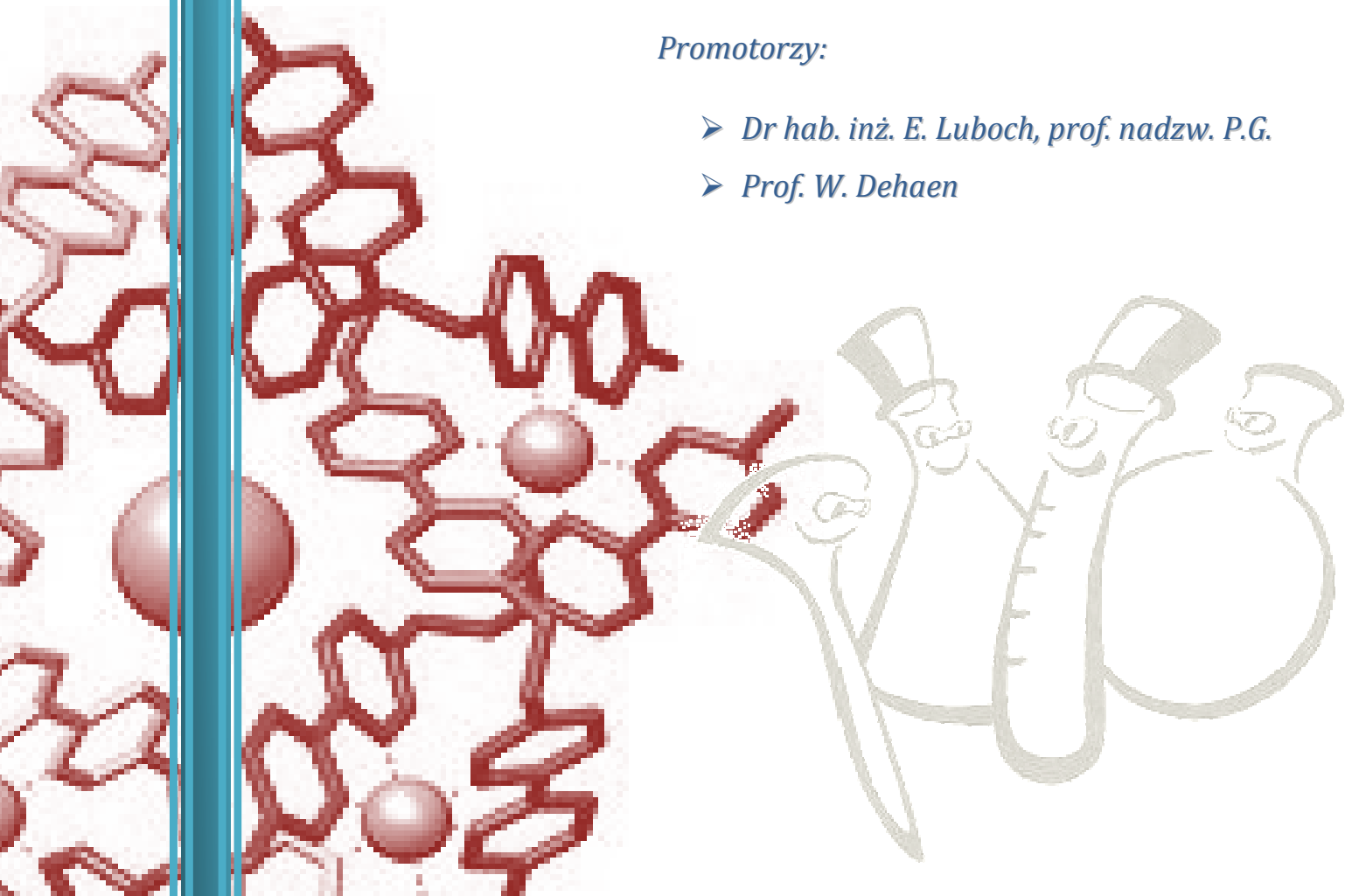


# **Związki makrocycliczne o właściwościach chromo- i/lub fluorojonoforowych**

*mgr inż. Tomasz Rzymowski*

*Promotorzy:*

- *Dr hab. inż. E. Luboch, prof. nadzw. P.G.*
- *Prof. W. Dehaen*





Look deep into nature, and then you will understand everything better.

A. Einstein

Dziękuję:

Pani dr hab. inż. Elżbiecie Luboch, prof. nadzw PG  
za anielską wręcz cierpliwość i wszelkie nieocenione uwagi merytoryczne.

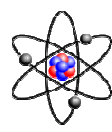
Dr inż. Ewie Wagner-Wysieckiej za przyjazną atmosferę pracy  
oraz wszelką pomoc.

Mojej żonie za wsparcie i wiarę we mnie.


Tomasz

The doors of wisdom are never shut.

B. Franklin



# Spis treści



I. Wykaz stosowanych skrótów .....	6
II. Streszczenie .....	8
III. Wprowadzenie.....	12
IV. Część literaturowa.....	19
IV.1. Chemiczne sensory.....	19
IV.2. Etery koronowe .....	22
IV.2.1. Synteza eterów koronowych .....	25
IV.2.2. Proces kompleksowania kationów przez etery koronowe.....	27
IV.3. Etery koronowe z ugrupowaniem azowym .....	29
IV.3.1. Azobenzen .....	29
IV.3.2. Etery koronowe z peryferyjnym ugrupowaniem azobenzenu.....	34
IV.3.3. Etery koronowe z ugrupowaniem azowym wewnątrz pierścienia makromolekularnego .....	37
IV.3.4. Etery koronowe z dwoma ugrupowaniami azowymi w makropierścieniu .....	43
IV.4. Etery koronowe z jednostką BODIPY .....	44
IV.4.1. BODIPY .....	44
IV.4.2. Właściwości wybranych pochodnych BODIPY .....	49
IV.5. Materiały sensorowe zdolne do wiązania anionów .....	56
IV.5.1. Oddziaływania elektrostatyczne w receptorach anionów .....	57
IV.5.2. Wiązania wodorowe jako oddziaływania w receptorach anionów .....	58
IV.5.3. Materiały sensorowe z centrum metalicznym .....	59
V. Cele i zakres pracy .....	60
VI. Otrzymane wyniki i ich dyskusja.....	61
VI.1. Azobenzokorony z peryferyjną grupą OH .....	61
VI.1.1. Synteza .....	62
VI.1.2. Badania spektroskopowe.....	62
VI.1.3. Wnioski .....	71
VI.2. Azobenzokorony z peryferyjną grupą -NH <sub>2</sub> .....	72
VI.2.1. Synteza .....	72

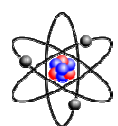


VI.2.2. Badania spektroskopowe.....	73
VI.2.3. Wnioski .....	84
VI.3 Azobenzokorony z peryferyjną grupą amidową –NHCOR .....	85
VI.3.1. Synteza .....	86
VI.3.2. Badania spektroskopowe.....	87
VI.3.3. Wnioski .....	94
VI.4. Azokorony z dwoma wiązaniami –N=N-, pirolem i resztą fluorescencyjną .....	94
VI.4.1. Synteza .....	95
VI.4.2. Badania spektroskopowe.....	101
VI.4.2.1. Związek 6a.....	106
VI.4.2.2 Związek 6b .....	110
VI.4.2.3. Związek 6c.....	114
VI.4.2.4. Związek 6d .....	117
VI.4.2.5. Związek 6e.....	121
VI.4.3. Wnioski .....	125
VI.5. Podandy z jednostką BODIPY .....	126
VI.5.1. Synteza .....	127
VI.5.2. Badania spektroskopowe.....	127
VI.5.3. Wnioski .....	133
VI.6. Związki makrocycliczne ze szkieletem BODIPY wbudowanym w pierścień.....	133
VI.6.1. Synteza .....	134
VI.6.2. Badania spektroskopowe.....	136
VI.6.3. Wnioski .....	137
VI.7. Związki makrocycliczne z jednostką BODIPY na zewnątrz pierścienia makrocyclicznego.....	138
VI.7.1. Synteza .....	139
VI.7.2. Badania spektroskopowe.....	141
VI.7.3. Wnioski .....	160
VII. Podsumowanie .....	162
VIII. Część eksperymentalna .....	166
VIII.1. Informacje ogólne .....	166
VIII.2. Synteza badanych związków .....	167
VIII.2.1. Synteza związków 1a, 1b i 1c.....	167

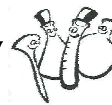




VIII.2.2. Synteza związków 2a i 2b .....	168
VIII.2.3. Synteza związków 3a i 3b .....	169
VIII.2.4. Synteza związków 4a, 4b, 5a i 5b.....	170
VIII.2.5. Synteza związków 6a, 6b, 6c, 6d i 6e.....	171
VIII.2.6. Synteza związków 7a i 7b .....	172
VIII.2.7. Synteza związków 8a i 8c.....	174
VIII.2.8. Synteza związków 9a, 9b i 9c.....	175
VIII.2.9. Synteza związków 10a, 10b i 10c.....	176
VIII.2.10. Synteza związku 11 .....	178
VIII.2.11. Synteza związków 11a i 11b .....	179
VIII.2.12. Synteza związku 12 .....	180
VIII.2.13. Synteza związku 12a .....	181
VIII.3. Przeprowadzenie badań spektroskopowych: spektroskopia UV-vis i spektrofluorescencja .....	182
IX. Summary .....	183
X. Dorobek naukowy .....	188
X.1. Publikacje oryginalne .....	188
X.2. Doniesienia konferencyjne .....	188
X.3. Wystąpienia ustne .....	189
X.4. Inne .....	189
XI. Literatura.....	190
XII. Spis Rysunków i Tabel .....	196



# I. Wykaz stosowanych skrótów



**2D** dwuwymiarowy

**3D** trójwymiarowy

**AFM** mikroskopia sił atomowych

**Ar** ugrupowanie aromatyczne

**DCC** *N,N'*-dicykloheksylokarbodiimid

**DDQ** 2,3-dichloro-5,6-dicyjanobenzochinon

**DEPT** bezzakłócenkowe wzmocnienie sygnału (jąder niskoczułych) poprzez transfer polaryzacji

**DMF** *N,N*-dimetyloformamid

**DMSO** dimetylosulfotlenek

**EDG** ugrupowanie elektronodonorowe

**EWG** ugrupowanie elektronoakceptorowe

**HONSu** *N*-hydroksysukcynoimid

**HPAEC** wysokosprawna chromatografia anionowymienna

**HPLC** wysokosprawna chromatografia cieczowa

**HSAB** **H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases - teoria twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona

**IDA** podejście przemieszczenia wskaźnika

**IR** podczerwień

**ISE** elektrody jonoselektywne

**ISR** podejście połączenia wskaźnika



**LED** dioda elektroluminescencyjna

**M/M<sup>+</sup>** metal / jon metalu

**MeCN** acetonitryl

**OLED** organiczna dioda elektroluminescencyjna

**Tirfm** mikroskopia fluorescencyjna całkowitego wewnętrznego odbicia

**TFA** kwas trifluorooctowy

**THF** tetrahydrofuran

**UV** ultrafiolet

**UV-vis** promieniowanie elektromagnetyczne leżące w zakresie światła widzialnego oraz bliskiego ultrafioletu i bliskiej podczerwieni

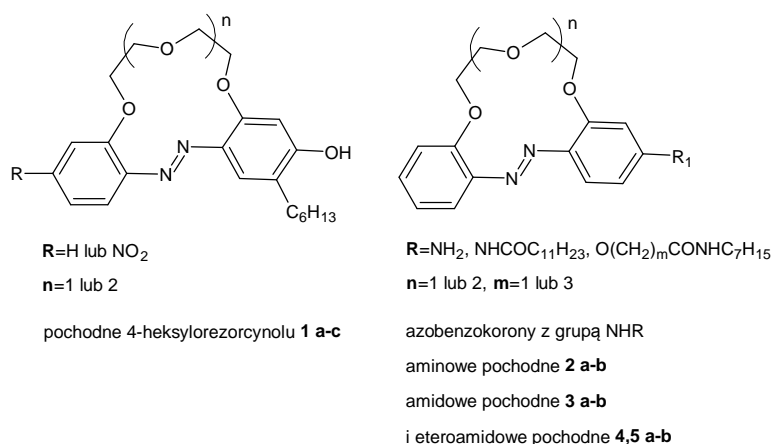
## II. Streszczenie

Chemiczne materiały sensorowe mogą zostać zastosowane w czujnikach chemicznych, katalizie chemicznej, medycynie, sensorach hi-tech, w chemii analitycznej i ochronie środowiska. Chemosensory - narzędzia molekularne konwertujące informację chemiczną na analitycznie przydatny sygnał (optyczny, elektryczny lub inny) - zbudowane są z reguły z dwóch elementów: części receptorowej i części przetwornikowej.

Celem pracy była synteza i, przede wszystkim, zbadanie właściwości spektralnych szeregu nowych makrocyklicznych pochodnych o chromo- i/lub fluorojonoforowym charakterze, związków spośród których można by wyselekcjonować wartościowe materiały sensorowe.

Do realizacji celu pracy wybrano 3 modele związków:

- Związki makrocykliczne z fragmentem odpowiedzialnym za barwę – pochodne azobenzokoron (Rysunek I.):



**Rys. I. Badane związki makrocykliczne z fragmentem odpowiedzialnym za barwę.**

### a. pochodne 4-heksylozorcynolu (**1a-c**)

Jako nowe azobenzokorony zaproponowano pochodne 4-heksylozorcynolu. Zastosowanie tego substratu umożliwiło otrzymanie, w stosunkowo prosty sposób, nowej grupy azobenzokoron, zawierających w położeniu *para* do ugrupowania azowego grupę hydroksylową i dodatkowo podstawnik *n*-heksylowy w pozycji *orto* do tej grupy. Stwierdzono, że 13-członowe makrocykle charakteryzują się selektywnością na jony litu w stosunku do jonów sodu i potasu w zasadowym (nadmiar trietyloaminy) acetonitrylu.



Wprowadzenie reszty heksylowej w pozycję *orto* w stosunku do grupy OH dodatkowo wpłynęło na stabilizację formy hydrazonej, która to forma odpowiedzialna jest za wyraźną separację pasm liganda i jego kompleksu w zakresie widzialnym (46 nm). Natomiast wprowadzenie grupy nitrowej do sąsiedniego pierścienia benzenowego (**1b**) zwiększyło spektralne przesunięcia dla kompleksu litu do 95 nm. Zbadano, że 16-członowa korona (**1c**) formuje kompleksy z większością przebadanych jonów (lit, sód, potas, wapń) w obecności znacznie mniejszej ilości zasady w porównaniu z koroną 13-członową.

b. azobenzokorony z grupą aminową (**2a-b**)

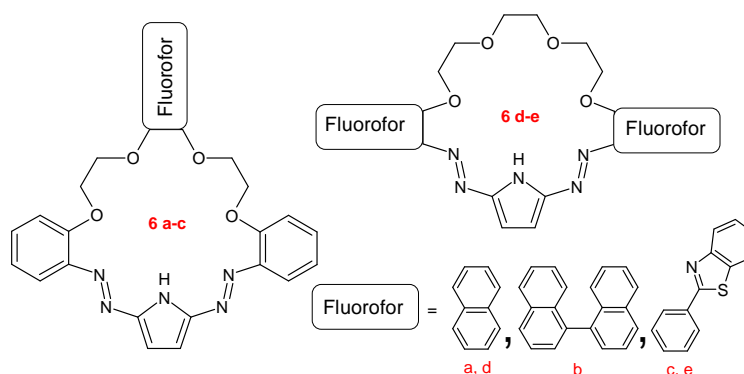
Kolejną modyfikacją szkieletu azobenzokoronowego było wprowadzenie grupy aminowej w pozycję *para* do ugrupowania azowego. Również w tym przypadku 13-członowa korona (**2a**) charakteryzuje się selektywnością na jony litu w stosunku do jonów sodu i potasu. Związek **2a** tworzy także kompleksy o barwie czerwonej (~116 nm - przesunięcie batochromowe, w acetonitrylu) z dwudodatnimi jonami o promieniu jonowym z zakresu 75-80 pm (magnez, kobalt(II), cynk) oraz ze znacznie większymi jonami ołowiu(II). 16-Członowa aminoazobenzokorona (**2b**) tworzy kompleksy ze wszystkimi spośród przebadanych jonów (wybrane jony z pierwszej i drugiej grupy układu okresowego oraz jony metali przejściowych), o różnych właściwościach spektroskopowych (różne przesunięcia spektralne i różne zmiany intensywności). Związki **2a-b** zdolne są także do tworzenia kompleksów z tosyłanami, widma UV-vis kompleksów wykazują batochromowe przesunięcie względem liganda o 99 nm.

c. azobenzokorony z grupami amidowymi (**3a-b**) lub eteroamidowymi (**4, 5a-b**)

Zacylowanie grupy aminowej - związek **3a i b** - nie zmienia zasadniczo selektywności koron 13- i 16-członowych na przebadane kationy i anion tosyłanowy, powoduje natomiast występowanie zależności widm absorpcji kompleksów z jonami metali grup przejściowych od czasu. Zamiana podstawnika będącego zacylowaną aromatyczną aminą na podstawnik oksyalkoamidowy, jak również zmiana długości tego fragmentu, nie wpływają w istotny sposób na zmiany widmowe spowodowane obecnością jonów. Brak jonizowanego, elektronodonorowego podstawnika w tej grupie związków wymusza stosowanie dużo większych nadmiarów soli względem liganda aby osiągnąć widmo graniczne.

- Związki makrocycliczne z fragmentem odpowiedzialnym za barwę i/lub dodatkowym odpowiedzialnym za fluorescencję (Rysunek II.):

Makrocykliczne pochodne pirolowe **6a-e** to materiały sensorowe czułe na jony ołowiu(II), umożliwiające śledzenie zmian zachodzących w wyniku kompleksowania tychże jonów za pomocą spektroskopii UV-vis i/lub fluorescencji. Tworzą one kompleksy o stechiometrii 2:1 [L:M] z relatywnie wysokimi stałymi trwałości. Dla związków **6a** i **6c** obserwuje się wygaszanie, natomiast dla związków **6b**, **6d** i **6e** wzmocnienie fluorescencji w wyniku dodania jonów ołowiu(II). Związki **6a-e** przebadano także pod kątem oznaczania ilościowego i jakościowego jonów ołowiu(II) w obecności jonów przeszkadzających z 1. i 2. grupy układu okresowego, z detekcją absorpcyjną i fluorescencyjną. Makrocykliczne molekuly **6c** i **6d** mogą zostać użyte jako potencjalne materiały sensorowe na jony ołowiu(II) w obecności jonów metali alkalicznych i ziem alkalicznych z detekcją fluorescencyjną. Natomiast w przypadku makromolekuł: **6a**, **6b** i **6d**, charakteryzujących się również wysoką selektywnością na jony ołowiu(II) względem jonów z 1. i 2. grupy układu okresowego, korzystniejszą jest detekcja UV-vis.

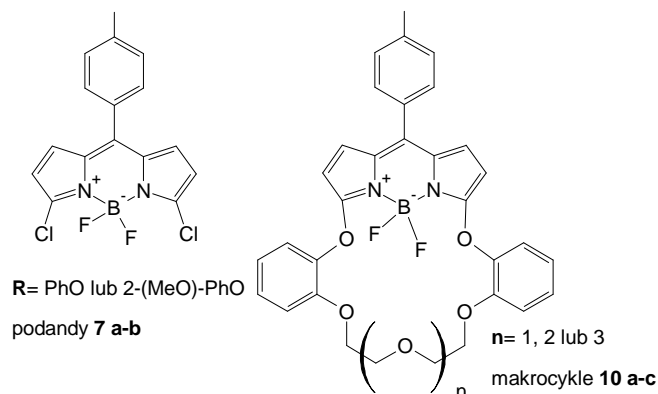


**Rys. II. Struktury związków makrocyklicznych z fragmentem odpowiedzialnym za barwę oraz dodatkowym fragmentem odpowiedzialnym za fluorescencję.**

- Makrocykliczne związki z fragmentem odpowiedzialnym za absorpcję i fluorescencję - pochodne BODIPY.

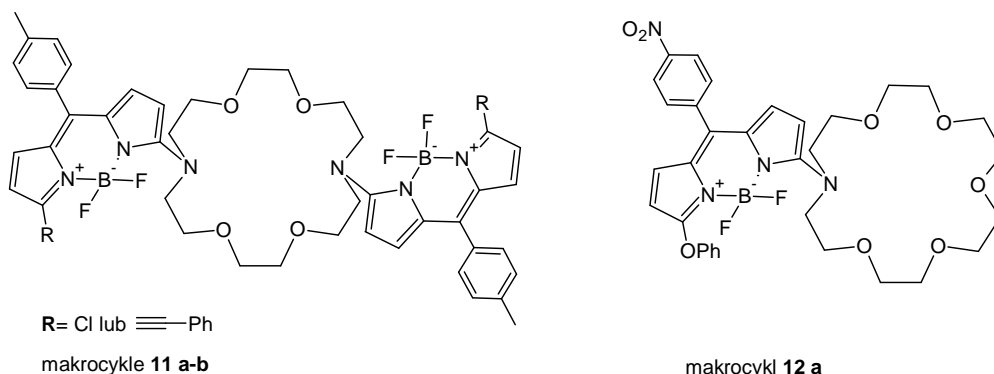
- Podandy z BODIPY (**7a-b**) oraz makrocykle z wbudowaną jednostką BODIPY (**10a-c**) (Rysunek III.):

Acetonitrylowe roztwory związków **7a** i **7b** zmieniają swoje właściwości optyczne w obecności jonów miedzi(II) i rtęci(I). Wprowadzenie dodatkowych twardych centrów elektronodonorowych (**10a-c**) ułatwia interakcje z jonami – skraca czas (długi w przypadku związków **7a** i **b**) potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi.



Rys. III. Badane związki zawierające w swojej budowie jednostkę BODIPY.

b. Makromolekuły z rdzeniem BODIPY na zewnątrz makrocycyłu (11a-b i 12a)  
(Rysunek IV.):



Rys. IV. Struktury badanych związków zawierających w swojej budowie szkielet BODIPY na zewnątrz makrocycyłu.

Związki 11a i 11b selektywnie wiążą jony miedzi(II), ołowiu(II) i aniony wodorotlenkowe. Wprowadzenie etynylobenzenów zamiast chlorów wpływa na zwiększenie stałych trwałości uzyskanych kompleksów. Pochodna 12a odpowiada spektralnie w środowisku zawierającym jony metali ziem alkalicznych (bar, stront, wapń), a także ołowiu(II) i miedzi(II).



### III. Wprowadzenie



Pojęcie chemicznego receptora wiąże się z dziedziną zwaną **chemią supramolekularną**. Chemia supramolekularna, w przeciwieństwie do „tradycyjnej” chemii (chemii wiązania kowalencyjnego), skupia się na systemach, w których możemy zaobserwować samoporządkujące się specjalne układy ze słabymi międzycząsteczkowymi oddziaływaniami, takimi jak: oddziaływania elektrostatyczne (wiązania wodorowe, mostki solne, nieukierunkowane oddziaływania van der Waalsa), oddziaływania hydrofobowe, oddziaływania warstwowe (stacking),  $\pi$  -  $\pi$  i kation -  $\pi$ .

Pojęcie oddziaływań międzycząsteczkowych zostało po raz pierwszy opisane przez J. D. van der Waalsa w 1873 roku.<sup>1</sup> Natomiast koncepcja, do której odwołuje się nowoczesna chemia supramolekularna, została sformułowana przez zdobywcę nagrody Nobla z 1902 roku H. E. Fischera. Fischer postulował, iż korelacja enzym-substrat następuje według reguły zamka i klucza („lock and key interaction”).<sup>2</sup> Teoria ta pozwoliła na zdefiniowanie takich pojęć, jak molekularne rozpoznanie (molecular recognition) i koncepcji gospodarz-gość (host-guest concept). We wczesnych latach dwudziestych dwudziestego wieku Latimer i Rodebush odkryli istnienie wiązań wodorowych.<sup>3</sup> Wiedza ta doprowadziła do lepszego zrozumienia procesów biologicznych i ustalenia struktury biomakromolekuł (między innymi drugorzędowej struktury DNA – w której komplementarne pary zasad azotowych połączone są wiązaniami wodorowymi). W tym samym czasie J. W. McBain<sup>4</sup> i G. S. Hartley<sup>5</sup> pracowali nad wysoce mobilnymi, samoformującymi się klastrami tworzonymi przez palmitynian sodu znanymi jako pierwsze micelle.

Jednym z pierwszych chemików supramolekularnych, którego publikacje (wydane w 1967 roku<sup>6</sup>) opisujące związki makrocykliczne nie pochodzące ze środowiska naturalnego, był C. J. Pedersen. Datę publikacji pracy dotyczącej syntezy makrocyklicznych eterów –

<sup>1</sup> van Helden A. *Johannes Diderik van der Waals 1837 – 1923* w: van Berkel K., van Helden A., Palm L., *A History of Science in the Netherlands. Survey, Themes and Reference*, **1999**, 596, Publications & Services - Brill

<sup>2</sup> Fischer E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1894**, 27, 298

<sup>3</sup> Quane D. *Bull. Hist. Chem.* **1990**, 7, 3; Latimer W. M., Rodebush W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 1419

<sup>4</sup> McBain J.W., *Trans. Faraday Soc.*, **1913**, 9, 99

<sup>5</sup> Hartley G.S., *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts, A Study in Micelle Formation*, **1936**, Hermann et Cie, Paryż

<sup>6</sup> Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017

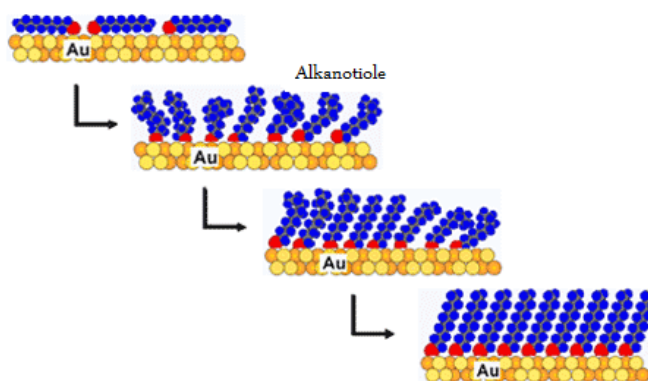


nazywanych eterami koronowymi (crown ethers) – uważa się obecnie za początek chemii supramolekularnej. Termin supramolekularne i definicja chemii supramolekularnej zostały zaproponowane przez J.-M. Lehna (laureata nagrody Nobla wspólnie z C. J. Pedersenem i D. J. Cramem w 1987 roku).<sup>7</sup>

Od lat 60. dwudziestego wieku chemia supramolekularna jest jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin chemii. W badaniach chemików supramolekularnych możemy odnaleźć wiele powiązań z innymi dziedzinami nauki, takimi jak: chemia bioorganiczna, chemia bionieorganiczna, biofizyka czy nanotechnologia.

Z ideą chemii supramolekularnej możemy powiązać następujące terminy:

- **Molekularna samoorganizacja (molecular self-assembly)** – jest to tworzenie się uporządkowanych systemów bez ingerencji ze źródeł zewnętrznych. Forma taka tworzona jest przy pomocy oddziaływań niekowalencyjnych, takich jak oddziaływania koordynacyjne (coordination interaction), oddziaływania jon – jon (ion – ion interaction), wiązania wodorowe, siły van der Waalsa lub przeniesienia ładunku. Jako przykład samoorganizujących się struktur można podać micide lub układy ciekłokrystaliczne.<sup>8,9,10</sup>



Rys. 1. Przykład samoorganizacji molekularnej. Tworzenie monowarstwy alkanotiole na powierzchni złota.<sup>11</sup>

<sup>7</sup>Chemia supramolekularna., PTCh, Ser.:Wiadomości chemiczne, Biblioteka. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1997, 5

<sup>8</sup> Fang Y.-Q., Wang J., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y.-H., *Europ. Polym. J.*, 2010, 46, 1163

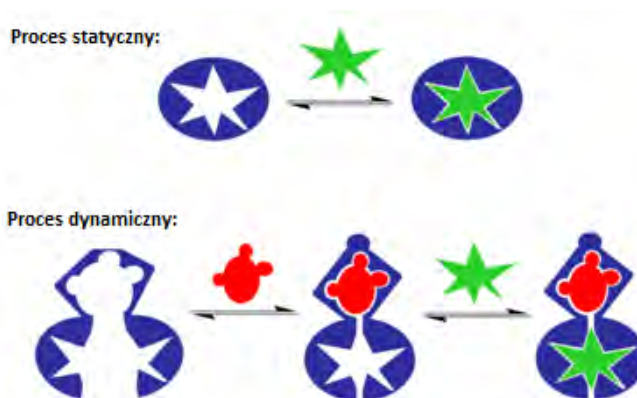
<sup>9</sup> Marini A., Domenici V., Malanga C., Menicagli R., Veracini C. A., *Tetrahedron*, 2010, 66, 3472

<sup>10</sup> Sarman S., Laaksonen A., *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 485, 77

<sup>11</sup> Nano Terra, Inc. [http://www.nanoterra.com/i/self\\_assembly\\_diagram\\_1.gif](http://www.nanoterra.com/i/self_assembly_diagram_1.gif), 2012, 2012.05.20

Samoorganizacja molekularna cząsteczek alkanotoli na powierzchni złota (Rysunek 1.) gwarantuje całkowite pokrycie powierzchni. Wraz ze wzrostem zagęszczenia cząsteczek samoorganizują się one tworząc strukturę o najniższej energii. Samoorganizacja opisuje ogólne podejście do ekonomicznej organizacji atomowo precyzyjnych struktur z atomów i cząsteczek w sposób zdefiniowany, wymagający tylko niewielkiego początkowego wkładu zewnętrznego, takiego jak: ciepło, światło lub mechaniczne mieszanie. Po zainicjowaniu proces zazwyczaj biegnie w kierunku złożenia poszczególnych składników, np. cząsteczek, w zintegrowane struktury posiadające specyficzne atrybuty.

- Rozpoznanie molekularne (molecular recognition) i kompleksowanie (complexation)** – są jednymi z głównych pojęć związanych ze związkami supramolekularnymi. Rozpoznanie molekularne jest specyficznym, szeroko pojętym kompleksowaniem cząsteczek gościa przez komplementarne cząsteczki gospodarza z utworzeniem sterycznych kompozycji gość – gospodarz. Molekuła zamka (host/lock) “przechowuje” informacje o naturze, ilości i rozmieszczeniu 3D (w trójwymiarze) miejsc podatnych na związanie cząsteczki klucza (guest/key). Rejestracja, organizacja i interpretacja na poziomie molekularnym może znaleźć zastosowanie w konstruowaniu czujników chemicznych (molecular sensor),<sup>12,13,14</sup> w nowoczesnej katalizie czy też w innych dziedzinach.



**Rys. 2. Schematyczne przedstawienie procesu rozpoznania molekularnego statycznego i dynamicznego.**<sup>15</sup>

<sup>12</sup> Kaur K., Kumar S., *Tetrahedron*, **2010**, 66, 6990

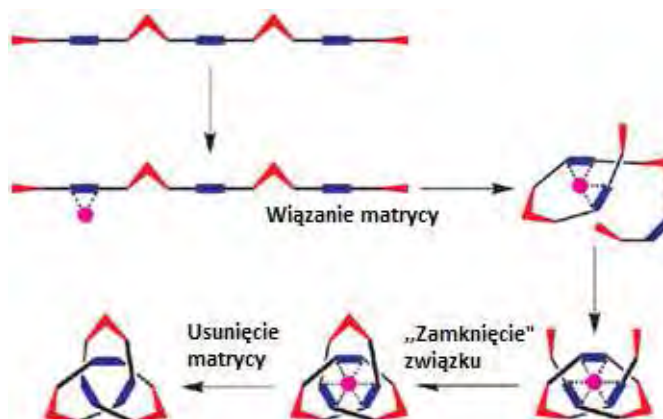
<sup>13</sup> Kalab P., Soderholm J., *Methods*, **2010**, 51, 220

<sup>14</sup> Huang W., Su H., Li J., Lin H., Lin H., *Spectrochim. Acta A*, **2010**, 77, 146

<sup>15</sup> M stone, [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Molecular\\_Recognition\\_Static\\_vs\\_Dynamic\\_cartoon.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Molecular_Recognition_Static_vs_Dynamic_cartoon.png), **2007**, 2012.05.20

Proces rozpoznania molekularnego może przebiegać zarówno w sposób statyczny jak i dynamiczny (Rysunek 2.).<sup>13</sup> Statyczne rozpoznanie przebiega między jedną cząsteczką gościa i jedną cząsteczką gospodarza (jego miejscami wiążącymi). W procesie dynamicznym pierwsza cząsteczka gościa jest wiązana przez jedno z miejsc wiążących, powodując zmianę konformacji, która wpływa na możliwość „związania” cząsteczki drugiego gościa, w drugim miejscu (układ allosteryczny).

- **Synteza ukierunkowana matrycą, wzornikiem lub szablonem (template-directed synthesis)** – molekularne rozpoznanie i samoorganizacja mogą być wykorzystane do preorganizacji substratów przy tworzeniu wiązań kowalencyjnych w sposób uporządkowany, w określonych fragmentach substratów. Szablon (matryca, wzornik) może zostać wykorzystany jako swoisty katalizator. Szablony<sup>16,17,18</sup> są użyteczne w sytuacjach gdy pożądana struktura produktu jest termodynamicznie lub kinetycznie mało prawdopodobna. Przykładem takiej reakcji może być proces makrocyclizacji (Rysunek 3.).<sup>17</sup> Zaletami stosowania szablonych katalizatorów jest także zmniejszenie wydajności reakcji ubocznych, zmniejszenie energii aktywacji, a także uzyskanie produktu o pożądanej stereochemii. Po reakcji cząsteczka szablону może pozostać wbudowana w produkt finalny, zostać usunięta z mieszaniny lub ulec procesowi dekompleksowania.



**Rys. 3. Schematycznie przedstawiony proces syntezy makromolekuły z wykorzystaniem matrycy.**<sup>19</sup>

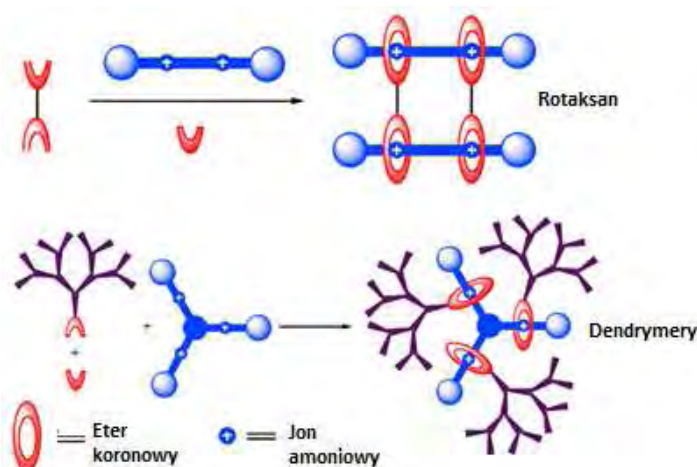
<sup>16</sup> Fabbrizzi L., Licchelli M., Mosca L., Poggi A., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1628

<sup>17</sup> Uchida M., Kang S., Reichhardt C., Harlen K., Douglas T., *Biochim. Biophys. Acta*, **2010**, 1800, 834

<sup>18</sup> Pal S. K., Bahadur D., *Mat. Lett.*, **2010**, 64, 1127

<sup>19</sup> Guo J., Mayers P.C., Breault G. A., Hunter Ch. A., *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 218

- Mechanicznie połączone, splecione molekularne systemy (mechanically-interlocked molecular architectures)** – to na przykład katenany, rotaksany czy też molekularne pierścienie Borgeana. W tym przypadku mamy do czynienia przynajmniej z dwoma molekułami (z których co najmniej jedna musi być cząsteczką makrocycliczną), które są wzajemnie zablokowane, jak ogniwa łańcucha. Pomiędzy mechanicznie zablokowanymi molekułami nie ma wiązań kowalencyjnych ale mogą pojawiać się różnego rodzaju oddziaływania międzycząsteczkowe.<sup>20,21</sup>



Rys. 4. Przykłady splecionych molekuł.<sup>22</sup>

W grupie Stoddarta opracowano koncepcję budowy nieklasycznych, mechanicznie splecionych dendrymerów poprzez zastosowanie efektu matrycowego (Rysunek 4.). Badacze wprowadzili steryczne dendrony na trójramienny rdzeń zawierający jony amoniowe oraz utworzyli układ rotaksanowy.

- Chemia dynamicznych wiązań kowalencyjnych (dynamic covalent chemistry)** – dotyczy struktur, w których wiązania kowalencyjne są zrywane i tworzone w odwracalnej reakcji przy kontroli termodynamicznej. Kluczowe w tym procesie wiązania kowalencyjne są zrywane, a system wykorzystując niekowalencyjne oddziaływania wymusza powstanie najniższej energetycznie struktury.<sup>23,24,25</sup>

<sup>20</sup> Li J., Song L., Du S., *Inorg. Chem. Comm.*, **2007**, 10, 358

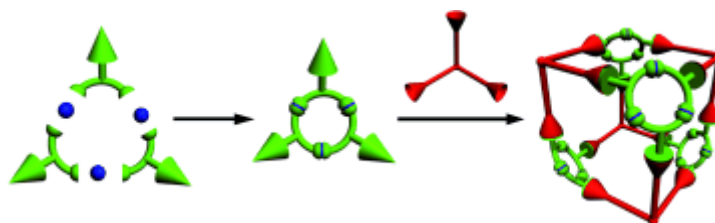
<sup>21</sup> Bruns C. J., Basu S., Stoddart J. F., *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 983

<sup>22</sup> Leung K. C. F., Aricó F., Cantrill S. J., Stoddart J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5808

<sup>23</sup> Siegel D., Andrae K., Proske M., Kochan C., Koch M., Weber M., Nehls I., *J. Chrom. A*, **2010**, 1217, 2206

<sup>24</sup> Grieg L. M., Slawin A. M. Z., Smith M. H., Philp D., *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2391

<sup>25</sup> Tokunaga Y., Ito T., Sugawara H., Nakata R., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3449



Rys. 5. Przykład struktury opartej na dynamicznych wiązaniach.<sup>26</sup>

Wykorzystując chemię dynamicznych wiązań kowalencyjnych można tworzyć złożone nanostruktury (Rysunek 5.). W przykładzie zaproponowanym przez Granzhana i współpracowników duże, molekularne klatki są syntetyzowane przez reakcję metalomakrocycli zawierających grupy aldehydowe (niebieski - ruten, zielone - łączniki aldehydowe) z triaminami (czerwone).

- **Biomimetyka (biomimetics)** – wykorzystywana jest przy próbach kopiowania systemów biologicznych. Może zostać wykorzystana w celu zebrania większej ilości danych na temat procesu biologicznego i/lub w celu wykonania syntetycznego odpowiednika związku naturalnego. Przykładem zastosowania biomimetyki<sup>27,28</sup> może być projektowanie białek czy też modele biologicznej replikacji (self-replication).
- **Imprinting** – jest procesem na poziomie molekularnym, gdzie cząsteczka gospodarza tworzona jest z małych molekuł z wykorzystaniem odpowiedniego wzornika (szablonu). Po reakcji szablon (template) jest usuwany, a przygotowana molekula gospodarza może zostać wykorzystana.<sup>29,30</sup>
- **Molekularne maszyny (molecular machinery)** – pojęcie to dotyczy molekuł lub grupy molekuł zdolnych do liniowego lub kołowego ruchu, a także różnego rodzaju molekularnych przełączników.<sup>31,32,33</sup>

<sup>26</sup> Granzhan A., Riis-Johannessen T., Scopelliti R., Severin K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5515

<sup>27</sup> Bhushan B., Jung Y. C., *Prog. Mat. Sci.*, **2011**, 56, 1

<sup>28</sup> Park H. S., Park T. J., Huh Y. S., Choi B. G., Ko S., Lee S. Y., Hong W. H., *J. Coll. Inter. Sc.*, **2010**, 350, 453

<sup>29</sup> Gao B., Li Y., Zhang Z., *J. Chrom. B.*, **2010**, 878, 2077

<sup>30</sup> Xu Z., Kuang D., Feng Y., Zhang F., *Carbohydr. Polym.*, **2010**, 79, 642

<sup>31</sup> Yang Z., Klionsky D. J., *Curr. Opin. Cell Biol.*, **2010**, 22, 124

<sup>32</sup> Maroti G., Rakhely G., Maroti J., Doroghazi E., Klement E., Medzihradzky K. F., Kovacs K. L., *Int. J. Hydro. Ener.*, **2010**, 35, 3358

<sup>33</sup> Reimann F., *Int. Diary J.*, **2010**, 20, 236



Osiągnięcia chemii supramolekularnej mogą znaleźć zastosowanie w:

- Technologii materiałowej
- Katalizie
- Medycynie
- Przechowywaniu danych
- Zielonej chemii
- Zaawansowanych technologicznie sensorach

## IV. Część literaturowa

### IV.1. Chemiczne sensory

Chemosensor lub sensor molekularny (molecular sensor) jest urządzeniem zdolnym do zamiany informacji chemicznej na sygnał użyteczny analitycznie. Z reguły zbudowany jest z dwóch kluczowych elementów – chemicznie selektywnego receptora i elementu konwertorowego (Rysunek 6.).

Chemiczne sensory znajdują coraz więcej zastosowań w dziedzinach takich, jak: chemia analityczna, ochrona środowiska, inżynieria chemiczna, analityka kliniczna czy medycyna.<sup>34,35,36</sup>

Jako rezultat oddziaływania pomiędzy analitem a receptorem chemiczna informacja przekształcana jest w sygnał użyteczny analitycznie. Sygnał taki jest rejestrowany przez urządzenie pomiarowe i prezentowany w formie wyniku. Informacja chemiczna może być zamieniona na sygnał optyczny,<sup>37</sup> elektryczny<sup>38</sup> lub inny.<sup>39</sup> Obecnie zaobserwować można dynamiczny progres w dziedzinie wytwarzania sensorów zdolnych do transformacji chemicznej informacji na sygnał optyczny i/lub elektryczny. W tych przypadkach, do konstruowania żądanych typów materiałów czujnikowych, wykorzystywane są związki o określonych właściwościach. Dla sygnalizacji optycznej wykorzystuje się związki o charakterze chromo- i/lub fluoroforowym. Receptory (związki cykliczne lub acykliczne) w obecności dedykowanego analitu generują informację chemiczną, która za pomocą chromo- i/lub fluoroforu przekształcana jest w informację optyczną (zmiana barwy i/lub fluorescencji), a sygnał rejestrowany jest poprzez urządzenie pomiarowe.

<sup>34</sup> Read D. H., Martin J. E., *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 6969

<sup>35</sup> Vlandas A., Kurkina T., Ahmad A., Kern K., Balasubramanian K., *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 6090

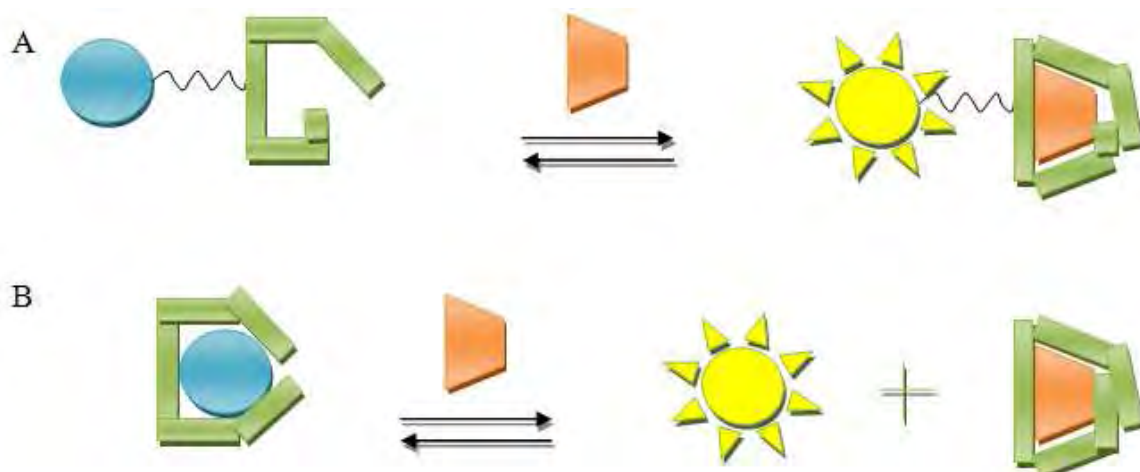
<sup>36</sup> Li M., Meng G., Huang Q., Yin Z., Wu M., Zhang Z., Kong M., *Langmuir*, **2010**, 26, 13703

<sup>37</sup> Na przykład: Goncalves R. H., Schreiner W. H., Leite E. R., *Langmuir*, **2010**, 26, 11657

<sup>38</sup> Xia F., Zuo X., Yang R., White R. J., Xiao Y., Kang D., Gong X., Lubin A. A., Vallee-Belisle A., Yuen J. D., Hsu B. Y. B., Plaxco K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8557

<sup>39</sup> Sysoev V. V., Strelcov E., Sommer M., Bruns M., Kiselev I., Habicht W., Kar S., Gregoratti L., Kiskinova M., Kolmakov A., *ACS Nano*, **2010**, 4, 4487





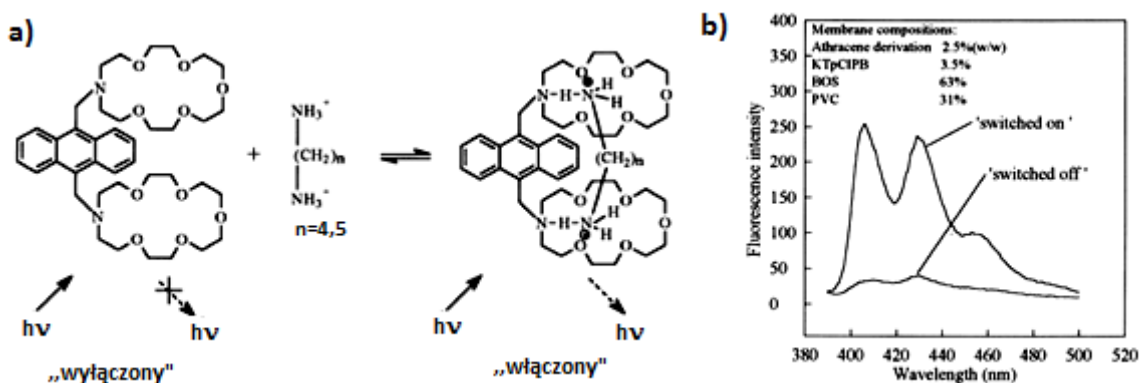
**Rys. 6. Schematyczne przedstawienie sensora chemicznego (a) Indicator-spacer-receptor (ISR); (b) Indicator-Displacement Assay (IDA).**

W nowoczesnych układach gospodarz-gość (host-guest sensors) zaobserwować można dwa główne schematy. Tradycyjne i znacznie częściej używane (Rysunek 6.a) systemy, gdzie mamy kowalencyjnie związaną część indykatorową z częścią receptorową (połączone często przez konsolidator) (ISR). W obecności określonego analitu część wskaźnikowa zmienia barwę i/lub fluorescencję. Drugi model zwany podejściem zastąpienia (Indicator-Displacement Assay IDA, Rysunek 6.b), gdzie indykator – pre-gość (pre-guest) związany jest poprzez oddziaływania niekowalencyjne z cząsteczką receptora (host). W momencie pojawienia się dedykowanego analitu (guest) cząsteczka wskaźnikowa jest uwalniana do matrycy, a jej miejsce zajmuje analit. Uwolnienie indykatora może spowodować zmianę barwy (C-IDA) lub fluorescencji (F-IDA).

Przykładem systemu opartego na układzie indykator-łącznik-receptor może być 9,10-bis{(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoksacyklooktadecylo)metylo}antracen.<sup>40</sup> Schemat działania tego związku w membranach na bazie PCW i zmiany w widmie fluorescencyjnym pokazane są na Rysunku 7.

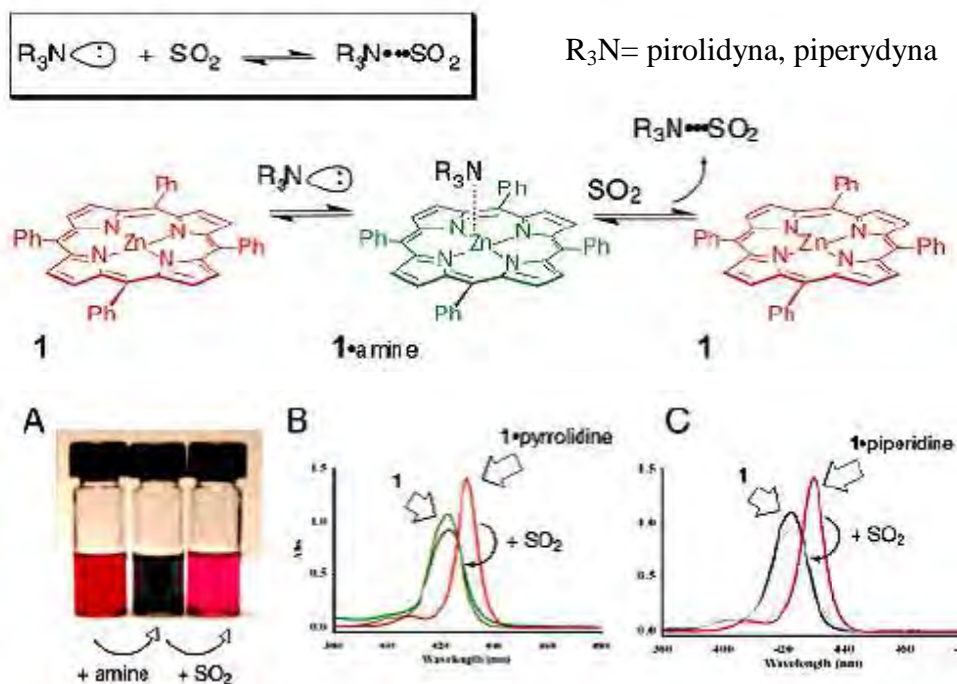
<sup>40</sup> Wang K., Yang X., Yang R., *Sens. Actuators B*, **2000**, *66*, 263





Rys. 7. a) Schemat działania 9,10-bis((1-aza-4,7,10,13,16-pentaoksacykloheptylo)metylo)antracenu w obecności soli diamin; b) widma fluorescencyjne pochodnej antracenu pod nieobecność (switched-off) i w obecności (switched-on) cząsteczki gościa.<sup>40</sup>

Leontiev i Rudkevich opisali wykorzystanie sensora typu C-IDA.<sup>41</sup> Zaproponowali metodę oznaczania tlenku siarki(IV) (SO<sub>2</sub>). Schemat interakcji i zmiany kolorystyczne, a także widma absorpcyjne w zakresie UV-vis przedstawione są na Rysunku 8.



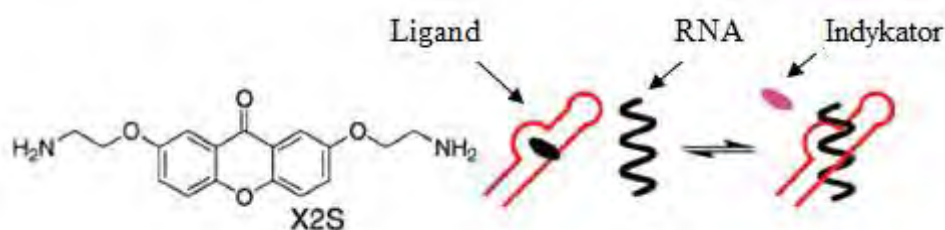
Rys. 8. Metoda wykrywania SO<sub>2</sub>. Schemat działania materiału czujnikowego i zmiany w widmie absorpcyjnym wykonanym w chloroformie.<sup>41</sup>

Przykład modelu F-IDA został wykorzystany przez Zhanga i współpracowników w monitoringu interakcji na linii ligand–RNA.<sup>42</sup> Dzięki uwolnieniu zdolnej do fluorescencji

<sup>41</sup> Leontiev A. V., Rudkevich D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14126

<sup>42</sup> Zhang J., Umamoto S., Nakatani K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3660

cząsteczki wskaźnika autorzy publikacji mogli zaobserwować i śledzić proces wiązania się liganda z nicią RNA (Rysunek 9.).



**Rys. 9. Struktura fluorescencyjnego indykatora i ilustracja jego przemieszczenia się wewnątrz matrycy zawierającej sól sodową kwasu kakodylowego ( $10 \text{ mmol/dm}^3$ ) i chlorek sodu ( $100 \text{ mmol/dm}^3$ ).<sup>42</sup>**

Sensory chemiczne mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach. Poza sensorami zdolnymi do identyfikacji i oznaczania fizjologicznie ważnych dla organizmów żywych kationów metali grup 1. i 2. układu okresowego,<sup>43,44</sup> można zaobserwować znaczący wzrost zainteresowania związkami, które mogłyby być potencjalnym materiałem czujnikowym dla kationów metali ciężkich, jak i metali grup przejściowych<sup>45</sup> - z powodu ich wysokiej toksyczności dla żywych organizmów, jak i niekorzystnego wpływu na środowisko. Także aniony<sup>46</sup> i nie-naładowane molekuly<sup>47</sup> znajdują się w kręgu zainteresowania chemii supramolekularnej.

Jednym z przykładów molekularnych materiałów sensorowych są etery koronowe.

## IV.2. Etery koronowe

Od końca lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia wiedza dotycząca procesu kompleksowania kationów metali zdecydowanie się poszerzyła. Połączone jest to z odkryciem kilku nowych grup ligandów, które zdolne są do selektywnego wiązania jonów metali. Poznane zostały naturalne jonofory, takie jak na przykład walinomycyna,<sup>48</sup> cykliczny

<sup>43</sup> Obare S. O., Murphy C. J., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6080

<sup>44</sup> Pertzev A., Duda T., Sharma R. K., *Biochemistry*, **2010**, *49*, 7303

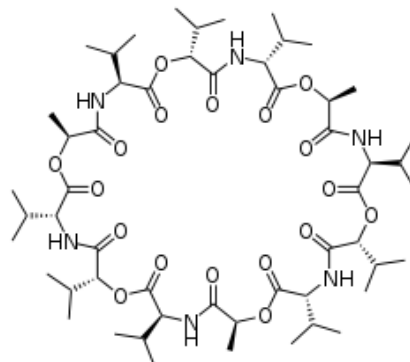
<sup>45</sup> Dave N., Chan M. Y., Huang P.-J. J., Smith B. D., Liu J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 10.1021/ja106098j

<sup>46</sup> Mani G., Guchhait T., Kumar R., Kumar S., *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3910

<sup>47</sup> Catarino T., Pessanha M., De Candia A. G., Gouveia Z., Fernandes A. P., Raj Pokkuluri P., Murgida D., Marti M. A., Todorovic S., Salgueiro C. A., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 11251

<sup>48</sup> Brockmann H., Green H., *Liebigs Ann.*, **1957**, *603*, 217

oligopeptyd z grupy depsiptydów zbudowany z trzech powtarzających się fragmentów (L-waliny, kwasu D-2-hydroksyzowalerianowego, D-waliny, kwasu L-mlekowego) połączonych w pierścień (Rysunek 10.). Cząsteczki walinomycyny selektywnie kompleksują kationy potasu w obecności jonów sodu. Utworzony kompleks może transportować kation potasu przez błony komórkowe obniżając naturalny potencjał elektrochemiczny komórki.<sup>49</sup>

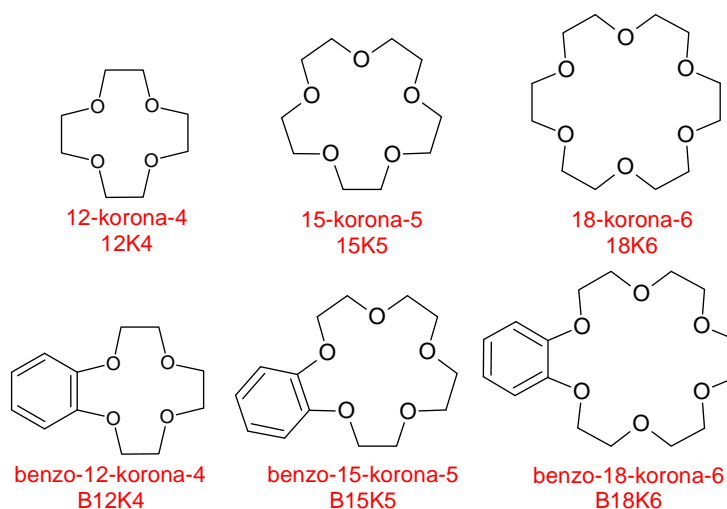


**Rys. 10. Walinomycyna - dodekadepsiptyd – cząsteczka makrocykliczna selektywnie wiążąca jony potasu.**

Jednymi z pierwszych syntetycznych jonoforów były opisane przez Pedersena etery koronowe. Etery koronowe zdolne są do oddziaływania z kationami metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego, a także wieloma innymi. Etery koronowe można zdefiniować jako cykliczne związki chemiczne, które w swoim pierścieniu zawierają kilka grup eterowych. Najczęściej spotykanymi przedstawicielami tej podgrupy związków organicznych są oligomery oksiranu (tlenku etylenu)  $[-CH_2CH_2O-]_n$  (Rysunek 11.).

Nazwy systematyczne związków makrocyklicznych (w tym eterów koronowych) są relatywnie skomplikowane. Aby usystematyzować i uprościć nazewnictwo tego typu związków wprowadzono nazwy X-korona-Y (X i Y – cyfry). Pierwsza cyfra w nazwie eteru koronowego odnosi się do liczby atomów w pierścieniu makrocyklicznym, druga natomiast odnosi się do liczby heteroatomów. W literaturze spotkać można również nazwy skrótowe lub kody alfanumeryczne. I tak, dla benzo-18-korony-6 można zastosować skrótową nazwę B18K6 albo pełną nazwę według nomenklatury IUPAC 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-dekahydro-1,4,7,10,13,16-benzoheksaoksacyklooktadecen.

<sup>49</sup> Moore C., Pressman B. C., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1964**, 15, 562



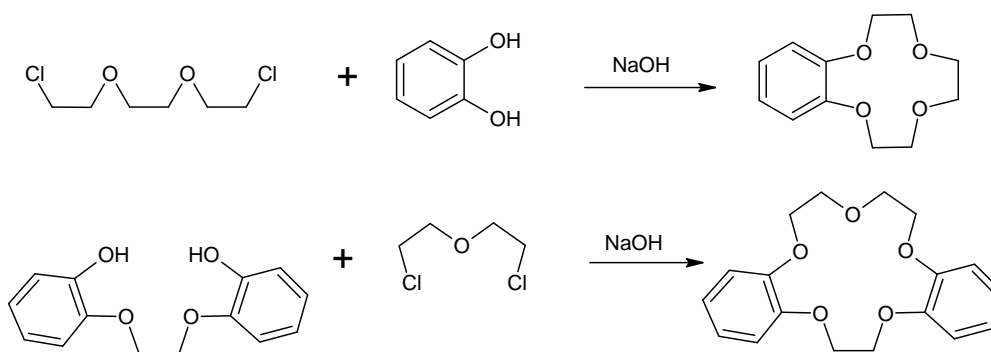
Rys. 11. Przykłady eterów koronowych.

Obecność w makropierścieniu zarówno hydrofilowych atomów tlenu, jak i lipofilowych mostków etylenowych zapewnia dobrą rozpuszczalność eterów koronowych zarówno w rozpuszczalnikach polarnych, jak i niepolarnych. Typ zastosowanego rozpuszczalnika ma wpływ na konformację eterów koronowych, a tym samym na kształt i wielkość molekularnej wnęki. W rozpuszczalnikach polarnych wolne pary elektronowe atomów tlenu skierowane są na zewnątrz pierścienia molekularnego, natomiast w rozpuszczalnikach niepolarnych skierowane są do wnętrza luki molekularnej.

Pomimo upływu 45 lat od odkrycia eterów koronowych znajdują się one nadal w centrum zainteresowań wielu badaczy, zarówno ze względu na ich zdolność do tworzenia kompleksów z kationami metali, jak i ze względu na łatwość ich chemicznej modyfikacji. Szeroko rozpowszechnione są również etery koronowe zawierające inne heteroatomy niż tlen. Taka modyfikacja zwiększa możliwość zastosowania eterów koronowych (zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona – HSAB). Inne ugrupowania także mogą zostać przyłączone do eterów koronowych, na przykład grupy o chromo- i/lub fluoroforowej naturze (daje to możliwość zastosowania metod spektrometrycznych do śledzenia procesu kompleksowania).

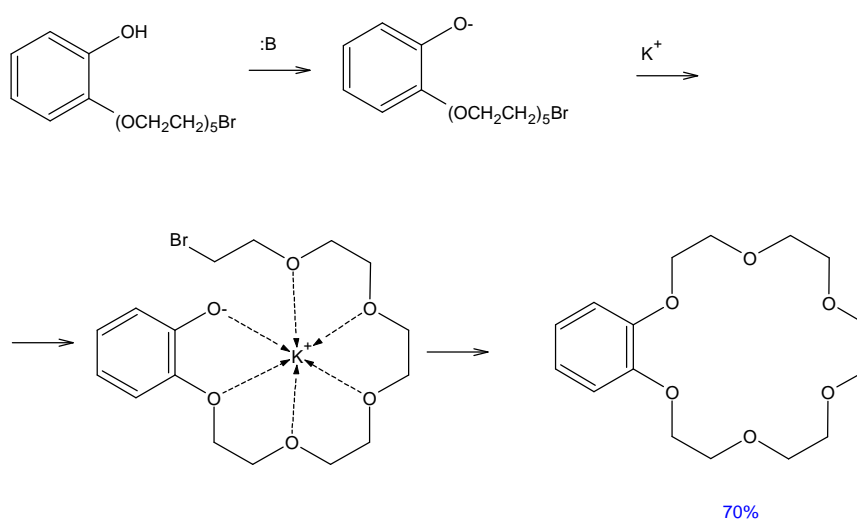
#### IV.2.1. Synteza eterów koronowych

Pierwsza metoda syntezy eterów koronowych została zaproponowana przez ich odkrywcę Charlesa Pedersena. Przykład takiej syntezy przedstawiony jest na Rysunku 12.<sup>50</sup> Wykorzystana została tutaj reakcja syntezy eterów Williamsona – reakcja podstawienia nukleofilowego zachodzącego między alkoholami i halogenkami alkilowymi.



