$]

Szczegóły pomiarów rentgenowskich, obliczeń strukturalnych i dane krystaliczne dla tego związku podano w publikacji [307], natomiast wybrane wartości dotyczące mostków wodorowych przedstawiono w tabeli 3.1.

Tabela. 3.1. Wybrane parametry strukturalne wiązania wodorowego oraz najkrótszych odległości międzycząsteczkowych w *TFMSA*

Forma	Wiązanie wodorowe Donor-H...Akceptor	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	<(D...H...A) [°]
IMSB	N2-H2N...O1	1.14(4)	1.54(4)	2.562(3)	145(3)
NMSB	N4...H3O-O3	1.10(4)	1.54(4)	2.556(4)	154(3)
IMSB-NMSB	C1-H1A...O4	0.97(4)	2.58(4)	3.372(4)	138(3)
	C1H1B...O4	1.04(4)	2.62(4)	3.316(4)	124(3)
	C2-H2A...O1	1.00(4)	2.68(4)	3.760(4)	166(3)
	C3-H3...O1	0.97(4)	2.82(4)	3.760(4)	166(3)
	C12-H12A...O2	1.07(4)	2.48(4)	3.367(4)	140(3)
	C10...C20	—	—	3.354(4)	—

Wyniki uzyskane z rozwiązania struktury kryształu *TFMSA* ujawniają kilka ciekawych cech. Związek składa się z dwóch trójramiennych form, z których każda zawiera trzy nierównocenne ramiona (łańcuchy) i znajduje się w niezależnej części komórki elementarnej.

Obie formy mają kształt wnęki utworzonej przez trzy niezależne ramiona zawierające te same fragmenty iminowe oraz aromatyczne. Wszystkie ramiona są połączone z atomem azotu, który posiada wolną parę elektronową skierowaną do centrum wnęki. Geometrie tych trzech ramion są takie same w każdej formie, chociaż są one zupełnie różne, kiedy się porównuje obie formy istniejące w komórce elementarnej.

W formie jonowej (**IMSB**) atomy wodoru fragmentów iminowych są zlokalizowane przy atomach azotu (rysunek 3.3 i tabela 3.1.). W formie neutralnej (**NMSB**) wszystkie trzy atomy wodoru są zlokalizowane przy atomach tlenu.

To oznacza, że w **IMSB** występują jonowe $[O^{\cdot-}\cdots H-N^+]$ wiązania wodorowe, podczas gdy w **NMSB** obecne są tylko neutralne $[O-H\cdots N]$.

Jak wynika z tabeli 3.1., te dwa przypadki oddziaływań są całkowicie odmienne. Po pierwsze, neutralne wiązania wodorowe $[O-H\cdots N]$ są dużo silniejsze niż oddziaływania jonowe $[O^{\cdot-}\cdots H-N^+]$ i charakteryzuje je krótsza odległość donor $\cdots$ akceptor ($N\cdots O$). Ta odległość dla **NMSB** wynosi 2.556 Å, natomiast dla **IMSB** 2.562 Å. Neutralne wiązania wodorowe są również bardziej liniowe w porównaniu z drugą formą (wartości kątów mostków wodorowych dla pierwszego przypadku: 154° i dla drugiego: 145°). Niewielkie różnice w odległościach wodór $\cdots$ akceptor ($H\cdots A$) wynikają z błędów związanych z parametrami atomu wodoru.

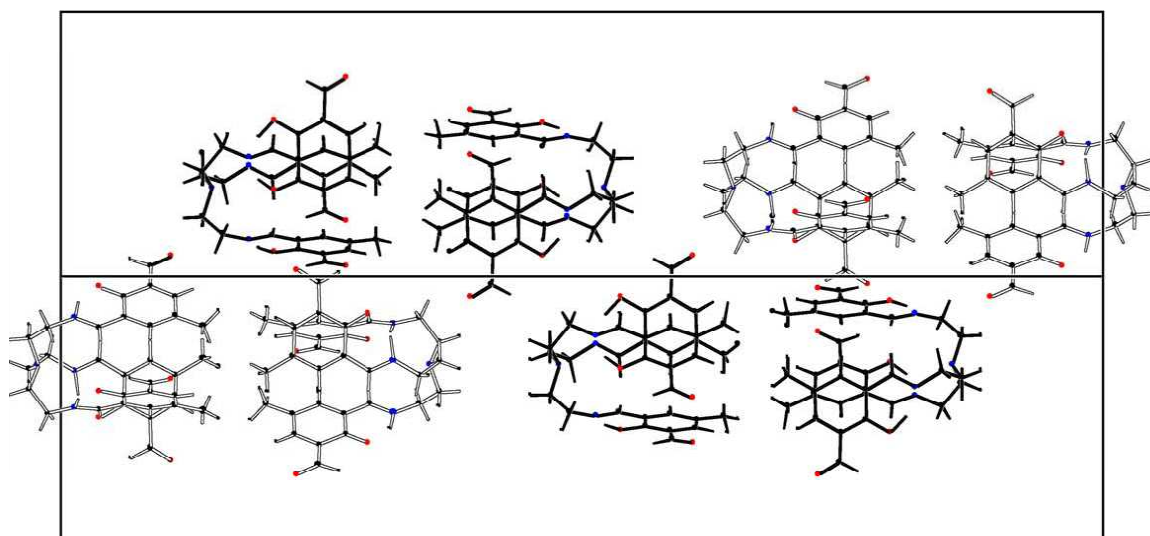
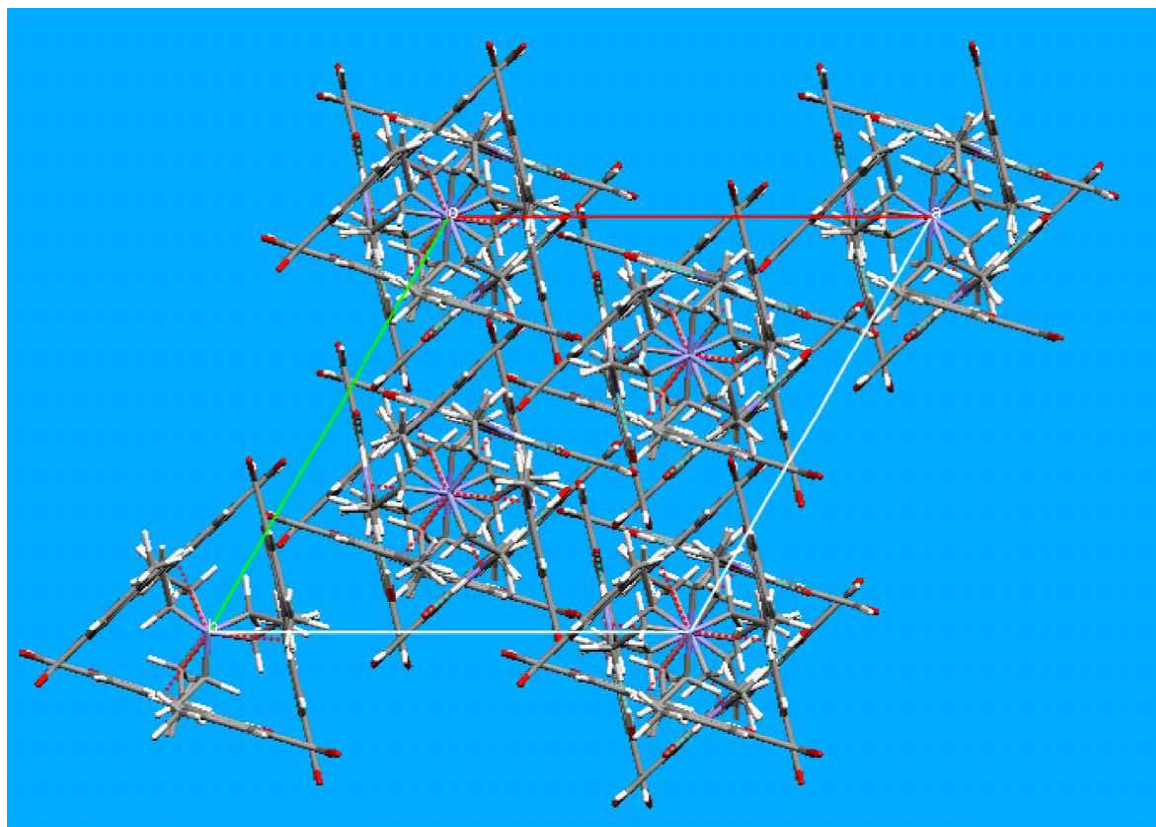
Przy porównywaniu geometrii **NMSB** i **IMSB**, największe różnice w średnich długościach odpowiadających sobie wiązań w obu formach obserwuje się dla:

CO (-0.025 Å), C_{ald}O (0.020 Å), C5C6 (0.021 Å), C4C3 (-0.013 Å) i C=N (0.012 Å) (rysunek 3.4.).

Te różnice wynikają z rozmieszczenia gęstości elektronowej w układzie, w którym występuje różnica lokalizacji protonu w wiązaniu wodorowym.

Oddziaływania między aromatycznymi fragmentami obu form mogą być siłą powodującą zmiany w wiązaniach wodorowych. Strukturalne różnice pomiędzy neutralnymi i jonowymi formami pokazują całkiem silne sprzężenie gęstości elektronowej fragmentów aromatycznych i najbliższego wiązania wodorowego.

Uporządkowanie cząsteczek w sieci krystalicznej przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Upakowanie 3D cząsteczek w kryształach *TFMSA*: (a) rzut na płaszczyznę (001), (b) kolumny trójramiennych cząsteczek.

3.1.1.2. Analiza widm NMR w roztworze i ciele stałym iminowych podandów

Technika ^{15}N NMR zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym jest bardzo dobrą metodą badania struktury związków z ugrupowaniem iminowym, a w przypadku zasad Schiffa, pochodnych o-hydroksyaldehydów, doskonale nadaje się oceny pozycji protonu w wiązaniu wodorowym. Dla niezwiązanej wiązaniem wodorowym grupy OH, przesunięcie chemiczne iminowego atomu azotu wynosi około -60 ppm, a dla formy z całkowitym przeniesieniem protonu do tego atomu azotu około -240 ppm.

Dodatkowych informacji udzielają przesunięcia chemiczne grupy protonu grupy OH w widmie protonowym oraz przesunięcia chemiczne atomów węgla C-2.

Przesunięcie protonu grupy OH w kierunku mniejszego natężenia pola świadczy o tworzeniu się wewnątrzcząsteczkowego wodorowego wiązania. W przypadku słabych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych wielkość przesunięcia chemicznego grup hydroksylowych jest bliska wartościom odpowiadającym wolnym grupom OH. Dla bardzo silnych wiązań wodorowych wewnątrz- i międzycząsteczkowych przesunięcia chemiczne protonów grup hydroksylowych mogą osiągać wartości rzędu 18-21 ppm.

Dla struktury z protonem zlokalizowanym przy atomie tlenu wartość przesunięcia chemicznego atomu węgla C-2 jest bliska 155 ppm, natomiast dla tautomeru NH jest przesunięta w dół pola do około 180 ppm.

Wyniki uzyskane z widm ^{13}C i ^{15}N NMR w ciele stałym są zgodne ze strukturą rentgenograficzną, należy jednak pamiętać, że widmo NMR CPMAS jest otrzymane z proszku, który może być mieszaniną prawdopodobnych form tautomerycznych, w przeciwieństwie do struktury rentgenowskiej wyznaczanej z monokryształu [308].

3.1.1.2.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze oraz ^{13}C i ^{15}N NMR CPMAS (w ciele stałym) iminowych podandów, pochodnych trenu i o-hydroksyaldehydów

Badane zasady Schiffa podzieliłam na trzy grupy ze względu na rodzaj aldehydu biorącego udział w ich tworzeniu:

I. Pochodne trenu i podstawionych monoaldehydów salicylowych

- | | | |
|---|-------------------------------|--------------------|
| 1 | $H_35\text{-Cl saltren}$ | (R1 = H, R2 = Cl) |
| 2 | $H_{3,5}\text{-diCl saltren}$ | (R1 = Cl, R2 = Cl) |

- 3 $H_35-NO_2saltren$ ($R_1 = H, R_2 = NO_2$)
 4 $H_33,5-diBrsaltren$ ($R_1 = Br, R_2 = Br$)
 5 $H_33Cl-5NO_2saltren$ ($R_1 = Cl, R_2 = NO_2$)

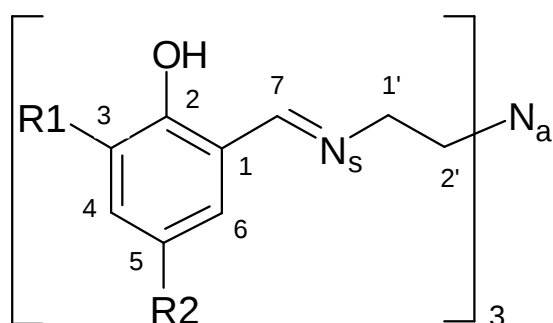
II. Pochodna trenu i dialdehydu

- 6 $TFMSA$ ($R_1 = CHO, R_2 = CH_3$)

III. Pochodna trenu i monoaldehydu o trzech skondensowanych pierścieniach

- 7 $TFHJ$

Wzory badanych związków z grupy I wraz z oznaczeniami atomów węgla pokazano na rysunku 3.6.



Rys. 3.6. Badane iminowe podandy, pochodne trenu i podstawionych aldehydów salicylowych: $H_35-Cl saltren$ (1), $H_33,5-diCl saltren$ (2), $H_35-NO_2 saltren$ (3), $H_33,5-diBrsaltren$ (4), $H_33Cl-5NO_2 saltren$ (5)

Widma 1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze były mierzone w $CDCl_3$ w temperaturach 303 K dla związków 1, 2 i 4 oraz 223 K dla związków 2 i 4, natomiast dla związków 3 i 5, z uwagi na ich słabą rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych, widma wykonano w DMSO w temperaturze 303 K.

Dla wszystkich związków tej grupy wykonano również pomiary ^{13}C i ^{15}N NMR w ciele stałym stosując glicynę i nitrometan jako wzorce wewnętrzne.

Przesunięcia chemiczne sygnałów protonowych, węglowych i azotowych zmierzone w roztworze chloroformowym i DMSO umieściłam w tabeli 3.2., a zmierzone w ciele stałym w tabeli 3.3.

Tabela 3.2. Przesunięcia chemiczne ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze chloroformowym lub DMSO dla podandów, pochodnych tren i o-hydroksyaldehydów

Związek	Rozpuszczalnik.	T [K]		Pozycja											
				1	2	3	4	5	6	7	1'	2'	N _s	N _a	OH
<i>H</i> ₃ 5- <i>Cl</i> saltren (1)	CDCl ₃	303	¹ H	—	—	6.90	7.26	—	6.30	7.88	3.58	2.86	—	—	13.72
			¹³ C	123.5	159.5	118.1	132.5	119.0	131.3	165.1	56.4	54.6	—	—	—
			¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-84.8	-350.6	—
<i>H</i> ₃ 3,5- <i>diCl</i> saltren (2)	CDCl ₃	303	¹ H	—	—	—	7.38	—	6.50	7.97	3.64	2.90	—	—	14.79
			¹³ C	118.3	158.1	123.0	132.8	122.3	129.0	165.1	55.7	55.7	—	—	—
			¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-107.4	-349.8	—
		223	¹³ C	117.1	160.3	123.6	133.6	121.4	129.0	165.5	54.4	54.3	—	—	—
			¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-129.2 ¹ J _{NH} =33Hz	-351.1	—
<i>H</i> ₃ 5- <i>NO</i> ₂ saltren (3)	DMSO	303	¹ H	—	—	6.46	7.84	—	8.10	8.54	3.72	2.92	—	—	14.10
			¹³ C	113.8	177.7	122.7	129.3	134.2	132.8	167.7	50.7	53.5	—	—	—
			¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-185.4	-353.0	—
<i>H</i> ₃ 3,5- <i>diBr</i> saltren (4)	CDCl ₃	303	¹ H	—	—	—	7.70	—	6.72	7.95	3.64	2.90	—	—	14.95
			¹³ C	118.7	159.8	109.0	132.7	113.1	138.5	165.0	55.3	55.1	—	—	—
			¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-114.0	-350.9	—
		223	¹³ C	117.1	162.7	107.9	132.8	114.5	138.5	165.5	53.6	54.3	—	—	—
			¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-141.7 ¹ J _{NH} =40Hz	-350.9	—
<i>H</i> ₃ 3 <i>Cl</i> -5 <i>NO</i> ₂ saltren (5)	DMSO	303	¹ H	—	—	—	7.90	—	7.34	8.47	3.74	2.94	—	—	~14
			¹³ C	119.8	166.3	112.6	132.3	141.4	139.2	166.8	50.4	53.3	—	—	—
			¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	b	-351.1	—

b - sygnał w roztworze DMSO nie został zaobserwowany

Tabela 3.3. Przesunięcia chemiczne ^{13}C i ^{15}N NMR zmierzone w ciele stałym dla podandów, pochodnych tren i o-hydroksyaldehydów

Związek		Pozycja										
		1	2	3	4	5	6	7	1'	2'	N _s	N _a
<i>H₃5-Cl</i> saltren (1)	^{13}C	b	160.2	b	b	b	b	166.6 164.4	b	b	—	—
	^{15}N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-78.7 -87.8 -97.6	-349.6
<i>H₃3,5-diCl</i> saltren (2)	^{13}C	118.5 117.6	159.1 148.4	124.3* 124.2*	134.4 sz.	123.2* 120.6*	131.4 129.6	165.5 164.7	55.8	55.8	—	—
	^{15}N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-117.1 -128.6	-350.4
<i>H₃5-NO₂</i> saltren (3)	^{13}C	114.8 114.2 111.8	180.9 179.5 168.5	b	b	b	b	169.0 167.8 164.9	b	b	—	—
	^{15}N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-213.4 -196.0 -103.8	-351.8 -12.1 (NO ₂)
<i>H₃3,5-diBr</i> saltren (4)	^{13}C	118.5	162 sz.	108 b.sz.	132.6	108 b.sz.	139.9	165.7	55.5	54.3	—	—
	^{15}N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-145.2	-350.3
<i>H₃3Cl-5NO₂</i> saltren (5)	^{13}C	120.6	167.2	114.2	134.6	141.3 142.7	142.8	167.2	52.8	56.8 57.8	—	—
	^{15}N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-208.5	-352.3 -13.0 (NO ₂)

* - przypisanie sygnałów może być zamienne

b – przypisanie sygnałów było niemożliwe, ze względu na istnienie trzech form w ciele stałym, przez co sygnały pochodzące od atomów węgla każdej z tych form nakładały się na siebie

sz. (b.sz.) – szeroki (bardzo szeroki) sygnał

Dla tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)aminy (*H₃5-Clsaltren*) – związku opisanego w literaturze - zostały wykonane badania NMR w roztworze chloroformowym i w ciele stałym w celu ustalenia równowagi tautomerycznej form OH i NH.

Wartości przesunięcia protonowego grupy hydroksylowej ($\delta_{\text{OH}} = 13.72$ ppm) (u Maleka nie zaobserwowano tego sygnału [306]) oraz przesunięcia azotowego iminowego atomu azotu ($\delta_{\text{Ns}} = -84.8$ ppm) dla *H₃5-Clsaltren* w roztworze chloroformowym wskazują na przewagę formy OH nad NH w tym związku i tworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego O-H...N o średniej sile.

W widmie azotowym ^{15}N CPMAS pojawiają się trzy sygnały w zakresie niskiego pola (-78.7, -87.8 oraz -97.6 ppm), które mogą świadczyć o istnieniu trzech nierównocennych ramion (łańcuchów) w cząsteczce związku lub trzech struktur o różnej sile wiązań wodorowych.

Rozwiązania tego problemu można by szukać w ilości sygnałów pochodzących od alifatycznego atomu azotu N_a , gdyby nie fakt, iż jego wrażliwość na duże różnice przesunięć chemicznych iminowych atomów azotu w badanych związkach jest niewielka (przesunięcia chemiczne sygnałów aminowych atomów azotu dla wszystkich badanych podandów grupy I są zlokalizowane w wąskim zakresie od -349.6 do -352.3 ppm, podczas gdy zakres przesunięć chemicznych sygnałów iminowych atomów azotu zawiera się między -78.7 a -213.4 ppm). Dlatego też rozważania strukturalne na podstawie wartości przesunięć chemicznych alifatycznego atomu azotu w omawianych zasadach Schiffa nie rozwiązują problemu.

W takiej sytuacji konieczne jest rozwiązanie struktury kryształów badanych podandów metodą rentgenograficzną.

Struktura *H₃5-Clsaltren* została rozwiązana przez Kanesato [309], który stwierdził, że komórkę elementarną *H₃5-Clsaltren* stanowi jedna cząsteczka tworząca trzy wiązania wodorowe o różnej sile. Tym wiązaniom wodorowym przypisał trzy różne długości: $\text{O1}\cdots\text{N1} = 2.619 \text{ \AA}$, $\text{O2}\cdots\text{N2} = 2.566 \text{ \AA}$, $\text{O3}\cdots\text{N3} = 2.563 \text{ \AA}$.

Stosunkowo niewielkie różnice w długości wiązań wodorowych oraz niewielka wrażliwość przesunięć chemicznych węgla C-2 na pozycję protonu, dają w efekcie tylko jeden sygnał C-2 w widmie ciała stałego tego związku (tabela 3.3.).

Dla tris((2-(3,5-dibromo-2-salicylideno)amino)etylo)aminy (*H₃3,5-diBrsaltren*) oraz tris((2-(3,5-dichloro-2-salicylideno)amino)etylo)aminy (*H₃3,5-diClsaltren*) obserwuje się większy, niż w przypadku *H₃5-Clsaltren*, udział formy NH z przeniesionym protonem od atomu tlenu do iminowego atomu azotu. Wartości przesunięć protonowych grup

hydroksylowych –OH i przesunięć azotowych iminowych atomów azotu, mierzone w roztworze chloroformowym w temperaturze 303 K, wynoszą odpowiednio: $\delta_{\text{OH}} = 14.95$ i $\delta_{\text{N}_5} = -114.0$ ppm (dla *H₃3,5-diBrsaltren*) oraz $\delta_{\text{OH}} = 14.79$ i $\delta_{\text{N}_5} = -107.0$ ppm (dla *H₃3,5-diClsaltren*).

W temperaturze 223K obydwa sygnały są przesunięte w stronę wyższego natężenia pola (-141.7 oraz -129.2 ppm odpowiednio dla *H₃3,5-diBrsaltren* i *H₃3,5-diClsaltren*), co wskazuje na przesunięcie równowagi w stronę formy NH w porównaniu z tym, co zaobserwowano w temperaturze pokojowej. W obu widmach azotowych w niskiej temperaturze zmierzone zostały stałe sprzężenia przez jedno wiązanie azot-proton ($^1J_{\text{NH}} = 40$ i 33 Hz odpowiednio dla *H₃3,5-diBrsaltren* i *H₃3,5-diClsaltren*).

Porównując wartości przesunięć chemicznych iminowych atomów azotu w związkach *H₃3,5-diBrsaltren* i *H₃3,5-diClsaltren* można wysnuć wniosek, że w pochodnej dibromo równowaga tautomeryczna jest przesunięta w stronę formy NH bardziej, niż ma to miejsce w przypadku pochodnej dichloro.

Podobna zależność została zaobserwowana dla tych związków w ciele stałym: -145.2 ppm dla *H₃3,5-diBrsaltren* i -117.1 oraz -128.6 ppm dla *H₃3,5-diClsaltren*). Dwa sygnały azotowe dla *H₃3,5-diClsaltren* świadczą o istnieniu dwóch form w tych warunkach (tabela 3.3.). To zróżnicowanie jest w pełni widoczne w widmie ^{13}C CPMAS, gdzie w zakresie aromatycznym pojawiają się dwie grupy sygnałów.

Dwa iminowe podandy: tris((2-(5-nitro-2-salicylideno)amino)- etylo)amina (*H₃5-NO₂saltren*) i tris((2-(3-chloro-5-nitro-2-salicylideno)amino)etylo)amina (*H₃3Cl-5NO₂saltren*) są nierozpuszczalne w chloroformie, dlatego też badania przeprowadzano w DMSO – rozpuszczalniku, w którym eksperyment w niskich temperaturach jest wykluczony.

Dla obu związków wartości przesunięć chemicznych protonów grup OH i przesunięć azotowych iminowych atomów azotu, mierzone w roztworze DMSO w temperaturze 303 K, wynoszą: $\delta_{\text{OH}} = 14.10$ i $\delta_{\text{N}_5} = -185.0$ ppm dla *H₃5-NO₂saltren* oraz $\delta_{\text{OH}} \cong 14$ ppm i brak sygnału pochodzącego od iminowego atomu azotu δ_{N_5} dla *H₃3Cl-5NO₂saltren*.

Prawdopodobną przyczyną braku tego sygnału w widmie azotowym *H₃3Cl-5NO₂saltren* może być niewielka rozpuszczalność tego związku w DMSO i rozszerzenie sygnału spowodowane dużą lepkością rozpuszczalnika oraz dynamiczne rozszerzenie połączone z procesem wymiany protonu. Porównując widma azotowe w roztworze DMSO z widmami azotowymi w ciele stałym tego związku można jedynie przypuszczać, że w obu

fazach są obecne struktury bardzo podobne. Wskazywać mogą na to podobne wartości węglowych przesunięć chemicznych w najbardziej czułych pozycjach: C-1 (119.8 oraz 120.6 ppm), C-2 (166.3 oraz 167.2 ppm) i C-7 (166.8 oraz 167.2 ppm), a także sygnał iminowego atomu azotu w zakresie wysokiego pola przy -208.5 ppm zaobserwowany w widmie ^{15}N CPMAS.

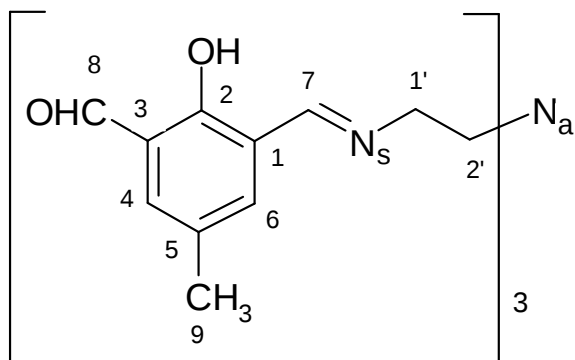
W ciele stałym $H_33Cl-5NO_2saltren$ występuje prawdopodobnie w dwóch formach (podwójne sygnały atomów węgla C-2' i C-5) ale różnice między nimi są znikome, na co wskazuje tylko jeden szeroki sygnał w zakresie charakterystycznym dla grupy iminowej w widmie azotowym CPMAS.

Inną sytuację, w ciele stałym, obserwuje się dla $H_35-NO_2saltren$. Zmierzono trzy grupy dobrze rozszczepionych sygnałów dla atomów węgla C-1, C-2 i C-7 oraz iminowych atomów azotu (tabela 3.3.). Wyniki te mogą przemawiać za istnieniem trzech różnych struktur lub trzech nierównocennych ramion. Dwie z nich, które mają zbliżone wartości węglowych przesunięć chemicznych (tabela 3.3.), są strukturami z przeniesionym protonem $[\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{N}^+]$. Trzecia struktura, w porównaniu z dwiema poprzednimi, posiada całkiem odmienne wartości przesunięć chemicznych we wszystkich charakterystycznych pozycjach. Wskazuje to na ustalenie się równowagi tautomerycznej form OH i NH.

Generalnie obniżenie temperatury powoduje przesunięcie równowagi tautomerycznej w kierunku formy NH. W ciele stałym ta równowaga jest bardziej przesunięta w stronę formy NH niż w roztworze (wyjątek stanowi trzecia struktura $H_35-NO_2saltren$ w ciele stałym tworząca formę OH z silnym wiązaniem wodorowym). Ponadto, we wszystkich azotowych widmach obu faz rejestrowano zawsze tylko jeden sygnał pochodzący od alifatycznego atomu azotu. Przesunięcia chemiczne tych sygnałów są zlokalizowane w wąskim zakresie (od -349.6 do -353.0 ppm), co oznacza, że przesunięcia chemiczne trzeciorzędowej grupy aminowej charakteryzują się niewielką wrażliwością na duże różnice przesunięć chemicznych grupy iminowej oraz atomów węgla. Dlatego też rozważania strukturalne na podstawie wartości przesunięć chemicznych alifatycznego atomu azotu w omawianych zasadach Schiffa sprawiają duże trudności.

Do zsyntezowanych przeze mnie podandów z ugrupowaniem iminowym należy również tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)amina (TFMSA), otrzymana w reakcji [1 + 3] kondensacji trenu z 2-hydroksy-5-metyloizoftalaldehydem.

Wzór badanego związku wraz z oznaczeniami atomów węgla przedstawiłam na rysunku 3.7.



Rys. 3.7. Badana tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)amina (*TFMSA*)

Badania NMR dla związku *TFMSA* wskazują na to, że jego struktura molekularna w roztworze CDCl_3 jest zupełnie inna niż w ciele stałym. W roztworze chloroformowym- d_3 w temperaturze pokojowej obserwuje się szybkie zmiany konformacyjne.

Wartości przesunięć chemicznych ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze i ciele stałym dla *TFMSA* przedstawiłam w tabeli 3.4.

Wartość przesunięcia chemicznego dla iminowego atomu azotu ($\delta_{\text{Ns}} = -99.6$ ppm) zmierzona w roztworze CDCl_3 , w temperaturze 303 K, wskazuje na to, że w tych warunkach protony zlokalizowane przy atomach tlenu tworzą wiązania wodorowe z iminowymi atomami azotu. Obniżenie temperatury powoduje przesunięcie równowagi tautomerycznej w kierunku tworzenia formy NH (sygnał od iminowego atomu azotu pojawia się przy -119.4 ppm, a stała sprzężenia dla wiązania NH wynosi $^1J_{\text{NH}} = 23.3$ Hz).

Analiza wartości przesunięcia chemicznego atomu węgla C-2 prowadzi do tego samego wniosku ($\delta_{\text{C2}} = 163.7$ ppm w temperaturze 303 K).

Widma ^{13}C i ^{15}N CPMAS przedstawiają inną sytuację od obserwowanej w roztworze. We wszystkich widmach w ciele stałym widoczna jest superpozycja dwóch grup sygnałów. To oznacza, że w tej fazie obecne są dwie formy tautomeryczne (bez przeniesienia i z przeniesieniem protonu od atomu tlenu grupy OH do atomu azotu grupy $\text{CH}=\text{N}$), co jest zgodne z wynikami badań rentgenostrukturalnych (pkt 3.1.1.1.).

Analiza widma ^{15}N NMR (tabela 3.4.) prowadzi do stwierdzenia, że te dwie części różnią się pozycją protonu w wewnątrzcząsteczkowym mostku wodorowym.

Tabela 3.4. Przesunięcia chemiczne ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze chloroformowym i cieple stałym dla *TFMSA*

Pozycja	CDCl_3 303 K	CPMAS
C-1	119.2	119.5 119.2
C-2	163.7	171.5 164.9
C-3	124.1	123.8 122.8
C-4	132.0	132.5 128.9
C-5	126.3	125.5 124.8
C-6	138.1	139.8 138.7
C-7	165.9	167.0 165.1
C-8	19.9	20.7 19.8
C-9	189.2	188.3 187.1
C-1'	56.6	57.8 55.9
C-2'	55.3	55.9 53.8
N _s	-99.6*	-153.3 -103.5
N _a	-351.0*	-352.3 -351.0

* - w temperaturze 223 K $\delta_{\text{N}_s} = -119.4$ ppm, $^1J_{\text{NH}} = 23.3$ Hz, $\delta_{\text{N}_a} = -351.8$ ppm

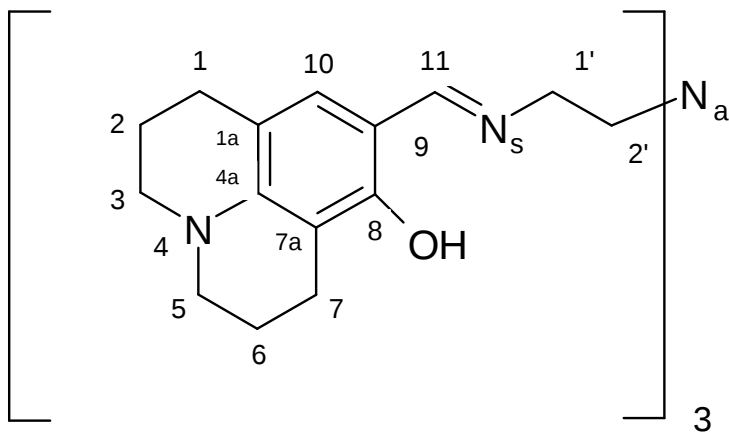
(N_s – iminowy atom azotu, N_a – aminowy atom azotu)

Pierwszy sygnał (-103.5 ppm) został przypisany tautomerowi z grupą OH związaną wiązaniem wodorowym z iminowym atomem azotu [O-H...N] (podobnie jak w widmie chloroformowym), natomiast drugi sygnał (-153.3 ppm) przypisano tautomerowi z formą NH, w którym występują jonowe [O⁻...H-N⁺] wiązania wodorowe.

Wniosek ten można potwierdzić analizując chemiczne przesunięcia atomów węgla C-2. W zakresie typowym dla tego atomu znajdują się dwa sygnały: sygnał niskiego pola (171.5 ppm) przypisany formie NH oraz sygnał (164.9 ppm) pochodzący od formy z grupą OH. Niestety wrażliwość sygnałów pochodzących od pozostałych atomów węgla na pozycję protonu w wewnątrzcząsteczkowym mostku wodorowym, jest zbyt mała, aby można było wyciągnąć definitywne wnioski.

Ostatnim związkiem z serii iminowych podandów pochodnych trenu jest tris((2-(9-formylo-8-hydroksyjulolidyno)amino)etylo)amina (*TFHJ*), która wymaga oddzielnego omówienia ze względu na różną (tak jak w przypadku *TFMSA*) od powyżej opisanych związków, strukturę użytego aldehydu (trzy skondensowane pierścienie).

Wzór badanego związku wraz z oznaczeniami atomów węgla przedstawiłam na rysunku 3.8.



Rys. 3.8. Badana tris((2-(9-formylo-8-hydroksyjulolidyno)amino)etylo)amina (*TFHJ*)

Wartości przesunięć chemicznych ¹³C i ¹⁵N NMR w roztworze chloroformowym i w ciele stałym dla *TFHJ* zebrałam w tabeli 3.5.

W roztworze chloroformowym CDCl₃, w temperaturze pokojowej, sygnał pochodzący od iminowego atomu azotu został zarejestrowany przy -160.8 ppm, co wskazuje na silne przeniesienie protonu w kierunku atomu azotu grupy iminowej.

Z powodu niewielkiej rozpuszczalności tego związku w temperaturze 223 K, nie udało się wykonać azotowych i węglowych widm NMR.

Wyniki uzyskane przy pomocy widm ^{13}C i ^{15}N CPMAS informują o istnieniu dwóch form tego związku w fazie stałej. Wartości przesunięć chemicznych iminowego atomu azotu w obu formach wynoszą -111.7 oraz -129.1 ppm, co wskazuje na to, że protony są przesunięte w stronę atomu tlenu bardziej, niż to miało miejsce w roztworze chloroformowym. Przyczyną takiego zachowania mogą być efekty steryczne wynikające z obecności dużych tricyklicznych struktur, które czynią przeniesienie protonu, od atomu tlenu do iminowego atomu azotu, w ciele stałym mniej efektywnym, niż w roztworze CDCl_3 .

Tabela 3.5. Przesunięcia chemiczne ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 oraz ^{13}C i ^{15}N NMR w ciele stałym dla *TFHJ*

		Pozycja																	
		1	2	3	5	6	7	8	9	10	1a	4a	7a	11	1'	2'	N _s	N-4	N _a
^1H	CDCl_3	2.56	1.93	3.21	3.21	1.96	2.72	—	—	6.07	—	—	—	7.59	3.44	2.78	—	—	—
^{13}C	CDCl_3	27.41	22.37	50.1	49.86	21.42	20.45	164.7	107.9	129.5	111.6	146.9	107.0	163.7	54.22	56.25	—	—	—
	CPMAS	b	b	b	b	b	b	159.8* 158.7	109.2* 107.7	129.7 129.2*	112.2* 111.5	146.9 145.7*	107.7* 104.5	166.9* 164.4	b	b	—	—	—
^{15}N	CDCl_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-160.8	-306.9	-350.2
	CPMAS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-129.1 -111.7	-309.6 -308.0	-355.7

* - podwójna całka

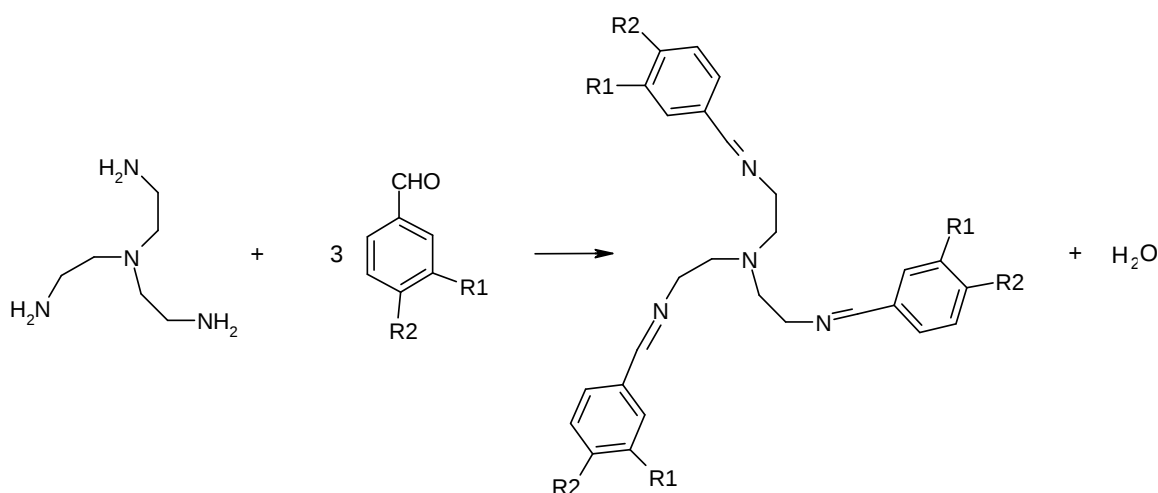
b- przypisanie sygnałów dla alifatycznych atomów węgla w widmie ciała stałego nie było możliwe

3.1.2. Synteza i badanie struktury podandów, pochodnych tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i podstawionych benzaldehydów

Zsyntezowałam dwa znane iminowe podandy

- tris((2-(4-chloro-2-benzylideno)amino)etylo)amina (4-Clbenzaltren) (**8**) [310]
- tris((2-(3-hydroksy-2-benzylideno)amino)etylo)amina (3-OHbenzaltren) (**9**) powstałe w wyniku reakcji [1 + 3] trenu z odpowiednim benzaldehydem.

4-Clbenzaltren oraz 3-OHbenzaltren były otrzymane w reakcji [1 + 3] kondensacji pierwszorzędowej aminy (tren) z odpowiednim aldehydem aromatycznym według schematu przedstawionego na rysunku 3.9.



Rys. 3.9. Schemat reakcji otrzymywania iminowych podandów, pochodnych trenu i podstawionych benzaldehydów: 4-Clbenzaltren ($\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Cl}$) (**8**); 3-OHbenzaltren ($\text{R}_1 = \text{OH}$, $\text{R}_2 = \text{H}$) (**9**)

Szczegóły syntezy badanych podandów wraz z analizą elementarną, temperaturami topnienia i wynikami badań IR przedstawiłam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.1.2.

Celem badań było określenie wartości azotowych przesunięć chemicznych dla iminowych podandów, w których nie występuje równowaga tautomeryczna $\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}$.

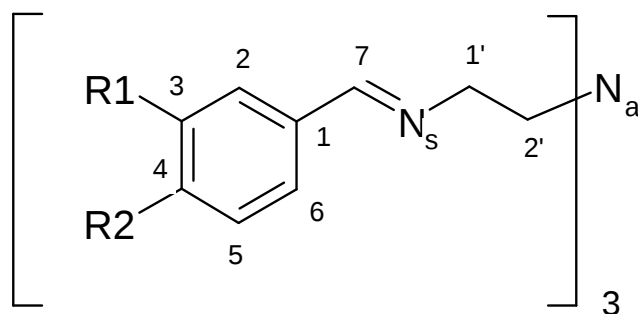
Różnice między wartościami przesunięć chemicznych iminowych atomów azotu dla podandów bez wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego i dla podandów, w których to oddziaływanie występuje, są miarą procesu przeniesienia protonu od atomu tlenu do atomu azotu.

W literaturze brak jest danych dotyczących temperatury topnienia oraz badań ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze i ciele stałym dla tych związków. Dla związku *3-OHbenzaltren* brakuje również opisu badań IR.

Struktura podandów była określana za pomocą metod spektroskopowych ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze DMSO. Dla związku *3-OHbenzaltren* wykonano dodatkowo widma węglowe i azotowe ^{13}C , ^{15}N CPMAS NMR.