Rys. 12. Synteza B12K4 i DB15K5.<sup>50</sup>

Dużym problemem przy tego typu reakcjach jest powstawanie produktów ubocznych np. związków liniowych. Z tego powodu syntezy eterów koronowych zwykle prowadzi się w warunkach sprzyjających makrocyklizacji. Jednym ze sposobów uniknięcia dużej ilości liniowych produktów ubocznych jest zastosowanie techniki wysokiego rozcieńczenia. W dużym rozcieńczeniu prawdopodobieństwo reakcji pomiędzy dwoma oddzielnymi cząsteczkami maleje na korzyść tworzenia produktów wewnątrzcząsteczkowych-monocyklicznych.



Rys. 13. Efekt matrycowy jonów potasu w syntezie B18K6.<sup>52</sup>

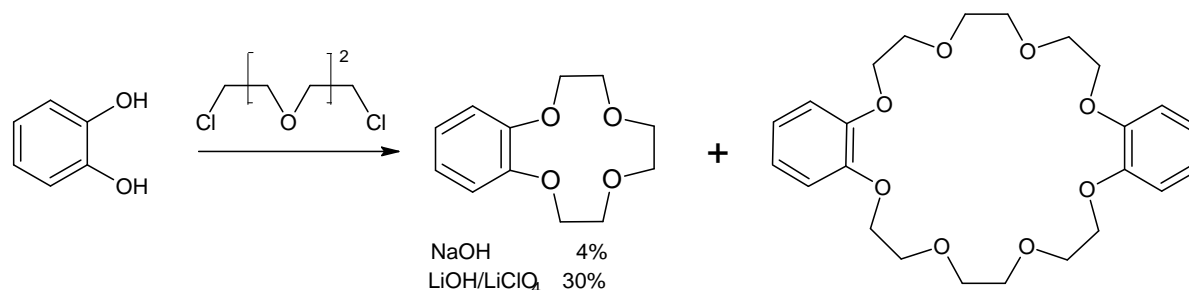
<sup>50</sup> Pedersen C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 386

Aby dodatkowo zwiększyć wydajność produktu cyklicznego często stosuje się także dodatek matrycy (efekt matrycowy). W przypadku eterów koronowych jako matrycy używa się kationów metali o dopasowanej wielkości do tworzącej się luki makrocyklu.<sup>51</sup> Przykład takiego efektu pokazany jest na Rysunku 13., gdzie przedstawiono syntezę benzo-18-korony-6.<sup>52</sup> Proces prekompleksowania prowadzi do zmniejszenia dystansu pomiędzy końcami łańcucha. Dzięki temu wydajność produktu makrocyklicznego wzrasta do około 70%, podczas gdy reakcja prowadzona w obecności soli *tert*-butyloamoniowej daje głównie produkt liniowy – oligomer.

Na efektywne działanie danego jonu jako matrycy mają wpływ następujące właściwości:

- jego wielkość;
- elektrojemność;
- wielkość wnęki molekularnej związku, który należy zsyntetyzować.

Często zdarza się tak, iż kationy silnie wiązane przez molekułę gospodarza (ważne jest aby był to kompleks o stechiometrii 1:1), są dobrymi matrycami w reakcji makrocyklizacji owej cząsteczki.



**Rys. 14. Efekt matrycowy jonów sodu i litu w syntezie B12K4.**

W reakcjach makrocyklizacji często zaobserwować można powstawanie więcej niż jednego eteru koronowego. Szczególnie widoczne jest to podczas syntezy eterów koronowych o małych wielkościach wnęki molekularnej. W takich przypadkach oprócz produktu 1 + 1, otrzymujemy także produkty 2 + 2 i większe. Efekt taki zaobserwować można przy syntezie B12K4, gdzie powstaje również DB24K8 - produkt (2 + 2). W reakcji gdzie jako zasada

<sup>51</sup>Bradshaw J. S., Izatt R. M., Bordunov A. V., Zhu C. Y., Hathaway J. K., *Crown Ethers*. In: *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 1*, 1996, s. 35 Wydawnictwo Pergamon

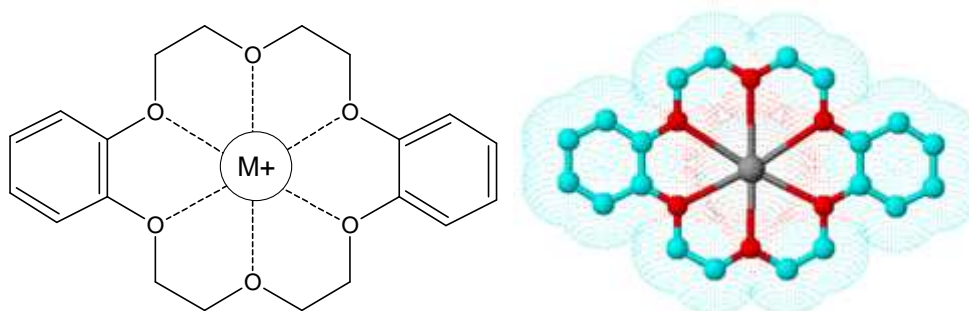
<sup>52</sup>Ercolani G., Mandolini L., Masci B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2780

użyty jest NaOH dominującym produktem jest DB24K8, a tylko 4% substratów przereaguje do B12K4, lecz gdy jako katalizator matrycowy użyte zostaną LiOH/LiClO<sub>4</sub> wydajność benzo-12-korony-4 wzrośnie do 30%. Przebieg reakcji przedstawiono na Rysunku 14.

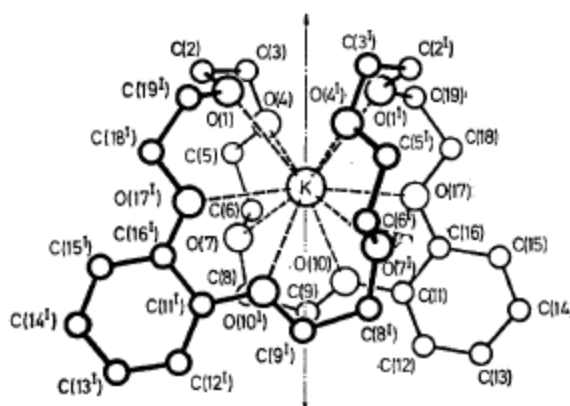
#### IV.2.2. Proces kompleksowania kationów przez etery koronowe

Etery koronowe dzięki odpowiedniej aranżacji heteroatomów posiadają wnękę molekularną zdolną do kompleksowania kwasów Lewisa, takich jak np. jony metali. Tworzenie się kompleksu uzależnione jest od kilku czynników:

- wzajemnego dopasowania wnęki molekularnej gospodarza i wielkości gościa;
- typu, ilości i rozmieszczenia heteroatomów;
- użytego rozpuszczalnika;
- przestrzennej struktury gospodarza.



Rys. 15. Schemat kompleksowania (1:1) jonu metalu przez dibenzo-18-koronę-6.



Rys. 16. DB30K10 i jej kompleks z solą potasu.<sup>53</sup>

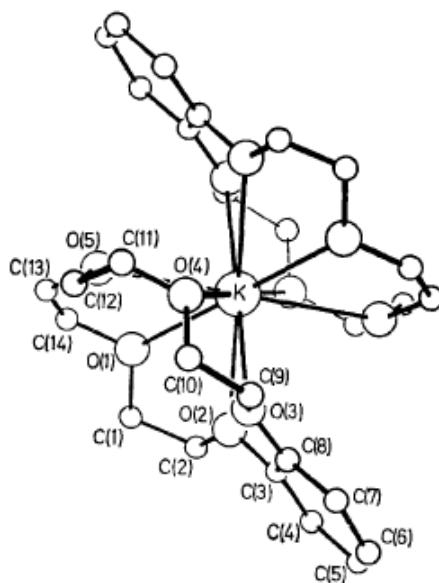
<sup>53</sup> Bush M. A., Truter M. R., *J. Chem. Soc Perkin Trans.*, **1972**, 2, 345



W przypadku podpunktu pierwszego możemy mieć do czynienia z trzema rodzajami sytuacji. Najprostszą i najczęściej spotykaną sytuacją jest taka, w której średnica kationu metalu dopasowana jest do wielkości wnęki molekularnej gospodarza (Rysunek 15.). Tworzony w takim przypadku kompleks ma stechiometrię 1:1 i posiada najczęściej najwyższą stałą trwałości spośród kompleksów z jonami o tym samym ładunku, a innej wielkości.

Możemy mieć także do czynienia z sytuacją gdzie kation jest dużo mniejszy od wnęki molekularnej liganda. W takim przypadku, kompleks może być utworzony na dwa sposoby. Pierwszy, gdzie dwie cząsteczki gościa „wchodzą do wnętrza” gospodarza i drugi gdzie obserwujemy zmianę kształtu wnęki molekularnej. Ligand owija się wokół jonu metalu by otrzymać złożoną strukturę 3D. Przykład takowego indywiduum przedstawiony jest na Rysunku 16.

Trzeci przypadek ma miejsce, gdy jon kompleksowany jest znacząco większy od wnęki gospodarza. W takich przypadkach zaobserwować można utworzenie kompleksu typu „sandwich”, gdzie jedna cząsteczka gościa znajduje się między dwoma cząsteczkami gospodarzy (Rysunek 17.).<sup>54</sup>



Rys. 17. Kompleks B15C5 z jonami potasu.<sup>54</sup>

Tworzenie kompleksów pomiędzy eterami koronowymi, a kwasami Lewisa oparte jest na oddziaływaniu jon-dipol. Jony metali koordynowane są przez heteroatomy pochodzące ze

<sup>54</sup> Mallison P. R., Truter M. R. J., *Chem. Soc Perkin Trans.*, **1972**, 2, 1818





związku makrocyklicznego.<sup>55</sup> Wprowadzenie do struktury makrocyklicznej innych niż tlen heteroatomów (np. siarka lub azot) zmienia powinowactwo danego makrocyklu w kierunku jonów o wyższej elektroujemności, zgodnie z teorią miękkich i twardych kwasów i zasad autorstwa Pearsona.<sup>56,57,58</sup> Tak więc dla koron gdzie jedynymi heteroatomami są atomy tlenu obserwowane jest powinowactwo do kationów pierwszej i drugiej grupy układu okresowego pierwiastków. Wbudowanie w strukturę związku makrocyklicznego atomów azotu zwiększa powinowactwo do bardziej miękkich metali, a wbudowanie atomów siarki pogłębia przyciąganie jonów metali ciężkich.

Proces kompleksowania zależy również od typu użytego rozpuszczalnika. Dzieje się tak z dwóch powodów: z powodu zmiany konformacji cząsteczki liganda i rozmieszczenia heteroatomów, a także z powodu, iż solwatacja jonu i kompleksowanie jonu są dwoma przeciwstawnymi procesami współzawodniczącymi do momentu osiągnięcia stanu równowagi.

Zdolność do kompleksowania przez etery koronowe cząsteczek gościa tak samo, jak w przypadku innych związków makrocyklicznych, zależy od ilości i rodzaju zewnętrznych podstawników. Dodatkowe ugrupowanie może powodować geometryczną deformację pierścienia makrocyklicznego. Otrzymana w ten sposób struktura przestrzenna może ułatwiać lub uniemożliwiać zajście procesu kompleksowania gościa. Dodatkowe podstawniki z grupami funkcyjnymi mogą wspomagać proces kompleksowania (np. tworząc dodatkowe miejsce koordynacyjne) lub zmienić właściwości fizykochemiczne cząsteczki liganda (np. rozpuszczalność).

### IV.3. Etery koronowe z ugrupowaniem azowym

#### IV.3.1 Azobenzen

Azobenzen, klasyczny reprezentant azozwiązków, składa się z dwóch grup fenylowych połączonych z grupą azową -N=N-. Nazwa związku azowe wykorzystywana jest

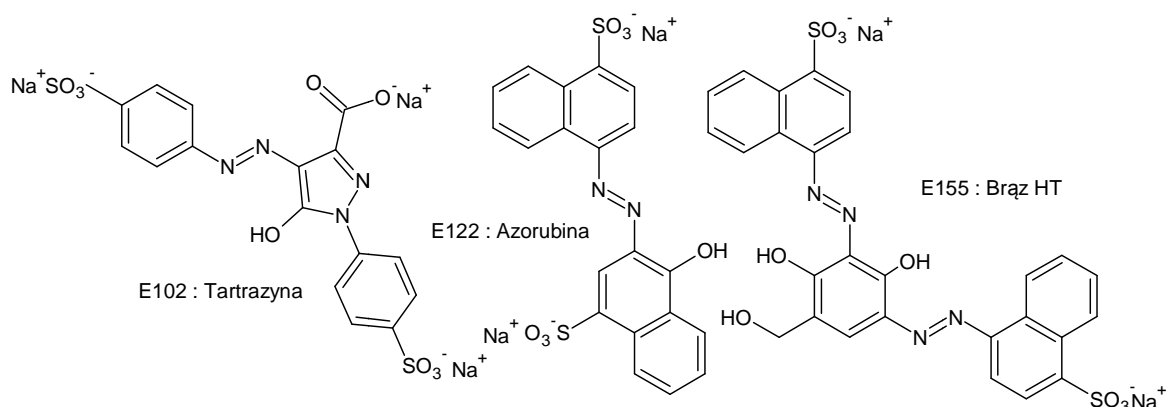
<sup>55</sup> Lehn J. M., *Chemia supramolekularna*, **1993**, Wyd. Inst. Chem. Fiz. PAN, Warszawa

<sup>56</sup> Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533

<sup>57</sup> Pearson R. G., *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 581

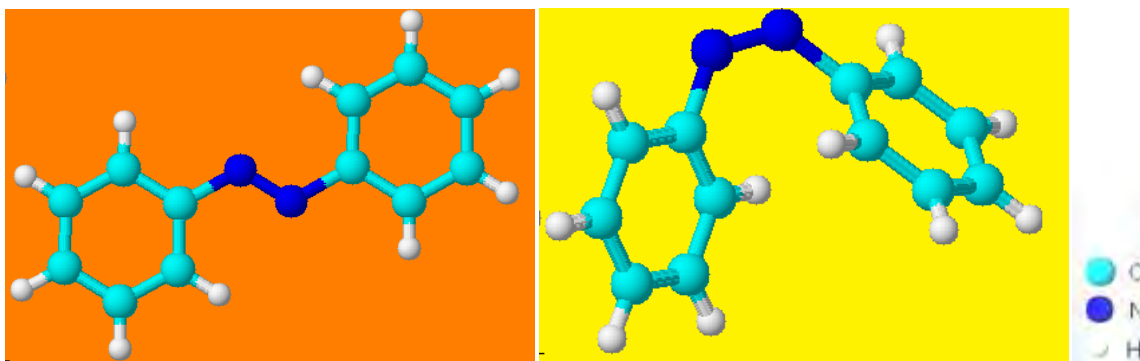
<sup>58</sup> Pearson R. G.; *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 643

by określić szeroką grupę związków chemicznych posiadających „jądro” azoarylowe z różnymi grupami funkcyjnymi związanymi z pierścieniami aromatycznymi. Przykładami takowych związków mogą być barwniki azowe stosowane np. do barwienia żywności (Rysunek 18.).



Rys. 18. Przykłady azowych barwników stosowanych w przemyśle spożywczym.

Azobenzen może występować w dwóch formach izomerycznych: *E* (*trans*) i *Z* (*cis*). Izomer *E* jest planarny, a izomer *Z* posiada ugrupowania fenylowe skręcone o  $56^\circ$  (Rysunek 19.).<sup>59</sup>



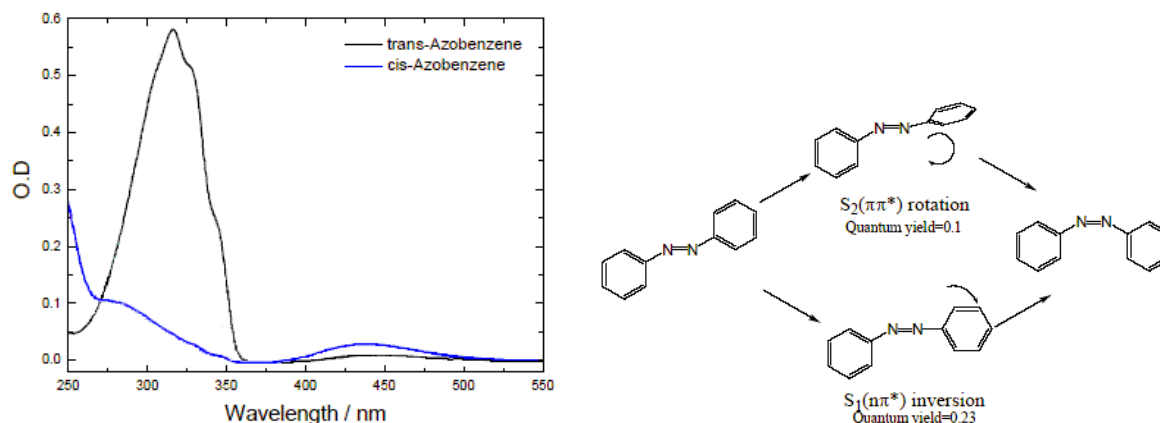
Rys. 19. Struktury stereoizomerów azobenzenu.

Obydwa izomery można w łatwy sposób zidentyfikować za pomocą widma absorpcyjnego (Rysunek 20.).<sup>60</sup> Przejście  $n-\pi^*$  może być obserwowane przy  $\lambda=438$  nm (dla izomeru *E*) i  $\lambda=430$  nm (dla izomeru *Z*). Przejściu  $\pi-\pi^*$  odpowiada pasmo przy długości fali  $\lambda=320$  nm (dla izomeru *E*) i  $\lambda=280$  nm (dla izomeru *Z*). Obszar pomiędzy 230 a 240 nm odpowiada absorpcji pierścieni fenylowych. Izomer *trans* jest bardziej trwały (o około 50 kJ/mol), a bariera fotoizomeryzacji wynosi około 84 kJ/mol. Cząsteczka azobenzenu może

<sup>59</sup> Asano T., Okada T., Shinkai S., Shigematsu K., Kusano Y., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5161

<sup>60</sup> Chih-Wei C., Ying-Chih L., Tsai-Te W., Diau E. W.-G., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10109

być „przełączana” z jednego izomeru w drugi za pomocą światła o określonej długości fali: światło ultrafioletowe, którego energia odpowiada różnicy energetycznej przejścia  $\pi\text{-}\pi^*$  (stan  $S_2$ ), dla konwersji  $E\rightarrow Z$ , oraz światło niebieskie, które równoważy przejście  $n\text{-}\pi^*$  (stan  $S_1$ ), dla izomeryzacji  $Z\rightarrow E$ .



Rys. 20. Widmo UV-vis izomerów azobenzenu w glikolu etylenowym i prawdopodobne modele przejścia pomiędzy formą *trans* a *cis*.<sup>60</sup>

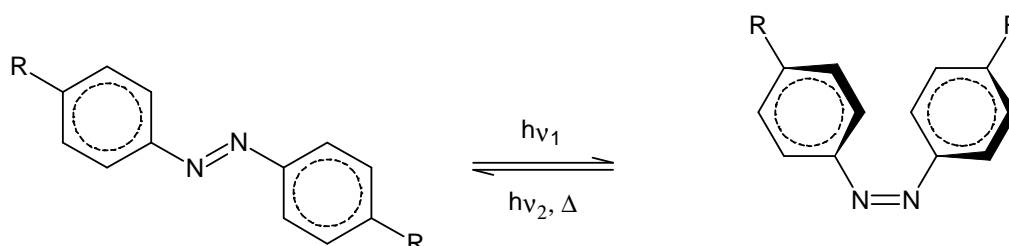
Długości światła, przy których następuje fotoizomeryzacja, zależą od struktury azozwiązku. Związki należą zazwyczaj do trzech podstawowych klas (Rau):<sup>61</sup> związki z grupy azobenzenu (the azobenzene-type molecules), aminoazobenzenu (the aminoazobenzenes), i pseudo-stilbeny (the pseudo-stilbenes). Pierwsza grupa związków charakteryzuje się dużym podobieństwem do niepodstawionego azobenzenu - wykazuje niską intensywność absorpcji  $n\text{-}\pi^*$  w rejonie widzialnym widma absorpcyjnego i dużo wyższą intensywność absorpcji związanej z przejściem  $\pi\text{-}\pi^*$  w rejonie ultrafioletowym widma absorpcyjnego. Związki azowe, które mają w położeniu *orto* lub *para*, w stosunku do ugrupowania azowego, podstawnik z grupy elektronodonorowych (EDG), taki jak np. grupę aminową, sklasyfikowane są jako aminoazobenzenu. Związki należące do tej grupy charakteryzują się blisko rozmieszczonymi pasmami odpowiedzialnymi za przejścia  $n\text{-}\pi^*$  i  $\pi\text{-}\pi^*$  w części widzialnej widma absorpcyjnego. W przypadku związków określanych jako pseudo-stilbeny mamy do czynienia z podstawieniem w pozycjach 4 i 4' dwóch pierścieni benzenowych ugrupowaniami zarówno elektronodonorowymi (EDG) jak i elektroakceptorowymi (EWG). Taka konstrukcja powoduje silnie asymetryczną dystrybucję elektronów. Dla pseudo-stilbenów mamy do czynienia z sytuacją, gdzie

<sup>61</sup> Rau H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1973**, *12*, 224

pojedyncza długość światła z zakresu światła widzialnego indukuje zarówno izomeryzację  $E \rightarrow Z$  jak i  $Z \rightarrow E$ .

Związki zawierające ugrupowanie azowe mogą ulegać fotoizomeryzacji. W sytuacji gdy roztwór azozwiązku nie jest naświetlany określoną długością światła występuje on najczęściej w korzystniejszej energetycznie postaci *trans* ( $E$ ). W wyniku pojawienia się światła z zakresu UV związki izomeryzują do formy mniej stabilnej - *cis* ( $Z$ ) i w przeciwną stronę w wyniku naświetlania światłem z zakresu widzialnego lub też gdy ulegną termicznej relaksacji do bardziej stabilnej formy  $E$  (Rysunek 21.).

W przypadku izomeryzacji pod wpływem temperatury możemy mieć do czynienia z dwoma możliwymi mechanizmami przemiany. Pierwszy przebiega poprzez rotację wokół wiązania azot-azot z rozerwaniem podwójnego wiązania  $-N=N-$ .<sup>62</sup> W drugim przypadku inwersja zachodzi poprzez pół-liniowy stan przejściowy.<sup>63</sup> Proces termizoizomeryzacji azozwiązków można przyspieszyć przez zastosowanie protonowego rozpuszczalnika i/lub katalizatora – kwasy Brønsteda i Lewisa.<sup>64</sup>



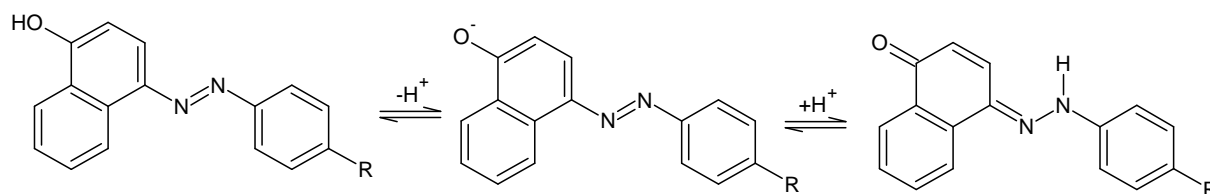
Rys. 21. Fotoizomeryzacja azozwiązków.

W przypadku pochodnych azobenzenu, które w położeniu *orto* lub *para* posiadają ugrupowanie protonowe, takie jak grupa hydroksylowa lub aminowa, możemy zaobserwować zjawisko tautomerii protonu. Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu skutkuje występowaniem dwóch form tautomerycznych: azo i hydrazo. Forma hydrazo jest zdolna do absorpcji większych długości światła niż tautomer azo. Tautomeria może mieć miejsce zarówno w stanie podstawowym, jak i w stanie wzbudzonym. Zjawisko to może być wykorzystane np. w barwnikach laserowych.

<sup>62</sup> Wattermark G., Langmuir M. E., Anderson D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 476

<sup>63</sup> Gegiou D., Muszkat K. A., Fischer E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3907

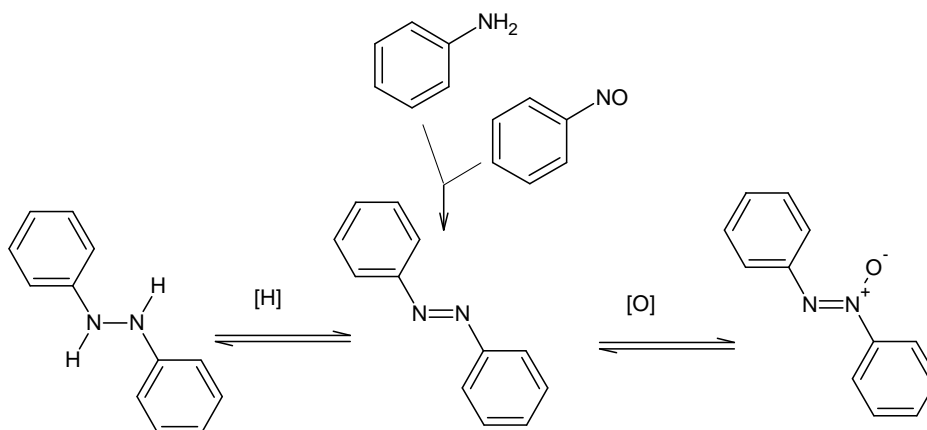
<sup>64</sup> Ciccione S., Halpern J., *Can. J. Chem.*, **1959**, 37, 1903



Rys. 22. Tautomeryczne formy 4-(4'-podstawionego-fenyloazo)-1-naftolu.

Przemiana tautomeryczna zależy od stabilności każdej z form, pH, temperatury i rodzaju użytego rozpuszczalnika.<sup>65</sup> W przypadku 4-(4'-podstawionego-fenyloazo)-1-naftolu (Rysunek 22.) z podstawnikami typu elektronodonorowego (EDG) forma azo jest bardziej stabilna. W przypadku gdy w pozycji 4- umieścimy podstawnik wyciągający elektrony (EWG) to forma hydrazo jest formą bardziej stabilną, przez co występuje w przewodzie. Kishimoto i współpracownicy ustalili, iż forma azo jest stabilizowana w rozpuszczalnikach, takich jak: pirydyna, aceton, etanol, metanol, a forma hydrazo jest stabilniejsza w chloroformie i kwasie octowym. Udział formy azo wzrasta w szeregu  $\text{AcOH} < \text{CHCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_6 < \text{MeOH} < \text{EtOH} \approx \text{Aceton} < \text{Pirydyna}$ . Dodatkowo odkryli zależność stabilności danej formy od podstawnika w pozycji para w szeregu  $\text{NO}_2 < \text{H} < \text{Cl} < \text{CH}_3 < \text{OCH}_3$ .

Pochodne azobenzenu posiadają właściwości redoks. Schematycznie reakcje utleniania i redukcji oraz ich produkty przedstawione zostały na Rysunku 23.



Rys. 23. Właściwości redoks azobenzenu.

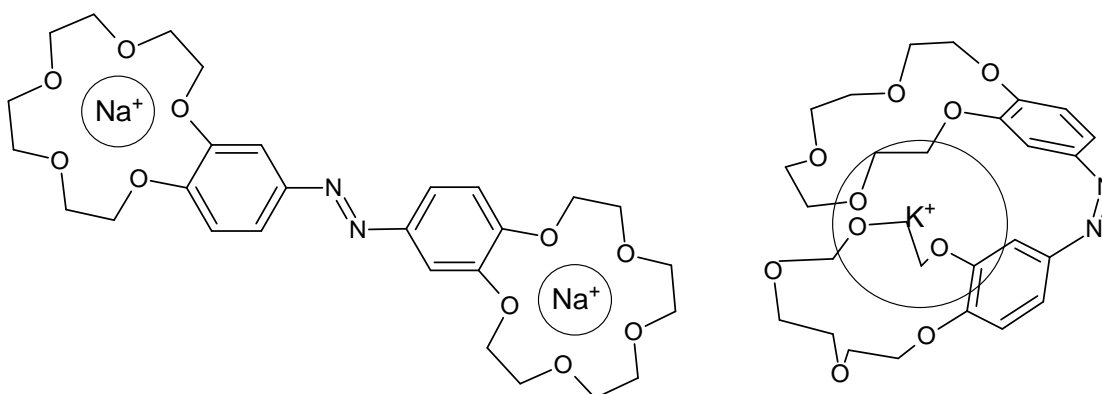
<sup>65</sup> Kishimoto S., Kitahara S., Manabe O., Hiyama H., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3882

### IV.3.2. Etery koronowe z peryferyjnym ugrupowaniem azobenzenu

Wykorzystanie pochodnych azobenzenu jako optycznego detektora w chemicznych materiałach sensorowych opiera się na izomeryzacji *cis-trans* w wyniku procesu kompleksowania lub na zbudowaniu układu chromoforowego z przesunięciem pasma absorpcji w wyniku oddziaływania z cząsteczką gościa.

W literaturze możemy znaleźć dwa główne modele związków z peryferyjną grupą azową zdolnych do zmiany właściwości optycznych w wyniku kompleksowania jonów metali.

Pierwszy model, gdzie grupa azobenzenowa może być łącznikiem pomiędzy dwoma cząsteczkami zdolnymi do procesu kompleksowania, można podzielić na dwa typy. Przykładem pierwszego typu jest otrzymana przez Shinkai i współpracowników cząsteczka, będąca połączeniem dwóch eterów koronowych B15C5 *via* podwójne wiązanie  $-N=N-$  (Rysunek 24.).<sup>66</sup> Jak zostało dowiedzione zawartość fotostabilnego stanu izomeru *cis* (*Z*) jest większa w przypadku dodania do środowiska jonów rubidu czy też cezu. W przypadku transportu przez membranę, jony sodu są faworyzowane przez formę izomeryczną *E* natomiast forma izomeryczna *Z* preferuje jony potasu z utworzeniem kompleksu typu sandwich. Zespół pod kierunkiem Shinkai wykorzystał tworzenie się takiego kompleksu przy fotoindukowanym transporcie jonów przez ciekłą membranę.<sup>67</sup>

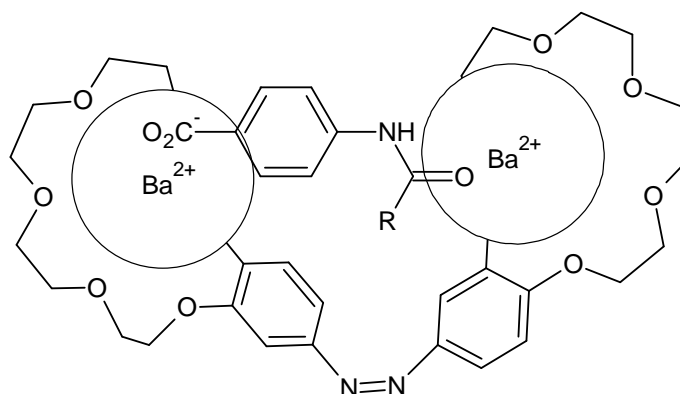


Rys. 24. Kompleksy izomerów *E* i *Z* azobisB15C5 z jonami odpowiednio  $Na^+$  i  $K^+$ .

<sup>66</sup> Shinkai S., Nakaji T., Ogawa T., Shigematsu K., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 111

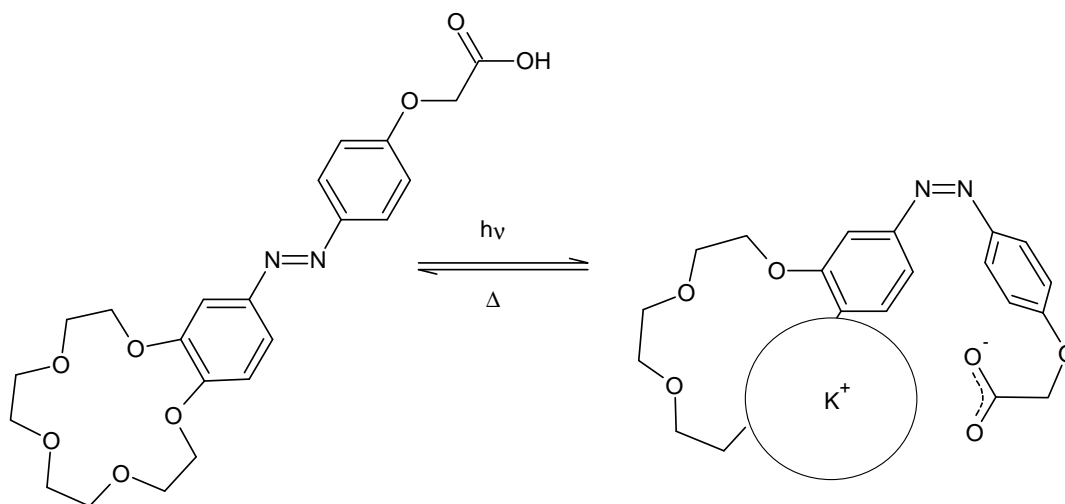
<sup>67</sup> Shinkai S., *Switchable Guest-binding Receptor Molecules*. w: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. I, **1996** 671 Pergamon

Cacciapaglia i współpracownicy zsyntetyzowali analog z eterem koronowym B18C6.<sup>68</sup> Kompleks z jonami baru tej biskorony naukowcy wykorzystali jako katalizator w reakcji etanolizy pochodnej acetyloaniliny (Rysunek 25.). Najwyższą efektywność procesu katalitycznego zaobserwowano dla związku w formie *cis*.



Rys. 25. Kompleks bisazoB18C6 z solą baru.

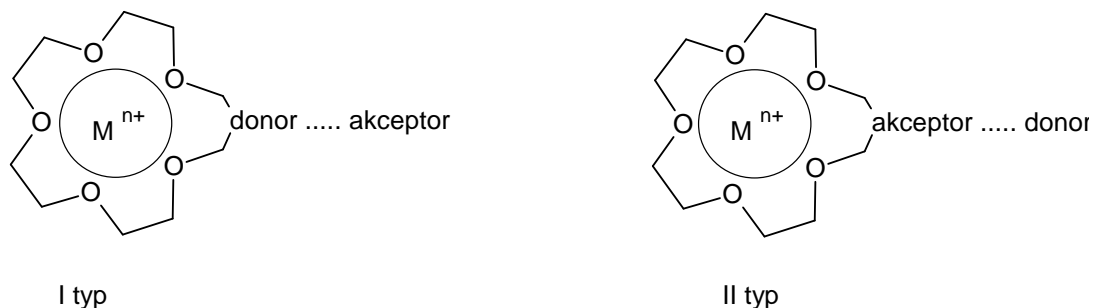
Drugim typem związków z peryferyjnym ugrupowaniem azobenzenowym są związki z jednym eterem koronowym i dodatkowym ugrupowaniem protonodonorowym. Przykładem takiego związku jest azozwiązek będący pochodną eteru koronowego B15C5 i kwasu  $\alpha$ -fenoksyoctowego (Rysunek 26.).<sup>69</sup> Związek ten w postaci izomeru *Z* tworzy fotochromowy kompleks z jonami potasu.



Rys. 26. Połączenie azoB15C5 z kwasem fenoksyoctowym.

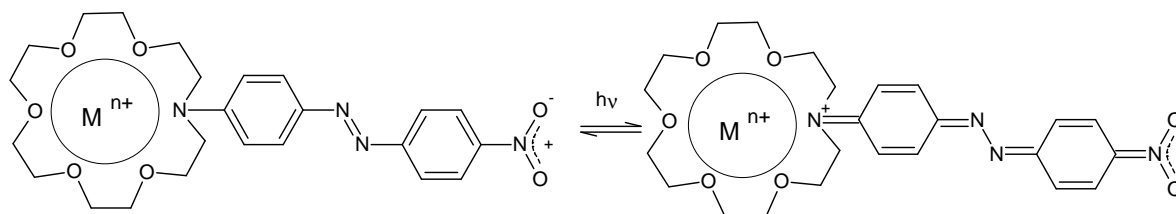
<sup>68</sup> Cacciapaglia R., Di Stefano S., Mandolini L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2224

<sup>69</sup> Shinkai S., Shigematsu K., Ogawa T., Minami T., Manabe O., *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21*, 4463

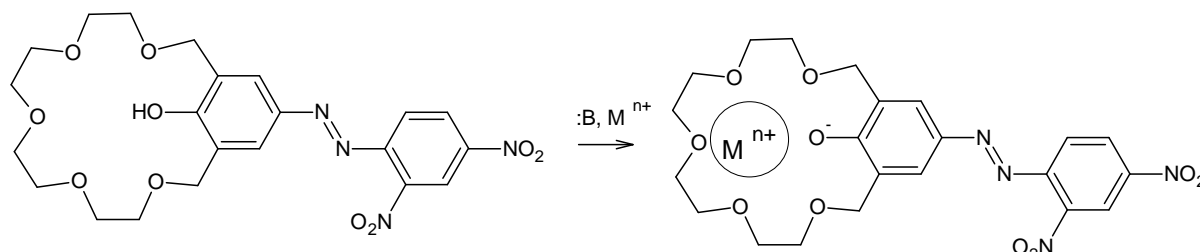


**Rys. 27. Chromojonofory z jonindukowanym przesunięciem pasma absorpcji.**

Drugim z modeli chromojonoforów z peryferyjną grupą azo są chromojonofory z indukowanym przesunięciem pasma absorpcji. Także w tym przypadku mamy do czynienia z dwoma modelami związków (Rysunek 27.). Przykład chromojonoforu typu I zaprezentowany jest na Rysunku 28.<sup>70</sup> natomiast II typu pokazany jest na Rysunku 29.<sup>71</sup>



**Rys. 28. I typ chromojonoforu z indukowanym przesunięciem pasma absorpcji.**



**Rys. 29. II typ chromojonoforu z indukowanym przesunięciem pasma absorpcji.**

W przypadku gdy mamy do czynienia z chromojonoforem typu pierwszego, koniec donorowy ugrupowania chromogenicznego skierowany jest do wnętrza pierścienia makrocyklicznego. W trakcie wzbudzenia ładunek elektronowy jest przenoszony do akceptorowej części makromolekuły. Proces kompleksowania jest stabilizowany gdy cząsteczka znajduje się w stanie podstawowym i destabilizowany gdy mamy do czynienia ze stanem wzbudzonym, co skutkuje hipsochromowym przesunięciem pasma absorpcji.

W indukowanych jonoforach typu drugiego część akceptorowa jest zlokalizowana wewnątrz pierścienia makrocyklicznego. W trakcie wzbudzenia część akceptorowa jest

<sup>70</sup> Lohr H. G., Vogte F., *Chem. Ber.*, **1981**, 18, 65

<sup>71</sup> Kaneda T., Umeda S., Tanikawa H., Misumi S., Kai Y., Morii H., Miki K., Kasai N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4802





deprotonowana i kompleks z jonem metalu jest stabilizowany. Taka zmiana skutkuje bathochromowym przesunięciem w widmie absorpcyjnym. Dla ułatwienia procesu kompleksowania do układu dodaje się zasadę, która ułatwia reakcję deprotonowania ale sama nie powoduje zmiany w widmie absorpcyjnym.

#### IV.3.3. Etery koronowe z ugrupowaniem azowym wewnątrz pierścienia makromolekularnego

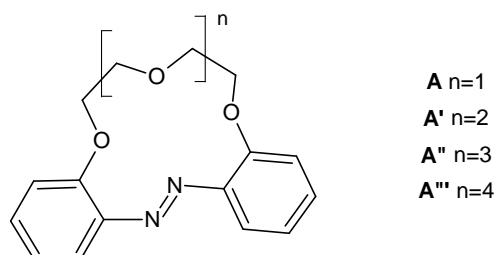
Etery koronowe z ugrupowaniem azobenzenowym wbudowanym w pierścień makrocykliczny nazywane są azobenzokoronami. Mogą się składać z jednej lub więcej części azobenzenowych podstawionych w różnych pozycjach. Azobenzen może uczestniczyć w procesie kompleksowania lub może sterować kompleksowaniem za pomocą zmiany izomerów ( $Z \rightarrow E$ ,  $E \rightarrow Z$ ). Umieszczenie i rodzaj podstawników może wpływać na stabilność poszczególnych izomerów, jak i ich kompleksów z cząsteczkami gości.

Azobenzokorony, w których ugrupowanie azobenzenowe podstawione jest za pomocą oligooksyetylenowych mostków w pozycjach 2 i 2', zostały po raz pierwszy opisane przez Shigę i innych<sup>72</sup> (Rysunek 30.). Procesy kompleksowania jonów metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego przez związki  $A-A''$  zostały przebadane z wykorzystaniem spektroskopii UV-vis (Rysunek 31.).<sup>72,73</sup> Badania wykonano w roztworach acetonitrylu z jodkami metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Dla metali z pierwszej grupy układu okresowego zaobserwowano tylko zmiany w intensywności pasma absorpcyjnego. Podobne typy zmian zaobserwowano w roztworach zawierających jony metali ziem alkalicznych, ale intensywność zmian w porównaniu do jonów jednowartościowych jest znacznie większa. Taki typ interakcji może sugerować, iż kationy oddziałują głównie z częścią oligooksyetylenową oraz, że ważna tu jest interakcja jon-dipol pomiędzy kationem metalu, a wolną parą elektronową atomu azotu. Zaobserwowano również, że oddziaływania chloranów(VII) metali grupy 2. układu okresowego pierwiastków z roztworami  $A'$  lub  $A''$  owocuje powstaniem kompleksu typu 1:1.<sup>73</sup> Pasma absorpcyjne w rejonie ~460 nm zostaje przesunięte hipsochromowo. Dla  $A'$  zmiany w widmie absorpcyjnym można uporządkować

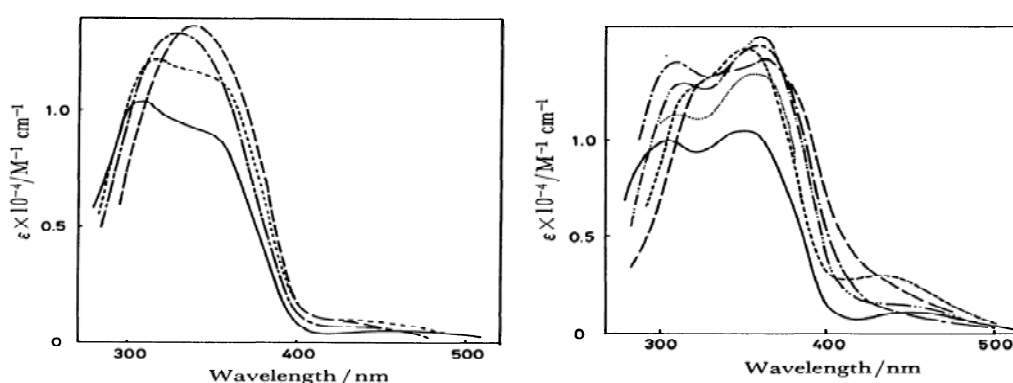
<sup>72</sup> Shiga M., Nakamura H., Takagi M., Ueno K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 412

<sup>73</sup> Tahara R., Morozumi T., Nakamura H., Takagi M., Ueno K., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7736

w szeregu Mg>Ca>Sr>Ba natomiast dla związku A'' w szeregu Ca≈Mg>Sr>Ba. Oszacowane stałe trwałości dla poszczególnych kompleksów zestawiono w Tabeli 1.



Rys. 30. Azobenzokorony zsyntetyzowane przez Shigę i współpracowników.



Rys. 31. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku A (lewe) i A' (prawe) pod wpływem obecności w badanym roztworze jodków wybranych metali. „Wolna azokorona'' (linia ciągła), LiI (---), NaI (-·-·-), KI (····), CaI<sub>2</sub> (— — —), BaI<sub>2</sub> (-·-·-).<sup>72</sup>

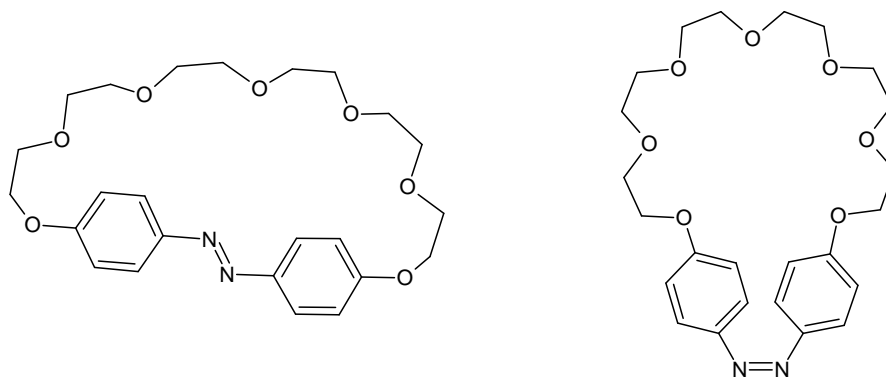
Tabela 1. Stałe trwałości kompleksów związków A i A' z wybranymi jonami metali.<sup>72,73</sup>

Związek	logK (acetonitryl)						
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
A	4,1	*	*	*	*	*	*
A'	4,0	3,69	3,15	5,0	5,15	4,91	4,61

\* brak znaczących zmian w widmie absorpcyjnym

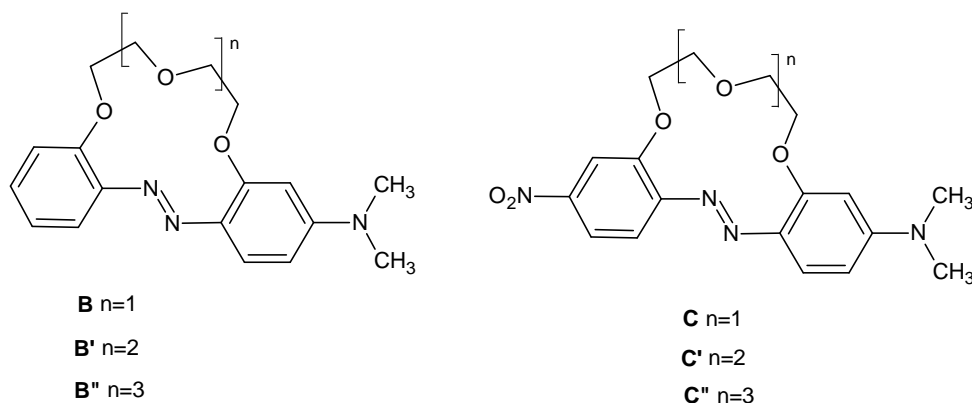
Shinkai i inni<sup>74</sup> zsyntetyzowali związki o wielkości pierścienia makromolekularnego 29, 32 i 35 atomów, gdzie azobenzen podstawiony jest w pozycjach 4 i 4' (Rysunek 32.). W tym przypadku izomer *trans* charakteryzuje się mniejszą i wydłużoną luką molekularną, a izomer *cis* luką typową dla eterów koronowych. Związek, w którym podstawniki znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny przechodzącej przez wiązanie -N=N- (izomer *cis*) zdolny jest do kompleksowania jonów metali, natomiast dla izomeru *trans* nie zaobserwowano tworzenia kompleksów. Taki typ makrocycli nazywany jest w literaturze związkami „all or nothing”.

<sup>74</sup> Shinkai S., Minami T., Kusano Y., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1851



Rys. 32. Związki typu „All or nothing” – „wszystko albo nic”.

Niezależnie od prac Shigi i innych azobenzokoron od ok. 1990 roku były syntetyzowane (inną metodą) i badane w zespole J. F. Biernata.<sup>75</sup> Zostało także zsyntetyzowanych szereg azobenzokoron z dodatkowymi podstawnikami w pierścieniach benzenowych (poza częścią eterową).<sup>76</sup> Luboch i inni otrzymali analogi związków **A** – **A'** z dimetyloaminową grupą w pozycji 4, a także z dimetyloaminową grupą w pozycji 4 oraz nitrową grupą w pozycji 4' pierścieni benzenowych (Rysunek 33.).<sup>77</sup>



Rys. 33. Azobenzokorony z grupą  $N(CH_3)_2$  oraz typu „pull-push” z grupami  $NO_2$  i  $N(CH_3)_2$ .

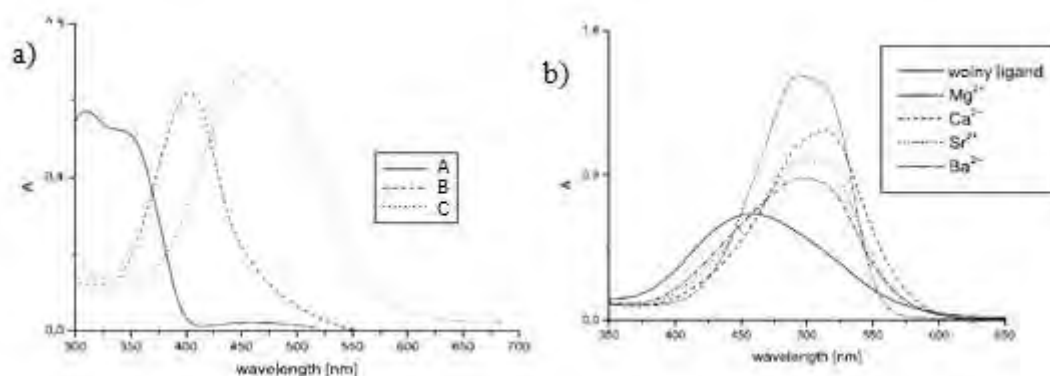
Przyłączenie podstawnika typu EDG w pozycji *para* w stosunku do wiązania azot-azot w pierścieniu benzenowym skutkuje przesunięciem ku czerwieni pasma absorpcji w stosunku do niepodstawionej pochodnej (Rysunek 34.). Jeszcze większy efekt batochromowy zaobserwowano dla związków typu **C**, gdzie w pozycji 4 mamy podstawnik typu EDG, a w pozycji 4' EWG. W trakcie badań ustalono, iż związki **C-C''** występują, w odróżnieniu od macierzystych azobenzokoron oraz azobenzokoron z podstawnikami alkilowymi, aryłowymi

<sup>75</sup> Biernat J. F., Luboch E., Cygan A., Simonov Yu. A., Dvorkin A. A., Muszalska E., Bilewicz R., *Tetrahedron*, **1992**, 48, 4399

<sup>76</sup> Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Biernat J. F., *J. Supramol. Chem.*, **2002**, 2, 279 i odnośniki tam cytowane

<sup>77</sup> Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Poleska-Muchlado Z., Kravtsov V. Ch., *Tetrahedron*, **2005**, 61, 10738

czy też alkoksylowymi, tylko jako izomery *E*. Dla związków **B** i **C** przebadano zdolność do tworzenia kompleksów z kationami metali. Badania przeprowadzono w roztworach acetonitrylowych z wykorzystaniem spektroskopii UV-vis. Wartości stałych trwałości kompleksów przedstawiono w Tabeli 2.



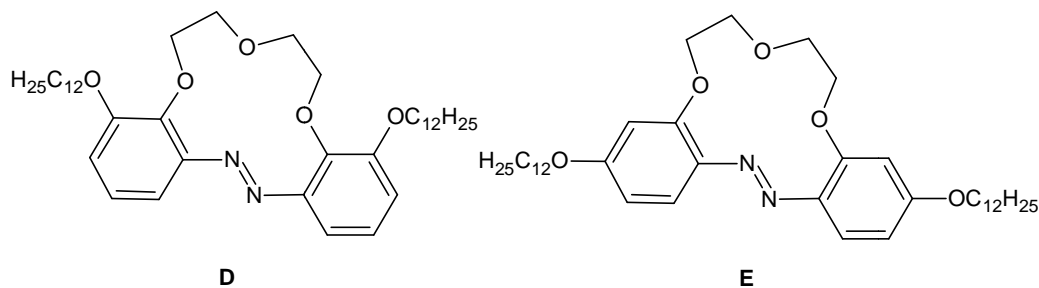
Rys. 34. a) Widmo absorpcyjne związków A (linia ciągła), B (----) i C (····); b) zmiany w widmie absorpcyjnym związku C w obecności jonów metali ziem alkalicznych.<sup>77</sup>

Tabela 2. Stałe trwałości (log K) dla kompleksów 1:1 związków B-B'' i C-C'' z kationami metali w acetonitrylu.<sup>77</sup>

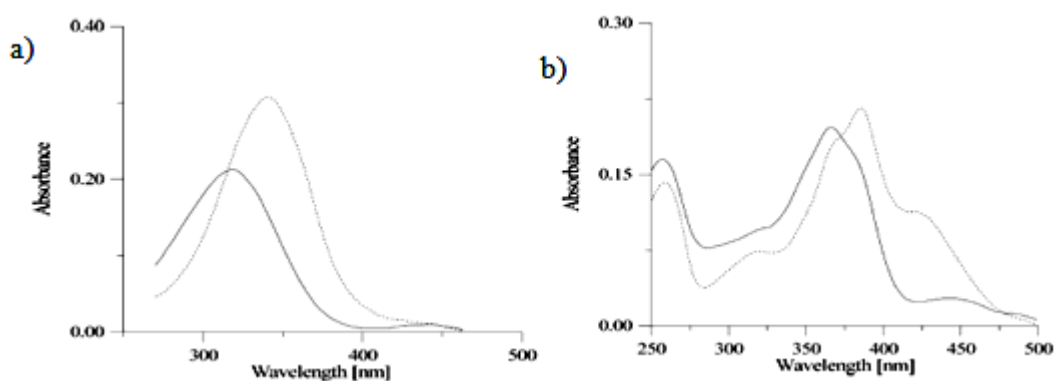
Ligand	logK (acetonitryl)						
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
<b>B</b>	4,18	2,82	*	*	*	*	*
<b>B'</b>	4,28	4,75	3,74	*	*	*	*
<b>B''</b>	2,7	3,4	4,3	4,2	5,1	5,4	6,7
<b>C</b>	3,1	1,8	*	4,3	4,5	3,6	3,8
<b>C'</b>	4,3	3,7	3,2	5,0	5,3	5,4	5,1
<b>C''</b>	2,1	2,9	2,8	2,5	6,2	5,7	5,6

\* brak znaczących zmian w widmie absorpcyjnym

Luboch i inni zaprezentowali<sup>76</sup> również syntezę i badania kompleksowania kationów metali przez 3,3'-dialkoksyl- i 4,4'-dialkoksyl-13-członowe azobenzokorony (Rysunek 35.). Dowiedziono, że związki oznaczone jako **D** i **E** są zdolne do oddziaływania, w sposób analogiczny do korony niepodstawionej, tylko z jonami litu. Stała trwałości kompleksu z jonami litu dla związku **E** jest równa  $\log K = 4,31$ , a dla związku **D**  $\log K = 3,43$ . Zmiany w widmach UV-vis roztworów związków **D** i **E** przedstawione są na Rysunku 36. Charakter zmian widmowych zależy od miejsca usytuowania podstawnika alkoksylowego względem wiązania podwójnego -N=N-.



Rys. 35. Alkoksy pochodne azobenzokoron.



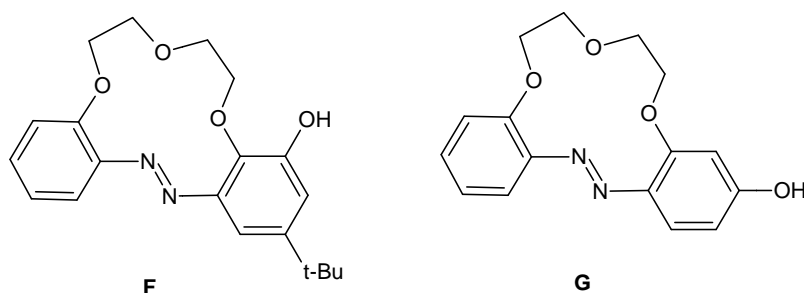
Rys. 36. a) 3,3'-Alkoksy pochodna azobenzokoron - związek D (linia ciągła) z ~90-krotnym nadmiarem soli litu (----); b) 4,4'-alkoksy pochodna azobenzokoron – związek E (linia ciągła) z ~60-krotnym nadmiarem soli litu (----).<sup>76</sup>

W literaturze możemy znaleźć także pochodne azobenzokoron z peryferyjną grupą hydroksylową (Rysunek 37).<sup>77,78</sup> 13-członowa azobenzokorona z ugrupowaniem –OH w pozycji 3' (związek F) jest zdolna do kompleksowania jonów litu ze stałą trwałości porównywalną do stałej otrzymanej dla azobenzokoron bez podstawników. Widmo absorpcyjne takiego związku także jest zbliżone do związku A (Rysunek 38.). Przyłączenie grupy OH w pozycji 3 nie powoduje znaczących zmian we właściwościach spektroskopowych i kompleksujących takiej azobenzokoron (zawada przestrzenna).

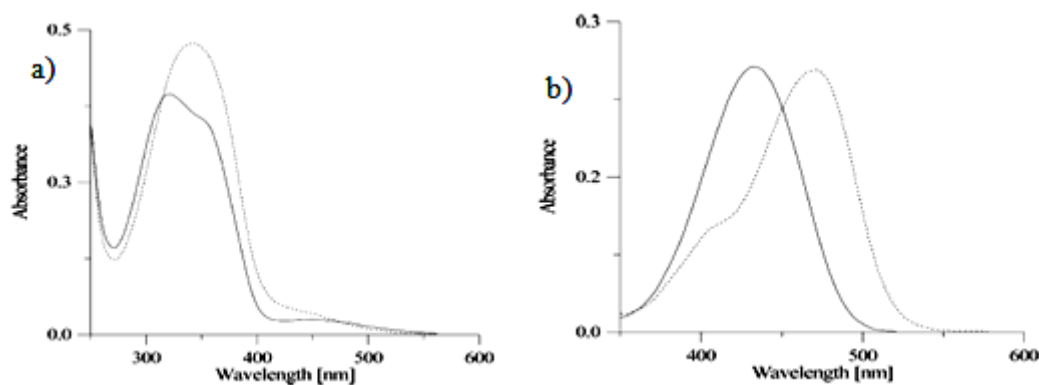
Jeżeli podstawienie grupy OH zamiast w pozycji 3' nastąpi w pozycji 4' (związek G) otrzymujemy strukturę zdolną do tautomerii protonu (Rysunek 39.). Na podstawie eksperymentów z wykorzystaniem spektroskopii <sup>1</sup>HNMR i rentgenografii strukturalnej udowodniono, że związek G zarówno w stanie stałym, jak i roztworach występuje prawie wyłącznie w formie chinonowo-hydrazonowej. W przebadanych rozpuszczalnikach organicznych (MeOH, DMSO, pirydyna, aceton, acetonitryl, CHCl<sub>3</sub>), tylko w przypadku użycia DMSO forma azo-fenolowa pojawiła się w ilości ~30%. Na podstawie struktury

<sup>78</sup> Luboch E., Kravtsov V. Ch., *J. Mol. Structure*, **2004**, 699, 9

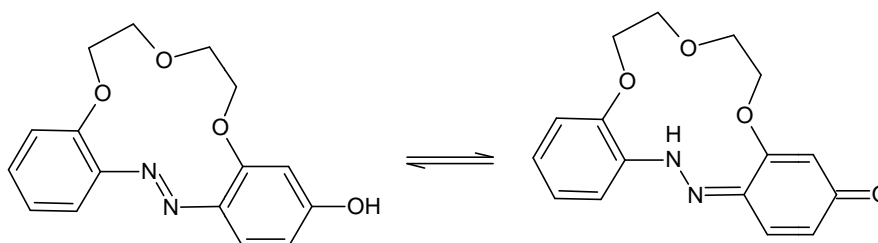
rentgenograficznej potwierdzono, iż proton w wersji chinonowo-hydrazonewej jest skierowany do wnętrza wnęki molekularnej i zdolny jest do tworzenia silnego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego z eterowymi tlenami. Związek **G** tworzy kompleksy z jonami litu, magnezu, wapnia i baru. Kompleksowanie ułatwia dodatek aminy ( $\text{NEt}_3$ ,  $\text{pH}=9$ ) nie powodując zmian w widmie UV-vis wolnej korony. Stałe trwałości takich kompleksów przedstawione są w Tabeli 3.



Rys. 37. Azobenzokorony z peryferyjną grupą OH.

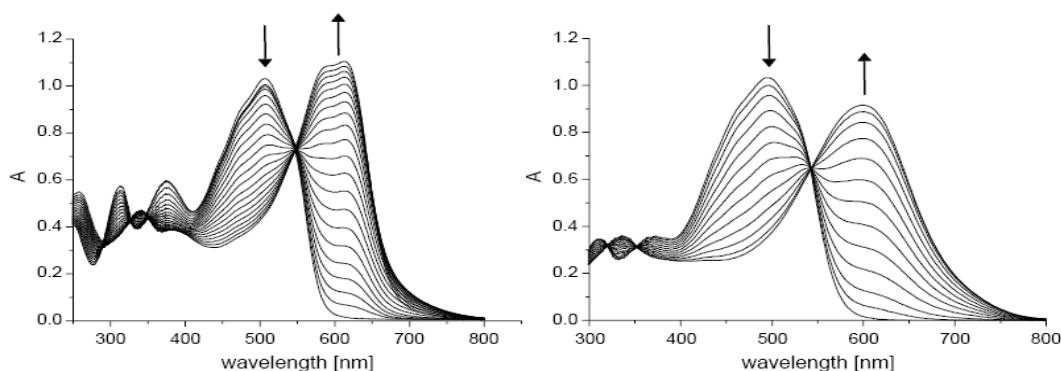


Rys. 38. a) Widma UV-vis związku **F** (linia ciągła) oraz związku **F** z 50-krotnym ekwiwalentem soli litu; b) widma UV-vis związku **G** (linia ciągła) i związku **G** z ~600-krotnym ekwiwalentem soli litu ( $\text{pH}=9$ ,  $\text{NEt}_3$ ) w acetonitrylu.<sup>77</sup>



Rys. 39. Tautomeria związku **G**.





Rys. 41. Miareczkowanie UV-vis związku **H** (lewy) i związku **H'** (prawy) roztworem soli ołowiu(II) w acetonitrylu.<sup>79</sup>

Autorzy zbadali zdolność do tworzenia kompleksów związków **H** i **H'** z wykorzystaniem miareczkowania spektrofotometrycznego w zakresie UV-vis (Rysunek 41.). W trakcie dodawania kolejnych porcji titranta zaobserwowano zmianę barwy roztworu z czerwonej na głęboko niebieską. W obydwu przypadkach zaobserwowano wyraźne punkty izobestyczne. Wykazano także, iż związki **H** i **H'** tworzą kompleksy z jonami ołowiu(II) o stechiometrii 2:3 [M:L] (club-sandwich) ze stałymi trwałości  $\sim 20$  w skali logarytmicznej.

## IV.4. Etery koronowe z jednostką BODIPY

### IV.4.1. BODIPY

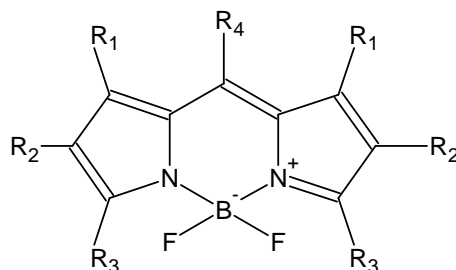
Pochodne BODIPY (Rysunek 42.) (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenu) znane są od ponad 40 lat,<sup>80,81</sup> ale w ciągu ostatnich dwóch dekad liczba publikacji dotyczących BODIPY znacząco wzrosła. Przyczynami tej sytuacji są właściwości tego typu związków t.j.: chemiczna i fotochemiczna stabilność, relatywnie wysokie współczynniki absorpcji i fluorescencji połączone ze stosunkowo łatwą syntezą prostych pochodnych. Takie zestawienie właściwości czyni z modułu BODIPY interesujący substrat do syntezy nowych materiałów sensorowych.

<sup>80</sup> Treibs A. Kreuzer F. H. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, 718, 208

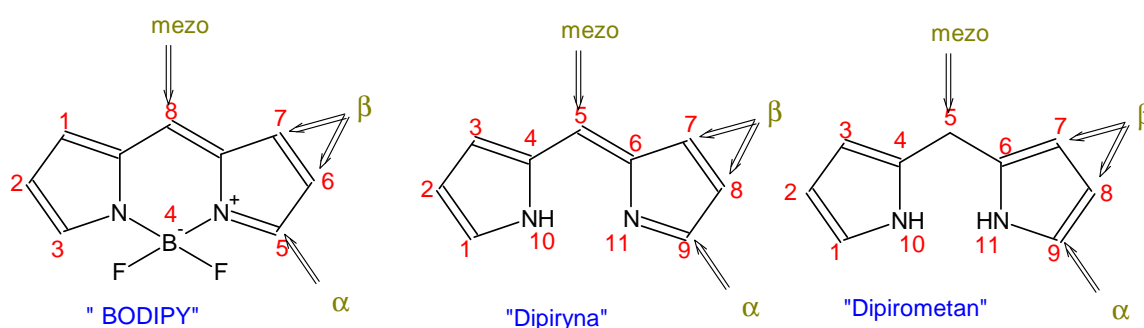
<sup>81</sup> Loudet A., Burgess K., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 4891



Numerowanie zalecane przez IUPAC dla barwników z jednostką BODIPY jest inne w porównaniu ze związkami dipirynowymi i dipirometanowymi (Rysunek 43.).<sup>82</sup> Oznaczenie pozycji  $\alpha$ ,  $\beta$  i mezo, w przypadku wszystkich trzech typów związków pozostaje takie samo.



Rys. 42. BODIPY - 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen.



Rys. 43. Numerowanie według IUPAC pochodnych dipirolowych.

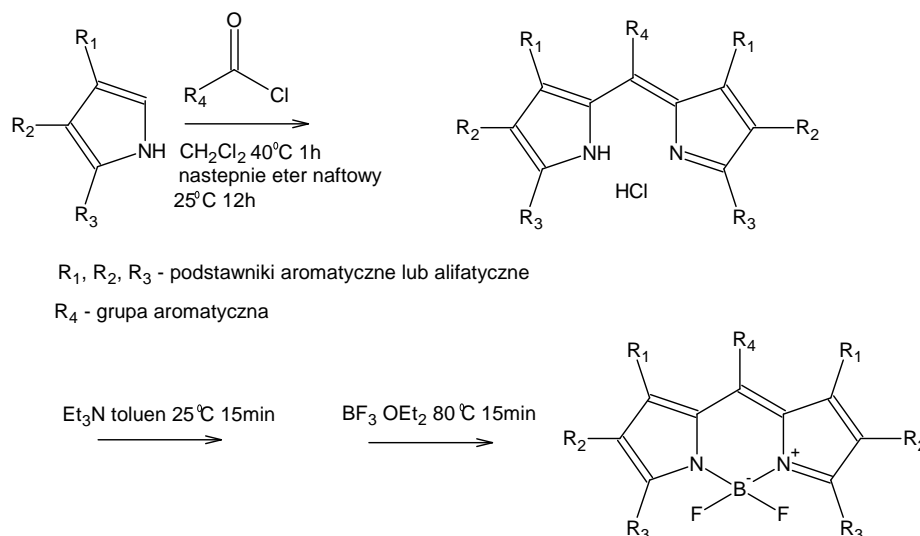
Jest kilka głównych metod syntezy szkieletu BODIPY:

- Synteza z wykorzystaniem pirolu i chlorków kwasowych lub bezwodników kwasowych;

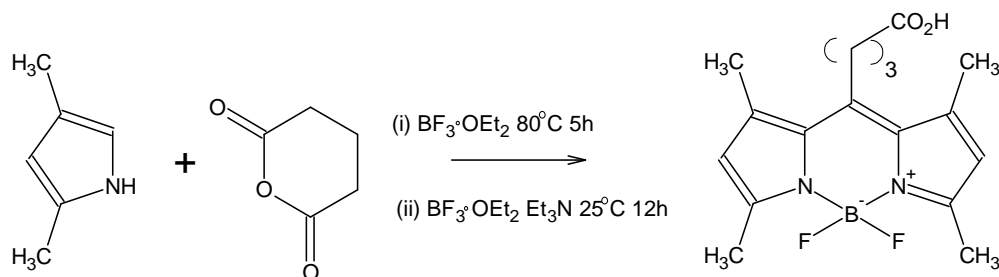
Podstawiona w pozycji 8 pochodna BODIPY (Rysunek 42.) może zostać otrzymana w procesie kondensacji aromatycznego chlorku kwasowego z trójpodstawioną pochodną pirolu (Rysunek 44.).<sup>83</sup>

<sup>82</sup> Dixon H. B. F., Cornish-Bowden A., Liebecq C., Loening K. L., Moss G. P., Reedijk J., Velick S. F., Venetianer P., Vliegthart J. F. G., *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 59, 779

<sup>83</sup> Shah M., Thangaraj K., Soong M.-L., Wolford L. T., Boyer J. H., Politzer I. R., Pavlopoulos T. G., *Heteroat. Chem.*, **1990**, 1, 389



**Rys. 44. Synteza BODIPY z pochodnych pirolo i chlorku kwasowego.**



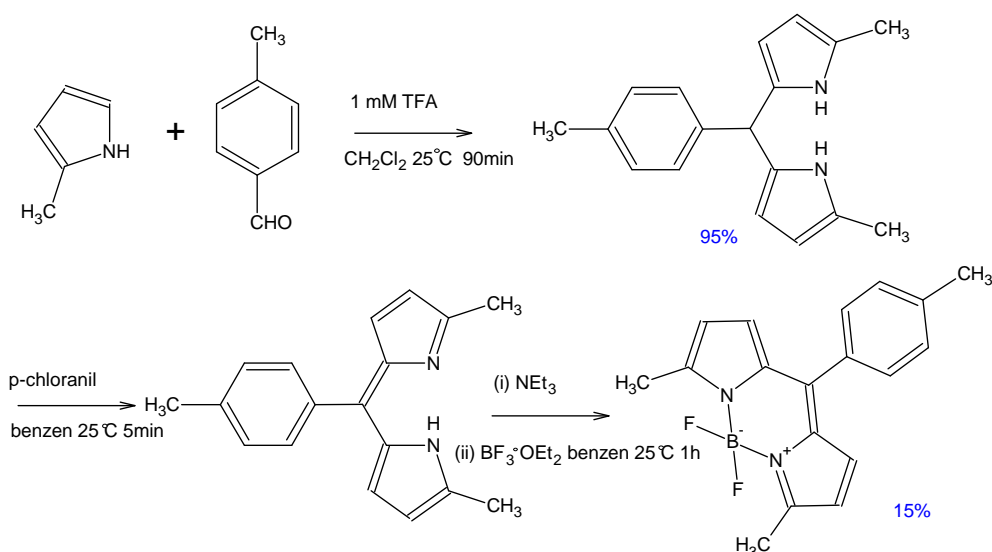
**Rys. 45. Synteza pochodnej BODIPY z 2,4-dimetylopirolo i bezwodnika glutarowego.**

Chlorki kwasowe mogą być zastąpione inną, aktywną pochodną kwasów karboksylowych, taką jak bezwodniki kwasowe. Na Rysunku 45.<sup>84</sup> przedstawiono reakcję 2,4-dimetylopirolo z bezwodnikiem kwasu glutarowego. Zaletą takiego rozwiązania jest wprowadzenie dodatkowej grupy karboksylowej, co może zostać wykorzystane do dalszej modyfikacji i funkcjonalizacji tegoż związku.

➤ Synteza z pirolo i aldehydów (Rysunek 46.);

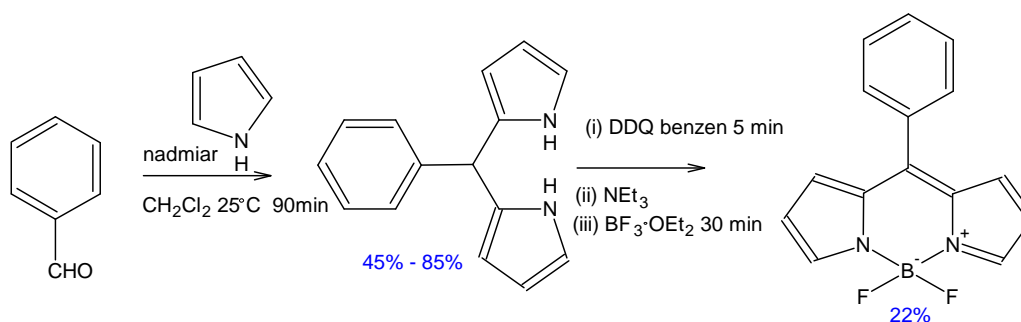
Korzyścią jaka płynie z zastosowania metody wykorzystującej jako substraty odpowiednie pirole i aldehydy jest możliwość otrzymania pochodnych z niepodstawionymi pozycjami  $\alpha$  i  $\beta$  (co ułatwia dalszą modyfikację). Przykład takiej reakcji pokazany jest na Rysunku 47. Aby ułatwić przyłączenie szkieletu BODIPY do miejsca docelowego można zastosować funkcyjnie podstawiony aldehyd aromatyczny.

<sup>84</sup> Li Z., Mintzer E., Bittman R., *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 1718

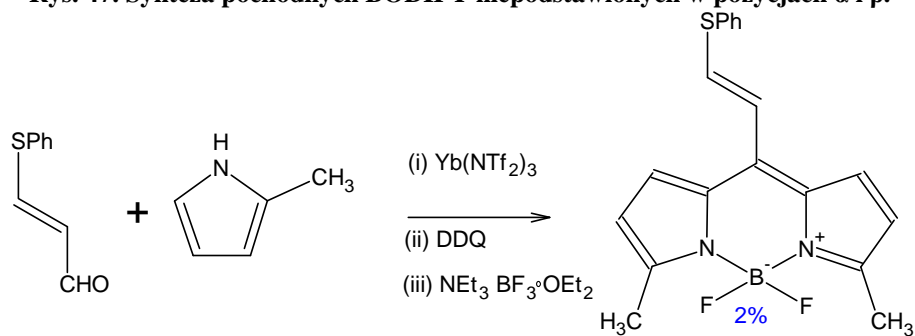


Rys. 46. Synteza pochodnej BODIPY z 2-metylopirolu i 4-metylobenzaldehydu.

Podjęto także próby wykorzystania niearomatycznych aldehydów do syntezy jednostek BODIPY. Dla przykładu w reakcji 2-metylopirolu z (2*E*)-3-(fenylosulfanylo)prop-2-enalem w obecności katalitycznych ilości soli iterbu pochodna BODIPY została otrzymana z bardzo niską wydajnością (~2%) (Rysunek 48.).<sup>85</sup>



Rys. 47. Synteza pochodnych BODIPY niepodstawionych w pozycjach  $\alpha$  i  $\beta$ .

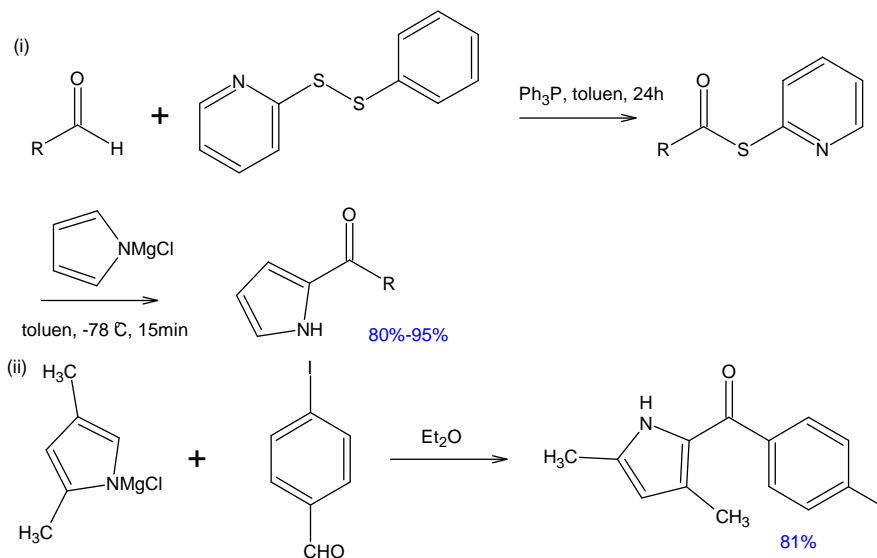


Rys. 48. Synteza pochodnej BODIPY z 2-metylopirolu i (2*E*)-3-(fenylosulfanylo)prop-2-enalu.

<sup>85</sup> Goud T. V., Tutar A. Biellmann J.- F., *Tetrahedron*, **2006**, 62, 5084

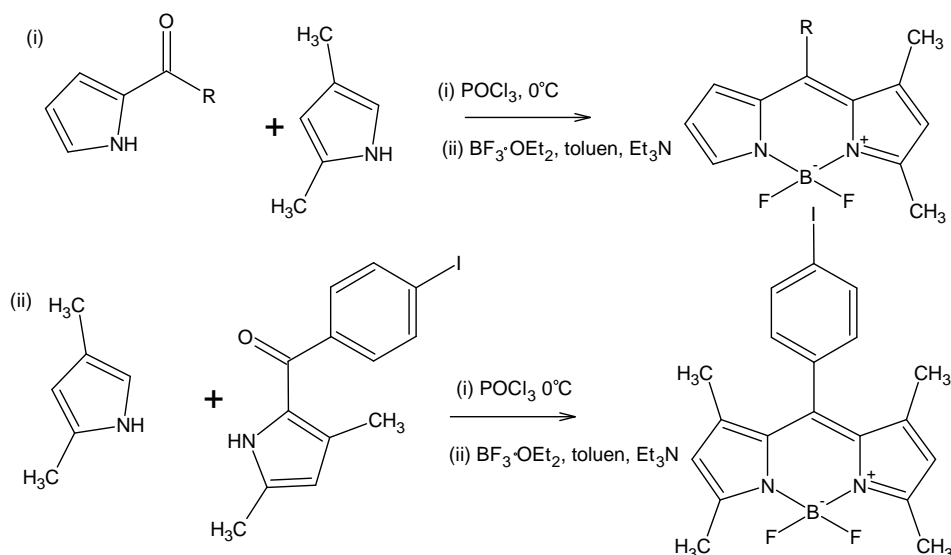
➤ Synteza z wykorzystaniem ketopiroli;

Metoda ta została opracowana w celu otrzymania niesymetrycznych pochodnych BODIPY. W pierwszym etapie takich syntez należy otrzymać odpowiedni ketopiroł. Przykład przedstawiony jest na Rysunku 49.<sup>86,87</sup>



Rys. 49. Synteza ketopiroli.

Następnie z tak przygotowanych półproduktów może zostać otrzymana symetrycznie lub niesymetrycznie podstawiona pochodna jednostki BODIPY (Rysunek 50.).



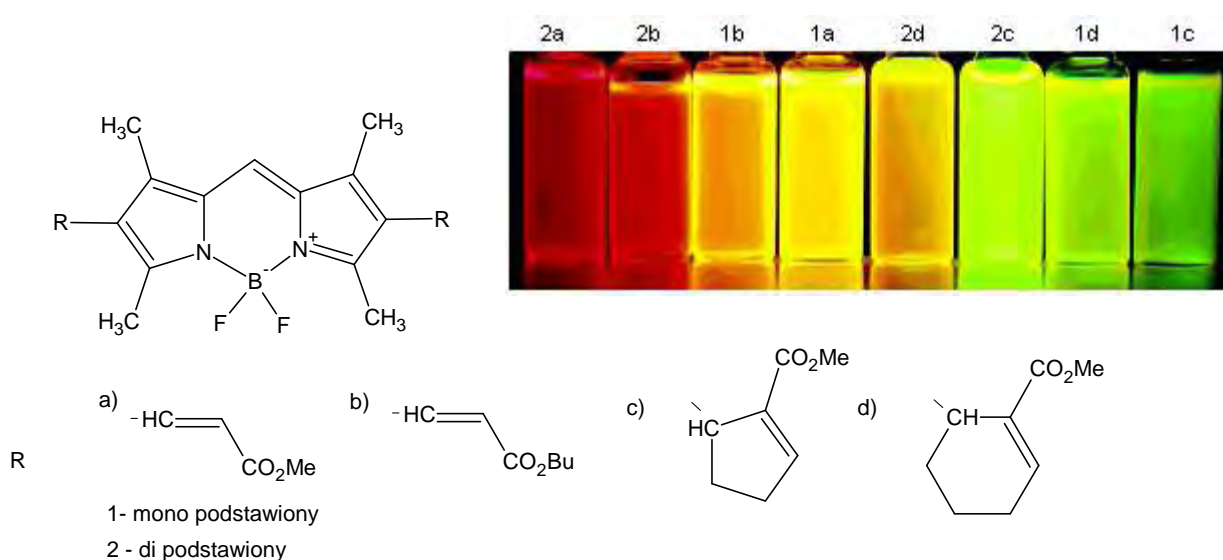
Rys. 50. Synteza niesymetrycznie i symetrycznie podstawionej jednostki BODIPY z wykorzystaniem ketopiroli.

<sup>86</sup> Nicolaou K. C., Claremon D. A., Papahatjis D. P., *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 4647

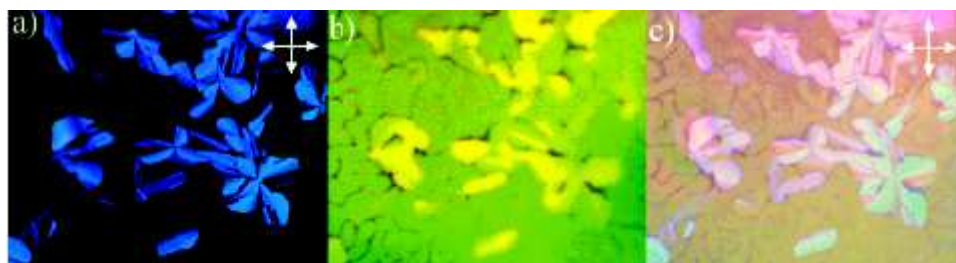
<sup>87</sup> Tahtaoui C., Thomas C., Rohmer F., Klotz P., Duportail G., Mely Y., Bonnet D., Hibert M., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 269

#### IV.4.2. Właściwości wybranych pochodnych BODIPY

Struktura BODIPY może być modyfikowana w pozycjach 8 (*mezo*), 5, 3( $\alpha$ ), 1, 2, 6, 7( $\beta$ ), a także w pozycji 4. Dzięki relatywnie wysokiej fluorescencji i barwie pochodne mogą posłużyć do otrzymywania barwników.<sup>88</sup> Szkielet tego typu barwników wraz z gamą barw przedstawiony jest na Rysunku 51. Idąc dalej, poprzez dołączenie odpowiednich podstawników można otrzymać pochodne rozpuszczalne w wodzie,<sup>89</sup> lub też pochodne zdolne do tworzenia żeli supramolekularnych (Rysunek 52.).<sup>90</sup> Tworzenie takiego typu żeli poszerza możliwość zastosowania związków, ponieważ mogą zostać wykorzystane jako markery kolorymetryczne (colorimetric sensing), absorbery światła (light harvester), lub też jako matryca do kontrolowanego dozowania na przykład leków.



Rys. 51. Przykłady barwników opartych na BODIPY i ich barwy.<sup>88</sup>



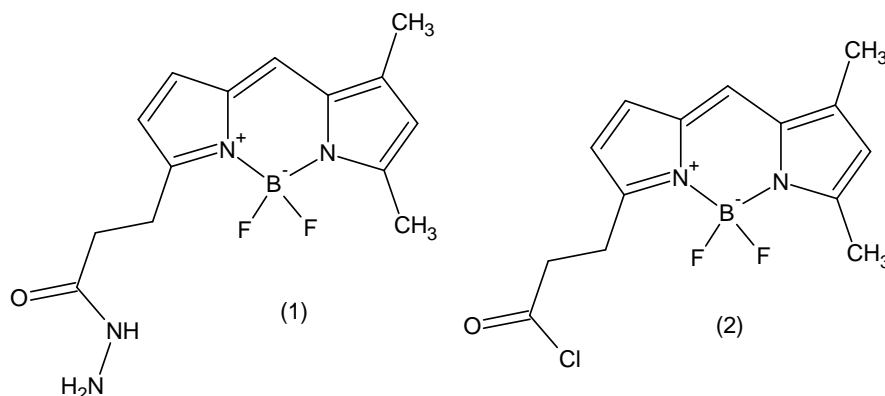
Rys. 52. Fotografie żeli supramolekularnych opartych na BODIPY.<sup>90</sup>

<sup>88</sup> Thivierge C., Bandichhor R., Burgess K., *Org. Lett.*, **2007**, 9, 2135

<sup>89</sup> Camerel F., Ulrich G., Barber J., Ziessel R., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2189

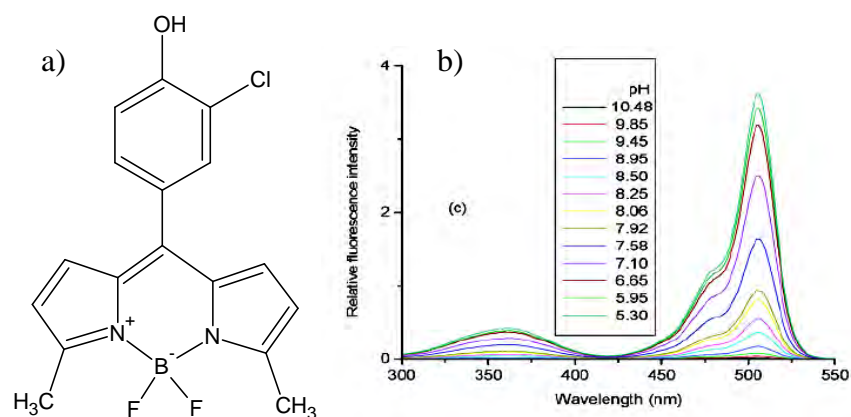
<sup>90</sup> Camerel F., Bonardi L., Schmutz M., Ziessel R. J., *Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4548

Właściwości optyczne BODIPY sprzyjają ich zastosowaniu jako wszelkiego rodzaju znaczniki. Przykłady takich znaczników przedstawione są na Rysunku 53.



Rys. 53. Markery oparte na BODIPY.

Pierwszy z tych związków (1) może zostać wykorzystany przy rozdzielaniu pochodnych cukrów przy pomocy HPLC i HPAEC,<sup>91</sup> a drugi (2) wykorzystany został przy syntezie białek, jako marker pojedynczych molekuł,<sup>92</sup> a także jako marker stopnia obsadzenia z wykorzystaniem metody Tirm.



Rys. 54. a) Przykład związku zmieniającego właściwości optyczne w wyniku zmiany pH (niebuforowane roztwory wodne); b) widma fluorescencyjne wodnego roztworu związku o różnym pH.<sup>93</sup>

W przypadku odpowiedniego dobrania miejsca przyłączenia i rodzaju podstawników można otrzymać barwnik BODIPY zdolny do zmiany fluorescencji lub barwy pod wpływem zmiany pH (Rysunek 54).<sup>93</sup>

<sup>91</sup> Skidmore M. A., Guimond S. E., Dumax-Vorzet A. F., Atrih A., Yates E. A., Turnbull J. E., *J. Chromatogr. A*, **2006**, 52, 1135

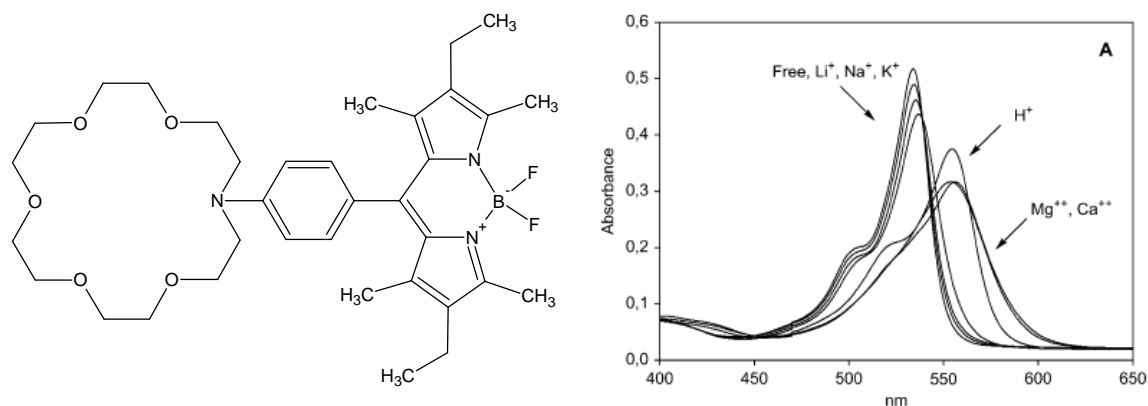
<sup>92</sup> Perronet K., Bouyer P., Westbrook N., Soler N., Fourmy D., Yoshizawa S., *J. Lumin.*, **2007**, 127, 264

<sup>93</sup> Baruah M., Qin W., Basaric N., De Borggraeve W. M., Boens N., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4152

W literaturze można znaleźć pochodne, w których szkielet BODIPY połączony jest z fragmentami makrocyklicznymi. Takie związki są zdolne do kompleksowania jonów różnorodnych metali, takich jak:

- jony metali z 1. i 2. grupy układu okresowego;<sup>94,95</sup>

Związek przedstawiony na Rysunku 55. zdolny jest do tworzenia kompleksów z jonami: litu, sodu, magnezu i wapnia. Zmiany zachodzące w widmie absorpcyjnym są różne dla poszczególnych pierwiastków z 1. i 2. grupy układu okresowego. Jednakże zmiany te są na tyle małe i niezróżnicowane iż materiał taki nie jest raczej obiecującym, chemicznym odczynnikiem służącym do detekcji i oznaczenia jonów metali alkalicznych w warunkach zaproponowanych przez autorów.



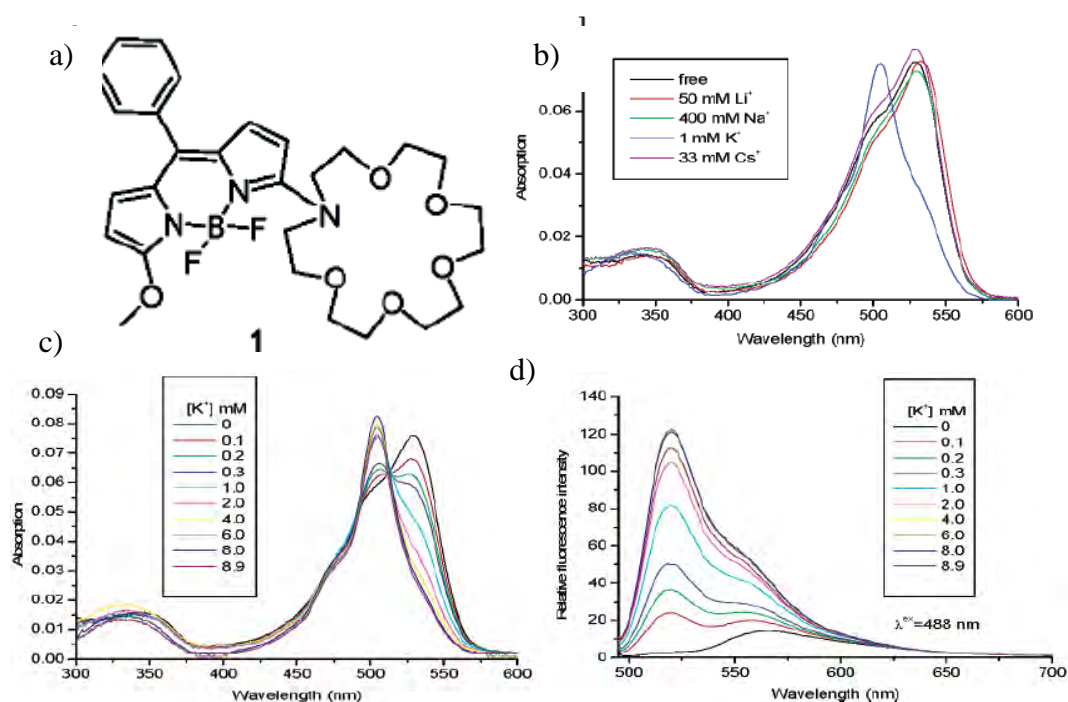
**Rys. 55. a) 1-Aza-18-korona-6 przyłączona do jednostki BODIPY; b) zmiany w widmie absorpcyjnym związku w roztworze acetonitrylu w wyniku oddziaływania z wybranymi kationami.<sup>95</sup>**

Zmiana położenia 1-aza-18-korony-6 z pozycji 8 na pozycję 3 cząsteczki BODIPY (Rysunek 56.) sprawia, iż wzrasta selektywność odczynnika kompleksującego na jony potasu.<sup>96</sup> Proces kompleksowania może być śledzony za pomocą pomiarów absorpcji w zakresie 450-600 nm oraz fluorescencji w zakresie 500-650 nm. Wydaje się, że nie bez znaczenia pozostaje fakt podłączenia makromolekuły w pozycji  $\alpha$  szkieletu BODIPY - bezpośrednio z układem chromofloroformowym. Takie ułożenie sprawia, iż zwiększa się możliwość selektywnej detekcji jonów potasu przez układ względem pozostałych jonów 1. i 2. grupy układu okresowego.

<sup>94</sup> Kalai T. Hideg K. *Tetrahedron* **2006**, 62, 10352

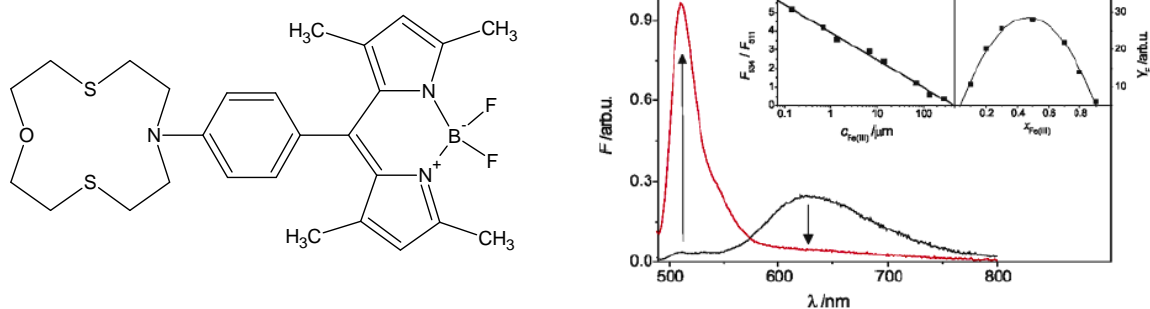
<sup>95</sup> Destandau E., Lefèvre J.-P., Eddine A. C. F., Desportes S., Jullien M.C., Hierle R., Leray I., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 387, 2627

<sup>96</sup> Baruah M., Qin W., Vallee R. A. L., Beljonne D., Rohand T., Dehaen W., Boens N., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4378



Rys. 56. a) 1-Aza-18-korona-6 przyłączona do BODIPY w pozycji  $\alpha$ ; b) zmiany w widmie absorpcyjnym w acetonitrylu w obecności wybranych jonów metali 1. grupy układu okresowego; c) zmiany w widmie absorpcyjnym w obecności kationów potasu w acetonitrylu; d) zmiany w widmie fluorescencyjnym w obecności kationów potasu w acetonitrylu.<sup>96</sup>

➤ jony żelaza(III);<sup>97</sup>



Rys. 57. a) 1-Aza-4,10-ditia-12-korona-4 przyłączona do BODIPY b) widmo fluorescencyjne w acetonitrylu dla azatiakorony (czarna linia) i dla kompleksu z jonami Fe(III) (czerwona linia).<sup>97</sup>

Przykładem związku zdolnego do kompleksowania jonów metali przejściowych jest pochodna zaprezentowana na Rysunku 57. W związku tym centrum BODIPY posiada w pozycji osiem 1-aza-4,10-ditia-12-koronę-4 połączoną przez pierścień benzenowy. Molekuła

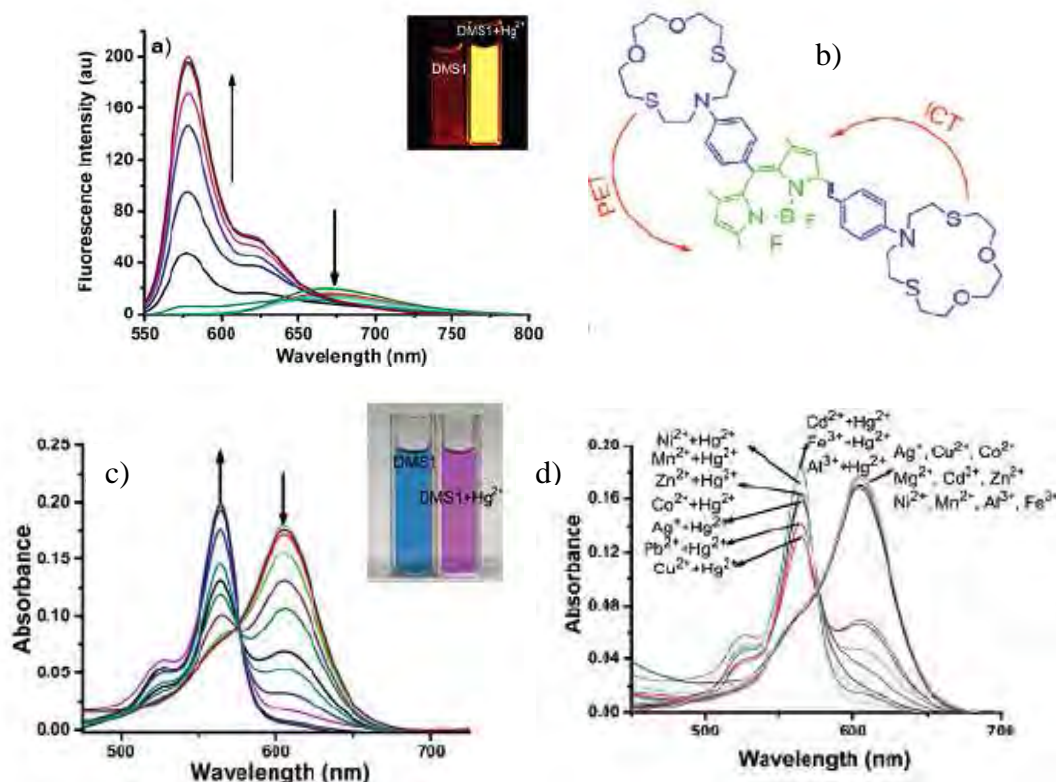
<sup>97</sup> Bricks J. L., Kovalchuk A., Trieflinger C., Nofz M., Buschel M., Tolmachev A. I., Daub J., Rurack K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 13522



ta zdolna jest do kompleksowania jonów Fe(III). Obliczono, iż stechiometria powstałego kompleksu wynosi 1:1. Zmiana fluorescencji związku w obecności soli żelaza(III) przedstawiona jest na Rysunku 57.b.

➤ jony rtęci(II);<sup>98</sup>

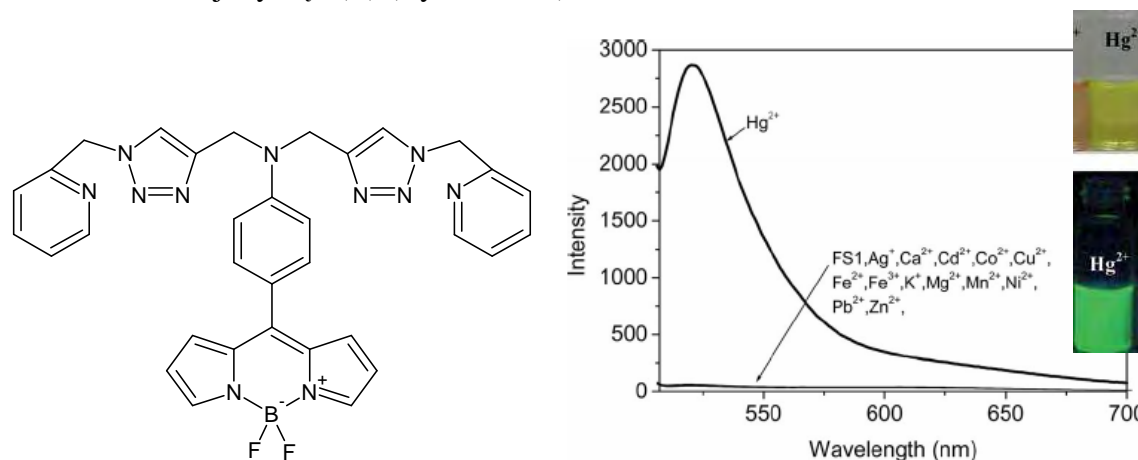
Detekcja i oznaczanie jonów rtęci są bardzo ważne z powodu ich wysokiej toksyczności, jak i ich zdolności do kumulowania się w żywych organizmach. Odkryto, iż związek przedstawiony na Rysunku 58.b jest w stanie selektywnie wiązać jony rtęci(II). Dowiedziono także, że istnieje możliwość zastosowania tego związku do wykrywania jonów rtęci(II) w obecności takich jonów, jak: srebra(I), miedzi(II), kobaltu(II), niklu(II), kadmu, cynku, manganu(II), glinu i żelaza(III) (Rysunek 58.d).



Rys. 58. a) Widmo fluorescencyjne w acetonitrylu dla makromolekuły bez i w obecności jonów Hg(II) (0, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 24, 30, 35, 40  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w THF-woda (30:70, v/v, 20  $\text{mmol}/\text{dm}^3$  buforu HEPES, pH 7,2); b) szkielet BODIPY przyłączony do 1-aza-4,13-ditia-15-korony-5; c) widmo absorpcyjne w acetonitrylu dla makromolekuły i w obecności jonów Hg<sup>2+</sup> (0, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 24, 30, 35, 40  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w THF-woda (30:70, v/v, 20  $\text{mmol}/\text{dm}^3$  buforu HEPES, pH 7,2); d) widma absorpcyjne w acetonitrylu dla związku w obecności mieszanin wybranych jonów.<sup>98</sup>

<sup>98</sup> Yuan M., Li Y., Li J., Li C., Liu X., Lv J., Xu J., Liu H., Wang S., Zhu D., *Org. Lett.*, 2007, 7, 2314

M. Vedamalai i S.-P. Wu zaproponowali wysoce selektywny fluorescencyjny chemosensor na jony rtęci(II) (Rysunek 59).<sup>99</sup>



Rys. 59. a) Struktura związku selektywnie wiążącego jony rtęci(II); b) widmo fluorescencyjne w obecności wybranych jonów w metanolu wraz z barwą i fluorescencją roztworu zawierającego jony rtęci(II).<sup>99</sup>

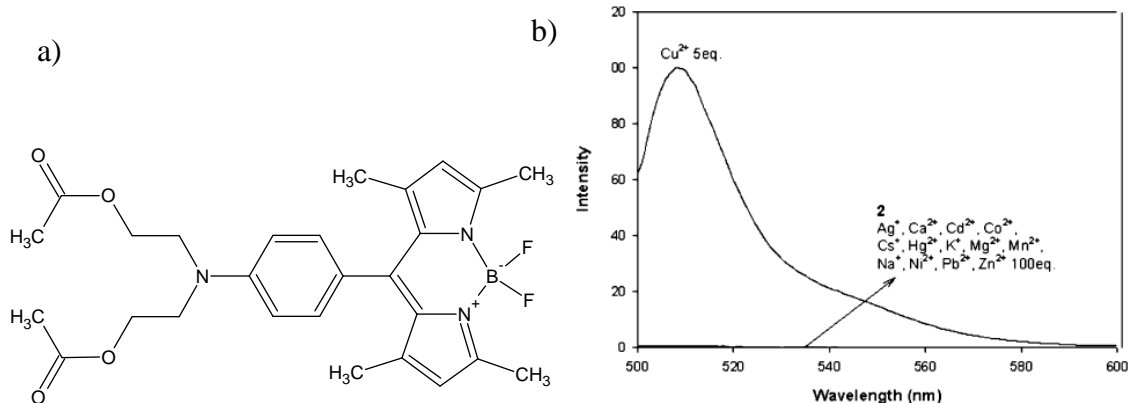
Związek ten w roztworach metanolowych odpowiada w widmie fluorescencyjnym na jony rtęci(II) wykazując selektywność w stosunku do jonów potasu, magnezu, wapnia, kobaltu(II), miedzi(II), żelaza(II), żelaza(III), srebra(I), kadmu, manganu(II), niklu(II), ołowiu(II) oraz cynku. Fluorojonofor został przebadany także pod kątem oddziaływania w środowisku zawierającym pary jonowe, których jednym z elementów był jon rtęci(II), a drugim jeden z pozostałych przebadanych jonów.

➤ jony miedzi(II);<sup>100</sup>

Odkryto, iż dla związku zaprezentowanego na Rysunku 60.a w obecności jonów Cu(II) intensywność fluorescencji (Rysunek 60.b) znacząco wzrasta. Autorzy publikacji przebadali także pochodną bez grup acylowych i zaobserwowali, że wzrost intensywności fluorescencji jest niższy. Prawdopodobną przyczyną takiej sytuacji jest to, iż na detekcję jonów miedzi(II) ma wpływ obecność jonów innych metali, takich jak: ołów(II) i cynk.

<sup>99</sup> Vedamalai M., Wu S.-P., *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 1158

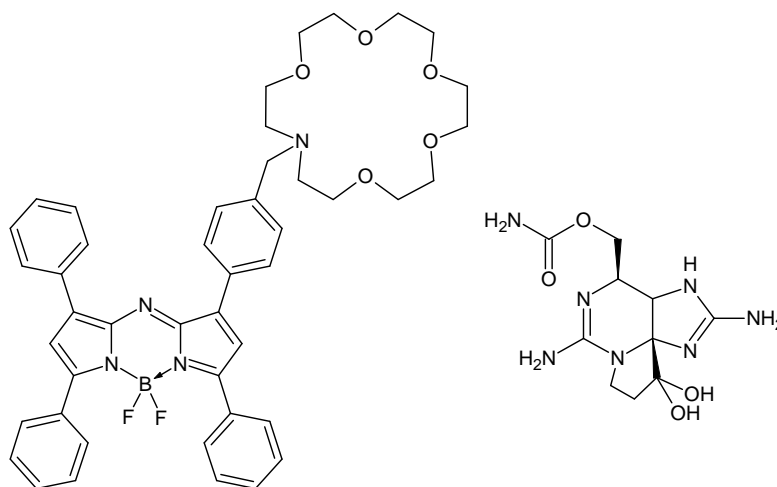
<sup>100</sup> Qi X., Jun E. J., Xu L., Kim S.-J., Hong J. S. J., Yoon Y. J., Hoon J., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2881



Rys. 60. a) 4,4-Difluoro-8-[4-*N,N*-bis-(2-acetoksyetylo)aminofenyl]-1,3,5,7-tetrametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen; b) zmiany w widmie fluorescencyjnym związku w obecności wybranych jonów metali.<sup>100</sup>

➤ związki organiczne;<sup>101</sup>

Pochodne BODIPY wykorzystywane są także do oznaczania toksycznych związków organicznych. Przedstawiona na Rysunku 61. pochodna szkieletu BODIPY połączonego z 1-aza-18-koroną-6 zdolna jest do wiązania pochodnych saksytoksyn.



Rys. 61. Boroazadipirynowy chromofluorojonofor zdolny do wiązania saksytoksyn oraz przykład saksytoksyny.<sup>101</sup>

Saksitoksyny (saksytoksyny) są grupą alkaloidów, zaliczaną do neurotoksyn pochodzenia naturalnego. Toksyny te występują u niektórych gatunków morskich glonów jak również innych gatunków zwierząt morskich ponieważ ulegają w ich organizmach biokumulacji. Jednostką chorobową za którą odpowiedzialne są saksitoksyny jest paralityczne zatrucie mięczakami (PSP - *Paralytic Shellfish Poisoning*). Działanie toksyczne tych

<sup>101</sup> Gawley R.E., Mao H., Mahbulul Haque M., Thorne J.B., Pharr J.S., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 2187



związków polega na blokowaniu kanałów jonowych poprzez oddziaływanie na aksony upośledzające przesyłanie sygnałów nerwowych. Blokady ulega transport jonów sodu pomiędzy komórkami nerwowymi. Oddziaływanie to w rezultacie powoduje paraliż mięśni.

Gawley i inni dowiedli, iż związki zaproponowane przez nich zdolne są do tworzenia kompleksów 1:1 z pozyskiwanymi z mięczaków próbkami toksyn. Proces kompleksowania można śledzić zarówno za pomocą spektroskopii UV-Vis jak i fluorescencyjnej.

#### IV.5. Materiały sensorowe zdolne do wiązania anionów

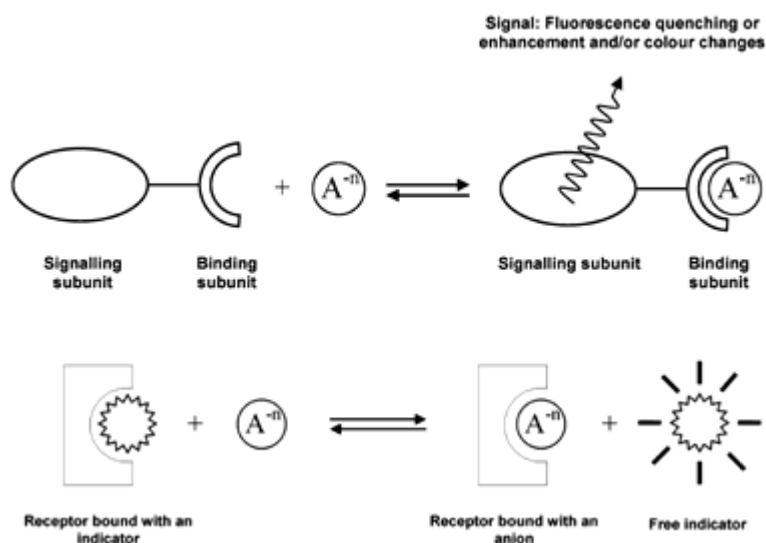
Przez ostatnie kilkanaście lat można zaobserwować, iż temat materiałów czujnikowych dedykowanych na aniony staje się coraz bardziej „popularny”. W rzeczywistości jeżeli do wyszukiwarki American Chemical Society wpisze się frazy “anion sensor” i “cation sensor” pojawi się zbliżona liczba trafień (w zakresie 6 miesięcy). Dzieje się tak z powodu, iż aniony odgrywają fundamentalną rolę w szerokiej gamie procesów chemicznych i biologicznych. W ostatnich latach włożono wiele wysiłku w rozwijanie abiotycznych receptorów indywidualnych anionowych.

Podstawy supramolekularnego podejścia do receptorów anionowych są podobne do tych wykorzystywanych w procesie kompleksowania kationów. Zaobserwować można dwa główne modele materiałów sensorowych (Rysunek 62.): podejście kowalencyjnego przyłączania podjednostki sygnalizacyjnej i podjednostki wiążącej<sup>102</sup> i podejście zastąpienia, gdzie jednostka sygnalizująca związana jest koordynacyjnie z miejscem aktywnego przyłączenia cząsteczki gościa, a w momencie pojawienia się analitu zostaje ona z niego wyparta.<sup>103</sup>

---

<sup>102</sup> na przykład: Bissell R. A., de Silva P., Gunaratne H. Q. N., Lynch P. L. M., Maguire G. E. M., Sandanayake K. R. A. S., *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 187

<sup>103</sup> Wiskur S. L., Ait-Haddou H., Lavigne J. J., Anslyn E. V., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 963



Chemia koordynacji anionów ma pewną specyfikę, którą należy uwzględnić. Podczas projektowania receptora anionów musimy brać pod uwagę kształt i geometrię anionu, który zamierzamy koordynować, pH mierzonego roztworu, hydrofobowość i inne czynniki.<sup>104</sup> Można powiedzieć, że receptory anionowe abiotyczne wykorzystują podobnego typu interakcje jak receptory biologiczne. Oddziaływania te można podzielić na trzy główne grupy:

- oddziaływania elektrostatyczne
- wiązania wodorowe
- oddziaływanie jon-jon z wykorzystaniem centrów metalicznych

#### IV.5.1. Oddziaływania elektrostatyczne w receptorach anionów

Oddziaływania elektrostatyczne w receptorach anionów można wykorzystać, gdy jako miejsce przyłączenia wykorzystamy dodatkowo naładowaną grupę. W literaturze można znaleźć czujniki zależne od pH, takie jak na przykład protonowane aminy<sup>105</sup> lub mniej zależne od pH, takie jak czwartorzędowe sole amoniowe.<sup>106</sup>

<sup>104</sup> Beer P. D., Gale P. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 486

<sup>105</sup> Bazzicalupi C., Bencini A., Bianchi A., Cacchi M., Escuder B., Fusi V., Garcia-Espana E., Giorgi C., Luis S. V., Maccagni G., Marcelino V., Paoletti P., Valtancoli B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6807

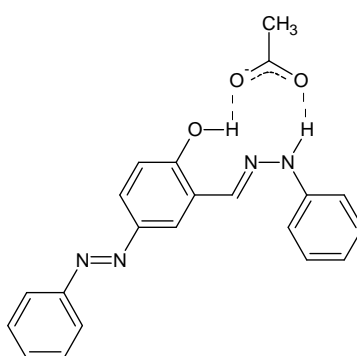
<sup>106</sup> Shinoda S., Tadokoro M., Tsukube H., Arakawa R., *Chem. Commun.*, **1998**, 181

#### IV.5.2. Wiązania wodorowe jako oddziaływania w receptorach anionów

Wiązania wodorowe są najczęściej wykorzystywanym rodzajem oddziaływań w materiałach anionosensorycznych. Wiązanie wodorowe może powstać gdy wodór kowalencyjnie związany z wysoce elektroujemnym atomem oddziałuje z wolną parą elektronową cząstki anionu.

Rodzaje podjednostek wiążących dla wiązań wodorowych:

- aminy i/lub alkohole



**Rys. 63. Proponowany model gość – gospodarz dedykowany do detekcji jonów octanowych.**

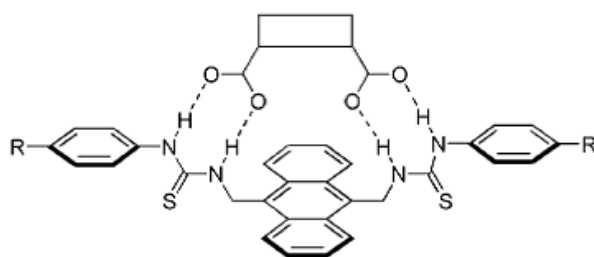
Przykładem podjednostki wiążącej, zawierającej grupy NH i OH w materiale sensorowym, jest zaprezentowany na Rysunku 63. 4-[(*E*)-fenylo diazenylo]-2-[(*E*)-(2-fenylohydrazynylideno)metylo]fenol. Ta pochodna azobenzenu jest zdolna do tworzenia barwnego kompleksu z jonami  $\text{AcO}^-$ .<sup>107</sup> W wyniku oddziaływania z anionami barwa roztworu zmienia się z żółtej na czerwoną.

- amidy i tioamidy

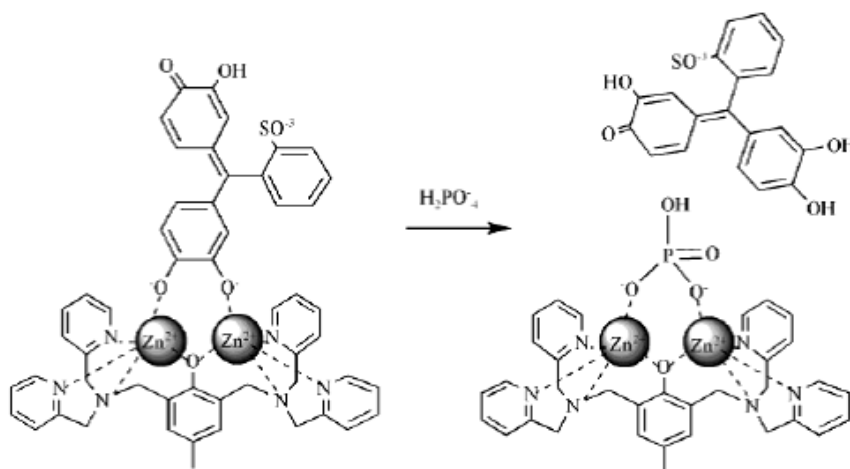
Przykład materiału czujnikowego na jony dikarboksyłanowe z wykorzystaniem grup tiomocznikowych przedstawiony jest na Rysunku 64.<sup>108</sup>

<sup>107</sup> Li Y., Li J., Lin H., Shao J., Cai Z.S., Lin H., *J. Lumin.*, **2010**, 130, 466

<sup>108</sup> Gunnlaugsson T., Davis A. P., O'Brien J. E., Glynn M., *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2449

Rys. 64. Receptor anionów dikarboksyłanowych.<sup>108</sup>

#### IV.5.3. Materiały sensorowe z centrum metalicznym

Rys. 65. Schemat czujnika anionowego z centrum w postaci jonu metalu.<sup>109</sup>

Do detekcji jonów fosforanowych w środowisku wodnym Han i Kim zaproponowali czujnik kolorymetryczny z dwujądrowym kompleksem Zn(II). Do detekcji tworzenia się kompleksu wykorzystano fiolet pirokatecholowy (Rysunek 65.). W trakcie miareczkowania barwa roztworu zmienia się z niebieskiej na żółtą.<sup>109</sup>

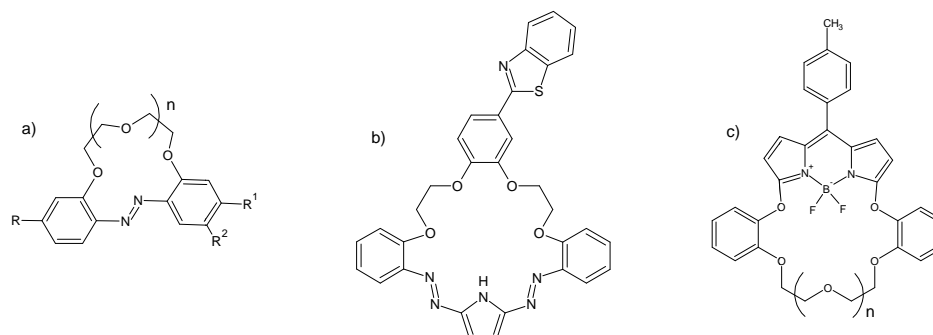
<sup>109</sup> Han M. S., Kim D. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3809

## V. Cele i zakres pracy

Chromojonofory i fluorojonofory, związki które są zdolne do zmiany absorpcji i/lub fluorescencji w obecności cząsteczek gości, mają wiele potencjalnych zastosowań, np. w chemii analitycznej, w ochronie środowiska lub też w analityce medycznej (klinicznej). Pod tym względem, nie tylko związki zdolne do oddziaływania z kationami metali 1. i 2. grupy układu okresowego pierwiastków, ważnych dla fizjologii organizmów żywych, ale także analogiczne związki zaprojektowane jako wskaźniki dla metali ciężkich, w tym metali z grup przejściowych, były badane w ciągu ostatnich lat.

W pracy jako cel postawiłem sobie przebadanie pod kątem zastosowania w analityce jonów trzech grup nowo zaprojektowanych i zsyntetyzowanych związków (Rysunek 66.):

- nowe makrocykliczne związki z fragmentem odpowiedzialnym za barwę,
- nowe makrocykliczne związki z fragmentem odpowiedzialnym za barwę i fragmentem odpowiedzialnym za fluorescencję,
- nowe makrocykliczne związki z fragmentem odpowiedzialnym jednocześnie za barwę i fluorescencję.



**Rys. 66. Schematyczne przedstawienie przykładów związków projektowanych w ramach przeprowadzonych prac.**

Zaprojektowane związki przebadalem pod kątem zastosowania jako potencjalne materiały czujnikowe, wykorzystywane przy analizie ilościowej i jakościowej kationów metali, jak również jako materiały do czujników przeznaczonych do detekcji i oznaczania organicznych oraz nieorganicznych anionów z wykorzystaniem technik spektroskopowych (UV-vis i fluorescencji).



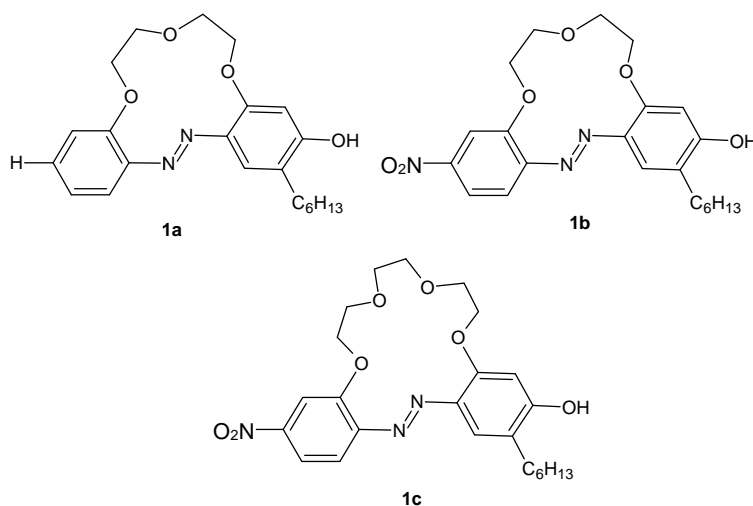


## VI. Otrzymane wyniki i ich dyskusja



### VI.1. Azobenzokorony z peryferyjną grupą OH

Etery koronowe zawierające wbudowane jako część makrocyklu fragmenty azobenzenowe znane są ze swoich właściwości kompleksowania jonów metali. Makrocykle zawierające 2,2'-azobenzen lub 4,4'-azobenzen zostały otrzymane i opisane w literaturze. Można znaleźć także kilka wzmianek o azokoronach, których struktura oparta jest na fragmencie azofenolowym. Chromojonofory te posiadają albo peryferyjną grupę azową z grupą OH skierowaną do wnęki molekularnej lub też grupę  $-N=N-$  wbudowaną w makrocykl, a grupę OH na zewnątrz makrocyklu. Modyfikacją tego ostatniego układu są przedstawione na Rysunku 67. związki **1 a-c**.

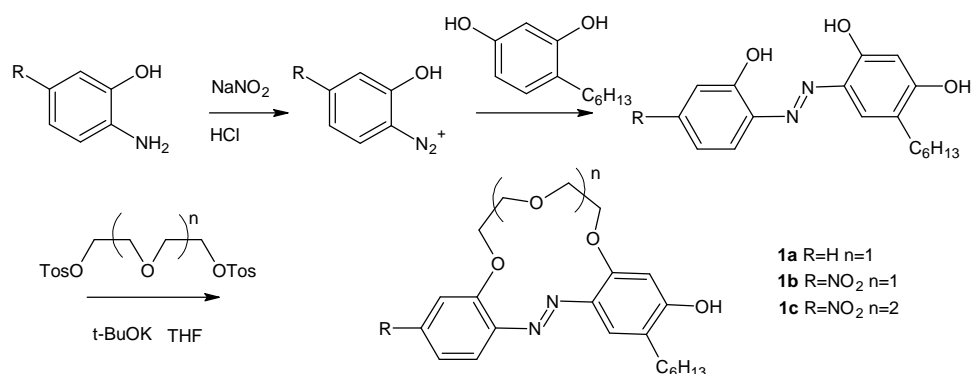


Rys. 67. Schematy struktur związków **1 a-c**.

Celami postawionymi przed związkami **1 a-c** było:

- sprawdzenie jak obecność grupy *n*-heksylowej w pozycji *orto* do „zewnątrznej” grupy hydroksylowej wpływa na proces kompleksowania kationów metali i wybranych anionów;
- sprawdzenie wpływu dodatkowej grupy funkcyjnej - NO<sub>2</sub> - umiejscowionej w pozycji 4' na proces kompleksowania kationów metali i wybranych anionów.

## VI.1.1. Synteza



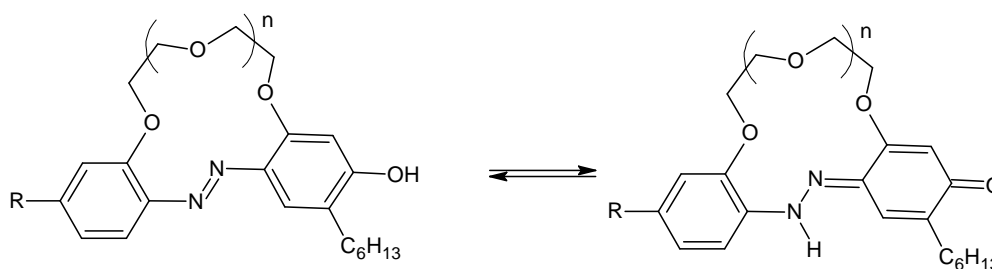
Rys. 68. Synteza azobenzokoron z peryferyjną grupą OH – pochodnych 4-heksyloresorcynolu.