3.1.2.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze oraz ^{13}C i ^{15}N CPMAS NMR iminowych podandów, pochodnych trenu i podstawionych benzaldehidów

Wzór ogólny badanych związków wraz z oznaczeniami atomów węgla pokazałam na rysunku 3.10.



Rys. 3.10. Badane iminowe pochodne trenu i podstawionych benzaldehidów:

4-Clbenzaltren ($\text{R1}=\text{H}$, $\text{R2}=\text{Cl}$) (**8**), *3-OHbenzaltren* ($\text{R1}=\text{OH}$, $\text{R2}=\text{H}$) (**9**)

Dla obu związków zostały wykonane widma ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w DMSO. Ponadto dla związku *3-OHbenzaltren* przeprowadzono eksperyment w ciele stałym.

Wyniki pomiarów w obu fazach umieściłam w tabeli 3.6.

W roztworze DMSO dla obu związków uzyskano bardzo zbliżone wartości przesunięć chemicznych iminowego atomu azotu (-48.2 oraz -50.4 ppm dla *4-Clbenzaltren*

Tabela 3.6. Przesunięcia chemiczne ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze DMSO i w ciele stałym dla iminowych podandów pochodnych trenu i podstawionych benzaldehydów (4-Clbenzaltren i 3-OHbenzaltren)

Pozycja	Związek							
	4-Clbenzaltren (8)			3-Ohbenzaltren (9)				
	DMSO			DMSO			CPMAS	
	^1H	^{13}C	^{15}N	^1H	^{13}C	^{15}N	^{13}C	^{15}N
1	—	128.7	—	—	138.1	—	136.6	—
2	7.52	129.2	—	7.14	114.0	—	112.5 111.4	—
3	7.39	135.3	—	—	158.0	—	160.8 157.9	—
4	—	135.6	—	6.84	118.2	—	123.2 121.9	—
5	7.39	135.3	—	7.21	130.0	—	128.6 127.8	—
6	7.52	129.2	—	7.01	119.8	—	121.3 120.1	—
7	8.12 8.1 ^a	160.0	—	8.15	161.7	—	165.8 162.5	—
1'	3.64	59.5	—	3.61	59.8	—	59.3 53.6	—
2'	2.88	55.2	—	2.84	55.7	—	47.0 41.2	—
N _s	—	—	-48.2	—	—	-50.5	—	-88.2 -78.6
N _a	—	—	-349.3	—	—	-347.6	—	-357.7
OH	—	—	—	~8.8	—	—	—	—

^a – dane literaturowe [311]

i 3-OHbenzaltren). Są to typowe wartości dla niezwiązanych wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym zasad Schiffa.

W widmie ciała stałego pochodnej 3-OHbenzaltren zostały zarejestrowane dwa sygnały w zakresie iminowym: -88.2 oraz -78.6 ppm. W porównaniu z sygnałem zmierzonym w roztworze przesunęły się one w stronę wyższego natężenia pola. Powodem takiego przesunięcia są prawdopodobnie słabe międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, które mogą się tworzyć w ciele stałym.

Dwa sygnały pochodzące od iminowego atomu azotu mogą świadczyć o istnieniu dwóch form w ciele stałym. Aby w pełni rozróżnić te struktury należałoby rozwiązać strukturę metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Niestety, nie udało się otrzymać kryształów nadających się do tego badania.

Istnienie dwóch form potwierdzają również dwie grupy sygnałów zaobserwowane w widmie ^{13}C CPMAS.

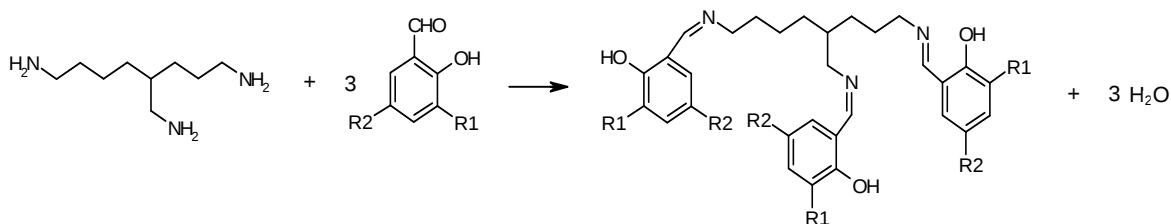
Największe różnice między wartościami przesunięć chemicznych w tym związku notuje się dla iminowego atomu azotu (około 10 ppm). Można z tego wnioskować, że obie formy różnią się siłą międzycząsteczkowego wiązania wodorowego.

3.1.3. Synteza i badania struktury podandów, pochodnych 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) oraz o-hydroksyaldehydów i benzaldehydów, metodą NMR w roztworze i ciele stałym

Otrzymałam dwa nowe iminowe podandy, pochodne OKDA i o-hydroksyaldehydów:

- 4-(((3,5-dibromosalicylideno)amino)metylo)-1,8-oktanobis(3,5-dibromosalicylideno)amina ($H_33,5-diBrsalOKDA$) (**10**)
- 4-(((5-chlorosalicylideno)amino)metylo)-1,8-oktanobis(5-chlorosalicylideno)amina ($H_35-ClSalOKDA$) (**11**)

Iminowe podandy pochodne OKDA i o-hydroksyaldehydów otrzymałam w reakcji [1 + 3] kondensacji aminy pierwszorzędowej OKDA z odpowiednim o-hydroksyaldehydem według schematu przedstawionego na rysunku 3.11.



Rys. 3.11. Schemat reakcji otrzymywania iminowych podandów, pochodnych 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) i o-hydroksyaldehydów:

*H*₃3,5-*diBrsalOKDA* (R1=Br, R2=Br) (**10**);

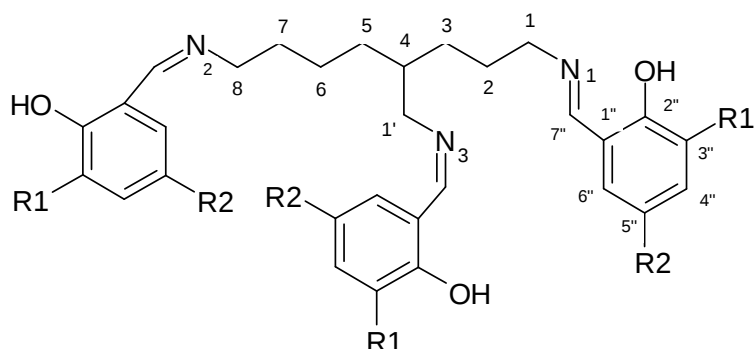
*H*₃5-*ClisalOKDA* (R1=H, R2=Cl) (**11**)

Szczegóły syntezy badanych podandów wraz z analizą elementarną, temperaturami topnienia i wynikami badań IR przedstawiłam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.1.3.

Dla otrzymanych podandów zostały zmierzone widma ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR w roztworze CDCl₃.

3.1.3.1. Analiza widm ¹H, ¹³C i ¹⁵N NMR w roztworze oraz ¹³C i ¹⁵N NMR CPMAS iminowych podandów, pochodnych OKDA i o-hydroksyaldehydów metodą NMR w roztworze i ciele stałym

Wzór ogólny badanych związków wraz z oznaczeniami atomów węgla pokazałam na rysunku 3.12.



Rys. 3.12. Badane iminowe podandy pochodne 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) i podstawionych aldehydów salicylowych: *H*₃3,5-*diBrsalOKDA* (R1=Br, R2=Br) (**10**), *H*₃5-*ClisalOKDA* (R1=H, R2=Cl) (**11**)

Dla obu badanych związków wykonano widma ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze chloroformowym w temperaturze 303K.

Wyniki badań NMR dla części alifatycznej oraz aromatycznej zasad Schiffa, pochodnych niesymetrycznej trisaminy (4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy oznaczanej jako OKDA) i o-hydroksyaldehydów zostały przedstawione w tabelach 3.7. i 3.8.

Prawie wszystkie sygnały części alifatycznej zostały przypisane. Jedynie pozycje C-1 i C-8, ze względu na nakładanie się sygnałów w widmie protonowym, nie są precyzyjnie przypisane. Widma obu związków są bardzo zbliżone (tabela 3.7.)

W części aromatycznej, z powodu dużej bliskości sygnałów, nie było możliwe dokładne określenie pozycji wszystkich sygnałów w widmie protonowym i węglowym.

Sygnały pochodzące od iminowych atomów azotu przypisano na podstawie widma korelacyjnego $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$ GHSQC.

W zakresie aromatycznym widm węglowych *H₃3,5-diBrsalOKDA* i *H₃5-ClisalOKDA*, dla wszystkich atomów węgla poza C-4', widoczne są trzy blisko siebie położone sygnały. Na podstawie tego spostrzeżenia można wnioskować o pewnej nierównocенności wszystkich pierścieni aromatycznych znajdujących się w cząsteczkach tych związków.

Ten wniosek jest potwierdzony przez analizę widm azotowych (w zakresie iminowym pojawiają się trzy sygnały przypisane trzem iminowym atomom azotu).

Porównanie położenia sygnałów protonów grup OH oraz sygnałów iminowych atomów azotu, prowadzi do sformułowania kolejnego wniosku, że w badanych związkach występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe o podobnej sile, na co wskazują wartości przesunięć chemicznych atomów azotu N-1 i N-2 obu podandów (-98.9 i -98.6 ppm dla *H₃3,5-diBrsalOKDA* oraz -78.9 i -78.7 ppm dla *H₃5-ClisalOKDA*).

Przesunięcia chemiczne atomów azotu N-3 dla obu związków znajdują się, w porównaniu z przesunięciami atomów azotu N-1 i N-2, w wyższym natężeniu pola (-102.7 ppm dla *H₃3,5-diBrsalOKDA* oraz -81.8 ppm dla *H₃5-ClisalOKDA*), jednak te efekty nie świadczą o silniejszych wiązaniach wodorowych tworzonych przez atom azotu N-3. Atom ten ma w pozycji γ dwie grupy metylenowe CH_2 , podczas gdy atomy N-1 i N-2 po jednej. Te efekty mogą powodować w przypadku N-3 przesunięcie sygnału iminowego o kilka ppm w kierunku większego natężenia pola.

Tabela 3.7. Wyniki badań ^1H i ^{13}C NMR w roztworze CDCl_3 dla alifatycznej części związków $H_{3,5}\text{-diBrsalOKDA}$ i $H_{3,5}\text{-ClsalOKDA}$

Pozycja	<i>H</i> ₃ <i>3,5-diBrsal</i> OKDA (10)		<i>H</i> ₃ <i>5-Clsal</i> OKDA (11)	
	Część alifatyczna			
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
1	3.66	57.32 [*]	3.61	59.20 [*]
2	1.79	27.78	1.76	28.01
3	1.49	29.22	1.45 ^{**}	29.43
4	1.79	38.35	1.79	38.54
5	1.45	31.50	1.45 ^{**}	31.79
6	1.47	24.07	1.45 ^{**}	24.24
7	1.74	30.31	1.72	30.80
8	3.65	57.74 [*]	3.61	59.50 [*]
1'	3.61	61.12	3.57	62.50

* - możliwe zamienne przypisanie

** - nierozwiązane multiplety

Tabela 3.8. Przesunięcia chemiczne ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 dla części aromatycznej związków $H_{3,5}\text{-diBrsalOKDA}$ oraz $H_{3,5}\text{-ClisalOKDA}$

Pozycja	<i>H</i> ₃ <i>3,5-diBrsal</i> OKDA (10)		<i>H</i> ₃ <i>5-Clisal</i> OKDA (11)	
	Część aromatyczna			
	¹ H	¹³ C/ ¹⁵ N	¹ H	¹³ C/ ¹⁵ N
1''	—	119.27	—	119.51
		119.37		119.41
		119.54		119.45
2''	—	158.91	—	159.92
		159.31		159.94
		159.79		159.81
3''	—	112.64	6.91	118.61
		112.91		118.64
		113.15		118.51
4''	7.71	137.88	7.25	132.04
	7.706	137.83		132.00
	7.70	—		131.91
5''	—	108.61	—	123.11
		108.87		123.04
		109.16		123.11
6''	7.33	132.73	7.20	130.44
	7.31	132.70		130.31
	6 linii	132.73		130.34
7''	8.21	163.30	8.26	164.21
	8.22	163.38		164.74
	8.24	163.86		163.62
N-1	—	-98.9	—	-78.9
N-2	—	-98.6	—	-78.7
N-3	—	-102.7	—	-81.8
OH	14.70	—	13.5	—
	14.77			
	14.89			

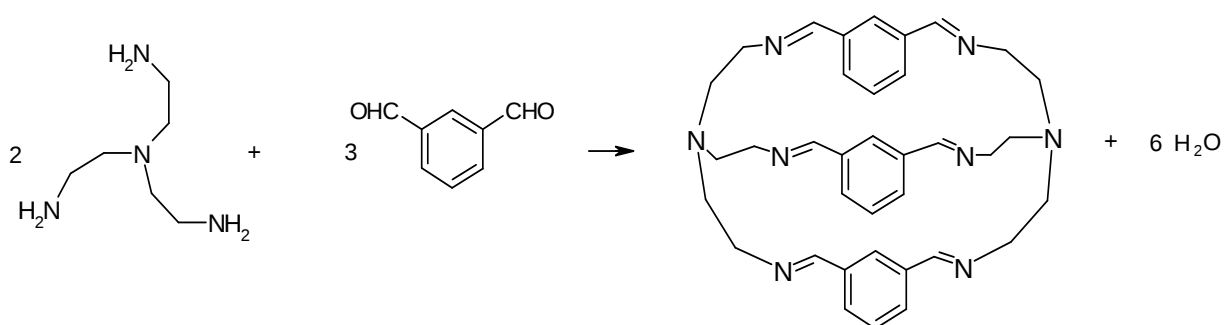
To oznacza, że wszystkie wiązania wodorowe w każdym z tych związków są bardzo podobne. Takie rozumowanie jest zgodne z wynikami otrzymywanymi dla prostych zasad Schiffa [312-314], gdzie zauważono, że pozycja protonu w wiązaniu wodorowym, dla pochodnych alifatycznych amin, jest zależna bardziej od podstawników w pierścieniu aromatycznym, aniżeli od rozmiaru łańcucha alifatycznego związanego z iminowym atomem azotu.

3.2. SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY KRYPTANDÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM

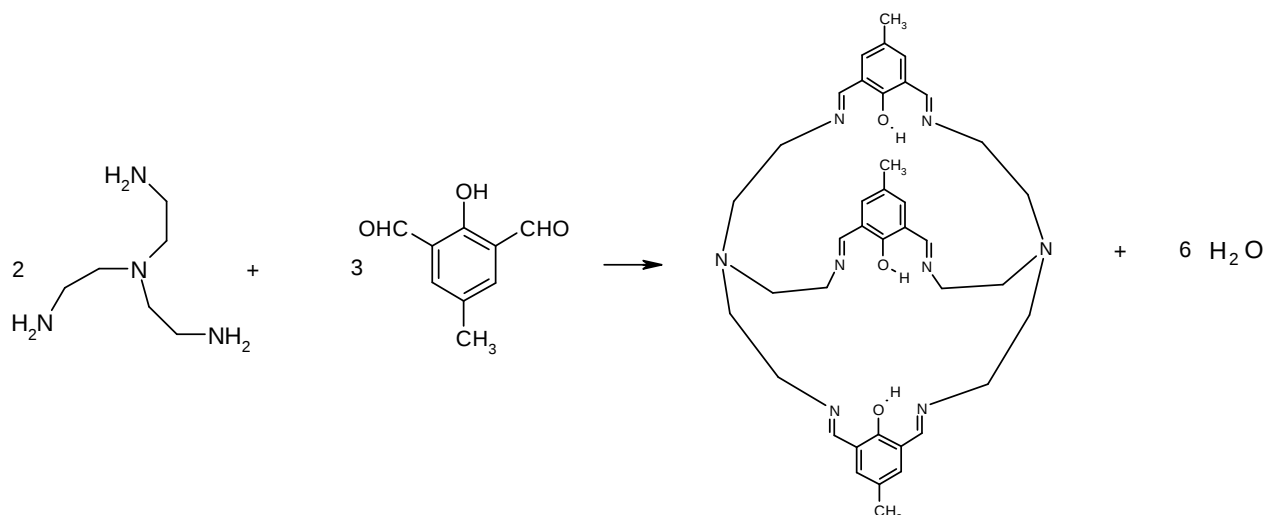
Otrzymałam dwie znane makrobicykliczne heksaiminy (iminowe kryptandy):

- tris-*m*-ksylylBISTREN-heksaimina (*BISTREN*), utworzony w wyniku kondensacji [2 + 3] tris(2-aminoetylo)aminy (tren) z aldehydem izoftalowym (**12**) [315]
- tris-2-OH-5-CH₃-*m*-ksylylBISTREN-heksaimina (*BISTREN-OH*) – produkt kondensacji [2 + 3] trenu z aldehydem 2-hydroksy-5-metyloizoftalowym (**13**) [316]

Iminowe kryptandy otrzymałam w reakcji [2 + 3] kondensacji pierwszorzędowej aminy (tren) z dialdehydami aromatycznymi, według schematów przedstawionych na rysunkach 3.13. i 3.14.



Rys. 3.13. Schemat reakcji otrzymywania makrobicyklicznej heksaiminy *BISTREN* (**12**), pochodnej tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i aldehydu izoftalowego



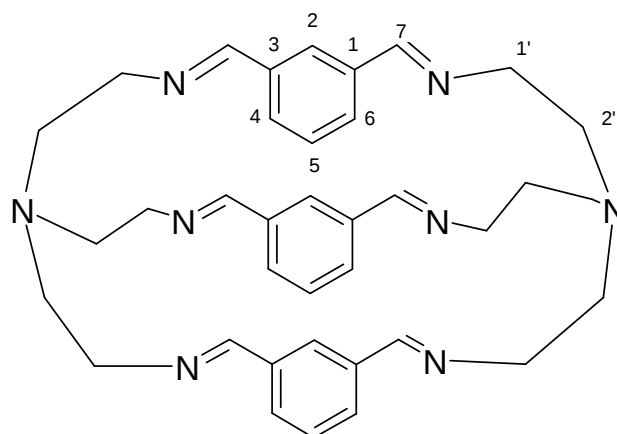
Rys. 3.14. Schemat reakcji otrzymywania makrobicyklicznej heksaiminy BISTREN-OH (**13**), pochodnej tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i aldehydu 2-hydroksy-5-metyloizoftalowego

Szczegóły syntezy badanych kryptandów wraz z analizą elementarną, temperaturami topnienia i wynikami badań IR przedstawiłam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.2.

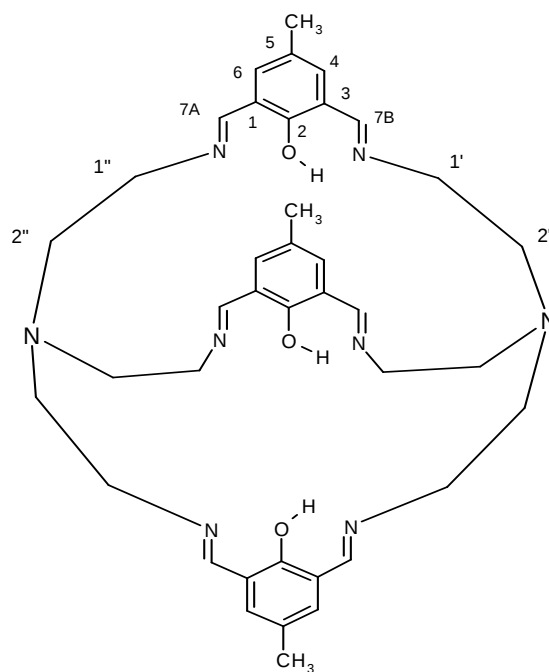
Dla otrzymanych kryptandów zostały zmierzone widma ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 oraz ^{13}C i ^{15}N NMR w ciele stałym.

3.2.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze oraz ^{13}C i ^{15}N NMR CPMAS iminowych kryptandów

Na rysunkach 3.15. i 3.16. przedstawiłam wzory badanych związków wraz z odpowiednim oznaczeniem atomów węgla



Rys. 3.15. Makrobicykliczna zasada Schiffa bez wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego: *BISTREN* (12)



Rys. 3.16. Makrobicykliczna zasada Schiffa z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym: *BISTREN-OH* (13)

Wyniki badań ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 i ciele stałym dla obu związków umieściłam w tabeli 3.9.

Tabela 3.9. Wyniki badań ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 (temperatury 303 i 223K) i ciele stałym dla *BISTREN* oraz *BISTREN-OH*

Pozy cja	<i>BISTREN</i> (12)								<i>BISTREN-OH</i> (13)				
	303			223			CPMAS		303	223		CPMAS	
	^1H	^{13}C	^{15}N	^1H	^{13}C	^{15}N	^{13}C	^{15}N	^1H	^1H	^{13}C	^{13}C	^{15}N
1	—	136.9	—	—	136.6	—	137.4 136.7	—	—	—	^b	119.0	—
2	5.38	132.4 (132.37 ^x)	—	5.20	132.3	—	132.9	—	14.0	15.5 14.2 14.0	^b	158.6	—
3	—	136.9 (136.87 ^x)	—	—	136.6	—	137.4 136.7	—	—	—	^b	124.0	—
4	8.22	127.7 (127.36 ^x)	—	8.18	127.4	—	126.8 ^a	—	7.1	7.83 7.35 7.17	129.4 128.4 127.8	129.8	—
5	7.56	128.7 (128.99 ^x)	—	7.62	129.6	—	128.4 129.8 ^a	—	—	—	^b	126.4	—
6	8.22	127.7	—	8.18	127.4	—	126.8 ^a	—	7.1	7.19 6.59 6.55	134.1 132.3 132.8	133.4	—
7 _A	—	—	—	—	—	—	—	—	8.5	9.19 8.91	158.8 158.6	165.7	—
7 _B	7.62	160.7 (160.72 ^x)	—	7.56	161.0	—	160.0	—	8.5	8.44 7.99 7.88	165.0 163.4	156.7	—
1'	3.8	60.0 (60.00 ^x)	—	3.85	60.2	—	56.4	—	3.63	*	**	***	—
2'	2.95	55.3 (55.98 ^x)	—	2.91	55.6	—	60.6 59.3	—	2.9	*	**	***	—
1''	—	—	—	—	—	—	—	—	3.63	*	**	***	—
2''	—	—	—	—	—	—	—	—	2.9	*	**	***	—
N _s	—	—	-50.99	—	—	-54.0	—	-49.7	—	—	—	—	-86.3 -52.4
N _a	—	—	—	—	—	-351.7	—	-351.0	—	—	—	—	-351.3

^a – nierozwiązane grupy trzech linii, przypisanie może być zamienne

^b – z powodu dynamicznego charakteru widma i niewielkiej rozpuszczalności *BISTREN-OH* w CDCl_3 , te sygnały nie zostały odnalezione

*, **, *** - nie udało się dokładnie przypisać sygnałów dla czterech atomów wodoru części alifatycznej (* 4.07 - 2.61 ppm; ** ~20 ppm; *** 56.7 i 20.3 ppm)

^x – dane literaturowe [315]

^y – dane literaturowe ^1H NMR dla *BISTREN-OH* w chloroformie w temperaturach 298 i 203 K [316]: (298K) 14.03 (OH), 8.50(H-7), 7.14 (H-4 i H-6), 3.64 i 2.91 (część alifatyczna); (203K) 14.64 (OH), 13.97 (OH), 9.15, 8.87, 8.41, 7.97, 7.85, 7.79 (H-7), 7.14 i 6.55 (H-4 i H-6), 4.04-2.60 (część alifatyczna)

Wyniki badań ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR dla makrobicyklicznej zasady Schiffa *BISTREN* (tabela 3.9) wskazują na szybkie zmiany konformacji w roztworze CDCl_3 w temperaturze pokojowej. Manifestuje się ona poprzez szerokie sygnały protonów H-1' i H-2' oraz poprzez brak sygnału pochodzącego od aminowego atomu azotu w widmie ^{15}N NMR. Duży stopień podatności na zmiany konformacyjne tego związku został zaobserwowany również przez MacDowella i Nelsona [193]. Sygnały protonowego i węglowego widma NMR zostały przypisane zgodnie z podanymi w literaturze [315].

W niskiej temperaturze sygnały protonów H-1' i H-2' stają się ostre, a w widmie azotowym, obok sygnału przypisywanego iminowemu atomowi azotu (-54 ppm), pojawia się sygnał pochodzący od trzeciorzędowego aminowego atomu azotu (-351.7 ppm).

Węgłowe i azotowe przesunięcia chemiczne zarejestrowane za pomocą widm ^{13}C i ^{15}N CPMAS mają wartości zbliżone do obserwowanych w roztworze chloroformowym, co wskazuje na duże podobieństwo struktur tego związku w obu fazach.

W przypadku *BISTREN-OH*, z powodu obecności grup OH w pozycji orto do iminowych atomów azotu, jest możliwe powstawanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.

Pewne przeszkody w przypisaniu sygnałów są spowodowane słabą rozpuszczalnością tego związku w CDCl_3 i CD_2Cl_2 .

W temperaturze pokojowej widmo protonowe wskazuje na obecność dynamicznie uśrednionej symetrycznej struktury, zgodnie z badaniami Avecilli [316].

W rejonie niskiego natężenia pola jest obecny tylko jeden sygnał pochodzący od grupy OH (14.0 ppm). W części aromatycznej zaobserwowano dwa bardzo szerokie sygnały, które przypisano protonom pierścienia aromatycznego (7.1 ppm) i grup iminowych (8.5 ppm).

Z powodu charakteru dynamiki i niewielkiej rozpuszczalności, nie udało się zmierzyć widma ^{13}C NMR tego związku w temperaturze pokojowej.

W temperaturze 223K zaobserwowano trzy rezonansowe sygnały przypisane grupom OH: 14.0, 14.2, 15.5 ppm. Te wartości wskazują na istnienie trzech różnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, w które zaangażowane są wszystkie grupy hydroksylowe związku *BISTREN-OH* (Avecilla obserwował tylko dwa różne sygnały w temperaturze 203K).

Wykonanie widma ^1H - ^{13}C GHSQC pozwoliło na skorelowanie sygnałów pochodzących od wszystkich atomów węgla i wodoru w cząsteczce badanego związku (tabela 3.9.). W części alifatycznej widma GHSQC zaobserwowano 20 sygnałów

węglowych dla różnych grup CH_2 , co wskazuje na silne zróżnicowanie łańcuchów alifatycznych. Dla trzech grup CH_3 zaobserwowano tylko jeden sygnał przy 20.74 ppm. Dla protonów H-4, H-6 i H-7 nie udało się dokładnie określić sygnałów dla każdego z trzech aromatycznych fragmentów cząsteczki badanego związku.

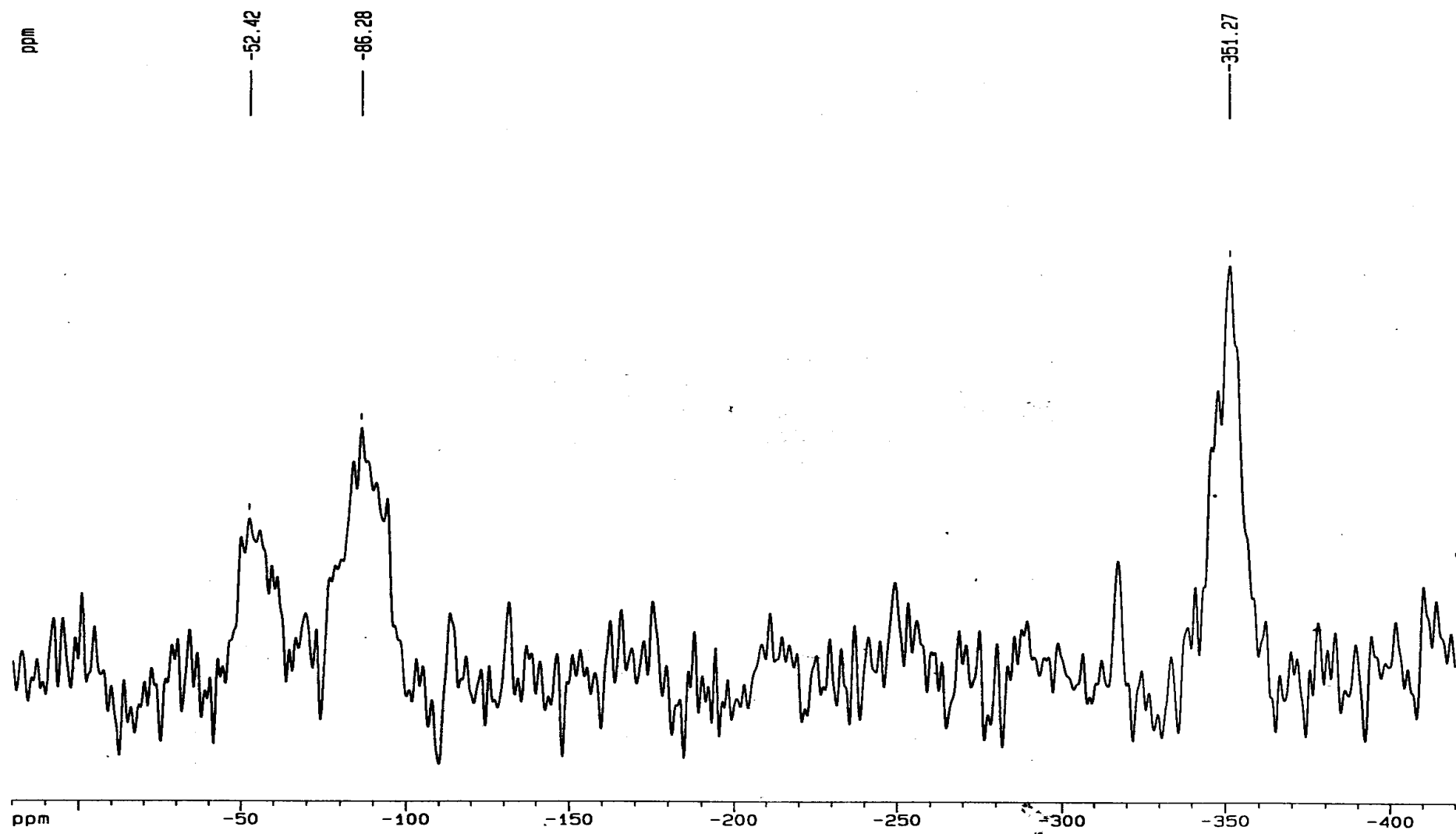
Zmiana rozpuszczalnika (z CDCl_3 na CD_2Cl_2) oraz obniżenie temperatury do 190K nie przyniosły zmiany widma.

Na podstawie tych badań można jedynie stwierdzić, że każdy pierścień aromatyczny jest różny od pozostałych. Odmienne częstości protonów trzech grup hydroksylowych mogą wskazywać na różną siłę wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych występujących w cząsteczce lub na różnice konformacyjne trzech fragmentów badanej molekuly.

Proton tylko jednej grupy iminowej, z sześciu występujących w związku, jest silnie odsłonięty (9.19 ppm).

BISTREN-OH był badany także w cieple stałym. Widmo ^{15}N CPMAS (rysunek 3.17.) ukazuje trzy bardzo szerokie sygnały, przy -52.4 oraz -86.3 ppm, przypisane odpowiednio: niezwiązanym wiązaniem wodorowym oraz połączonym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym grupom iminowym. Trzeci sygnał, przy -351.3 ppm, pochodzi od aminowego atomu azotu części alifatycznej.

W zakresie niskiego natężenia pola widma ^{13}C CPMAS zaobserwowano trzy szerokie sygnały. Dwa z nich przypisano iminowym atomom węgla 7_A (165.7 ppm) i 7_B (156.7 ppm). Trzeci sygnał, przy 158.6 ppm, przypisano atomowi węgla C-2 (wartość jego przesunięcia chemicznego jest zbliżona do wartości przesunięć węgla C-2 innych zasad Schiffa w podobnych układach).



Rys. 3.17. Widmo ^{15}N NMR w ciele stałym makrobicyklicznej heksaiminy *BISTREN-OH*

3.3. SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY DENDRYMERÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM

Ze względu na możliwość modyfikacji końcowych grup dendrymerów (poli(propylenoimino)dendrymerów DAB i poli(amidoamino)dendrymerów PAMAM) oraz wprowadzania metali w odpowiednie miejsca w cząsteczce, można otrzymywać nanozwiązki o bardzo ciekawych katalitycznych, elektronicznych i magnetycznych właściwościach. Jednakże, wśród tak licznej grupy modyfikowanych związków, niewielką jeszcze część stanowią dendrymery z terminalnymi zasadami Schiffa (rozdział 2.4.).

Struktury otrzymanych układów zostały potwierdzone za pomocą metod ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze i ^{13}C , ^{15}N CPMAS NMR, analizy elementarnej oraz spektroskopii IR (wyniki dwóch ostatnich metod przedstawiłam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.3).

W tej części pracy opisałam analizę struktur szesnastu nowych iminowych dendrymerów otrzymanych na bazie dendrymerów *DAB-dendr-(NH₂)₄*, *DAB-dendr-(NH₂)₈* i *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆*. Celem badań było ustalenie struktur nowych dendrymerów oraz określenie położenia równowag tautomerycznych $\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}$ w układach z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym.

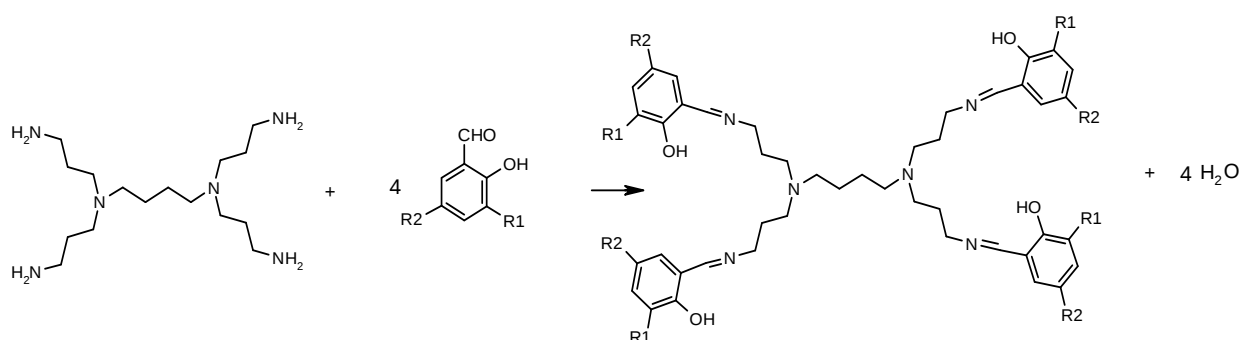
3.3.1. Synteza i badanie struktury dendrymerów na bazie *DAB-dendr-(NH₂)₄* i *o*-hydroksyaldehydów

Otrzymałam sześć nowych iminowych dendrymerów, pochodnych N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropylo)-1,4-butanodiaminy (*DAB-dendr-(NH₂)₄*) i *o*-hydroksyaldehydów:

- N,N,N',N'-tetrakis((3-(salicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (*DAB-dendr-(sal)₄*) (**14**)
- N,N,N',N'-tetrakis((3-(2,3-dihydroksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (*DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)₄*) (**15**)
- N,N,N',N'-tetrakis((3-(5-chlorosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (*DAB-dendr-(5-ClSal)₄*) (**16**)

- N,N,N',N'-tetrakis((3-(3,5-dichlorosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (*DAB-dendr-(3,5-diClSal)*₄) (**17**)
- N,N,N',N'-tetrakis((3-(5-nitrosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (*DAB-dendr-(5-NO₂Sal)*₄) (**18**)
- N,N,N',N'-tetrakis((3-(3,5-dinitrosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (*DAB-dendr-(3,5-diNO₂Sal)*₄) (**19**)

Iminowe dendrymery 14-19 otrzymałam w reakcji [1 + 4] kondensacji dendrymeru z czterema końcowymi grupami aminowymi (*DAB-dendr-(NH₂)₄*) z odpowiednim o-hydroksyaldehydem, według schematu przedstawionego na rysunku 3.18.



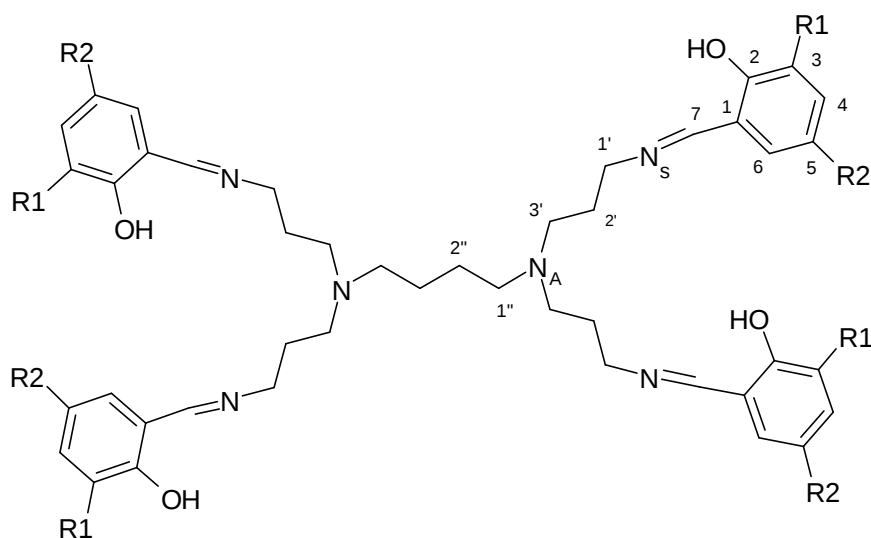
Rys. 3.18. Schemat reakcji otrzymywania tetraiminowych pochodnych N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropylo)-1,4-butanodiaminy (dendrymeru DAB Am-4) i podstawionych aldehydów salicylowych: *DAB-dendr-(sal)*₄ (R1 =H,R2=H) (**14**), *DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)*₄ (R1=OH,R2=H) (**15**), *DAB-dendr-(5-ClSal)*₄ (R1=H, R2=Cl) (**16**), *DAB-dendr-(3,5-diClSal)*₄ (R1,R2=Cl) (**17**), *DAB-dendr-(5-NO₂Sal)*₄ (R1=H, R2=NO₂) (**18**), *DAB-dendr-(3,5-diNO₂Sal)*₄ (R1,R2=NO₂) (**19**)

Szczegóły syntezy badanych dendrymerów opisałam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.3.1.

3.3.1.1. Synteza i badanie struktury otrzymanych iminowych dendrymerów, pochodnych DAB-dendr-(NH₂)₄ i o-hydroksyaldehydów metodą NMR w roztworze i ciele stałym

W tym punkcie przedstawiłam wyniki badań ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR w roztworze i ¹³C, ¹⁵N NMR w ciele stałym dla nowych dendrymerów z ugrupowaniem iminowym, pochodnych DAB-dendr-(NH₂)₄ i o-hydroksyaldehydów:

Na rysunku 3.19. pokazałam wzór ogólny badanych związków 14-19 wraz z odpowiednim oznaczeniem atomów węgla



Rys. 3.19. Badane tetraiminowe pochodne dendrymeru DAB-dendr-(NH₂)₄ i o-hydroksyaldehydów: DAB-dendr-(sal)₄ (**14**), DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)₄ (**15**), DAB-dendr-(5-Cl₂sal)₄ (**16**), DAB-dendr-(3,5-diCl₂sal)₄ (**17**), DAB-dendr-(5-NO₂sal)₄ (**18**), DAB-dendr-(3,5-diNO₂sal)₄ (**19**)

Przesunięcia chemiczne sygnałów protonowych, węglowych i azotowych widm ¹H, ¹³C i ¹⁵N NMR w roztworze CDCl₃ lub DMSO oraz ¹³C i ¹⁵N NMR w ciele stałym dla związków 14-19 przedstawiłam w tabeli 3.10. Nie udało się zarejestrować sygnałów grup hydroksylowych OH, co wskazuje na niekorzystną dynamikę układu.