Synteza azobenzokoron z peryferyjną grupą hydroksylową w jednym z pierścieni benzenowych, pokazana na Rysunku 68., została opracowana przez E. Luboch.<sup>110</sup> 2-Aminofenol lub 2-amino-5-nitrofenol diazowano i sprzęgano z 4-heksyloresorcynolem. 5-Heksylo-2,2',4-trihydroksyazobenzen i 5-heksylo-2,2',4-trihydroksy-4'-nitroazobenzen otrzymywano z ilościową wydajnością. Związki te zostały wykorzystane w reakcji Williamsona połączonej z makrocyklizacją. Reakcję eteryfikacji, z udziałem odpowiednich ditosylopo pochodnych glikoli etylenowych prowadzono w THF w obecności *tert*-butanolanu potasu. Cykliczne produkty **1a**, **1b** i **1c** otrzymywano z niezbyt wysokimi wydajnościami (do kilkunastu procent) ale synteza była prosta i tania. Otrzymanie w ten prosty sposób azomakrocycli z wolną grupą OH było możliwe dzięki obecności podstawnika (*n*-heksyl, zawada przestrzenna) w pozycji *orto* do grupy OH. Bez obecności tego podstawnika nie obserwowano w analogicznej reakcji powstawania 13- i 16-członowych hydroksyazobenzokoron.

## VI.1.2. Badania spektroskopowe

Jak już wcześniej wspomniano azobenzokorony z podstawnikiem protonowym (takim jak grupa hydroksylowa) w pozycjach *para* lub *orto* zdolne są do przemiany tautomerycznej (Rysunek 69.).

<sup>110</sup> Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Rzymowski T., *Tetrahedron*, **2009**, 65, 10671

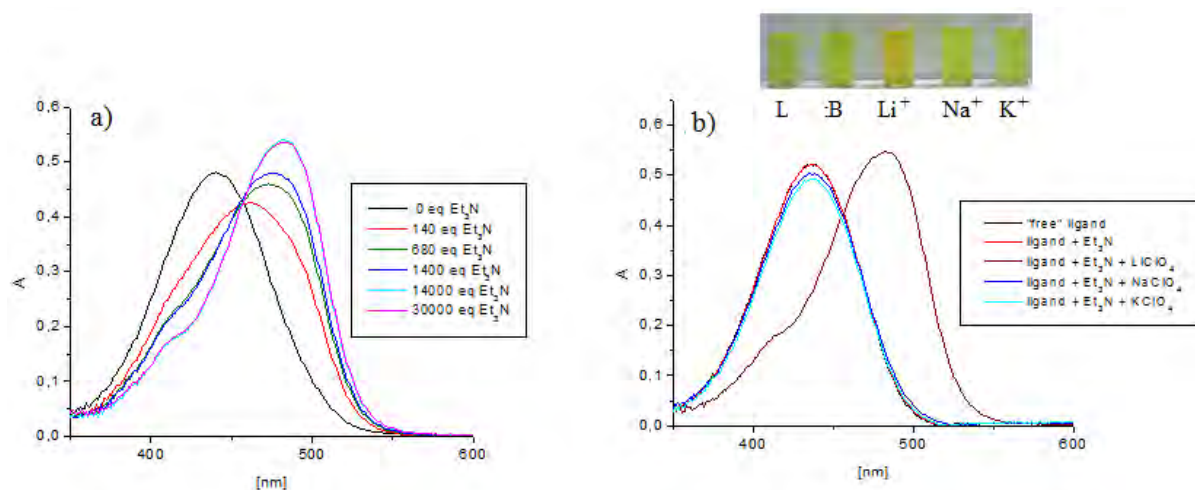


Rys. 69. Równowaga tautomeryczna dla hydroksyazobenzokoronowych eterów.

Transformacja do formy chinonowo-hydrazonewej powoduje przesunięcie pasma absorpcji w kierunku większych długości fali, w stosunku do formy hydroksy-azo. Właściwości kompleksujące związków **1a**, **1b** i **1c** zostały przebadane w obojętnym acetonitrylu i acetonitrylu zawierającym zasadę ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-vis i spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR.

Dla związku **1a** – 13-członowej pochodnej bez podstawnika EWG – w neutralnym acetonitrylu nie zaobserwowano znaczących zmian widmowych w zakresie UV-Vis, w obecności chloranów(VII) metali alkalicznych. Nie zaobserwowano także wpływu dodatku trietyloaminy na widmo absorpcyjne związku **1a**.

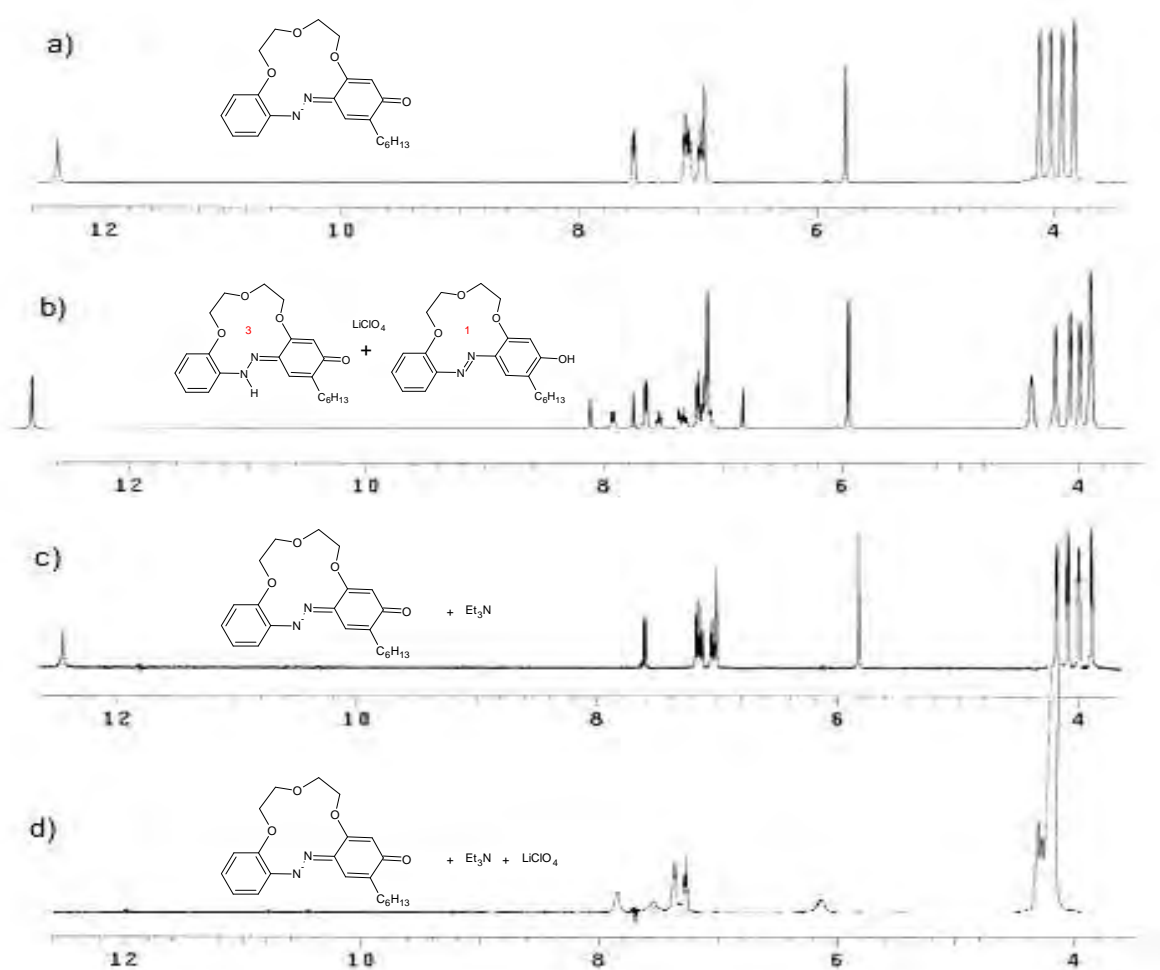
Jednakże, gdy jako rozpuszczalnik użyto acetonitryl z dodatkiem zasady organicznej ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) stwierdzono, iż związek **1a** jest zdolny do selektywnej interakcji z jonami litu w relacji do jonów sodu i potasu (Rysunek 70.b.).



Rys. 70. a) Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **1a** ( $C_L = 17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności chloranu(VII) litu ( $C_{\text{Li}} = 8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu z dodatkiem zasady organicznej; b) zmiany w widmie absorpcyjnym związku **1a** ( $C_L = 17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności chloranów(VII) jonów metali alkalicznych ( $C_{\text{M}^+} = 8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu z 14000 eq  $\text{Et}_3\text{N}$ .

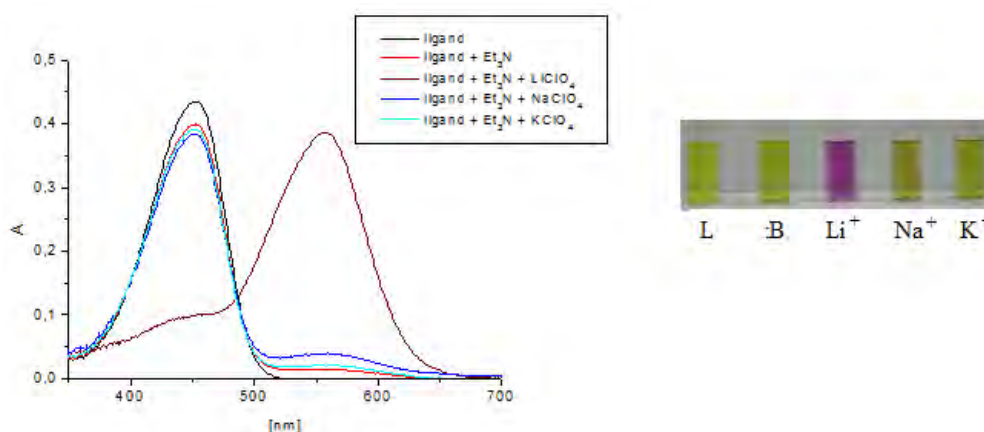
Eksperymentalnie (Rysunek 70.a) ustalono, że największe zmiany w widmie absorpcyjnym w obecności soli litu obserwowane są przy dodatku około 14000 eq mol/mol zasady organicznej. W takich warunkach stała trwałości kompleksu z chloranem(VII) litu (log K) równa jest około ~2,5, z separacją maksimów absorpcji dla liganda i kompleksu równą 46 nm. Na rysunku zaprezentowano również zmiany barwy roztworu, odpowiadające roztworom związku w obecności zasady i soli wybranych kationów metali 1. grupy układu okresowego.

Z badań spektroskopowych wykonanych techniką  $^1\text{H}$  NMR wywnioskowano, iż występujący wyłącznie w formie chinonowo-hydrazonewej w neutralnym acetonitrylu związek **1a** w obecności soli litu, w neutralnym acetonitrylu, występuje w dwóch formach tautomerycznych: chinonowo-hydrazonewej i azo-fenolowej w stosunku molowym 3:1. W przypadku dodatku do tego roztworu trietyloaminy zaobserwowano występowanie tylko jednej formy – najprawdopodobniej zdeprotonowanej formy chinonowo-hydrazonewej oddziałującej z jonami litu (Rysunek 71.).



Rys. 71. Wykresy widm  $^1\text{H}$  NMR (d-acetonitrylu): a) **1a** w acetonitrylu; b) **1a** w obecności chloranu(VII) litu; c) **1a** w obecności trietyloaminy; d) **1a** w obecności trietyloaminy i chloranu(VII) litu.

Takie same eksperymenty zostały przeprowadzone dla 13-członowej-azobenzokorony z podstawnikiem typu elektroakceptorowego ( $\text{NO}_2$ ) w pozycji 4' pierścienia benzenowego (związek **1b**). W czystym acetonitrylu zaobserwowano tylko niewielkie zmiany, spowodowane miareczkowaniem za pomocą soli litu. Tak, jak to miało miejsce dla związku **1a**, wykonano także badania w obecności zasady organicznej  $\text{Et}_3\text{N}$  (Rysunek 72.). Dla związku **1b** stwierdzono niewielkie zmiany w widmie absorpcyjnym wolnego liganda w obecności trietyloaminy (czerwona linia na Rysunku 72.). W eksperymentach polegających na miareczkowaniu roztworu związku w acetonitrylu z dodatkiem soli litowców, za pomocą zasady organicznej z kontrolą absorpcyjną ustalono, iż zmiany mają miejsce w roztworach zawierających jony litu i znacznie mniejsze sodu (Rysunek 73.).

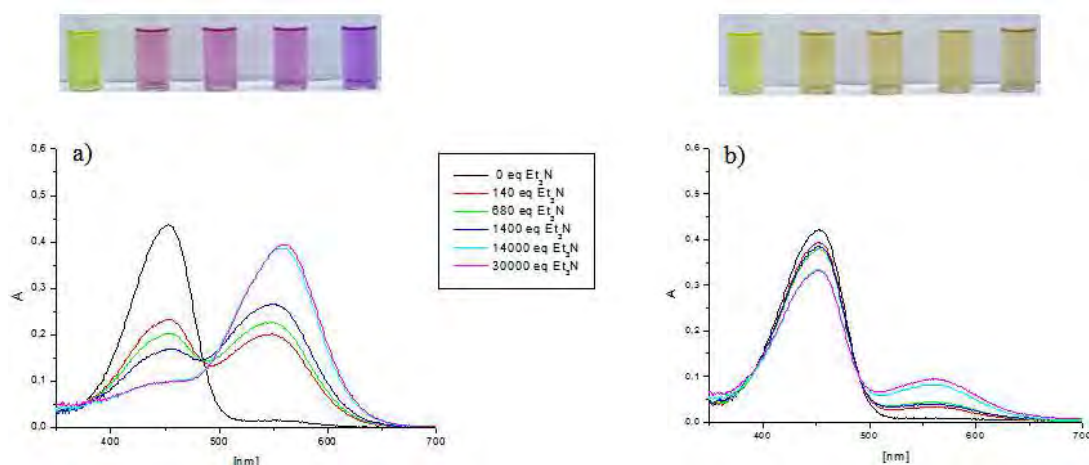


**Rys. 72.** Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **1b** ( $C_L=17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności jonów litowców ( $C_{M^+}=8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu z 4000 eq  $\text{Et}_3\text{N}$  i odpowiadające im barwy roztworów.

Najmniejszy wpływ jonów sodu na oznaczanie jonów litu uzyskano przy  $\sim 4000$  mol ekwiwalentów zasady organicznej. W takich warunkach maksima absorpcyjne związku **1b** i jego kompleksu z jonami litu rozdzielone są o 95 nm, co odpowiada zmianie barwy roztworu z żółtej (związek **1b** z nadmiarem  $\text{Et}_3\text{N}$ ) na różowo-fioletową. W takim przypadku zastosowanie podstawnika typu EWG polepsza rozdzielenie pasm absorpcji liganda i kompleksu z litem, z jednoczesnym niewielkim obniżeniem selektywności w stosunku do jonów sodu.

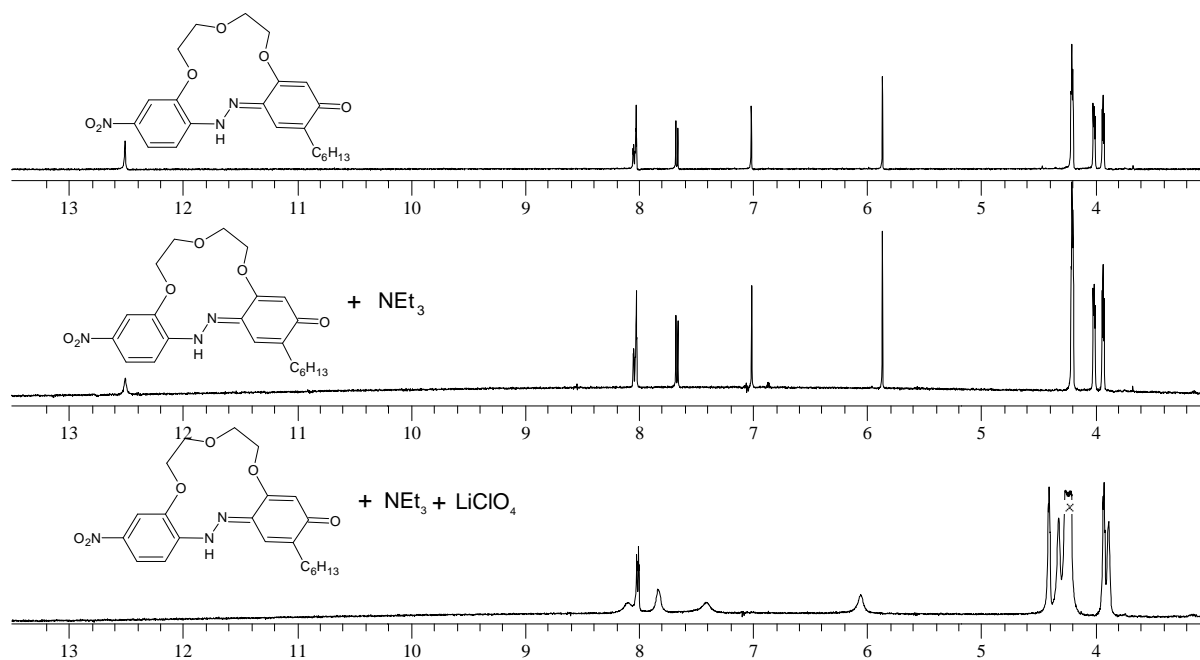
Proces kompleksowania jonów litu przez związek **1b** został przestudiowany także za pomocą spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR (Rysunek 74.). W acetonitrylu, z nadmiarem chloranu(VII) litu, zaobserwowano tylko niewielkie przesunięcie sygnałów pochodzących od formy hydrazonowej, w kierunku wyższych wartości ppm. Na Rysunku 74. zaprezentowano różnice

w widmach  $^1\text{H}$  NMR dla związku **1b** w d-acetonitrylu, w obecności  $\text{Et}_3\text{N}$ , a także w obecności zarówno zasady organicznej, jak i chloranu(VII) litu.



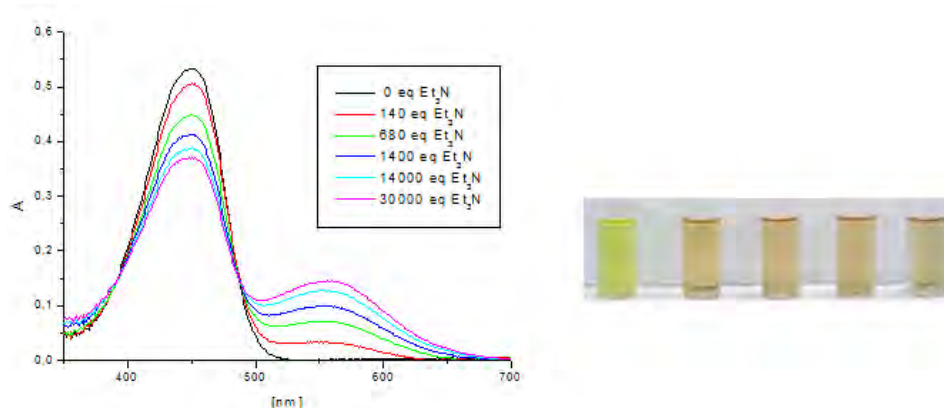
**Rys. 73.** Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **1b** ( $C_L=17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności jonów litu (a) i sodu (b) ( $C_{M^+}=8,75 \text{mmol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu przy różnych stężeniach  $\text{Et}_3\text{N}$  oraz odpowiadające im barwy roztworów.

Dodatek zasady organicznej do roztworu związku **1b** nie powoduje znaczących zmian w widmie  $^1\text{H}$  NMR. Jednakże dodatek soli litu do takiego układu powoduje poszerzenie pików pochodzących od protonów aromatycznych, ich niewielkie przesunięcie oraz zanik sygnału pochodzącego od protonu NH (powyżej 12 ppm).



**Rys. 74.** Badania  $^1\text{H}$  NMR (d-acetonitryl): **1b** (górze); **1b** w obecności trietyloaminy (środek); **1b** w obecności zarówno trietyloaminy jak i chloranu(VII) litu (dół).

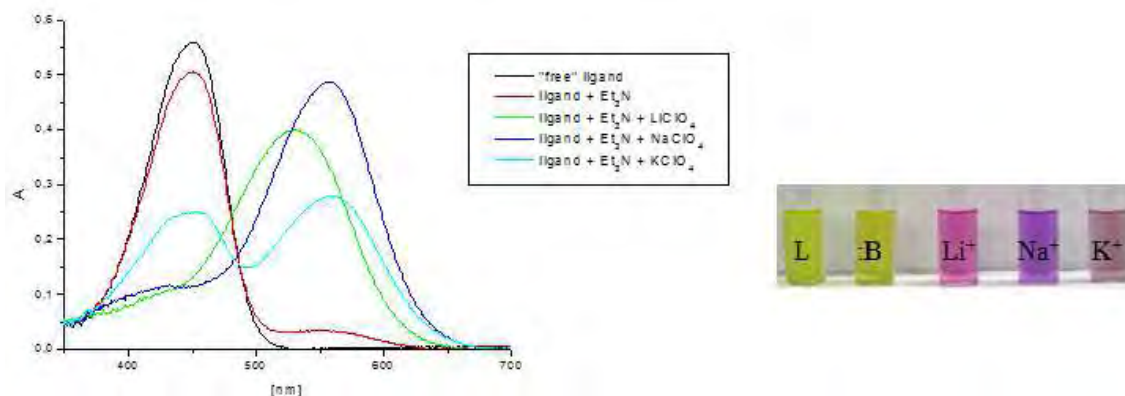




Rys. 75. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **1c** ( $C_L=17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu z różnymi stężeniami  $\text{Et}_3\text{N}$  wraz z odpowiadającymi im barwami roztworów.

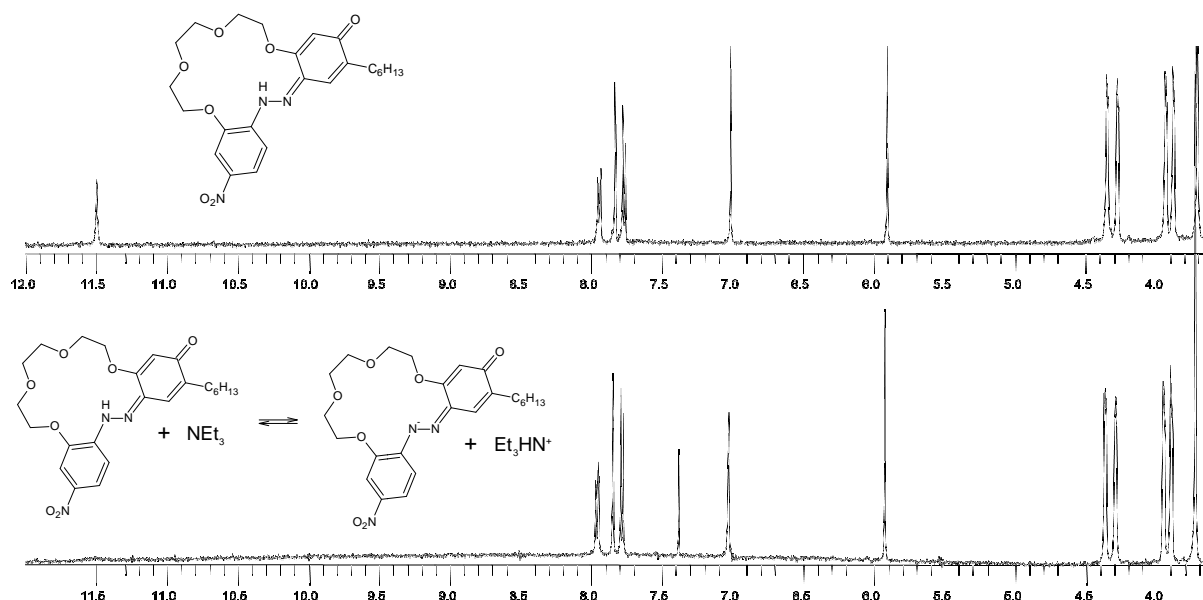
W trakcie badań nad 16-członową azobenzokoroną z grupą nitrową w pozycji 4'-związek **1c** - obserwowano także tylko niewielkie zmiany po dodaniu do jej roztworów w neutralnym acetonitrylu soli metali 1. grupy układu okresowego. Proces kompleksowania jonów metali został przebadany także w obecności organicznej zasady. W przypadku związku **1c** dodatek organicznej zasady spowodował większe zmiany widmowe, niż w przypadku 13-członowego analogu **1b** (Rysunek 75.).

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, iż już dodatek około 140 mol/mol (~30 razy mniej niż dla związku **1b**) zasady organicznej powoduje zróżnicowanie widm uzyskanych w obecności chloranów(VII) litu, sodu i potasu. Maksymalne przesunięcia pasm absorpcji (ligand-kompleks) są równe odpowiednio 80, 106 oraz 112 nm (Rysunek 76.). Zwiększenie luki molekularnej skutkuje, w tym przypadku, zmniejszeniem selektywności na mieszaninę soli litowców, na korzyść uniwersalności w zastosowaniu związku **1c** jako materiału sensorowego do oznaczania różnych wielkościowo jonów metali alkalicznych.

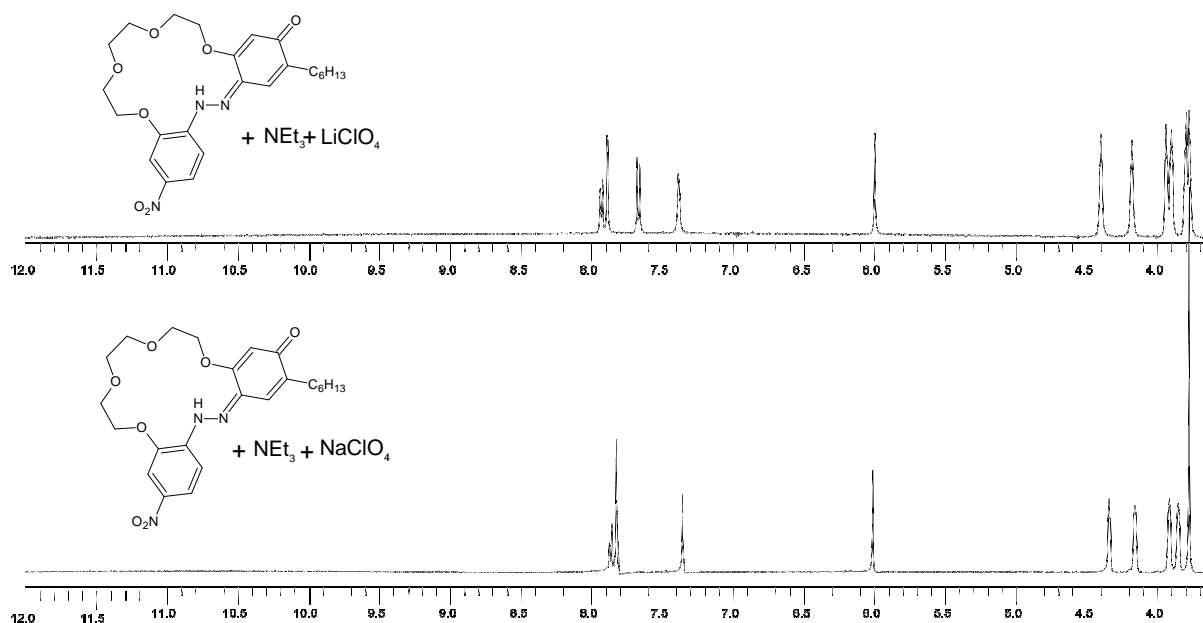


Rys. 76. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **1c** w obecności nadmiaru jonów metali alkalicznych ( $C_{M^+}=8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) i 140 eq  $\text{Et}_3\text{N}$  w acetonitrylu. Zmiany barwy roztworów **1c** w obecności trietyloaminy i chloranów(VII) metali 1. grupy układu okresowego.

Analizie poddano także widma  $^1\text{H}$  NMR związku **1c**, związku **1c** z dodatkiem  $\text{Et}_3\text{N}$ , a także z dodatkiem  $\text{Et}_3\text{N}$  wraz z  $\text{LiClO}_4$  lub  $\text{NaClO}_4$ .



Rys. 77.  $^1\text{H}$  NMR (d-acetonitryl): związku **1c** (wyższe); **1c** w obecności trietyloaminy (niższe).



Rys. 78.  $^1\text{H}$  NMR (d-acetonitrylu): związek **1c** z  $\text{Et}_3\text{N}$  i chloranem(VII) litu (wyższe); związek **1c** z  $\text{Et}_3\text{N}$  i chloranem(VII) sodu (niższe).

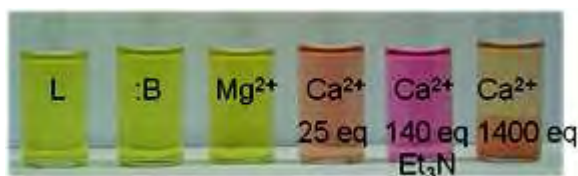
W widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **1c** w obecności  $\text{Et}_3\text{N}$  (Rysunek 77. dolny) sygnał pochodzący od protonu NH jest praktycznie niewidoczny. W dodatku zaobserwować można pojawienie się nowego pik w pobliżu 7,4 ppm, utworzonego kosztem intensywności pik



przy 7,0 ppm. Złożenie tych dwóch elementów może prowadzić do stwierdzenia, iż w tym przypadku występuje forma częściowo zdeprotonowana.

W obecności soli litu i sodu sygnały protonów przy 7,0 ppm i przy 11,5 ppm zanikają. Zaobserwować można także zmianę pozycji pików pochodzących zarówno od protonów aromatycznych jak i od protonów eterowych (Rysunek 78.).

Wszystkie z zaprezentowanych azokoron zostały przebadane pod kątem powinowactwa do jonów dwuwartościowych - magnezu i wapnia, w warunkach analogicznych, jak dla eksperymentów z jonami jednowartościowymi. Dla związków **1a** i **1b** konieczność użycia dużych nadmiarów zasady organicznej powodowała wytrącanie zawiesin wodorotlenków. W przypadku 16-członowej pochodnej **1c** nie odnotowano znaczących zmian w barwie i widmie absorpcyjnym roztworów zawierających sole magnezu. Jednakże obecność chloranu(VII) wapnia w roztworze powoduje zmianę barwy roztworu z żółtej na czerwoną, co połączone jest z przesunięciem maksimum absorpcji o 75 nm (dla 25 eq mol  $\text{Et}_3\text{N}$ ). Zwiększając stężenie trietyloaminy do 140 equiv można zaobserwować powolną zmianę barwy na różową, czemu towarzyszy pojawienie się drobnej zawiesiny, a przy osiągnięciu 1400 równoważników molowych obserwuje się całkowitą sedymentację osadu (Rysunek 79.).

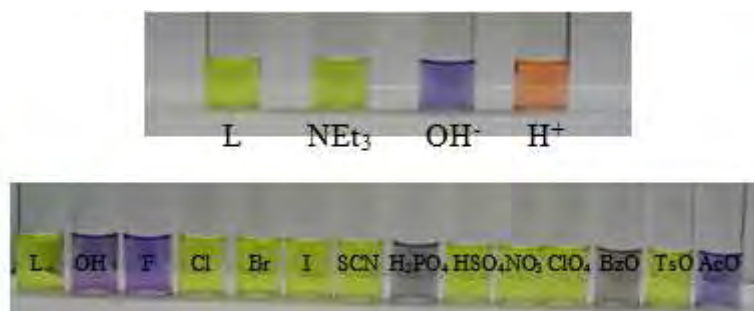


Rys. 79. Zmiany barw roztworów związku **1c** w acetonitrylu z solami wapnia i magnezu w środowisku zalkalizowanym zasadą organiczną.

Dla związków **1a-c** wykonano spektroskopowe badania mające na celu sprawdzenie zdolności kompleksowania anionów przez te makrocykle. W przypadku makromolekuły **1a**, 13-członowej pochodnej z wolną grupą OH, uzyskano tylko niewielką zmianę barwy roztworu w acetonitrylu, w obecności anionów  $\text{OH}^-$  (Rysunek 80.). W widmie UV-vis piki pochodzące od liganda bez i w obecności jonów wodorotlenkowych są słabo rozdzielone.



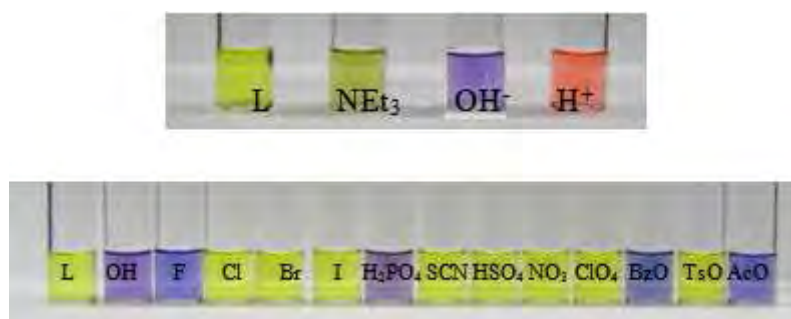
Rys. 80. Zmiany barw roztworów związku **1a** w acetonitrylu z  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$ .



Rys. 81. Zmiany barw roztworów związku **1b** w acetonitrylu z  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  oraz wybranym anionami.

Związek **1b** wykazuje większe zróżnicowanie w obecności anionów pod względem zmian kolorystycznych niż analog **1a**. Przebadano zdolność kompleksowania trzynastu anionów, takich jak:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BzO}^-$ ,  $\text{TsO}^-$  i  $\text{AcO}^-$ . Dla związku **1b** w obecności jonów wodorotlenkowych, fluorkowych i octanowych zaobserwowano zmianę barwy roztworu z żółtej na fioletowo-niebieską, natomiast w przypadku jonów diwodorofosforanowych(V) i benzoesanowych barwa roztworu uległa zmianie z żółtej na fioletową (Rysunek 81).

Podobne zmiany barwy odnotowano dla związku **1c** (Rysunek 82.). Z powodu braku znaczących różnic w wyglądzie widma absorpcyjnego ligandów z poszczególnymi anionami zaprezentowano tylko jakościowe (zmiany barwy) testy. Jednakże warto zauważyć, iż umieszczenie w pozycji 4' podstawnika EWG umożliwi szerszą interakcję pomiędzy molekułą liganda a anionami. Brak różnic w selektywności pomiędzy 13- a 16-członową pochodną może wskazywać na brak istotnego udziału części eterowej w interakcji. Dodatkowo różne kształty i rodzaj anionów (nieorganiczne/organiczne) oddziałujących ze związkami **1b-c** może sugerować, iż właściwości te nie determinują możliwości powstawania kompleksów.



Rys. 82. Zmiany barwy roztworów związku **1c** w acetonitrylu z  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  oraz wybranymi anionami.



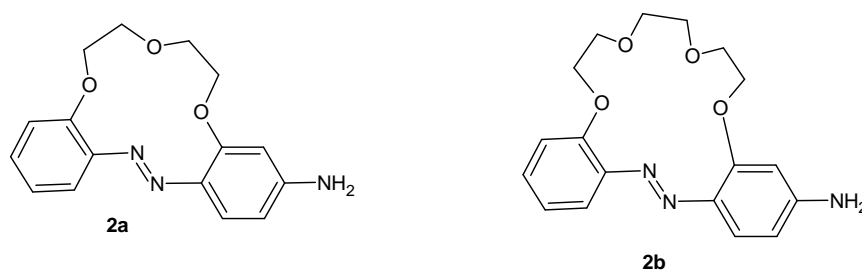
### VI.1.3. Wnioski

- Makrocycliczne związki **1a** i **1b** selektywnie wiążą jony litu, w stosunku do jonów sodu i potasu w zasadowym ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) acetonitrylu. Większe spektralne różnice związane z interakcją z jonami litu można zaobserwować dla roztworów związku **1b** – z grupą nitrową w położeniu 4'.
- Jony wapnia i magnezu nie interferują przy tworzeniu kompleksów litu w przypadku związków **1a-b**.
- Widma absorpcyjne 16-członowej pochodnej **1c** wykazują znaczące zmiany, zarówno w obecności jonów litu, sodu, jak i potasu w obecności mniejszej ilości trietyloaminy, niż dla pochodnej 13-członowej. Oznacza to, iż zwiększenie wnęki molekularnej zwiększa czułość, jednocześnie zmniejszając selektywność badanego związku.
- Związki **1b** i **1c** zdolne są do interakcji z jonami wodorotlenkowymi, fluorkowymi, diwodorofosforanowymi(V), benzoesanowymi i octanowymi, ze zmianą barwy roztworów z żółtej na fioletowo-niebieską lub fioletową. Brak zależności od wielkości wnęki molekularnej może sugerować brak istotnych interakcji z eterową częścią makromolekuł. W anionach wywołujących zmianę barwy brak jest wyraźnego typu dotyczącego preferowanej geometrii, rodzaju (organiczny/nieorganiczny) lub ilości miejsc wiążących.
- 13-członowa azokorona **1a**, podobnie jak miało to miejsce w przypadku znanych z literatury: 13-członowej korony niepodstawionej (**A**), 13-członowej korony zawierającej grupę OH w pozycji 4 (**G**) oraz 13-członowej korony zawierającej grupę OH w pozycji 3 i grupę *tert*-butylową w pozycji 5 (**F**), selektywnie odpowiada na jony litu w roztworze acetonitrylowym, w środowisku zasadowym. Podobnie jak dla azobenzokorony **F** i azobenzokorony **G** obserwuje się batochromowe przesunięcie widma kompleksu w porównaniu z widmem liganda. Przesunięcia te można ułożyć w ciągu  $\text{A} < \text{G} < \text{F} = \mathbf{1a}$ . Kompleks związku **1a** z jonami litu charakteryzuje się najniższą stałą trwałości z dotychczas przebadanych. Związek **1a** oddziałuje także z jonami magnezu i wapnia (podobnie jak związek **G**) jednakże użyty nadmiar trietyloaminy powoduje wytrącenie się odpowiednich wodorotlenków metali.

- 13-członowa azokorona **1b**, dzięki wprowadzeniu grupy EWG w pozycję 4', zwiększa ponad dwukrotnie wielkość przesunięcia batochromowego (w stosunku do związków **F** i **1a**) związanego z oddziaływaniem z jonami litu, dodatkowo wpływając na zmniejszenie ilości zasady niezbędnej do osiągnięcia widma granicznego.
- 16-Członowa azobenzokorona **1c** podobnie jak jej analog znany z literatury (**A'**) odpowiada spektralnie na jony litu, sodu, potasu i wapnia. W związku z wprowadzeniem do układu chromoforowego podstawników: NO<sub>2</sub> (pozycja 4'), OH (pozycja 4) oraz *n*-heksylowego (pozycja 5) zmienia się charakter odpowiedzi spektralnej z hiperchromowo-batochromowej na batochromową. Obserwowana dla związku **G'** selektywność na jony litu i sodu (względem jonów potasu) w przypadku związku **1c** nie występuje.

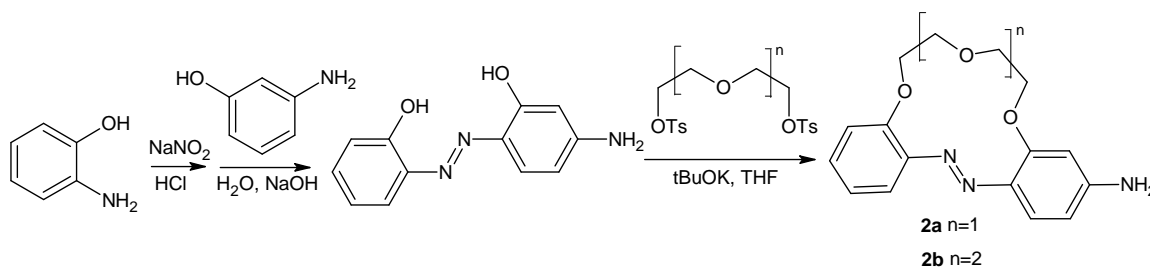
## VI.2. Azobenzokorony z peryferyjną grupą -NH<sub>2</sub>

W związkach **2a**, **2b** przedstawionych na Rysunku 83. wprowadzono w pozycję 4 ugrupowanie aminowe. Celem postawionym przed badaniami dotyczącymi tych związków było sprawdzenie, jak wprowadzenie grupy EDG innej niż OH wpłynie na proces kompleksowania kationów metali oraz nieorganicznych i organicznych anionów.



Rys. 83. Struktury związków **2a** i **2b**.

### VI.2.1. Synteza



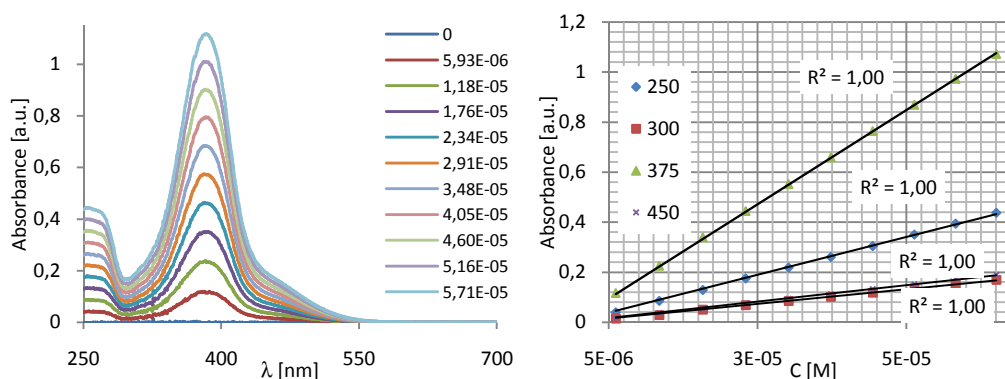
Rys. 84. Synteza azobenzokoron z peryferyjną grupą aminową.

Synteza azobenzokoron z przyłączoną grupą aminową pokazana na Rysunku 84., została opracowana przez E. Luboch.<sup>111</sup> 2-Aminofenol diazowano i sprzęgano z 3-aminofenolem. 4-Amino-2,2'-dihydroksyazobenzen, powstający z wydajnością ok. 50% wydzielono z surowej mieszaniny produktów, zawierającej znaczne ilości izomerycznego 2-amino-2',4-dihydroksyazobenzenu (~40%) metodami chromatograficznymi. 4-Amino-2,2'-dihydroksyazobenzen poddano reakcji eteryfikacji połączonej z makrocyklizacją. Reakcje prowadzono z odpowiednimi ditylopo pochodnymi w THF w obecności *tert*-butanolanu potasu. Aminoazobenzokorony **2a** i **2b** otrzymano z wydajnościami odpowiednio 32% i 24%.

13-Członowa aminopochodna (związek **2a**) posiada w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego jedno, główne, szerokie pasmo absorpcji w zakresie od 315 do 435 nm z maksimum przy 384 nm ( $\epsilon = 1,92 \text{ E}^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) i drugie mniej intensywne, rozciągające się od 435 do 555 nm, bez wyraźnie zaznaczonego maksimum.

### VI.2.2. Badania spektroskopowe

Jak to zostało pokazane na Rysunku 85. roztwory związku **2a** w acetonitrylu spełniają prawo Beer-Lambert-Bouguer w zakresie absorbancji od 0 do 1 [a.u.]. Związki **2a** i **2b**, podobnie jak to miało miejsce w przypadku związków **1a-c**, zdolne są do tautomerii protonu.

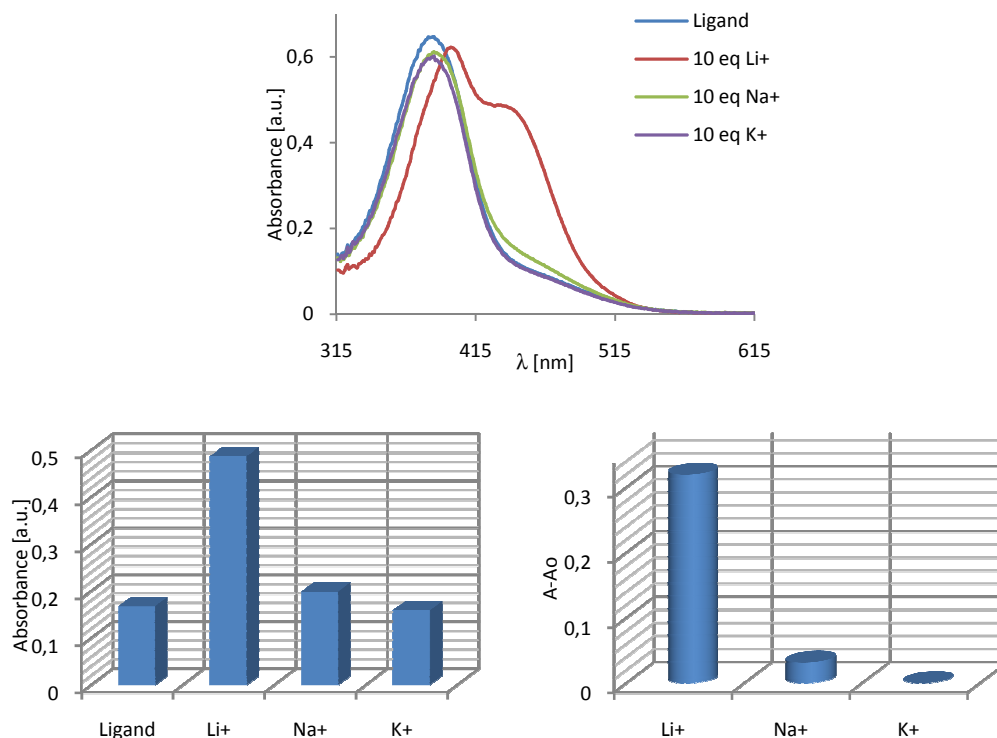


Rys. 85. Widma absorpcyjne związku **2a** w acetonitrylu i zależność absorbancji od stężenia dla wybranych długości światła.

Dla związków **2a** i **2b** przebadano oddziaływanie z dwunastoma kationami metali z różnych grup układu okresowego i trzynastoma anionami organicznymi lub nieorganicznymi, z różną wielkością i geometrią (struktury 3D).

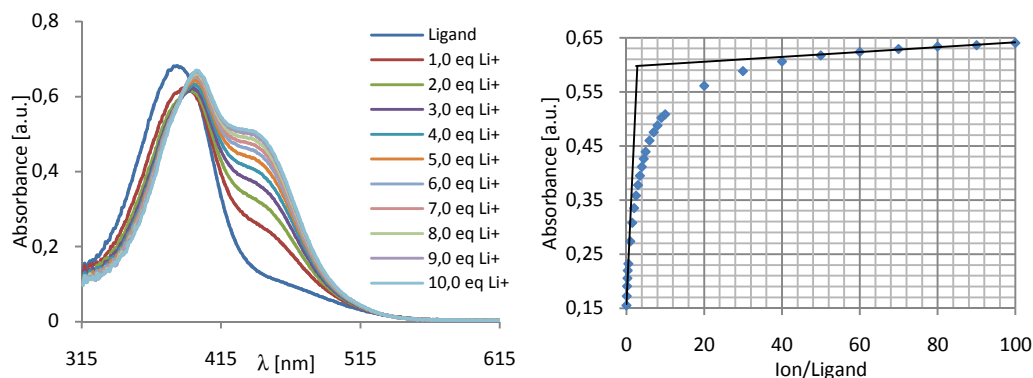
<sup>111</sup> Wagner-Wysiecka E., Rzymowski T., Szarmach M., Fonari M. S., Luboch E.- praca wysłana do *Sens. Actuators B*

13-członowa azobenzokorona (**2a**) podobnie, jak wcześniej opisane pochodne o tej samej wielkości luki molekularnej zdolna jest do kompleksowania jonów litu (Rysunek 86.) co doskonale widać po zmianie widma absorpcyjnego.

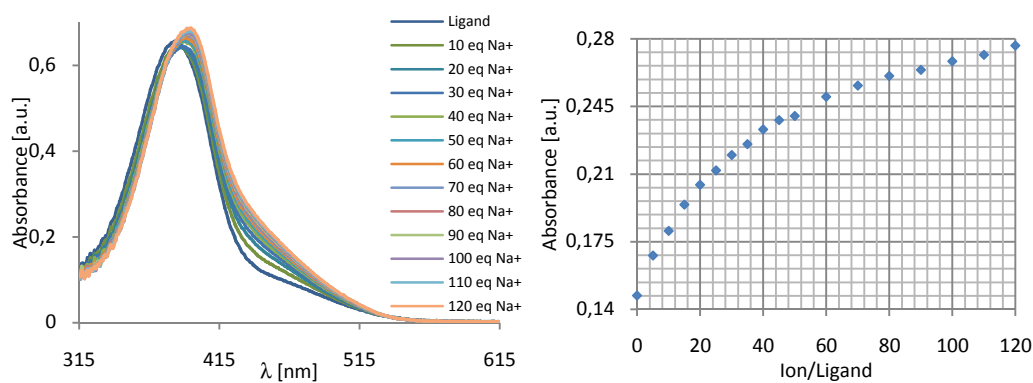


**Rys. 86. (górn)** Widmo absorpcyjne związku **2a** ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności 10 molowych ekwiwalentów chloranów(VII) litu, sodu, potasu w acetonitrylu; (lewy dół) absorbancja dla  $\lambda=430$  nm; (prawy dół) różnica w intensywności absorbancji pomiędzy próbką z jonem, a wolnym ligandem.

W trakcie miareczkowania roztworu związku **2a** roztworem chloranu(VII) litu pojawiają się dwa nowe pasma absorpcyjne z maksimami odpowiednio przy 400 nm i 435 nm (Rysunek 87.). Dla wykreślonej krzywej miareczkowania dla 435 nm punkt równoważnikowy otrzymujemy dla stechiometrii 1:3 [L:M], natomiast gdy taką krzywą wykreśli się dla długości 400 nm zauważalne są dwa punkty przegięcia: pierwszy z obniżeniem intensywności absorpcji do osiągnięcia stechiometrii 1:1, a następnie wzrost intensywności absorpcji bez wyraźnie zaznaczonego punktu przegięcia. Taki układ może wskazywać na powstawanie kompleksu o stechiometrii 1:1 i dalsze oddziaływanie kompleksu z nadmiarem soli.



Rys. 87. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C = 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) litu ( $C = 1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 435 nm.



Rys. 88. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C = 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) sodu ( $C = 3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 391 nm.

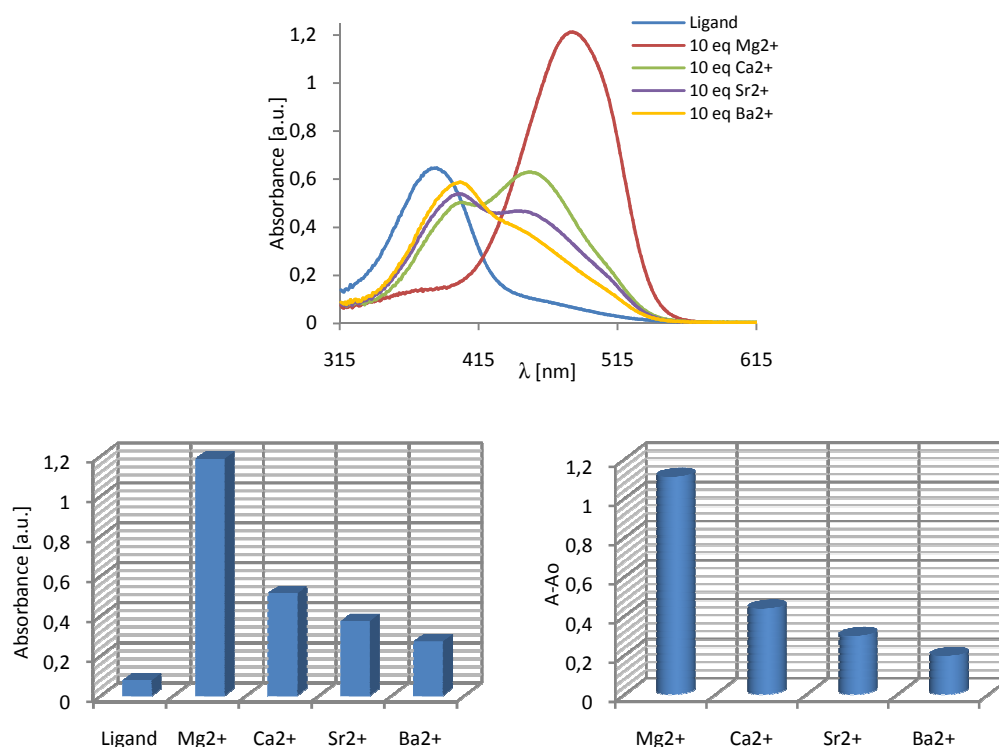
Dla eksperymentu z jonami sodu zmiany w widmie absorpcyjnym są zauważalne dopiero przy dużo większym nadmiarze soli w stosunku do liganda niż dla jonów litu (Rysunek 88.). Przy kilkudziesięciokrotnym nadmiarze soli zauważyć można powstanie nowego pasma absorpcyjnego, przesuniętego do 391 nm. Krzywa miareczkowania spektrofotometrycznego nie ma wyraźnego punktu przegięcia co może świadczyć o powstaniu kompleksu o bardzo niskiej stałej trwałości lub o występowaniu innego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych. W przeprowadzonym eksperymencie z jonami potasu nie pojawiły się żadne znaczące zmiany w widmie absorpcyjnym.

Przebadano także zdolność kompleksowania przez związek 2a jonów metali ziem alkalicznych: magnezu, wapnia, strontu i baru (Rysunek 89.). Największe zmiany w widmie absorpcyjnym zaobserwowano dla jonów magnezu, następnie wapnia, strontu i baru. Wskazuje to jednoznacznie, iż wielkość jonu ma tu kluczowe znaczenie. Dla jonów pierwszej grupy układu okresowego największą zmianę odnotowano dla jonów litu (promień jonowy 76 pm), a w drugiej grupie dla jonów magnezu (promień jonowy 72 pm).



Przeprowadzono także miareczkowania spektrofotometryczne (Rysunek 90. dla jonów magnezu, Rysunek 91. dla jonów wapnia). Dodając roztwór jonów magnezu do roztworu liganda obserwowano zmianę barwy z żółtej na czerwoną. Stechiometria relacji ligand-jon za pomocą uzyskanego punktu równoważnikowego została wyznaczona jako 2:1 [L:M]. Intensywność pasma dla kompleksu jest dwukrotnie większa od tej dla wolnego liganda, maksimum znajduje się przy około 500 nm co daje separację pasm o 116 nm.

W eksperymencie z udziałem jonów wapnia stechiometrię utworzonego kompleksu wyznaczono na 1:1. Obserwowano zmianę barwy roztworu z żółtej na pomarańczową. Pasma spektralne liganda i kompleksu nie są tu tak dobrze rozdzielone, jak w przypadku jonów magnezu, a różnica pomiędzy maksimami wynosi 81 nm.

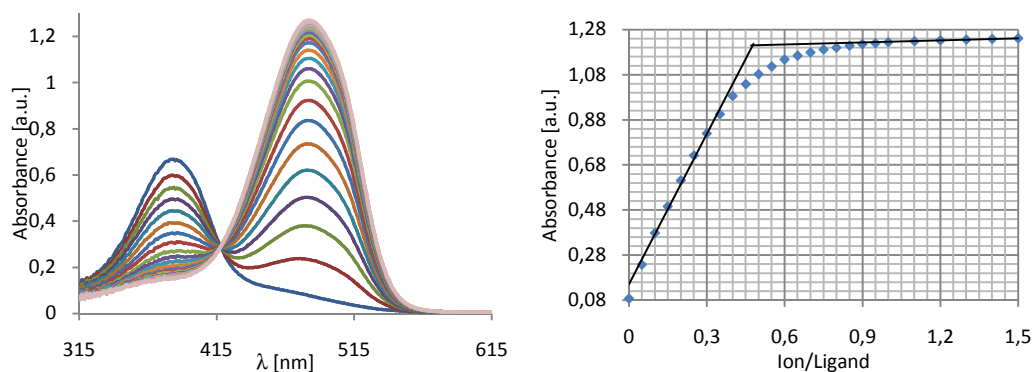


**Rys. 89. (górn) Widmo absorpcyjne związku 2a ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności 10 molowych ekwiwalentów chloranów(VII) magnezu, wapnia, strontu i baru w acetonitrylu; (lewy dół) absorbancja dla  $\lambda=500$  nm; (prawy dół) różnica absorbancji pomiędzy próbką z jonem, a wolnym ligandem.**

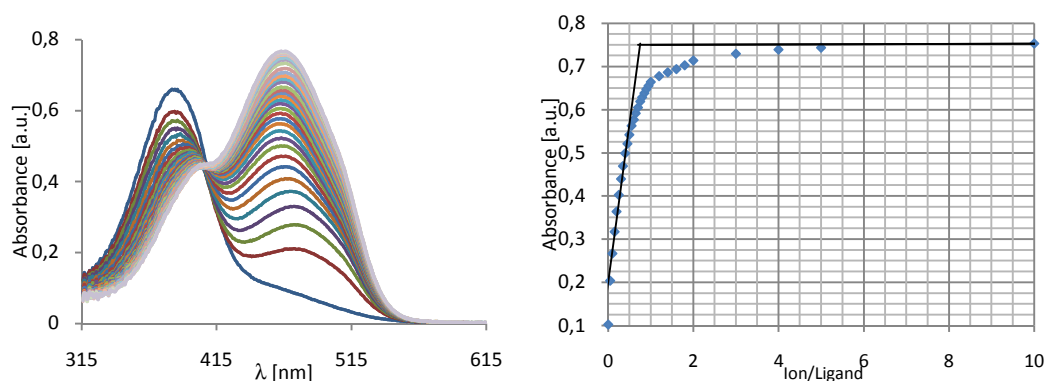
Dla jonów baru i strontu zmiany w widmie są zależne od czasu. Zmiany intensywności nie są duże (zmiana o 1,5 % w czasie 10 minut), ale mogą one znacząco zwiększyć błąd analityczny zwłaszcza, iż w obydwu przypadkach maksima dla kompleksu znajdują się w pobliżu pasma liganda co wymusza zastosowanie dużo wyższych nadmiarów soli do osiągnięcia punktu równoważnikowego.



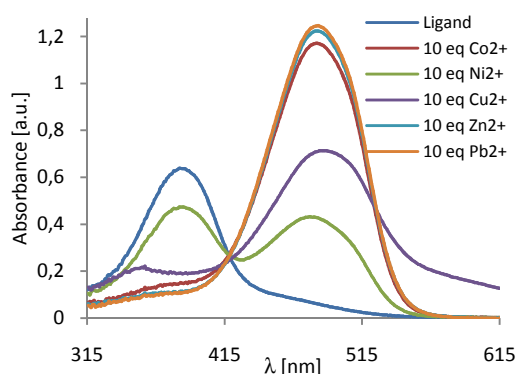
Dla eksperymentów przeprowadzonym z użyciem jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  zaobserwować można wyraźne punkty izobestyczne, co może świadczyć o istnieniu w układzie tylko dwóch indywiduów zdolnych do absorpcji światła w zakresie widzialnym – liganda i jego kompleksu z jonem metalu.



Rys. 90. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) magnezu ( $C=3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm.



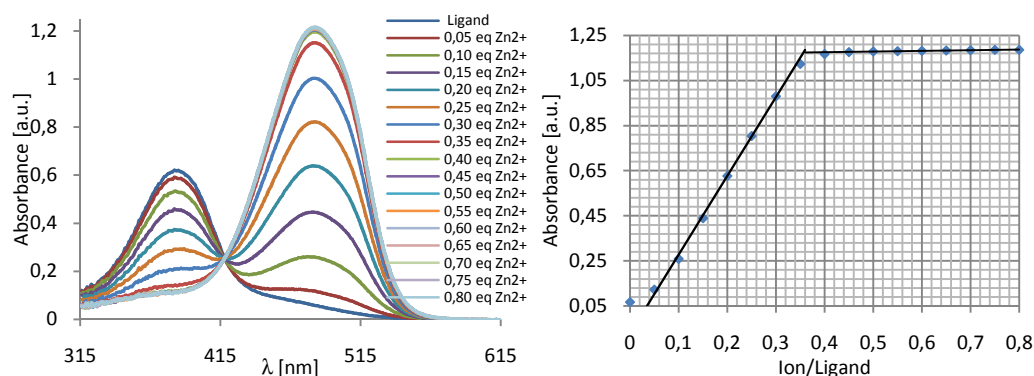
Rys. 91. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) wapnia ( $C=2,2 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm.



Rys. 92. Widmo absorpcyjne związku 2a ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w obecności 10 molowych ekwiwalentów chloranów(VII) kobaltu(II), niklu(II), miedzi(II), cynku i ołowiu(II) w acetonitrylu.

Na Rysunku 92. zaprezentowano zmiany w widmie absorpcyjnym roztworu liganda **2a** z reprezentantami innych grup układu okresowego, takimi jak: kobalt(II), nikiel(II), miedź(II), cynk i ołów(II). Najbardziej intensywne zmiany wystąpiły w roztworach zawierających jony kobaltu(II) (promień jonowy 74,5 pm), cynku (promień jonowy 74 pm), a także ołowiu(II) (promień jonowy 119 pm). Wydaje się, że najbardziej preferowaną średnicą jonu dla makromolekuły **2a** jest około 75 pm, a preferowana wartościowość jonu to dwa.

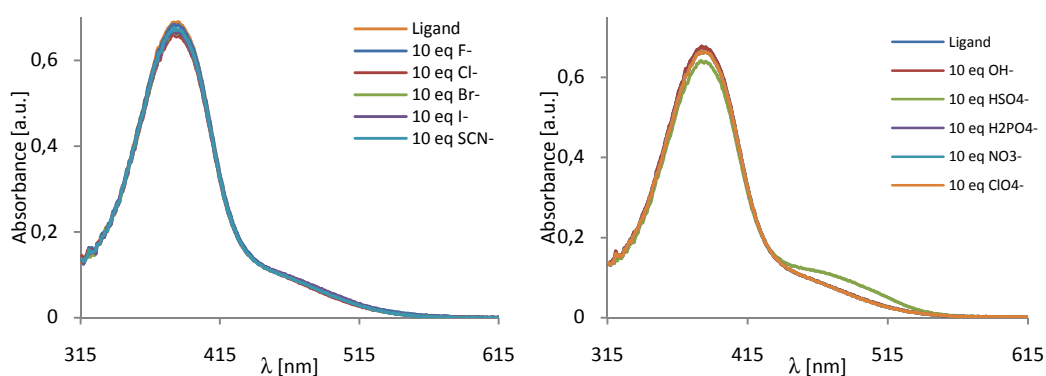
Tak samo jak jony magnezu, jony kobaltu(II), cynku i ołowiu(II) tworzą czerwone kompleksy, a na widmie wyraźnie zaznaczony jest punkt izobestyczny w rejonie ~420 nm. Przykład (miareczkowanie jonami cynku) zaprezentowany jest na Rysunku 93.



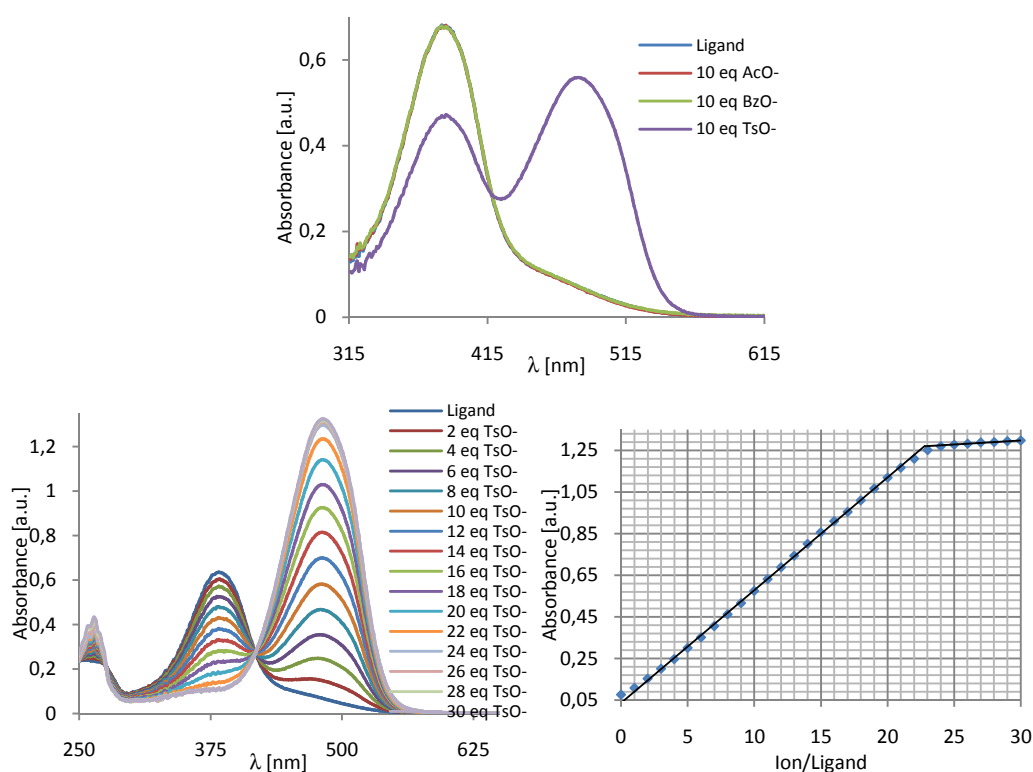
**Rys. 93.** Miareczkowanie UV-vis związku **2a** ( $C = 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) cynku ( $C = 1,7 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm.

Po dodaniu jonów niklu(II) lub miedzi(II) do roztworu acetonitrylowego korony **2a** zaobserwować można zmiany widma zarówno zależne od czasu, jak i od dodanej ilości titranta. W obydwu przypadkach równowaga ustala się bardzo długo i nie jest osiągnięta nawet po 2 godzinach. Takie zmiany wykluczają możliwość zastosowania 13-członowej aminoazobenzokorony jako materiału do oznaczania ww. jonów. Dodatkowo zmiany zachodzące w czasie mają wyraźne punkty izobestyczne, co może wskazywać na obecność więcej niż jednego kompleksu z powolną przemianą jednego w drugi.

Przebadano również oddziaływanie związku **2a** z nieorganicznymi i organicznymi anionami. W obecności 10 molowych równoważników soli tetrabutylamonowych nieorganicznych anionów niewielkie zmiany w widmie absorpcyjnym widoczne są tylko dla jonów wodorosiarczanowych(VI) (Rysunek 94.).



Rys. 94. Widma absorpcyjne związku **2a** ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności 10 molowych ekwiwalentów anionów nieorganicznych w acetonitrylu.

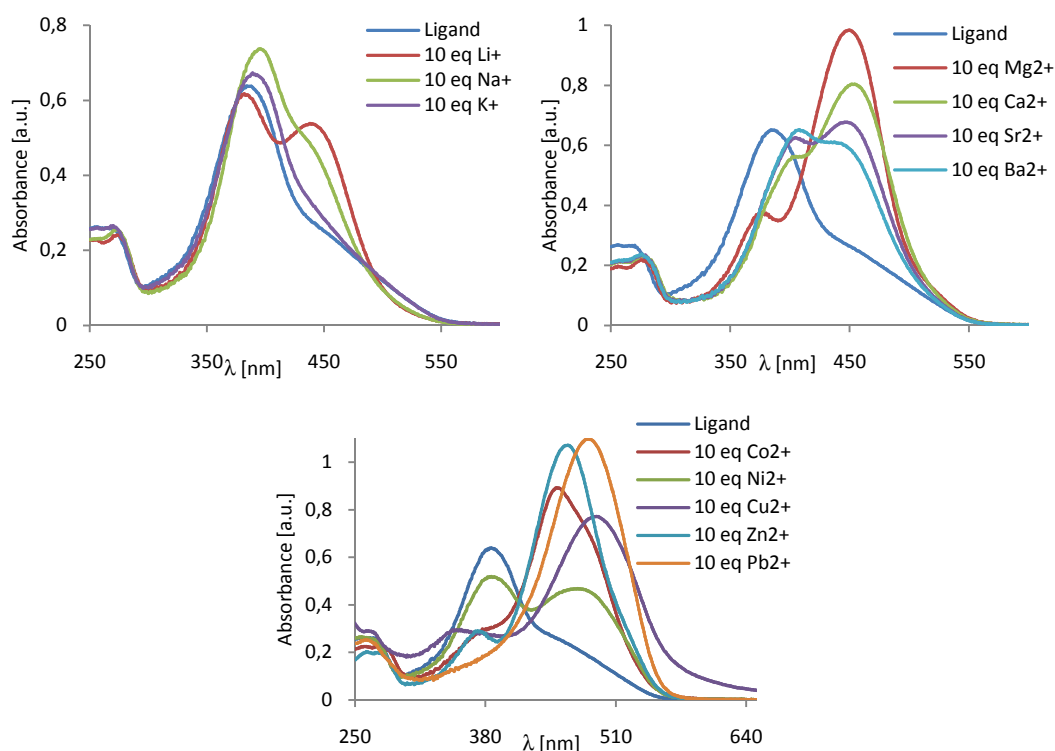


Rys. 95. (górną) Widmo absorpcyjne związku **2a** ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności 10 molowych ekwiwalentów anionów z częścią organiczną w acetonitrylu; (lewy dół) miareczkowanie UV-vis związku **2a** ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem tosyłanu tetrabutylamoniowego ( $C=3,33 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); (prawy dół) krzywa miareczkowania dla maksimum absorpcji kompleksu (485 nm).

Bardziej obiecujące i znaczące zmiany w widmach UV-vis liganda **2a** uzyskano w wyniku dodania anionów z częścią organiczną, a konkretnie soli zawierającej jony tosyłanowe (Rysunek 95.). Przy dodatku około 23 molowych ekwiwalentów jonów tosyłanowych otrzymano dobrze oddzielone widmo czerwonego roztworu kompleksu. Krzywa miareczkowania wyznaczona dla maksimum absorpcji kompleksu (485 nm)

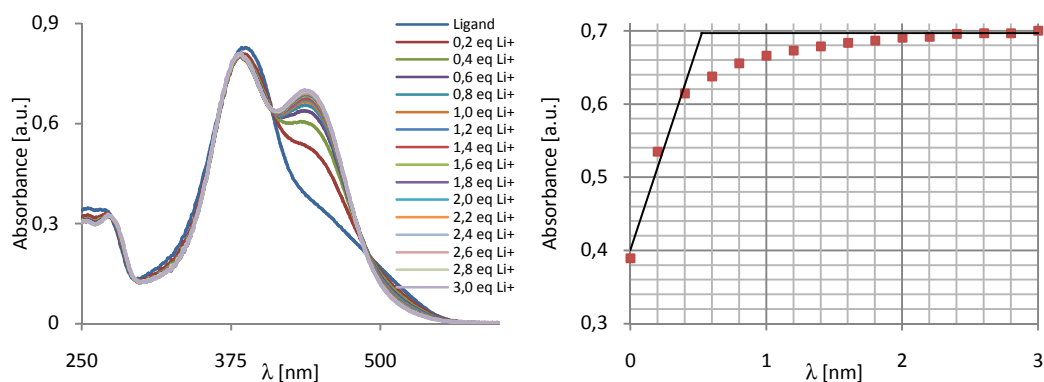
wykazuje równy punkt przegięcia przy około 23-krotnym nadmiarze soli - tosyłanu tetrabutylamoniowego w stosunku do liganda **2a**.

Doświadczenia spektralne z kationami wybranych metali i wybranymi anionami przeprowadzono również dla 16-członowej pochodnej (związek **2b**). W widmie absorpcyjnym acetonitrylowego roztworu związku **2b** pojawia się wąskie pasmo z maksimum przy 385 nm ( $\epsilon=1,14 \text{ E}^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) i drugie o dużo niższej intensywności w rejonie 430- 590 nm, bez wyraźnego maksimum.

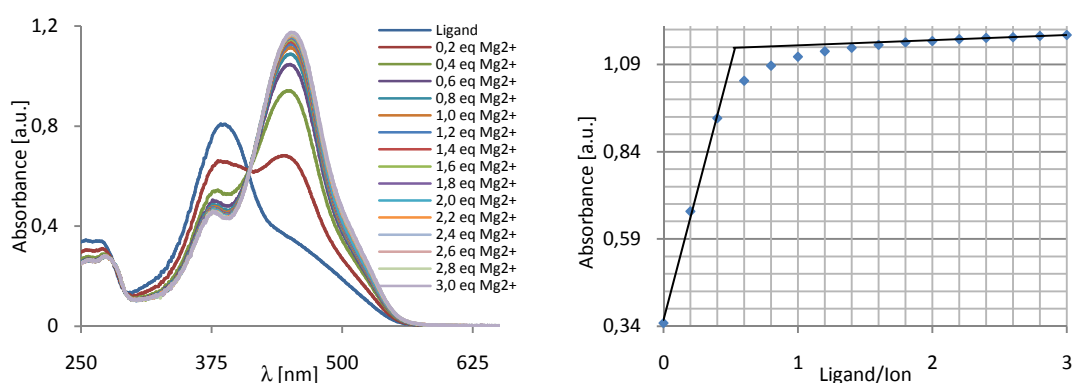


**Rys. 96. Widma absorpcyjne związku 2b ( $C= 30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w obecności wybranych kationów metali.**

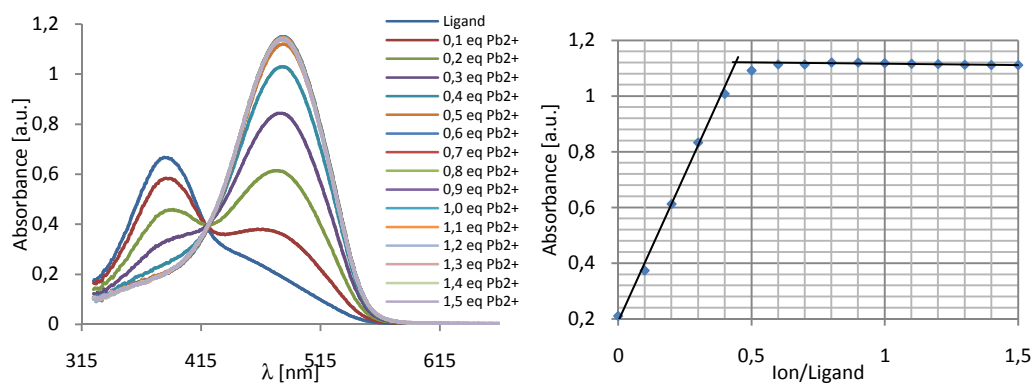
Zwiększenie długości łańcucha eterowego a tym samym wielkości luki molekularnej liganda spowodowało, że związek **2b** zmienia swoje właściwości optyczne w obecności każdego z przebadanych jonów (Rysunek 96.). Interesujące jest to, iż dla każdego jonu otrzymano widmo o innym kształcie i intensywności.



**Rys. 97.** Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) litu ( $C=1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 460 nm.

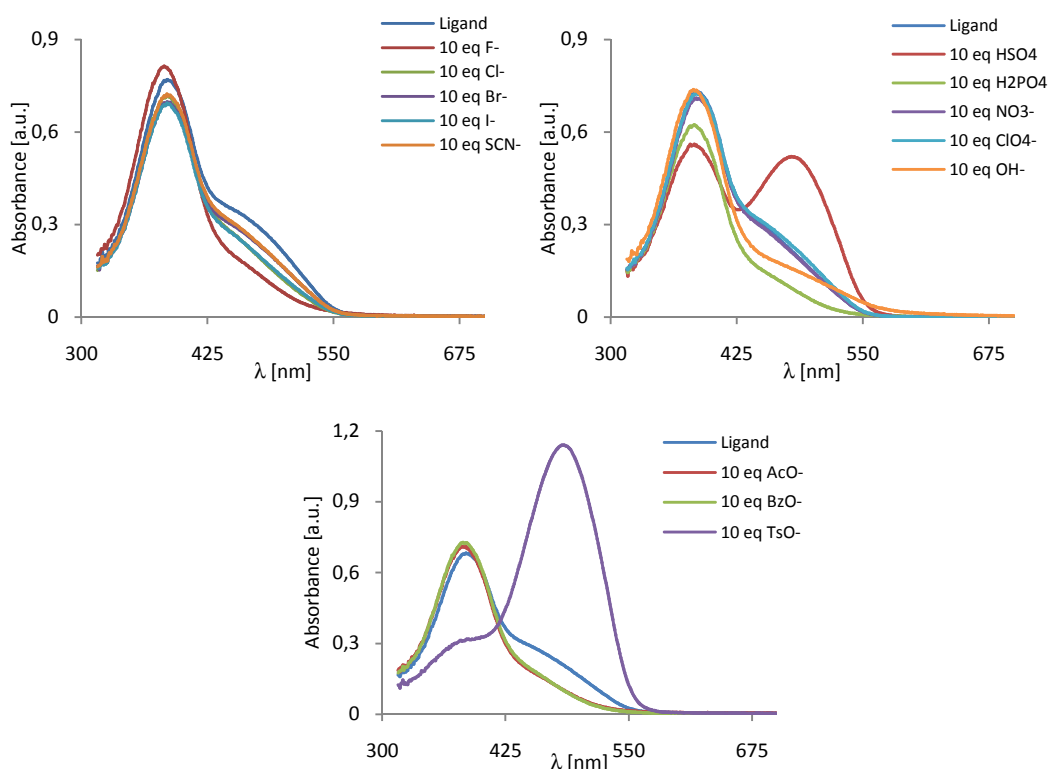


**Rys. 98.** Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) magnezu ( $C=3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 483 nm.



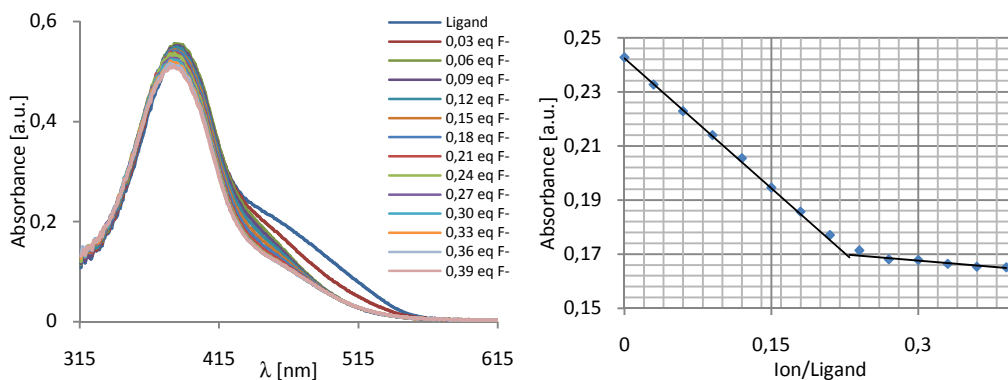
**Rys. 99.** Miareczkowanie UV-vis związku ( $C=3,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) ołowiu(II) ( $C=1,7 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm.

Dla każdego z przebadanych jonów wykonano miareczkowania spektrofotometryczne i niemal w każdym przypadku zaobserwowano (poza potasem i niklem(II)) punkt przegięcia krzywej miareczkowania w pobliżu stosunku 0,5, co może korespondować ze stechiometrią 2:1 [L:M]. Poprzez zwiększenie wnęki molekularnej zwiększono czułość, z utratą selektywności, dla mieszaniny soli. Na Rysunkach 97., 98. i 99. pokazano przykłady miareczkowań spektrofotometrycznych dla wybranych jonów z poszczególnych grup metali.

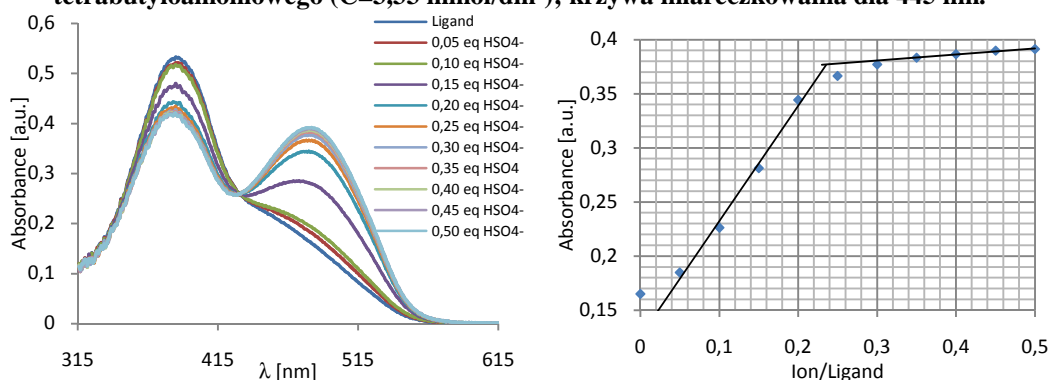


Rys. 100. Widma absorpcyjne związku **2b** ( $C = 30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w obecności wybranych anionów.

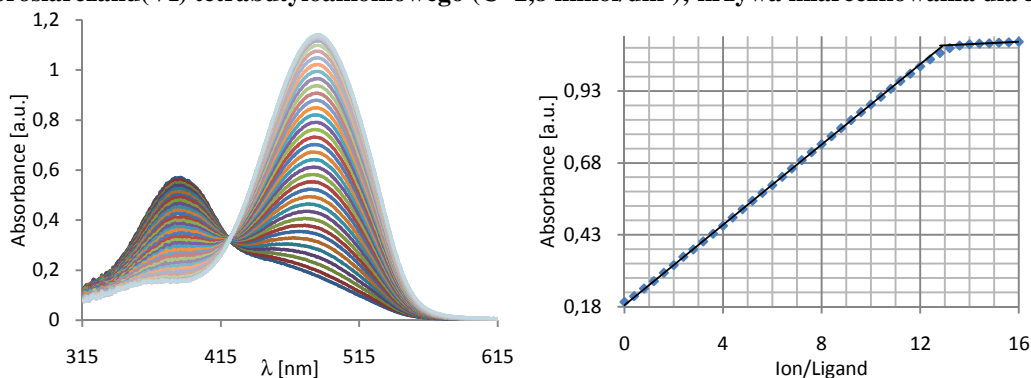
Dla przebadanych próbek związku **2b** na interakcję z organicznymi i nieorganicznymi anionami także zauważono utratę selektywności. Dla 13-członowej aminoazobenzokorony nie odnotowano zmian w widmie absorpcyjnym dla takich jonów jak: fluorki, chlorki, jodki, tiocyjaniany, wodorotlenkowe, diwodorofosforanowe(V), octanowe czy benzoesanowe. Dla powiększonego związku **2b** zmiany w widmach absorpcyjnych nie były widoczne tylko w przypadku anionów bromkowych, chloranów(VII) i azotanów(V) (Rysunek 100.). Dla reszty z przebadanych anionów odnotowano dwa rodzaje zmian. Pierwszy dla pochodnych siarczanów(VI) ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{TsO}^-$ ) - zauważono tu wzrost intensywności nowego pasma absorpcji przy 500 nm. W przypadku pozostałych anionów obserwowano obniżenie intensywności absorpcji w zakresie 430-590 nm. Na Rysunkach 101., 102. i 103. przedstawiono przykładowe miareczkowania.



**Rys. 101.** Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem fluorku tetrabutylamoniowego ( $C=3,33 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 445 nm.



**Rys. 102.** Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem wodorosiarczanu(VI) tetrabutylamoniowego ( $C=2,8 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm.



**Rys. 103.** Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem tosylanu tertabutylamoniowego ( $C=10 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm.

Dla jonów fluorkowych przy 445 nm absorbancja obniża się o około 33% w stosunku do wyjściowej, z uzyskaniem wyraźnego punktu przegięcia przy stosunku jon-ligand równym 0,2 (Rysunek 101.). Dla jonów wodosiarczanowych(VI) i tosylianowych w rejonie około 500 nm obserwowany był znaczny wzrost absorbancji. W екперыmentach dla obydwu tych jonów zaobserwowano punkty przegięcia krzywych miareczkowania z wyraźnie zaznaczonymi punktami izobestycznymi (około 425 nm) (Rysunek 102. i 103.).



### VI.2.3. Wnioski

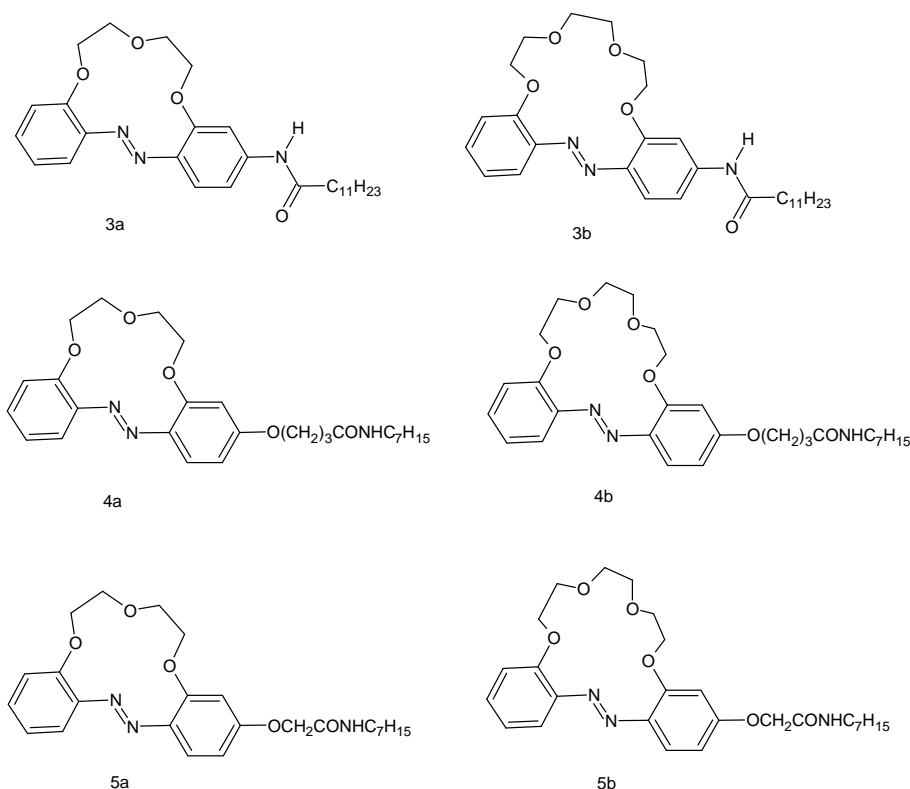
- Związek **2a** zdolny jest do tworzenia w acetonitrylu kompleksów o barwie czerwonej z jonami metali o promieniu jonowym z zakresu 75-80 pm, np. z jonami magnezu, kobaltu(II), cynku, a także z dużo większym jonem ołowiu(II).
- Związek **2b** oddziałuje z każdym z przebadanych kationów metali z różnych grup układu okresowego tworząc kompleksy o różnych właściwościach spektralnych. Zwiększenie wnęki molekularnej i elastyczności układu jonoforowego spowodowało utratę selektywności.
- Zsyntetyzowane pochodne z grupą aminową selektywnie wiążą jony tosyłanowe. Dla 13-członowej pochodnej nie obserwowano znaczącego wpływu pozostałych przebadanych anionów, natomiast dla 16-członowej pochodnej zaobserwowano zmiany także w wyniku dodatku innych z przebadanych anionów z dwoma modelami zmian.
- 13-członowa azobenzokorona (**2a**), podobnie jak azokorona **A** (niepodstawiony analog), wykazuje selektywność na jony litu względem jonów sodu i potasu. Odpowiedź spektralna objawia się batochromowym przesunięciem widma absorpcji.
- W acetonitrylu 16-członowa azobenzokorona podstawiona grupą aminową (**2b**), podobnie jak jej niepodstawiony analog (**A'**), tworzy barwne kompleksy z większością kationów metali alkalicznych i ziem alkalicznych.
- Związki **2a** i **2b** poszerzają gamę odpowiedzi spektralnych uzyskanych dla analogów zawierających w pozycji 4 grupę  $N(CH_3)_2$  (**B**, **B'**). Związki znane z literatury zgodnie z opisem odpowiadały tylko na pojawienie się analitów z pierwszej grupy układu okresowego (lit, sód, potas). W publikacji nie zaprezentowano badań spektroskopowych dotyczących kompleksowania jonów metali ziem alkalicznych.



### VI.3 Azobenzokorony z peryferyjną grupą amidową –NHCOR

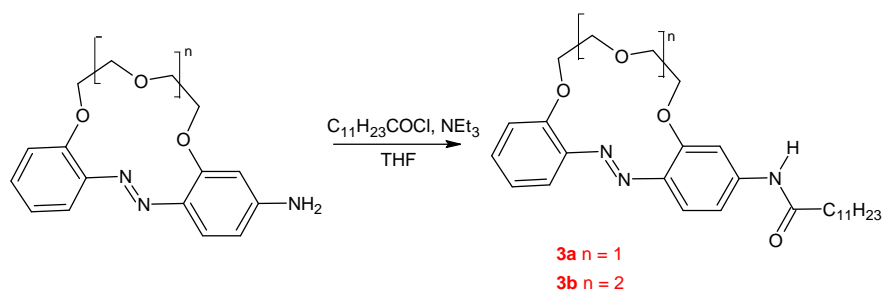
Oprócz obecności grupy hydroksylowej lub aminowej w pierścieniu benzenowym azobenzokorony badano również wpływ obecności grupy amidowej na właściwości kompleksujące azobenzokoron. Przebadano dwa warianty (zaprezentowane na Rysunku 104.):

- azobenzokorony z grupą amidową w pozycji 4' pierścienia benzenowego (związki **3a** i **3b**) – pochodne aromatycznych amin, związków **2a** i **2b**,
- azobenzokorony z grupą amidową znajdującą się w łańcuchu bocznym lariatowych azobenzokoron (związki **4a**, **4b**, **5a**, **5b**).



Rys. 104. Struktury związków 3a, 3b, 4a, 4b, 5a i 5b.

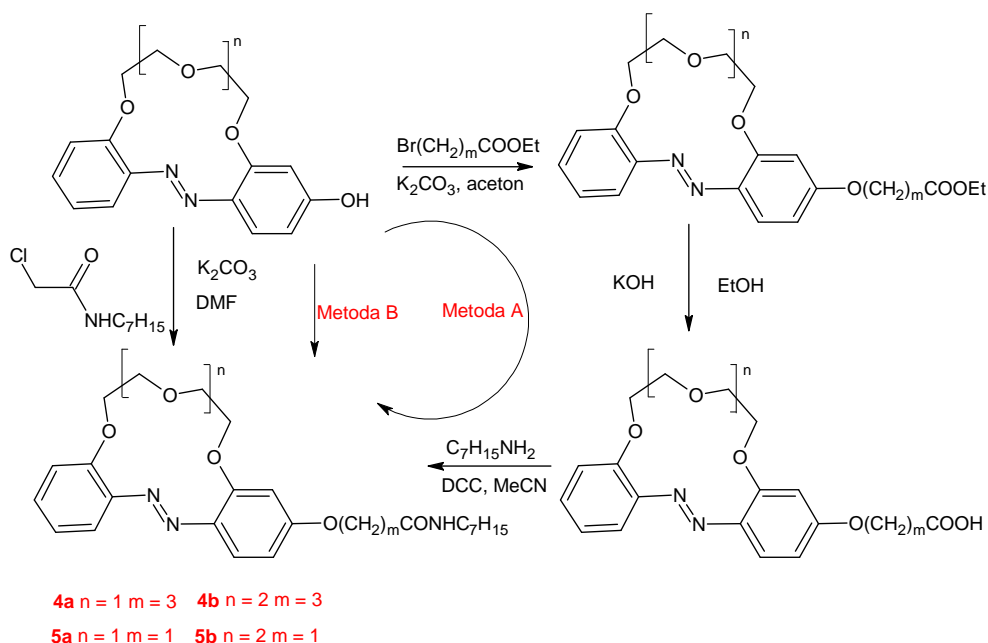
## VI.3.1. Synteza



**Rys. 105.** Synteza związków z ugrupowaniem amidowym w pozycji 4' pierścienia benzenowego.

Metoda syntezy azobenzokoron z przyłączoną grupą amidową, pokazana na Rysunku 105., została opracowana przez E. Luboch.<sup>111</sup> Związki **3a** i **3b** otrzymano wychodząc z odpowiedniej aminoazobenzokorony i chlorku kwasu laurynowego. Reakcja prowadzona była w THF w obecności trietyloaminy.

Synteza azobenzokoron z grupą amidową w łańcuchu bocznym, „odsuniętą” od pierścienia makromolekuły pokazana na Rysunku 106., została opracowana przez E. Luboch i innych.<sup>111</sup> Syntezę związków przeprowadzono dwoma metodami. W metodzie A do przygotowanego roztworu odpowiednich hydroksyazobenzokoron w acetonie dodano węglan potasu oraz  $\alpha$ -bromoocetan etylu lub  $\gamma$ -bromomaślan etylu (dwie różne odległości od fragmentu chromoforowego). Otrzymane estrowe pochodne poddawano hydrolizie w zalkalizowanym (od KOH) środowisku. Uzyskane pochodne kwasowe zostały następnie przeprowadzone w amid w reakcji z *n*-heptyloaminą w DMF w obecności *N,N'*-dicykloheksylokarbodiimidu i *N*-hydroksysukcynoimidu. Finalnie otrzymano cztery związki o różnej wielkości pierścienia makromolekularnego (13- i 16- członowe pochodne) i różnej długości łańcucha pomiędzy układem chromoforowym a wiązaniem amidowym - związki **4a-b**, **5a-b**. W metodzie B do przygotowanego roztworu odpowiednich hydroksyazobenzokoron w *N,N*-dimetyloformamidzie dodano węglan potasu oraz 2-chloro-*N*-heptyloacetamid otrzymując związki **4a-b**.

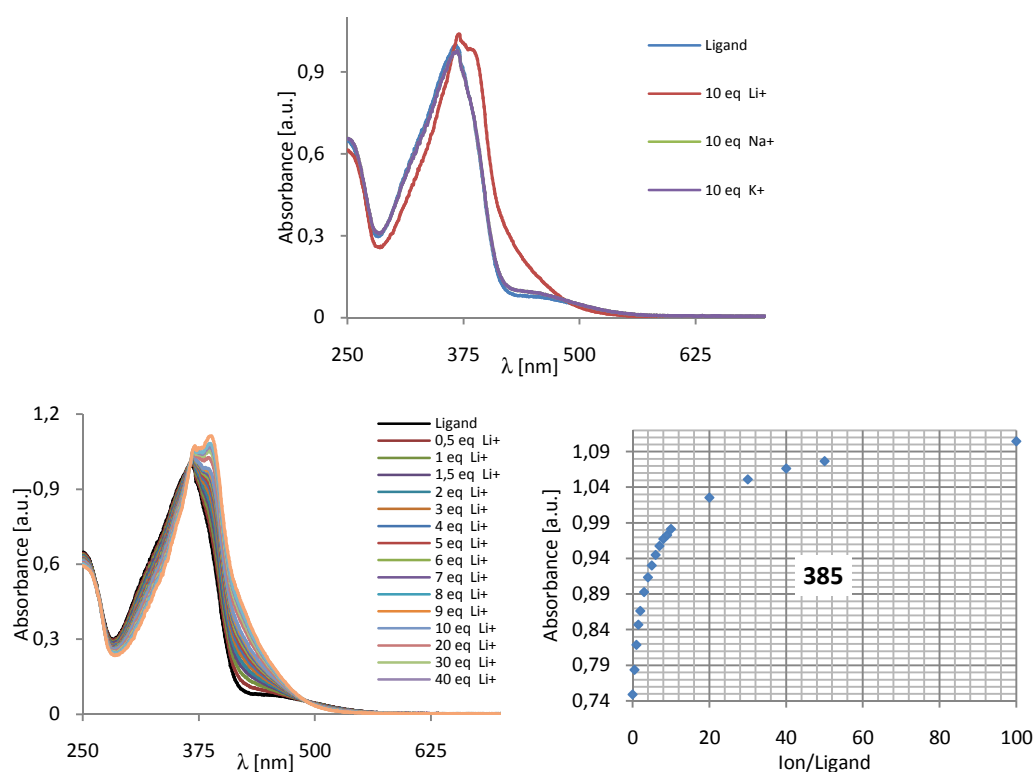


Rys. 106. Metoda syntezy związków z wiązaniem amidowym w łańcuchu bocznym azobenzokoron.

### VI.3.2. Badania spektroskopowe

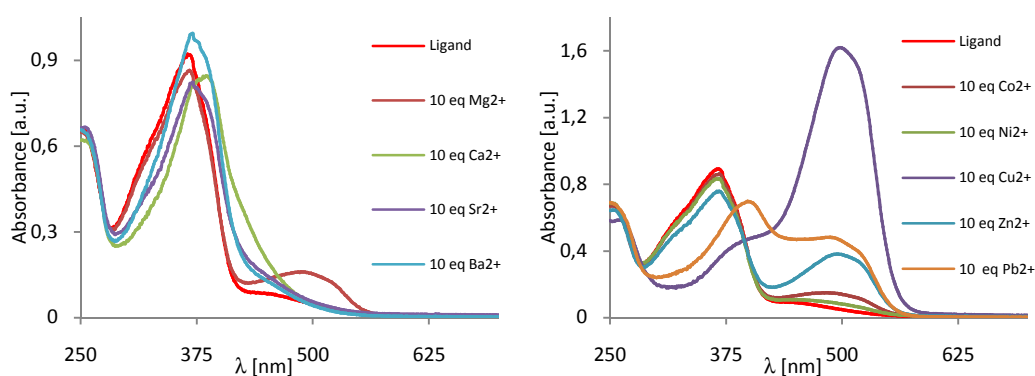
Zacylowanie grupy aminowej w związkach **2a** i **2b** miało na celu między innymi określenie udziału grupy aminowej umieszczonej w pozycji *para* w stosunku do układu chromoforowego w oddziaływaniach pomiędzy cząsteczkami gospodarza, a kationami metali czy też anionami. By zobrazować udział grupy  $\text{NH}_2$ , dla pochodnych amidowych **3a** i **3b** przeprowadzono te same badania jakie wykonano dla związków **2a** i **2b**.

W przypadku związku **3a** – 13-członowej pochodnej z grupą amidową podłączoną bezpośrednio do pierścienia makromolekularnego - zmiany w widmie absorpcyjnym UV-vis w obecności jonów pierwszej grupy układu okresowego obserwowane były tylko w przypadku jonów litu (Rysunek 107.). Zmiany w obecności soli litu skutkują wzmocnieniem absorpcji w rejonie 360-450 nm z utworzeniem nowego maksimum absorpcji przy 380 nm. Maksimum to jest nieznacznie przesunięte wobec maksimum obserwowanego dla roztworu liganda, a jego intensywność jest najwyższa przy dużych nadmiarach soli.

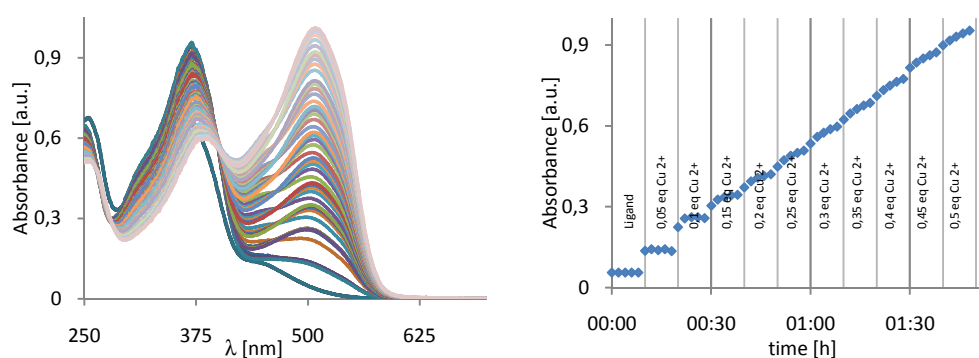


**Rys. 107.** (wyższe) Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **3a** ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli metali alkalicznych; (niższe) zmiany w widmie absorpcyjnym związku **3a** ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonu litu; krzywa miareczkowania dla 385 nm.

W obecności jonów magnezu, wapnia, strontu i baru badania spektrofotometryczne wykazały tylko niewielkie zmiany w rejonie 300-550 nm widma roztworu związku **3a** w acetonitrylu. Jak to miało miejsce dla pochodnej **2a**, z wolną grupą aminową, zmiany są różne dla różnych jonów przy czym szereg malejących zmian magnez>wapń>stront>bar, pozostał niezmienny, intensywność zmian jednak jest dużo mniejsza (Rysunek 108.). Gdy do roztworu acetonitrylowego liganda **3a** dodawano roztwory zawierające metale ciężkie i przejściowe zaobserwowano dwa rodzaje zmian spektralnych. Dla roztworów zawierających jony kobaltu(II) lub niklu(II) zmiany w widmie UV-vis są stosunkowo niewielkie, natomiast dla roztworów zawierających jony miedzi(II), cynku lub ołowiu(II) jest zauważalne relatywnie wysokie przesunięcie w kierunku większych długości fal. Niestety zmiany zachodzące w roztworach zawierających jony tych metali są zarówno zależne od stężenia, jak i od czasu (Rysunek 109.). Tak, jak miało to miejsce we wcześniejszych badaniach dotyczących zmian w czasie, zmiany te wykazują wyraźne punkty izobestyczne, co jednoznacznie wskazuje na występowanie w tych roztworach więcej niż dwóch indywidualnych zdolnych do absorpcji światła w zakresie światła widzialnego.

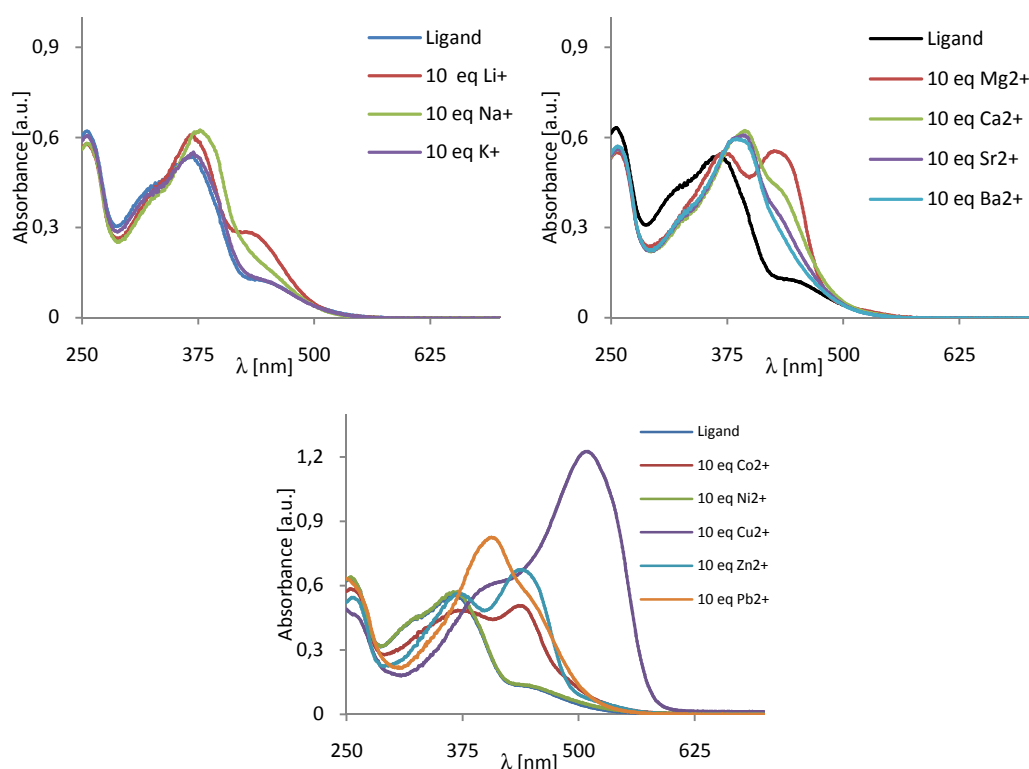


**Rys. 108.** Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **3a** ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli metali ziem alkalicznych, przejściowych i ciężkich.



**Rys. 109.** Zmiany w widmach absorpcyjnych związku **3a** ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów miedzi(II); krzywa miareczkowania dla 505 nm z zaznaczeniem zmian zachodzących w czasie.

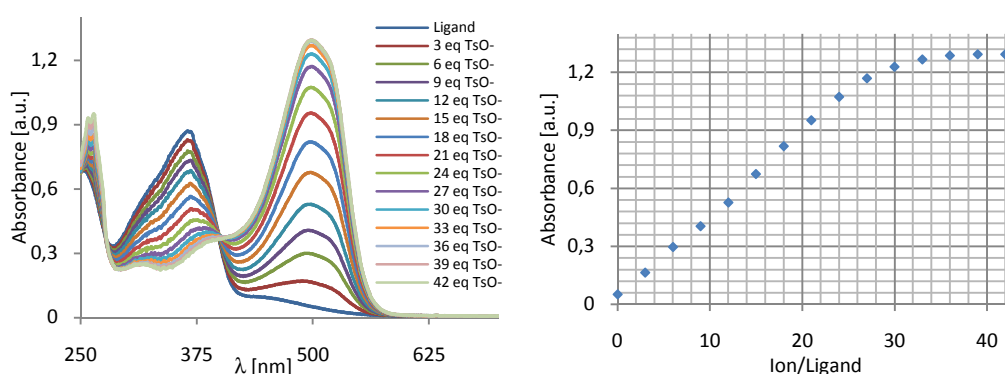
Dla badań przeprowadzonych na roztworach związku **3b**- 16-członowej amidowej pochodnej otrzymano podobne zmiany w widmach UV-vis, jak w przypadku pochodnej **2b**. Dla eksperymentów przeprowadzonych z jonami metali 1. i 2. grupy układu okresowego w widmie liganda można zaobserwować dwa główne pasma absorpcji z maksimumami przy 254,5 nm oraz 368 nm oraz przebiegię z maksimum około 430 nm. Zmiany w poszczególnych pasmach dla poszczególnych kationów są podobne, jednakże różnią się w sposób znaczący intensywnością (Rysunek 110.). Zmiany w obecności jonów pierwszej grupy układu okresowego układają się w ciąg lit>sód>potas, a dla jonów drugiej grupy w ciąg magnez>wapń> stront>bar.



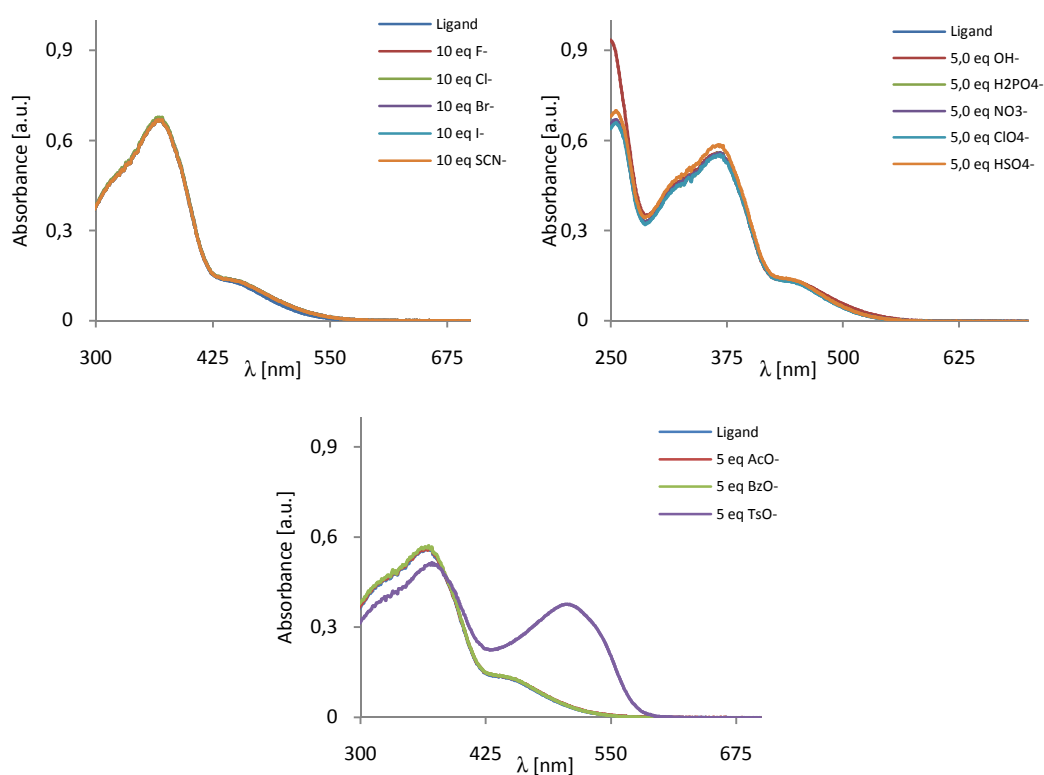
**Rys. 110.** Zmiany w widmach absorpcyjnych związku **3b** ( $C=60 \mu\text{mol/dm}^3$ ) w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli metali alkalicznych, ziem alkalicznych, przejściowych i ciężkich.

W przeciwieństwie do kationów o niskiej elektroujemności, oddziaływania jonów metali o wyższej elektroujemności (przejściowe i ołów(II)) ze związkiem amidowym **3b** różnią się od tych uzyskanych dla pochodnej **2b**. Dla widm uzyskanych w obecności ww. jonów zaobserwowano zmiany w intensywności, pozycji i kształcie nowych pasm absorpcji. Tak, jak dla pochodnej **3a** wszystkie zmiany w widmie absorpcyjnym dla metali przejściowych i ołowiu(II) są dla związku **3b** zależne od stężenia i od czasu.

W badaniach kompleksowania anionów przez 13- członową amidopochodną (**3a**) w acetonitrylu zauważono selektywność na jony tosyłanowe (Rysunek 111.). Roztwory związku **3b** (Rysunek 112.) w przeciwieństwie do roztworów związku **2b** wykazują selektywność na jony tosyłanowe względem pozostałych przebadanych jonów organicznych i nieorganicznych. Podstawienie grupy aminowej pochodną kwasu laurynowego utrudnia możliwość interakcji z pozostałymi anionami. Wydają się, że wielkość pierścienia molekularnego, a co za tym idzie większa jego giętkość, ma wpływ w przypadku amidów tylko na intensywność (prawdopodobieństwo przejścia elektronowego) zachodzących zmian w środowisku zawierającym jony tosyłanowe.

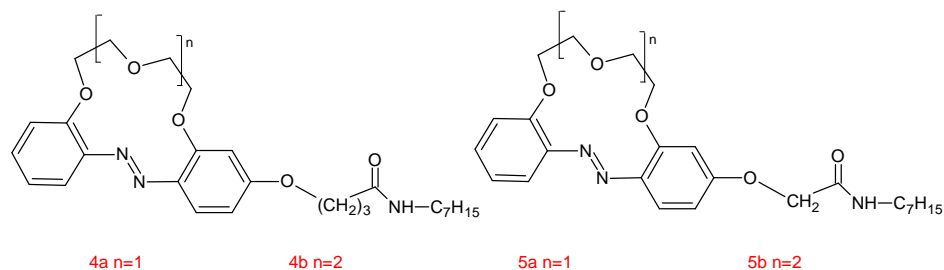


Rys. 111. Miareczkowanie UV-vis związku 3a ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem tosylanu tetrabutylamoniowego ( $C=10 \text{mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm.



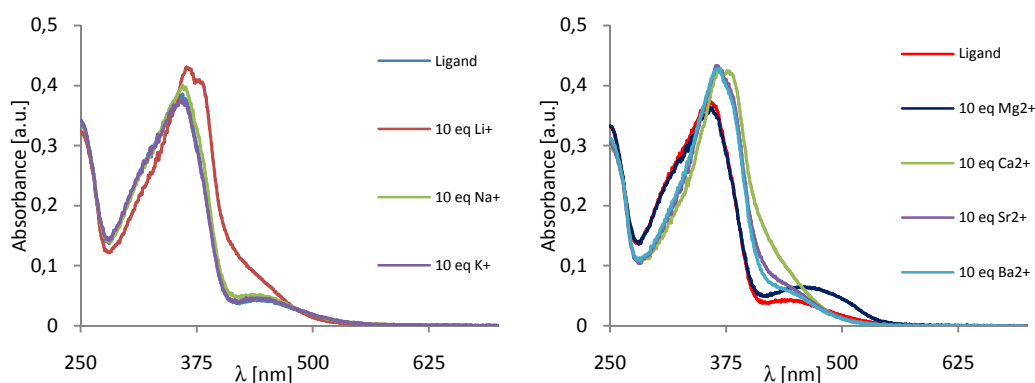
Rys. 112. Badania oddziaływania z anionami związku 3b ( $C=60 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu.

W kolejnej grupie ligandów wiązanie amidowe zostało odsunięte od układu chromoforowego i oddzielone łącznikiem eterowym. Badano oddziaływania z jonami *N*-heptyloamidu kwasu 4-*O*-butanowego (związki **4a** i **4b**) i *N*-heptyloamidu kwasu 2-*O*-octanowego (związki **5a** i **5b**) (Rysunek 113.).



Rys. 113. Związki 4a-b i 5a-b.

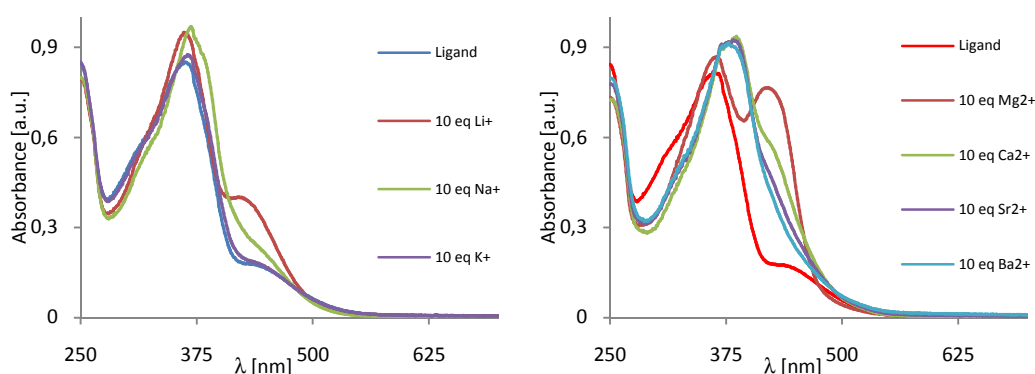
Związek **4a** przebadano spektrofotometrycznie w obecności wybranych kationów z 1. i 2. grupy układu okresowego (Rysunek 114.). Widmo związku wykazuje tylko niewielkie czerwone przesunięcie pasma absorpcji w obecności soli litu, wapnia, strontu i baru. W miareczkowaniach dla tych jonów wymagane są duże nadmiary molowe soli w stosunku do liganda w celu osiągnięcia stanu równowagi i punktu końcowego (średnio dla każdego z jonów osiągnięty był powyżej 100-krotnego nadmiaru). Małe zmiany i duże nadmiary soli w stosunku do liganda utrudniają prawidłowe wyznaczenie stechiometrii kompleksów. Dla jonów metali przejściowych i jonów ołowiu(II) zmiany były zarówno zależne od stężenia, jak i od czasu.

Rys. 114. Zmiany w widmie absorcyjnym związku **4a** ( $C=27,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli wybranych metali.

Dla 16-członowej pochodnej **4b** (Rysunek 115.) zmiany w widmach absorcyjnych w obecności kationów nie różnią się w sposób znaczący (poza intensywnością) od zmian dla pochodnej amidowej **3b**.

W badaniach przeprowadzonych z roztworami acetonitrylowymi anionów nie obserwowano znaczących zmian poza roztworem zawierającym jony tosylanowe, w stosunku do których związki **4a** i **4b** zachowują selektywność.

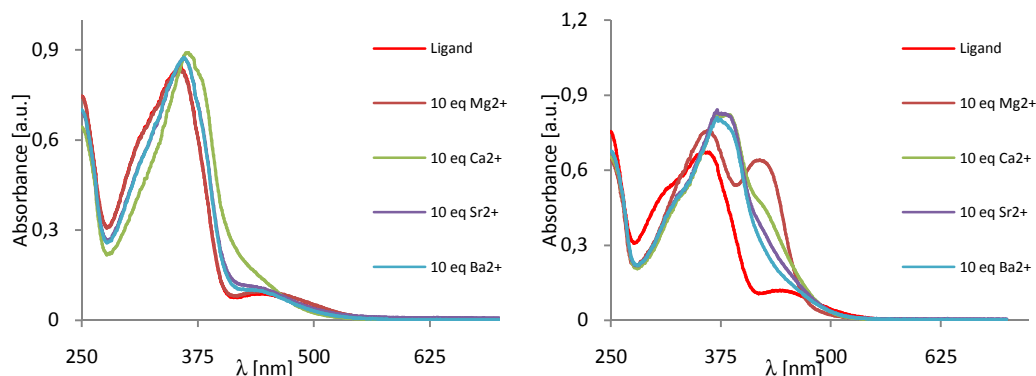




**Rys. 115.** Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 4b ( $C=61,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli wybranych metali.

Pochodne z krótszym łańcuchem oddzielającym makromolekułę od wiązania amidowego (**5a** i **5b**) także zostały przebadane pod kątem oddziaływania z kationami metali i anionami. Badano czy odległość pomiędzy układem chromoforowym, a ugrupowaniem amidowym ma znaczenie dla procesu kompleksowania kationów metali oraz anionów. Wykazano, iż dystans ten nie wpływa na zmiany spektralne roztworów związków wywołane obecnością kationów metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego (Rysunek 116.) i badanych anionów.

Okazało się jednakże, iż długość łącznika rzutuje na proces kompleksowania jonów metali przejściowych i ołowiu(II), ale jak to miało miejsce we wcześniejszych przypadkach, w roztworze powstaje więcej niż jeden kompleks jonu i liganda, co powoduje, iż współzawodnicząc lub przechodząc jeden w drugi, powodują zależność miareczkowania od czasu mieszania. Czas ten dodatkowo uzależniony jest od porcji w jakiej dany jon zostanie dodany, uniemożliwiając tym samym poprawne ustalenie stechiometrii kompleksu, czy też punktu końcowego miareczkowania



**Rys. 116.** Wpływ metali ziem alkalicznych na widma związku 5a (lewe) i 5b (prawe) w acetonitrylu.



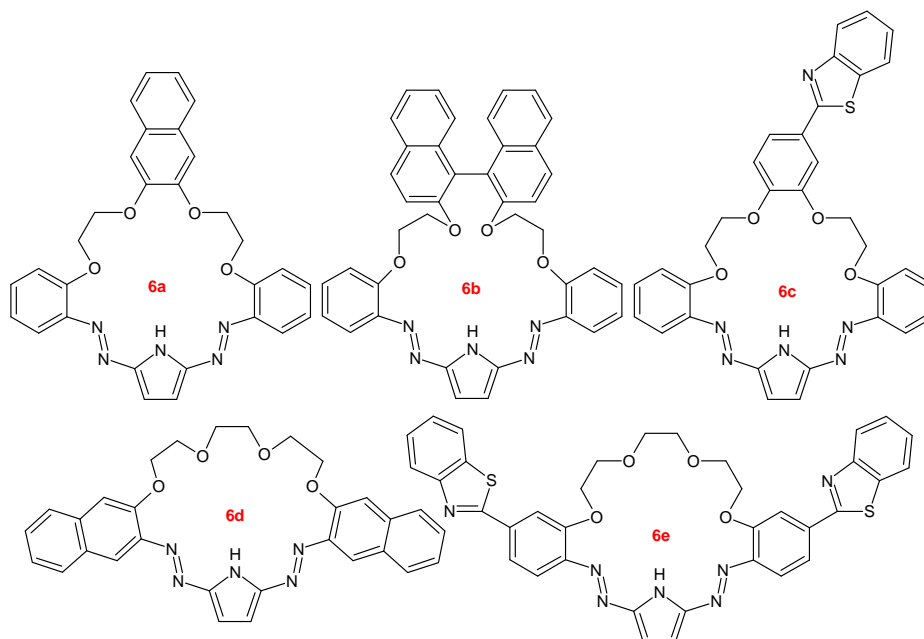
### VI.3.3. Wnioski

- Wymiana grupy aminowej na amidową (związki **3a** i **3b**) nie zmienia selektywności ligandów na kationy metali alkalicznych i ziem alkalicznych dla 13- i 16-członowej pochodnej. Wskazuje to, że charakter grupy peryferyjnej nie wpływa w tym przypadku w istotny sposób na proces kompleksowania kationów przez te ligandy.
- Zmiana grupy aminowej na amidową zwiększa selektywność 16-członowego pierścienia na aniony tosyłanowe. Można więc tu wnioskować, iż grupa  $\text{NH}_2$  współuczestniczy przy kompleksowaniu takich jonów jak: fluorkowe, chlorkowe, jodkowe, tiocyjanianowe, wodorotlenkowe, diwodorofosforanowe(V), octanowe czy benzoesanowe.
- Wkomponowanie łańcucha oddzielającego wiązanie amidowe od układu chromoforowego zwiększa selektywność 13-członowych azobenzokoron na jony litu, jednocześnie zmniejsza separację pasm liganda i kompleksu z litem.
- Przebudowa łańcucha bocznego związków powoduje powstanie zależności widm miareczkowań spektrofotometrycznych roztworami jonów metali grup przejściowych i ołowiu(II) od czasu. Może to oznaczać, iż ligand przed związaniem odpowiednich jonów musi się preorganizować lub też może oznaczać udział grupy  $\text{NH}_x$  w procesie oddziaływania gość-gospodarz.
- Odległość pomiędzy ugrupowaniem amidowym a układem chromoforowym nie wpływa na kompleksowanie jonów tosyłanowych i nie zmienia selektywności na oddziaływanie z kationami z pierwszej i drugiej grupy układu okresowego.

## VI.4. Azokorony z dwoma wiązaniami $-\text{N}=\text{N}-$ , pirolem i resztą fluorescencyjną

Celem postawionym przed związkami ze sprzężonym układem chromoforowym i pojedynczym lub podwójnym układem fluoroforowym, było sprawdzenie jak jednostki te w różnych położeniach makrocycli o podobnych wielkościach oddziałują w procesie kompleksowania. Jako ugrupowanie chromoforowe wybrano podwójne wiązanie  $-\text{N}=\text{N}-$  połączone z fragmentami aromatycznymi (benzenem, naftalenem i pirolem), a jako układy fluorescencyjne wybrano naftalen, binaftalen lub fenylobenzotiazol. W zaproponowanych 21-

i 23-członowych związkach układy chromoforowy i fluoroforowy znajdują się albo w bezpośrednim sąsiedztwie, albo oddzielone są od siebie za pomocą mostków eterowych.



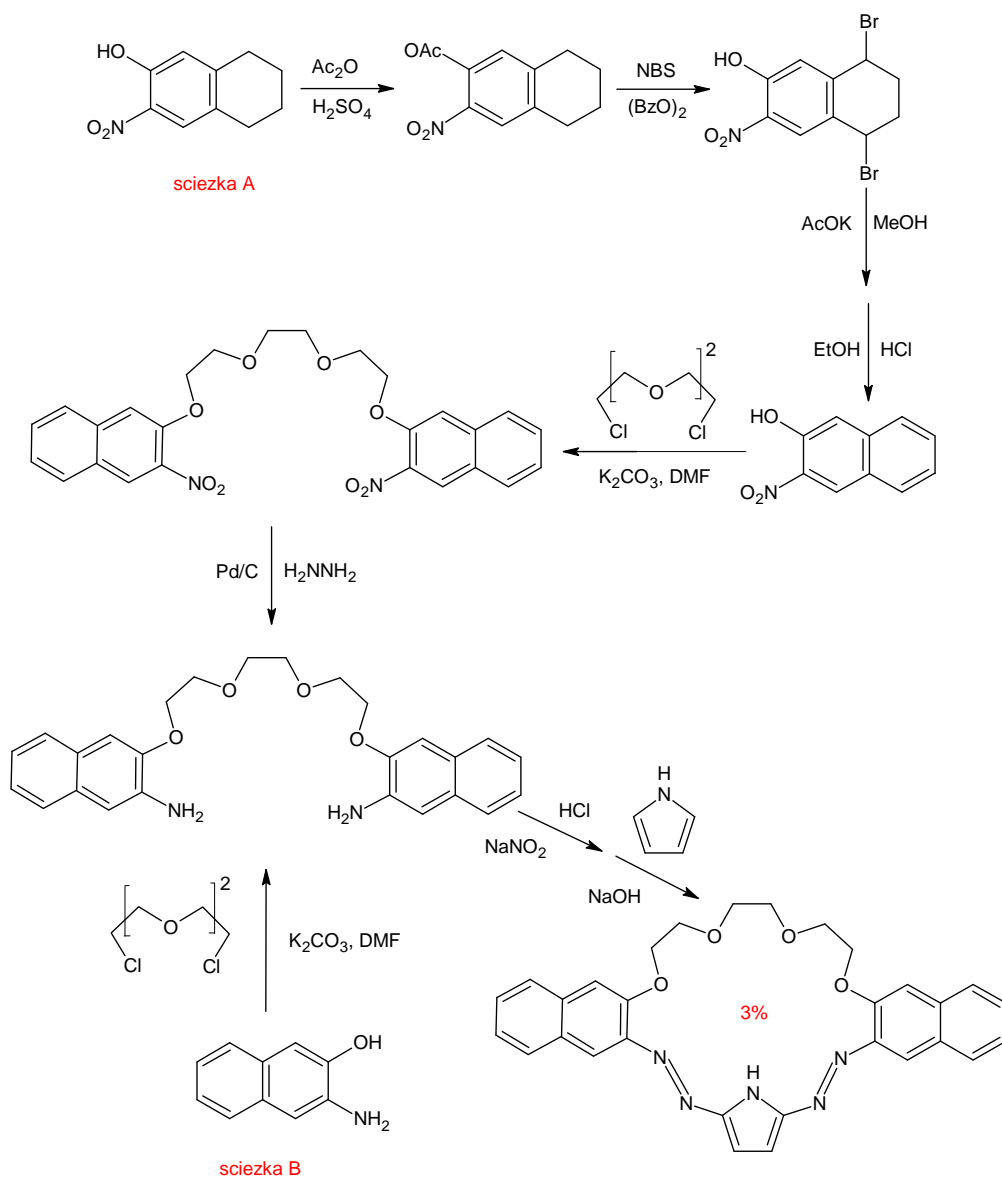
Rys. 117. Azokorony z dwoma grupami  $-N=N-$  i fragmentem fluorescencyjnym.