Tabela 3.10. Przesunięcia protonowe, węglowe i azotowe NMR w roztworze CDCl₃ lub DMSO w roztworze (temp. 303 K) oraz węglowe i azotowe CPMAS NMR dla pochodnych dendrymeru *DAB-dendr-(NH₂)₄* i o-hydroksyaldehydów

Związek	Rozpuszczalnik		Pozycja													
			1	2	3	4	5	6	7	1'	2'	3'	1''	2''	N _s	N _a
<i>DAB-dendr-(sal)₄</i> (14)	CDCl ₃	¹ H	—	—	6.97	7.31	6.87	7.23	8.34	3.63	1.82	2.53	2.43	1.43	—	—
		¹³ C	118.2	161.3	117.0	132.1	118.8	131.1	164.9	57.4	28.6	51.5	54.1	25.2	—	—
		¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-82.1 -84.6 ^a	-342.3 -342.0 ^a
<i>DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)₄</i> (15)	DMSO	¹ H	—	—	—	6.80*	6.58	6.80*	8.45	3.59	1.73	2.45	2.33	1.35	—	—
		¹³ C	118.0	153.4	146.6	122.2	117.4	117.5	166.4	55.1	28.4	51.2	40.0	24.9	—	—
		¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-107.6	-342.4
<i>DAB-dendr-(5-Cl₂sal)₄</i> (16)	CDCl ₃	¹ H	—	—	6.87	7.23	—	7.17	8.24	3.61	1.82	2.50	2.40	1.55	—	—
		¹³ C	119.5	159.9	118.6	132.0	123.0	130.3	163.7	57.2	28.3	51.3	52.1	24.5	—	—
		¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-79.8 -83.2 ^a	-343.4 -343.1 ^a
<i>DAB-dendr-(3,5-diCl₂sal)₄</i> (17)	CDCl ₃	¹ H	—	—	—	7.40	—	7.10	8.23	3.68	1.84	2.53	2.40	1.39	—	—
		¹³ C	118.8	158.5	123.4	132.4	121.7	128.9	163.6	55.7	28.2	51.3	53.9	25.3	—	—
		¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-102.1 -128.4 ^a	-343.1 -342.6 ^a
<i>DAB-dendr-(5-NO₂sal)₄</i> (18)	DMSO	¹ H	—	—	6.63	8.01	—	8.35	8.69	3.69	1.84	2.78	2.37	1.38	—	—
		¹³ C	122.2	162.6	129.5	135.4	128.7	135.4	162.6	52.0	27.1	45.5	48.6	23.2	—	—
		¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	b	b
	CPMAS	¹³ C	112.8	162.5	122.3	135.4	114.8	129.7 128.9	179.9	52.9 51.5	27.1 23.3	46.2 44.8	48.6	19.9	—	—
		¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-207.2 -202.5	-344.2 -12.3 (NO ₂)
<i>DAB-dendr-(3,5-diNO₂sal)₄</i> (19)	DMSO	¹ H	—	—	—	8.56	—	8.60	8.69	3.75	2.00	2.81	2.51	1.53	—	—
		¹³ C	118.4	170.0	130.0*	136.8	130.0*	127.4	168.3	51.1	24.9	50.5	52.6	22.9	—	—
		¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	b	b
	CPMAS	¹³ C	97.1	168.6	129.1*	137.8 137.2	128.4*	127.1 126.0	167.9	56.2	24.4	45.4	53.2 51.1	21.2	—	—
		¹⁵ N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-207.4 -200.9	-324.3 -13.9 (NO ₂) -11.3 (NO ₂)

* - sygnały mogą być przypisane zamiennie;

^a - sygnały widm azotowych zmierzonych w temperaturze 223 K

b – nie zaobserwowano sygnałów pochodzących od iminowych i aminowych atomów azotu. Prawdopodobnie jest to związane z niewielką rozpuszczalnością związku w DMSO oraz rozszerzeniem sygnału wynikającym z dużej lepkości tego rozpuszczalnika

W celu określenia położenia sygnałów azotowych wszystkich atomów azotu znajdujących się w cząsteczkach badanych dendrymerów wykonano widma korelacyjne ^{15}N - ^1H NMR. W zakresie wysokiego natężenia pola, sygnały zlokalizowane w pobliżu -350 ppm, przypisano trzeciorzędowym atomom azotu części alifatycznej, sygnały pojawiające się w zakresie niskiego natężenia pola zaobserwowane w okolicy 0 ppm przypisano atomom azotu grup nitrowych (związki 17 i 18), natomiast sygnały w zakresie od -50 do -207 ppm przypisano atomom azotu należącym do grup iminowych w różnym stopniu procesu przeniesienia protonu.

Przesunięcia chemiczne iminowego atomu azotu w roztworze w temperaturze 303K dla *DAB-dendr-(sal)₄* (14) i *DAB-dendr-(5-Cl₂sal)₄* (16) wskazują na istnienie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego utworzonego przez grupę OH i iminowy atom azotu (-82.1 i -79.8 ppm), które zostaje nieznacznie wzmocnione wraz z obniżeniem temperatury do 223 K (sygnał od iminowego atomu azotu przesuwają się w kierunku wyższego natężenia pola: -84.6 i -83.2 ppm odpowiednio dla związku 14 i 16).

DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)₄ (15) jest nierozpuszczalny w chloroformie, dlatego też badania zostały przeprowadzone w DMSO, z powodu którego zmierzono widma jedynie w temperaturze 303K. W przypadku tego związku sygnał iminowego atomu azotu zaobserwowano przy -107.6 ppm, co oznacza, że równowaga tautomeryczna jest przesunięta w kierunku tworzenia formy NH silniej, niż w związkach 14 i 16.

W przypadku związku 17 (*DAB-dendr-(3,5-diCl₂sal)₄*) sygnał iminowego atomu azotu pojawia się przy -102.1 ppm, co wskazuje na istnienie równowagi tautomerycznej dwóch form OH i NH. W temperaturze 223 K sygnał przesuwają się w stronę wyższego natężenia pola (-128.4 ppm), co świadczy o przesunięciu równowagi w stronę tworzenia formy NH.

Iminowe dendryмеры *DAB-dendr-(5-NO₂sal)₄* (18) i *DAB-dendr-(3,5-diNO₂sal)₄* (19) są nierozpuszczalne w chloroformie, dlatego też badania przeprowadzano w DMSO.

Dla obu związków nie udało się zaobserwować sygnału iminowego atomu azotu w roztworze DMSO. Przypuszczalnie jest to związane z poszerzeniem sygnału wynikającym z dużej lepkości rozpuszczalnika oraz z niewielką rozpuszczalnością badanych dendrymerów w DMSO.

W ciele stałym związki te występują prawdopodobnie w dwóch formach (podwójne sygnały atomów węgla C-1', C-2' i C-3' dla 18 oraz C-4, C-6 i C-1' dla 19), co potwierdzają wyniki uzyskane na podstawie widma ^{15}N CPMAS (zarówno dla jednego, jak i drugiego związku pojawiają się podwójne sygnały pochodzące od iminowego atomu

azotu). Aby w pełni rozróżnić te struktury należałoby wykonać badanie rentgenograficzne. Niestety, nie udało się otrzymać odpowiednich do tego badania kryształów.

Wartości przesunięć chemicznych dla iminowego atomu azotu wskazują na to, iż obydwa związki występują w formie jonowej z przeniesionym protonem od atomu tlenu do atomu azotu $[O^{\ominus} \dots H-N^{\oplus}]$.

Porównując wartości węglowych przesunięć chemicznych atomów węgla C-2 dla wszystkich badanych związków, można zauważyć, że wrażliwość tego atomu węgla na zmiany położenia sygnałów iminowych atomów azotu, jest niewielka (tabela 3.10.).

Wartości przesunięć chemicznych atomów węgla C-2 potwierdzają istnienie formy jonowej z przeniesionym protonem od atomu tlenu do atomu azotu i wynoszą 162.6 ppm dla związku 18 i 170.0 ppm dla związku 19.

Analiza wartości przesunięcia chemicznego atomu węgla C-2 (tabela 3.10.) prowadzi do podobnego wniosku. Obserwowane w tym eksperymencie wartości 161.3 ppm (dla 14), 153.4 ppm (dla 15) oraz 159.9 ppm (dla 16) są typowe dla struktur, w których proton jest zlokalizowany przy atomie tlenu grupy OH związanej wiązaniem wodorowym z iminowym atomem azotu.

Porównując siłę wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego tworzonego przez związki 14-19 można wysnuć wniosek, że równowaga tautomeryczna jest najmocniej przesunięta w kierunku tworzenia formy NH w pochodnych posiadających grupy nitrowe przyłączone do pierścienia aromatycznego.

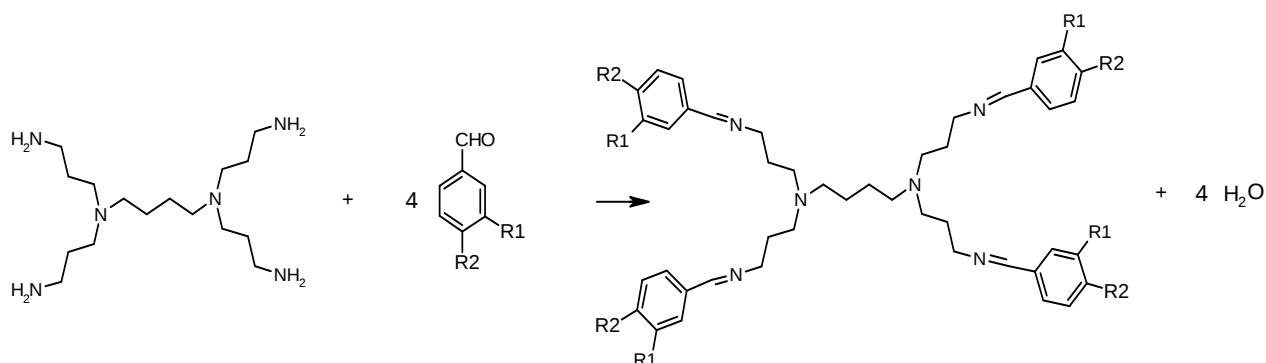
3.3.2. Synteza i badanie struktury dendrymerów na bazie DAB-dendr-(NH₂)₄ i podstawionych benzaldehydów

Otrzymałam pięć nowych iminowych dendrymerów, pochodnych N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropyl)-1,4-butanodiaminy (DAB-dendr-(NH₂)₄) i podstawionych benzaldehydów:

- N,N,N',N'-tetrakis(3-(4-bromobenzylideno)aminopropyl)-1,4-butanodiamina (DAB-dendr-(4-Brbenzal)₄) (**20**)
- N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-nitrobenzylideno)amino)propyl)-1,4-butanodiamina (DAB-dendr-(4-NO₂benzal)₄) (**21**)
- N,N,N',N'-tetrakis((3-(3,4-dimetoksybenzylideno)amino)propyl)-1,4-butanodiamina (DAB-dendr-(3,4-diOCH₃benzal)₄) (**22**)

- N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-heksoksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (*DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)*₄) (**23**)
- N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-dekoksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (*DAB-dendr-(4-OC₁₀H₂₁benzal)*₄) (**24**)

Iminowe dendrymery pochodne *DAB-dendr-(NH₂)₄* i podstawionych benzaldehydów otrzymałam w reakcji [1 + 4] kondensacji pierwszorzędowej aminy z czterema końcowymi grupami aminowymi *DAB-dendr-(NH₂)₄* i odpowiednich benzaldehydów, według schematu przedstawionego na rysunku 3.20.



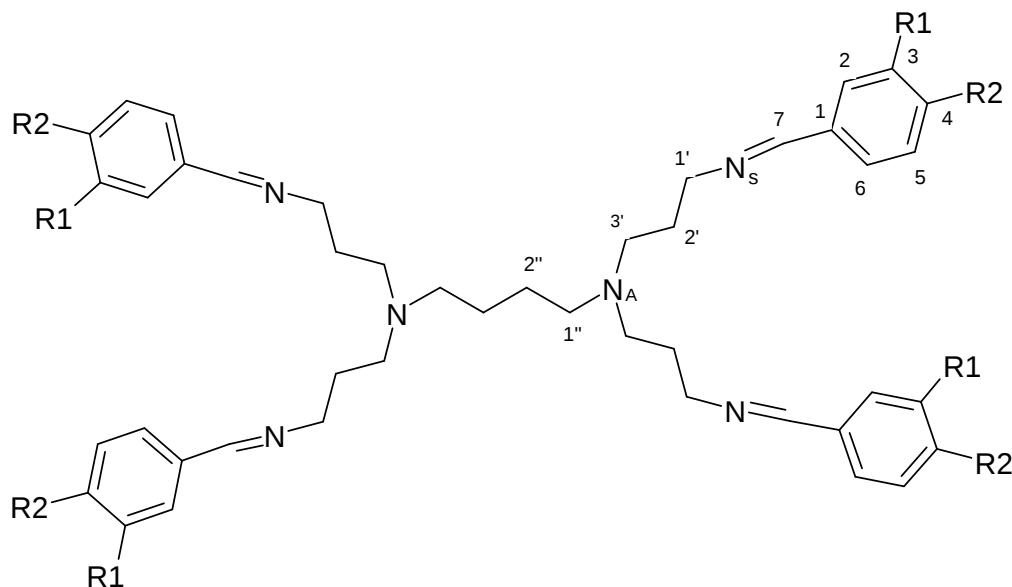
Rys. 3.20. Schemat reakcji otrzymywania iminowych pochodnych dendrymeru *DAB-dendr-(NH₂)₄* i o-hydroksyaldehydów: *DAB-dendr-(4-Brbenzal)*₄ (R1=H, R2=Br) (**20**), *DAB-dendr-(4-NO₂benzal)*₄ (R1=H, R2=NO₂) (**21**), *DAB-dendr-(3,4-diOCH₃benzal)*₄ (R1=OCH₃, R2=OCH₃) (**22**), *DAB-dendr-(4-C₆H₁₃benzal)*₄ (R1=H, R2=OC₆H₁₃) (**23**), *DAB-dendr-(4-OC₁₀H₂₁benzal)*₄ (R1=H, R2=OC₁₀H₂₁) (**24**)

Szczegóły syntezy badanych dendrymerów, pochodnych *DAB-dendr-(NH₂)₄* i o-hydroksyaldehydów, opisałam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.3.2.

Struktura otrzymanych dendrymerów z ugrupowaniem iminowym była określana za pomocą metod spektroskopowych ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR w roztworze i ¹³C, ¹⁵N NMR w ciele stałym.

3.3.2.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze iminowych podandów, pochodnych DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_4$ i podstawionych benzaldehydów

Na rysunku 3.21. przedstawiłam wzór ogólny badanych związków wraz z odpowiednim oznaczeniem atomów węgla



Rys. 3.21. Badane tetraiminowe pochodne DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_4$ i podstawionych benzaldehydów wraz z oznaczeniem atomów węgla:
DAB-dendr-(4-Brbenzal) $_4$ (**20**), DAB-dendr-(4- NO_2 benzal) $_4$ (**21**),
DAB-dendr-(3,4-diOCH $_3$ benzal) $_4$ (**22**), DAB-dendr-(4-OC $_6$ H $_{13}$ benzal) $_4$ (**23**),
DAB-dendr-(4-OC $_{10}$ H $_{21}$ benzal) $_4$ (**24**)

Wartości przesunięć chemicznych widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl $_3$ dla związków 20-24 przedstawiłam w tabeli 3.11.

Sygnały azotowe zarejestrowane metodami dwuwymiarowymi (2D) znajdują się w charakterystycznych zakresach i zostały przypisane w następujący sposób:

Sygnały wysokiego pola zlokalizowane w pobliżu -350 ppm przypisano atomom azotu części alifatycznej, natomiast sygnały w zakresie od -33 do -60 ppm przypisano atomom azotu należącym do grup iminowych.

Dla wszystkich otrzymanych dendrymerów iminowych uzyskano podobne wartości przesunięć chemicznych iminowych atomów azotu.

Tabela 3.11. Przesunięcia chemiczne ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR dla iminowych pochodnych *DAB-dendr-(NH₂)₄* i podstawionych benzaldehydów w roztworze CDCl₃

Pozycja	Związek														
	<i>DAB-dendr-(4-Brbenzal)</i> ₄			<i>DAB-dendr-(4-NO₂benzal)</i> ₄			<i>DAB-dendr-(3,4-OCH₃benzal)</i> ₄			<i>DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)</i> ₄			<i>DAB-dendr-(4-OC₁₀H₂₁benzal)</i> ₄		
	^1H	^{13}C	^{15}N	^1H	^{13}C	^{15}N	^1H	^{13}C	^{15}N	^1H	^{13}C	^{15}N	^1H	^{13}C	^{15}N
1	—	135.2	—	—	141.7	—	—	129.5	—	—	129.1	—	—	129.1	—
2	7.58	129.4	—	7.87	128.6	—	7.42	108.7	—	7.65	129.5	—	7.64	129.5	—
3	7.53	131.8	—	8.24	123.9	—	—	149.3	—	6.90	114.5	—	6.90	114.4	—
4	—	124.8	—	—	148.9	—	—	151.3	—	—	161.1	—	—	161.1	—
5	7.53	131.8	—	8.24	128.6	—	6.84	110.3	—	6.90	114.5	—	6.90	114.4	—
6	7.58	139.4	—	7.87	128.6	—	7.11	122.8	—	7.65	129.5	—	7.64	129.5	—
7	8.22	158.7	—	8.37	158.7	—	8.17	160.3	—	8.20	160.2	—	8.21	160.2	—
1'	3.63	59.6	—	3.70	59.9	—	3.59	59.6	—	3.60	59.6	—	3.60	59.7	—
2'	1.83	28.3	—	1.87	28.4	—	1.84	28.5	—	1.85	28.4	—	1.84	28.5	—
3'	2.52	51.6	—	2.56	51.6	—	2.52	51.7	—	2.52	51.6	—	2.53	51.7	—
1''	2.42	54.0	—	2.44	54.1	—	2.43	54.1	—	2.40	54.0	—	2.44	54.1	—
2''	1.43	25.3	—	1.45	25.3	—	1.44	25.1	—	1.40	25.1	—	1.45	25.0	—
N _S	—	—	-47.2	—	—	-33.5	—	—	-59.7	—	—	-59.0	—	—	-58.8
N _A	—	—	-341.2	—	—	-341.6 -12.1 (NO ₂)	—	—	-340.7	—	—	-341.1	—	—	-341.0

Wartości te mieszczą się między -33.5 do -59.7 ppm, co świadczy o braku zaangażowania iminowego atomu azotu w wiązanie wodorowe.

Wartości przesunięć chemicznych atomów węgla C-2 dla omawianych związków również wskazują na brak między- lub wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Wartości tych przesunięć zawierają się w zakresie od 108.7 dla związku 22 do 129.5 ppm dla związków 23 i 24.

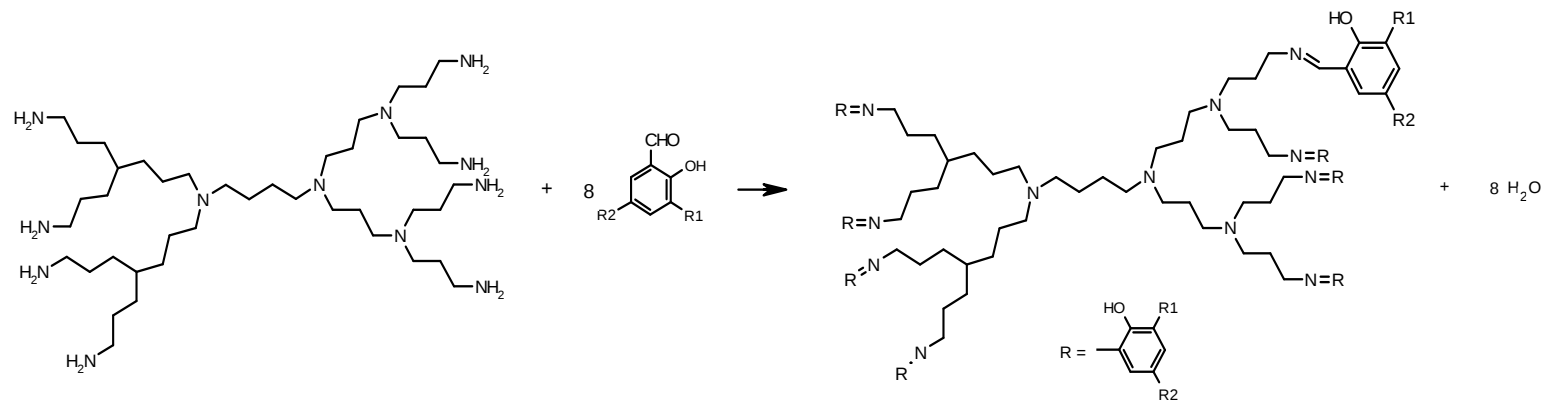
3.3.3. Synteza i badanie struktury dendrymerów na bazie *DAB-dendr-(NH₂)₈* oraz podstawionych salicyl- i benzaldehydów

Otrzymałam trzy nowe iminowe dendrymery, pochodne polipropylenoiminooktaaminy *DAB-dendr-(NH₂)₈* (17-bis(3-aminopropylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diaminy) oraz podstawionych salicyl- i benzaldehydów:

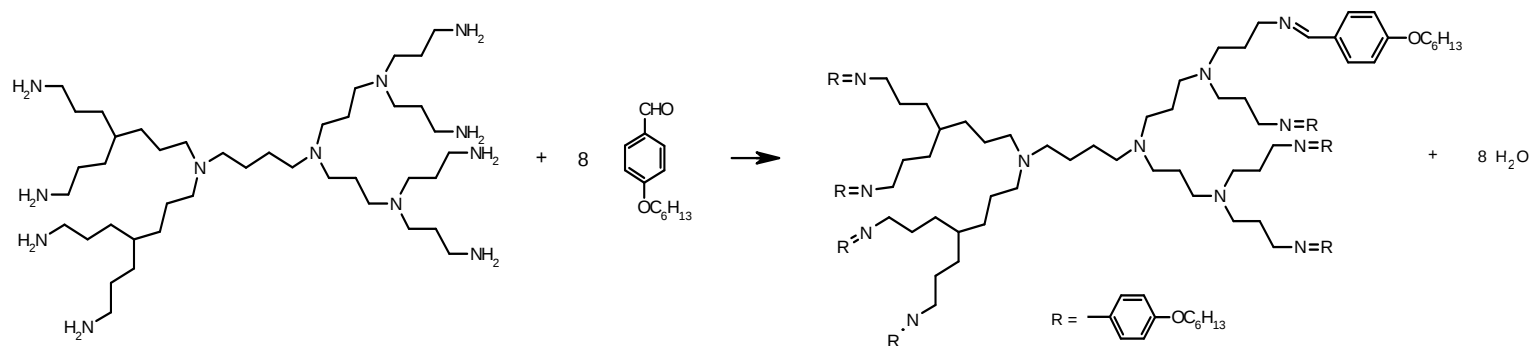
- 17-bis(3-(salicylideno)aminopropylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)-amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina (*DAB-dendr-(sal)₈*) (**25**)
- 17-bis(3-(3,5-dibromosalicylideno)aminopropylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina (*DAB-dendr-(3,5-diBrsal)₈*) (**26**)
- 17-bis(3-(4-heksoksybenzylideno)aminopropylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina (*DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)₈*) (**27**)

Iminowe dendrymery pochodne *DAB-dendr-(NH₂)₈* i odpowiednich aldehydów otrzymałam w reakcji [1 + 8] kondensacji pierwszorzędowej aminy z ośmioma końcowymi grupami aminowymi (*DAB-dendr-(NH₂)₈*) i odpowiednich o-hydroksyaldehydów oraz benzaldehydów według schematów przedstawionych na rysunkach 3.22. i 3.23.

Szczegóły syntezy iminowych dendrymerów, pochodnych *DAB-dendr-(NH₂)₈* przedstawiłam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.3.3.



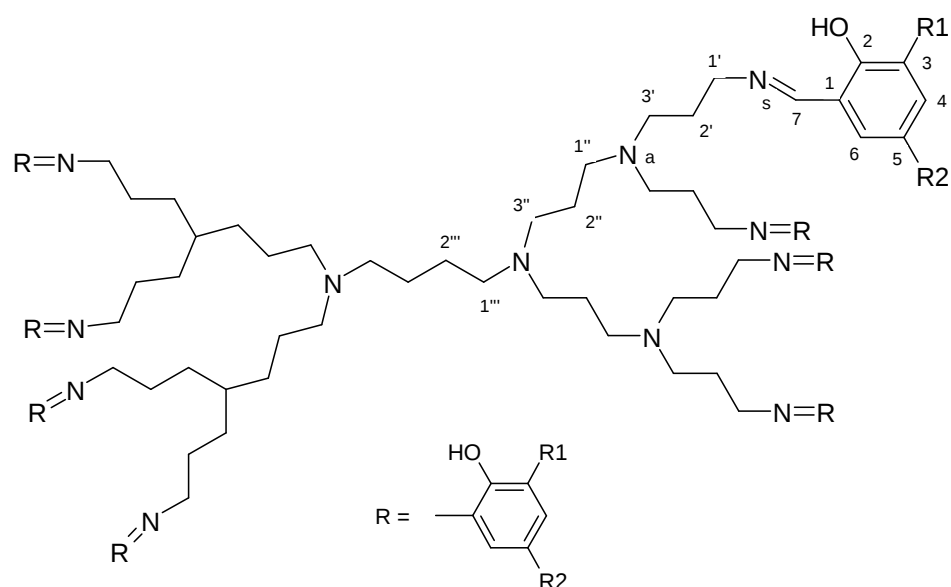
Rys. 3.22. Schemat reakcji otrzymywania oktaminowych pochodnych dendrymeru *DAB-dendr*-(NH_2)₈ i *o*-hydroksyaldehydów:
DAB-dendr-(*sal*)₈ (R₁, R₂=H) (25), *DAB-dendr*-(3,5-*diBrsal*)₈ (R₁, R₂=Br) (26)



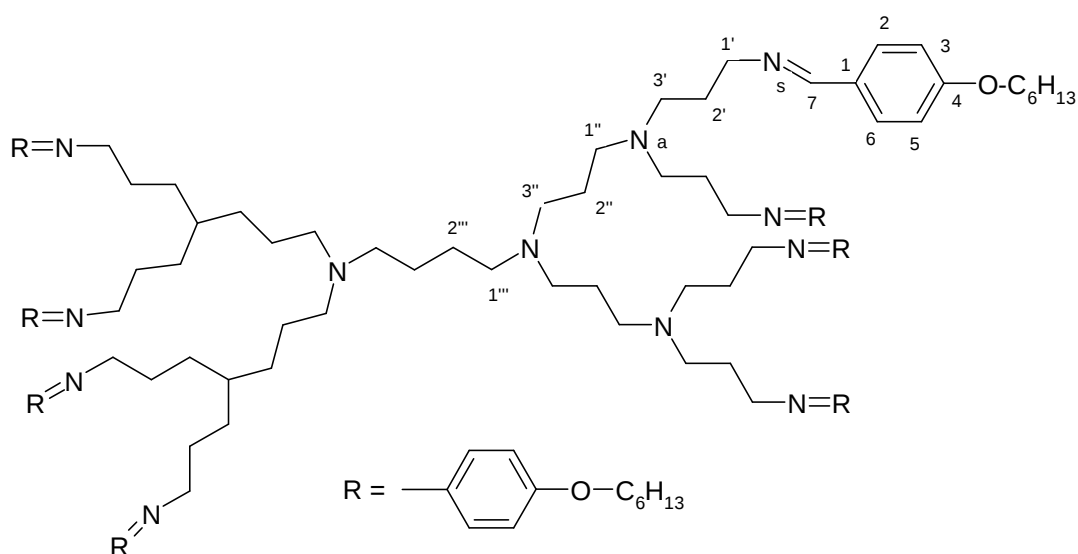
Rys. 3.23. Schemat reakcji otrzymywania oktaminowej pochodnej dendrymeru *DAB-dendr*-(NH_2)₈ i 4-heksoksybenzaldehydu:
DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)₈ (27)

3.3.3.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze iminowych podandów, pochodnych DAB-dendr-(NH_2) $_4$ i podstawionych benzaldehydów

Na rysunkach 3.24. i 3.25. przedstawiłam wzory ogólne badanych związków wraz z odpowiednim oznaczeniem atomów węgla



Rys. 3.24. Badane iminowe dendrymery pochodne DAB-dendr-(NH_2) $_8$ i o-hydroksyaldehydów: DAB-dendr-(sal) $_8$ (**25**), DAB-dendr-(3,5-diBrsal) $_8$ (**26**)



Rys. 3.25. Badana iminowa pochodna dendrymeru DAB-dendr-(NH_2) $_8$ i aldehydu 4-heksoksybenzoesowego: DAB-dendr-(4-OC $_6\text{H}_{13}$ benzal) $_8$ (**27**)

Wartości przesunięć protonowych grup OH oraz przesunięć chemicznych ^{15}N iminowych atomów azotu, zmierzone w CDCl_3 w temperaturze 303 K dla iminowych dendrymerów pochodnych o-hydroksyaldehydów (rysunek 3.24., tabela 3.12) są typowymi wartościami dla związków, w których występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $\text{O-H}\cdots\text{N}$ o średniej sile.

W widmie *DAB-dendr-(3,5-diBrsal)*₈ proton grupy OH jest bardziej odsłonięty ($\delta_{\text{OH}} = 14.7$ ppm) niż w przypadku widma *DAB-dendr-(sal)*₈ ($\delta_{\text{OH}} = 13.5$ ppm). Wskazuje to na silniejsze przesunięcie równowagi tautomerycznej w kierunku tworzenia formy NH w związku *DAB-dendr-(3,5-diBrsal)*₈. Potwierdzeniem tego jest porównanie położenia sygnałów iminowych atomów azotu w widmach obu związków: *DAB-dendr-(3,5-diBrsal)*₈ ($\delta_{\text{Ns}} = -106.2$ ppm) i *DAB-dendr-(sal)*₈ ($\delta_{\text{Ns}} = -82.1$ ppm). Wartości przesunięć chemicznych tych sygnałów świadczą o obecności wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych o różnej mocy w każdym z badanych związków.

Sygnały protonowe i węglowe pochodzące od atomów w pozycjach 1''' i 2''' są bardzo szerokie. W niskich temperaturach szerokość linii spektralnych jest jeszcze większa z powodu wzrostu lepkości roztworów. Ilość i pozycje sygnałów iminowych pochodnych dendrymeru *DAB-dendr-(NH₂)*₈ wskazują na symetryczną strukturę tych związków w roztworze chloroformowym.

Oszacowanie położenia protonu na podstawie pomiaru stałej sprzężenia $^1J_{\text{NH}}$ było niemożliwe, ponieważ nie udało się zmierzyć tego parametru.

Trzeci związek, *DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)*₈, nie posiada grupy OH przy drugim atomie węgla w pierścieniu aromatycznym i nie może tworzyć wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, stąd przesunięcia chemiczne iminowego atomu azotu znajdują się w regionie typowym dla struktur bez wiązania wodorowego ($\delta_{\text{Ns}} = -59.0$ ppm). Różnice między tą wartością a wartościami otrzymanymi dla związków z wiązaniem wodorowym są miarą procesu przeniesienia protonu od atomu tlenu do atomu azotu.

Tabela 3.12. Wyniki badań ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze chloroformowym w temperaturze 303 K dla trzech pochodnych *DAB-dendr*-(NH_2)₈ oraz o-hydroksyaldehydów i 4-heksoksybenzaldehydu

Pozycja	<i>DAB-dendr</i> -(sal) ₈ (25)		<i>DAB-dendr</i> -(3,5-diBrsal) ₈ (26)		<i>DAB-dendr</i> -(4-OC ₆ H ₁₃ benzal) ₈ (27)	
	^1H	$^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$	^1H	$^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$	^1H	$^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$
1	—	118.8	—	119.1	—	129.1
2	—	161.3	—	160.0	7.64	129.5
3	7.2	131.2	—	108.4	6.90	114.4
4	7.3	132.1	7.64	137.9	—	161.1
5	6.85	118.4	—	113.2	6.90	114.4
6	6.95	117.0	7.23	132.7	7.64	129.5
7	8.31	164.5	8.18	163.5	8.19	160.0
1'	3.61	57.43	3.62	55.50	3.55	59.72
2'	1.82	28.61	1.81	28.20	1.82	28.5
3'	2.52	51.57	2.50	51.29	2.52	51.73
1''	2.43 ^a	52.25 ^a	2.4 ^a	52.0 ^a	2.4 ^a	52.23 ^a
2''	1.57	24.70	1.55	24.30	1.38	25.5
3''	2.43 ^a	52.25 ^a	2.4 ^a	52.0 ^a	2.4 ^a	52.23 ^a
1'''	2.43 ^a	54.07	2.4 ^a	54.01	2.4 ^a	54.33
2'''	1.4	25.21	1.38	24.80	1.59	24.60
N _s	—	-82.1	—	-106.2	—	-59.0
N _a	—	-324.8	—	-342.5	—	—
OH	13.5	—	14.7	—	—	—

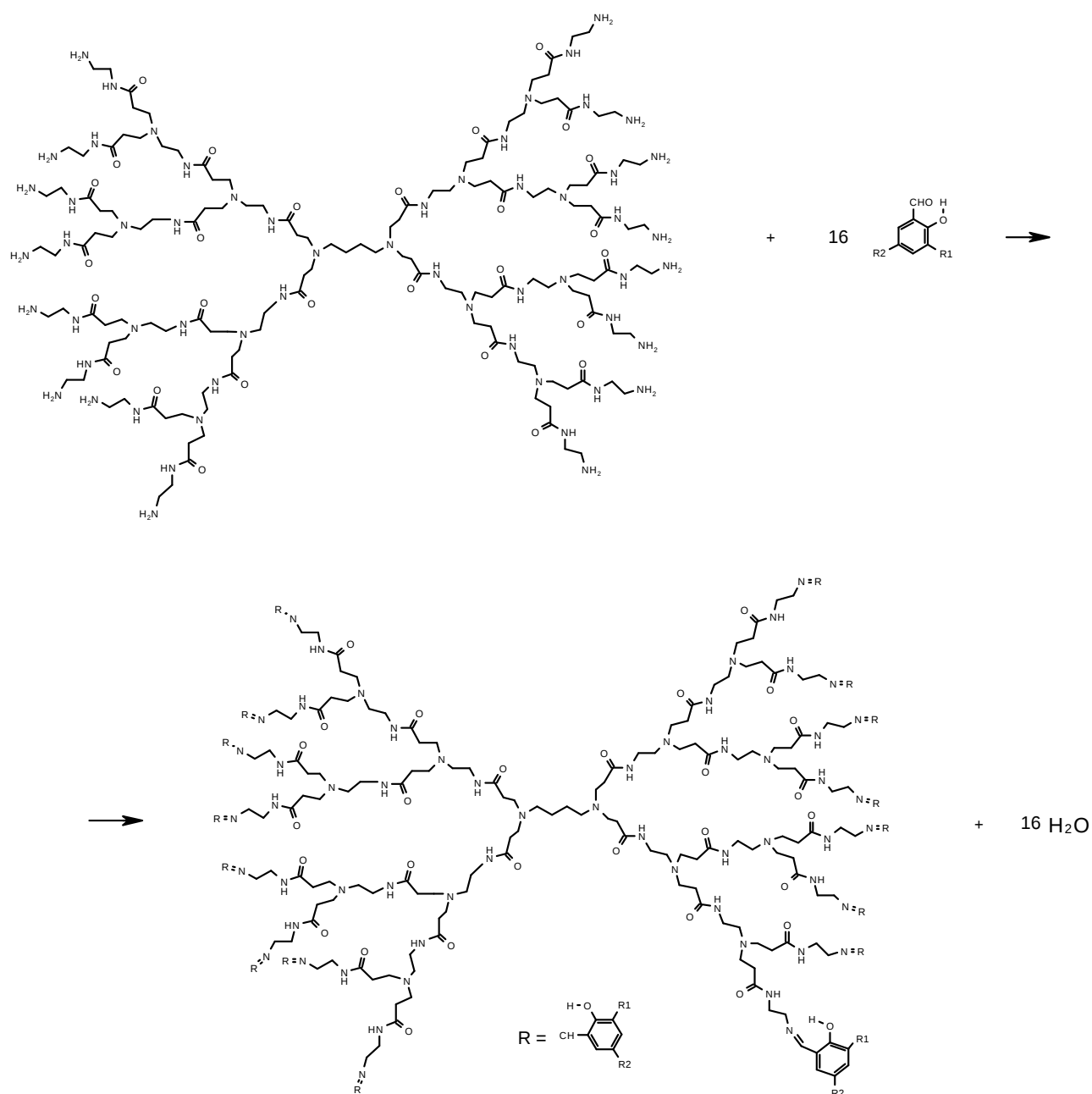
^a – nakładające się sygnały

3.3.4. Synteza i badanie struktury dendrymerów na bazie PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ i o-hydroksyaldehydów

Otrzymałam dwa iminowe dendrymery, pochodne poli(amidoamino)dendrymeru drugiej generacji (PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆) i o-hydroksyaldehydów:

- iminowy dendrymer, pochodna dendrymeru PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ i salicylaldehydu (PAMAM-dendr-(sal)₁₆) (**28**)
- iminowy dendrymer, pochodna dendrymeru PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ i 3,5-dichlorosalicylaldehydu (PAMAM-dendr-(3,5-diCl₂sal)₁₆) (**29**)

Iminowe dendrymery pochodne PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ i o-hydroksyaldehydów otrzymałam w reakcji [1 + 16] kondensacji pierwszorzędowej aminy z szesnastoma końcowymi grupami aminowymi (PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆) i odpowiednich o-hydroksyaldehydów według schematu przedstawionego na rysunku 3.26



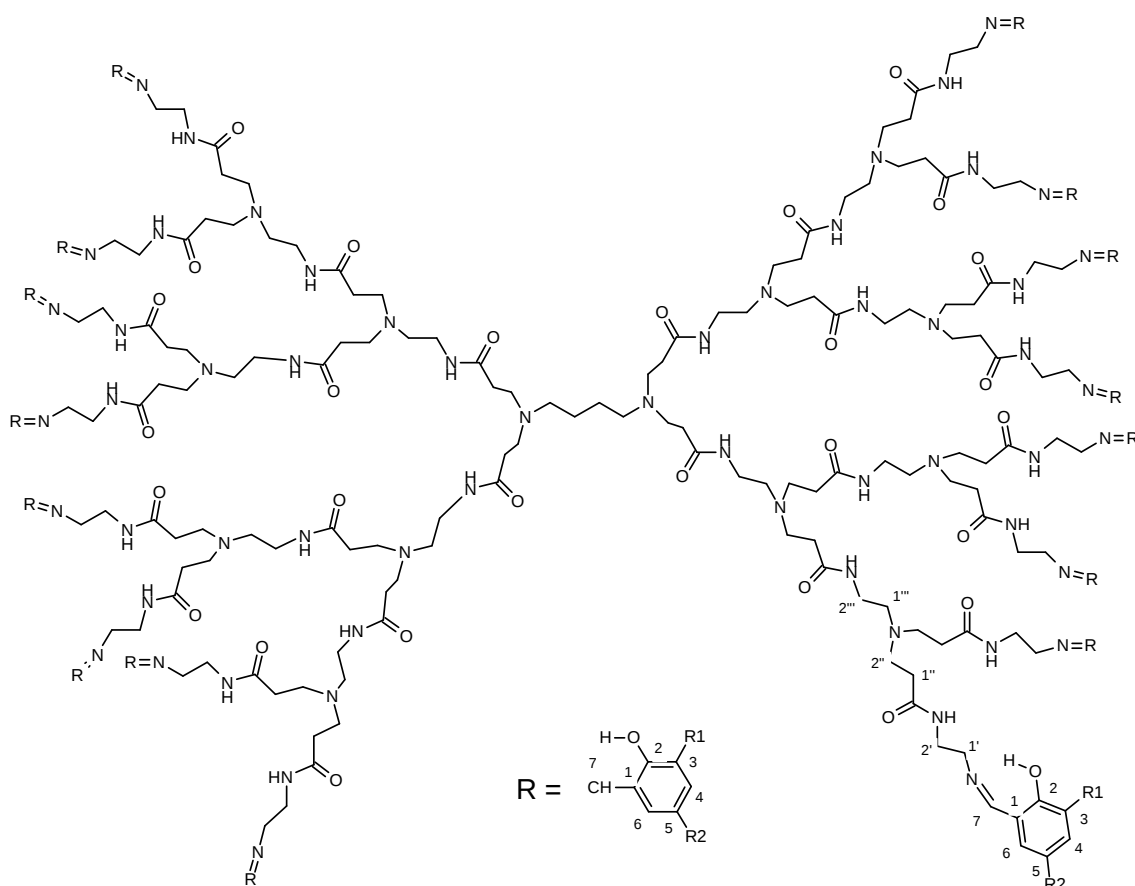
Rys. 3.26. Schemat reakcji otrzymywania heksadekaiminowych dendrymerów, pochodnych dendrymeru *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆*:
PAMAM-dendr-(sal)₁₆ (R₁,R₂=H) (**28**),
PAMAM-dendr-(3,5-diCl₂sal)₁₆ (R₁,R₂=Cl) (**29**)

Szczegóły syntezy iminowych dendrymerów, pochodnych *DAB-dendr-(NH₂)₈* przedstawiłam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.3.4.

Struktura otrzymanych dendrymerów z ugrupowaniem iminowym była określana za pomocą metod spektroskopowych ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze i ^{13}C , ^{15}N NMR w cieple stałym.

3.3.4.1. Analiza widm ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze iminowych podandów, pochodnych PAMAM-dendr- $(\text{NH}_2)_{16}$ i o-hydroksyaldehydów

Wzór ogólny badanych iminowych pochodnych dendrymeru PAMAM-dendr- $(\text{NH}_2)_{16}$ wraz z oznaczeniem atomów węgla przedstawiałam na rysunku 3.27.

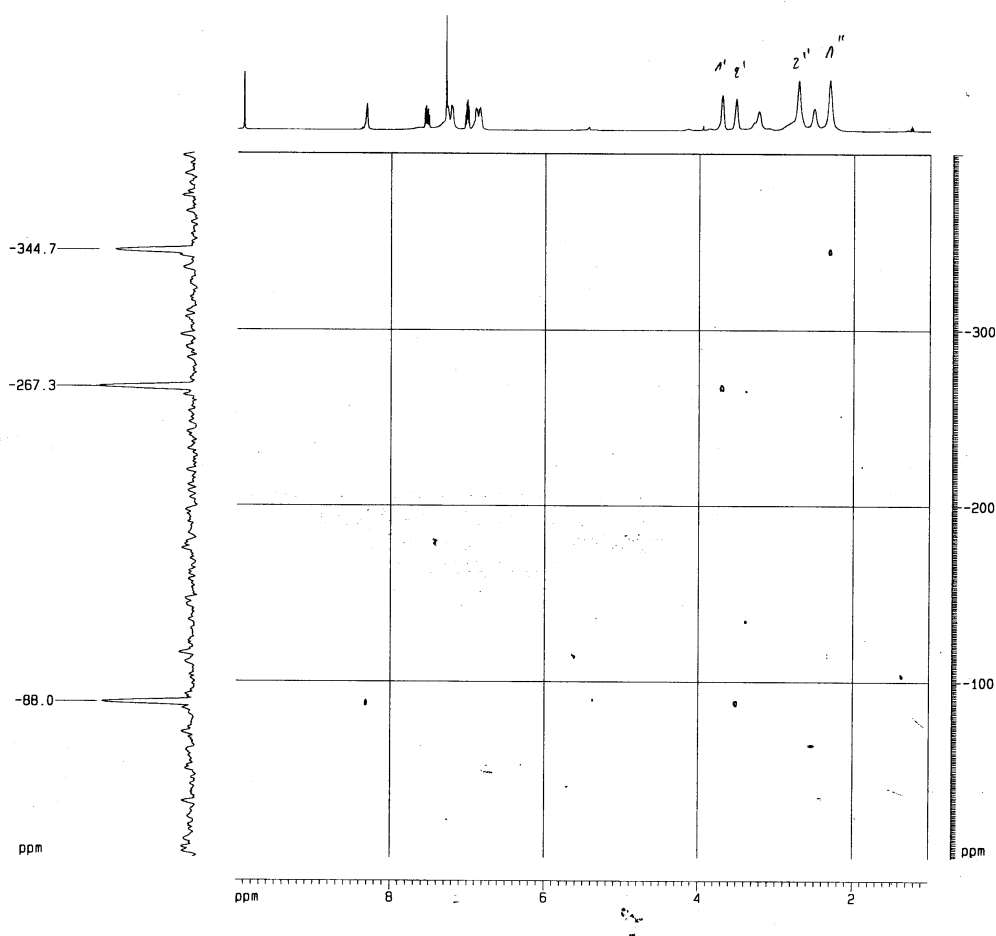


Rys. 3.27. Badane iminowe pochodne dendrymeru PAMAM-dendr- $(\text{NH}_2)_{16}$: PAMAM-dendr-(sal) $_{16}$ (**28**) i PAMAM-dendr-(3,5-diClSal) $_{16}$ (**29**) wraz z oznaczeniem atomów węgla

Sygnały pochodzące od protonów aromatycznych i protonów 1', 2' alifatycznych łańcuchów są ostre i posiadają, typowe dla widm o wysokiej rozdzielczości, struktury subtelne. Sygnały protonów 1'' i 2'' są szersze ale nadal można odnaleźć strukturę subtelą tych sygnałów, która całkowicie zanika dla części z protonami oznaczonymi jako 1''' i 2'''. Wspomniane sygnały w ogóle nie zostały wykryte, co wskazuje na niekorzystną dynamikę układu.

Dla *PAMAM-dendr-(sal)₁₆* w zakresie alifatycznym zarejestrowano tylko kilka sygnałów węglowych.

W widmie ^{15}N NMR udało się zaobserwować sygnały pochodzące ze sfery zewnętrznej części cząsteczki. Otrzymane sygnały azotowe zostały przypisane grupie iminowej (wartość przesunięcia chemicznego typowa dla wiązania wodorowego (O-H...N): $\delta_{\text{Ns}} = -88.0$ ppm), zewnętrznej grupie amidowej ($\delta_{\text{Namid}} = -267.3$ ppm) oraz aminowej ($\text{N}_a = -344.7$ ppm) (rysunek 3.28.).



Rys. 3.28. Widmo korelacyjne ^{15}N - ^1H GHSQC związku *PAMAM-dendr-(sal)₁₆* zmierzone w temperaturze 303K

Sygnały części wewnętrznej cząsteczki *PAMAM-dendr-(sal)₁₆* są prawdopodobnie bardzo poszerzone z powodu zahamowanego ruchu tego fragmentu i w rezultacie nie są obserwowane w widmie korelacyjnym ^{15}N - ^1H GHSQC.

Dla *PAMAM-dendr-(3,5-diClSal)₁₆* te efekty są jeszcze silniejsze, linie są dużo szersze i więcej sygnałów protonowych zanika.

Udało się zarejestrować dwa sygnały azotowe w widmie ^{15}N NMR dla tego związku. Wartości przesunięć chemicznych iminowego i amidowego atomu azotu wynoszą: $\delta_{\text{Ns}} = -117.2$ ppm oraz $\delta_{\text{Namid}} = -266.1$ ppm.

Porównując wartości przesunięć chemicznych iminowych atomów azotu obu związków łatwo zauważyć, że proton w wiązaniu wodorowym jest w przypadku *PAMAM-dendr-(3,5-diClSal)₁₆* przesunięty w stronę atomu azotu bardziej niż ma to miejsce w cząsteczce *PAMAM-dendr-(sal)₁₆* ($\delta_{\text{Ns}} = -117.2$ ppm dla *PAMAM-dendr-(3,5-diClSal)₁₆*, $\delta_{\text{Ns}} = -88.0$ ppm dla *PAMAM-dendr-(sal)₁₆*).

Efekt znacznego poszerzenia sygnałów NMR w widmach pochodnych *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆* może być wyjaśniony w następujący sposób: po pierwsze, cząsteczki pochodnych tego dendrymeru są dużych rozmiarów (dużo większych niż pochodne *DAB-dendr-(NH₂)₈*), dzięki czemu różnice dynamiki molekularnej zewnętrznej i wewnętrznej części cząsteczki są również bardzo duże. Po drugie, istnieje możliwość oddziaływań między pochodnymi *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆* a rozpuszczalnikiem. W cząsteczce *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆* występują polarne grupy amidowe mogące tworzyć międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z rozpuszczalnikiem, co drastycznie zmniejsza ruchliwość związków i w konsekwencji powoduje poszerzenie sygnałów.

3.4. SYNTEZA I BADANIE STRUKTURY KOMPLEKSÓW ACYKLICZNYCH I MAKROBICYKLICZNYCH ZASAD SCHIFFA Z METALAMI ZIEM RZADKICH (PODATÓW I KRYPTATÓW)

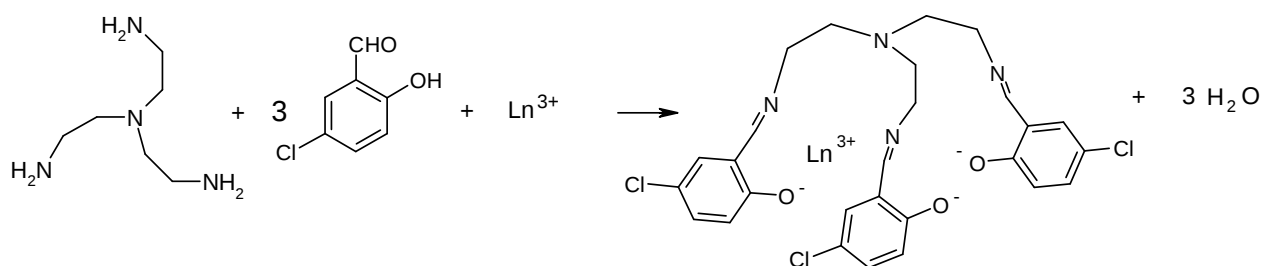
Synteza i charakterystyka kompleksów zasad Schiffa z jonami metali jest obecnie przedmiotem ogromnego zainteresowania ze względu na możliwość różnorodnego wykorzystania tych kompleksów. Ich katalityczne właściwości znalazły zastosowanie w procesach otrzymywania związków ważnych dla przemysłu chemicznego, medycyny, biochemii czy syntezy organicznej. Kompleksy zasad Schiffa są bardzo skutecznymi katalizatorami m.in. w asymetrycznej syntezie aminokwasów i peptydów, cyklopropanowaniu olefin, w utlenianiu olefin, w asymetrycznej syntezie Streckera, czy w reakcjach enzymatycznych (rozdział 2.3.).

3.4.1. Synteza i badanie struktury podatów na bazie tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)-amino)etylo)aminy oraz jonów gadolinu (III) i dysprozu (III)

Otrzymałam dwa podaty – kompleksy tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)-amino)etylo)aminy z jonem gadolinu (*Gd(5-Cl saltren)*) i jonem dysprozu (*Dy(5-Cl saltren)*)

- *Gd[tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina] (Gd(5-Cl saltren)) (30)*
- *Dy[tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina] (Dy(5-Cl saltren)) (31)*

Kompleksy *H₃5-Cl saltrenu* z jonami gadolinu (III) i dysprozu (III) otrzymałam według opublikowanej (zmodyfikowanej) metody [317] zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 3.29.:



Rys. 3.29. Schemat reakcji otrzymywania kompleksów tris((2-(3,5-dichloro-2-salicylideno)amino)etylo)aminy z jonami gadolinu i dysprozu:
Gd(5-Clsaltren) (30), *Dy(5-Clsaltren) (31)*

Szczegóły syntezy podatów, przedstawiłam w części eksperymentalnej w punkcie 5.1.4.1.

Zsyntezowane kompleksy iminowego podandu *H₃5-Clsaltren* z jonami gadolinu Gd^{3+} i dysprozu Dy^{3+} były badane za pomocą elektronowego paramagnetycznego rezonansu EPR. Dodatkowo dla kompleksu *Gd(5-Clsaltren)* wykonano analizę TG-DTA, natomiast dla kompleksu *Dy(5-Clsaltren)* zastosowano spektrometrię masową ESI-MS i obliczenia semiempiryczne metodą MM3

Wyniki badań strukturalnych omawianych podatów przedstawiłam w podpunktach 3.4.1.1. i 3.4.1.2.

3.4.1.1. Analiza spektroskopowa EPR podatów *Gd(5-Clsaltren)* i *Dy(5-Clsaltren)*

Krótkie czasy jądrowej relaksacji spinowo-spinowej T_2 większości układów paramagnetycznych powodują znaczne poszerzenie linii absorpcji widma rezonansu jądrowego NMR, co uniemożliwia uzyskanie dobrej jego rozdzielczości. Dlatego też, do określania struktury związków organicznych, posiadających centra paramagnetyczne, stosuje się metodę elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR [318].

Istnieją powiązania między techniką EPR a jądrowym rezonansem magnetycznym NMR:

- przesunięcie chemiczne odpowiada przesunięciu czynnika g (współczynnika proporcjonalności w podstawowym równaniu elektronowego rezonansu paramagnetycznego), przy czym wzorcem w spektroskopii EPR jest wolny elektron.

Wartość czynnika g dostarcza informacji o sprzężonych magnetycznie stanach wzbudzonych oraz o kierunkowych zależnościach tego sprzężenia. Jeśli g jest równe 2 (dokładnie 2.0023) świadczy to o znacznym oddaleniu niesparowanego elektronu od innych poziomów. Jeśli sprzężenie zachodzi przez pusty poziom to g jest mniejsze od 2, jeżeli jednak sprzężenie zachodzi poprzez poziom zapełniony, następuje przesunięcie g do wartości większych od 2.

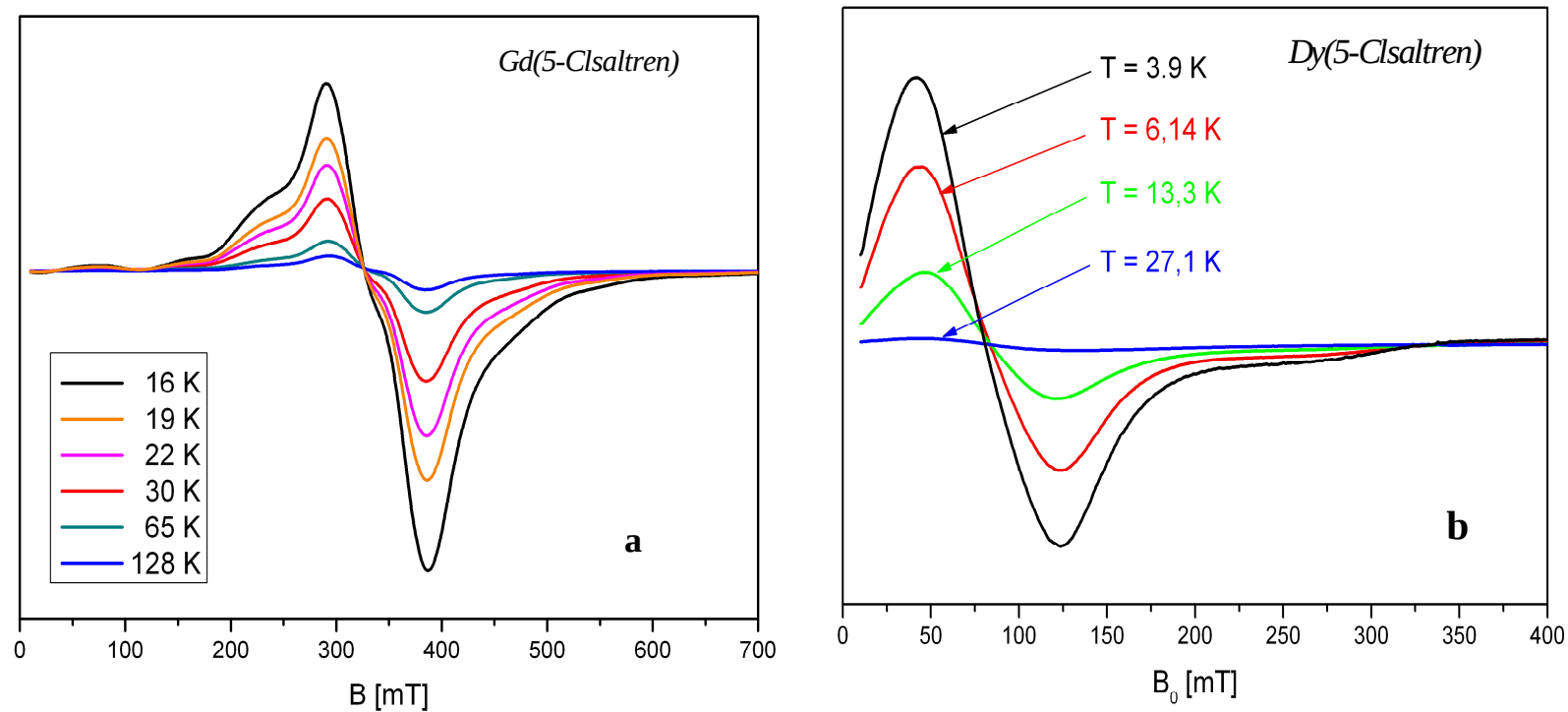
- sprzężenie spin-spin w rezonansie magnetycznym jest porównywalne ze sprzężeniem nadsubtelnym (sprzężeniem magnetycznym występującym między spinem niesparowanego elektronu a spinami bliskich, magnetycznych jąder w cząsteczce). Oddziaływanie nadsubtelne w przeciwieństwie do czynnika g informuje o stanie podstawowym [319].

Wykonano widma proszkowe EPR badanych kompleksów oraz porównano je z widmami otrzymanymi za pomocą programu do symulacji widm: EPR-NMR (dla $Gd(5-Cl saltren)$) i SIMPOW (dla $Dy(5-Cl saltren)$), w celu oznaczenia parametrów Hamiltonianu spinowego opisującego energię badanego układu. Znajomość wartości parametrów Hamiltonianu spinowego (parametrów Stevensa i czynników rozszczepienia spektroskopowego g_i) jest pomocna w określeniu symetrii otoczenia jonu paramagnetycznego (nazywanego siecią krystaliczną [318]).

Na podstawie widm EPR obliczono intensywność zintegrowaną (I_{int}) oraz zbadano jej zależność od temperatury w celu określenia własności magnetycznych badanych kompleksów.

Rysunek 3.30. przedstawia widma proszkowe EPR kompleksów $Gd(5-Cl saltren)$ i $Dy(5-Cl saltren)$ dla wybranych temperatur.

Zarówno dla kompleksu $Gd(5-Cl saltren)$, jak i $Dy(5-Cl saltren)$ widma EPR składają się z intensywnych, asymetrycznych i szerokich linii. Intensywność widm zwiększa się znacznie wraz z obniżaniem temperatury. Amplituda głównego sygnału maleje wraz z obniżaniem temperatury od 128K do 3K dla $Gd(5-Cl saltren)$ oraz od 27.1 do 3.9 K dla $Dy(5-Cl saltren)$, co jest bardzo charakterystyczne dla paramagnetyków.



Rys. 3.30. Widma proszkowe EPR kompleksów: (a) $Gd(5-Cl saltren)$ dla wybranych temperatur: od 16 do 128K, (b) $Dy(5-Cl saltren)$ dla wybranych temperatur: 3.9K, 6.14K, 13,3K oraz 27.1K

Przy użyciu programu komputerowego do symulacji widm EPR wyznaczono dla obu kompleksów parametry Hamiltonianu potrzebne do określenia symetrii sieci krystalicznej. Wszystkie wyniki obliczeń parametrów Hamiltonianu dla *Gd(5-Cl saltren)* zostały przedstawione w pracy [320].

Trzy różne wartości czynników g_i oraz niezerowe wartości parametrów Stevensa wskazują na niską symetrię sieci krystalicznej zarówno w kompleksie gadolinu (III), jak i w kompleksie dysprozu (III).

W celu określenia własności magnetycznych kompleksów *Gd(5-Cl saltren)* i *Dy(5-Cl saltren)*, zbadano zależność temperaturową intensywności zintegrowanej (I_{int}), jej odwrotności (I_{int}^{-1}) oraz momentu magnetycznego $I_{int} \cdot T$ (rysunek 3.31.)

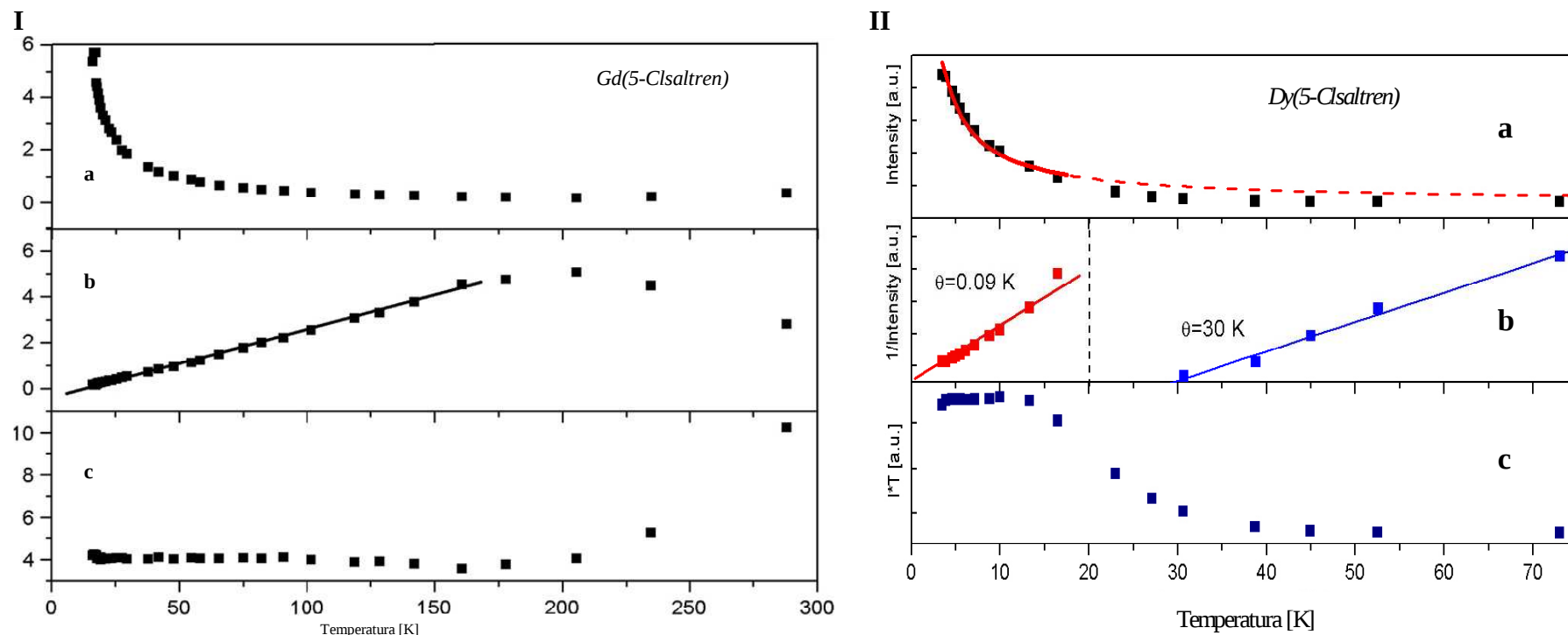
Dla kompleksu *Gd(5-Cl saltren)* podczas obniżania temperatury, wartość intensywności zintegrowanej łagodnie maleje do temperatury około 190 K, a po dalszym ochłodzeniu próbki zaczyna rosnąć. Takie zachowanie świadczy o tym, iż poza nieoddziałującymi ze sobą jonami gadolinu (III) mogą pojawiać się również oddziaływania między jonami tego metalu.

W zakresie wysokich temperatur ($T > 190$ K) istnieją oddziaływania antyferromagnetyczne pomiędzy częścią jonów gadolinowych, na co wskazuje wyraźny spadek wartości momentu magnetycznego ($I_{int} \cdot T$) (rysunek 3.31.Ic). Tego typu oddziaływania mogą być wynikiem tworzenia się pewnej ilości krótkożyjących ($\tau \sim 10^{-10}$ s) dimerów z niemagnetycznym stanem podstawowym $S=0$ i magnetycznymi stanami wzbudzonymi.

Poniżej 130 K istnieje liniowa zależność odwrotności intensywności zintegrowanej (I_{int}^{-1}) od temperatury (rysunek 3.31.Ib), co oznacza, że w tym zakresie występuje zależność Curie-Weissa ze stałą Curie-Weissa $\theta = 10$ K (jeśli wartość stałej Curie-Weissa θ jest bliska zeru, oznacza to brak oddziaływań między jonami metalu paramagnetycznego). Ta wartość wskazuje na występowanie oddziaływania ferromagnetycznego między jonami gadolinu w badanym związku poniżej 130 K.

Dla kompleksu *Dy(5-Cl saltren)* w zakresie niskich temperatur (3-20K) występuje liniowa zależność odwrotności intensywności zintegrowanej (I_{int}^{-1}) od temperatury, co wskazuje na relację Curie-Weissa o małej wartości stałej Curie-Weissa ($\theta = 0.09(7)$ K). Świadczy to o braku oddziaływań między jonami dysprozu w badanym związku, w zakresie niskich temperatur.

W zakresie wysokich temperatur występują oddziaływania typu ferromagnetycznego ze stałą Curie-Weissa ($\theta = 30\text{ K}$) (rysunek 3.31.IIb).



Rys. 3.31. Zależność temperaturowa (a) intensywności zintegrowanej (I_{int}), (b) odwrotności intensywności zintegrowanej (I_{int}^{-1}) i (c) momentu magnetycznego ($I_{int} \cdot T$) dla kompleksów *Gd(5-Cl saltren)* (I) i *Dy(5-Cl saltren)* (II)

3.4.1.2. Analiza struktury podatu *Dy(5-Clsaltren)* za pomocą spektrometrii mas (ESI-MS)

W celu ustalenia stosunku stechiometrycznego ligandu *H₃5-Clsaltren* do jonu dysprozu Dy³⁺ wykonane zostały widma masowe przy zastosowaniu metody ESI-MS.

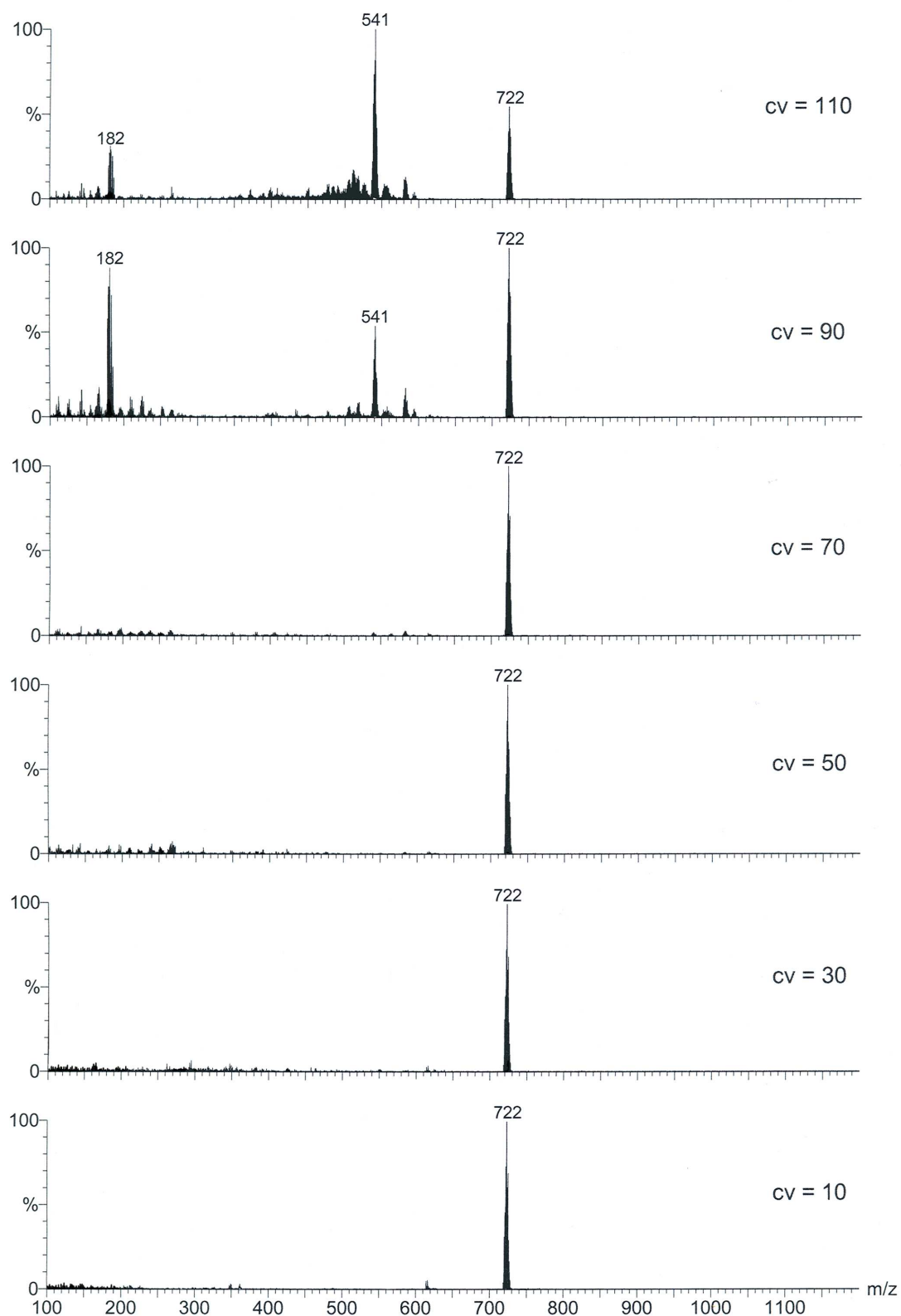
Na podstawie tych widm stwierdzono, że *H₃5-Clsaltren* tworzy kompleks z jonem dysprozu (III) w stosunku 1:1.

Widma ESI i główne sygnały m/z zmierzone pod różnymi napięciami stożka, dla kompleksu *Dy(5-Clsaltren)*, zostały przedstawione na rysunku 3.32.

Dane z pomiarów ESI-MS kompleksu *Dy(5-Clsaltren)* zebrałam w tabeli 3.13.

Tabela 3.13. Główne pasma zarejestrowane w widmie masowym ESI, zmierzone w różnorodnych napięciach stożka, dla kompleksu *Dy(5-Clsaltren)*

Kompleks	Napięcie stożka [V]	Główne pasma m/z
<i>Dy(5-Clsaltren)</i>	10	722
	30	722
	50	722
	70	722
	90	722, 541, 182
	110	722, 541, 182

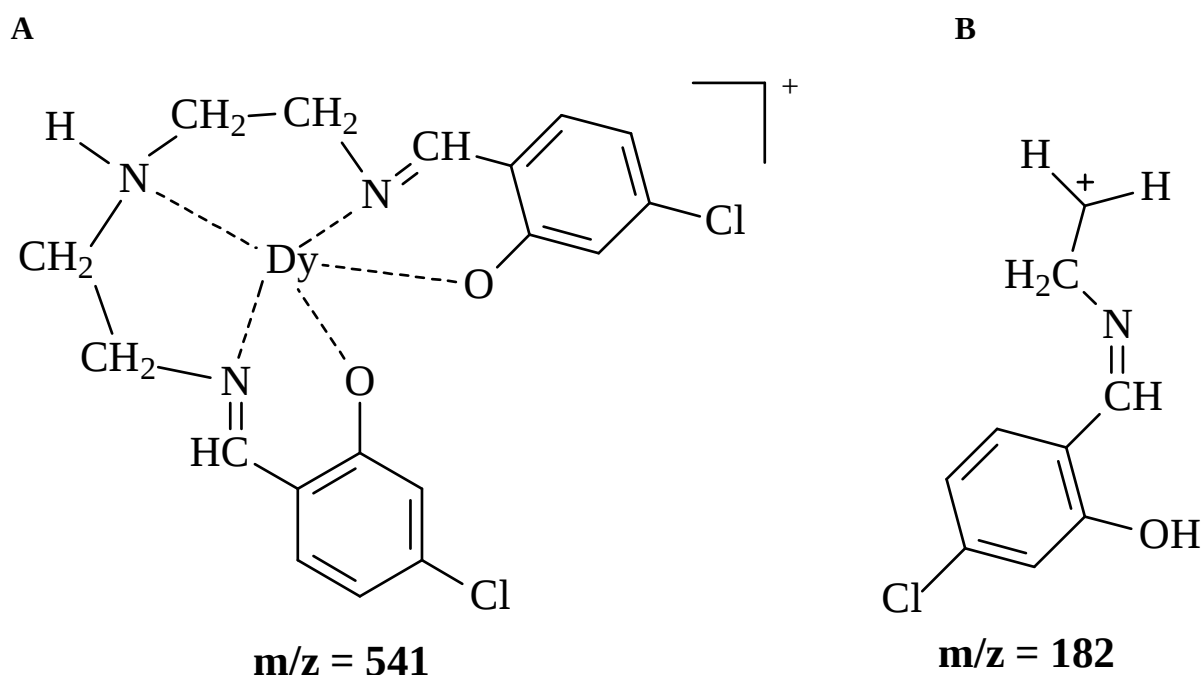


Rys. 3.32. Widma ESI-MS kompleksu $Dy(5-Clsaltren)$, rozpuszczonego w metanolu, zarejestrowane dla różnych wartości napięcia stożka 10-110V

Jak widać z rysunku 3.32., podczas zwiększania napięcia od 10 do 70 V istnieje tylko jeden sygnał pochodzący od monoprotynowanego kompleksu $[Dy(5-Clsaltren)+H]^+$.

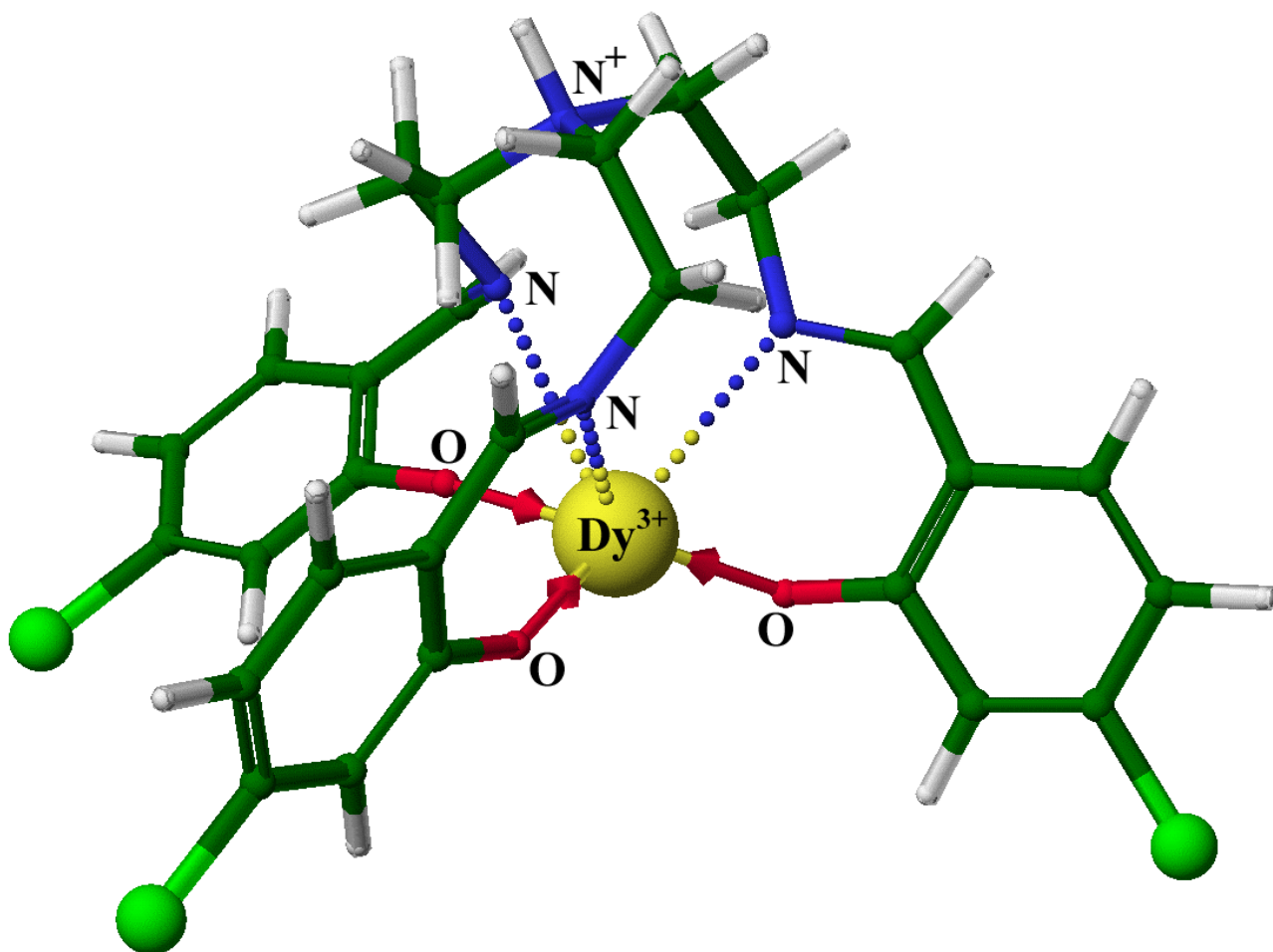
Przy $cv = 90V$ pojawiają się dodatkowo dwa sygnały, choć sygnał przy $m/z = 722$ nadal pozostaje głównym.

Dopiero przy napięciu 110V główny sygnał pochodzi od fragmentarycznego jonu A, którego prawdopodobna struktura została przedstawiona na rysunku 3.33. Jednakże ilość monoprotynowanego kompleksu $[Dy(5-Cl saltren)+H]^+$ utrzymała się w 60% swojej ilości wyjściowej. Intensywność pików, korespondująca z fragmentowanymi jonami, może świadczyć o łagodnej fragmentacji i o tym, iż kompleks $[Dy(5-Cl saltren)+H]^+$ jest bardzo trwały.



Rys. 3.33. Proponowane struktury głównych fragmentowanych jonów zarejestrowane za pomocą widm ESI-MS dla najwyższych wartości napięcia stożka

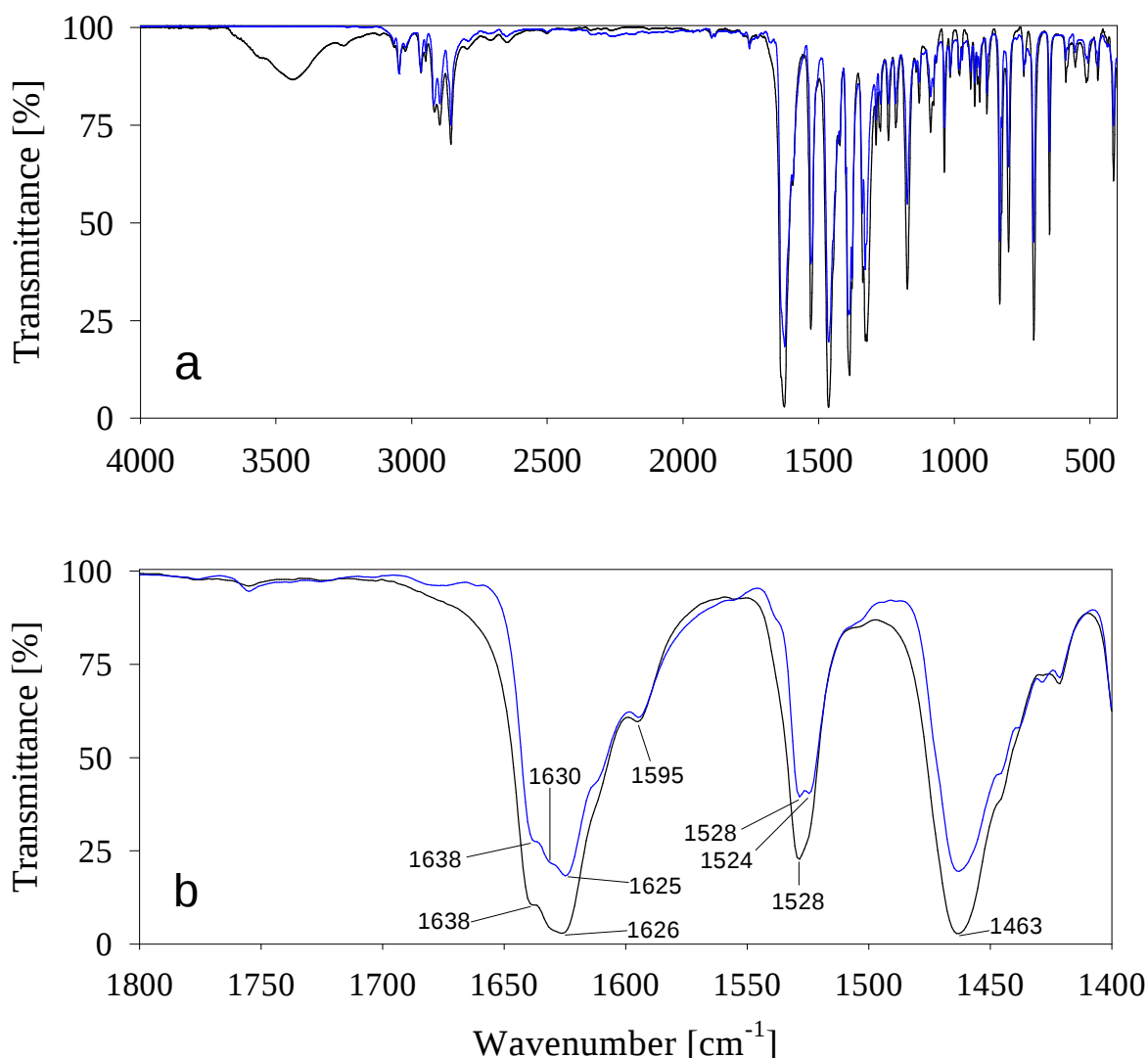
Protonowanie występuje prawdopodobnie na trzeciorzędowym aminowym atomie azotu. Proponowana struktura, obliczona za pomocą programu WinMopac metodą MM3, dla kompleksu $[Dy(5-Cl saltren)+H]^+$ została przedstawiona na rysunku 3.34.



Rys. 3.34. Struktura $[Dy(5\text{-Clsaltren})+H]^+$ zarejestrowanego za pomocą widma ESI-MS (przy $m/z = 722$) obliczona za pomocą mechaniki molekularnej (metoda MM3, Win Mopac 2007)

3.4.1.3. Analiza spektroskopowa FT-IR podatu *Dy(5-Clsaltren)*

Dla badanego kompleksu zostały zmierzone widma IR (rysunek 3.35.) w cieple stałym w KBr oraz w mieszaninie nujol-olej perfluorowany.



Rys. 3.35. Widma FT-IR kompleksu *Dy(5-Clsaltren)* wykonane w nujolu-oleju perfluorowanym (kolor niebieski) i w cieple stałym w KBr (kolor czarny) w zakresie (a) 4000-500 cm⁻¹, (b) 1800-1400 cm⁻¹

Atomy azotu należące do grup iminowych kompleksu *Dy(5-Clsaltren)* biorą nierównocenny udział w kompleksowaniu kationu lantanowca. Pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy iminowej znajdują się przy 1638 i 1626 cm⁻¹ w widmie wykonanym w KBr oraz przy 1638, 1630 i 1625 cm⁻¹ w widmie wykonanym w nujol-olej

perfluorowany. Dla ligandu zaobserwowano pasmo przypisane tym drganiom przy 1635 cm^{-1} .