#### VI.4.1. Synteza

Zdecydowano się na syntezę i zbadanie czterech związków o 21-członowym pierścieniu i jednego o 23-członowym pierścieniu (Rysunek 117.). Syntezy zostały wykonane przez E. Luboch i innych,<sup>112,113</sup> a schematy przedstawiono na Rysunkach 118.- 121.

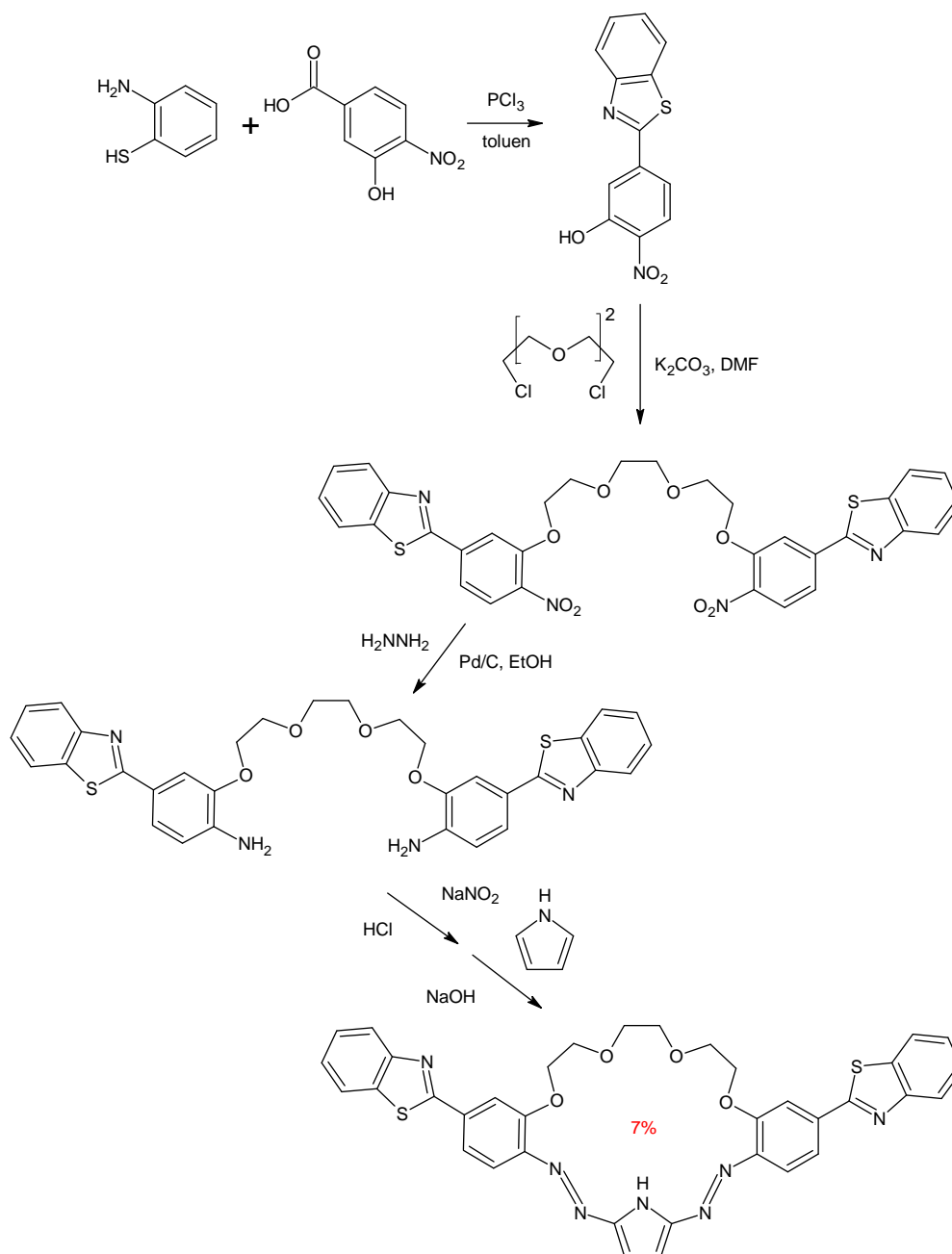
<sup>112</sup> Wagner-Wysiecka E., Rzymowski T., Fonari M. S., Kulmaczewski R., Luboch E., *Tetrahedron*, **2011**, 67, 1862

<sup>113</sup>Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Fainerman-Melnikova M., Lindoy L. F., Biernat J. F., *Supramol. Chem.*, **2006**, 18, 593

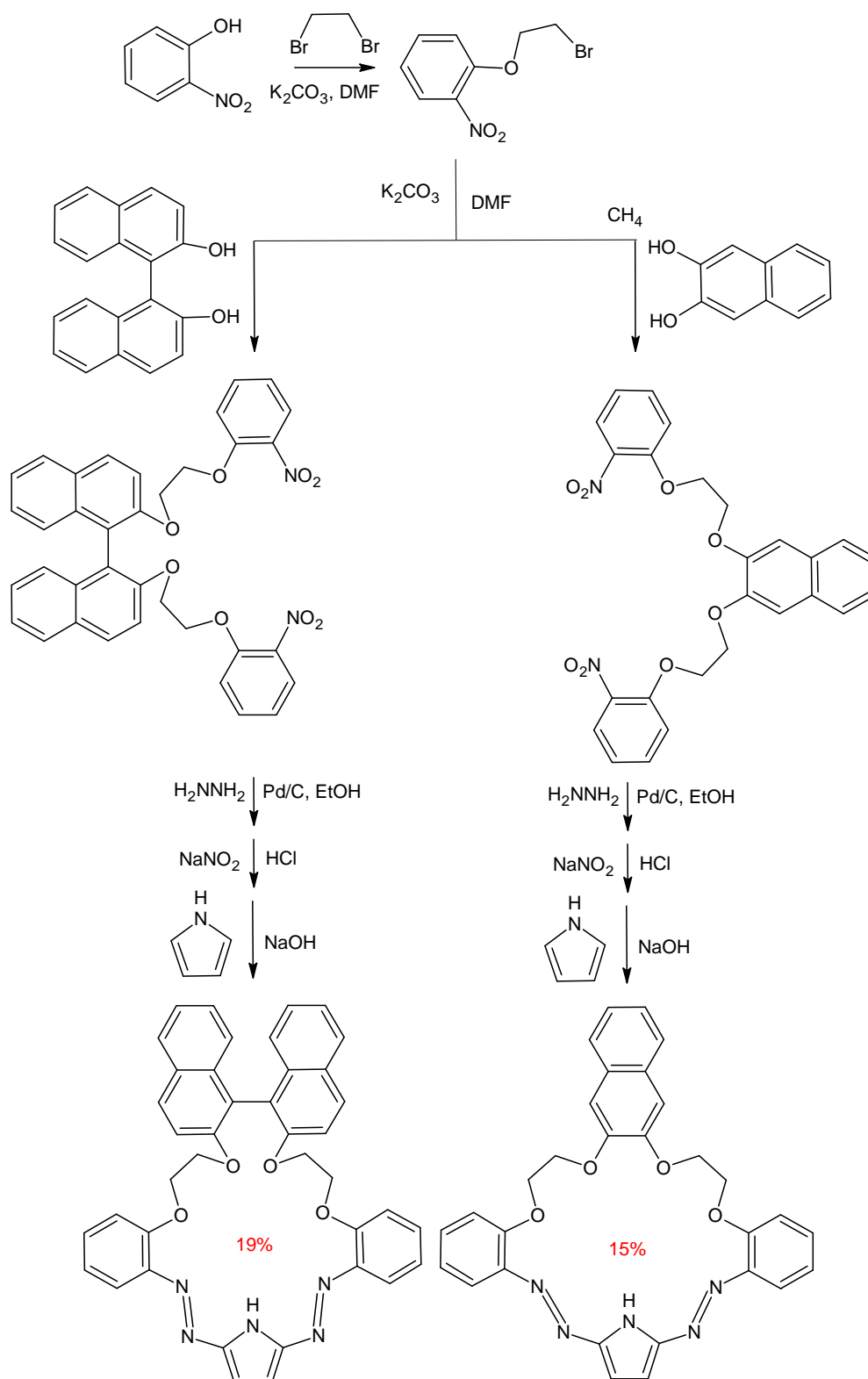


Rys. 118. Ścieżki syntezy związku 6d.

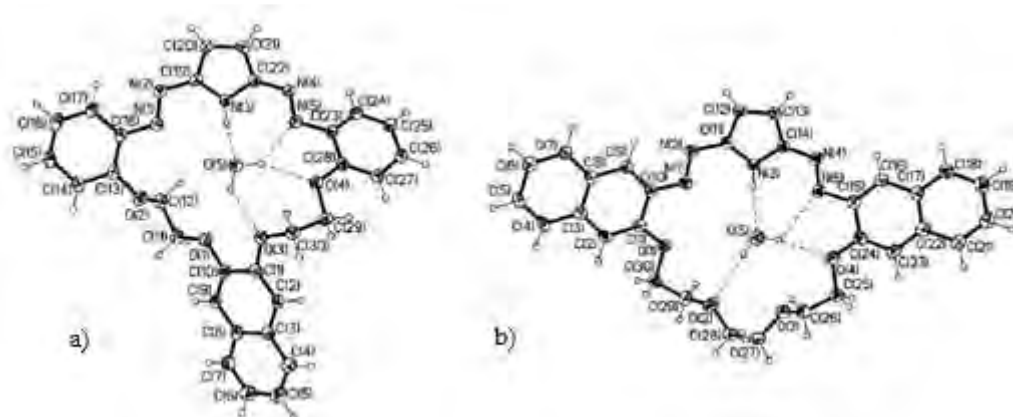




Rys. 120. Ścieżki syntezy związku 6c.



Rys. 121. Ścieżki syntezy związku 6a i 6b.



Rys. 122. Struktury krystaliczne  $6a \cdot H_2O$  i  $6d \cdot H_2O$  wraz ze schematem numerowania atomów. Elipsoidy termiczne wynoszą 50%. Wiązania wodorowe zaznaczono liniami przerywanymi.<sup>112</sup>

Syntezę związku **6d** zaprezentowaną na Rysunku 118. przeprowadzono dwoma sposobami. W sposobie pierwszym zsyntetyzowany substrat 3-nitro-2-naftol w reakcji z 1,8-dichloro-3,6-dioksaoktanem i  $K_2CO_3$  w DMF posłużył do otrzymania odpowiedniego dinitropodandu. Związek ten został zredukowany hydrazyną w obecności katalizatora Pd/C by otrzymać aminowy półprodukt, który został poddany reakcji diazowania, a następnie sprzęgania z pirolem w wodzie zawierającej NaOH i etanol w celu otrzymania diazopirolowej pochodnej naflalenu (**6d**). W ścieżce drugiej substratem wyjściowym był komercyjny 3-amino-2-naftalen, który w reakcji z 1,8-dichloro-3,6-dioksaoktanem i  $K_2CO_3$  w DMF posłużył do otrzymania bezpośrednio odpowiedniej diaminopochodnej. Dalsze etapy, a więc diazowanie i sprzęganie przebiegały w sposób analogiczny jak w metodzie pierwszej.

Związek **6c**, którego synteza przedstawiona jest na Rysunku 119. został zsyntetyzowany wychodząc z 2-(3,4-dihydroksyfenilo)benzotiazolu, który w reakcji z 2-(2'-bromoetoksy)nitrobenzenem i bezwodnym  $K_2CO_3$  w DMF dał odpowiednią nitropochodną. Nitropochodna została poddana reakcji redukcji za pomocą hydrazyny w etanolu z katalizatorem Pd/C. Aminowy półprodukt został poddany reakcji diazowania, a następnie reakcji sprzęgania z pirolem w środowisku zasadowym (NaOH).

Związek **6e**, którego synteza przedstawiona jest na Rysunku 120. został otrzymany wychodząc z kwasu 3-hydroksy-4-nitrobenzoesowego i 2-aminiofenolu, które w reakcji z  $PCl_3$  w toluenie pozwoliły otrzymać 2-(3-hydroksy-4-nitrofenilo)benzotiazol. Półprodukt ten został poddany reakcji z 1,8-dichloro-3,6-dioksaoktanem i węglanem potasu w DMF, by otrzymać odpowiednią dinitropochodną. Dinitropochodna została poddana reakcji redukcji za pomocą hydrazyny na katalizatorze Pd/C w roztworze etanolowym, dając półprodukt



aminowy. Otrzymany półprodukt został poddany reakcji diazowania, a następnie reakcji sprzężenia z pirolem w środowisku zasadowym (NaOH).

Związki **6a** i **6b** zostały zsyntetyzowane w sposób analogiczny, przedstawiony na Rysunku 121. Mieszaninę odpowiedniego naftalenodiolu, 1-(2-bromoetoksy)-2-nitrobenzenu i  $K_2CO_3$  w DMF poddano reakcji by otrzymać bis[2-(2-nitrofenoksy)etoksy] pochodną naftalenu. Związki te zostały poddane reakcji redukcji, diazowania i sprzężenia z pirolem.

Na Rysunku 122. przedstawione zostały struktury krystaliczne związków **6a** i **6d**. Obydwa związki krystalizują z cząsteczką wody wewnątrz luki makrocyklicznej.

#### VI.4.2. Badania spektroskopowe

Dla związków **6a-6e** przeprowadzono badania kompleksowania kationów metali. Każdy ze związków został przebadany pod kątem zmiany widm absorpcyjnych i fluorescencyjnych w wyniku oddziaływania z jonami metali alkalicznych, ziem alkalicznych, przejściowych i ciężkich.

Dodatek jonów litu, sodu, potasu i magnezu do badanych roztworów nie spowodował istotnych zmian w widmach absorpcyjnych roztworów związków **6a-e** w acetonitrylu. Największe zmiany w widmach spektrofotometrycznych UV-vis pojawiły przy pomiarach roztworów zawierających jony ołowiu(II) i cynku. Dla niklu(II), kobaltu(II), miedzi(II) oraz cynku odnotowano bardzo długi czas ustalania się równowagi kompleksowania.



Rys. 123. Próby kolorymetryczne dla roztworów związku **6e** w acetonitrylu.<sup>112</sup>

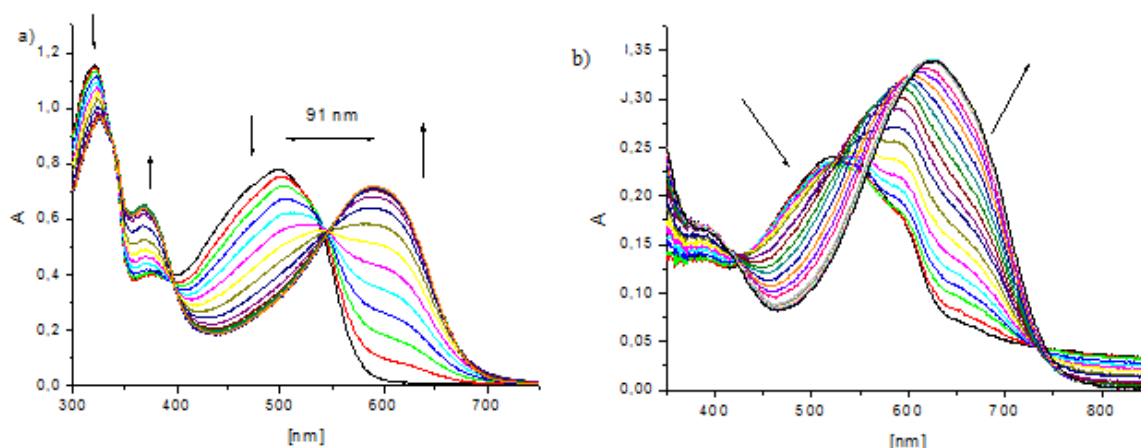
Przeprowadzono także próby kolorymetrycznego wykrywania kationów metali. Przykład zamieszczono na Rysunku 123. Przedstawiono zestawienie zmian barwy roztworów acetonitrylowych dla związku **6e**. We wszystkich przypadkach największe zmiany barwy obserwowano dla jonów metali przejściowych.

Związki **6a-e** tworzą z jonami ołowiu(II) w roztworach acetonitrylowych kompleksy o stechiometrii 2:1 [L:M] ze stałymi trwałości zaprezentowanymi w Tabeli 4.

**Tabela 4. Stałe trwałości kompleksów związków 6a-e z chloranem(VII) ołowiu(II) ([2L:M]) w acetonitrylu.**

Związek	6a	6b	6c	6d	6e
Log K	18,1	9,0	12,2	11,9	10,6

Podczas dodawania roztworu soli ołowiu(II) do roztworu azokoron obserwuje się zmianę barwy roztworów z czerwonej na fioletowo-niebieską. Zmiany w widmach absorpcyjnych w przypadku miareczkowania roztworem soli ołowiu(II) przedstawione są na Rysunku 124.



**Rys. 124. a) Miareczkowanie UV-vis związku 6c ( $C_L=49,8 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) ołowiu(II) (0-33  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) b) Miareczkowanie UV-vis związku 6e ( $C_L=26,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) ołowiu(II) (0-29  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ).<sup>112,114</sup>**

Każda z koron oznaczonych numerem **6** przebadana została także za pomocą spektroskopii fluorescencyjnej w obecności chloranów(VII) litu, sodu, potasu, magnezu, strontu, baru, kobaltu(II), niklu(II), miedzi(II), cynku oraz ołowiu(II). Parametry emisji podane zostały w Tabeli 5.

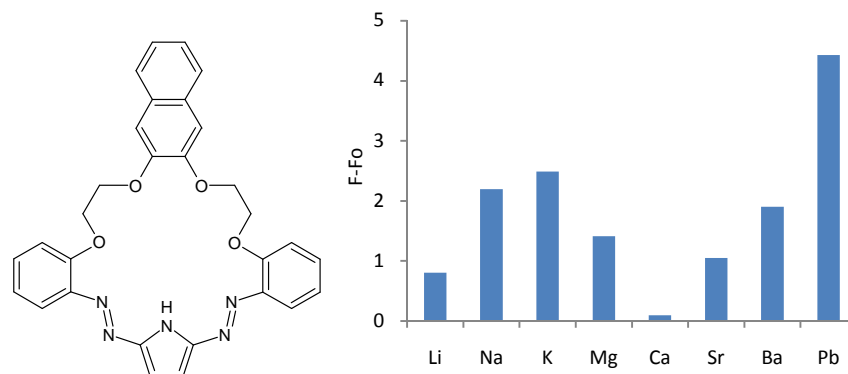
**Tabela 5. Parametry pomiarów fluorescencyjnych dla roztworów związków 6a-e w acetonitrylu.**

Związek	6a	6b	6c	6d	6e
$\lambda_{\text{ex}}$	231	280	318	300	316
$\lambda_{\text{em}}$	342	360	368, 386	393	420

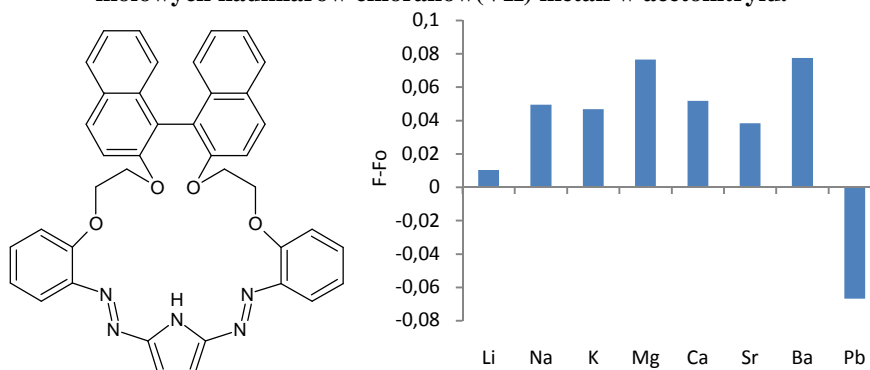
Zmiany w widmach fluorescencyjnych korony **6a**, zawierającej ugrupowanie naftalenowe, w wyniku dodania 100 molowych nadmiarów chloranów(VII) odpowiednich kationów przedstawione są na Rysunku 125. Największe zmiany, czego można było się

<sup>114</sup> Wagner–Wysiecka E., Luboch E., Rzymowski T., Biernat J. F., symposium *From Molecular Recognition to Molecular Device*, 2007, Gdańsk, Program and Book of Abstracts s.9

spodziewać po pomiarach absorpcji, odnotowano w obecności jonów ołowiu(II). Dla jonów metali z pierwszej grupy układu okresowego można dostrzec zależność wzrostu fluorescencji od wielkości jonu. Podobną sytuację można zaobserwować dla metali w układzie wapń<stront<bar. W obecności jonów kobaltu(II), niklu(II), cynku i miedzi(II) spektrum fluorescencyjne zmienia się w czasie, podobnie jak to miało miejsce przy badaniach UV-vis i w próbach kolorymetrycznych.

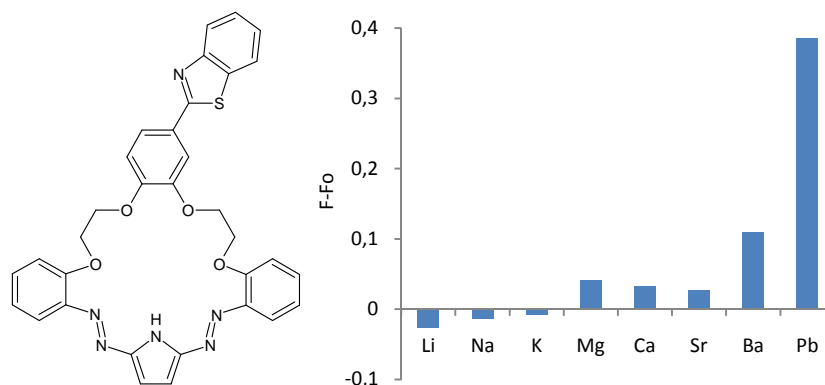


**Rys. 125. Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony 6a w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu.**



**Rys. 126. Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony 6b w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu.**

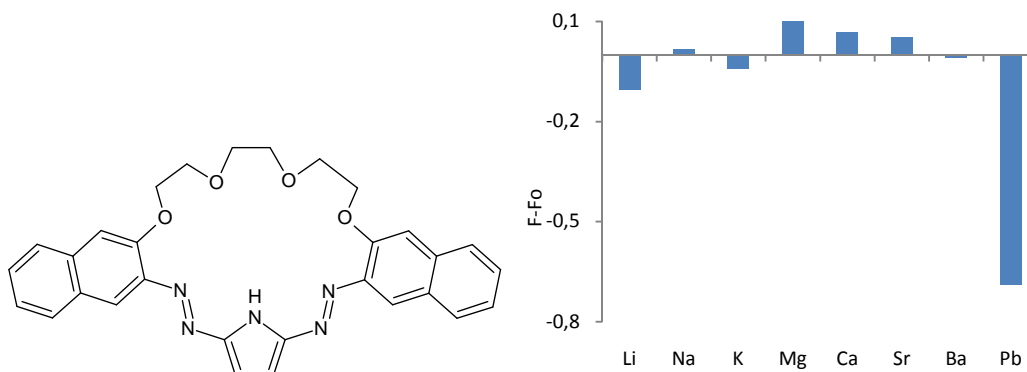
Wymiana ugrupowania naftalenowego na grupę binaftalenową, połączona ze zwiększeniem wielkości wnęki molekularnej do 23-członowej (**6b**) skutkuje około kilkudziesięciokrotnym zmniejszeniem różnic w intensywności pomiędzy fluorescencją kompleksu, a wolnego liganda (Rysunek 126.). Dodatkowo powoduje uniezależnienie zmiany intensywności fluorescencji od wielkości jonów dla pierwszej i drugiej grupy układu okresowego (z wyjątkiem jonów magnezu). Dla związku **6b** w obecności jonów ołowiu(II) zaobserwowano zmniejszenie intensywności fluorescencji. Zmiany te mimo specyficzności są zbyt małe aby wykorzystać je do prawidłowego oznaczenia stężenia jonów ołowiu(II).



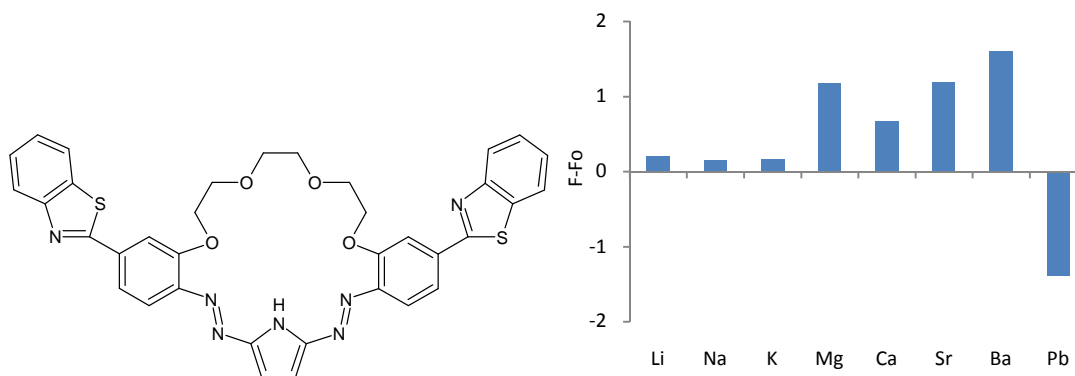
**Rys. 127.** Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony **6c** w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu.

Aplikacja ugrupowania fenylobenzotiazolowego (**6c**) w miejsce naftalenowego (Rysunek 127.) nie zmienia selektywności korony 21-członowej na jony ołowiu(II). Tak, jak miało to miejsce dla roztworów związku **6a** dodanie chloranu(VII) ołowiu(II) do badanego roztworu skutkuje znaczącym wzrostem intensywności fluorescencji. Wzrost ten jest dziesięciokrotnie niższy niż w przypadku związku **6a**, ale obniżeniu ulegają też różnice dla roztworów z pozostałymi jonami, przez co polepszeniu ulega selektywność korony na jony ołowiu(II) względem pozostałych kationów .

Jeszcze lepszą selektywność na jony ołowiu(II) można uzyskać gdy przesuniemy układ fluoroforowy bliżej układu chromoforowego. Wprowadzenie do związku makrocyclicznego dwóch układów naftalenowych połączonych bezpośrednio z podwójnym wiązaniem azot-azot układu chromoforowego (**6d**) spowodowało, iż zmiany przy 100-krotnych nadmiarach soli pierwszej i drugiej grupy układu okresowego nie przekraczają 3% wartości początkowej fluorescencji (Rysunek 128.). Podczas gdy w obecności soli ołowiu(II) intensywność fluorescencji znacząco się obniża (ponad 22%  $F_0$  różnicy).



**Rys. 128.** Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony **6d** w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu.



**Rys. 129.** Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony **6e** w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu.

Dla związku **6e** gdzie układy naftalenowe zostały wymienione na benzotiazolowe, także mamy niewielkie zmiany w intensywności dla jonów litu, sodu i potasu. Ta wymiana nie zmienia selektywności całego układu na jony ołowiu(II) (obniżenie intensywności fluorescencji), ale zmiany uzyskane w obecności jonów metali dwuwartościowych są znacznie większe niż dla związku z naftalenami (Rysunek 129.).

We wszystkich pięciu przypadkach najbardziej znaczące zmiany obserwowano w widmach dla roztworów z obecnością chloranów(VII) ołowiu(II). Układy złożone z roztworów poszczególnych koron mogą odpowiadać na obecność jonów ołowiu(II) w sposób dwojaki: pierwszy gdy obserwuje się wzmocnienie intensywności fluorescencji dla 21-członowych pochodnych **6a** i **6c** (dla układu naftalenowego zmiany były dużo bardziej wyraźne, niż dla układu benzotiazolowego), oraz drugi kiedy obserwuje się osłabienie intensywności fluorescencji dla 23-członowej pochodnej **6b** i 21-członowych pochodnych **6d**, **6e** (zmiany dla układu benzotiazolowego są bardziej intensywne, niż dla naftalenowego).

Jest prawdopodobne, iż zmiany w widmie fluorescencji, w obecności jonów ołowiu(II) są skorelowane z budową pierścienia makrocyklicznego. Dla związków o 21-członowym pierścieniu prawdopodobnie eterowe atomy tlenu i co najmniej jeden azot z wiązania podwójnego -N=N- biorą udział w procesie kompleksowania. Dla związków **6a** i **6c**, gdzie część fluorescencyjna oddzielona jest od części chromoforowej, obserwuje się wzrost intensywności fluorescencji, a dla związków gdzie fluorofor połączony jest z chromoforem - związki **6d** i **6e** – obserwuje się obniżenie intensywności fluorescencji.

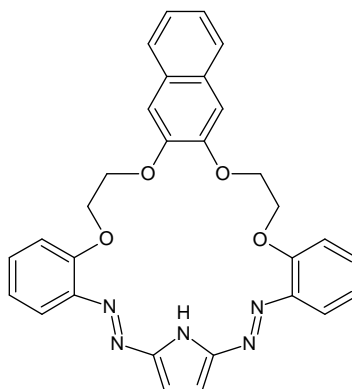
Związki **6a-e** zostały wykorzystane do badań jako cząsteczki gospodarzy, także w mieszaninach jonów metali z wykorzystaniem spektroskopii UV-vis i spektroskopii fluorescencyjnej.

Doświadczenia polegające na badaniu wpływu jonów przeszkadzających na proces kompleksowania ołowiu(II) przeprowadzono w kilku grupach (ze względu na długie czasy ustalania równowagi z ich udziałem z badań wykluczono jony metali przejściowych):

- 1** – handicap w postaci jonów litu, sodu i potasu,
- 2** – handicap w postaci jonów magnezu, wapnia, strontu i baru,
- 1+2** – suma grup **1+2**.

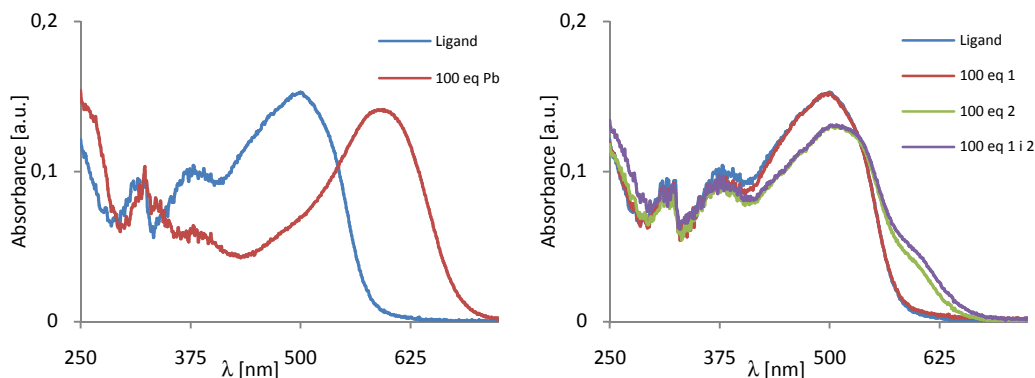
Badane roztwory zostały przygotowane z zachowaniem stałości objętości i stężeń. Stężenia poszczególnych ligandów zostały ustawione na około  $9 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , a jonów na  $900 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ . Roztwory zostały wykonane w tym samym porządku: odpowiednia ilość roztworu początkowego liganda, rozpuszczalnik, roztwory jonów przeszkadzających **1**, **2** lub **1+2** (z 2 minutowym mieszaniem) i roztwór ołowiu(II).

#### VI.4.2.1. Związek 6a

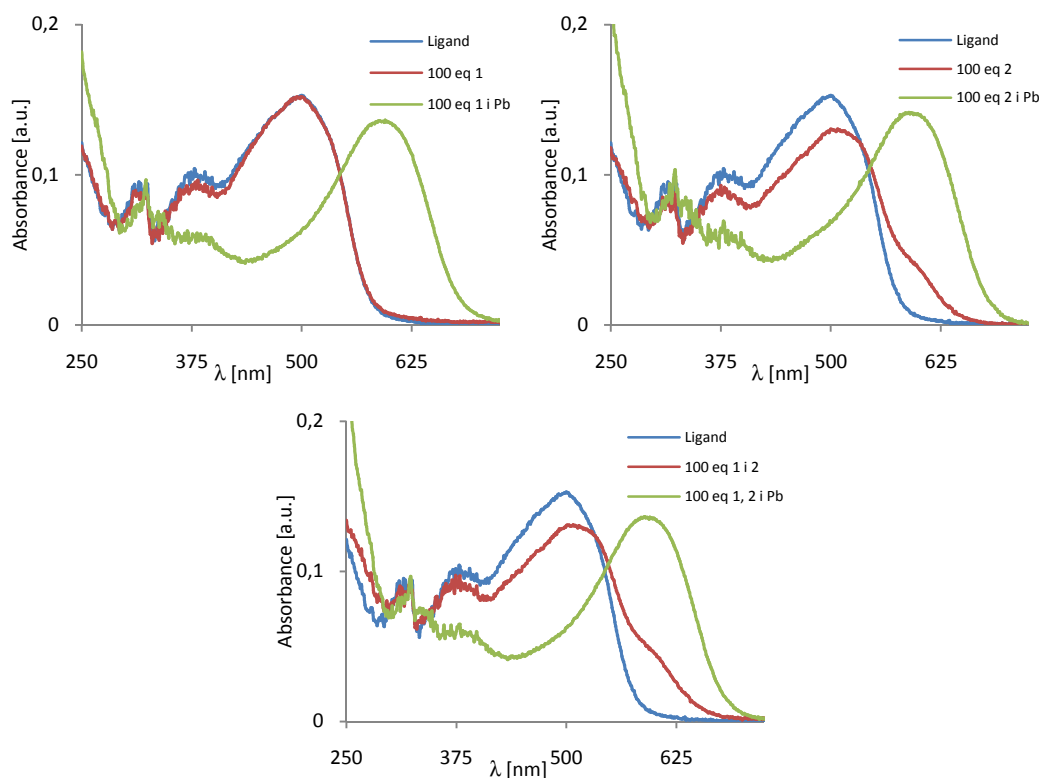


Rys. 130. Schemat struktury związku 6a.

Dla korony naftalenowej (Rysunek 130.) dodatek 100-krotnego nadmiaru molowego soli litowców nie powoduje znaczących zmian w widmie absorpcyjnym. Dodatek soli metali drugiej grupy układu okresowego, jak i mieszaniny pierwszej i drugiej grupy, powoduje przesunięcie batochromowe głównego pasma absorpcji, jednocześnie istnieje niewielka różnica pomiędzy widmem zarejestrowanym w obecności drugiej grupy i mieszaniny pierwszej i drugiej (Rysunek 131.).



**Rys. 131.** Widma absorpcyjne związku 6a w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb - roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).



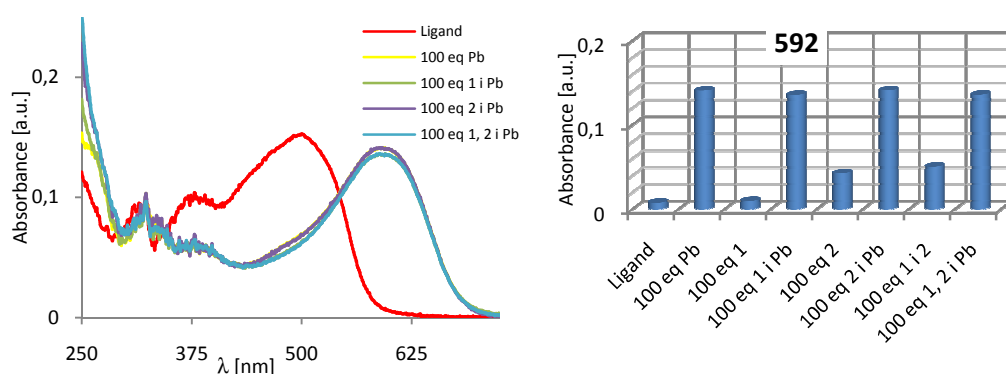
**Rys. 132.** Widma absorpcyjne związku 6a w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu.

W obecności soli ołowiu(II) pojawia się nowe pasmo absorpcyjne przesunięte w kierunku podczerwieni, z maksimum przy około 592 nm. Powiązane jest to ze zmianą barwy roztworu z czerwonej na fioletowo-niebieską.

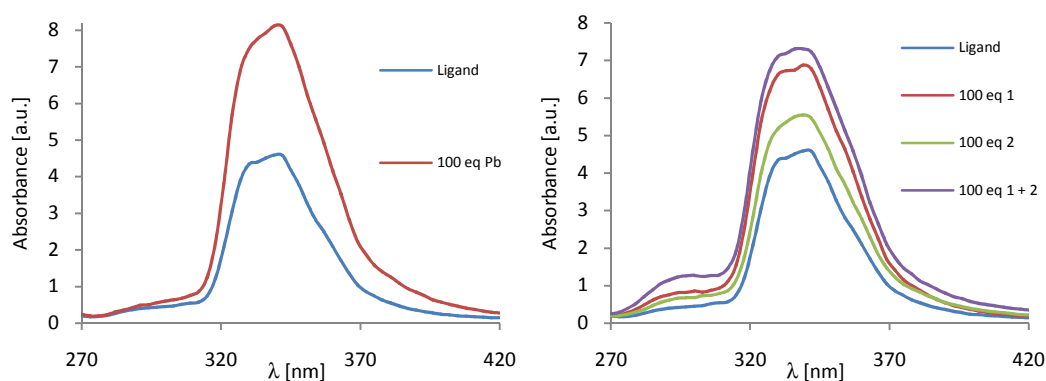
Zmiana barwy, jak i zmiana w widmie dla kompleksu z ołowiem(II) widoczna jest także w obecności przygotowanych mieszanin – 100- krotnych molowych nadmiarów - **1** –

Li, Na, K; **2** - Mg, Ca, Sr, Ba; **1+2** - Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba. Pasma kompleksu występuje w tym samym miejscu (Rysunek 132. oraz Rysunek 133.).

Obserwujemy tylko zmiany w obszarze bliskiego UV, który nie jest analizowany przy oznaczaniu ołowiu(II). Analiza tego obszaru pozwala stwierdzić czy w badanej próbce istnieją także inne jony (różnica pomiędzy intensywnością absorpcji dla kompleksu z ołowiem w i bez obecności mieszaniny **1+2** wynosi 65% intensywności dla kompleksu z ołowiem(II)).



**Rys. 133.** Widma absorpcyjne związku **6a** w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 592 nm. Oznaczenia: **1**- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; **2**- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; **Pb**- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

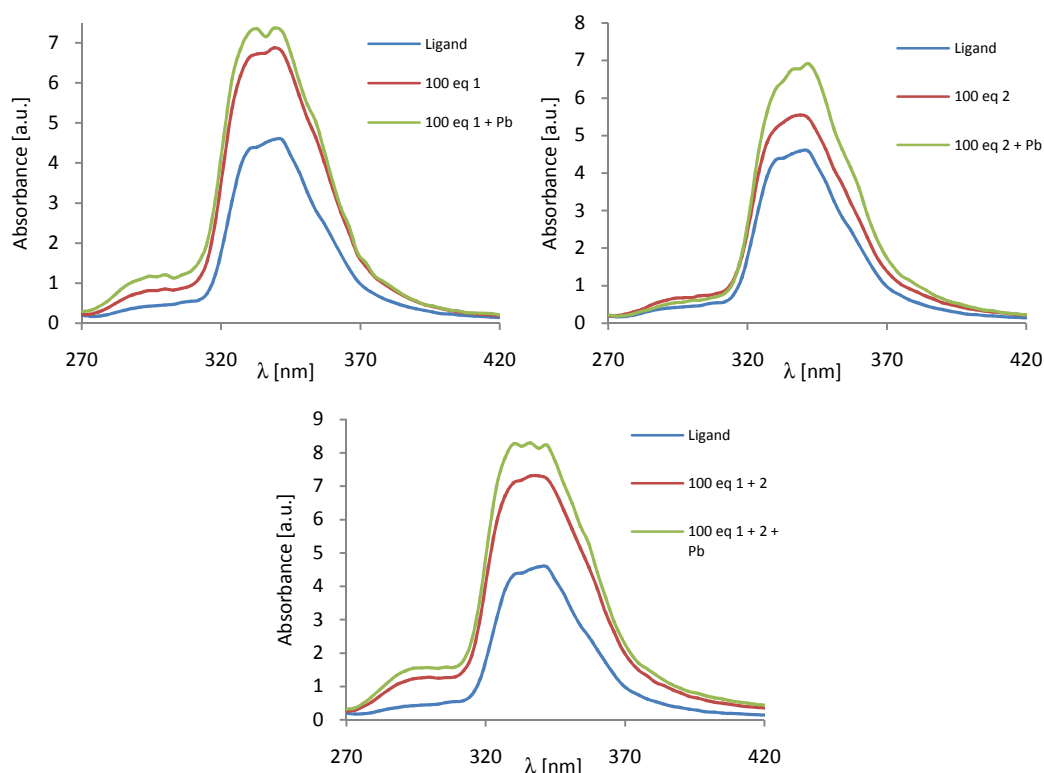


**Rys. 134.** Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku **6a** w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. Oznaczenia: **1**- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; **2**- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; **Pb**- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

W przypadku wykorzystania spektroskopii fluorescencyjnej obserwuje się znaczący (75%) wzrost intensywności pasma emisyjnego w obecności soli ołowiu(II). Wzrost, ale mniejszy, obserwujemy również w przypadku obecności w roztworze mieszanin jonów **1**, **2**, **1+2** (Rysunek 134.). Przy czym najmniejszy wzrost intensywności fluorescencji obserwowany jest dla jonów z drugiej grupy układu okresowego, a największy dla mieszaniny

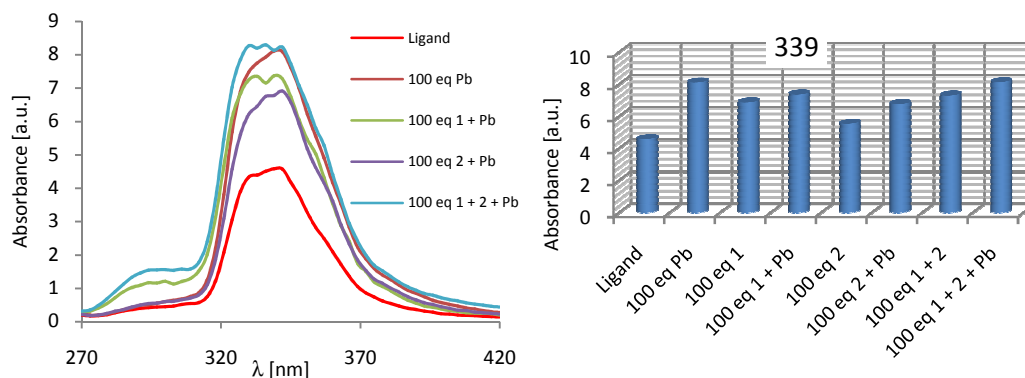


pierwszej i drugiej grupy. Warto zauważyć także, że podobnie, jak to miało miejsce w przypadku widm absorpcyjnych, w widmach emisyjnych można zauważyć różnicę pomiędzy roztworem zawierającym tylko **1** lub tylko **2** mieszaninę, a roztworem zawierający mieszaninę **1+2**. Może to sugerować, iż w przypadku mieszanin złożonych z jonów metali alkalicznych i ziem alkalicznych istnieje kilka kompleksów jon-ligand.



**Rys. 135.** Widma fluorescencyjne związku **6a** w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu.

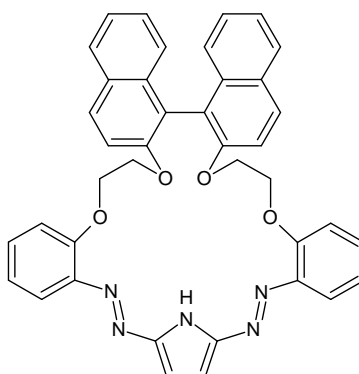
Dodatek soli ołowiu(II) do roztworów korony zawierających mieszaniny jonów pierwszej i/lub drugiej grupy układu okresowego powoduje każdorazowo wzrost intensywności emisji w mierzonym zakresie (Rysunek 135.). W trakcie pomiaru zauważono, iż zmiana intensywności fluorescencji jest zależna od czasu mieszania. W próbkach wykonanych zaraz po dodaniu soli ołowiu(II) (mieszanie 5s) obserwujemy brak wzrostu lub lekki spadek intensywności fluorescencji. Po 1 minucie intensywność wzrasta i stabilizuje się na poziomie zaprezentowanym na powyższych wykresach. Analizując powyższe wykresy da się zauważyć, że w przypadku obecności w próbce jonów  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  obserwujemy wzrost intensywności pasma fluorescencji w zakresie 270-330 nm. Zmiany te są jednak zbyt małe aby można je wykorzystać przy oznaczaniu jonów z wymienionej grupy.



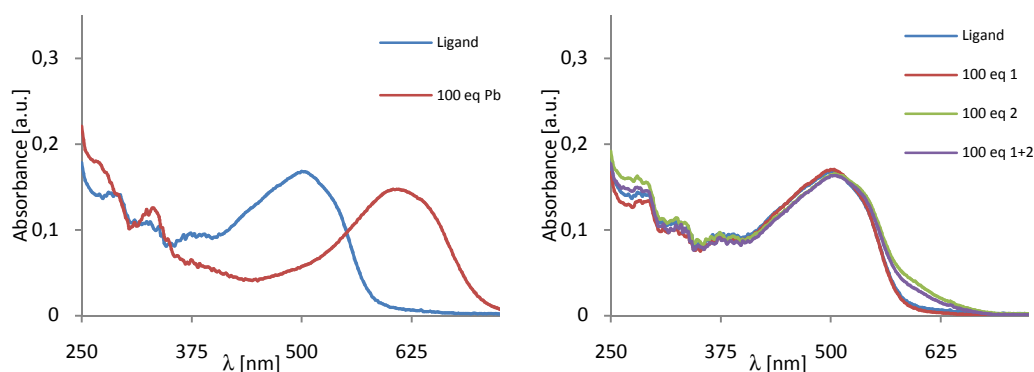
**Rys. 136.** Widma fluorescencyjne związku 6a w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 339 nm. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Zestawiając na jednym wykresie roztwory zawierające poszczególne mieszaniny jonów i soli ołowiu(II) (Rysunek 136.) można zaobserwować, iż im większa różnorodność jonów tym gorsza selektywność liganda na jony ołowiu(II). Najmniejszy wzrost intensywności fluorescencji obserwowany jest w obecności soli metali ziem alkalicznych. Świadczyć to może o większej konkurencji pomiędzy jonami o takim samym ładunku i podobnej wielkości.

#### VI.4.2.2 Związek 6b

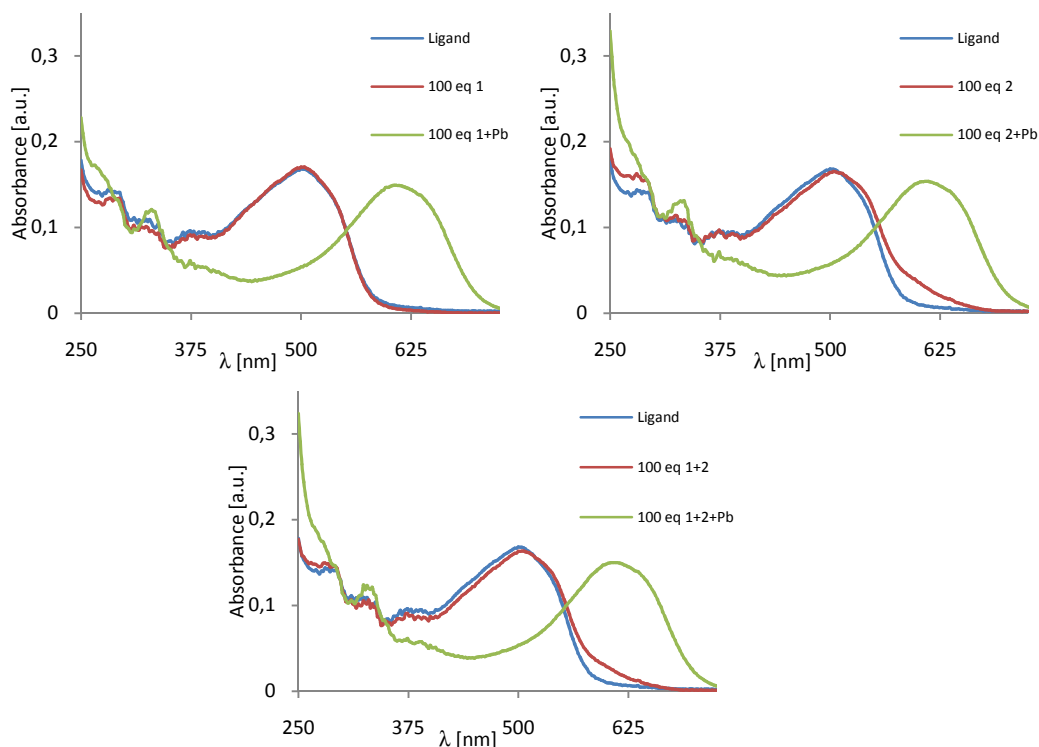


**Rys. 137.** Schemat struktury związku 6b.



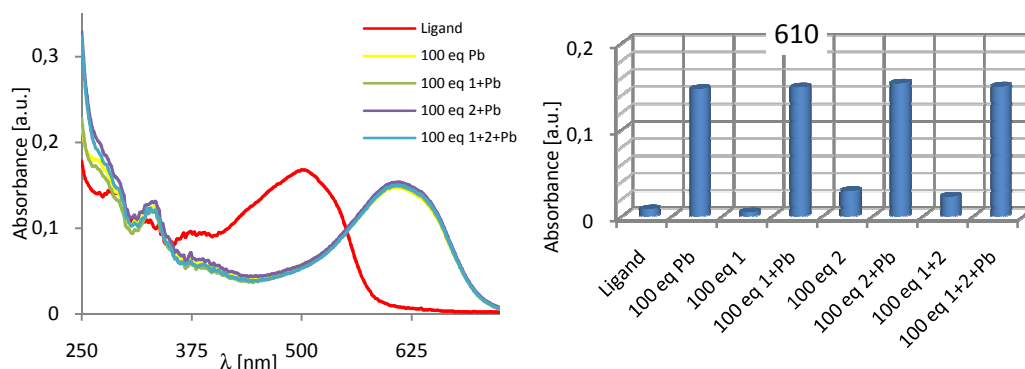
**Rys. 138.** Widma absorpcyjne związku **6b** w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Ligand **6b** (Rysunek 137.) posiada pasmo absorpcji z maksimum przy 500 nm. Dodatek mieszaniny **1** nie powoduje znaczących zmian w widmie adsorpcyjnym. Natomiast w obecności jonów drugiej grupy układu okresowego obserwujemy niewielkie przesunięcie batochromowe. (Rysunek 138.). W przypadku obecności w badanym roztworze jonów ołowiu(II) widmo ulega znacznemu (108 nm) przesunięciu w kierunku podczerwieni. Towarzyszy temu zmiana barwy roztworu z czerwonej na fioletowo-niebieską.



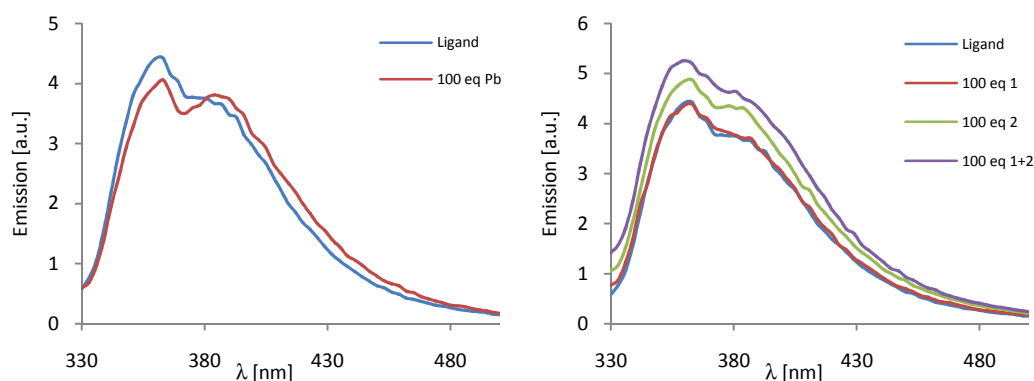
**Rys. 139.** Widma absorpcyjne związku **6b** w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu.

W obecności mieszaniny jonów przeszkadzających z pierwszej i drugiej grupy układu okresowego uzyskuje się selektywność na jony ołowiu(II) względem przebadanych jonów (Rysunek 139.). Selektywność zaobserwowano zarówno w mieszaninach zawierających jony przeszkadzające jednowartościowe jak i dwuwartościowe. Intensywność absorpcji dla kompleksu liganda **6b** z jonami ołowiu(II) jest zbliżona w roztworach zawierających handicap jak i bez jego udziału.



**Rys. 140.** Widma absorpcyjne związku **6b** w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 610 nm. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

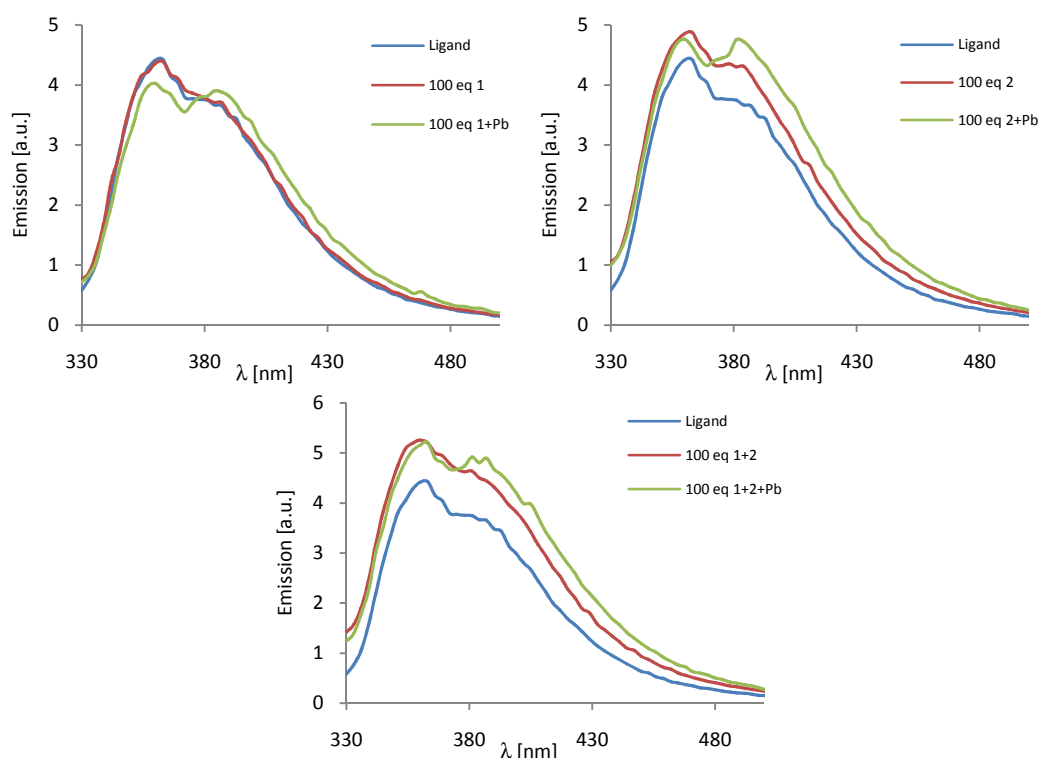
Widma zebrane bez jak i w obecności jonów przeszkadzających nie różnią się w sposób znaczący (Rysunek 140.). Jedyne różnice można zaobserwować w rejonie poniżej 270 nm i to tylko jeżeli w badanym roztworze są obecne jony z drugiej grupy układu okresowego.



**Rys. 141.** Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku **6b** w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

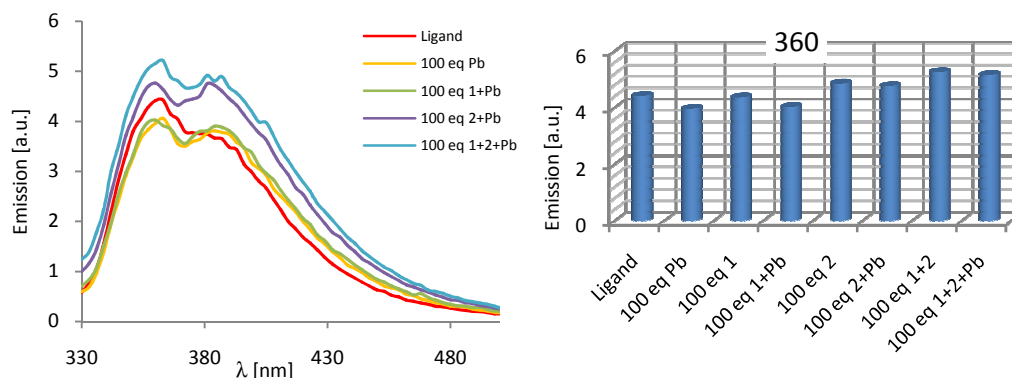
W przypadku badań fluorescencyjnych dla roztworów ze 100-krotnym molowym nadmiarem jonów ołowiu(II) obserwuje się spadek intensywności pasma fluorescencji z maksimum przy 360 nm. Badane próbki zawierające sole litowców nie wykazywały zmian

intensywności emisji. Natomiast w próbkach zawierających jony metali drugiej grupy obserwujemy wzrost intensywności fluorescencji w całym zakresie (Rysunek 141.).



**Rys. 142.** Widma fluorescencyjne związku 6b w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu.

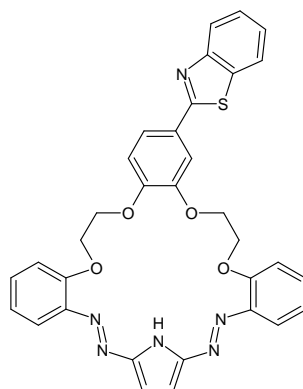
W przeprowadzonych próbach na wykrywanie jonów ołowiu(II) w obecności jonów przeszkadzających stwierdzono brak wpływu jonów jednowartościowych na przebieg widma (Rysunek 142.). W przypadku jonów dwuwartościowych następuje obniżenie pasma fluorescencji przy 360 nm i zwiększenie intensywności pasma fluorescencji przy 390 nm.



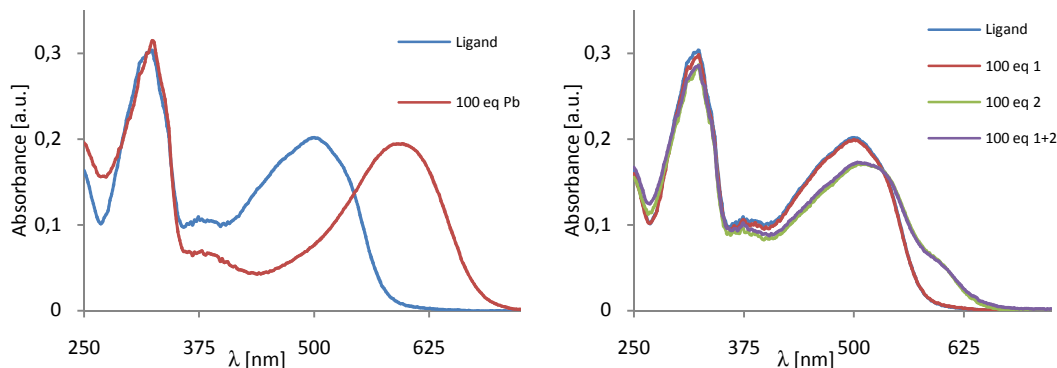
**Rys. 143.** Widma fluorescencyjne związku 6b w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 360 nm. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Z zestawienia uzyskanych widm (Rysunek 143.) wynika, iż związek wykazuje selektywność na jony ołowiu(II) względem jonów litu, sodu i potasu. Wykorzystanie liganda **6b** do oznaczania jonów ołowiu(II) w obecności mieszanin zawierających jony magnezu, wapnia, strontu i baru mimo zmiany proporcji pomiędzy pasmami fluorescencji przy 360 nm i 390 nm jest mało prawdopodobne.

#### VI.4.2.3. Związek 6c



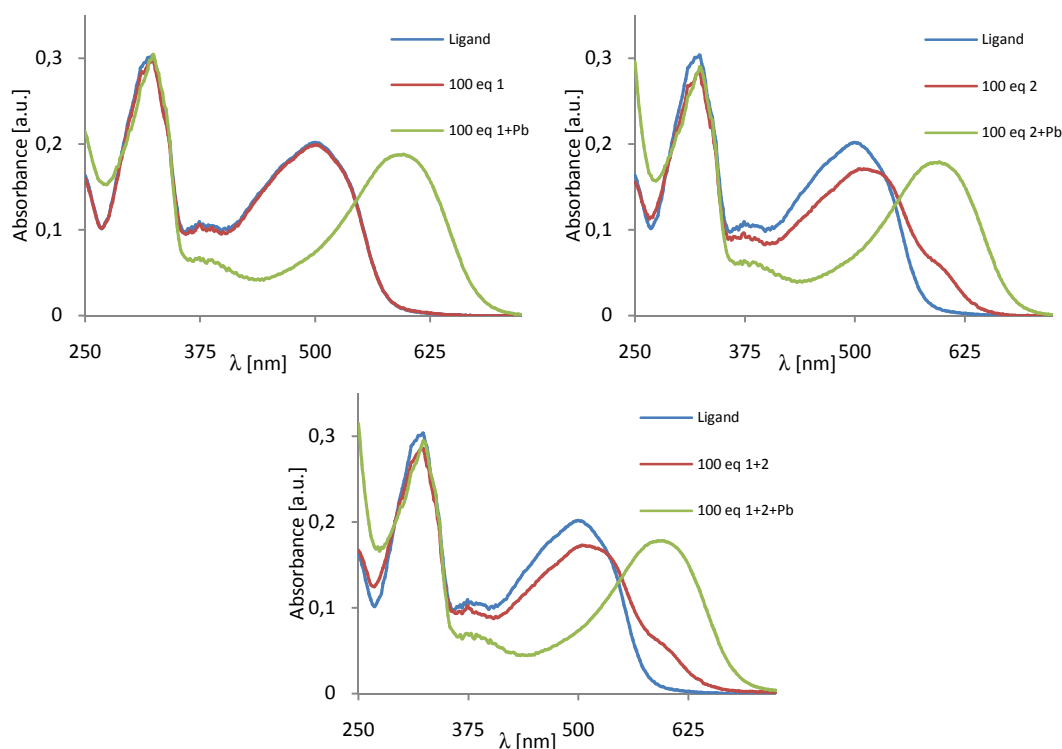
Rys. 144. Schemat struktury związku 6c.