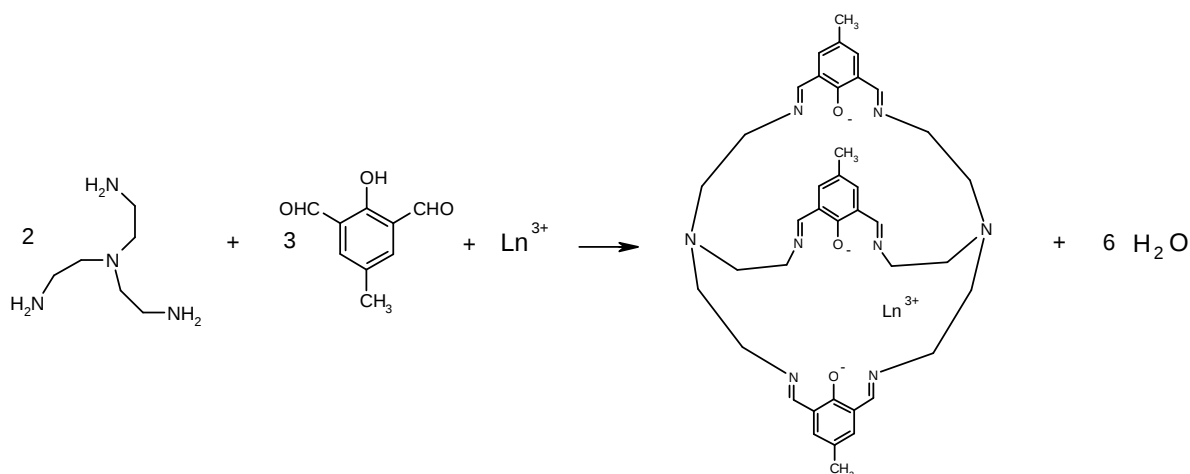
Porównanie widm FT-IR wykonanych w mieszaninie nujol-olej perfluorowany oraz w KBr wskazuje na to, iż w kompleksie nie ma wody. Pasma przy 3437 cm^{-1} dla *Dy(5-Clsaltren)* oraz przypisane drganiom rozciągającym νOH cząsteczek wody niezwiązanych w kompleks, tylko pochodzących od KBr.

3.4.2. Synteza i badanie struktury kryptatów na bazie BISTREN-OH oraz jonów gadolinu (III) i erbu (III)

Otrzymałam dwa kryptaty – kompleksy makrobicyklicznej heksaiminy *BISTREN-OH* i jonów metali ziem rzadkich: Gd^{3+} oraz Er^{3+}

- *Gd(BISTREN-OH)* (32)
- *Er(BISTREN-OH)* (33)

Iminowe kryptaty otrzymałam według opublikowanej [316], zmodyfikowanej metody, według schematu reakcji pokazanego na rysunku 3.36.



Rys. 3.36. Schemat reakcji otrzymywania kryptatów *Gd(BISTREN-OH)* (32) i *Er(BISTREN-OH)* (33)

Szczegóły syntezy badanych kryptatów przedstawiłam w części doświadczalnej w punkcie 5.1.4.2.

Otrzymane kompleksy makrobicyklicznej heksaiminy z jonami Er^{3+} i Gd^{3+} były badane za pomocą elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR.

W celu ustalenia struktury kompleksu $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})$ wykonane zostały również badania przy użyciu spektrometrii ESI-MS oraz przeprowadzono obliczenia semiempiryczne, a także wykonano analizę TG-DTA.

Wyniki wszystkich badań zostały opisane w podpunktach 3.4.2.1. i 3.4.2.2.

3.4.2.1. Analiza spektroskopowa EPR krystatów $\text{Gd}(\text{BISTREN-OH})$ i $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})$

Wykonano widma proszkowe EPR badanych kompleksów oraz porównano je z widmami otrzymanymi za pomocą programu do symulacji widm: EPR-NMR (dla $\text{Gd}(\text{BISTREN-OH})$) i SIMPOW (dla $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})$), w celu oznaczenia parametrów Hamiltonianu, na podstawie których można było określić symetrię sieci krystalicznej badanych kompleksów.

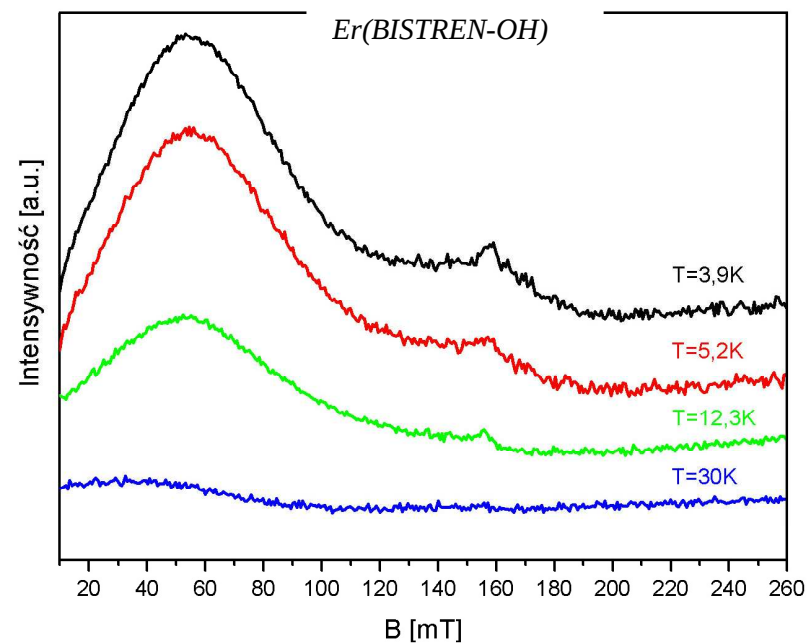
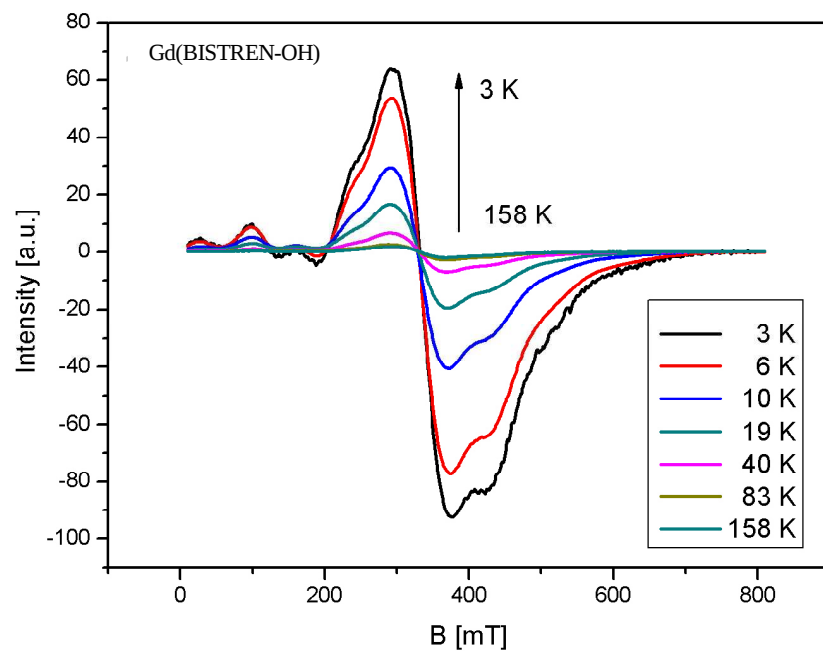
Obliczono również intensywność zintegrowaną (I_{int}) oraz zbadano jej zależność od temperatury w celu określenia własności magnetycznych badanych kompleksów.

Rysunek 3.37. przedstawia widma proszkowe EPR dla $\text{Gd}(\text{BISTREN-OH})$ (a) oraz $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})$ (b) w wybranych temperaturach w zakresie wysokich temperatur ($T > 160\text{K}$) i w zakresie niskich temperatur ($T < 160\text{K}$).

Zarówno dla kompleksu $\text{Gd}(\text{BISTREN-OH})$, jak i $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})$, widma EPR składają się z intensywnych, asymetrycznych i szerokich linii. Intensywność widm zwiększa się znacznie wraz z obniżaniem temperatury.

Przy użyciu programu komputerowego do symulacji widm EPR wyznaczono dla obu kompleksów parametry Hamiltonianu potrzebne do określenia symetrii sieci krystalicznej w badanym kompleksie. Wszystkie wyniki obliczeń parametrów Hamiltonianu dla $\text{Gd}(\text{BISTREN-OH})$ i $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})$ zostały przedstawione w pracach [321-322].

Obecność trzech różnych czynników g_i oraz niezerowe wartości parametrów Stevensa wskazują na niską symetrię symetrię sieci krystalicznej w obu kompleksach.



Rys. 3.37. Widma proszkowe EPR kompleksów: (a) $Gd(BISTREN-OH)$ dla wybranych temperatur: od 3 do 158 K, (b) $Dy(BISTREN-OH)$ dla wybranych temperatur: 3.9K, 5.2K, 12,3K oraz 30 K

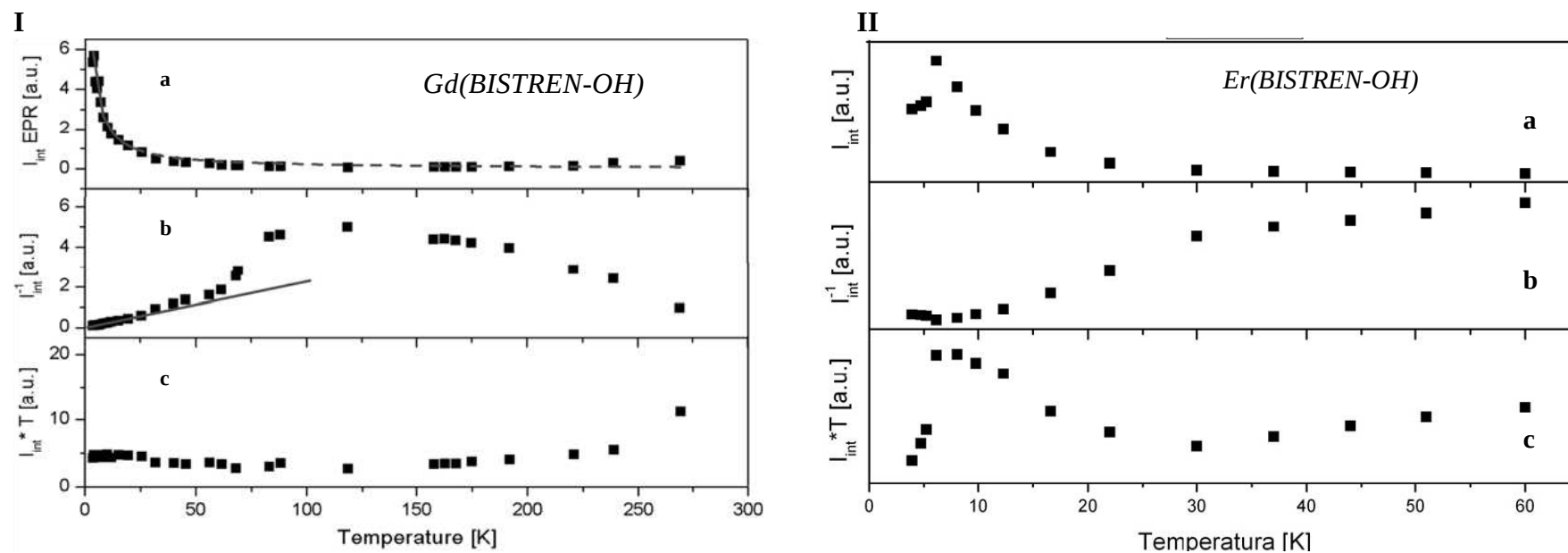
Rysunek 3.38. przedstawia wyniki badań temperaturowych I_{int} dla kompleksów $Gd(BISTREN-OH)$ oraz $Er(BISTREN-OH)$.

Dla makrobicyklicznego kompleksu gadolinu(III), obniżając temperaturę z pokojowej do 130K obserwuje się powolny spadek wartości I_{int} (3.38.Ia) oraz znaczny spadek momentu magnetycznego (3.38.Ic). Świadczy to prawdopodobnie o tworzeniu się pewnej ilości krótkożyjących dimerów ($\tau = 10^{-10}$ s) o antyferromagnetycznym charakterze oddziaływań.

W zakresie niskich temperatur (3-25K) występuje liniowa zależność temperatury od odwrotności intensywności zintegrowanej (I_{int}^{-1}) (rysunek 3.38.Ib) i w tym zakresie utrzymuje się relacja Curie-Weissa z praktycznie zerową wartością stałej Curie-Weissa $\theta = -0.42(39)$ K. Na tej podstawie można twierdzić, że poniżej 25K nie ma żadnych magnetycznych oddziaływań między jonami gadolinu (III) w kompleksie $Gd(BISTREN-OH)$.

W przypadku iminowego kryptatu erbu (III) maksimum intensywności zintegrowanej znajduje się w temperaturze 6 K. Poniżej i powyżej tej temperatury sygnał EPR znacznie spada. Zmiany intensywności zintegrowanej nie dają się opisać równaniem Curie-Weissa w badanym zakresie temperatur (rysunek 3.38.IIb).

Podczas ochładzania badanej próbki od 60 K do 30 K, obserwuje się nieznaczny spadek wartości momentu magnetycznego. W zakresie temperatur pomiędzy 30 K a 5 K, efektywny moment magnetyczny znacząco rośnie, co może wskazywać na pojawienie się oddziaływań typu ferromagnetycznego między jonami erbu (III). Poniżej temperatury 5 K efektywny moment magnetyczny gwałtownie maleje.



Rys. 3.38. Zależność temperaturowa (a) intensywności zintegrowanej (I_{int}), (b) odwrotności intensywności zintegrowanej (I_{int}^{-1}) i (c) momentu magnetycznego ($I_{int} \cdot T$) dla kompleksów $Gd(BISTREN-OH)$ (I) i $Er(BISTREN-OH)$ (II)

3.4.2.2. Analiza struktury *Er(BISTREN-OH)* za pomocą spektrometrii masowej ESI-MS

W celu ustalenia stosunku stechiometrycznego ligandu *BISTREN-OH* do jonu Er^{3+} wykonane zostały widma masowe przy zastosowaniu metody ESI-MS.

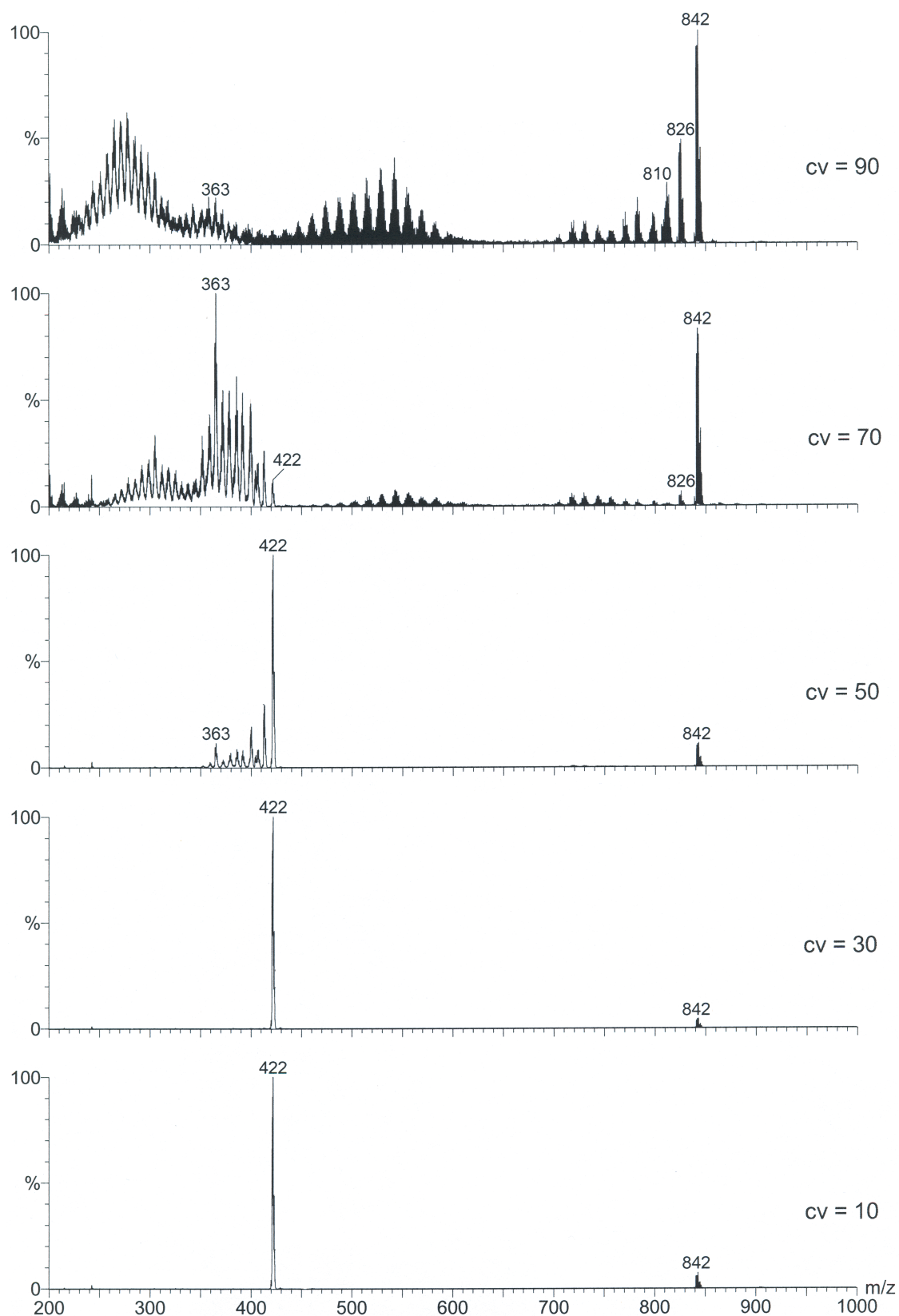
Na podstawie tych widm stwierdzono, że *BISTREN-OH* tworzy kompleks z jonem erbu (III) w stosunku 1:1.

Widma ESI (rysunek 3.39.) i główne sygnały m/z zostały zmierzone w różnorodnych napięciach stożka kompleksu *Er(BISTREN-OH)* (u Avecilli [316] dwa sygnały 841 $[\text{Er}(\text{BISTREN-OH} + 2\text{H})^+]$ i 1131 $[\text{Er}(\text{BISTREN-OH} + 3\text{H})(\text{NO}_3)_2]^+$).

Dane z pomiarów ESI-MS kompleksu *Er(BISTREN-OH)* zebrałam w tabeli 3.14.

Tabela 3.14. Główne pasma zarejestrowane w widmie masowym ESI, zmierzone w różnorodnych napięciach stożka, dla kompleksu *Er(BISTREN-OH)*

Kompleks	Napięcie stożka [V]	Główne pasma m/z
<i>Er(BISTREN-OH)</i>	10	842, 422
	30	842, 422
	50	842, 422, 413, 404, 363
	70	842, 826, 542, 422, 413, 404, 400, 363
	90	842, 826, 810, 542, 363, 292, 278, 265



Rys. 3.39. Widma ESI MS kompleksu $Er(BISTREN-OH)$ zmierzone pod różnymi napięciami stożka.

W widmie ESI tego kompleksu w zakresie od 10 do 30 V zaobserwowano dwa sygnały korespondujące z monodeprotonowanym ($m/z = 422$) i dideprotonowanym ($m/z = 842$) kompleksem *Er(BISTREN-OH)* 1:1.

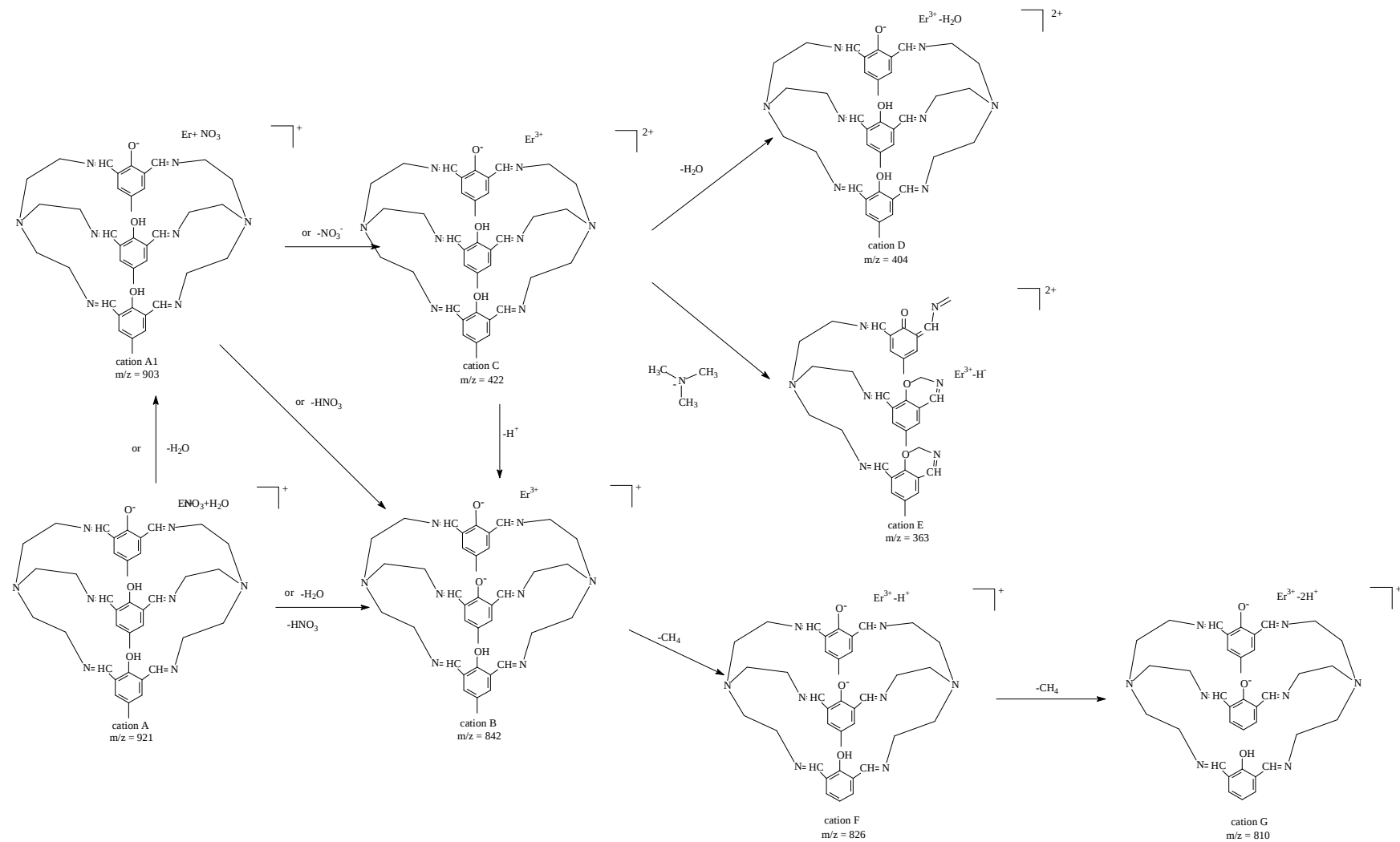
Przy napięciu 50V do tych sygnałów dołączyły kolejne o niewielkiej intensywności. Intensywność nowych sygnałów dowodzi rozpoczęcia się fragmentacji monodeprotonowanych fragmentów prowadzącej do tworzenia się dideprotonowanych kompleksów.

Wraz ze wzrostem napięcia stożka sygnał pochodzący od dideprotonowanego kompleksu jest nadal obserwowany, podczas gdy $m/z = 422$ sygnał odpowiadający za istnienie monodeprotonowanego kompleksu maleje, aby przy napięciu $cv = 90V$ całkowicie zaniknąć. Pojawiają się natomiast nowe sygnały świadczące o skomplikowanej fragmentacji.

Struktury (C-F) odpowiadające wartościom tych sygnałów oraz proponowane drogi fragmentacji kompleksów przedstawiłam na rysunku 3.40.

Kationy zostały utworzone przez usunięcie małych cząsteczek związków takich jak: H_2O , $N(CH_3)_3$, CH_4 .

Kation A ($m/z = 921$) może ulec rozpadowi na kationy A1 ($m/z = 903$) i B ($m/z = 842$). Kation A1 w wyniku oderwania cząsteczki HNO_3 może również utworzyć kation B. Po oderwaniu tylko jonu azotanowego prowadzi do otrzymania monodeprotonowanego kationu C ($m/z = 422$), który następnie ulega rozpadowi (przy $cv = 70V$) z utworzeniem kationów D ($m/z = 404$) i E ($m/z = 363$). Już przy $cv = 50V$ zauważalny jest sygnał o niewielkiej intensywności, pochodzący od kationu E, co świadczy o zapoczątkowaniu rozpadu monodeprotonowanego kompleksu. Przy napięciu stożka $cv = 90V$ kation C już nie istnieje. Ponadto po oderwaniu cząsteczki metanu od kationu B otrzymujemy kation F ($m/z = 826$), który z kolei prowadzi do powstania kationu G ($m/z = 810$) poprzez oderwanie następnej cząsteczki metanu.



Rys. 3.40. Proponowane drogi fragmentacji kompleksu $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$

Informacji o strukturze kompleksu $Er(BISTREN-OH)$ dostarczają również obliczenia semiempiryczne.

Obliczone ciepła tworzenia iminowych form tautomerycznych ligandu BISTREN-OH i jego kompleksów wskazują na to, że najbardziej korzystne jest tworzenie się kompleksu $BISTREN-OH$ z jonem erbu (III) i jonem azotanowym (V). Jednakże w rzeczywistości, tworzy się kompleks BISTREN-OH z jonem erbu (III), jonem azotanowym (V) i cząsteczką wody związaną z ligandem a nie jonem metalu. Prawdopodobnie w czasie tworzenia kompleksu cząsteczka wody zostaje zamknięta wewnątrz powstającego kryptatu i po zakończeniu reakcji nie może go opuścić.

Wyniki obliczeń ciepła tworzenia tych struktur podałam w tabeli 3.15.

Tabela 3.15. Obliczone ciepła tworzenia ligandu $BISTREN-OH$, jego kompleksu $Er(BISTREN-OH)$ (1:1) oraz kompleksu z kationem erbu i cząsteczką wody (1:1:1) $Er(BISTREN-OH)(H_2O)$

m/z (ESI-MS)	Kation	Ciepło tworzenia (HOF) [kJ/mol]	ΔHOF [kJ/mol]
---	BISTREN-OH	-398.17	---
921	$[(BISTREN-OH-H+NO_3+H_2O_c) Er]^+$ niezwiązany	+43.84	-397.11
	$[(BISTREN-OH-H+NO_3+H_2O_c) Er]^+$ związany	-353.27	
921	$[(BISTREN-OH-H+NO_3+H_2O_e) Er]^+$ niezwiązany	+43.84	-475.73
	$[(BISTREN-OH-H+NO_3+H_2O_e) Er]^+$ związany	-431.89	
903	$[(BISTREN-OH-H+NO_3) Er]^+$ niezwiązany	+36.29	-593.69
	$[(BISTREN-OH-H+NO_3) Er]^+$ związany	-557.40	

$$\Delta HOF = HOF_{związany} - HOF_{niezwiązany}$$

H_2O_c –cząsteczka wody bardzo słabo skoordynowana z jonem erbu Er^{3+} .

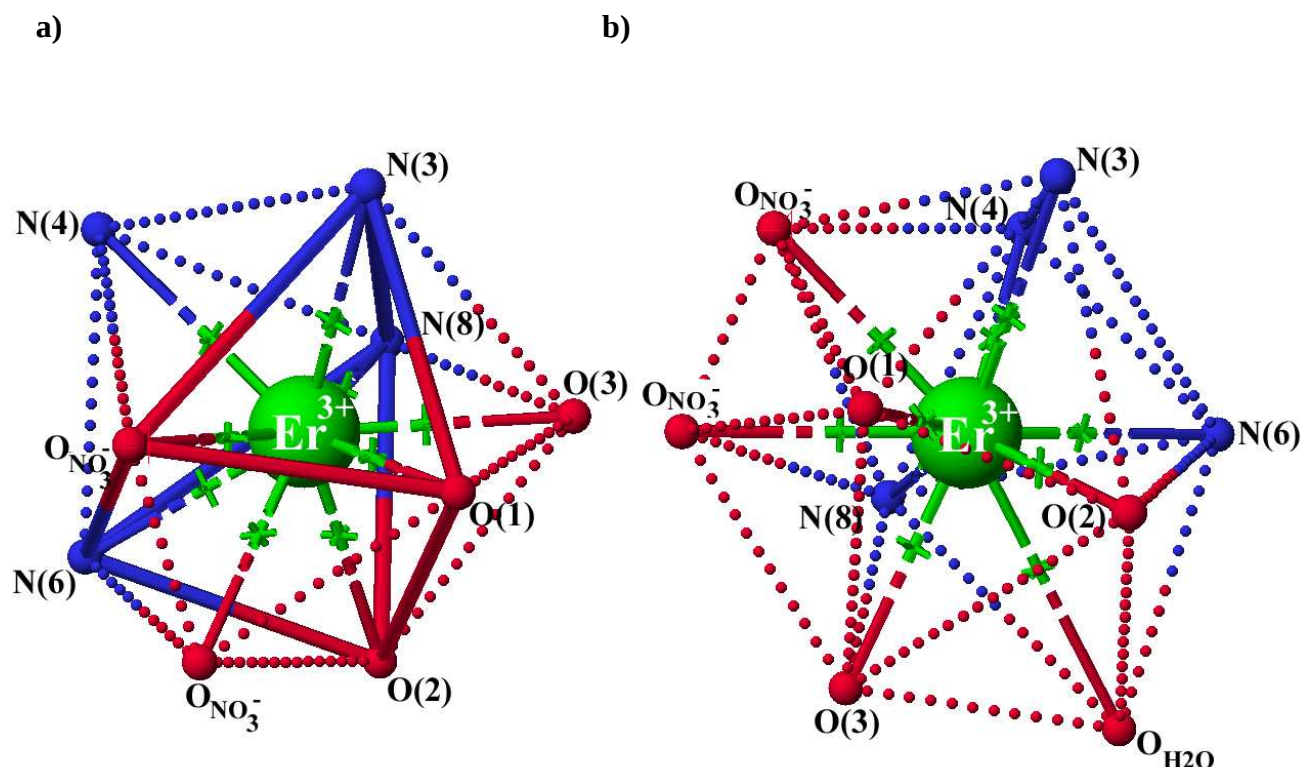
H_2O_e –cząsteczka wody nieskoordynowana z jonem erbu Er^{3+} ale związana z BISTREN-OH słabym wiązaniem wodorowym.

Wartości międzyatomowych odległości dla struktur $Er(BISTREN-OH)$ oraz $Er(BISTREN-OH)(H_2O)$ umieściłam w tabeli 3.16.

Tabela 3.16. Międzyatomowe odległości (Å) pomiędzy koordynującymi atomami N i O kryptandu *BISTREN-OH* i kationem metalu w strukturach kompleksów, obliczone za pomocą metody MM/AM1d (WinMopac 2003)

kompleks	Atom koordynujący	Odległość (Å) atom koordynujący → Er ³⁺
<i>Er(BISTREN-OH)</i>	N _a -1	2.55
	N _a -2	2.50
	OH-1	2.28
	OH-2	2.24
	OH-3	2.29
	N _s -1	2.44
	N _s -2	2.46
	N _s -3	2.50
<i>Er(BISTREN-OH)(H₂O)</i>	N _a -1	2.76
	N _a -2	2.69
	OH-1	2.21
	OH-2	2.20
	OH-3	2.35
	N _s -1	2.57
	N _s -2	2.40
	N _s -3	2.48

Na rysunku 3.41. przedstawiono prawdopodobne struktury kompleksów obliczone metodą MM/AM1d



Rys. 3.41. Prawdopodobne struktury sfery koordynacyjnej kationów:

a) $[\text{Er}(\text{BISTREN-OH})(\text{NO}_3)]^+$, b) $[\text{Er}(\text{BISTREN-OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$,
obliczone metodą MM/AM1d

Pojawienie się cząsteczki wody zaangażowanej w koordynację kationu erbu przyczynia się do zniekształcenia symetrycznego układu atomów azotu i tlenu wokół jonu centralnego (rysunek 3.41.b).

Porównanie wyników dla obu struktur wskazuje na to, że atomy tlenu grup OH koordynują kation metalu silniej niż atomy azotu nie biorące udziału w tworzeniu wiązania wodorowego (wartości odległości dla $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})$ wynoszą O-Er^{3+} : 2.24 – 2.29 i $\text{N}_a\text{-Er}^{3+}$: 2.50 – 2.55, a dla $\text{Er}(\text{BISTREN-OH})(\text{H}_2\text{O})$: O-Er^{3+} : 2.20 – 2.35 i $\text{N}_a\text{-Er}^{3+}$: 2.69 – 2.76).

Wewnątrz kompleksu zawierającego cząsteczkę wody, atomy tlenu wiążą kation Er^{3+} z siłą porównywalną do siły wiążącej ten sam kation przez iminowe atomy azotu (dla atomów tlenu wartości te wynoszą od 2.20 do 2.35, natomiast dla iminowych atomów azotu od 2.40 do 2.57)

Wartości długości wiązań wodorowych [Å] i kątów [°] w iminowych formach tautomerycznych ligandu *BISTREN-OH* oraz jego kompleksów zebrałam w tabeli 3.17.

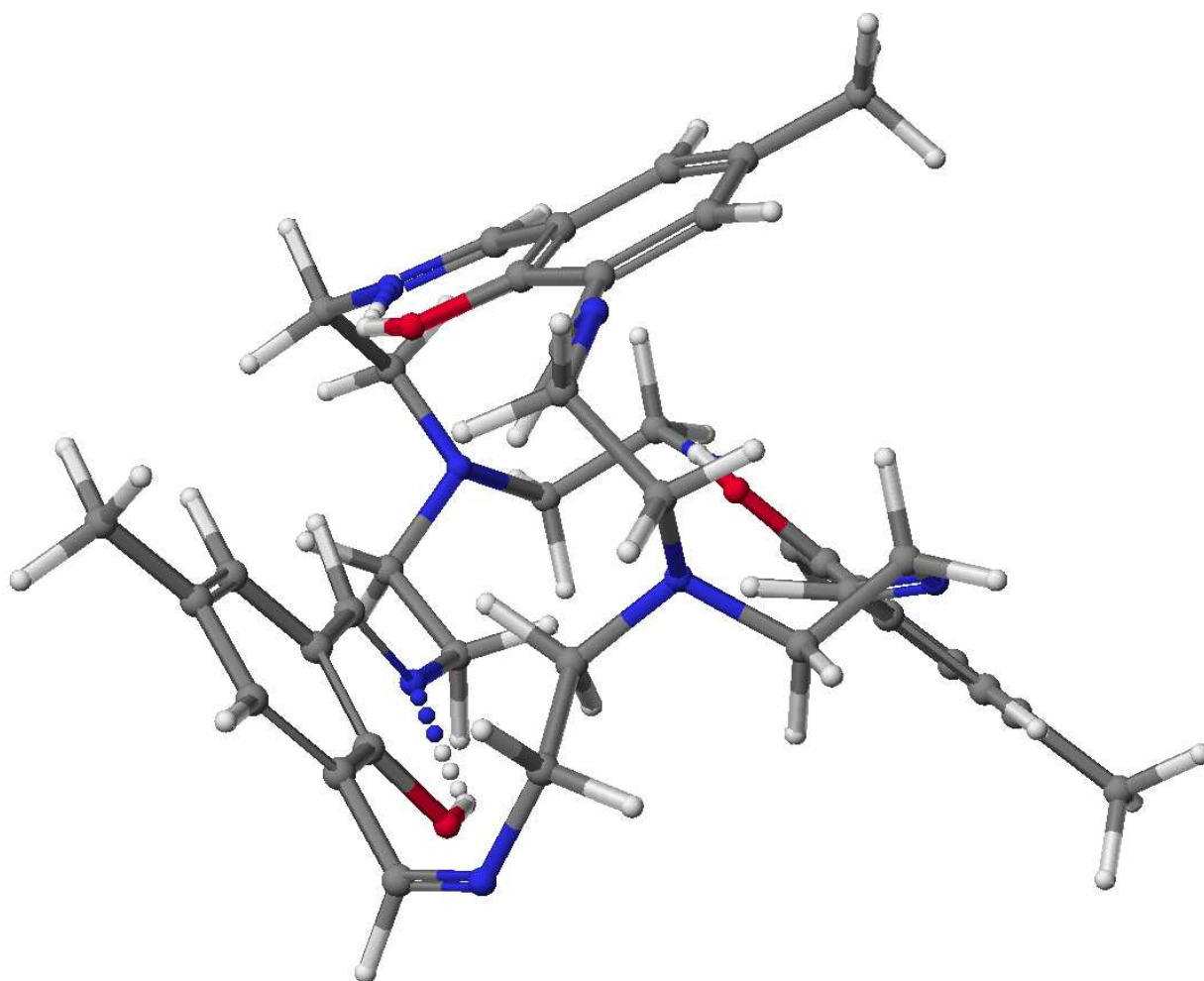
Tabela 3.17. Długości wiązań wodorowych [Å] i kąty [°] w iminowych formach tautomerycznych ligandu *BISTREN-OH* oraz jego kompleksów: *Er(BISTREN-OH)* oraz *Er(BISTREN-OH)(H₂O)* obliczone za pomocą metody MM/AM1d

Związek	Długość wiązania wodorowego [kąt]				
	O-H...N _{S1}	O-H...N _{S2}	O-H...N _{S3}	H ₂ O-O-H...N _S	H ₂ O-O-H...OH
<i>BISTREN-OH</i>	2.63 [146.5]	2.65 [149.0]	2.66 [148.9]	—	—
<i>Er(BISTREN-OH)</i>	2.62 [151.3]	2.63 [152.6]	2.62 [152.4]	—	—
<i>Er(BISTREN-OH)(H₂O)</i>	2.60 [151.9]	2.60 [153.1]	—	2.51 [150.1]	2.69 [124.3]

Struktury ligandu *BISTREN-OH* i jego kompleksu *Er(BISTREN-OH)(H₂O)* zostały przedstawione na rysunkach 3.42. i 3.43.

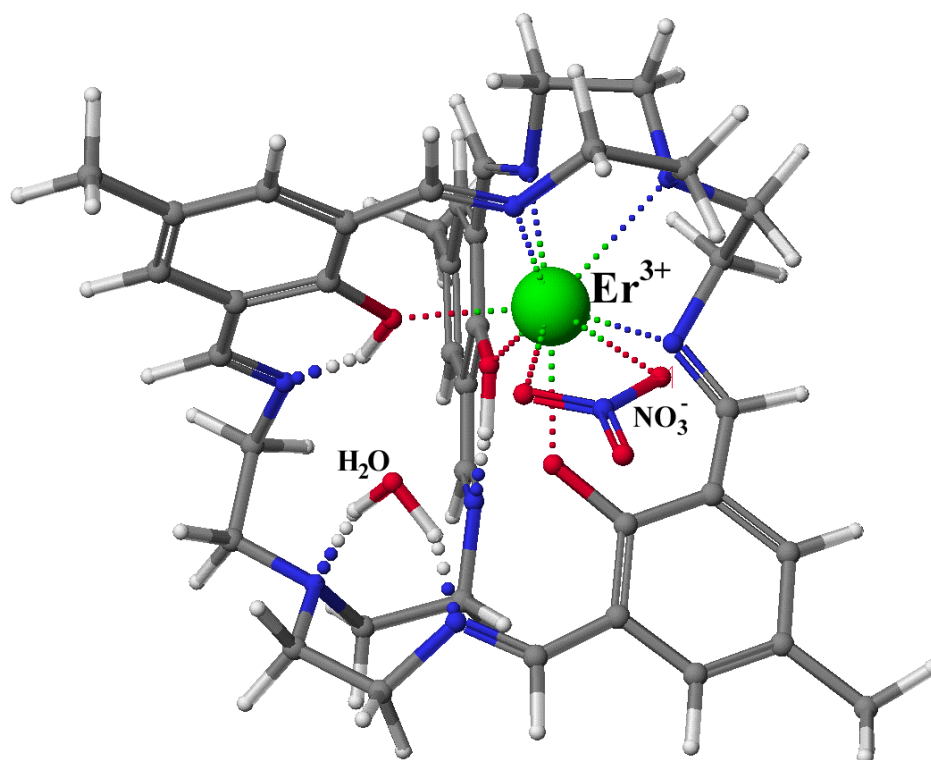
Wiązania wodorowe zostały oznaczone kropkami większych rozmiarów, natomiast koordynacyjne, kropkami o małych rozmiarach.

Te struktury, obliczone metodą MM/AM1d, wskazują na to, że zarówno w cząsteczce ligandu (rysunek 3.42.), jak i jego kompleksu (rysunek 3.43.) wszystkie grupy OH są zaangażowane w tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych O-H...N. Wewnątrz kompleksu zawierającego cząsteczkę wody, jedno z tych wiązań jest przerwane, a dwie grupy protonodonorowa OH i protonoakceptorowa N=CH tworzą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z cząsteczką wody (rysunek 3.43.a).

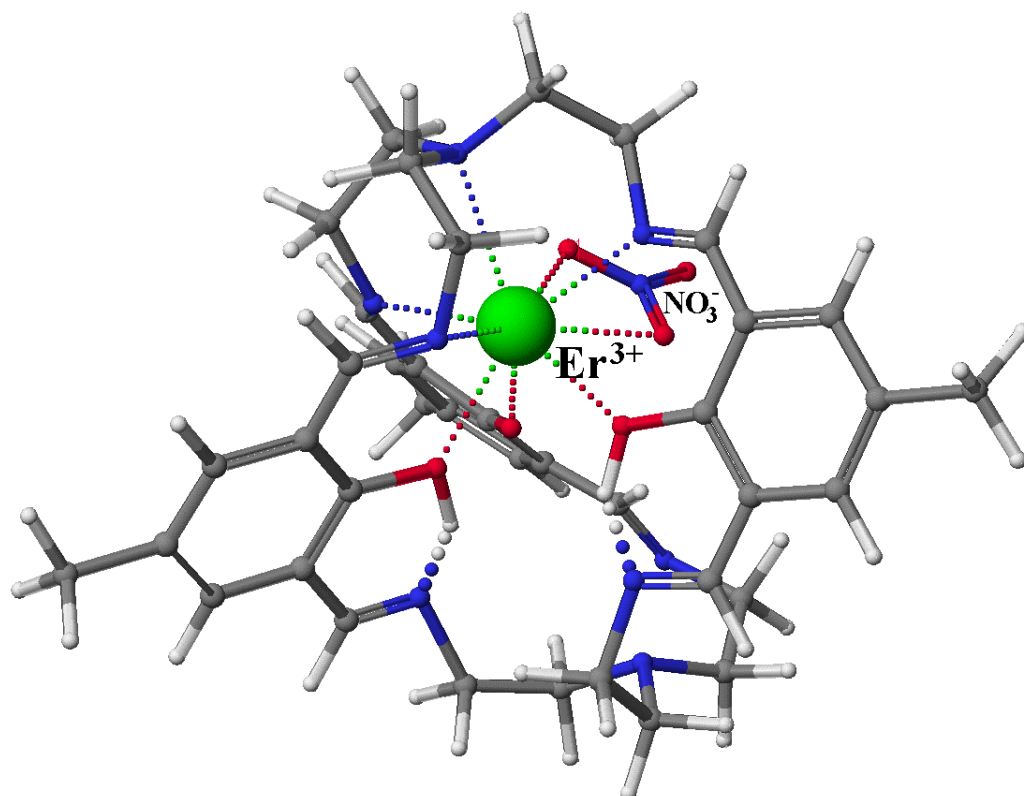


Rys. 3.42. Struktura ligandu *BISTREN-OH*

a)

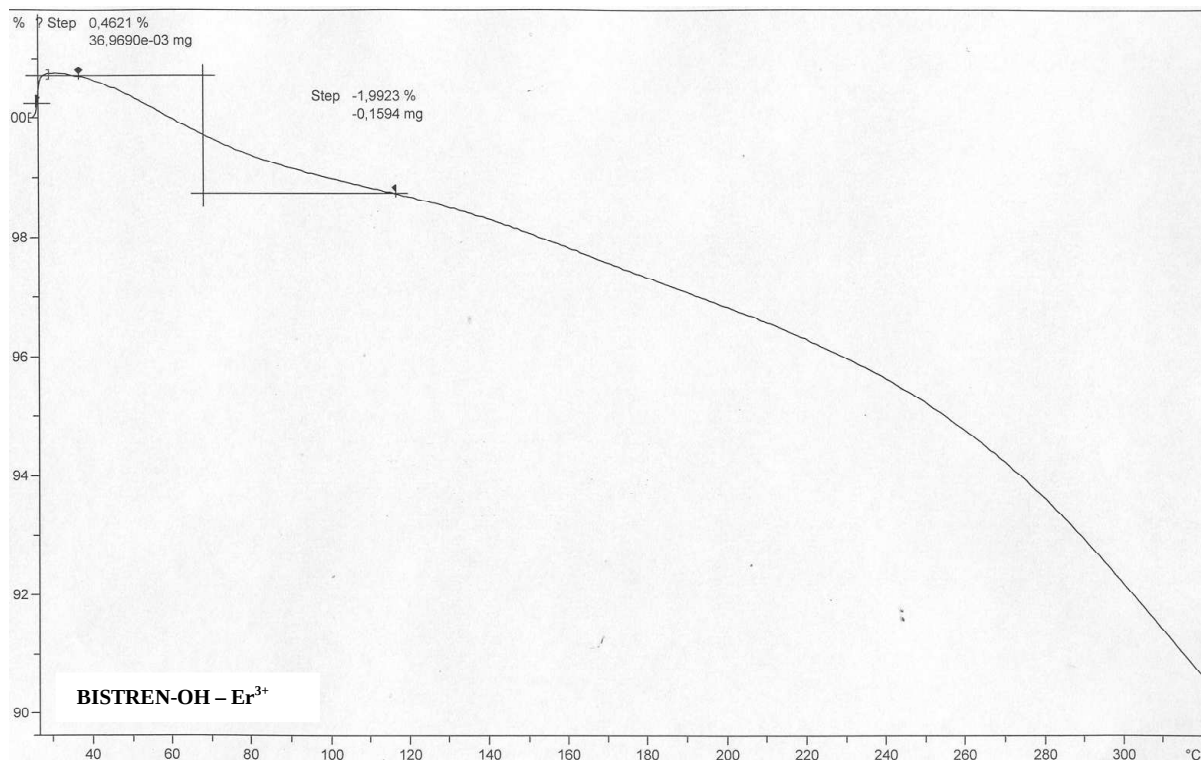


b)



Rys. 3.43. Struktury kompleksów z cząsteczką wody i bez niej: **(a)** $[\text{Er}(\text{BISTREN-OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$, **(b)** $[\text{Er}(\text{BISTREN-OH})(\text{NO}_3)]^+$ obliczone metodą MM/AM1d

W celu potwierdzenia obecności wody w kompleksie $Er(BISTREN-OH)$ wykonano analizę termograwimetryczną. Wyniki analizy TG-DTA przedstawione zostały na rysunku 3.44.

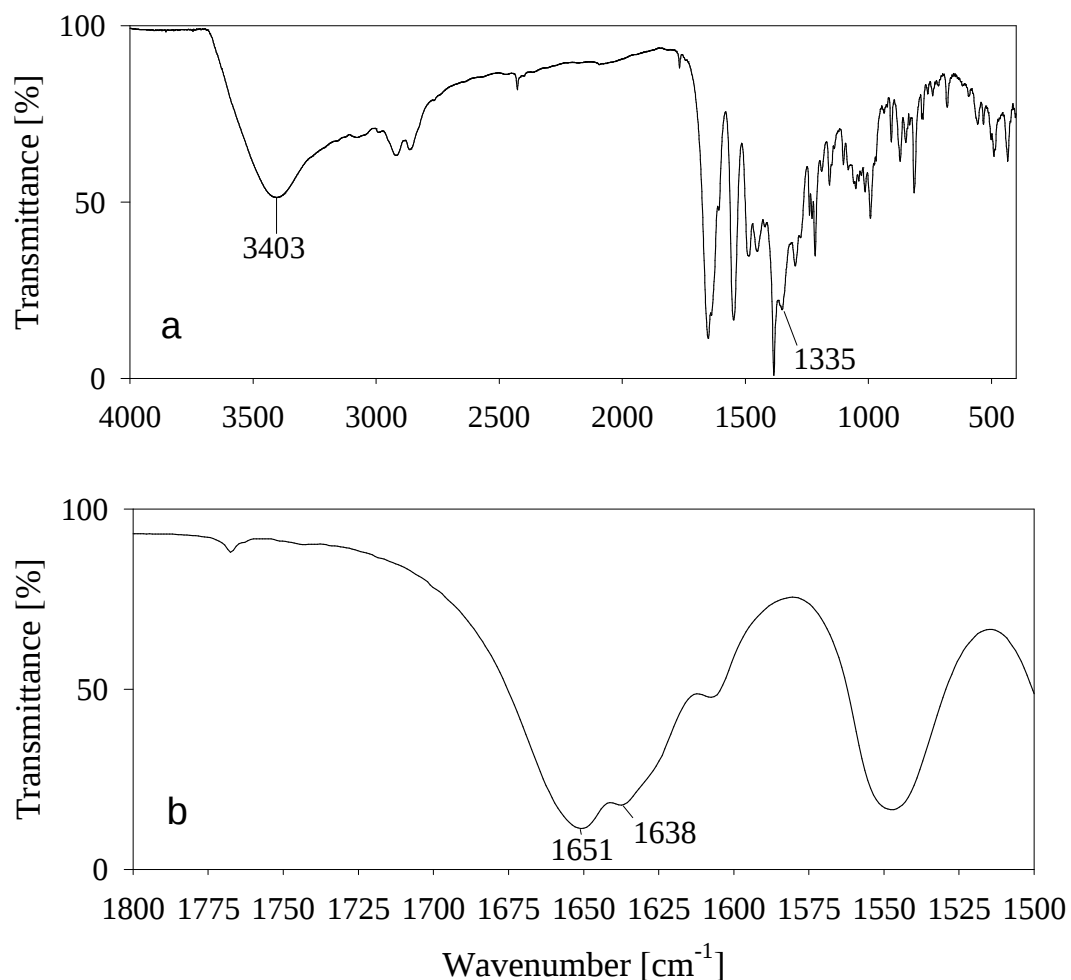


Rys. 3.44. Wynik analizy termograwimetrycznej TG-DTA kompleksu $Er(BISTREN-OH)$

Próbka badanego związku poddana analizie TG-DTA, w temperaturze 100°C traci 2% swojej masy, co odpowiada masie jednej cząsteczki wody.

3.4.2.3. Analiza spektroskopowa FT-IR kryptatu $Er(BISTREN-OH)$

Na rysunku 3.45. przedstawione zostało widmo IR badanego kompleksu wykonane w ciele stałym w KBr .



Rys. 3.45. Widma FT-IR dla kompleksu Er(BISTREN-OH) wykonane w cieple stałym w KBr w zakresach: **a)** 4000-400 cm⁻¹ **b)** 1800-1500 cm⁻¹.

W zakresie iminowym pojawiają się dwa pasma: jedno pochodzące od grup iminowych zaangażowanych w tworzenie wiązań koordynacyjnych z jonem centralnym (1651 cm⁻¹) oraz drugie przypisane grupom iminowym niezwiązanym z tym jonem (1638 cm⁻¹).

Pasmo przy 1335 cm⁻¹ zostało przypisane jonom azotanowym (V) – NO₃⁻.

4. STOSOWANE METODY BADAWCZE

Spektroskopia oscylacyjna IR

Widma IR w ciele stałym mierzono na spektrofotometrze FTIR BRUKER IFS 113v, w pastylce składającej się z 200 mg KBr i 1.5 mg badanego związku oraz w oleju perfluorowanym lub nujolu (Uniwersytet Wrocławski i Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu).

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR

Widma NMR rejestrowano za pomocą spektrofotometru BRUKER DRX 500, przy częstościach: 500.13, 125.77 i 50.68 MHz odpowiednio dla widm protonowego, węglowego i azotowego. Przesunięcia chemiczne w widmach ^1H i ^{13}C NMR zostały podane względem TMS jako wzorca wewnętrznego, natomiast przesunięcia chemiczne w widmie ^{15}N NMR – względem nitrometanu jako wzorca zewnętrznego. Do dokładnego przypisania sygnałów węglowych i azotowych zarejestrowano dwuwymiarowe widma metodami GHSQC i GHMBC. Widma w ciele stałym były rejestrowane metodą CPMAS przy użyciu głowicy 4 mm firmy BRUKER. Widma ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze i ciele stałym wykonano w Zakładzie Chemii Organicznej PAN w Warszawie.

Badania rentgenostrukturalne

Do badań rentgenostrukturalnych wyhodowany został kryształ tris(3-formylo-5-metylo-2-salicylidenoetylo)amina (TFMSA), którego strukturę rozwiązano za pomocą dyfraktometru KUMA KM-4 w Zakładzie Krystalografii PAN w Warszawie.

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR

Widma EPR wybranych kompleksów były rejestrowane na spektrometrze X-band Bruker ELEXSYS E 500 CW pracującym na częstotliwości 9.5 GHz z modulacją pola magnetycznego 100 kHz. Rejestrowano pierwszą pochodną mocy pochłaniania w funkcji wartości pola magnetycznego i temperatury. Zależność temperaturową widm EPR badano przy pomocy urządzenia Oxford Instruments ESP helium-flow cryostat, w zakresie temperatury 3–300 K. Widma doświadczalne były symulowane za pomocą programu

komputerowego SIMPOW. Widma EPR wykonano w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Politechniki Szczecińskiej.

Spektroskopia mas ESI-MS (electron spray ionization)

Widma masowe ESI zostały zarejestrowane na spektrometrze masowym Waters/Micromass (Manchester, UK) ZQ wyposażonym w pompę strzykawkową Harvard Apparatus. Roztwór próbki przygotowywano w mieszaninie acetonitrylu i metanolu (1:1). W przypadku standardowego widma masowego ESI napięcie stożka wynosiło 30 V. Widma ESI były mierzone również dla innych napięć: 10, 50, 70, 90 V. Zakres mas dla eksperymentów ESI mieścił się między $m/z = 200$ a $m/z = 2000$. Badania wybranych iminowych kompleksów metali ziem rzadkich za pomocą spektrometrii mas zostały wykonane na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Obliczenia teoretyczne

Struktury wybranych ligandów i ich kompleksów obliczono przy zastosowaniu programu WinMopac 2003 stosując metodę MM/AM1d oraz WinMopac 2007 stosując metodę MM/(Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu)

Różnicowa analiza termiczna (DTA)

Pomiary DTA były wykonywane przy użyciu derywatografu F.Paulik-L.Paulik-L.Erdey (MOM, Budapest, Hungary). Analizy TG-DTA były przeprowadzane w atmosferze azotu przy szybkości wzrostu temperatury $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, w zakresie od 20 do 500°C . Do badań pobierano 21 mg próbki (Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Politechniki Szczecińskiej).

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W części eksperymentalnej opisałam syntezę otrzymanych przeze mnie układów, ich temperatury topnienia, analizę elementarną oraz wydajności reakcji. Podałam również, określone za pomocą IR, położenie charakterystycznych dla badanych związków pasm pochodzących od drgań rozciągających grupy iminowej (pkt 3.1.).

5.1. SYNTEZY

5.1.1. SYNTEZA PODANDÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM

W tym punkcie przedstawiłam syntezę iminowych podandów, pochodnych poliamin: tris(2-aminoetyloaminy) (tren) i 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) z aldehydami pochodnymi aldehydu salicylowego i benzoesowego.

5.1.1.1. Szczegółowa synteza podandów na bazie tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i o-hydroksyaldehydów

Zsyntezowałam siedem iminowych podandów pochodnych trenu i o-hydroksyaldehydów:

1. tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_35\text{-Cl}\text{saltren}$);
2. tris((2-(3,5-dichloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_33,5\text{-diCl}\text{saltren}$);
3. tris((2-(5-nitro-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_35\text{-NO}_2\text{saltren}$);
4. tris((2-(3,5-dibromo-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_33,5\text{-diBr}\text{saltren}$);
5. tris((2-(3-chloro-5-nitro-2-salicylideno)amino)etylo)amina ($H_33\text{Cl-5NO}_2\text{saltren}$);
6. tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)amina (TFMSA);
7. tris((2-(9-formylo-8-hydroksyjulolidyno)amino)etylo)amina (TFHJ)

Tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina (*H*₃5-*Cl*saltren)

Związek otrzymałam wg opublikowanej metody [306]: 3.1 mmola 3,5-dichlorosalicylaldehydu rozpuściłam w etanolu w podwyższonej temperaturze, a następnie wkraplałam alkoholowy roztwór trenu (1 mmol) przez 1 godzinę silnie mieszając. Po całkowitym wkropleniu aminy zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wypadł osad, który odsączyłam, przemyłam etanolem i wysuszyłam nad silikazem.

Wydajność: 85% (76% [306])

Temperatura topnienia: 136-138°C (127-128°C [306])

Analiza elementarna: C₂₇H₂₇N₄O₃Cl₃ (561,9) obliczono (%): C 57.71, H 4.84, N 9.97; uzyskano (%): C 57.70, H 4.82, N 9.98 (C 57.7, H 4.84, N 10.0 [306])

IR (KBr): νC=N, 1635 cm⁻¹ (1635 cm⁻¹ [306])

Tris((2-(3,5-dichloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina (*H*₃3,5-*diCl*saltren)

Związek otrzymałam według opublikowanej metody [306]:

Wydajność: 73%

Temperatura topnienia: 182-184°C (170-171°C krystalizowany z eteru[306])

Analiza elementarna: C₂₇H₂₄N₄O₃Cl₆ (665,2), obliczono (%): C 48.75, H 3.64, N 8.42; uzyskano (%): C 48.35, H 3.78, N 8.34 (C 49.0, H 3.63, N 8.40 [306])

IR (KBr): νC=N, 1641 cm⁻¹ (1641 cm⁻¹ [306])

Tris((2-(5-nitro-2-salicylideno)amino)etylo)amina (*H*₃5-NO₂saltren)

Związek otrzymałam według opublikowanej metody [306].

Wydajność: 91%

Temperatura topnienia: 229-232°C (196°C krystalizowany z eteru[306])

Analiza elementarna: C₂₇H₂₇N₇O₉ (593,5), obliczono (%): C 54.63, H 4.58, N 16.52; uzyskano (%): C 54.61, H 4.62, N 16.50 (C 54.8, H 4.53, N 16.5 [306])

IR (KBr): νC=N, 1661 cm⁻¹ (1660 cm⁻¹ [306])

Tris((2-(3,5-dibromo-2-salicylideno)amino)etylo)amina (*H₃3,5-diBrsaltren*)

3.1 mmola 3,5-dibromosalicylaldehydu rozpuściłam w acetonitrylu w temperaturze pokojowej, a następnie wkraplałam alkoholowy roztwór tris(2-aminoetylo)aminy (tren) (1 mmol) przez 1 godzinę silnie mieszając. Po całkowitym wkropleniu aminy, zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Po 24 godzinach od zakończenia mieszania osad odsączałam, przemyłam acetonitrylem i wysuszyłam nad silikazem.

Wydajność reakcji: 59%

Temperatura topnienia: 173-175°C

Analiza elementarna: C₂₇H₂₄N₄O₃Br₆ (931,9), obliczono (%): C 34.80, H 2.59, N 6.01; uzyskano (%): C 35.02, H 2.59, N 6.01

IR (KBr): νC=N, 1640 cm⁻¹

Tris((2-(3-chloro-5-nitro-2-salicylideno)amino)etylo)amina (*H₃3Cl-5NO₂saltren*)

3.1 mmola 3-chloro-5-nitrosalicylaldehydu rozpuściłam w acetonitrylu w temperaturze pokojowej, a następnie wkraplałam alkoholowy roztwór trenu (1 mmol) przez 1 godzinę silnie mieszając. Po całkowitym wkropleniu aminy, zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Po 24 godzinach od zakończenia mieszania osad odsączałam, przemyłam acetonitrylem i wysuszyłam nad silikazem.

Wydajność: 94%

Temperatura topnienia: 267-271°C (z rozkładem)

Analiza elementarna: C₂₇H₂₄N₇O₉Cl₃ (696,9), obliczono (%): C 46.54, H 3.47, N 14.07; uzyskano (%): C 46.31, H 3.50, N 13.99

IR (KBr): νC=N, 1660 cm⁻¹

Tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)amina (*TFMSA*)

3.1 mmola aldehydu 2-hydroksy-5-metyloizoftalowego rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie wkraplałam roztwór trenu (1 mmol) w acetonitrylu. Po całkowitym wkropleniu aminy, zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Roztwór pozostawiłam na

kilka dni w celu otrzymania kryształów nadających się do badania rentgenowskiego. Po tym czasie roztwór zdekantowałam, a kryształy wysuszyłam.

Wydajność: 55%

Temperatura topnienia: 177-182°C

Analiza elementarna: $C_{33}H_{36}N_4O_6$ (584,6), obliczono (%): C 67.80, H 6.21, N 9.58; uzyskano (%): C 67.60, H 6.33, N 9.60

Tris((2-(9-formylo-8-hydroksyjulolidyno)amino)etylo)amina (TFHJ)

3.1 mmola 9-formylo-8-hydroksyjulolidyny rozpuściłam w acetonitrylu w temperaturze pokojowej, a następnie wkraplałam alkoholowy roztwór trenu (1 mmol) przez 1 godzinę silnie mieszając. Po całkowitym wkropleniu aminy, zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Po 24 godzinach od zakończenia mieszania osad odsączyłam, przemyłam acetonitrylem i wysuszyłam nad silikazem.

Wydajność: 58%

Temperatura topnienia: 171-174 °C (z rozkładem)

Analiza elementarna: $C_{45}H_{39}N_4O_3$ (683,8), obliczono (%): C 72.64, H 7.72, N 13.18; uzyskano (%): C 72.70, H 7.55, N 13.02

IR (KBr): $\nu_{C=N}$, 1632 cm^{-1}

5.1.1.2. Szczegółowa synteza iminowych podandów na bazie tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i podstawionych benzaldehydów

Zsyntezowałam dwa iminowe podandy pochodne trenu i odpowiedniego benzaldehydu:

8. tris((2-(4-chloro-2-benzylideno)amino)etylo)amina (4-Clbenzaltren),

9. tris((2-(3-hydroksy-2-benzylideno)amino)etylo)amina (3-OHbenzaltren),

Tris((2-(4-chloro-2-benzylideno)amino)etylo)amina (4-Clbenzaltren)

Związek otrzymałam według opublikowanej metody [310]:

3.1 mmola 4-chlorobenzaldehydu rozpuściłam w metanolu w podwyższonej temperaturze, a następnie wkraplałam alkoholowy roztwór trenu (1 mmol) przez 1 godzinę silnie mieszając. Po całkowitym wkropleniu aminy, zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej wypadł osad, który odsączyłam, przemyłam metanolem, a następnie przekrystalizowałam z acetonitrylu i wysuszyłam nad silikażelem.

Wydajność: 95%

Temperatura topnienia: 180-183°C

Analiza elementarna: $C_{27}H_{27}N_3Cl_3$ (513,9), obliczono (%): C 63.10, H 5.30, N 10.90; uzyskano (%): C 63.21, H 5.32, N 11.00

IR (KBr): $\nu_{C=N}$, 1644 cm^{-1}

Tris((2-(3-hidroksy-2-benzylideno)amino)etylo)amina (3-OHbenzaltren)

3.1 mmola 3-hidroksybenzaldehydu rozpuściłam w metanolu w podwyższonej temperaturze, a następnie wkraplałam alkoholowy roztwór trenu (1 mmol) przez 1 godzinę silnie mieszając. Po całkowitym wkropleniu aminy, zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej wypadł osad, który odsączyłam, przemyłam metanolem, a następnie przekrystalizowałam z acetonitrylu i wysuszyłam nad silikażelem.

Wydajność: 80%

Temperatura topnienia: 151-153°C

Analiza elementarna: $C_{27}H_{30}N_4O_3$ (458,5), obliczono (%): C 70.72, H 6.59, N 12.22; uzyskano (%): C 69.39, H 6.76, N 12.14

IR (KBr): $\nu_{C=N}$, 1647 cm^{-1}

5.1.1.3. Szczegółowa synteza iminowych podandów na bazie 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) i o-hydroksyaldehydów

Otrzymałam dwa iminowe podandy, pochodne OKDA i o-hydroksyaldehydów:

10. 4-(((3,5-dibromosalicylideno)amino)metylo)-1,8-oktanobis(3,5-dibromosalicylideno)amina (*H₃3,5-diBrsalOKDA*)
11. 4-(((5-chlorosalicylideno)amino)metylo)-1,8-oktanobis(5-chlorosalicylideno)amina (*H₃5-ClisalOKDA*)

4-(((3,5-dibromosalicylideno)amino)metylo)-1,8-oktanobis(3,5-dibromosalicylideno)amina (*H₃3,5-diBrsalOKDA*)

3.1 mmola 3,5-dibromosalicylaldehydu rozpuściłam w metanolu w podwyższonej temperaturze, a następnie wkraplałam alkoholowy roztwór OKDA (1 mmol) przez 1 godzinę silnie mieszając. Po całkowitym wkropleniu aminy, zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej wypadł osad, który odsączyłam, przemyłam metanolem, a następnie przekrystalizowałam z acetonitrylu i wysuszyłam nad silikażelem.

Wydajność: 86%

Temperatura topnienia: 71-76°C

Analiza elementarna: C₃₀H₂₇N₃O₃Br₆ (956,9), obliczono (%): C 37.57, H 3.05, N 4.38; uzyskano (%): C 37.62, H 3.12, N 4.37

IR (KBr): νC=N, 1648cm⁻¹

4-(((5-chlorosalicylideno)amino)metylo)-1,8-oktanobis(5-chlorosalicylideno)amina (*H₃5-ClisalOKDA*)

3.1 mmola 5-chlorosalicylaldehydu rozpuściłam w metanolu w podwyższonej temperaturze, a następnie wkraplałam alkoholowy roztwór OKDA (1 mmol) przez 1 godzinę silnie mieszając. Po całkowitym wkropleniu aminy, zawartość kolby była mieszana jeszcze przez 5 godzin. Po 24 godzinach od zakończenia reakcji zdekantowałam

roztwór z nad oleju, który następnie krystalizowałam z acetonitrylu i suszyłam nad silikażelem.

Wydajność: 81%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1643cm^{-1}

5.1.2. SZCZEGÓŁOWA SYNTEZA KRYPTANDÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM

W tym punkcie przedstawiłam syntezy makrobicyklicznych heksaimin (iminowych kryptandów), pochodnych tris(2-aminoetyloaminy) (tren) i aldehydów: izoftalowego oraz 2-hydroksy-5-metyloizoftalowego.

Otrzymałam dwie makrobicykliczne heksaiminy (iminowe kryptandy):

12. tris-m-ksylylBISTREN-heksaimina (nazywany dalej *BISTREN*),

13. tris-2-OH-5-CH₃-m-ksylylBISTREN-heksaimina (nazywany dalej *BISTREN-OH*)

Tris-m-ksylylBISTREN-heksaimina (BISTREN)

Kryptand iminowy BISTREN (12) otrzymałam według zmodyfikowanej metody [315]: 0.5 mmola trenu i 0.75 mmola aldehydu izoftalowego rozpuściłam w acetonitrylu. Mieszanina była mieszana w temperaturze pokojowej przez pół godziny (u Menifa przez 2 godziny), a następnie pozostawiona na 24 godziny. Po tym czasie odsączyłam biały osad, który przemyłam acetonitrylem i wodą, a następnie wysuszyłam nad silikażelem.

Wydajność reakcji: 88%

Temperatura topnienia: w temperaturze 150°C rozpoczyna się rozkład związku.

Analiza elementarna: C₃₆H₄₂N₈ * H₂O (604,8): obliczono (%): C 71.49, H 7.33, N 18.53; uzyskano (%): C 71.49, H 7.38, N 18.39

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1644cm^{-1}

Tris-2-OH-5-CH₃-m-ksylolBISTREN-heksaimina (BISTREN-OH)

Kryptand iminowy BISTREN-OH (**13**) otrzymałam wg opublikowanej (nieco zmodyfikowanej) metody [316]: 0.5 mmola trenu i 0.75 mmola aldehydu 2-hydroksy-5-metyloizoftalowego rozpuściłam w acetonitrylu i mieszałam w temperaturze pokojowej przez pół godziny (u Avecilli 20 godzin [316]), a następnie pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie odsączyłam żółto-pomarańczowy osad, przemyłam go acetonitrylem i wodą, a następnie wysuszyłam nad silikażelem.

Wydajność reakcji: 69% (63.4% [316]).

Temperatura topnienia: 240-242^oC (z rozkładem) (235-238^oC z rozkładem [316]).

Analiza elementarna: C₃₉H₄₈N₈O₃ * 2,5H₂O * 0,5CH₃CN (742,4) (u Avecilli C₃₉H₄₈N₈O₃ * 3H₂O * 0,5CH₃CN[316]) : obliczono (%): C 64.71, H 7.40, N 16.04; uzyskano (%): C 64.71, H 6.64, N 15.68

IR (KBr): νC=N, 1638 cm⁻¹

5.1.3. SYNTEZA DENDRYMERÓW Z UGRUPOWANIEM IMINOWYM

W tym punkcie przedstawiłam syntezy jedenastu iminowych dendrymerów pochodnych N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropylo)-1,4-butanodiaminy (DAB-dendr-(NH₂)₄), trzech dendrymerów pochodnych 17-bis(3-aminopropylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diaminy (DAB-dendr-(NH₂)₈) i dwóch dendrymerów pochodnych poli(amidoamino)dendrymeru (PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆).

5.1.3.1. Szczegółowa synteza dendrymerów z ugrupowaniem iminowym, pochodnych poli(propylenoimino)dendrymeru DAB-dendr-(NH₂)₄

Otrzymałam sześć iminowych dendrymerów, pochodnych N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropylo)-1,4-butanodiaminy (DAB-dendr-(NH₂)₄) i podstawionych salicylaldehydów:

14. N,N,N',N'-tetrakis((3-(salicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(sal)₄)
15. N,N,N',N'-tetrakis((3-(2,3-dihydroksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)₄)
16. N,N,N',N'-tetrakis((3-(5-chlorosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(5-Cl₂sal)₄)
17. N,N,N',N'-tetrakis((3-(3,5-dichlorosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(3,5-diCl₂sal)₄)
18. N,N,N',N'-tetrakis((3-(5-nitrosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(5-NO₂sal)₄)
19. N,N,N',N'-tetrakis((3-(3,5-dinitrosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(3,5-diNO₂sal)₄)

według schematu opisanego w rozdziale 3 w punkcie 3.

**N,N,N',N'-tetrakis((3-(2-hydroksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(sal)₄)**

2.1 mmola aldehydu salicylowego rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola DAB-dendr-(NH₂)₄ rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie zdekantowałam roztwór z nadoleju, który następnie przemyłam acetonitrylem i suszyłam nad silikażelem.

Wydajność: 94%

IR (KBr): νC=N, 1649 cm⁻¹

N,N,N',N'-tetrakis((3-(2,3-dihydroksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)₄)

2.1 mmola aldehydu 2,3-dihydroksybenzoesowego rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola DAB-dendr-(NH₂)₄ rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2

godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie odsączyłam osad, który następnie przemyłam acetonitrylem i wodą. Osad był suszony nad silikażelem.

Wydajność: 82%

Temperatura topnienia: 176-181 (z rozkładem)

Analiza elementarna: $C_{44}H_{56}N_6O_8$ (796,9) obliczono (%): C 66.32, H 7.08, N 10.54; uzyskano (%): C 66.25, H 7.20, N 10.49

IR (KBr): $\nu_{C=N}$, 1645 cm^{-1}

***N,N,N',N'*-tetrakis((3-(5-chlorosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (DAB-dendr-(5-ClSal)₄)**

2.1 mmola aldehydu 5-chlorosalicylowego rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola *DAB-dendr-(NH₂)₄* rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie zdekantowałam roztwór z nadoleju, który następnie przemyłam acetonitrylem i suszyłam nad silikażelem.

Wydajność: 85%

IR (KBr): $\nu_{C=N}$, 1651 cm^{-1}

***N,N,N',N'*-tetrakis((3-(3,5-dichlorosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina (DAB-dendr-(3,5-diClSal)₄)**

2.1 mmola aldehydu 3,5-dichlorosalicylowego rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola *DAB-dendr-(NH₂)₄* rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie odsączyłam osad, który następnie przemyłam acetonitrylem i wodą. Osad był suszony nad silikażelem.

Wydajność: 88%

Temperatura topnienia: 141-145°C

Analiza elementarna: $C_{44}H_{48}N_6O_4Cl_8$ (1008,5), obliczono (%): C 52.40, H 4.80, N 8.33; uzyskano (%): C 52.30, H 4.81, N 8.30
IR (KBr): $\nu_{C=N}$, 1651 cm^{-1}

***N,N,N',N'*-tetrakis((3-(5-nitrosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(5-NO₂sal)₄)**

2.1 mmola aldehydu 5-nitrosalicylowego rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola *DAB-dendr-(NH₂)₄* rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie odsączyłam osad, który następnie przemyłam acetonitrylem i wodą. Osad był suszony nad silikazelem.

Wydajność: 91%

Temperatura topnienia: 165-170 °C (z rozkładem)

Analiza elementarna: $C_{44}H_{52}N_{10}O_{12}$ (912,9), obliczono (%): C 57.89, H 5.74, N 15.34; uzyskano (%): C 57.90, H 5.75, N 15.37

IR (KBr): $\nu_{C=N}$, 1663 cm^{-1}

***N,N,N',N'*-tetrakis((3-(3,5-dinitrosalicylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(3,5-diNO₂sal)₄)**

2.1 mmola aldehydu 3,5-dinitrosalicylowego rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola *DAB-dendr-(NH₂)₄* rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie odsączyłam osad, który następnie przemyłam acetonitrylem i wodą. Osad był suszony nad silikazelem.

Wydajność: 96%

Temperatura topnienia: 205-210 °C (z rozkładem)

Analiza elementarna: $C_{44}H_{48}N_{14}O_{20}$ (1092,9), obliczono (%): C 48.35, H 4.43, N 17.94; uzyskano (%): C 48.30, H 4.45, N 17.89

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1661 cm^{-1}

5.1.3.2. Szczegółowa synteza dendrymerów na bazie DAB-dendr-(NH₂)₄ i podstawionych benzaldehydów

Otrzymałam pięć iminowych dendrymerów, pochodnych N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropyl)-1,4-butanodiaminy (DAB-dendr-(NH₂)₄) i podstawionych benzaldehydów:

20. N,N,N',N'-tetrakis(3-(4-bromobenzylideno)aminopropyl)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(4-Brbenzal)₄)

21. N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-nitrobenzylideno)amino)propyl)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(4-NO₂benzal)₄)

22. N,N,N',N'-tetrakis((3-(3,4-dimetoksybenzylideno)amino)propyl)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(3,4-diOCH₃benzal)₄)

23. N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-heksoksybenzylideno)amino)propyl)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)₄)

24. N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-dekoksybenzylideno)amino)propyl)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(4-OC₁₀H₂₁benzal)₄)

według schematu przedstawionego w rozdziale 3, w punkcie 3.

N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-bromobenzylideno)amino)propyl)-1,4-butanodiamina (DAB-dendr-(4-Brbenzal)₄)

2.1 mmola 4-bromobenzaldehydu rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola DAB-dendr-(NH₂)₄ rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie pozostawiłam mieszaninę na 24 godziny. Po tym czasie powstały osad odsączyłam, przemyłam acetonitrylem i wodą oraz suszyłam nad silikazem.

Wydajność: 75%

Temperatura topnienia: 77-80°C (z rozkładem)

Analiza elementarna: C₄₄H₅₂N₆Br₄ (984,5), obliczono (%): C 54.58, H 5.41, N 8.68; uzyskano (%): C 54.22, H 5.37, N 8.72

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1646 cm^{-1}

***N,N,N',N'*-tetrakis((3-(4-nitrobenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(4-NO₂benzal)₄)**

2.1 mmola 4-nitrobenzaldehydu rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola DAB-dendr-(NH₂)₄ rozpuszczonego również w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny, a następnie zdekantowałam roztwór znad oleju. Olej był przemyty metanolem i wysuszony nad silikazelem.

Wydajność: 79%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1645 cm^{-1}

***N,N,N',N'*-tetrakis((3-(3,4-dimetoksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(3,4-diOCH₃benzal)₄)**

2.1 mmola 3,4-dimetoksybenzaldehydu rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola dendrymeru DAB-dendr-(NH₂)₄ rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie pozostawiłam mieszaninę na 24 godziny. Po tym czasie powstały osad odsączyłam, przemyłam acetonitrylem i wodą oraz suszyłam nad silikazelem.

Wydajność: 95%

Temperatura topnienia: 71-74°C (z rozkładem)

Analiza elementarna: C₅₂H₇₂N₆O₈ (909,1), obliczono (%): C 68.69, H 7.98, N 9.24; uzyskano (%): C 68.81, H 7.90, N 9.19

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1643 cm^{-1}

**N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-heksoksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)₄)**

2.1 mmola 4-heksoksybenzaldehydu rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola DAB-dendr-(NH₂)₄ rozpuszczonego również w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny, a następnie zdekantowałam roztwór znad oleju, który przemyłam metanolem i suszyłam nad silikazalem.

Wydajność: 90%

IR (KBr): νC=N, 1647 cm⁻¹

**N,N,N',N'-tetrakis((3-(4-dekoksybenzylideno)amino)propylo)-1,4-butanodiamina
(DAB-dendr-(4-OC₁₀H₂₁benzal)₄)**

2.1 mmola 4-dekoksybenzaldehydu rozpuściłam w acetonitrylu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola DAB-dendr-(NH₂)₄ rozpuszczonego w acetonitrylu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie pozostawiłam mieszaninę na 24 godziny. Po tym czasie powstały osad odsączyłam, przemyłam acetonitrylem i wodą oraz suszyłam nad silikazalem.

Wydajność: 91%

Temperatura topnienia: 47-50°C (z rozkładem)

Analiza elementarna: C₈₄H₁₃₆N₆O₄ (1294,0), obliczono (%): C 77.96, H 10.59, N 6.49; uzyskano (%): C 76.83, H 9.99, N 6.47

IR (KBr): νC=N, 1648 cm⁻¹

**5.1.3.3. Szczegółowa synteza dendrymerów z ugrupowaniem iminowym, pochodnych
poli(propylenoimino)dendrymeru DAB-dendr-(NH₂)₈**

Otrzymałam trzy iminowe dendrymery, pochodne polipropylenoiminooktaaminy DAB-dendr-(NH₂)₈ (17-bis(3-aminopropylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]-

propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diaminy) oraz podstawionych salicyl- i benzaldehydów:

25. 17-bis((3-(salicylideno)amino)propylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina (*DAB-dendr-(sal)*₈)

26. 17-bis((3-(3,5-dibromosalicylideno)amino)propylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina (*DAB-dendr-(3,5-diBrsal)*₈)

27. 17-bis((3-(4-heksoksybenzylideno)amino)propylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina (*DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)*₈)

17-bis((3-(salicylideno)amino)propylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina (*DAB-dendr-(sal)*₈)

4.1 mmola salicylaldehydu rozpuściłam w etanolu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola *DAB-dendr-(NH₂)₈* rozpuszczonego w etanolu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby mieszałam przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny, a następnie zdekantowałam roztwór znad oleju, który z kolei przemyłam etanolem i wysuszyłam nad silikazelem.

Wydajność: 72%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1648 cm⁻¹

17-bis((3-(3,5-dibromosalicylideno)amino)propylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina (*DAB-dendr-(3,5-diBrsal)*₈)

4.1 mmola 3,5-dibromosalicylaldehydu rozpuściłam w etanolu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola *DAB-dendr-(NH₂)₈* rozpuszczonego w etanolu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby mieszałam przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny, a następnie zdekantowałam roztwór znad oleju, który z kolei przemyłam etanolem i wysuszyłam nad silikazelem.

Wydajność: 62%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1648 cm^{-1}

**17-bis((3-(4-heksoksybenzylideno)amino)propylo)-8,13-bis[3-[bis(3-aminopropylo)-amino]propylo]-4,8,13,17-tetraazaejkozano-1,20-diamina
(DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)₈)**

4.1 mmola 4-heksoksybenzaldehydu rozpuściłam w metanolu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola DAB-dendr-(NH₂)₈ rozpuszczonego w metanolu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby mieszałam przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny, a następnie zdekantowałam roztwór znad oleju, który z kolei przemyłam etanolem i wysuszyłam nad silikazelem.

Wydajność: 70%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1648 cm^{-1}

5.1.3.4. Szczegółowa synteza dendrymerów z ugrupowaniem iminowym, pochodnych poli(amidoamino)dendrymeru PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ i o-hydroksyaldehydów

Otrzymałam dwa iminowe dendryмеры, pochodne poli(amidoamino)dendrymeru drugiej generacji (PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆) i podstawionych salicylaldehydów:

- 28. iminowy dendrymer, pochodna dendrymeru PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ i salicylaldehydu (PAMAM-dendr-(sal)₁₆)
- 29. iminowy dendrymer, pochodna dendrymeru PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ i 3,5-dichlorosalicylaldehydu (PAMAM-dendr-(3,5-diCl₂sal)₁₆)

Iminowy dendrymer na bazie dendrymeru PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ i salicylaldehydu (PAMAM-dendr-(sal)₁₆)

16.1 mmola salicylaldehydu rozpuściłam w etanolu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆ rozpuszczonego w etanolu. Po wkropleniu

roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie zdekantowałam roztwór nad oleju, który następnie przemyłam etanolem i wysuszyłam nad silikażelem.