Rys. 145. Widma absorpcyjne związku 6c w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Korona z ugrupowaniem 2-fenylobenzotiazolowym (Rysunek 144.) posiada dwa główne pasma absorpcyjne. Pierwsze z maksimum około 324 nm i drugie z maksimum przy 500 nm. Dodatek 100- krotnego molowego nadmiaru soli litowców nie powoduje większych zmian w położeniu ani w intensywności pasm absorpcyjnych. Przesunięcie batochromowe drugiego z pasm absorpcyjnych obserwowane jest natomiast w obecności mieszaniny soli metali z drugiej grupy układu okresowego (Rysunek 145.). Dodatkowo widma w obecności

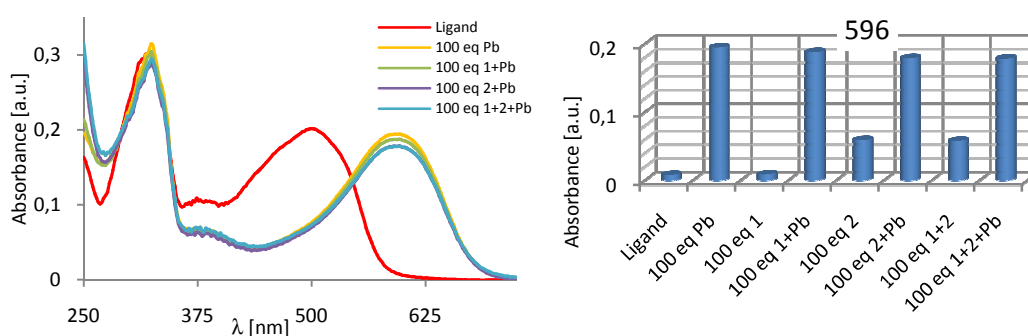
mieszaniny **2** oraz **1+2** pokrywają się co może świadczyć o konkurencyjności jonów dwuwartościowych w stosunku do jednowartościowych. Dodatek jonów ołowiu(II) do badanego środowiska powoduje przesunięcie batochromowe o 96 nm ze zmianą barwy roztworu z czerwonej na fioletowo-niebieską.



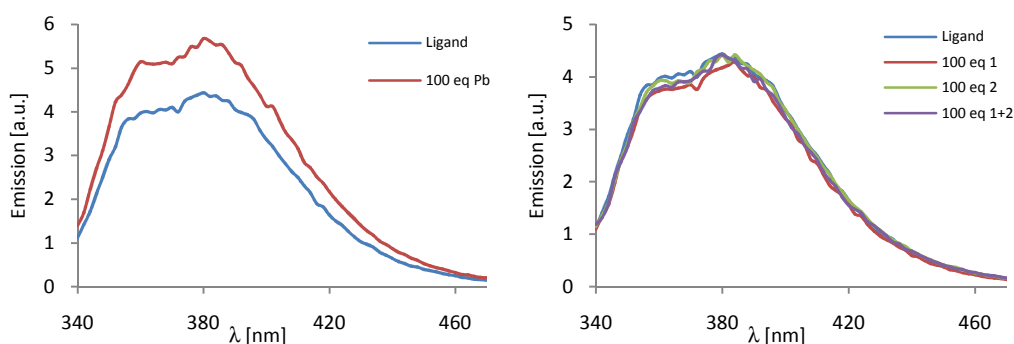
**Rys. 146.** Widma absorpcyjne związku **6c** w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu.

Zmiany w widmie liganda w obecności ołowiu(II) widoczne są także w obecności 100- krotnych nadmiarów molowych jonów metali alkalicznych i ziem alkalicznych (Rysunek 146.). Pasma występuje w tym samym rejonie, zmiana barwy jest tożsama, występują jednak niewielkie różnice w intensywności pasm.

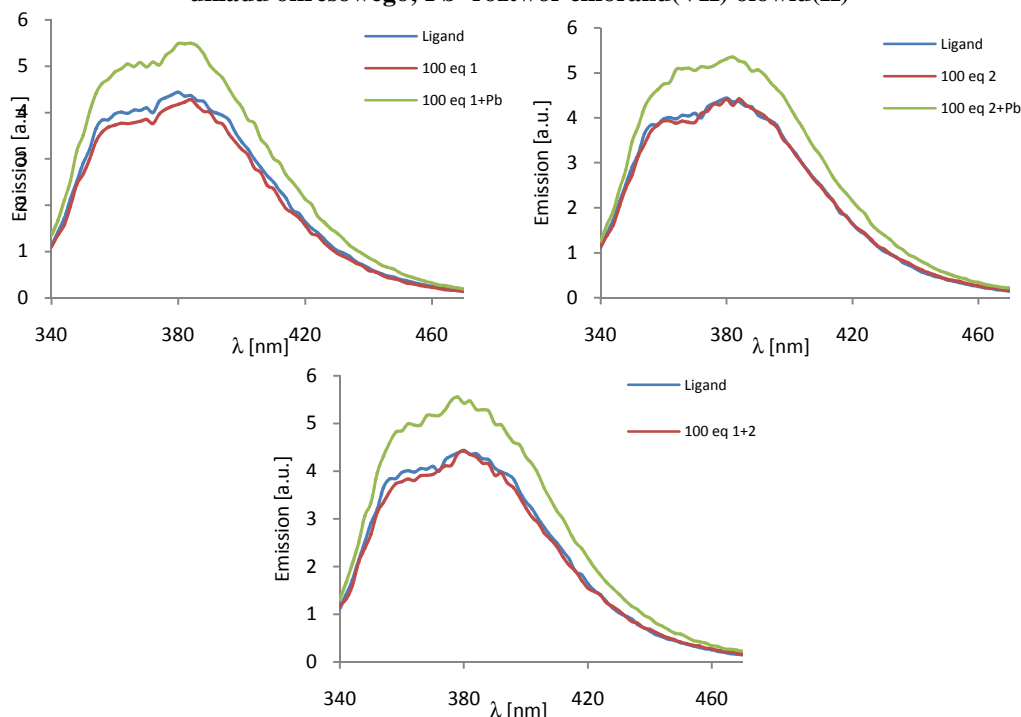
Dla widm wykonanych w obecności jonów pierwszej grupy układu okresowego różnica pomiędzy widmami nie przekracza 3% natomiast dla widm zebranych dla roztworów zawierających w mieszaninie  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  różnica jest większa i wynosi około 6%. Różnice te prezentują wykresy na Rysunku 147.



Rys. 147. Widma absorpcyjne związku 6c w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 610 nm. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).



Rys. 148. Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku 6c w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II)

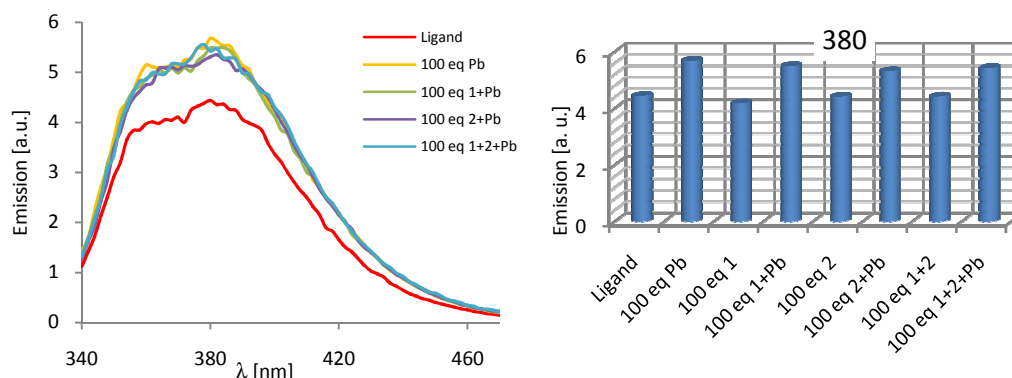


Rys. 149. Widma fluorescencyjne związku 6c w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne), grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu.



W analizach przeprowadzonych metodą emisyjną obserwujemy wzrost intensywności (~30%) pasma fluorescencyjnego w obecności soli ołowiu(II) (Rysunek 148.). W wyniku dodania do mierzonego roztworu przygotowanych wcześniej mieszanin jonów przeszkadzających nie obserwujemy znaczących zmian w intensywności fluorescencji próbki.

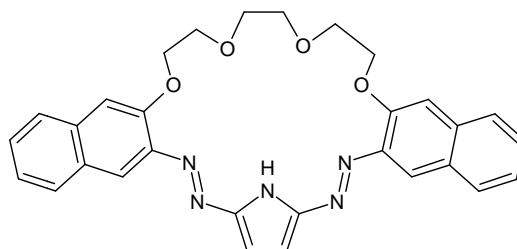
Wprowadzając jony ołowiu(II) do mieszanin liganda i grup jonów przeszkadzających **1, 2, 1+2** obserwowano każdorazowo wzrost intensywności fluorescencji (Rysunek 149.).



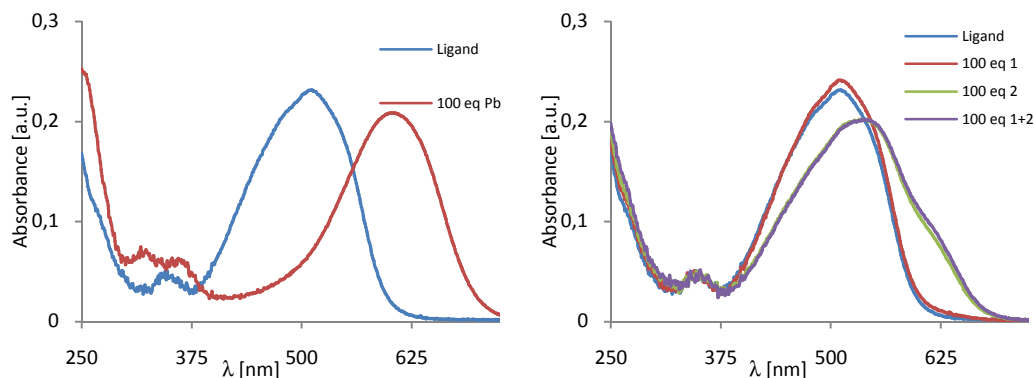
**Rys. 150.** Widma fluorescencyjne związku **6c** w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 380 nm. Oznaczenia: **1**- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; **2**- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; **Pb**- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Wzrost ten jest proporcjonalny do wzrostu uzyskiwanego dla roztworu, w którym obecne są tylko jony ołowiu(II) (Rysunek 150.). Oznacza to, iż w zaproponowanych nadmiarach soli ligand z ugrupowaniem 2-fenoksybenzotiazolowym może zostać wykorzystany do detekcji i oznaczania jonów ołowiu(II).

#### VI.4.2.4. Związek **6d**

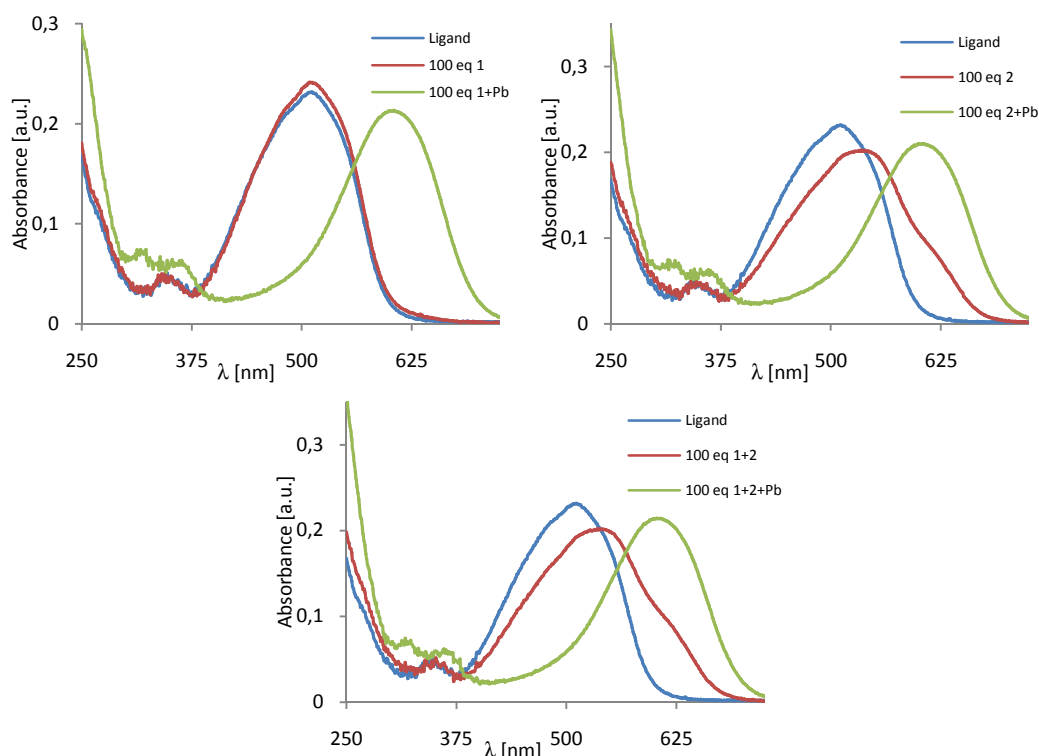


**Rys. 151.** Schemat struktury związku **6d**.



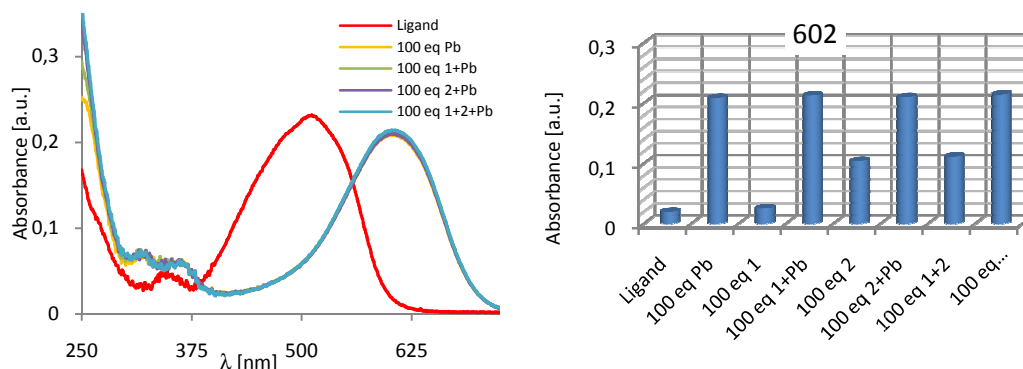
**Rys. 152.** Widma absorpcyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Dla korony z dwoma resztami naftalenowymi (Rysunek 151.) charakterystyczne jest maksimum absorpcji przy 512 nm. Maksimum to ulega przesunięciu batochromowemu w obecności jonów drugiej grupy układu okresowego (30 nm), jak i w obecności jonów ołowiu(II) (92 nm) (Rysunek 152.). Nie zmienia się natomiast w sposób znaczący w obecności soli litowców.

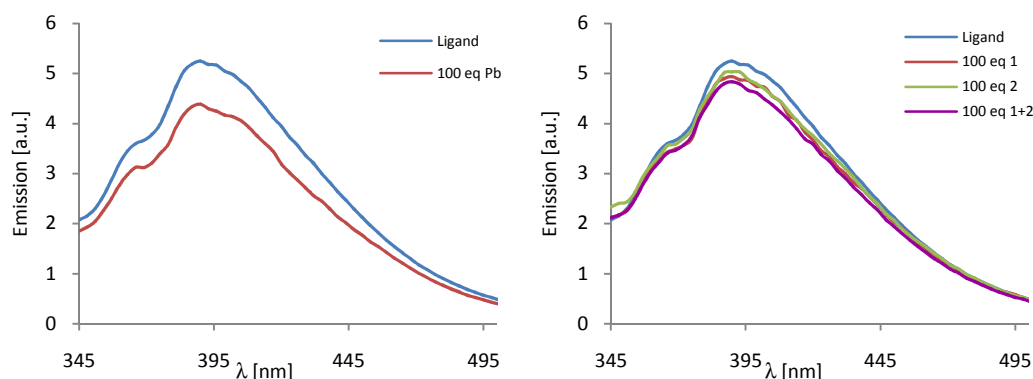


**Rys. 153.** Widma absorpcyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu.

Dla badań wykonanych w obecności matryc (**1**, **2**, **1+2**) każdorazowo obserwowano pojawienie się pasma absorpcyjnego przy 602 nm odpowiedzialnego za kompleks z jonami ołowiu(II) (Rysunek 153.). Pasma te pokrywają się z pasmem wykonanym dla próbki tylko w obecności ołowiu(II) (Rysunek 154.). Pozwala to zastosować związek do oznaczeń jakościowych i ilościowych jonów ołowiu(II) w mieszaninach z jonami metali 1. i 2. grupy układu okresowego.



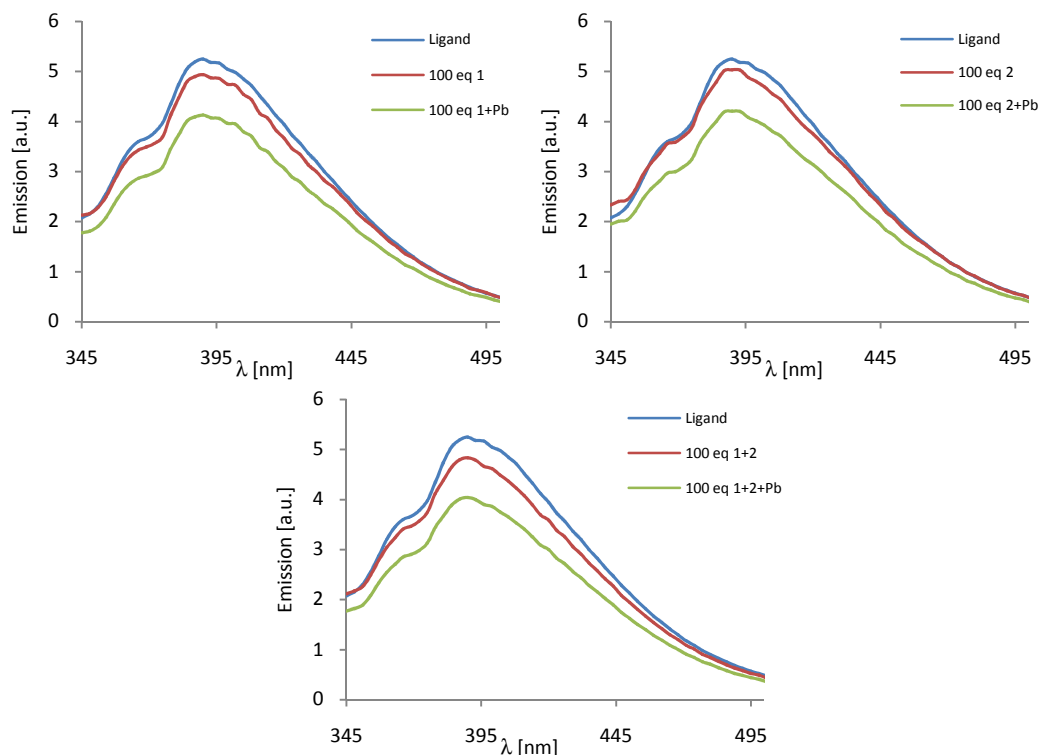
**Rys. 154.** Widma absorpcyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 602 nm. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).



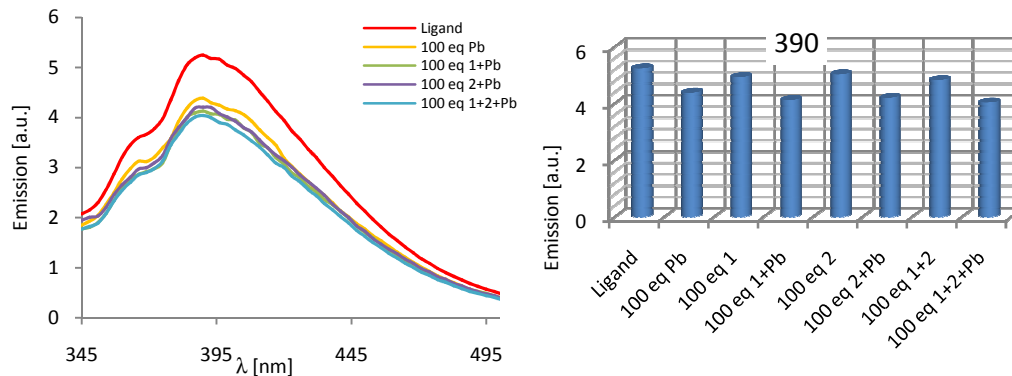
**Rys. 155.** Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku 6d w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Dla widm fluorescencyjnych obserwowano nieznaczne obniżenie intensywności w obecności jonów metali alkalicznych i ziem alkalicznych (Rysunek 155.). Znacznie większy spadek zaobserwowano w obecności jonów ołowiu(II).

Z badań przeprowadzonych w obecności matryc jonów przeszkadzających wynika, iż każdorazowo następowało znaczące obniżenie intensywności fluorescencji dla próbek z jonami ołowiu(II) (Rysunek 156.).



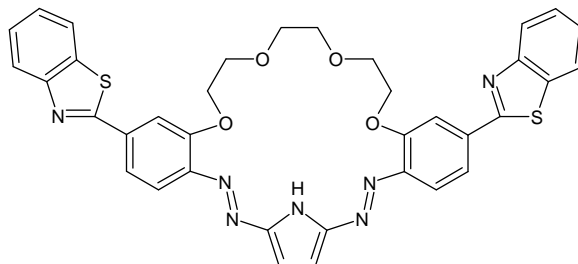
**Rys. 156.** Widma fluorescencyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu.



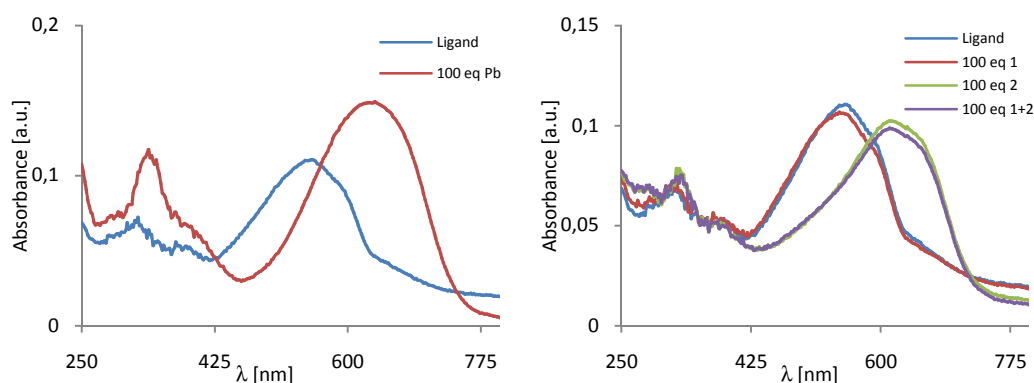
**Rys. 157.** Widma fluorescencyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 390 nm. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Obniżenie intensywności jest porównywalne z próbką bez matrycy (Rysunek 157.). Intensywność jest nieco niższa niż dla roztworu gdzie obecne były tylko jony ołowiu(II).

## VI.4.2.5. Związek 6e

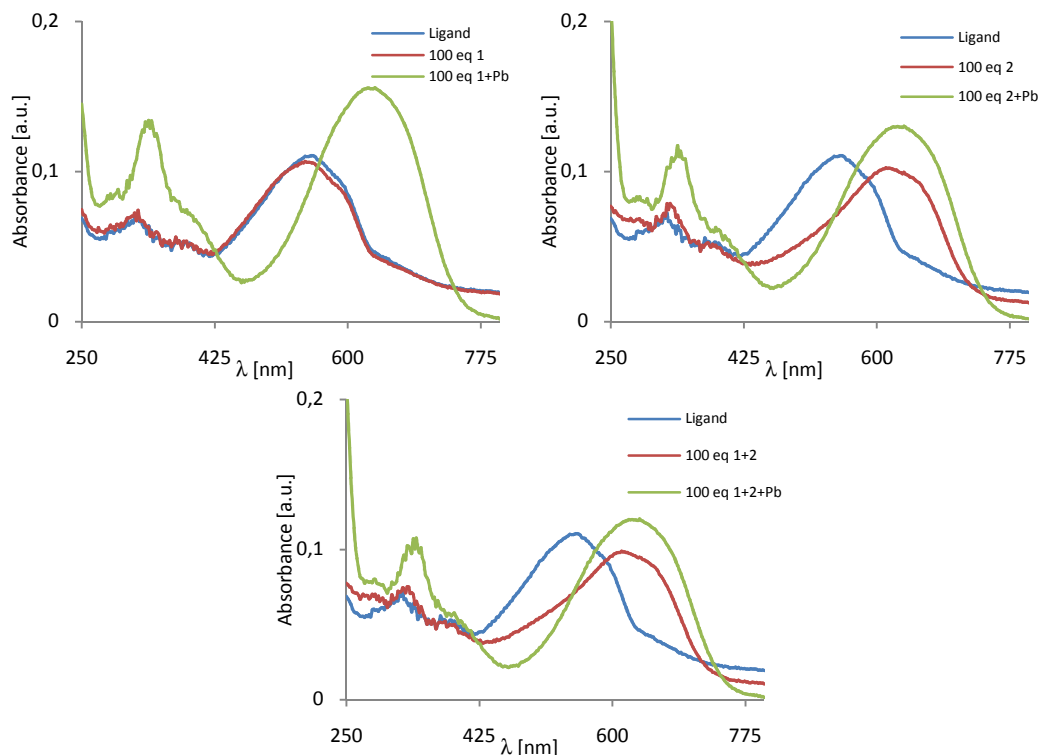


Rys. 158. Schemat struktury związku 6e.



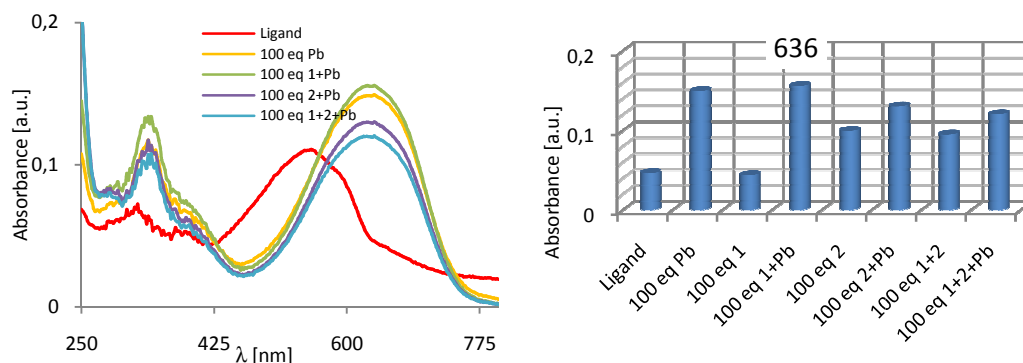
Rys. 159. Widma absorpcyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Dla liganda zawierającego dwa ugrupowania 2-fenylobenzotiazolowe (Rysunek 158.) charakterystyczne jest maksimum absorpcji przy 552 nm. W obecności jonów litu, sodu i potasu występują tylko niewielkie zmiany w widmie absorpcyjnym (Rysunek 159.). W obecności soli magnezu, wapnia, strontu i baru maksimum pasma absorpcji przesuwa się w kierunku większych długości fali i roztwór zmienia barwę z fioletowej na niebieską. Przesunięcie w kierunku podczerwieni obserwowane jest także w wyniku pojawienia się w roztworze jonów ołowiu(II). Oba pasma znajdują się w podobnym rejonie ale intensywność pasma w obecności jonów ołowiu(II) jest znacznie (~50%) większa. Dodatkowo obszarem który mógłby posłużyć do oznaczania jonów ołowiu(II) jest obszar pomiędzy 290 a 360 nm z maksimum około 330 nm .

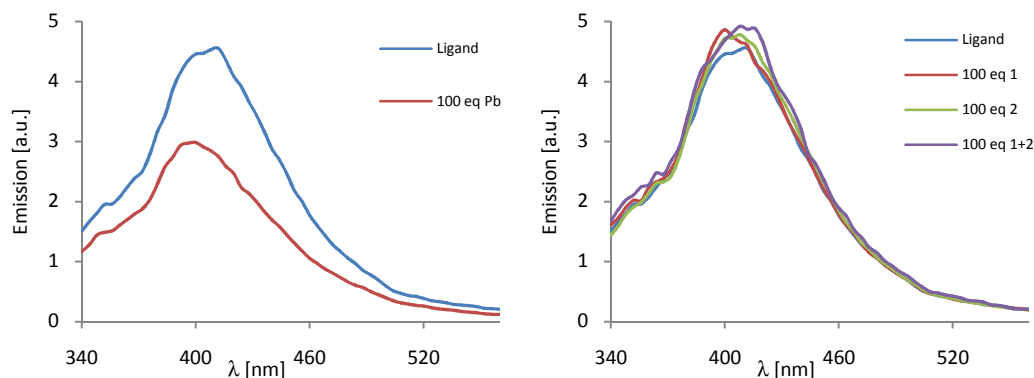


**Rys. 160.** Widma absorpcyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu.

W widmach wykonanych w obecności jonów przeszkadzających możemy zaobserwować wzrost intensywności obu pasm absorpcyjnych mogących służyć do identyfikacji jonów ołowiu(II) (Rysunek 160.). Zmiany te jednak różnią się intensywnością w zależności od składu matrycy. I tak dla jonów jednowartościowych obserwujemy wzrost intensywności obydwu pasm w stosunku do próbki bez matrycy (0). Dla próbek z matrycami 2 oraz 1+2 nie zmienia się intensywność pasma przy 330 nm ale pasmo przy 636 nm wykazuje znaczące obniżenie intensywności w stosunku do próbki 0 (Rysunek 161.).

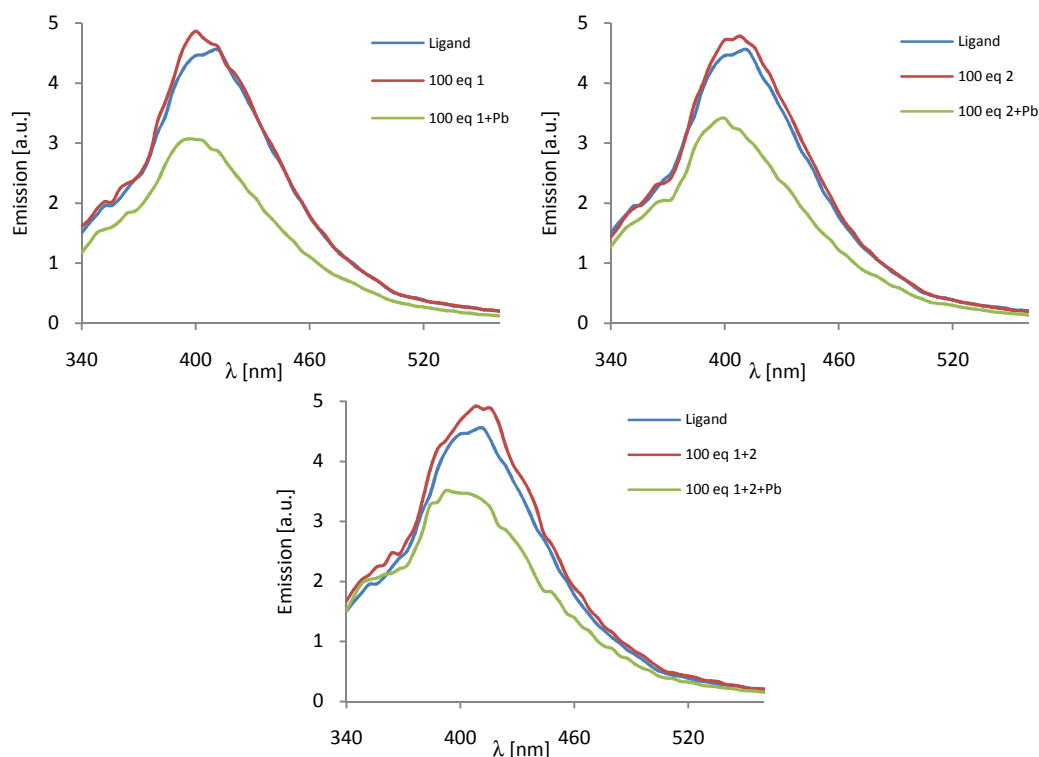


**Rys. 161.** Widma absorpcyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 636 nm. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).



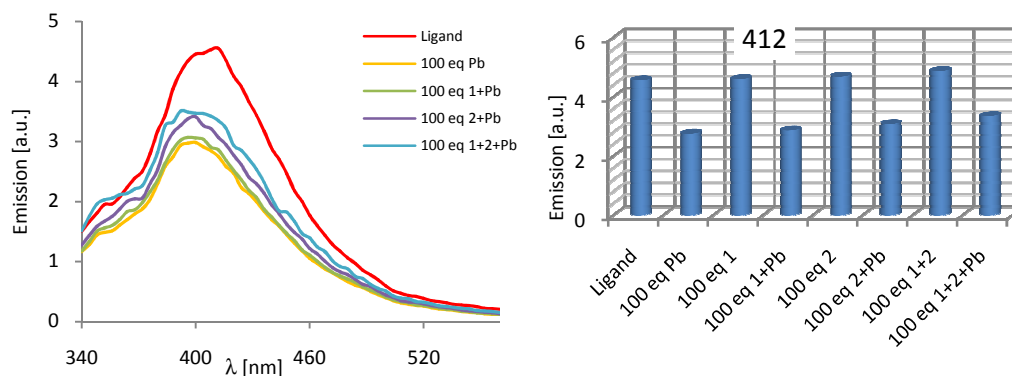
**Rys. 162.** Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku 6e w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

W badaniach wykonanych na spektrofotometrze fluorescencyjnym dla próbek z mieszaninami 1, 2, 1+2 zaobserwowano nieznaczny wzrost głównego pasma emisyjnego. Natomiast dla próbek z jonami ołowiu(II) obserwowano znaczne obniżenie intensywności pasma fluorescencji (Rysunek 162.).



**Rys. 163.** Widma fluorescencyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu.

Próbki wykonane z matrycami i jonami ołowiu(II) wykazały każdorazowo spadek intensywności fluorescencji (Rysunek 163.).



**Rys. 164.** Widma fluorescencyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 412 nm. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego; Pb- roztwór chloranu(VII) ołowiu(II).

Zmiana intensywności fluorescencji dla układów 2 oraz 1+2 nie pokrywa się ze zmianą intensywności fluorescencji dla próbki bez matrycy (Rysunek 164.). Mimo to związek 6e może posłużyć do oznaczenia jakościowego obecności jonów ołowiu(II).

Wnioski z uzyskanych wyników zestawiono w Tabeli 6:

**Tabela 6.** Zestawienie możliwości wykorzystania związków 6a-e w analizie ilościowej lub jakościowej jonów ołowiu(II) metodą absorpcyjną i/lub fluorescencyjną w mieszaninach jonów. Oznaczenia: 1- mieszanina kationów metali 1. grupy układu okresowego; 2- mieszanina kationów metali 2. grupy układu okresowego.

Korona	Absorpcja						Fluorescencja					
	1		2		1+2		1		2		1+2	
	ilość	jakość	ilość	jakość	ilość	jakość	ilość	jakość	ilość	jakość	ilość	jakość
6a	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
6b	+	+	+	+	+	+	+	+	+/-	+	+/-	+
6c	+	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+
6d	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+
6e	+	+	+/-	+	+/-	+	+	+	-	+	-	+

(+) - może być potencjalnie zastosowany; (+/-) - wymagane szczególne warunki; (-) - nie może być zastosowany





### VI.4.3. Wnioski

- Korony **6a-e** są związkami czułymi na jony ołowiu(II) z możliwością śledzenia oddziaływania ligand-kation za pomocą spektroskopii UV-vis i/lub spektroskopii fluorescencyjnej.
- Związki **6a-e** tworzą w roztworach kompleksy z chloranem(VII) ołowiu(II), o stechiometrii 2:1 [L:M] z relatywnie wysokimi stałymi trwałości.
- Dla 21-członowych pierścieni makrocyklicznych, w których część fluoroforowa jest połączona z podwójnym wiązaniem -N=N-, zaobserwowano obniżenie intensywności fluorescencji, a dla związków gdzie część fluoroforowa jest odizolowana od chromoforowej, odnotowano wzrost intensywności fluorescencji w obecności chloranu(VII) ołowiu(II).
- Makrocykliczne molekuly **6c** i **6d** mogą zostać użyte jako potencjalne materiały sensorowe fluorescencyjne czułe na jony ołowiu(II) także w obecności jonów metali alkalicznych i ziem alkalicznych (w zaproponowanych warunkach). Związek **6e** wymaga zastosowania szczególnych warunków w oznaczaniu ilościowym jonów ołowiu(II) za pomocą spektrofotometrii UV-vis w obecności dwuwartościowych jonów handicapowych.
- Makrocykliczne związki zawierające ugrupowanie/ia naftalenowe (**6a**, **6b** i **6d**) mogą zostać wykorzystane w spektrofotometrycznych (UV-vis) pomiarach jonów ołowiu(II) w obecności metali z pierwszej i drugiej grupy układu okresowego.
- Związki **6a-e** podobnie jak makrocykliczne analogi **H**, **H'**, **I** zdolne są do selektywnej odpowiedzi na jony ołowiu(II). Wprowadzenie części fluorescencyjnych umożliwia śledzenie procesu kompleksowania także za pomocą spektroskopii fluorescencyjnej.

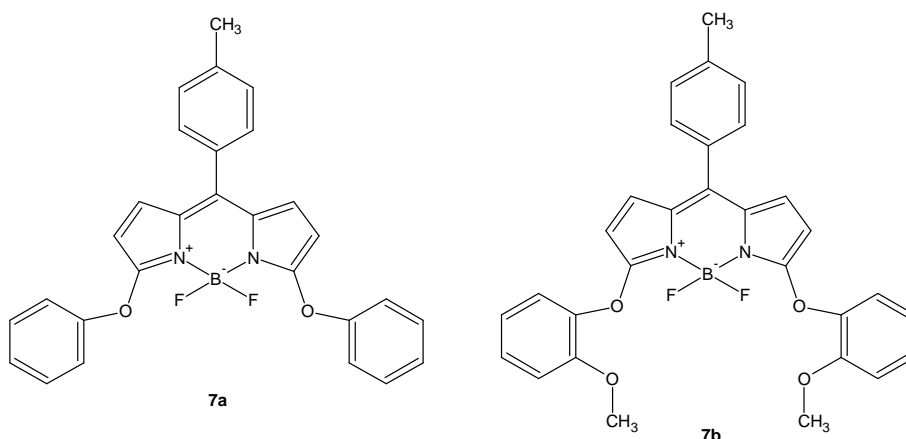
## VI.5. Podandy z jednostką BODIPY

Jako jednostkę o charakterze zarówno fluoroforowym jak i chromoforowym wybrano BODIPY czyli 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen, który znany jest z takich właściwości, jak:

- chemiczna i fotochemiczna stabilność,
- relatywnie wysokie współczynniki absorpcji i fluorescencji,
- stosunkowo łatwa synteza prostych pochodnych.

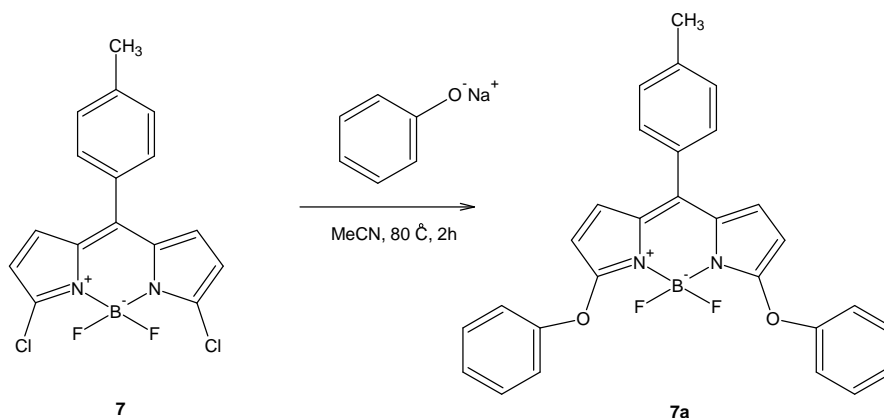
Dodatkowym atutem przemawiającym za BODIPY było to, że wykorzystując jako substrat pochodną zawierającą w pozycjach 3 i 5 atomy chloru w sposób stosunkowo prosty, w reakcji substytucji nukleofilowej można otrzymać produkty mono- i dipodstawienia.

Celem postawionym przed podandami ze szkieletem BODIPY (**7a** i **7b**), przedstawionymi na Rysunku 165. było sprawdzenie czy jednostka BODIPY oddziałuje z kationami metali oraz nieorganicznymi i organicznymi anionami w sposób możliwy do śledzenia za pomocą spektrofotometrii UV-vis i/lub fluorescencyjnej i w następnym kroku porównanie właściwości kompleksujących tych podandów z właściwościami ich makrocyclicznych analogów.



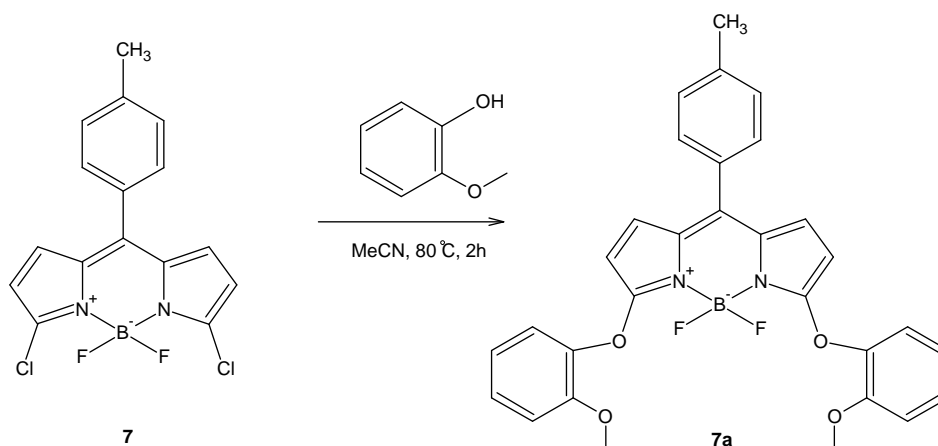
Rys. 165. Schematy struktur związków **7a** i **7b**.

## VI.5.1. Synteza



Rys. 166. Synteza 3,5-difenoxy-8-tolilobODIPY (7a).

Związek **7** otrzymano w zespole W. Dehaena według procedury opisanej w literaturze.<sup>115</sup> Procedura syntezy związku **7a** została przeprowadzona w sposób analogiczny, oparty o opis literaturowy<sup>115</sup> (Rysunek 166.).



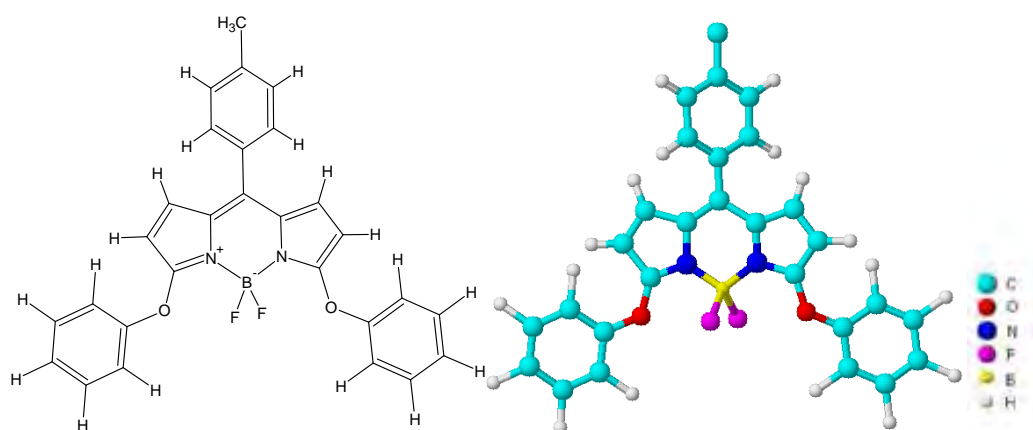
Rys. 167. Synteza 3,5-bis-(2-metoksyfenoxy)-8-tolilobODIPY (7b).

Związek **7b** został otrzymany według tej samej procedury jak **7a**.

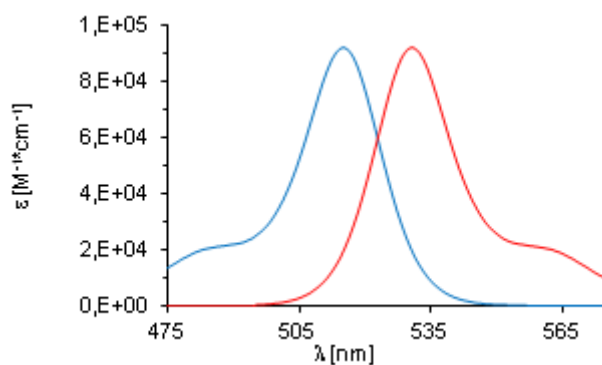
## VI.5.2. Badania spektroskopowe

Związek **7a** (Rysunek 168.) rozpuszczony w acetonitrylu absorbuje w rejonie światła widzialnego, wykazując maksimum pasma absorpcyjnego przy 515 nm ( $\epsilon = 92050 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) i jest relatywnie silnym emiterem, z maksimum pasma fluorescencyjnego przy 530 nm. Znormalizowane widma absorpcyjne i fluorescencyjne w acetonitrylu przedstawione są na Rysunku 169.

<sup>115</sup> Rohand T., Baruah M., Qin W., Boens N., Dehaen W., *Chem. Commun.*, **2006**, 266

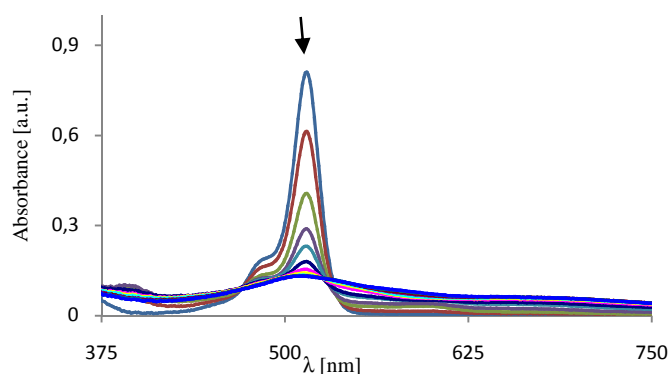


Rys. 168. Struktura chemiczna i teoretyczny model przestrzenny związku 7a wykonany w programie ACDLabs wersja 11.0.

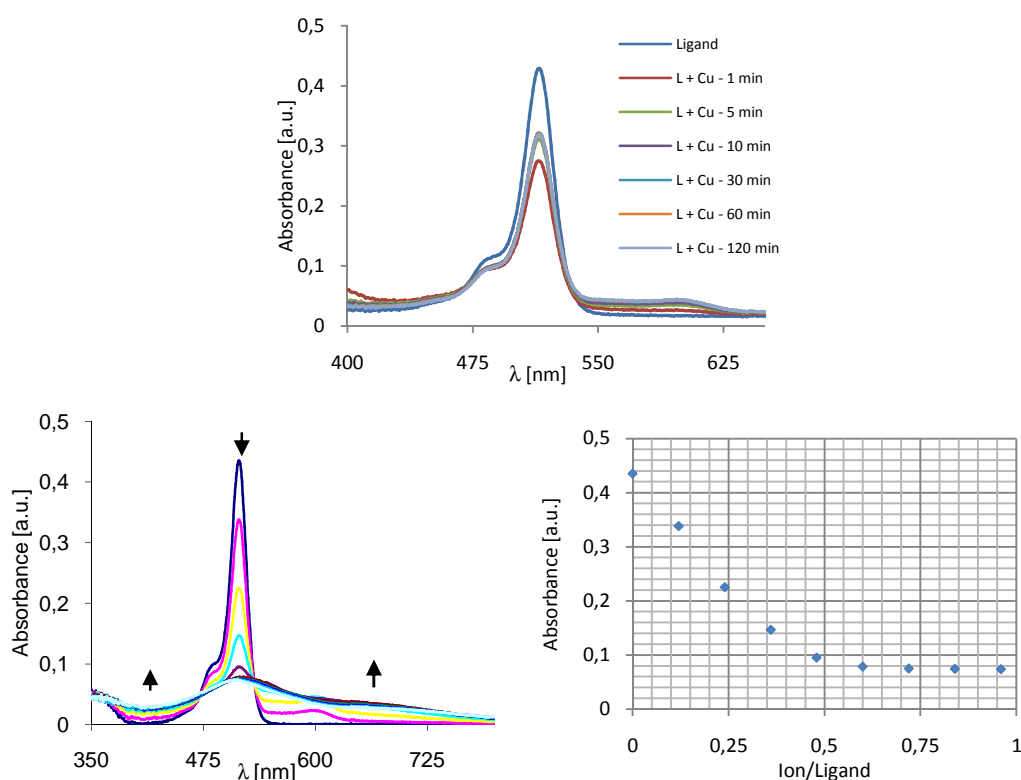


Rys. 169. Znormalizowane widmo absorpcyjne związku 7a (linia niebieska) i znormalizowane widmo fluorescencyjne (linia czerwona) w MeCN dla  $\lambda_{\text{ex}} = 515$  nm.

W wyniku wprowadzenia do badanych roztworów chloranów(VII) litu, sodu, potasu, magnezu, wapnia, strontu, baru, kobaltu(II), niklu(II), cynku, srebra(I) i ołowiu(II) widma absorpcyjne w zakresie światła widzialnego i widma fluorescencyjne roztworów związków **7a** w acetonitrylu nie ulegają znaczącym zmianom. W obecności roztworów chloranów(VII) miedzi(II) i rtęci(I) zarówno widma absorpcyjne w zakresie światła widzialnego, jak i widma fluorescencyjne roztworów związków **7a** w acetonitrylu wykazują zauważalne zmiany.



Rys. 170. Miareczkowanie UV-vis związku 7a (linia niebieska,  $C_L = 86,9 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$  0 –  $52,31 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania  $4,36 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu.

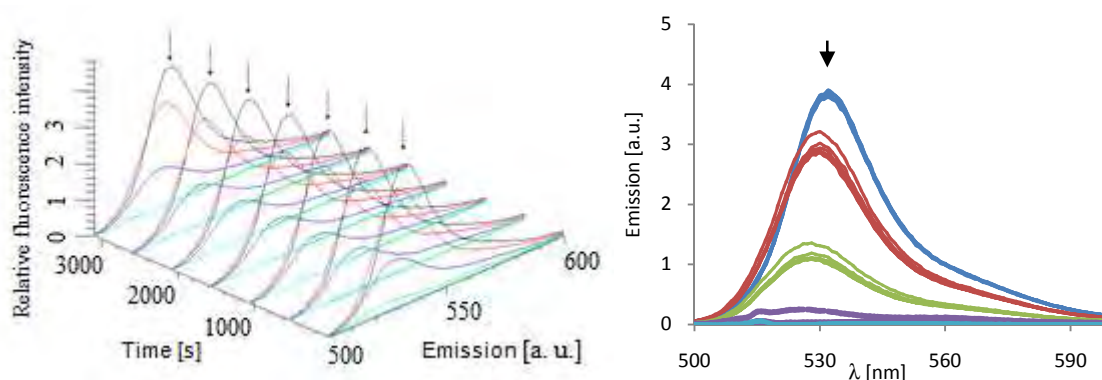


Rys. 171. Miareczkowanie UV-vis związku 7a ( $C_L = 43,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$   $4,36 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) z różnym czasem mieszania w acetonitrylu (górne); miareczkowanie UV-vis związku 7a ( $C_L = 43,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$  0 –  $39,24 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania  $4,36 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) z 15 min czasem mieszania w acetonitrylu; krzywa miareczkowania dla 515 nm (dolne).

Widmo absorpcyjne w zakresie światła widzialnego dla związku 7a w wyniku dodania soli miedzi(II) wykazuje zmiany z dwoma wyraźnymi punktami izobestycznymi przy 471 nm i przy  $\sim 535$  nm (Rysunek 170.). Zauważalnie, drugi spośród punktów izobestycznych występuje tylko w początkowej części eksperymentu, a następnie zanika. Takie zachowanie może wskazywać na występowanie więcej niż jednego kompleksu. W trakcie eksperymentu ostre i intensywne pasmo absorpcji ulega znacznemu obniżeniu tworząc ostatecznie dwa

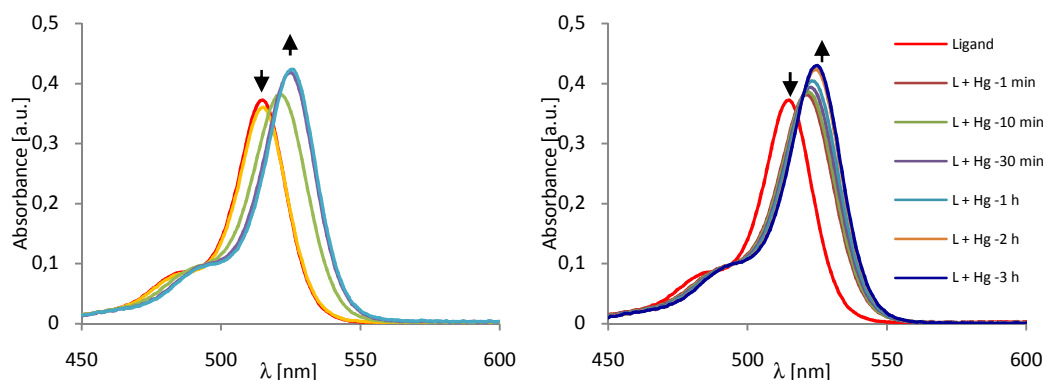
bardzo szerokie pasma absorpcyjne zlokalizowane w rejonach  $\sim 400$  nm i  $\sim 650$  nm sprawiając wrażenie jednego szerokiego pasma absorpcji przez cały zakres światła widzialnego. Zmiana ta jest połączona ze zmianą barwy roztworu z różowo-czerwonej na fioletową.

W trakcie badań odnotowano, iż zmiany absorpcji w eksperymentach związanych z miareczkowaniem spektrofotometrycznym jonami miedzi(II), kolejne uzyskiwane widma, wykazują zależność od czasu mieszania (Rysunek 171.). Intensywność głównych części poszczególnych widm dla danego kroku miareczkowania stabilizuje się po około 10 minutach. Pomiary powtórzono stosując czas mieszania 15 min (dla każdej porcji titranta), zmiany zaprezentowano na Rysunku 171. Na podstawie krzywych miareczkowania ustalono, iż stechiometria tworzącego się kompleksu wynosi  $L:Cu^{2+}$  2:1.



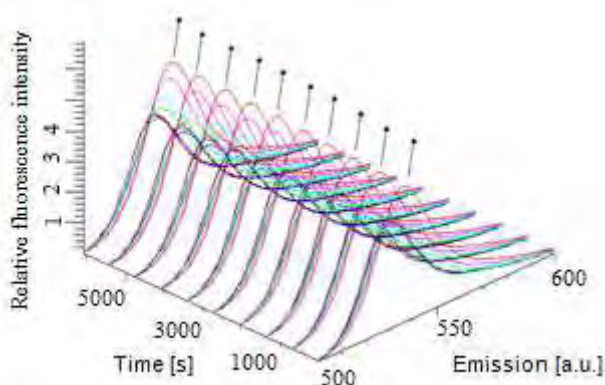
**Rys. 172.** (lewe) Miareczkowanie z detekcją fluorescencyjną związku **7a** (czarna linia,  $C_L = 29 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M = 0 - 26,16 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania  $4,36 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) z różnym czasem mieszania w acetonitrylu; (prawe) zmiany widm emisyjnych zrzutowane wzdłuż osi czasu.

Analogicznie do zmian w widmie absorpcyjnym, główne pasmo profilu fluorescencyjnego związku **7a** obniża się w wyniku dodania do roztworu chloranu(VII) miedzi(II) (Rysunek 172.). W trakcie miareczkowania silna żółta fluorescencja ( $\lambda_{\text{max}} = 530$ ) pochodnej BODIPY obniża się do zera bez uzyskania nowego pasma emisyjnego. Podobnie jak to miało miejsce dla detekcji absorpcyjnej stwierdzono, iż zmiany w widmach fluorescencyjnych zależą od czasu mieszania (Rysunek 172.), a osiągnięcie równowagi zajmuje około 30 min. Miareczkowanie emisyjne potwierdziło stechiometrię kompleksu  $L:Cu^{2+}$  2:1.



**Rys. 173.** (lewe) Miareczkowanie UV-vis związku **7a** ( $C_L = 43,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) rtęci(I) ( $C_M = 0 - 105,8 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania  $26,45 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu; (prawe) zmiany w widmie absorpcyjnym związku **7a** ( $C_L = 43,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) z solą rtęci(I) ( $C_M = 52,9 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu.

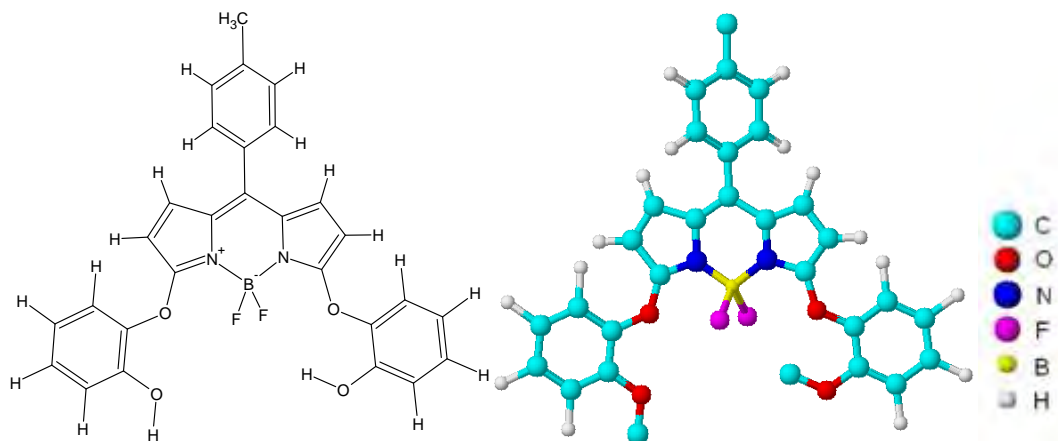
Podczas pierwszego skoku miareczkowania roztworu związku **7a** roztworem chloranu(VII) rtęci(I) pochodzący od jednostki BODIPY sygnał absorpcyjny obniża się o około 10% wartości początkowej, by w kolejnych krokach nowe pasmo absorpcyjne, z maksimum przy  $\sim 525 \text{ nm}$ , pojawiło się bez wyraźnego punktu izobestycznego (Rysunek 173.). Jak dla jonów miedzi(II), zmiany spektralne roztworów związku **7a** traktowanych za pomocą soli rtęci(I) są zależne od czasu (Rysunek 174.). Jednakże dla jonów rtęci(I) czas by osiągnąć równowagę jest znacznie dłuższy i wynosi  $\sim 150 \text{ min}$ . 3,5-difenoksy-8-toliloBODIPY z jonami rtęci(I) tworzy kompleks o stechiometrii  $L:\text{Hg}^+ 1:2$ .



**Rys. 174.** Miareczkowanie z detekcją fluorescencyjną związku **7a** ( $C_L = 29 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) rtęci(I) ( $C_M = 0 - 52,88 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania  $6,61 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w zależności od czasu w acetonitrylu.

Widmo emisyjne roztworu **7a** w acetonitrylu wykazuje główne pasmo przy  $530 \text{ nm}$  z silną żółtą fluorescencją. W wyniku dodania, do roztworu badanego, roztworu zawierającego jony rtęci(I) najpierw obserwuje się obniżenie głównego pasma fluorescencji a następnie utworzenie nowego silniejszego pasma fluorescencji przesuniętego do  $\lambda_{\text{max}} = 536$

nm. Komplex charakteryzuje się długim czasem osiągnięcia stanu równowagi – czas mieszania ponad 2 godziny.



Rys. 175. Struktura chemiczna i teoretyczny model przestrzenny związku **7b** wykonany w programie ACDLabs wersja 11.0.

3,5-bis(2-metoksyfenoksy)-8-toliloBODIPY- związek **7b** (Rysunek 175.) jest także relatywnie silnym absorberem w rejonie światła widzialnego, z maksimum o 2 nm przesuniętym w kierunku UV ( $\epsilon = 92000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) w stosunku do związku **7a** i silnym emitorem, z pasmem fluorescencyjnym wykazującym maksimum przy 530 nm w roztworach acetonitrylowych.

Zamiana grup fenoksy na 2-metoksyfenoksy nie zmienia selektywności na jony miedzi(II) i rtęci(I). Związek **7b** zmienia swoje właściwości optyczne w zakresie UV-vis i widmie fluorescencyjnym w wyniku pojawienia się w roztworze ww. jonów. Dodanie w pozycji dwóch pierścieni fenyłowych grupy MeO- skutkuje skróceniem czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi. Dla jonów miedzi(II) skraca czas z 15 do 10 minut a dla jonów rtęci(I) powoduje skrócenie czasu o 30 minut. Typy odpowiedzi optycznych roztworów związku **7b** są analogiczne do tych uzyskiwanych dla roztworów **7a**: chloran(VII) miedzi(II) obniża główne pasma absorpcji i emisji a chloran(VII) rtęci(I) powoduje powstanie nowego pasma absorpcyjnego i emisyjnego przesuniętego w kierunku podczerwieni. Stechiometria kompleksów także pozostaje taka sama. Wydaje się, że wprowadzenie dodatkowych twardych atomów donorowych (w postaci atomów tlenu) ułatwia interakcje pomiędzy podandami a badanymi jonami.