Wydajność: 54%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1648 cm^{-1}

Iminowy dendrymer na bazie dendrymeru *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆* i 3,5-dichlorosalicylaldehydu (*PAMAM-dendr-(3,5-diClSal)*₁₆)

16.1 mmola 3,5-dichlorosalicylaldehydu rozpuściłam w etanolu, a następnie dodawałam kroplami 0.5 mmola *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆* rozpuszczonego w etanolu. Po wkropleniu roztworu poliaminy zawartość kolby była mieszana przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę pozostawiłam na 24 godziny. Po tym czasie zdekantowałam roztwór nad oleju, który następnie przemyłam etanolem i wysuszyłam nad silikażelem.

Wydajność: 62%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1650 cm^{-1}

5.1.4. SYNTEZA KOMPLEKSÓW ACYKLICZNYCH (PODATÓW) I MAKROBICYKLICZNYCH (KRYPTATÓW) ZASAD SCHIFFA Z METALAMI ZIEM RZADKICH (*Gd*³⁺, *Dy*³⁺ i *Er*³⁺)

5.1.4.1. SZCZEGÓŁOWA SYNTEZA PODATÓW

Otrzymałam dwa podaty – kompleksy tris((2-(3,5-dichloro-2-salicylideno)-amino)etylo)aminy z jonem gadolinu (*Gd(5-ClSaltren)*) i jonem dysprozu (*Dy(5-ClSaltren)*)

30. *Gd*[tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina] (*Gd(5-ClSaltren)*)

31. *Dy*[tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina] (*Dy(5-ClSaltren)*)

Gd[tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina] (Gd(5-Clsaltren))

Związek otrzymałam według opublikowanej metody [317]:

Do 0,25 mmola trifluorometylosulfonianu gadolinu rozpuszczonego w gorącym metanolu dodałam 0.5 mmola trenu i ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną przez 10 minut. Następnie do roztworu dodałam 0.75 mmola aldehydu 5-chlorosalicylowego rozpuszczonego uprzednio w metanolu i prowadziłam reakcję jeszcze przez dwie godziny. Po ochłodzeniu roztworu odsączyłam żółty osad, przemyłam metanolem i wysuszyłam nad silikazelem.

Wydajność: 62% (64,6% [317])

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1625 cm^{-1} (1627 cm^{-1} [317]) (1635 cm^{-1} dla ligandu)

Dy[tris((2-(5-chloro-2-salicylideno)amino)etylo)amina] (Dy(5-Clsaltren))

Do 0,25 mmola trifluorometylosulfonianu gadolinu (III) rozpuszczonego w gorącym metanolu dodałam 0.5 mmola trenu i ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną przez 10 minut. Następnie do roztworu dodałam 0.75 mmola aldehydu 5-chlorosalicylowego rozpuszczonego uprzednio w metanolu i prowadziłam reakcję jeszcze przez dwie godziny. Po ochłodzeniu roztworu odsączyłam żółty osad, przemyłam metanolem i wysuszyłam nad silikazelem.

Wydajność: 57%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1638 i 1626 cm^{-1} (1635 cm^{-1} dla ligandu)

5.1.4.2. SZCZEGÓŁOWA SYNTEZA KRYPTATÓW

Otrzymałam dwa kryptaty – kompleksy makrobicyklicznej heksaiminy *BISTREN-OH* i jonów metali ziem rzadkich: Gd^{3+} oraz Er^{3+}

32. *Gd(BISTREN-OH)*

33. *Er(BISTREN-OH)*

Gd(BISTREN-OH)

Związek otrzymałam według opublikowanej, zmodyfikowanej metody [316]:

Do 0,25 mmola trifluorometylosulfonianu gadolinu (III) (u Avecilli uwodnionego azotanu (V) gadolinu (III)) rozpuszczonego w gorącym metanolu dodałam 0.5 mmola trenu i ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną przez 10 minut. Następnie do roztworu dodałam 0.75 mmola aldehydu 2-hydroksy-5-metyloizoftalowego rozpuszczonego uprzednio w metanolu i prowadziłam reakcję jeszcze przez dwie godziny. Po ochłodzeniu roztworu odsączyłam żółty osad, przemyłam metanolem i wysuszyłam nad silikazelem.

Wydajność: 57%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1652 i 1638 cm^{-1} (1638 cm^{-1} dla ligandu)

Er(BISTREN-OH)

Związek otrzymałam według opublikowanej metody [316]:

Do 0,25 mmola pięciowodnego azotanu (V) erbu (III) rozpuszczonego w gorącym metanolu dodałam 0.5 mmola trenu i ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną przez 10 minut. Następnie do roztworu dodałam 0.75 mmola aldehydu 2-hydroksy-5-metyloizoftalowego rozpuszczonego uprzednio w metanolu i prowadziłam reakcję jeszcze przez dwie godziny. Po ochłodzeniu roztworu odsączyłam żółty osad, przemyłam metanolem i wysuszyłam nad silikazelem.

Wydajność: 53%

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$, 1651 i 1638 cm^{-1} (1649 cm^{-1} [316]) (1638 cm^{-1} dla ligandu)

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Podczas wykonywania pracy doktorskiej otrzymałam 33, w tym 23 nowe, dotychczas nie opisane w literaturze, związki z ugrupowaniem iminowym:

sześć podandów: $H_33,5\text{-diBrsaltren}$, $H_33\text{Cl-5NO}_2\text{saltren}$, $H_33,5\text{-diBrsalOKDA}$, $H_35\text{-ClisalOKDA}$, TFMSA , TFHJ ,

szesnaście dendrymerów: DAB-dendr-(sal)_4 , $\text{DAB-dendr-(2,3-diOHsal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(5-Clisal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(3,5-diClisal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(5-NO}_2\text{sal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(3,5-diNO}_2\text{sal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(4Brbenzal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(4NO}_2\text{benzal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(3,4-diOCH}_3\text{benzal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(4-OC}_6\text{H}_{13}\text{benzal)}_4$, $\text{DAB-dendr-(4-OC}_{10}\text{H}_{21}\text{benzal)}_4$, DAB-dendr-(sal)_8 , $\text{DAB-dendr-(3,5-diBrsal)}_8$, $\text{DAB-dendr-(4-OC}_6\text{H}_{13}\text{benzal)}_8$, $\text{PAMAM-dendr-(sal)}_{16}$, $\text{PAMAM-dendr-(3,5-diClisal)}_{16}$,

i jeden kompleks: Dy(5-Clsaltren) .

Zmodyfikowałam syntezę kryptandu BISTREN-OH przedstawioną przez Avecillę. Ustaliłam, że niezależnie od czasu prowadzenia procesu, osiąga się podobne wydajności pożądanego produktu (u Avecilli ok. 64%, u mnie ok. 69%). Avecilla prowadził syntezę przez 20 godzin podczas, gdy ja skróciłam ten czas do pół godziny, a dalsze 19,5 godziny mieszania zastąpiłam pozostawieniem produktu w postaci osadu w mieszaninie reakcyjnej.

Wszystkie otrzymane zasady Schiffa zostały scharakteryzowane spektroskopowo (^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze, ^{13}C i ^{15}N NMR w ciele stałym, FT-IR) oraz przy użyciu analizy elementarnej.

Przesunięcia chemiczne iminowych atomów azotu leżą w zakresie:
od -84.8 do -185 ppm (od -78.7 do -213.4 ppm w ciele stałym) dla iminowych podandów z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym,
 -48.2 dla iminowego podandu bez wewnątrz- lub międzycząsteczkowego wiązania wodorowego,
 -50.5 ppm (-88.2 ppm w ciele stałym) dla iminowego podandu z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym
od -50.99 do -54.0 ppm (-49.7 ppm w ciele stałym) dla iminowego kryptandu bez wewnątrz- lub międzycząsteczkowego wiązania wodorowego,
 -52.4 i -86.3 ppm w ciele stałym dla iminowego kryptandu z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym,

od -79.8 do -128 ppm (od -200.9 do -207.36 ppm w cieple stałym dla pochodnych nitrowych) dla iminowych dendrymerów z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym,

od -33.5 do -59.7 ppm dla iminowych dendrymerów bez wewnątrz- lub międzycząsteczkowego wiązania wodorowego,

zależnie od efektów elektronowych i sterycznych wywołanych różnymi podstawnikami w pierścieniu aromatycznym i grupami alkilowymi przyłączonymi do atomów azotu, od rodzaju użytego rozpuszczalnika oraz od temperatury w jakiej były prowadzone badania.

Dla związków z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym określono położenie równowagi tautomerycznej $\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}$. Na przesunięcie równowagi tautomerycznej w kierunku formy NH dla każdego z badanych związków wpływ miało:

- obniżenie temperatury, w której prowadzono eksperyment,
- zastosowanie różnych podstawników w pierścieniu aromatycznym (najsilniejsze przesunięcie obserwowano dla pochodnych o-hydroksyaldehydów z nitrowymi grupami w pierścieniu aromatycznym).

Dla podandu TFMSA została oznaczona struktura metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Wykazano, że w komórce elementarnej znajdują się dwie trójamienne formy o odmiennych wiązaniach wodorowych: NMSB (forma z neutralnymi wiązaniami wodorowymi, w których atom wodoru znajduje się przy atomie tlenu $\text{O-H}\cdots\text{N}$) oraz IMSB (forma z jonowymi wiązaniami wodorowymi, w których atom wodoru znajduje się bliżej atomu azotu $\text{O}^-\cdots\text{H-N}^+$).

Otrzymane przeze mnie zasady Schiffa i ich kompleksy były badane za pomocą spektroskopii w podczerwieni FT-IR. Wartości drgań rozciągających grup iminowych leżą w charakterystycznym zakresie dla zasad Schiffa od 1632 do 1668 cm^{-1} .

Dla kompleksów otrzymanych z ligandu *H₃5-Cl saltren* ($\nu_{\text{CH=N}} = 1635\text{ cm}^{-1}$) pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy iminowej CH=N obserwuje się w zakresie wyższych częstości niż dla czystego ligandu (1625 cm^{-1} dla *Gd(5-Cl saltren)* oraz 1626 cm^{-1} dla *Dy(5-Cl saltren)*) Dla kompleksu dysprozu pojawia się dodatkowo pasmo przy 1638 cm^{-1} , co oznacza, że nie wszystkie wiązania iminowych grup zasady Schiffa z jonami dysprozu (III) są jednakowe.

Dla kompleksów otrzymanych z *BISTREN-OH* ($\nu_{\text{CH=N}} = 1638\text{ cm}^{-1}$) pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy iminowej CH=N przesuwają się w stronę przeciwną (1652 cm^{-1} dla *Gd(BISTREN-OH)* oraz 1651 cm^{-1} dla *Er(BISTREN-OH)*). W

cząsteczkach obu kompleksów pochodnych *BISTREN-OH* zaobserwowano pasmo pochodzące od rozciągających drgań grupy iminowej CH=N niezwiązanej z jonem metalu.

Dla wszystkich kompleksów zasad Schiffa (*H₃5-Cl saltren* i *BISTREN-OH*) z metalami ziem rzadkich (Gd, Dy, Er) wykonane zostały badania EPR w celu ustalenia własności magnetycznych kompleksów.

Wszystkie otrzymane kompleksy są paramagnetykami w badanych zakresach temperatur.

Antyferromagnetyczne oddziaływania między jonami gadolinu w kompleksach *Gd(5-Cl saltren)* i *Gd(BISTREN-OH)* występują w zakresie wysokich temperatur. Oddziaływania te słabną wraz z obniżaniem temperatury, aby całkowicie zaniknąć dla *Gd(BISTREN-OH)* lub przejść w oddziaływania ferromagnetyczne dla kompleksu *Gd(5-Cl saltren)*.

W przypadku kompleksu *Dy(5-Cl saltren)* oddziaływania ferromagnetyczne w zakresie wysokich temperatur podczas ochładzania próbki ($T < 20\text{K}$) zanikają, natomiast dla *Er(BISTREN-OH)* oddziaływania ferromagnetyczne pojawiają się po ochłodzeniu próbki do 30 K i zanikają dopiero w temperaturze 5 K.

W celu ustalenia stosunku molowego ligandu do jonu metalu dla kompleksów *Dy(5-Cl saltren)* i *Er(BISTREN-OH)* wykonano spektroskopię masową ESI-MS oraz przeprowadzono obliczenia semiempiryczne metodą MM3 (WinMopac 2007) dla *Dy(5-Cl saltren)* i MM/AM1d (WinMopac 2003) dla *Er(BISTREN-OH)* w celu przedstawienia najbardziej korzystnej energetycznie struktury danych kompleksów.

Widma masowe badanych kompleksów wskazują na obecność pików pochodzących od struktur $\text{Ln}(\text{L-H}^+)$, (gdzie L to ligand acykliczny lub makrobicykliczny, Ln – lantanowiec), co jest dowodem na istnienie kompleksu.

Zarówno dla pierwszego, jak i drugiego kompleksu stosunek molowy ligandu do jonu metalu wyniósł 1:1.

Widma ESI-MS kompleksu *Dy(5-Cl saltren)*, rozpuszczonego w metanolu, zarejestrowane dla różnych wartości napięcia stożka 10-110V wskazują na bardzo dużą trwałość kompleksu, który rozpada się tylko częściowo (poniżej 50%) przy napięciu stożka $\text{cv} = 110\text{V}$.

Dla kompleksu *Er(BISTREN-OH)* oraz ligandu, z którego ten kompleks powstał, obliczone zostały ciepła tworzenia iminowych form tautomerycznych. Wartości tych ciepł wskazują na to, że proces kompleksacji jest energetycznie korzystny, a najbardziej korzystne jest tworzenie się kompleksu *BISTREN-OH* z jonem erbu (III) i jonem

azotanowym ($Er(BISTREN-OH)(NO_3)$). Powstanie kompleksu $BISTREN-OH$ z jonem erbu (III), jonem azotanowym (NO_3^-) i cząsteczką wody ($Er(BISTREN-OH)(NO_3)(H_2O)$) może świadczyć o tym, że cząsteczka wody zostaje zamknięta we wnęce tworzącego się kryptatu i nie może jej opuścić po zakończeniu procesu.

Najbardziej prawdopodobna struktura kompleksu $Er(BISTREN-OH)$, obliczona metodą MM/AM1d (WinMopac 2003), wskazuje na to, że zarówno w cząsteczce ligandu, jak i jego kompleksu, wszystkie grupy OH są zaangażowane w tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych $O-H\cdots N$. Wewnątrz kompleksu zawierającego cząsteczkę wody, jedno z tych wiązań jest przerwane, a dwie grupy, protonodonorowa OH i protonoakceptorowa $C=N$, tworzą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z cząsteczką wody. Istnienie cząsteczki wody związanej z kompleksem zostało potwierdzone analizą TG-DTA.

Najważniejsze rezultaty tej pracy to:

- otrzymanie dwudziestu trzech nowych związków z ugrupowaniem iminowym,
- uproszczenie syntezy kryptandu $BISTREN-OH$,
- zbadanie struktury otrzymanych iminowych podandów, kryptandów i dendrymerów w roztworze i ciele stałym metodą magnetycznego rezonansu jądrowego oraz określenie równowag tautomerycznych form OH i NH w tych związkach.

Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki zawarte są w artykułach opublikowanych w międzynarodowych czasopismach i w komunikatach przedstawionych na konferencjach i zjazdach naukowych.

Spis wszystkich publikacji i komunikatów przedstawiłam w następnym rozdziale.

7. SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW

PUBLIKACJE

1. W. Schilf, B. Kamiński, **B. Kołodziej**, E. Grech, Z. Rozwadowski, T. Dziembowska *J. Mol. Struct.* 615 (2002) 141-146
2. **B. Kołodziej**, P.M. Dominiak, A. Kościelecka, W. Schilf, E. Grech *J. Mol. Struct.* 691 (2004) 133-139
3. W. Schilf, **B. Kołodziej**, E. Grech, Ł. Dobrzycki, K. Woźniak *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 115-121
4. W. Schilf, B. Kamiński, **B. Kołodziej**, E. Grech *J. Mol. Struct.* 708 (2004) 33-38
5. G. Leniec, J. Typek, L. Wabia, **B. Kołodziej**, E. Grech, N. Guskos *Molecular Phys. Rep.* 39 (2004) 154-158
6. G. Leniec, J. Typek, L. Wabia, **B. Kołodziej**, E. Grech, N. Guskos *Molecular Phys. Rep.* 39 (2004) 159-164
7. W. Schilf, **B. Kołodziej**, E. Grech *J. Mol. Struct.* 791 (2006) 93-97
8. S. Marczyński, J. Typek, N. Guskos, E. Grech, **B. Kołodziej** *Materials Sci.-Poland* 24 (2006) 1077-1085
9. S. Marczyński, J. Typek, N. Guskos, E. Grech, **B. Kołodziej** *Materials Sci.-Poland* 24 (2006) 1139-1144
10. G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, **B. Kołodziej**, E. Grech, W. Schilf *J. Phys.: Condensed Matter* 18 (2006) 9871-9880
11. G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, **B. Kołodziej**, E. Grech, W. Schilf *Solid State Phenom.* 128 (2007) 199-205
12. G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, **B. Kołodziej**, E. Grech, W. Schilf *Solid State Sci.* 9 (2007) 267-273
13. **B. Kołodziej**, E. Grech, W. Schilf, B. Kamiński, M. Makowski, Z. Rozwadowski, T. Dziembowska *J. Mol. Struct.* 844-845 (2007) 32-37
14. N. Guskos, V. Likodimos, J. Typek, M. Maryniak, E. Grech, **B. Kołodziej** *Rev. Adv. Mat. Sci.* 14 (2007) 97-103
15. P. Przybylski, **B. Kołodziej**, G. Leniec, S.M. Kaczmarek, E. Grech *J. Mol. Struct.* 878 (2008) 95-103

KOMUNIKATY

- W. Schilf, **B. Kołodziej**, B. Kamieński, E. Grech Szkoła Fizykochemii Organicznej 2000, *Badanie widm 1H , ^{13}C i ^{15}N NMR i CPMAS makrobicyklicznych heksaimin*
- W. Schilf, **B. Kołodziej**, B. Kamieński, E. Grech Szkoła Fizykochemii Organicznej 2000, *Badanie widm 1H , ^{13}C i ^{15}N NMR i CPMAS trójfunkcyjnych zasad Schiffa*
- W. Schilf, B. Kamieński, **B. Kołodziej**, E. Grech Horizons in hydrogen bond research: 14th Conference-Workshop 2001, *The hydrogen bond investigation of Schiff Bases obtained from tris(2-aminoethyl)amine and some substituted salicylaldehydes*
- W. Schilf, B. Kamieński, **B. Kołodziej**, E. Grech Horizons in hydrogen bond research: 14th Conference-Workshop 2001, *The NMR study of some macrocyclic Schiff bases in solution and solid state*
- G. Leniec, **B. Kołodziej**, E. Grech, S.M. Kaczmarek, R. Szymczak, M. Baran, B. Kukliński Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe i inne zjawiska w perowskitach: X Krajowa Szkoła 2004, EPR, photoluminescence and magnetic research of selected lanthanides complexes with Schiff base derivatives of tris[4(5-chloro-2-hydroksyfenylo)-3-aza-3-butenylo]amine

8. SPIS ILUSTRACJI

Rys.1.1. Przykładowe struktury wybranych związków makroacyklicznych i makrocyclicznych

Rys.1.2. Aparat do obrazowania metodą rezonansu magnetycznego MRI (ang. Magnetic Resonance Imaging)

Rys.2.1. Enzymy, w cząsteczkach których występuje ugrupowanie iminowe: (1) fosforylaza, (2) tryptofanaza, (3) aminotransferaza

Rys.2.2. Schemat przedstawiający blokowanie wirusa HIV

Rys.2.3. Lek przeciwwirusowy Oxphaman

Rys. 2.4. Struktura N,N-dimetyloaminobenzylidenoanilin

Rys. 2.5. Struktury salicylidenoaniliny: (1) bez przeniesienia protonu, (2) z przeniesieniem protonu

Rys. 2.6. Polizasady Schiffa stosowane w opto-elektronice

Rys. 2.7. Schemat reakcji otrzymywania wielopierścieniowych pochodnych chinoliny i izochinoliny z odpowiednich zasad Schiffa

Rys. 2.8. Struktura supramolekularna zawierająca układ bisimina-diol

Rys. 2.9. Kompleks kobaltu z N-fenylo pochodnymi 1-(2'-hydroksyfenylo)etylidenoaniliny

Rys. 2.10. N,N' – bis(salicylideno) – 2,3- pirydynodiamina

Rys. 2.11. Ogólny schemat reakcji otrzymywania zasad Schiffa

Rys. 2.12. Mechanizm reakcji otrzymywania zasad Schiffa. **A:** wytworzenie aminokarbinolu; **B:** otrzymanie iminy

Rys. 2.13. Schemat otrzymywania zasad Schiffa w reakcji kondensacji aldehydów z nitroarenami

Rys. 2.14. Wzór chemiczny przykładowej zasady Schiffa wraz z nazwą

Rys. 2.15. Ogólne wzory budowy : (a) podandu , (b) kryptandu

Rys. 2.16. Kwas lasalowy

Rys. 2.17. Monenzyna

Rys. 2.18. Trójramienny podand będący doskonałym ligandem dla jonów uranu

Rys. 2.19. Desferoksamina B

Rys. 2.20. Struktura podandu selektywnie wiążącego jony m.in. cezu, potasu i sodu

Rys. 2.21. Struktury podandów pełniących funkcję sond fluorescencyjnych

Rys. 2.22. Czteroramienny podand tworzący podaty z jonami lantanowców (III)

Rys. 2.23. Hem, składnik wielu enzymów, m.in. hemoglobiny, mioglobiny i cytochromów

Rys. 2.24. Wzory przykładowych trójramiennych podandów: (a) otrzymanego w reakcji kondensacji tris(2-aminoetylo)aminy (TREN) i metylopirydazolu (MPz), (b) otrzymanego w reakcji kondensacji tris(aminometylo)etanu i pirydino-2-

karboksaldehydu

Rys. 2.25. Wzory przykładowych kryptandów wraz z ich oznaczeniami literowymi

Rys. 2.26. Makrobicykliczna zasada Schiffa, pochodna trenu i 3,5-diformylo-1,2,4-triazolu

Rys. 2.27. Wzory przykładowych związków supramolekularnych: (a) podandu
(b) podatu wraz z ich oznaczeniami literowymi

Rys. 2.28. Przedstawienie podobieństwa kształtu dendrymerów do rozmaitych prototypów (od góry zgodnie z ruchem wskazówek zegara): neuron; układ limfatyczny; ślinianka; przekrój nerki; korona drzewa

Rys. 2.29. Przykłady centrów dendrytycznych

Rys. 2.30. Przykłady powtarzających się fragmentów (iteracji) rozbudowujących dendrymer

Rys. 2.31. Schematyczne przedstawienie cząsteczek dendrymerów z różnymi grupami końcowymi

Rys. 2.32. Przykłady dendrymerów DAB różnej generacji 1, 2 i 3

Rys. 2.33. Przykłady dendrymerów PAMAM (na bazie 1,4-diaminobutanu) różnej generacji 0, 1 i 2

Rys. 2.34. Struktura białka

Rys. 2.35. Przykład dendrymeru DAB z 64 grupami –CN na końcach cząsteczki
(*DAB-dendr-(CN)₆₄*)

Rys. 2.36. Synteza rozbieżna dendrymerów (X i Y to grupy reaktywne, Z- grupy powierzchniowe, W – miejsce tworzącego się wiązania)

Rys. 2.37. Synteza dendrymerów poli(propylenoiminowych) oraz produkty uboczne reakcji (C i D)

Rys. 2.38. Reakcje uboczne zachodzące podczas syntezy dendrymerów PAMAM
A: cofnięcie addycji Michaela; reakcja B: powstawanie laktamów

Rys. 2.39. Synteza zbieżna dendrymerów (Y i X to grupy reaktywne, Z- grupy chroniące, blokujące, S – grupy powierzchniowe, W – miejsce tworzącego się wiązania)

Rys. 2.40. Schematyczne przedstawienie ukierunkowania nanocząsteczek do komórek nowotworowych: (A) Nanocząstki są skupione w śródmiaższu nowotworu przez bierne wynaczynienie wynikające z nieszczelnego mikrokrażenia pokazanego jako szczelina w śródbłonkowej warstwie. W tym przypadku skuteczność docierania nanocząstek do komórek nowotworowych jest uwarunkowana miejscowym uwalnianiem leku w pobliżu komórek nowotworowych. (B) Ukierunkowane nanocząstki skupiają się również w śródmiaższu nowotworu, ale są tu aktywnie przechwytywane przez komórki nowotworu po utworzeniu połączeń ich ukierunkowanych antygenów z powierzchnią komórek nowotworowych. W tym przypadku leki uwalniane są wewnątrz komórek nowotworowych

- Rys. 2.41.** Dendrymer DAB pi ątej generacji (z ang. *dendritic box*) o potencjalnym zastosowaniu jako magazyn pamięci tymczasowej dla cząsteczek gości
- Rys. 2.42.** Dendrymer DAB modyfikowany (R)-fenyloksiranem
- Rys. 2.43.** Metalodendrymer używany w reakcjach Heck'a
- Rys. 2.44.** Metalodendrymer typu PAMAM używany jako katalizator w asymetrycznej katalizie
- Rys. 3.1.** Schemat reakcji otrzymywania iminowych podandów, pochodnych tris(2-aminoetylo)aminy (TREN) i podstawionych aldehydów salicylowych: TREN-diBr ($R_1=Br$, $R_2=H$, $R_3=Br$) (1); TREN-diCl ($R_1=Cl$, $R_2=H$, $R_3=Cl$) (2); TREN-Cl ($R_1=H$, $R_2=H$, $R_3=Cl$) (3); TREN-NO₂ ($R_1=H$, $R_2=H$, $R_3=NO_2$) (4); TREN-3Cl-5NO₂ ($R_1=Cl$, $R_2=H$, $R_3=NO_2$) (5); TFMSA ($R_1=CHO$, $R_2=H$, $R_3=CH_3$) (6)
- Rys. 3.2.** Schemat reakcji otrzymywania THFJ (7)
- Rys. 3.3.** Struktury dwóch form o odmiennych rodzajach wiązań wodorowych: neutralna forma NMSB oraz jonowa forma IMSB
- Rys. 3.4.** Wybrane różnice w średnich wartościach długości wiązań [Å] dla neutralnej i jonowej formy: [$\langle NMSB \rangle$ - $\langle IMSB \rangle$]
- Rys. 3.5.** Upakowanie 3D cząsteczek w kryształach TFMSA: (a) rzut na płaszczyznę (001), (b) kolumny trójramiennych cząsteczek.
- Rys. 3.6.** Badane iminowe podandy, pochodne trenu i podstawionych aldehydów salicylowych: *H₃5-Cl saltren* (1), *H₃3,5-diCl saltren* (2), *H₃5-NO₂ saltren* (3), *H₃3,5-diBr saltren* (4), *H₃3Cl-5NO₂ saltren* (5)
- Rys. 3.7.** Badana tris((2-(3-formylo-5-metylo-2-salicylideno)amino)etylo)amina (TFMSA)
- Rys. 3.8.** Badana tris((2-(9-formylo-8-hydroksyjulolidyno)amino)etylo)amina (TFHJ)
- Rys. 3.9.** Schemat reakcji otrzymywania iminowych podandów, pochodnych trenu i podstawionych benzaldehydów: 4-Clbenzaltren ($R_1=H$, $R_2=Cl$) (8); 3-OHbenzaltren ($R_1=OH$, $R_2=H$) (9)
- Rys. 3.10.** Badane iminowe pochodne trenu i podstawionych benzaldehydów: 4-Clbenzaltren ($R_1=H$, $R_2=Cl$) (8), 3-OHbenzaltren ($R_1=OH$, $R_2=H$) (9)
- Rys. 3.11.** Schemat reakcji otrzymywania iminowych podandów, pochodnych 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) i o-hydroksyaldehydów: *H₃3,5-diBr salOKDA* ($R_1=Br$, $R_2=Br$) (10); *H₃5-Cl salOKDA* ($R_1=H$, $R_2=Cl$) (11)
- Rys. 3.12.** Badane iminowe podandy pochodne 4-(aminometylo)-1,8-oktanodiaminy (OKDA) i podstawionych aldehydów salicylowych: *H₃3,5-diBr salOKDA* ($R_1=Br$, $R_2=Br$) (10), *H₃5-Cl salOKDA* ($R_1=H$, $R_2=Cl$) (11)
- Rys. 3.13.** Schemat reakcji otrzymywania makrobicyklicznej heksaiminy BISTREN (12), pochodnej tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i aldehydu izoftalowego
- Rys. 3.14.** Schemat reakcji otrzymywania makrobicyklicznej heksaiminy BISTREN-OH (13), pochodnej tris(2-aminoetylo)aminy (tren) i aldehydu 2-hydroksy-5-metyloizoftalowego

- Rys. 3.15.** Makrobicykliczna zasada Schiffa bez wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego:
BISTREN (**12**)
- Rys. 3.16.** Makrobicykliczna zasada Schiffa z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym:
BISTREN-OH (**13**)
- Rys. 3.17.** Widmo ^{15}N NMR w cieple stałym makrobicyklicznej heksaiminy *BISTREN-OH*
- Rys. 3.18.** Schemat reakcji otrzymywania tetraiminowych pochodnych N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropyl)-1,4-butanodiaminy (dendrymeru DAB Am-4) i podstawionych aldehydów salicylowych: *DAB-dendr-(sal)₄* (R1 =H,R2=H) (**14**), *DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)₄* (R1=OH,R2=H) (**15**), *DAB-dendr-(5-Clisal)₄* (R1=H, R2=Cl) (**16**), *DAB-dendr-(3,5-diClisal)₄* (R1,R2=Cl) (**17**), *DAB-dendr-(5-NO₂sal)₄* (R1=H, R2=NO₂) (**18**), *DAB-dendr-(3,5-diNO₂sal)₄* (R1,R2=NO₂) (**19**)
- Rys. 3.19.** Badane oktaiminowe pochodne dendrymeru *DAB-dendr-(NH₂)₄* i o-hydroksyaldehydów: *DAB-dendr-(sal)₄* (**14**), *DAB-dendr-(2,3-diOHbenzal)₄* (**15**), *DAB-dendr-(5-Clisal)₄* (**16**), *DAB-dendr-(3,5-diClisal)₄* (**17**), *DAB-dendr-(5-NO₂sal)₄* (**18**), *DAB-dendr-(3,5-diNO₂sal)₄* (**19**)
- Rys. 3.20.** Schemat reakcji otrzymywania iminowych pochodnych dendrymeru *DAB-dendr-(NH₂)₄* i podstawionych aldehydów salicylowych: *DAB-dendr-(4-Brbenzal)₄* (R1=H, R2=Br) (**20**), *DAB-dendr-(4-NO₂benzal)₄* (R1=H, R2=NO₂) (**21**), *DAB-dendr-(3,4-diOCH₃benzal)₄* (R1=OCH₃, R2=OCH₃) (**22**), *DAB-dendr-(4-C₆H₁₃benzal)₄* (R1=H, R2=OC₆H₁₃) (**23**), *DAB-dendr-(4-OC₁₀H₂₁benzal)₄* (R1=H, R2=OC₁₀H₂₁) (**24**)
- Rys. 3.21.** Badane tetraiminowe pochodne *DAB-dendr-(NH₂)₄* i podstawionych benzaldehydów wraz z oznaczeniem atomów węgla: *DAB-dendr-(4-Brbenzal)₄* (**20**), *DAB-dendr-(4-NO₂benzal)₄* (**21**), *DAB-dendr-(3,4-diOCH₃benzal)₄* (**22**), *DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)₄* (**23**), *DAB-dendr-(4-OC₁₀H₂₁benzal)₄* (**24**)
- Rys. 3.22.** Schemat reakcji otrzymywania oktaiminowych pochodnych dendrymeru *DAB-dendr-(NH₂)₈* i o-hydroksyaldehydów: *DAB-dendr-(sal)₈* (R1,R2=H) (**25**), *DAB-dendr-(3,5-diBrsal)₈* (R1,R2=Br) (**26**)
- Rys. 3.23.** Schemat reakcji otrzymywania oktaiminowej pochodnej dendrymeru *DAB-dendr-(NH₂)₈* i 4-heksoksybenzaldehydu: *DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)₈* (**27**)
- Rys. 3.24.** Badane iminowe dendrymery pochodne *DAB-dendr-(NH₂)₈* i o-hydroksyaldehydów: *DAB-dendr-(sal)₈* (**25**), *DAB-dendr-(3,5-diBrsal)₈* (**26**)
- Rys. 3.25.** Badana iminowa pochodna dendrymeru *DAB-dendr-(NH₂)₈* i aldehydu 4-heksoksybenzoesowego: *DAB-dendr-(4-OC₆H₁₃benzal)₈* (**27**)
- Rys. 3.26.** Schemat reakcji otrzymywania heksadekaiminowych dendrymerów, pochodnych dendrymeru *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆*: *PAMAM-dendr-(sal)₁₆* (R1,R2=H) (**28**), *PAMAM-dendr-(3,5-diClisal)₁₆* (R1,R2=Cl) (**29**)
- Rys. 3.27.** Badane iminowe pochodne dendrymeru *PAMAM-dendr-(NH₂)₁₆*: *PAMAM-dendr-(sal)₁₆*

- (28) i PAMAM-dendr-(3,5-diClSal)₁₆ (29) wraz z oznaczeniem atomów węgla
- Rys. 3.28.** Widmo korelacyjne ¹⁵N-¹H GHSQC związku PAMAM-dendr-(sal)₁₆ zmierzone w temperaturze 303K
- Rys. 3.29.** Schemat reakcji otrzymywania kompleksów tris((2-(3,5-dichloro-2-salicylideno)amino)etylo)aminy z jonami gadolinu i dysprozu: Gd(5-Clsaltren) (30), Dy(5-Clsaltren) (31)
- Rys. 3.30.** Widma proszkowe EPR kompleksów: (a) Gd(5-Clsaltren) dla wybranych temperatur: od 16 do 128K, (b) Dy(5-Clsaltren) dla wybranych temperatur: 3.9K, 6.14K, 13,3K oraz 27.1K
- Rys. 3.31.** Zależność temperaturowa (a) intensywności zintegrowanej (I_{int}), (b) odwrotności intensywności zintegrowanej (I_{int}^{-1}) i (c) momentu magnetycznego ($I_{int} \cdot T$) dla kompleksów Gd(5-Clsaltren) (I) i Dy(5-Clsaltren) (II)
- Rys. 3.32.** Widma ESI-MS kompleksu Dy(5-Clsaltren), rozpuszczonego w metanolu, zarejestrowane dla różnych wartości napięcia stożka 10-110V
- Rys. 3.33.** Proponowane struktury głównych fragmentowanych jonów zarejestrowane za pomocą widm ESI-MS dla najwyższych wartości napięcia stożka
- Rys. 3.34.** Struktura [Dy(5-Clsaltren)+H]⁺ zarejestrowanego za pomocą widma ESI-MS (przy m/z = 722) obliczona za pomocą mechaniki molekularnej (metoda MM3, Win Mopac 2007)
- Rys. 3.35.** Widma FT-IR kompleksu Dy(5-Clsaltren) wykonane w nujolu-oleju perfluorowanym (kolor niebieski) i w cieple stałym w KBr (kolor czarny) w zakresie (a) 4000-500 cm⁻¹, (b) 1800-1400 cm⁻¹
- Rys. 3.36.** Schemat reakcji otrzymywania kryptatów Gd(BISTREN-OH) (32) i Er(BISTREN-OH) (33)
- Rys. 3.37.** Widma EPR kompleksu (a) Gd(BISTREN-OH) (b) Er(BISTREN-OH) w wybranych temperaturach
- Rys. 3.38.** Zależność temperaturowa (a) intensywności zintegrowanej (I_{int}), (b) odwrotności intensywności zintegrowanej (I_{int}^{-1}) i (c) momentu magnetycznego ($I_{int} \cdot T$) dla kompleksów Gd(BISTREN-OH) (I) i Er(BISTREN-OH) (II)
- Rys. 3.39.** Widma ESI MS kompleksu Er(BISTREN-OH) zmierzone pod różnymi napięciami stożka.
- Rys. 3.40.** Proponowane drogi fragmentacji kompleksu Er(BISTREN-OH) (NO₃)(H₂O)
- Rys. 3.41.** Prawdopodobne struktury sfery koordynacyjnej kationów: a) [Er(BISTREN-OH)(NO₃)]⁺, b) [Er(BISTREN-OH)(NO₃)(H₂O)]⁺, obliczone metodą MM/AM1d
- Rys. 3.42.** Struktura ligandu BISTREN-OH
- Rys. 3.43.** Struktury kompleksów z cząsteczką wody i bez niej: (a) [Er(BISTREN-OH)(NO₃)(H₂O)]⁺, (b) [Er(BISTREN-OH)(NO₃)]⁺ obliczone metodą MM/AM1d
- Rys. 3.44.** Wynik analizy termogravimetrycznej TG-DTA kompleksu Er(BISTREN-OH)

Rys. 3.45. Widma FT-IR dla kompleksu Er(BISTREN-OH) wykonane w ciele stałym w KBr w zakresach: **a)** 4000-400 cm^{-1} **b)** 1800-1500 cm^{-1} .

9. SPIS TABEL

- Tabela 3.1.** Wybrane parametry strukturalne wiązania wodorowego oraz najkrótszych odległości międzycząsteczkowych w *TFMSA*
- Tabela 3.2.** Przesunięcia chemiczne ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze chloroformowym lub DMSO dla podandów, pochodnych tren i o-hydroksyaldehydów
- Tabela 3.3.** Przesunięcia chemiczne ^{13}C i ^{15}N NMR zmierzone w ciele stałym dla podandów, pochodnych tren i o-hydroksyaldehydów
- Tabela 3.4.** Przesunięcia chemiczne ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze chloroformowym i ciele stałym dla *TFMSA*
- Tabela 3.5.** Przesunięcia chemiczne ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 i w ciele stałym dla *TFHJ*
- Tabela 3.6.** Przesunięcia chemiczne ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR w roztworze DMSO i w ciele stałym dla iminowych podandów pochodnych trenu i podstawionych benzaldehydów (*4-Clbenzaltren* i *3-OHbenzaltren*)
- Tabela 3.7.** Wyniki badań ^1H i ^{13}C NMR w roztworze CDCl_3 dla alifatycznej części związków *H₃3,5-diBrsalOKDA* i *H₃5-ClisalOKDA*
- Tabela 3.8.** Przesunięcia chemiczne ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 dla części aromatycznej związków *H₃3,5-diBrsalOKDA* oraz *H₃5-ClisalOKDA*
- Tabela 3.9.** Wyniki badań ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 (temperatury 303 i 223K) i ciele stałym dla *BISTREN* oraz *BISTREN-OH*
- Tabela 3.10.** Widma protonowe, węglowe i azotowe ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze CDCl_3 lub DMSO dla zasad Schiffa pochodnych *DAB-dendr-(NH₂)₄* i o-hydroksyaldehydów w temperaturze 303K
- Tabela 3.11.** Wartości przesunięć chemicznych ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR dla iminowych pochodnych *DAB-dendr-(NH₂)₄* i podstawionych benzaldehydów w roztworze CDCl_3
- Tabela 3.12.** Wyniki badań ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworze chloroformowym w temperaturze 303K dla trzech pochodnych *DAB-dendr-(NH₂)₈* oraz o-hydroksyaldehydów i 4-heksoksybenzaldehydu
- Tabela 3.13.** Główne pasma zarejestrowane w widmie masowym ESI, zmierzone w różnorodnych napięciach stożka, dla kompleksu *Dy(5-Clsaltren)*
- Tabela 3.14.** Główne pasma zarejestrowane w widmie masowym ESI, zmierzone w różnorodnych napięciach stożka, dla kompleksu *Er(BISTREN-OH)*
- Tabela 3.15.** Obliczone ciepła tworzenia ligandu *BISTREN-OH*, jego kompleksu *Er(BISTREN-OH)* (1:1) oraz kompleksu z kationem erbu i cząsteczką wody (1:1:1) *Er(BISTREN-OH)(H₂O)*
- Tabela 3.16.** Międzyatomowe odległości (Å) pomiędzy koordynującymi atomami N i O kryptandu

BISTREN-OH i kationem metalu w strukturach kompleksów, obliczone za pomocą metody MM/AM1d (WinMopac 2003)

Tabela 3.17. Długości wiązań wodorowych [Å] i kąty [°] w iminowych formach tautomerycznych ligandu *BISTREN-OH* oraz jego kompleksów: *Er(BISTREN-OH)* oraz *Er(BISTREN-OH)(H₂O)* obliczone za pomocą metody MM/AM1d

10. LITERATURA

1. G.Schroeder, J. Wyrwał *Maszyny molekularne seria: Chemia Supramolekularna* (2004)
2. G.Schroeder, B. Łęska *Wiad. Chem., Chemia Supramolekularna* (1997) 227-249
3. Y. Zhao, D.G. Truhlar *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 8440-8442
4. <http://portalwiedzy.onet.pl>
5. J.-M. Lehn *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89-112
6. J.-M. Lehn *Chemia Supramolekularna* (1993) 21-32
7. S.P. Newton, J.F. Stoddart, W. Hayes *Supramol. Sci.* **3** (1996) 221-236
8. H. Chen, W.S. Weiner, A.D. Hamilton *Current Opinion in Chemical Biology* **1** (1997) 458-466
9. J.S. Moore *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **4** (1999) 108-116
10. J.-Y. Zhang, A.-L. Cheng, E.-Q. Gao *J. Chem. Crystallogr.* **38** (2008) 351-355
11. Ch.A. Schalley *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007
12. J.W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2007
13. S.C. Zimmerman, A.D. Hamilton *Current Opinion in Chemical Biology* **3** (1999) 711-713
14. B. Gonet *Obrazowanie magnetyczno-rezonansowe. Zasady fizyczne i możliwości diagnostyczne* Wyd. PZWL, W-wa 1997
15. S. Aime, M. Botta, M. Fasano, E. Terreno *Acc. Chem. Res.* **32** (1999) 941-949
16. P. Caravan, J.J. Ellison, T.J. McMurry, R.B. Lauffer *Chem. Rev.* **99** (1999) 2293-2352
17. S.M. Cohen, J. Xu, E. Radkov, K.N. Raymond, M. Botta, A. Barge, S. Aime *Inorg. Chem.* **39** (2000) 5747-5756
18. V.C. Pierre, M. Melchior, D.M.J. Doble, K.N. Raymond *Inorg. Chem.* **43** (2004) 8520-8525
19. E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, S. Cerdán, P. Ballesteros *Molecules* **11** (2006) 345-356
20. P.H. Kuo *J. Am. College of Radiology* **5** (2008) nr 1, 29
21. G. Bongartz *Magn. Reson. Mater. Phys.* **20** (2007) 57-62

22. S. Bussi, X. Fouillet, A. Morisetti *Experimental and Toxicologic Pathology* **58** (2007) 323-330
23. W. Bailey, G. Marshall, *J. Coals Radiography* **13** (2007) e90-e98
24. Md.F. Bari, B. Saad, I.A. Rahman, M.I. Saleh *J. Alloys Comp.* **436** (2007) 187-194
25. M. Seitz, A.G. Oliver, K.N. Raymond *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 11153-11160
26. K. Dhingra, P. Fousková, G. Angelowski, M.E. Maier, N.K. Logothetis, É. Tóth *J. Biol. Inorg. Chem.* **13** (2008) 35-46
27. S.P. Babailove *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectroscopy* **52** (2008) 1-21
28. Wikipedia
29. J.H. Park, S. Lee, J.-H. Kim, K. Park, K. Kim, I.Ch. Kwon *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008) 113-137
30. L. Qian, X. Yang *Talanta* **74** (2008) 1649-1653
31. K.L. Hultman, A.J. Raffo, A.L. Grzenda, P.E. Harris, T.R. Brown, S.O'Brien *ACSNANO* **2** (2008) nr 3, 477-484
32. B. Dręczewski, A. Herman, P. Wroczyński *Nanotechnologia, Stan obecny i perspektywy*, (1997)
33. H. Naeimi, J. Safari, A. Heidarneshad *Dyes and Pigments* **73** (2007) 251-253
34. T.M. Krygowski, K. Woźniak, R. Anulewicz, D. Pawlak, W. Kołodziejski, E. Grech, A. Szady *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 9399-9404
35. T.Dziembowska *Polish J. Chem.* **72** (1998) 193-209
36. K.K. Upadhyay, A. Kumar, S. Upadhyay, P.C. Mishra *J. Mol. Struct.* **873** (2008) 5-16
37. T. Xiao, X.Y. Xie, Ch.B. Xue, W.Ch. Luo, L. Jiang, S. Cao *Pesticide Biochemistry and Physiology* **91** (2008) 39-44
38. P.A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo *Coord. Chem. Rev.* **251** (2007) 1311-1492
39. Z. Rozwadowski *J. Mol. Struct.* **753** (2005) 127-131
40. Z. Rozwadowski, K. Ambroziak, M. Szypa, E. Jagodzińska, S. Szychaj, W. Schilf, B. Kamiński *J. Mol. Struct.* **734** (2005) 137-142
41. C.M. Metzler, A. Cahill, D. Metzler *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6075
42. G.M. Kuramshina, H. Takahashi *J. Mol. Struct.* **735-736** (2005) 39-51
43. Y. Özcan, S. İde, İ. Şakıyan, E. Logoglu *J. Mol. Struct.* **658** (2003) 207-213
44. M.A.G. del Vado, A.F.R. Cardona, G.R.E. Gorostidi, M.C. Gonzalez-Martinez, J.G.S. Blanco, F.G. Blanco *J. Mol. Catalysis A: Chem.* **101** (1995) 137-142
45. P.S. Devamanoharan, A.H. Ali, S.D. Varma *Mol. Cell. Biochem.* **177** (1997) 244-

46. A. Datta, S.K. Pati *Synthetic Metals* **155** (2005) 402-405
47. E. Tajkhorshid, B. Paizs, S. Suhai *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 8021-8028
48. A. Yamada, T. Kakitani, S. Yamamoto, T. Yamato *Chem. Phys. Lett.* **366** (2002) 670-675
49. H. Okumura, M. Murakami, T. Kouyama *J. Mol. Biol.* **351** (2005) 481-495
50. A. Shibata, A. Sakata, S. Ueno, T. Hori, K. Minami, Y. Baba, N. Kamo *Biochim. Biophys. Acta* **1669** (2005) 17-25
51. O.S. Mironova, R.G. Efremov, B. Person, J. Heberle, I.L. Budyak, G. Büldt, R. Schleisinger *FEBS Lett.* **579** (2005) 3147-3151
52. M. Kanthimathi, A. Dhathathreyan, B.U. Nair *Chem. Phys. Lett.* **324** (2000) 43-47
53. H. Tachikawa, H. Kawabata *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **79** (2005) 191-195
54. O.G. Kisselev *Experimental Eye Research* **81** (2005) 366-367
55. N. Galić, Z. Cimernan, V. Tomišić *Analytica Chim. Acta* **343** (1997) 135-143
56. E.M. Opozda, W. Łasocha, B. Włodarczyk-Gajda *J. Mol. Struct.* **657** (2003) 199-205
57. A.K.Sah, C.P. Rao, P.K. Saarenketo, E. Kolehmainen, K. Rissanen *Carbohydrate Research* **335** (2001) 33-43
58. H.-H. Bui, E.J. Lien, S. Ren *Journal of Food and Drug Analysis* **6** (1998) nr 4, 679-690
59. S.K. Sridhar, S.N. Pandeya, J.P. Stables, A. Ramesh *Eur. J. Pharm. Sci.* **16** (2002) 129-132
60. S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq *Indian J. Pharm. Sci.* **61** (1999) 358-361
61. Y. Al-Abed, L. Dubrovsky, B. Ruzsicska, M. Seepersaud, M. Bukrinsky *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **12** (2002) 3117-3119
62. P. Panneerselvam, R.R. Nair, G. Vijayalakshmi, E.H. Subramanian, S.K. Sridhar *Eur. J. Med. Chem.* **40** (2005) 225-229
63. İ. Kaya, M. Yıldırım *Eur. Polymer J.* **43** (2007) 127-138
64. L. Cronenberger, M.T. Gaige, H. Pacheco, D. Pillon *Chimie Therapeutique* **2** (1968) 87
65. M.B.V. Hui, E.J.Lien, M.D. Trousdale *Antiviral Res.* **24** (1994) 261
66. H. Bekemeier, F. Haensel, J.U. Saenze *Pharmazie* **43** (1998) 784

67. S. J. J. Titinchi, H. S. Abbo, A. A. H. Saeed *J. Mol. Struct.* **705** (2004) 121-126
68. P. Przybylski, M. Małuszyńska, B. Brzeziński *J. Mol. Struct.* **750** (2005) 152-157
69. M. Kabak *J. Mol. Struct.* **655** (2003) 135-139
70. Z. Popović, G. Pavlović, D. Matković-Čalogović, V. Roje, I. Leban *J. Mol. Struct.* **615** (2002) 23-31
71. V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, W. Schilf, B. Kamiński, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, E. Grech *Eur. J. Org. Chem.* (2006) 782-790
72. Ö. Çakir, Y. Elerman, A. Elmali *Analytical Sci.* **18** (2002) 377-378
73. H. Ünver, M. Yıldız, B. Dülger, Ö. Özgen, E. Kendi, T.N. Durlu *J. Mol. Struct.* **737** (2005) 159-164
74. M. Ziółek, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskręcki, A. Grabowska *Chem. Phys. Lett.* **369** (2003) 80-89
75. S.G. Öztaş, E. Şahin, N. Ancın, S. İde, M. Tüzün *J. Mol. Struct.* **705** (2004) 107-112
76. M. Rospenk, I. Król-Starzomska, A. Filarowski, A. Koll *Chem. Phys.* **287** (2003) 113-124
77. M. Mukhopadhyay, D. Banerjee, A. Koll, A. Filarowski, S. Mukherjee *Spectrochim. Acta Part A* **62** (2005) 126-131
78. Z. Rozwadowski, E. Majewski, T. Dziembowska, P.E. Hansen *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999) 2809-2817
79. D. Nedeltcheva, B. Damyanova, S. Popov *J. Mol. Struct.* **749** (2005) 36-44
80. A. Filarowski, A. Koll, A. Karpfen, P. Wolschann *Chem. Phys.* **297** (2004) 323-332
81. H. Ünver, A. Karakas, A. Elmali *J. Mol. Struct.* **702** (2004) 49-54
82. A.R. Abbasi, Z. Rezvani, K. Nejati *Dyes and Pigments* **70** (2006) 71-75
83. S. Gakias, C. Rix, A. Fowless, G. Wills-Johnson, K. Latham, J. White *J. Mol. Struct.* **737** (2005) 69-74
84. M. Yıldız, H. Ünver, B. Dülger, D. Erdener, N. Ocak, A. Erdönmez, T.N. Durlu *J. Mol. Struct.* **738** (2005) 253-260
85. I. Król-Starzomska, A. Filarowski, M. Rospenk, A. Koll *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 2131-2138
86. R.M. Issa, S.A. El-Daly, N.A. El-Wakiel *Spectrochim. Acta Part A* **59** (2003) 723-728
87. M.Y. Khuhawar, M.A. Mughal, A.H. Channar *Eur. Polymer J.* **40** (2004) 805-809

88. O. Catanescu, M. Grigoras, G. Colotin, A. Dobreanu, N. Hurduc, C.I. Simionescu *Eur. Polymer J.* **37** (2001) 2213-2216
89. A. Karakaş, A. Elmali, H. Ünver, I. Svoboda *Spectrochim. Acta Part A* **61** (2005) 2979-2987
90. E. Hadjoudis *Mol. Engineering* **5** (1995) 301
91. J.O. Morley *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 731
92. H.S. Nalua, S. Mivata *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (1997) 96
93. F. Yakuphanoglu, M. Sekerci *J. Mol. Struct.* **751** (2005) 200-203
94. K.K. Upadhyay, A. Kumar, S. Upadhyay, P.C. Mishra *J. Mol. Struct.* **873** (2008) 5-16
95. H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh *Appl. Surf. Sci.* **239** (2005) 154-164
96. A. Aytaç, Ü. Özmen, M. Kabasakaloğlu *Mater. Chem. Phys.* **89** (2005) 176-181
97. H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh *Electrochim. Acta* **50** (2005) 3446-3452
98. J.D. Talati, M.N. Desai, N.K. Shah *Mater. Chem. Phys.* **93** (2005) 54-64
99. K.C. Emregül, A.A. Akay, O. Atakol *Mater. Chem. Phys.* **93** (2005) 325-329
100. F. Yakuphanoglu, A. Cukurovali, İ. Yilmaz *Optical Materials* **27** (2005) 1363-1368
101. M.A. El-Taher, M.T. El-Haty, T.M. Hussien *Polish J. Chem.* **75** (2001) 79-91
102. N. Galić, D. Matković-Čalogović, Z. Cimerman *J. Mol. Struct.* **406** (1997) 153-158
103. M. Asadi, K.A. Jamshid, A.H. Kyanfar *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 1725-1730
104. *Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reaction of Organic Compound*, Ed. D. Boston, W.D. Ollis, Tom 2, Pergamon Press 1979
105. S.-I. Yamada, T. Oguri, T. Shiori *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 136
106. X. Jia, X. Li, Z. Zhou *Acta Cryst.* **E58** (2002) 183-184
107. V. Kovač, A. Višnjevac, V. Rapić, B. Kojić-Prodić *J. Mol. Struct.* **687** (2004) 107-110
108. *The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, Ed. S. Patai, Interscience Publication Wiley & Sons 1970
109. B. Dutta, S. Some, J.K. Ray *Tetrahedron Lett.* **47** (2006) 377-379
110. A. Reyes-Arellano, L. Vega-Ramírez, J.A. Nájera-Mundo, H. Salgado-Zamora, E.

- Molins, J. Peralta-Cruz, J. Tamariz *J. Mol. Struct.* **655** (2003) 141-148
111. P. Mastalerz, *Podręcznik chemii organicznej*, Wyd. Chemiczne, Wrocław 1996
112. H.E. Smith, E.P. Burrows, M.J. Marks, R.D. Lynch, F.-M. Chen *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1997) 707
113. K.P. Braun, J.G. Pavlovich, D.R. Jones, C.M. Peterson *Alcoholism-Clinical and Experimental Research* **21** (1997) 40
114. T. Prot, B. Klein-Szymańska, J. Parol *Polimery - Tworzywa wielkocząsteczkowe* (1967), nr 8, 349-355
115. M.I. Fernández, M. Fondo, A.M. Garcia-Deibe, B. Fernández, M.J. Rodriguez, M. Bermejo *Transition Metal Chemistry* **27** (2002) 416-422
116. N. Chantarasiri, V. Ruangpornvisuti, N. Muangsin, H. Detsen, T. Mananunsap, Ch. Batiya, N. Chaichit *J. Mol. Struct.* **701** (2004) 93-103
117. R. Gangully, B. Sreenivasulu, J.J. Vittal *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 1027-1050
118. Z.-L. You, D.-H. Shi, Ch. Xu, Q. Zhang, H.-L. Zhu *Eur. J. Med. Chem.* **43** (2008) 862-871
119. B.-Y. Li, Y.-M. Yao, Y.-R. Wang, Y. Zhang, Q. Shen *Inorg. Chem. Commun.* **11** (2008) 349-352
120. W. Radecka-Paryzek, I. Pospieszna-Markiewicz, M. Kubicki *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 488-496
121. S.M. El-Medani, O.A.M. Ali, R.M. Ramadan *J. Mol. Struct.* **738** (2005) 171-177
122. B. Sarkar, G. Bocelli, A. Cantoni, A. Ghosh *Polyhedron* **27** (2008) 693-700
123. M. Tümer, D. Ekinici, F. Tümer, A. Bulut *Spectrochim. Acta Part A* **67** (2007) 916-929
124. A. Anthonysamy, S. Balasubramanian *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 908-911
125. G. Venkatachalam, R. Ramesh *Spectrochim. Acta Part A* **61** (2005) 2081-2087
126. Z.-K. Li, L. Liang, L. Yang, H. Chen, X.-G. Zhou *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **235** (2005) 108-113
127. Sk H. Rahaman, R. Ghosh, G. Mostafa, R.K. Ghosh *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 1137-1140
128. Sk H. Rahaman, H. Chowdhury, D. Bose, R. Ghosh, C.-H. Hung, B.K. Ghosh *Polyhedron* **24** (2005) 1755-1763
129. Sk H. Rahaman, H.-K. Fun, B.K. Ghosh *Polyhedron* **24** (2005) 3091-3097
130. M. Sivagamasundari, R. Ramesh *Spectrochimica Acta Part A* **66** (2007) 427-433
131. E. Szłyk, A. Wojtczak, A. Surdykowski, M. Goździkiewicz *Inorg. Chim. Acta* **358**

- (2005) 467-475
132. D.M. Boghaei, E. Askarizadeh, A. Bezaatpour *Spectrochim. Acta Part A* **69** (2008) 624-628
 133. S. Belaid, A. Landreau, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, G. Bouet, J.-P. Bouchara *J. Inorg. Biochem.* **102** (2008) 63-69
 134. H.-Y. Zhao, X.-H. Qiu, Y.-B. Xie, P.-W. Shen *J. Mol. Struct.* **733** (2005) 95-99
 135. Y. Prashanthi, K. Kiranmai, N.J.P. Subhashini, Shivaraj *Spectrochim. Acta Part A* **70** (2008) 30-35
 136. T.Yu. Rodyagina, P.V. Gaman'kov, E.A. Dmitrieva, I.A. Chepurnaya, S.V. Vasil'eva, A.M. Timonov *Russ. J. Electrochem.* **41** (2005) 1101-1110
 137. A. Anthonysamy, S. Balasubramanian *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 908-911
 138. M. Asadi, A.H. Kianfar, S. Torabi, K. Mohammadi *J. Chem. Thermodynamics* **40** (2008) 523-528
 139. M.-Z. Wang, Z.-X. Meng, B.-L. Liu, G.-L. Cai, C.-L. Zhang, X.-Y. Wang *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 368-371
 140. A. Samyal, M.M. Singh *Reactive Polymers* **21** (1993) 149
 141. A.K. Jain, V.K. Gupta, P.A. Ganeshpure, J.R. Raison *Analytica Chim. Acta* **553** (2005) 177-184
 142. M.A. Ali, A.H. Mirza, M.H.S.A. Hamid, P.V. Bernhardt *Polyhedron* **24** (2005) 383-390
 143. G. Venkatachalam, R. Ramesh *Spectrochim. Acta Part A* **61** (2005) 2081-2087
 144. G. Barone, A. Silvestri, G. La Manna *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **715** (2005) 79-83
 145. S. Sasi, M.R.P. Kurup, E. Suresh *J. Chem. Cryst.* **37** (2007) nr 1, 31-
 146. H.S. Hothi, A. Makkar, J.R. Sharma, M.R. Manrao *Eur. J. Med. Chem.* **41** (2006) 253-255
 147. M.T. Kaczmarek, I. Pospieszna-Markiewicz, M. Kubicki, W. Radecka-Paryzek *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 1247-1249
 148. D. Kong, Y. Xie, Y. Xie, X. Huang *J. Chem. Cryst.* **29** (1999) 295- 297
 149. P.J. Blower, J.S. Lewis, J. Zweit *Nucl. Med. & Biol.* **23** (1996) 957-980
 150. H.-Y. Zhao, X.-H. Qiu, Y.-B. Xie, P.-W. Shen *J. Mol. Struct.* **733** (2005) 95-99
 151. G.C. Salomão, M.H.N. Olsen, V. Drago, Ch. Fernandes, L.C. Filho, O.A.C. Antunes *Catalysis Commun.* **8** (2007) 69-72
 152. K.C. Gupta, A.K. Sutar *J. Mol. Catalysis A: Chem.* **272** (2007) 64-74

153. G.G. Mohamed, M.M. Omar, A.M.M. Hindy *Spectrochim. Acta Part A* **62** (2005) 1140-1150
154. S. Rayati, N. Torabi, A. Ghaemi, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 1239-1245
155. J. Costamagna, N.P. Barroso, B. Matsuhira, M. Villagrán *Inorg. Chim. Acta* **273** (1998) 191-195
156. J. Gao, L. Lu, W. Zhou, G. Gao, M. He *J. Porous Mater.* **15** (2008) 127-132
157. D.M. Haddleton, D.J. Duncalf, D. Kukalj, A.M. Heming, A.J. Shooter, A.J. Clark *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 1525
158. W. Jiang, B. Xu, Q. Lin, J. Li, F. Liu, X. Zeng, H. Chen *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **315** (2008) 103-109
159. D. Chatterjee *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 176-198
160. M.J. Gaunt, C.C.C. Johansson, A McNally, N.T. Vo *Drug Discovery Today* **12** (2007) 8-27
161. G. Wu, X. Wang, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun *Catalysis Today* **131** (2008) 402-407
162. V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, N. Rasouli *Catalysis Commun.* **9** (2008) 219-223
163. A. Elmali, A. Karakaş, H. Ünver *Chem. Phys.* **309** (2005) 251-257
164. I. Sheikhshoai, W.M.F. Fabian *Dyes and Pigments* **70** (2006) 91-98
165. C.-G. Liu, Y.-Q. Qiu, S.-L. Sun, N. Li, G.-C. Yang, Z.-M. Su *Chem. Phys. Lett.* **443** (2007) 163-168
166. S. Basak, S. Sen, C. Marschner, J. Baumgartner, S.R. Batten, D.R. Turner, S. Mitra *Polyhedron* **27** (2008) 1193-1200
167. C. Sousa, P. Gameiro, C. Freire, B. de Castro *Polyhedron* **23** (2004) 1401-1408
168. D.A. Atwood, M.J. Harvey *Chem. Rev.* **101** (2001) 37-52
169. B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical (1989)
170. S.R. Collinson, D.E. Fenton *Coord. Chem. Rev.* **148** (1996) 19-40
171. I. Schmeyer, F. Toda, J. Boy, G. Kaupp *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1998) 989
172. F. Ragaini, S. Cenini *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **144** (1999) 405-410
173. *Nomenklatura związków organicznych*, PTCh, Warszawa 1992
174. C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, T. Girek *J. Membrane Sci.* **310** (2008) 312-320
175. P. Di Bernardo, P.L. Zanonato, S. Tamburini, P.A. Vigato *Inorganica Chimica*

- Acta* **360** (2007) 1083-1094
176. P.A. Vigato, S. Tamburini *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) 1717-2128
177. A. Shahrissa, A. Banaei *Molecules* (2001) nr 6, 721-727
178. WIEM – encyclopedia internetowa
179. J. Chakraborty, B. Samanta, G. Pilet, S. Mitra *Inorg. Chem. Commun.* **10** (2007) 40-44
180. E. Brunet, O. Juanes, M.A. Rodríguez-Blasco, S. Pereira Vila-Nova, J. Carlos Rodríguez-Ubis *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 1353-1355
181. T. Okamatsu, R. Irie, T. Katsuki *J. Organomet. Chem.* **692** (2007) 645-653
182. V. Chaleix, M. Lecouvey *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 703-706
183. S.K. Mittal, A.S.K. Kumar, S. Kaur, S. Kumar *Sensors and Actuators B* **121** (2007) 386-395
184. R.K. Mahajan, I. Kaur, V. Sharma, M. Kumar *Sensors* **2** (2002) 417-423
185. I. Athanasiadis, A. Konstantinidis, I. Kyprianou, R. Robinson, V. Moschou, K. Kouzi-Koliakos, J. Cataract. *Refract. Surg.* **33** (2007) 1659-1661
186. M. Walkowiak, G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Osińska *Electrochemistry Commun.* **9** (2007) 1558-1562
187. B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder, B. Gierczyk, H. Maciejewski, B. Marciniec *Catalysis Commun.* **9** (2008) 821-825
188. B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder, A. Maia *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **269** (2007) 141-148
189. M.R. Mazières, C. Duprat, J. Bellan, J.G. Wolf *Dyes and Pigments* **74** (2007) 404-409
190. N. Fatin-Rouge, É. Tóth, D. Perret, R.H. Backer, A.E. Merbach, J.-C. G. Bünzli *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 10810-10820
191. L.R. Solomon *Blood Rev.* **21** (2007) 113-130
192. K.L. Brown, S. Cheng, H.M. Marques *Polyhedron* **17** (1998) 2213-2224
193. D. MacDowell, J. Nelson *Tetrahedron Lett.* **29** (1988), 385-386
194. G. Das, P. Tripathi, A. Tripathi, P.K. Bharadwaj *Tetrahedron* **56** (2000) 1501-1504
195. T. Ghosh, P. Bandyopadhyay, P.K. Bharadwaj, R. Banerjee *Polyhedron* **20** (2001) 477-482
196. B. Bag, P. Mukhopadhyay, P.K. Bharadwaj *Current Sci.* **91** (2006) nr 9-10, 1166-1175
197. K.E. Krakowiak, J.S. Bradshaw *J. Heterocyclic Chem.* **33** (1996) 1-3

198. J. Jaźwiński, J.-M. Lehn, R. Méric, J.-P. Vigneron, M. Cesario, J. Guilhem, C. Pascard *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) nr 30, 3489-3492
199. K. Chand, P.K. Bharadwaj *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 8443-8446
200. M. Bhattacharjee, R. Datta *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 3579-3580
201. M. Shakir, S. Khatoon, S. Parveen, Y. Azim *Trans. Met. Chem.* **32** (2007) 42-46
202. W. Iwanek *Wiad. Chem.* (1997) 143-170
203. P. Ghosh, R. Shukla, D.K. Chand, P.K. Bharadwaj *Tetrahedron* **51** (1995) 3265-3270
204. K. Zhou, S. Gou, Z. Wang, Z. Yuan *Polyhedron* **14** (1995) 3501-3504
205. Z.-Q. Pan, R.-S. Luo, Q.-H. Luo, Ch.-Y. Duan, M.-Ch. Shen, N.-X. Zhang, Y.-J. Liu, X.-A. Mao *Polyhedron* **18** (1999) 2185-2192
206. L. Fabrizzi, A.M. Manotti Lanfredi, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, F. Uguzzoli *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 3263-3268
207. D.K. Chand, P.K. Bharadwaj, H.-J. Schneider *Tetrahedron* **57** (2001) 6727-6732
208. P. Guerriero, S. Tamburini, P.A. Vigato *Coord. Chem. Rev.* **139** (1995) 17-243
209. V. McKee, J. Nelson, R.M. Town *Chem. Soc. Rev.* **32** (2003) 309-325
210. Z.-L. Yuan, Q.-L. Zhang, X. Liang, B.-X. Zhu, L.F. Lindoy, G. Wei *Polyhedron* **27** (2008) 344-348
211. S. Sreedaran, K.S. Bharathi, A.K. Rahiman, K. Rajesh, G. Nirmala, L. Jagadish, V. Kaviyarasan, V. Narayanan *Polyhedron* **27** (2008) 1867-1874
212. H. Keypour, H. Goudarziafshar, A.K. Brisdon, R.G. Pritchard, M. Rezaeivala *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 1415-1420
213. G. Ambrosi, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, M. Micheloni *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 1121-1152
214. D.-M. Kong, J. Wang, L.-N. Zhu, Y.-W. Jin, X.-Z. Li, H.-X. Shen, H.-F. Mi *J. Inorg. Biochem.* **102** (2008) 824-832
215. W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, J. Lisowski *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 2156-2175
216. İ. Kaya, M. Yıldız, S. Koyuncu *Synthetic Met.* **128** (2002) 267-272
217. A. Martinez, C. Hemmert, B. Meunier *J. Catalysis* **234** (2005) 250-255
218. T. Sato, H. Takeda, K. Sakai, T. Tsubomura *Inorg. Chim. Acta* **246** (1996) 413-421
219. B. Cabezón, M. Irurzun, T. Torres, P. Vázquez *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 1067-1070

220. S. Srinivasan, P. Athappan *Trans. Met. Chem.* **26** (2001) 588-593
221. A.S. Al-Shihri *Spectrochim. Acta Part A* **60** (2004) 1189-1192
222. J. Azéma, Ch. Galaup, C. Picard, P. Tisnès, P. Ramos, O. Juanes, J.C. Rodríguez-Ubis, E. Brunet *Tetrahedron* **56** (2000) 2673-2681
223. W. Dou, J.-N. Yao, W.-S. Liu, Y.-W. Wang, J.-R. Zheng, D.-Q. Wang *Inorg. Chem. Commun.* **10** (2007) 105-108
224. F.Z.C. Fellah, J.-P. Costes, F. Dahan, C. Duhayon, J.-P. Tuchagues *Polyhedron* **26** (2007) 4209-4215
225. P. Bag, U. Flörke, K. Nag *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2006) 3236-3248
226. W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, M. Kubicki *Polyhedron* **22** (2003) 2773-2779
227. S. Gourbatsis, J.C. Plakatouras, V. Nastopoulos, C.J. Cardin, N. Hadjiliadis *Inorg. Chem. Communications* **2** (1999) 468-471
228. S. Tamburini, P. Tomasin, P.A. Vigato, S. Aime, M. Botta, M.A. Cremonini *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 1374-1380
229. G. Bombieri J. of Alloys and Compounds **249** (1997) 76-82
230. M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, O. Pietraszkiewicz *Journal of Alloys and Compounds* **300-301** (2000) 141-146
231. M.G.B. Drew, O.W. Howarth, C.J. Harding, N. Martin, J. Nelson *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 903
232. M. Kanesato, H. Houjou, Y. Nagawa, K. Hiratani *Inorg. Chem. Commun.* **5** (2002) 984-988
233. S.K. Sahoo, M. Baral, B.K. Kanungo *Polyhedron* **25** (2006) 722-736
234. K.-Z. Tang, Y.-F. Li, Y. Tang, W.-S. Liu, N. Tang, M.-Y. Tan *Spectrochim. Acta Part A* **67** (2007) 858-863
235. M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, D. Rogolino, C. Solinas, M. Tegoni *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 903-911
236. D.M. Boghaei, M. Gharagozlou *Spectrochim. Acta Part A* **61** (2005) 3061-3065
237. X. Chen, J. Wang, S. Sun, J. Fan, S. Wu, J. Liu, S. Ma, L. Zhang, X. Peng *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **18** (2008) 109-113
238. E. Spodine, Y. Moreno, M.T. Garland, O. Pena, R. Baggio *Inorg. Chim. Acta* **309** (2000) 57-64
239. H. Adams, R. Bastida, A. de Blas, M. Carnota, D.E. Fenton, A. Macias, A. Rodriguez, T. Rodriguez-Blas *Polyhedron* **16** (1997), 567-572
240. C. Platas, R. Bastida, A. de Blas, D.E. Fenton, A. Macias, A. Rodriguez, T.

- Rodriguez-Blas *Polyhedron* **17** (1998) nr 10, 1759-1765
241. W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak-Krzyminiewska *Wiadomości Chemiczne* **50** (1996), 171-191
242. F.B. Tamboura, M. Diop, M. Gaye, A.S. Sall, A.H. Barry, T. Jouini *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 1004-1010
243. A. Dumont, V. Jacques, J.F. Desreux *Tetrahedron* **56** (2000) 2043-2052
244. D.P. Kennedy, A.G. DiPasquale, A.L. Rheingold, R.P. Planalp *Polyhedron* **26** (2007) 197-203
245. J. Khandare, P. Kolhe, O. Pillai, S. Kannan, M. Lieh-Lai, R.M. Kannan *Bioconjugate Chem.* **16** (2005) 330-337
246. K. Kono, Ch. Kojima, N. Hayashi, E. Nishisaka, K. Kiura, S. Watarai, A. Harada *Biomaterials* **29** (2008) 1664-1675
247. Z. Mo, G. Niu, H. Chen, Y. Wu *Mater. Lett.* **62** (2008) 1743-1746
248. D.N. Lee, B.K. Soh, S.H. Kim, Y.M. Jun, S.H. Yoon, W.-Y. Lee, B.H. Kim *J. Organometal. Chem.* **693** (2008) 655-666
249. A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer *Chem. Rev.* **99** (1999) 1665-1688
250. J.L. Burnett, A.S.H. King, I.K. Martin, L.J. Twyman *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 2431-2433
251. V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, F. Puntoriero, S. Serroni *Coord. Chem. Rev.* **219-221** (2001) 545-572
252. C. Schlenk, H. Frey *Monatshefte für Chemie* **130** (1999) 3-14
253. Sj. Van der Wal, Y. Mengerink, J.C. Brackman, E.M.M. de Brabander, C.M. Jeronimus-Stratingh, A.P. Bruins *J. Chromatography A* **825** (1998) 135-147
254. Y. Mengerink, M. Mure, E.M.M. de Brabander, Sj. Van der Wal *J. Chromatogr. A* **730** (1996) 75-81
255. M.H.P. van Genderen, M.W.P.L. Baars, J.C.M. van Hest, E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **113** (1994) 573-574
256. R. Esfand, D. A. Tomalia *DDT* **6** (2001) 427-436
257. B. Gołąb, W.Z. Traczyk *Anatomia i Fizjologia Człowieka*, ODiS „TUR”, Łódź 1997
258. G. Pistolis, A. Malliaris, D. Tsiourvas, C.M. Paleos *Chem. Eur. J.* **5** (1999), 1440-1444
259. S. Pricl, M. Fermeglia *Carbohydrate Polymers* **45** (2001) 23-33
260. C.-O. Turrin, V. Maraval, J. Leclair, E. Dantras, C. Lacabanne, A.-M. Caminade,

- J.-P. Majoral *Tetrahedron* **59** (2003) 3965-3973
261. S. Berchmans, T.M. Vergheese, A.L. Kavitha, M. Veerakumar, V. Yegnaraman *Anal. Bioanal. Chem.* **390** (2008) 939-946
262. A. Ebber, M. Vaher, J. Peterson, M. Lopp *J. Chromatogr. A* **949** (2002) 351-358
263. K. Esumi, R. Saika, M. Miyazaki, K. Torigoe, Y. Koide *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **166** (2000) 115-121
264. J.J.J.M. Donners, B.R. Heywood, E.W. Meijer, R.J.M. Nolte, C. Roman, A.P.H.J. Schenning, N.A.J.M. Sommerdijk *Chem. Commun.* (2000) 1937-1938
265. M.A. Reijme, A.J.H. Maas, M.M. Viitanen, A.W. Denier van der Gon, H.H. Brongersma, A.W. Bosman, E.W. Meijer *Surface Sci.* **482-485** (2001) 1235-1240
266. S.A. McLuckey, K.G. Asano, T.G. Schaaff, J.L. Stephenson Jr. *International Journal of Mass Spectrometry* **195/196** (2000) 419-437
267. A. Adhiya, C. Wesdemiotis *International Journal of Mass Spectrometry* **214** (2002) 75-88
268. D.S. Pisal, V.K. Yellepedi, A. Kumar, R.S. Kaushik, M.B. Hildreth, X. Guan, S. Palakurthi *International J. Pharmaceutics* **350** (2008) 113-121
269. B. Alonzo, D. Astruc, J.-C. Blais, S. Nlate, S. Rigaut, J. Ruiz, V. Sartor, Ch. Valério C. R. *Acad. Sci. Paris, Chemie/Chemistry* **4** (2001) 173-180
270. D. de groot, P.G. Emmerink, C. Couke, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen *Inorg. Chem. Commun.* **3** (2000) 711-713
271. F. Vögtle *Dendrimers II. Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry*, Springer-Verlag 2000
272. L. Crespo, G. Sanclimens, M. Pons, E. Giralt, M. Royo, F. Albericio *Chem. Rev.* **105** (2005) 1663-1681
273. G.R. Newkome, E. He, C.N. Moorefield, *Chem. Rev.* **99** (1999) 1689-1746
274. G.R. Newkome, C.N. Moorfield, F. Vögtle *Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH 1996
275. J.-P. Majoral, A.-M. Caminade *Chem. Rev.* **99** (1999) 845-880
276. U. Boas, P.M.H. Heegaard *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 43-63
277. K.T. Al-Jamal, Ch. Ramaswamy, A.T. Florence *Adv. Drug Delivery Rev.* **57** (2005) 2238-2270
278. A. D'Emanuele, D. Attwood *Adv. Drug Delivery Rev.* **57** (2005) 2147-2162
279. J.J. Diaz-Mochon, M.A. Fara, R.M. Sanchez-Martin, M. Bradley *Tetrahedron Lett.* **49** (2008) 923-926

280. D. Prévôté, S. Le Roy-Gourvennec, A.-M. Caminade, S. Masson, J.-P. Majoral *Synthesis* (1997) 1199-1207
281. F. Zeng, S.C. Zimmerman, S.V. Kolotuchin, D.E.C. Reichert, Y. Ma *Tetrahedron* **58** (2002) 825-843
282. L.J. Twyman, A.S.H. King, I.K. Martin *Chem. Soc. Rev.* **31** (2002) 69-82
283. M. Drobizhev, A. Rebane, C. Sigel, E.H. Elandaloussi, C.W. Spangler *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) 375-382
284. G. Purohit, T. Sakthivel, A.T. Florence *International J. Pharmaceutics* **214** (2001) 71-76
285. N. Malik, R. Wiwattanapatapee, R. Klopsch, K. Lorenz, H. Frey, J.W. Weener, E.W. Meijer, W. Paulus, R. Duncan *J. Controlled Release* **65** (2000) 133-148
286. B. Klajnert, M. Bryszewska *Bioelectrochemistry* **55** (2002) 33-35
287. Ch. Dufés, I.F. Uchegbu, A.G. Schätzlein *Adv. Drug Delivery Rev.* **57** (2005) 2177-2202
288. C.N. Urbani, C.A. Bell, M.R. Whittaker, M.J. Monteiro *Macromolecules* **41** (2008) 1057-1060
289. R. Müller, Ch. Laschober, W.W. Szymański, G. Allmaier *Macromolecules* **40** (2007) 5599-5605
290. B.H. Zinselmeyer, S.P. Mackay, A.G. Schatzlein, I.F. Uchegbu *Pharmaceutical Res.* **19** (2002), 960-966
291. B.M.D. Haley, E.M.D. Frenkel *Urologic Oncology: Seminars and Original Investigations* **26** (2008) 57-64
292. A. Agarwal, S. Saraf, A. Asthana, U. Gupta, V. Gajbhiye, N.K. Jain *International J. Pharmaceutics* **350** (2008) 3-13
293. S. Hackbarth, V. Horneffer, A. Wiehe, F. Hillenkamp, B. Röder *Chem. Phys.* **269** (2001) 339-346
294. O.M. Milhem, C. Myles, N.B. McKeown, D. Attwood, A. D'Emanuele *International J. Pharmaceutics* **197** (2000) 239-241
295. F. Alexis, J.-W. Rhee, J.P. Richie, A.F. Radovic-Moreno, R. Langer, O.C. Farokhzad *Urologic Oncology: Seminars and Original Investigations* **26** (2008) 74-85
296. M.I. Montañez, E. Perez-Inestrosa, R. Suau, C. Mayorga, M.J. Torres, M. Blanca *Biomacromolecules* **9** (2008) 1461-1466
297. P.K. Ajikumar, J.K. Ng, Y.Ch. Tang, J.Y. Lee, G. Stephanopoulos, H.-P. Too

- Langmuir* **23** (2007) 5670-5677
298. K. Koynov, G. Mihov, M. Mondeshki, C. Moon, H.W. Spiess, K. Müllen, H.-J. Butt, G. Floudas *Biomacromolecules* **8** (2007) 1745-1750
 299. L. Qian, X. Yang *Talanta* **74** (2008) 1649-2653
 300. D. Shcharbin, M.F. Ottaviani, M. Cangiotti, M. Przybyszewska, M. Zaborski, M. Bryszewska *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **63** (2008) 27-33
 301. R. Malgas, S.F. Mapolie, S.O. Ojwach, G.S. Smith, J. Darkwa *Catalysis Commun.* **9** (2008) 1612-1617
 302. P. Li, S. Kawi *Catalysis Today* **131** (2008) 61-69
 303. A.A. El-Shehawy, K. Sugiyama, A. Hirao *Tetrahedron: Assymetry* **19** (2008) 425-434
 304. S.Arévalo, J.M. Benito, E. de Jesús, F. Javier de la Mata, J.C. Flores, R. Gómez *J. Organometallic Chem.* **602** (2000) 208-210
 305. D. Astruc, F. Chardac *Chem. Rev.* **101** (2001) 2991-3023
 306. A. Malek, G.C. Dey, A. Nasreen, T.A. Chowdhury, E.C. Alyea *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* **9** (1979) 145
 307. B. Kołodziej, P.M. Dominiak, A. Kościelecka, W. Schilf, E. Grech, K. Woźniak *J. Mol. Struct.* **691** (2004) 133-139
 308. W. Schilf, B. Kamiński, B. Kołodziej, E. Grech *J. Mol. Struct.* **708** (2004) 33-38
 309. M. Kanosato, F.N. Ngassapa, T. Yokoyama *Anal. Sci.* **16** (2000) 781
 310. D.A. Tocher, M.G.B. Drew, S. Chowdhury, D. Datta *Indian J. Chem., Sec. A* (2003) 983-989
 311. P. Tecilla, U. Tonellato, A. Veronese, F. Felluga P. Scrimin *J. Org. Chem.* **62** (1997) 7621-7628
 312. W. Schilf, B. Kamiński, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, A. Szady-Chelmieńska, *J. Mol. Struct.* **552** (2000) 33
 313. B. Kamiński, W. Schilf, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, A. Szady-Chelmieńska *Solid State NMR* **16** (2000) 285
 314. W. Schilf, A. Szady-Chelmieńska, E. Grech, P. Przybylski, B. Brzeziński *J. Mol. Struct.* **643** (2002) 115
 315. R. Menif, J. Reibenspies, A.E. Martell *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3446-3454
 316. F. Avecilla, R. Bastida, A. de Blas, D.E. Fenton, A. Macias, A. Rodriguez, T. Rodriguez-Blas, S. Garcia-Grand, R. Corzo-Suarez *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 409

317. M. Kanosato, F.N. Ngassapa, T. Yokoyama *Anal. Sci.* **17** (2001) 1359-1360
318. Praca zbiorowa pod kierunkiem A. Rajcy *Spektroskopowe metody badania struktury związków organicznych*, Gliwice 1991
319. M. Symons *Spektroskopia EPR w chemii i biochemii*, PWN Warszawa 1987
320. G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Kołodziej, E. Grech, W. Schilf *Solid State Sci.* **9** (2007) 267-273
321. G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Kołodziej, E. Grech, W. Schilf *Solid State Phenom.* **128** (2007) 199-205
322. P. Przybylski, B. Kołodziej, G. Leniec, S.M. Kaczmarek, E. Grech *J. Mol. Struct.* **878** (2008) 95-103