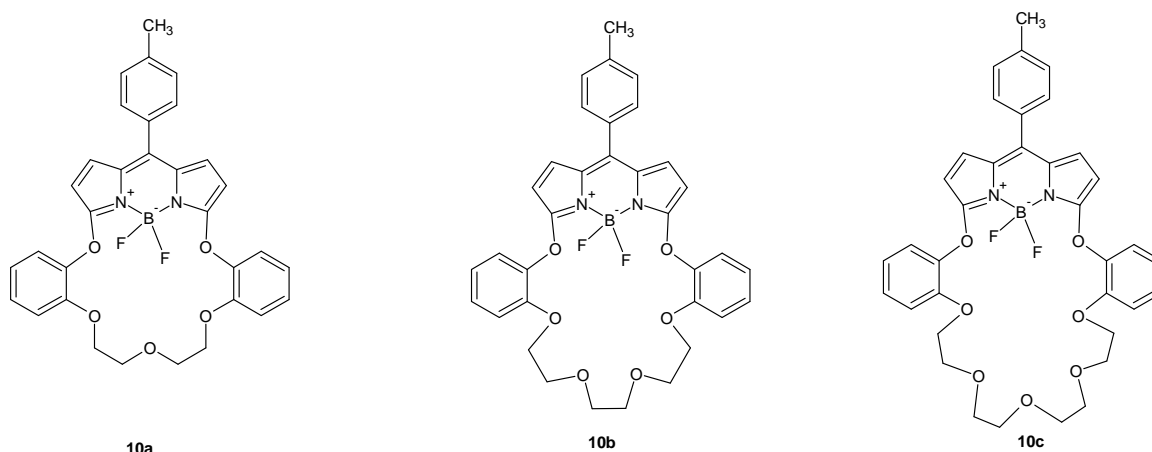


### VI.5.3. Wnioski

- Związki **7a** i **7b** selektywnie odpowiadają na pojawienie się w roztworze jonów miedzi(II) i rtęci(I). Jednakże czas ustalania się równowagi utrudnia zastosowanie tych związków jako potencjalnych materiałów czujnikowych.
- Zmiana podstawników z fenoksy na bis-2-metoksyfenoksy skraca czas niezbędny do osiągnięcia stanu równowagi zarówno dla jonów miedzi (II) jak i rtęci(I)
- Zarówno w przypadku miareczkowań z wykorzystaniem jonów miedzi(II) jak i rtęci(I) prawdopodobnie mamy więcej niż jedną równowagę, z dominującą L:M 1:2 dla rtęci(I) i L:M 2:1 dla miedzi(II).

## VI.6. Związki makrocykliczne ze szkieletem BODIPY wbudowanym w pierścień

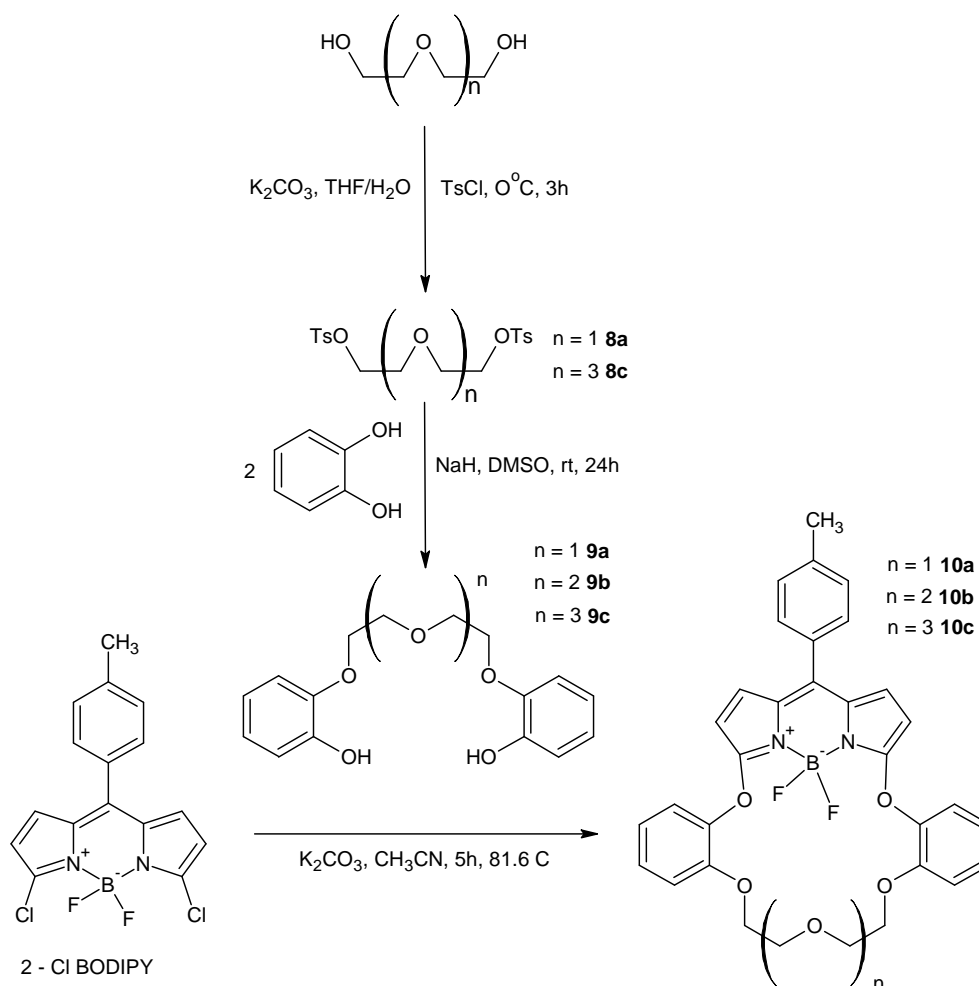
Związki makrocykliczne posiadające szkielet BODIPY wbudowany w makropierścien (**10a-c**) zaprezentowane na Rysunku 176. zostały zsyntetyzowane w celu zweryfikowania uczestnictwa ugrupowania BODIPY w procesie kompleksowania jonów. Otwarte podandy wykazały możliwość interakcji z jonami miedzi(II) i rtęci(I), tak więc zwiększenie ilości atomów donorowych (atomów tlenu łańcucha eterowego) powinno wpłynąć na poprawę oddziaływania ligand-jon.



Rys. 176. Schematy struktur związków 10a-c.

## VI.6.1. Synteza

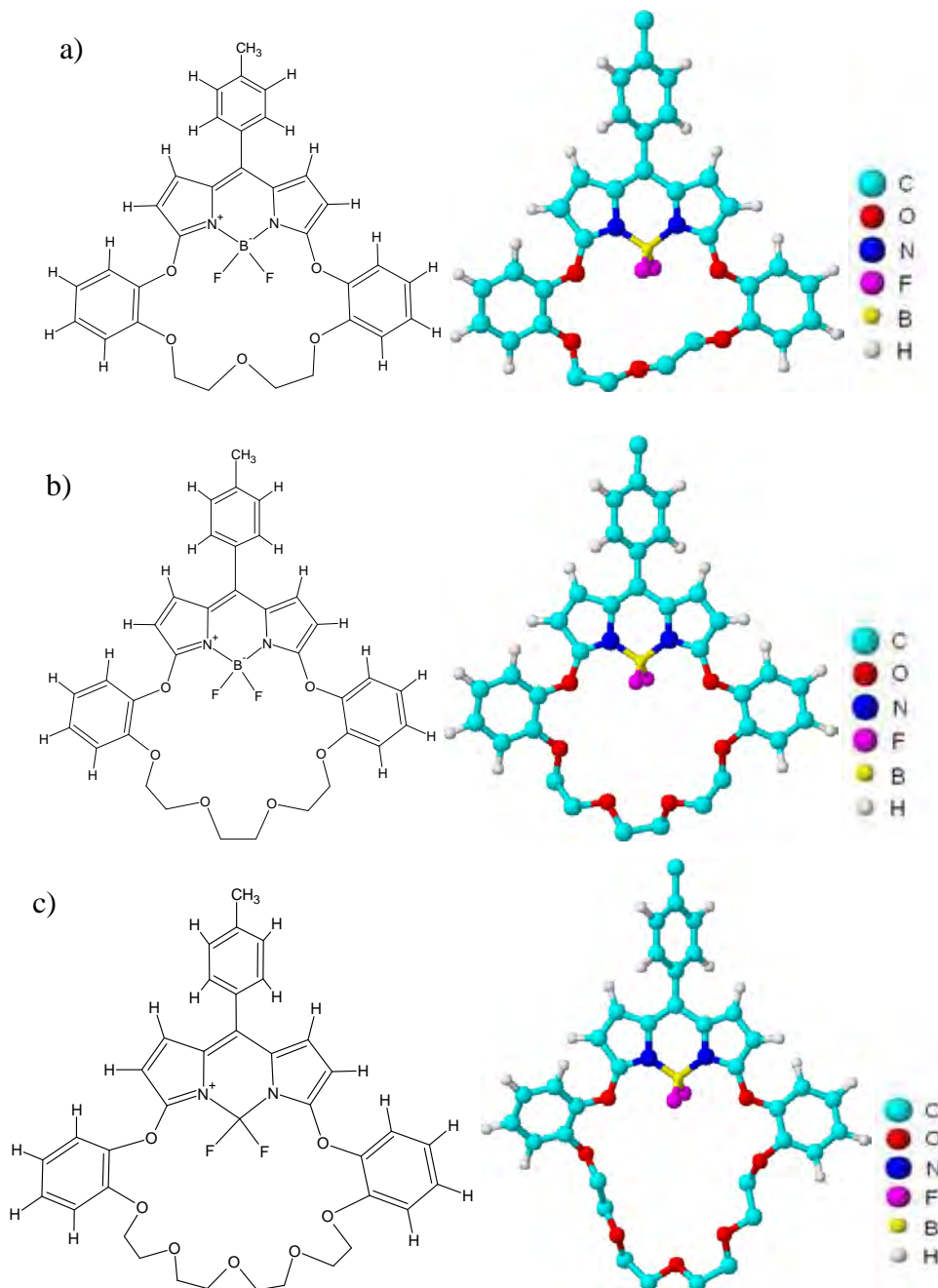
Synteza związków makrocyklicznych zawierających ugrupowanie BODIPY wbudowane w makropierścień, zaprezentowana na Rysunku 177., została przeprowadzona w oparciu o procedurę opisaną w literaturze.<sup>116</sup> Produkty **10a-c** otrzymane zostały w reakcji substytucji nukleofilowej i makrocyklizacji pochodnych BODIPY oraz odpowiednich pirokatecholowych pochodnych oligoeterów. Substraty - pirokatecholowe pochodne oligoeterów - zostały zsyntetyzowane w reakcji substytucji wychodząc z tosyłanowych pochodnych oligoeterów, otrzymanych zgodnie ze schematem zaprezentowanym na Rysunku 177. lub zakupionych jako produkt handlowy.



**Rys. 177.** Synteza makrocykli z ugrupowaniem BODIPY wbudowanym w makropierścień.

<sup>116</sup> Van Staveren C. J. Van Eerden J. Van Veggel F. C. J. M. Harkemat S. Reinhoudt D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4994

Struktury otrzymanych związków **10a-c** zostały zaprezentowane na Rysunku 178., wraz z teoretycznymi modelami przestrzennymi dla każdego makrocyklu.

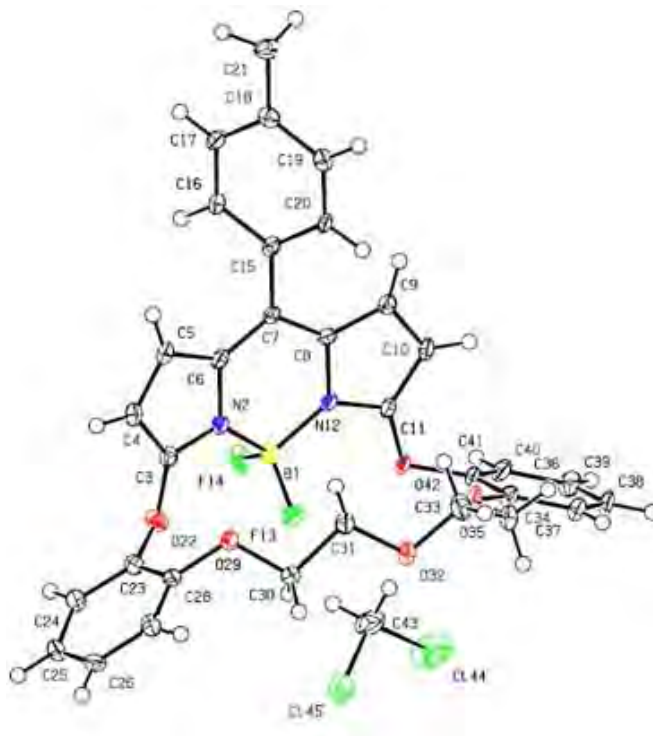


**Rys. 178.** Struktury i teoretyczne modele przestrzenne związków **10a** (a) **10b** (b) i **10c** (c) wykonane w programie ACDLabs wersja 11.0.

W przypadku związku **10a** dodatkowo zaprezentowano strukturę krystaliczną (Rysunek 179.) potwierdzoną badaniami rentgenografii strukturalnej. Związek **10a** krystalizuje wraz z molekułą rozpuszczalnika ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). W stanie krystalicznym pierścienie

benzenowe usytuowane są pod kątem w stosunku do centrum BODIPY. Takie ustawienie minimalizuje wnękę molekularną związku. Dodatkowo atomy fluoru ustawione są w płaszczyźnie prostopadłej do ugrupowania BODIPY redukując możliwość „wejścia” do wnęki molekularnej makromolekuły.

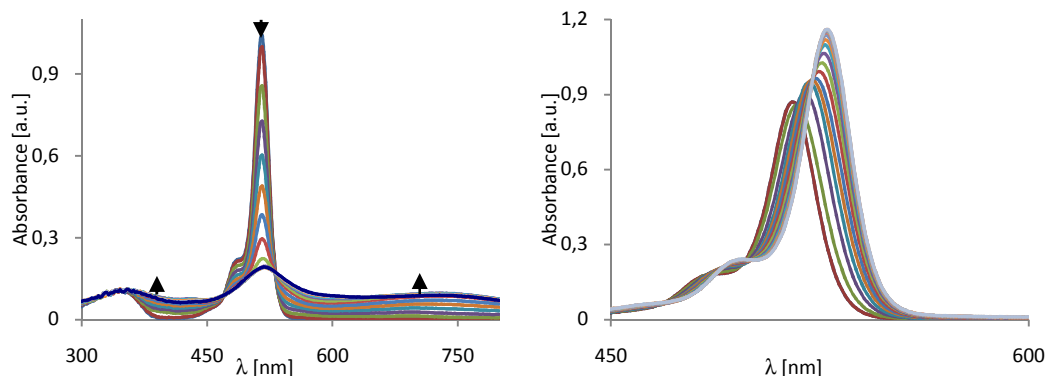
Nie powiodły się próby uzyskania monokryształów kompleksów związków **10a-c** z jonami miedzi(II) i rtęci(I).



Rys. 179. Struktura krystaliczna związku **10a**.

## VI.6.2. Badania spektroskopowe

Związki **10a**, **10b** i **10c** są silnymi absorberami w rejonie światła widzialnego, z maksimum przy 518 nm ( $\epsilon \approx 92000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) dla dietylenowej pochodnej (**10a**), przy 515 nm ( $\epsilon \approx 92000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) dla trietylenowej pochodnej (**10b**) oraz maksimum przy 513 nm ( $\epsilon \approx 92000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) dla tetraetylenowej pochodnej (**10c**). Wszystkie trzy związki są silnymi emiterami, z pasmami fluorescencji wykazującymi maksimum przy 534,5 nm dla **10a**, przy 531,5 nm dla **10b** oraz przy 530 nm dla **10c**, w acetonitrylu.



**Rys. 180.** (lewe) Miareczkowanie UV-vis związku **10b** ( $C_L = 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$  0 –  $194 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania  $16,16 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu; (prawe) miareczkowanie UV-vis związku **10b** ( $C_L = 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) rtęci(I) ( $C_M$  0 –  $0,9 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania  $39,13 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu.

Dodanie grup oligoeterowych w pozycji 2 pierścieni benzenowych nie zmieniło także selektywności makrocyklicznych pochodnych **10a-c** w porównaniu z otwartym związkiem **7a**. Nadal obserwowano odpowiedź spektralną na pojawienie się w roztworze chloranów(VII) miedzi(II) lub rtęci(I), w badaniach absorpcyjnych w zakresie UV-vis (Rysunek 180.) oraz spektroskopii fluorescencyjnej. Dodatkowe twarde centra donorowe sprawiły, iż kompleks tworzył się bezpośrednio po dodaniu porcji soli. W trakcie badań czas mieszania ustawiono na 30 sekund.

Dla wszystkich związków z fragmentami eterowymi zmiany w widmach absorpcyjnych są zbieżne ze zmianami zachodzącymi dla otwartych pochodnych **7a** i **7b**. W obecności soli miedzi(II) powstaje kompleks o stechiometrii  $L:\text{Cu}^{2+}$  2:1, a dla kompleksu z rtęcią(I) stechiometria wynosi  $L:\text{Hg}^+$  1:2.

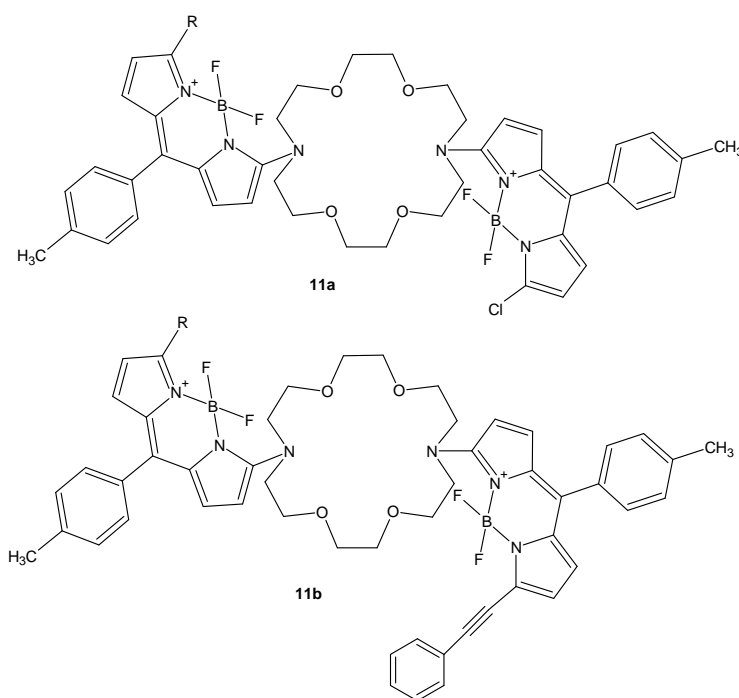
### VI.6.3. Wnioski

- Dodanie różnej długości łańcuchów oligoeterowych by utworzyć różnej wielkości makrocykle nie zmieniło selektywności związków **10a-c** w porównaniu z „otwartymi” związkami **7a** i **7b**.
- Zwiększenie ilości centrów donorowych wpłynęło na proces kompleksowania zmniejszając czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi.
- Związki o różnej wielkości wnęki molekularnej oddziałują analogicznie z roztworami soli jonów miedzi(II) i rtęci(I).

- Struktura krystaliczna związku **10a** sugeruje, iż tworzenie kompleksów z wykorzystaniem łańcucha oligoeterowego w takim podłączeniu jest mało prawdopodobne.

## VI.7. Związki makrocykliczne z jednostką BODIPY na zewnątrz pierścienia makrocyklicznego

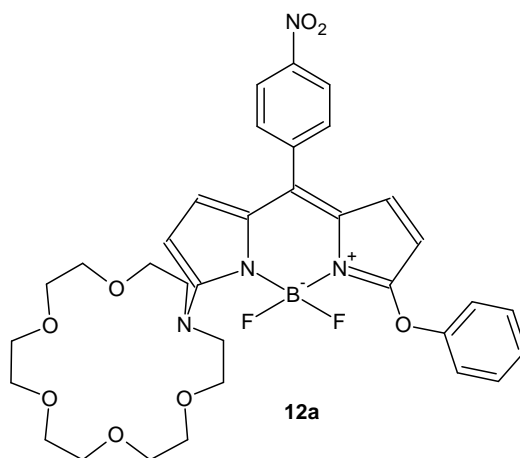
Związki makrocykliczne z dwoma jednostkami BODIPY na zewnątrz pierścienia makrocyklicznego (**11a** i **11b**) przedstawiono na Rysunku 181. Związki te zostały zaprojektowane i zsyntetyzowane w celu sprawdzenia czy ilość ugrupowań chromoforowo-fluorescencyjnych BODIPY wpłynie na proces kompleksowania jonów przez związek makrocykliczny - 1,10-diaza-18-koronę-6. Jednocześnie chciano sprawdzić czy jednostki BODIPY w jednakowy sposób odpowiadać będą na cząsteczkę gościa oraz jak na proces kompleksowania wpłynie podstawnik przestrzenny umieszczony w pozycji 5 szkieletu BODIPY (**11b**).



Rys. 181. Schematy struktur związków **11a** i **11b**.

Przed związkiem **12a** przedstawionym na Rysunku 182. postawiono dwa cele:

- sprawdzenie czy jedna jednostka BODIPY podłączona do 1-aza-18-korony-6 będzie wykazywać takie samo powinowactwo względem kationów metali oraz nieorganicznych i organicznych anionów jak analogi zawierające dwie jednostki BODIPY i azokoronę tej samej wielkości;
- sprawdzenie czy zmiana podstawników w jednostce BODIPY w pozycjach 5 i 8 (pozycja 5- z MeO na PhO; pozycja 8- CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> na NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) wpłynie na selektywność 1-aza-18-korony-6 w stosunku do kationów metali.<sup>96</sup>



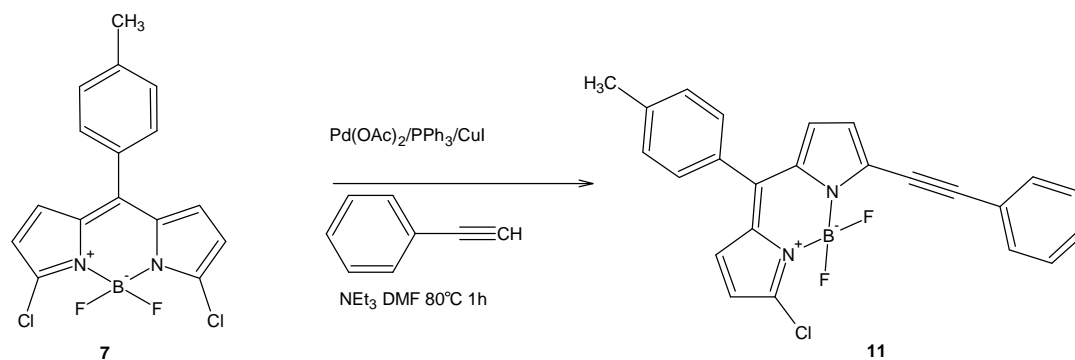
Rys. 182. Schemat struktury związku **12a**.

### VI.7.1. Synteza

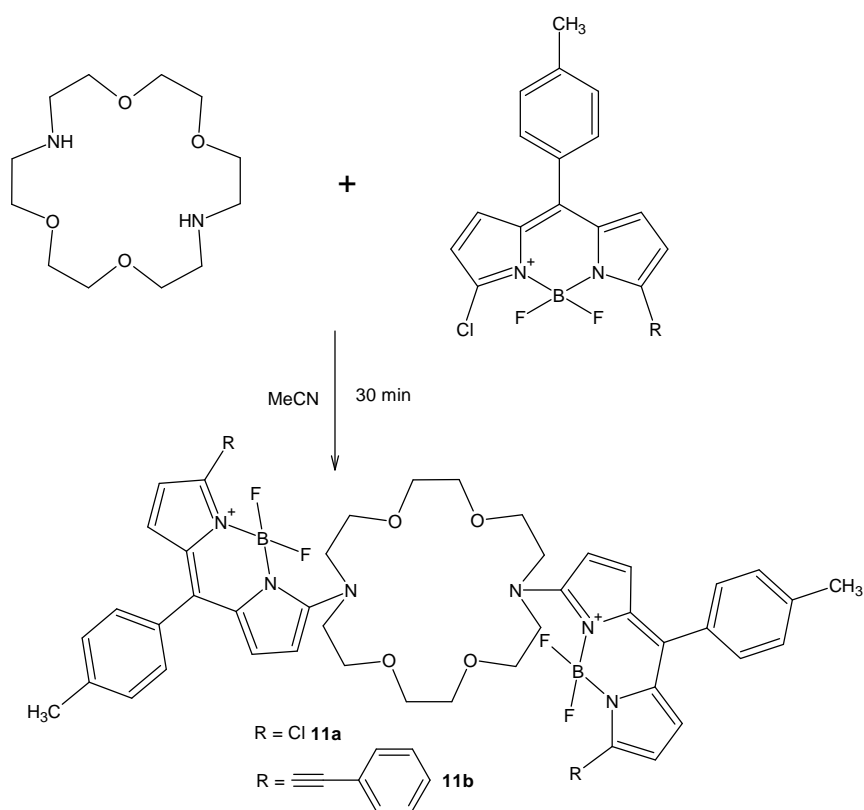
Związki makrocykliczne zawierające dwa ugrupowania BODIPY na zewnątrz pierścienia makrocyklicznego (związki **11a** i **11b**) zostały zsyntetyzowane na podstawie opisu zawartego w literaturze z niewielkimi modyfikacjami.<sup>115</sup> Schemat ścieżki prowadzonej syntezy został zaprezentowany na Rysunku 184. Półprodukt (oznaczony jako związek **11**), wykorzystany do syntezy związku **11b**, został otrzymany zgodnie z opisem literaturowym (Rysunek 183).<sup>117,118</sup>

<sup>117</sup> Rohand T., Qin W., Boens N., Dehaen W., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4658

<sup>118</sup> Qin W., Rohand T., Dehaen W., Clifford J. N., Driesen K., Beljonne D., Van Averbeke B., Van der Auweraer M., Boens N., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 8588



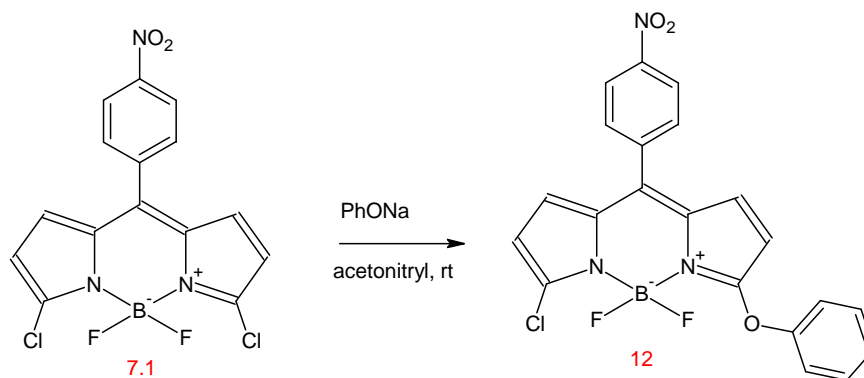
Rys. 183. Synteza związku 11.



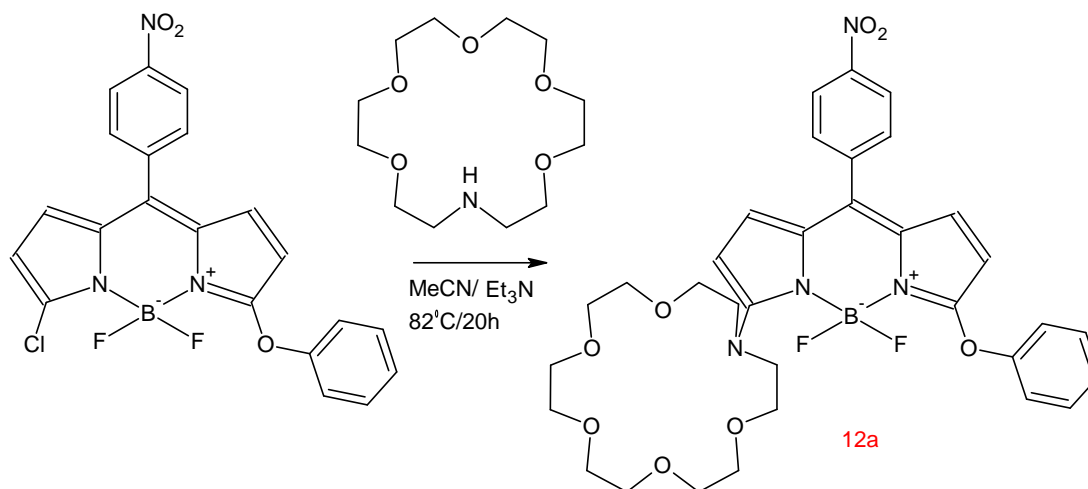
Rys. 184. Schemat syntezy związków 11a i 11b.

Związek makrocykliczny zawierający jedno ugrupowanie BODIPY usytuowane na zewnątrz pierścienia makrocyklicznego (**12a**) został zsyntetyzowany analogicznie do związku (3-[(4,7,10,13,16)-pentaoksa-1-aza-cyklooktadekano]-3a,4a-diaza-4,4-difluoro-5-metoksy-8-fenilo-bora-dipirymetan) opisanego w literaturze.<sup>96</sup> Schemat przeprowadzonej syntezy został zaprezentowany na Rysunku 186. Synteza substratu (związku **12**) wykorzystanego w reakcji otrzymywania związku **12a** przeprowadzona została w sposób analogiczny do syntezy podobnych związków opisanych w literaturze (Rysunek 185).<sup>115</sup>





Rys. 185. Schemat syntezy związku 12.

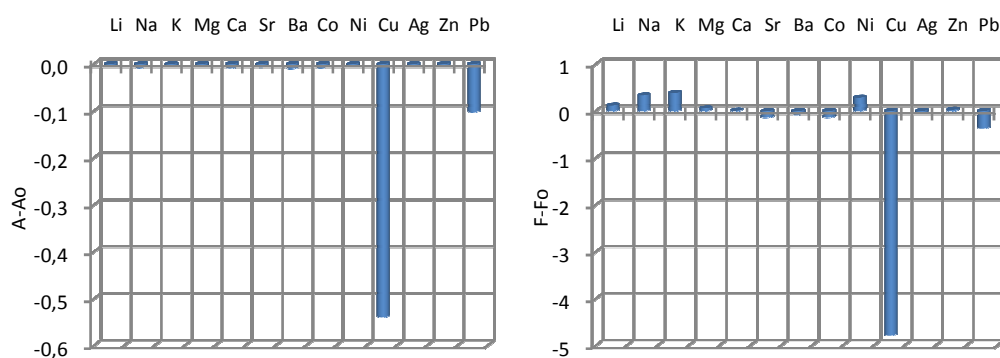


Rys. 186. Ścieżka syntezy dla związku 12a.

### VI.7.2. Badania spektroskopowe

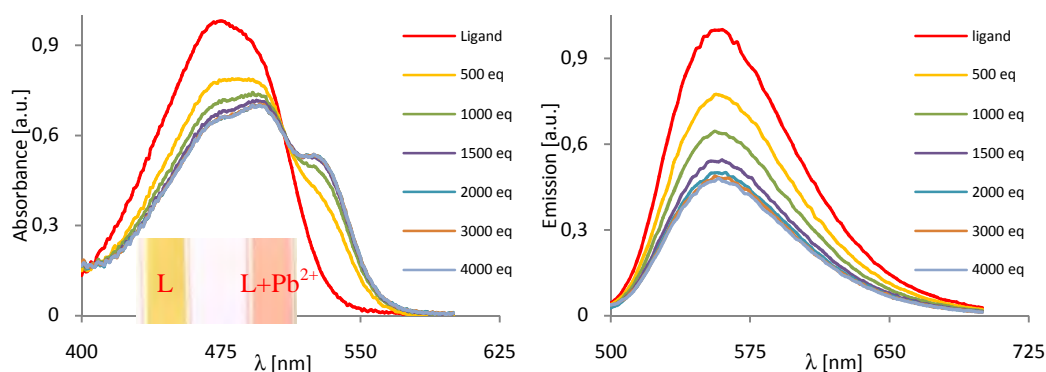
Materiał chemosensorowy **11a** rozpuszczalny jest w szeregu różnych rozpuszczalników organicznych. Do celów analizy spektralnej wybrano acetonitryl. Dla roztworów związku **11a** obserwowano szerokie pasmo absorpcji rozciągające się od 400 do 550 nm z maksimum przy 476 nm ( $\epsilon = 4,2 \times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) oraz pasmo emisji od 500 do 700 z maksimum przy 552 nm. Zbadano odpowiedzi spektralne roztworów związku **11a** na serię pojedynczych kationów metali z różnych grup układu okresowego. Jak pokazano na Rysunku 187. roztwory związku **11a** w acetonitrylu w wyniku dodatku soli zawierających jony: litu, sodu, potasu, magnezu, wapnia, strontu, baru, kobaltu(II), niklu(II), srebra(I) oraz cynku nie zmieniają widma absorpcyjnego w zakresie UV-vis. Natomiast dla soli miedzi(II) barwa roztworu zmienia się na fioletową, a w obecności jonów ołowiu(II) na pomarańczową, uwypuklając czułość i selektywność związku **11a** na jony  $\text{Cu}^{2+}$  oraz  $\text{Pb}^{2+}$  w stosunku do pozostałych przebadanych kationów. Także w widmach emisyjnych w wyniku dodania

roztworów zawierających ww. jony metali do roztworu acetonitrylowego związku **11a** najintensywniejsze zmiany obserwowano dla jonów ołowiu(II) i miedzi(II), chociaż selektywność na te drugie nie jest już tak oczywista (zmiana intensywności widma jest stosunkowo mała). Zarówno odpowiedzi absorpcyjne jak i emisyjne roztworów związku **11a** na obecność jonów metali mogą być sklasyfikowane w trzech grupach. Pierwszej - z metalami alkalicznymi, ziem alkalicznych, kobaltem(II), nikiem(II), srebrem(I) i cynkiem gdzie zmiany spektralne w acetonitrylu są pomijalnie małe. Drugi typ - dla jonów ołowiu(II), które powodują czerwone przesunięcie pasma absorpcji z utworzeniem nowego cząstkowego pasma (przebiegienia) z maksimum przy 525 nm (49 nm różnicy) oraz obniżenie intensywności pasma fluorescencji. Trzeci - z jonami miedzi(II), który odznacza się przesunięciem widma absorpcyjnego w kierunku podczerwieni i znaczącym obniżeniem widma emisyjnego.

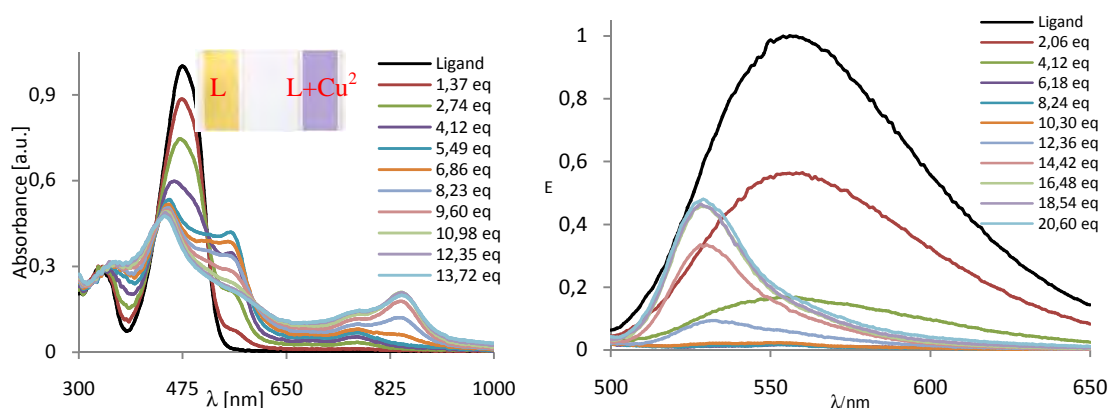


**Rys. 187. (lewe)** Różnica pomiędzy absorpcją liganda **11a** ze 100-krotnym molowym nadmiarem chloranów(VII) wybranych jonów a wolnym ligandem dla długości 476 nm w acetonitrylu; **(prawe)** różnica pomiędzy emisją liganda z 100-krotnym molowym nadmiarem chloranów(VII) wybranych jonów a wolnym ligandem dla długości 552 nm w acetonitrylu.

By określić rodzaj interakcji pomiędzy molekułami **11a** a jonami ołowiu(II), wykonano miareczkowania absorpcyjne UV-vis i emisyjne roztworów **11a** ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) w acetonitrylu z zastosowaniem jako titranta roztworu chloranu(VII) ołowiu(II) w zakresie stężeń od 0 do  $8,0 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Jak to zaprezentowano na Rysunku 188. główne pasmo absorpcji przy 476 nm gradientowo obniża się, co jest skojarzone z powstawaniem nowego pasma absorpcji przy 525 nm. Pojawienie się punktu izobestycznego przy 508 nm wskazuje na formowanie się kompleksu pomiędzy **11a** a jonami ołowiu(II). Dla widm emisyjnych, maksimum fluorescencji przy 552 nm obniża swoją intensywność by osiągnąć równowagę przy ~50% intensywności początkowej (Rysunek 188.). Związek **11a** tworzy z chloranem(VII) ołowiu(II) kompleks o stechiometrii 1:1, a stała trwałości została oszacowana na 1,09 w skali logarytmicznej.



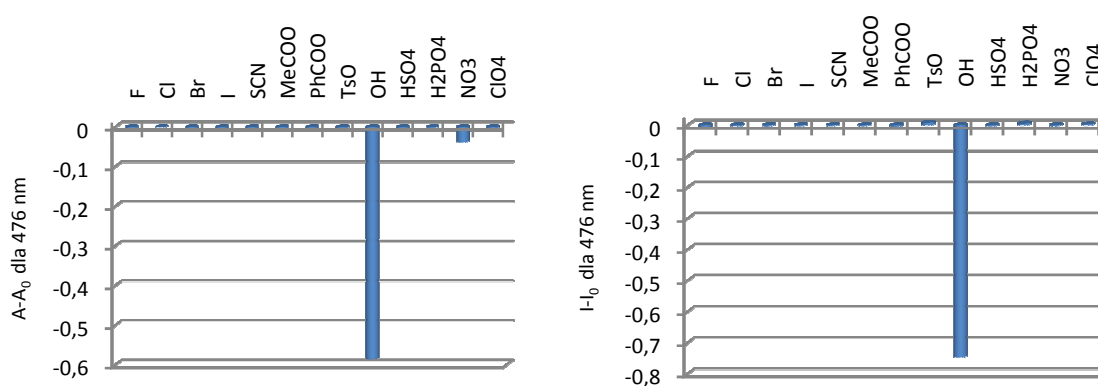
Rys. 188. Zmiany absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11a spowodowane dodatkiem chloranu(VII) ołowiu(II), w acetonitrylu.



Rys. 189. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11a ( $C=20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) spowodowane dodatkiem chloranu(VII) miedzi(II), w acetonitrylu.

By zaprezentować wpływ dodania jonów miedzi(II) do badanych roztworów związku **11a**, przeprowadzono miareczkowania z detekcją absorpcyjną i emisyjną. Acetonitrylowe roztwory **11a** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ ) zostały miareczkowane roztworem zawierającym jony  $\text{Cu}^{2+}$  z zakresu stężeń  $0 - 2,744 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , a wyniki przedstawiono na Rysunku 189. Zmiany w widmach absorpcji mogą być sklasyfikowane w dwóch typach. Pierwszy, gdzie maksimum absorpcyjne przy 476 nm gradientowo się obniża z jednoczesnym powstawaniem nowego pasma absorpcji osiągającego wartość maksymalną przy 557 nm, z wyraźnie zaznaczonym punktem izobestycznym przy 519 nm. Taki stan utrzymuje się do momentu gdy ilość jonów miedzi(II) przekroczy 5 ekwiwaleńców, powyżej tego poziomu nowe pasmo przy 545 i 557 nm obniża się. Barwa roztworu zmienia się z pomarańczowej na fioletową. W przypadku widm spektralnych uzyskanych na fluorymetrze także obserwowane są dwa rodzaje zmian. Najpierw główne pasmo emisji (556 nm) obniża się do około 3% wartości początkowej, a następnie powstaje nowe pasmo emisji z maksimum przy 527 nm.

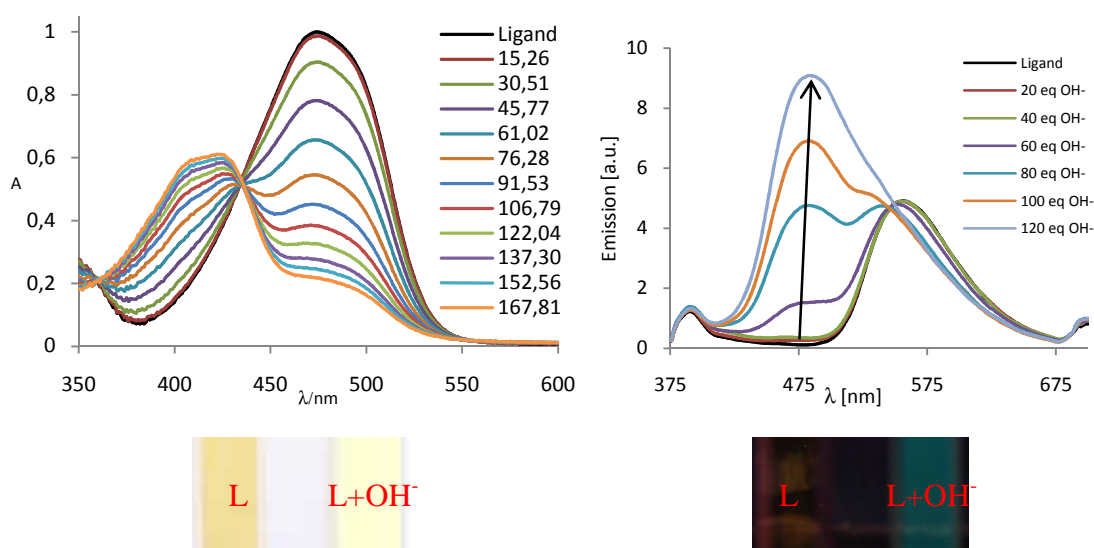
Zbadano również wpływ 13 nieorganicznych i organicznych anionów na widma związku **11a**. Jak to zostało pokazane na Rysunku 190. roztwory związku **11a** z dodatkiem 100- molowego nadmiaru jonów fluorkowych, chlorkowych, bromkowych, jodkowych, tiocyjanianowych, octowych, benzoesowych, tosylianowych, wodorosiarczanowych(VI), diwodorofosforanowych(V), azotanowych(V) i chloranowych(VII) wykazują brak znaczących zmian w absorpcji i fluorescencji. Natomiast w obecności jonów wodorotlenkowych roztwór zmienia barwę na jasnożółtą z jasnożółtą fluorescencją, wykazując czułość i selektywność związku **11a** na jony  $\text{OH}^-$  w stosunku do innych przebadanych anionów.



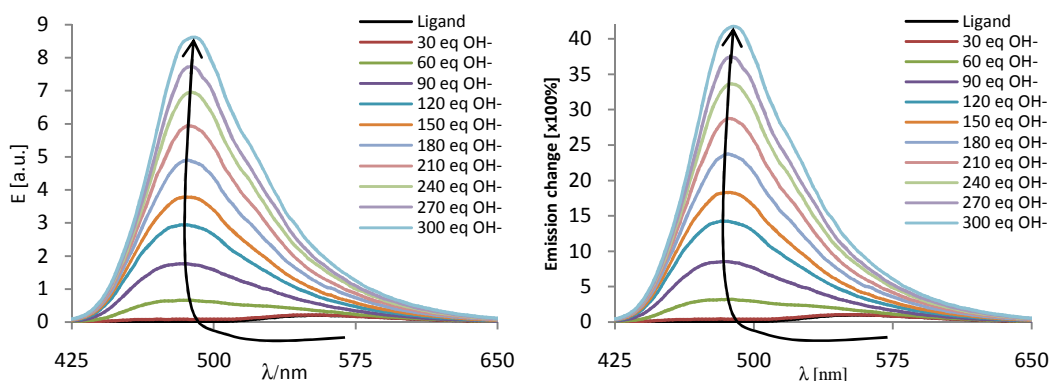
**Rys. 190.** (lewe) Różnica pomiędzy absorpcją liganda **11a** ze 100- krotnym molowym nadmiarem wybranych anionów a wolnym ligandem dla długości 476 nm w acetonitrylu; (prawe) różnica pomiędzy emisją liganda ze 100- krotnym molowym nadmiarem wybranych anionów a wolnym ligandem dla długości 552 nm w acetonitrylu.

Na Rysunku 191. przedstawiono rezultat miareczkowania UV-vis roztworu związku **11a** roztworem wodorotlenku tetrabutylamonowego. W obecności anionów wodorotlenkowych, absorpcja przy 476 nm obniża się, a nowe pasmo przesunięte w kierunku UV z maksimum przy  $\sim 425$  nm zwiększa swoją intensywność. Tak, jak w obecności jonów ołowiu(II), podczas miareczkowania pojawia się wyraźny punkt izozbestyczny przy 436 nm, co może wskazywać na tworzenie się dobrze zdefiniowanego kompleksu **11a**-anion.

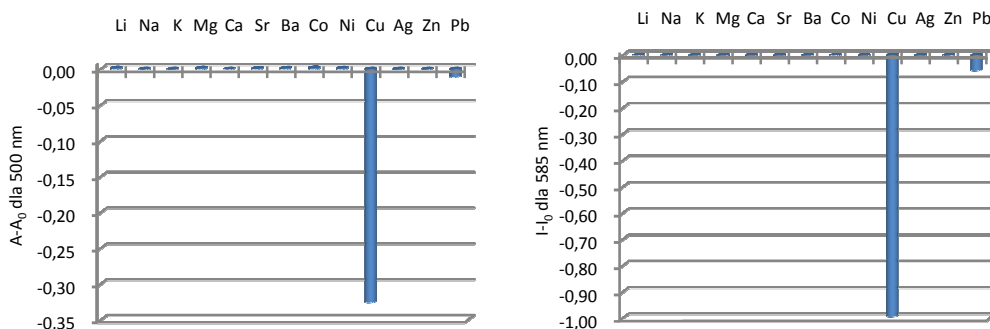
W widmach fluorescencji pasmo przy 552 nm obniża się by osiągnąć stan równowagi na  $\sim 30\%$  wartości początkowej. Natomiast stosując większe nadmiary soli zawierającej jony wodorotlenkowe można zaobserwować pojawienie się dwukrotnie bardziej intensywnego pasma fluorescencji z maksimum przy  $\sim 475$  nm (przesunięcie o 77 nm w kierunku niższych długości fali). Rozszerzając skalę długości fal oraz zwiększając jednostkowy nadmiar jonów  $\text{OH}^-$  w stosunku do liganda uzyskano wzmocnienie intensywności fluorescencji sięgające około 4000% (Rysunek 192.).



Rys. 191. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11a ( $C=20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) spowodowane przez dodanie anionów wodorotlenkowych.



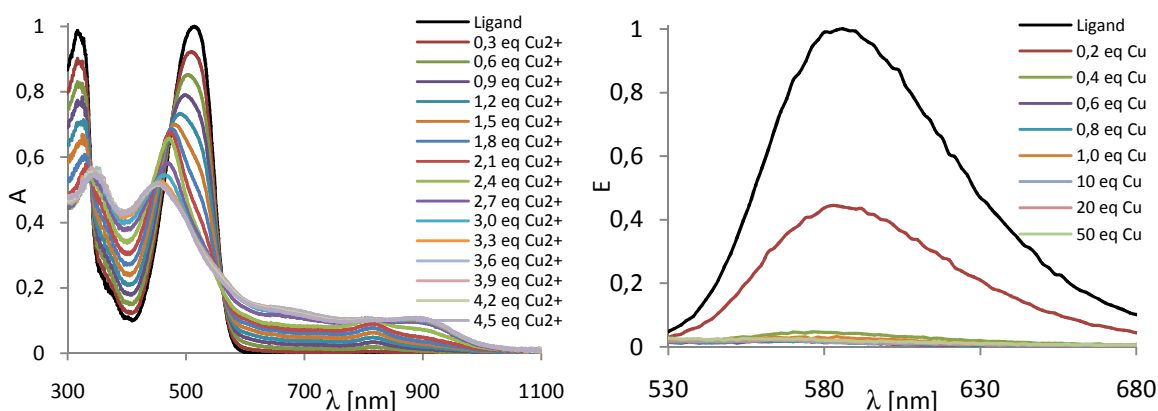
Rys. 192. Zmiany w emisji roztworu związku 11a ( $C=20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) spowodowane przez dodanie anionów wodorotlenkowych (lewe); procentowe zmiany w emisji związku 11a ( $C=20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) spowodowane przez dodanie anionów wodorotlenkowych (prawe).



Rys. 193. (lewe) Różnica pomiędzy absorpcją liganda 11b z 100- krotnym molowym nadmiarem chloranów(VII) wybranych kationów a wolnym ligandem dla długości 500 nm w acetonitrylu; (prawe) różnica pomiędzy emisją liganda 11b z 100- krotnym molowym nadmiarem chloranów(VII) wybranych kationów a wolnym ligandem dla długości 585 nm w acetonitrylu.

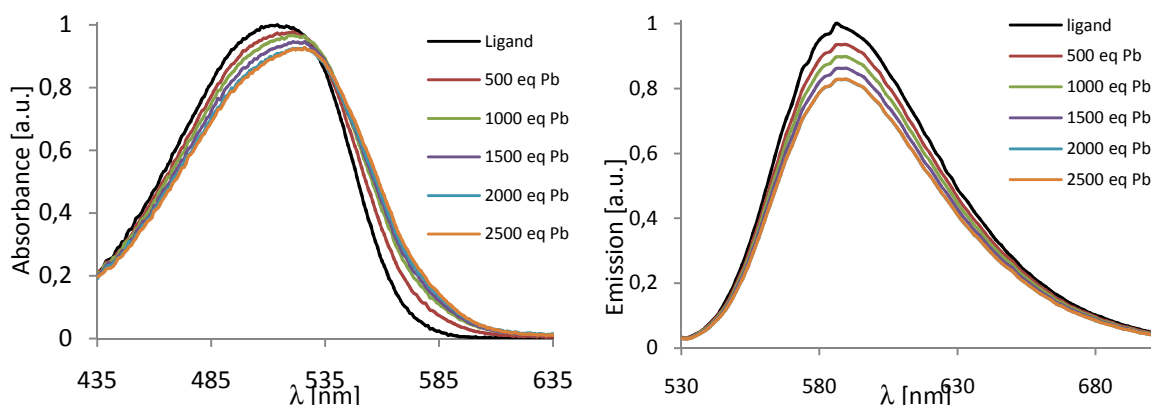
Zsyntetyzowano związek **11b**, w którym podstawniki chlorowe zostały zastąpione przez etynylobenzenowe. Makromolekuła **11b** jest także rozpuszczalna w szeregu rozpuszczalników organicznych. Widma UV-vis i emisyjne roztworów acetonitrylowych **11b**

wykazują przesunięcie batochromowe w stosunku do pochodnej **11a**. Roztwory **11b** w acetonitrylu z dodanymi wybranymi kationami metali (Rysunek 193.), zostały przebadane pod kątem możliwości kompleksowania jonów metali z wywołaniem zmiany w widmie UV-vis i/lub emisyjnym. Podobnie do związku **11a** związek **11b** wykazuje zmiany spektralne w wyniku dodania jonów ołowiu(II) i miedzi(II), jak to zostało zaprezentowane na Rysunku 194. Widmo absorpcyjne roztworu związku **11b** w wyniku dodawania kolejnych porcji jonów miedzi(II) obniża swoją intensywność. Na podstawie odczytów z analizatora, odpowiedzi spektralne molekuł **11b** na  $\text{Cu}^{2+}$  mogą zostać skategoryzowane w dwie grupy. Pierwsza (od 0 eq do  $\sim 1$  eq  $\text{Cu}^{2+}$ ) z wyraźnymi punktami izobestycznymi przy 340 nm, 475 nm oraz 565 nm w widmie absorpcyjnym i obniżeniem intensywności fluorescencji do  $\sim 3\%$  początkowego poziomu. Druga z czerwonym przesunięciem pasma absorpcji roztworu związku **11b** z 320 nm do 345 nm i jednoczesnym niebieskim przesunięciem maksimum przy 515 nm do 454 nm. W widmie emisyjnym druga grupa odpowiedzi objawia się lekkim wzmocnieniem intensywności pasma fluorescencji do  $\sim 6\%$  wartości początkowej. Stała trwałości kompleksu **11b** z  $\text{Cu}^{2+}$  została oszacowana na  $6,6 \times 10^5 \text{ l}/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ , dla stechiometrii kompleksu 1:1, z wykorzystaniem metod nieliniowego dopasowania krzywych.

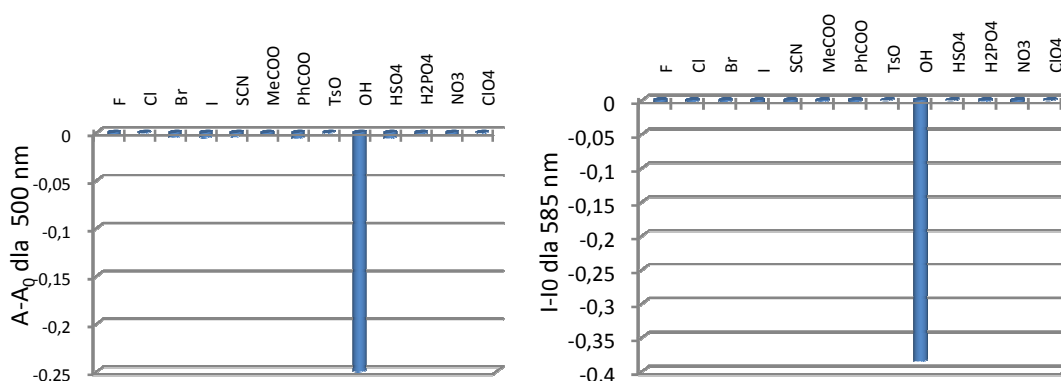


**Rys. 194.** Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej **11b** ( $C=17,6 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) spowodowane przez dodanie chloranu(VII) miedzi(II).

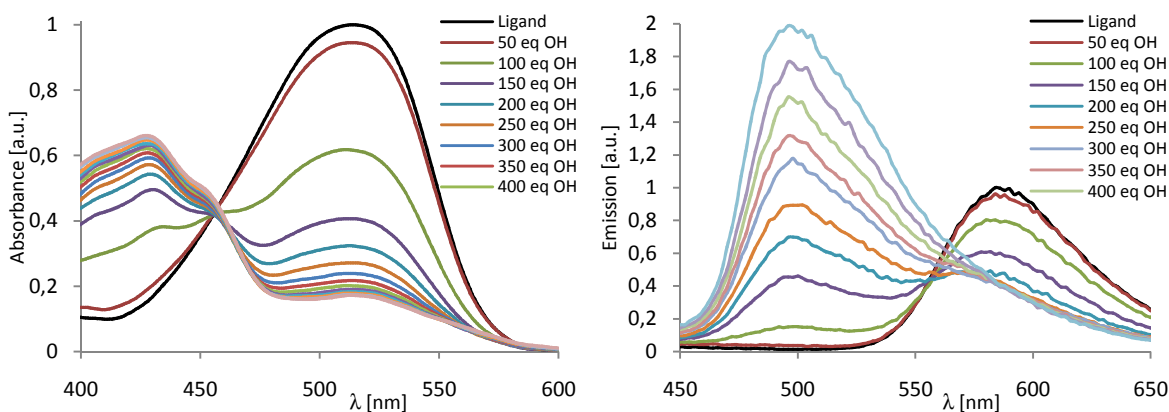
By przybliżyć interakcję pomiędzy związkiem **11b** a  $\text{Pb}^{2+}$ , wykonano analizy absorpcji UV-vis i emisji. Przygotowano i przebadano serię roztworów związku **11b** w acetonitrylu z ołowiem  $\text{Pb}^{2+}$  od 0 do 2500 ekwiwalentów. Jak pokazano na Rysunku 195., maksimum absorpcji przy 515 nm gradientowo obniża się w połączeniu z powstaniem nowego pasma absorpcji z maksimum przy 526 nm. Dwa punkty izobestyczne można zaobserwować przy 435 nm oraz 535 nm, wykazując utworzenie kompleksu pomiędzy **11b** a jonami ołowiu(II). Dla stechiometrii kompleksu 1:1 oszacowano stałą trwałości na  $7,2 \times 10^5 \text{ l}/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ .



Rys. 195. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej **11b** ( $C=17,6 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) spowodowane przez dodanie chloranu(VII) ołowiu(II).



Rys. 196. (lewe) Różnica pomiędzy absorpcją liganda **11b** ze 100- krotnym molowym nadmiarem wybranych anionów a wolnym ligandem dla długości 500 nm w acetonitrylu; (prawe) różnica pomiędzy emisją liganda **11b** ze 100- krotnym molowym nadmiarem wybranych anionów a wolnym ligandem dla długości 585 nm w acetonitrylu.

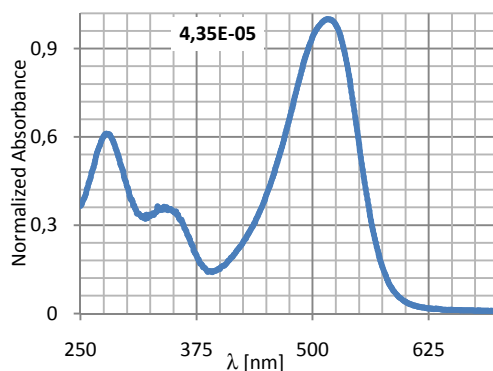


Rys. 197. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej **11b** ( $C=17,6 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) spowodowane przez dodanie anionów wodorotlenkowych.

Dla związku **11b** wykonano także badania kompleksowania anionów (Rysunek 196.). Roztwory acetonitrylowe **11b** w wyniku dodania 100- krotnych nadmiarów molowych jonów  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{MeCOO}^-$ ,  $\text{PhCOO}^-$ ,  $\text{TsO}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{ClO}_4^-$  nie zmieniają swoich właściwości optycznych w przeciwieństwie do żółtego roztworu zawierającego jony

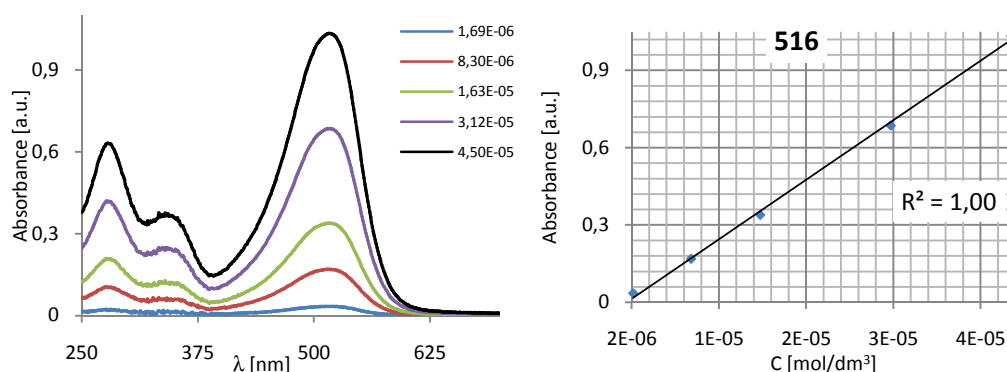


OH<sup>-</sup>, wykazując czułość i selektywność **11b** na OH<sup>-</sup> w stosunku do innych przebadanych jonów. Na Rysunku 197. pokazano zmiany absorpcji światła ultrafioletowego i widzialnego roztworu liganda **11b** w wyniku dodania nadmiarów molowych (0-500 equiv) jonów wodorotlenkowych. Maksimum absorpcyjne roztworu liganda 515 nm jest gradientowo obniżane z jednoczesnym powstaniem nowego pasma absorpcji przesuniętego w stronę UV (425 nm). Punkt izobestyczny obserwowany jest przy 455 nm. Taki sam eksperyment przeprowadzono z detekcją emisyjną. Maksimum emisyjne przy 585 nm zostaje w wyniku dodatku jonów wodorotlenkowych obniżone, co połączone jest ze wzrostem nowego pasma emisyjnego przy 495 nm. Różowo-pomarańczowa fluorescencja związku **11b** przechodzi w wyniku dodania jonów OH<sup>-</sup> w dwukrotnie silniejszą żółtą.



Rys. 198. Znormalizowane widmo absorpcji dla związku 12a.

Wolny od jonów chromofluorjonofor **12a** posiada dwa pasma absorpcyjne w zakresie UV- jedno z maksimum przy 278 nm oraz drugie mniej intensywne przy 333 nm i jedno pasmo absorpcji w zakresie światła widzialnego (główne, szerokie) rozciągające się od 360 do 600 nm, a osiągające swoją wartość najwyższą przy 516 nm, w acetonitrylu, co korensponduje z barwą roztworu pomiędzy różową a czerwoną (Rysunek 198.).



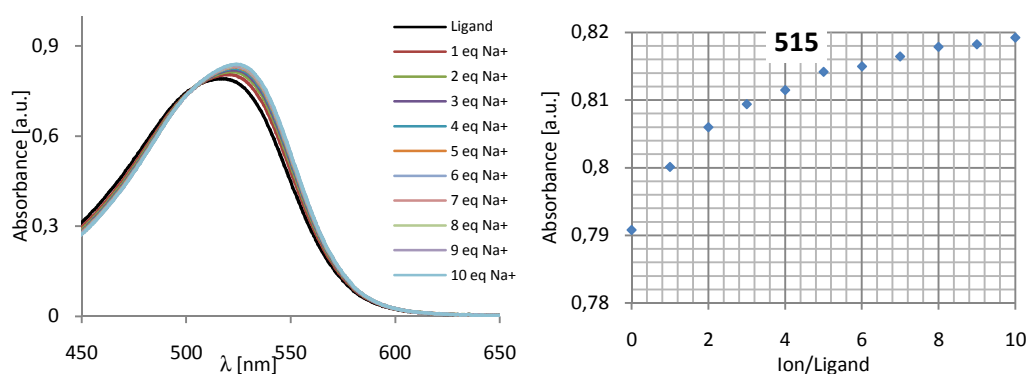
Rys. 199. Widma absorpcyjne związku 12a w acetonitrylu dla różnych stężeń [mol/dm<sup>3</sup>].



Związek **12a** spełnia prawo Lambert-Beer z bardzo dobrym współczynnikiem korelacji (Rysunek 199.). Zbadano wpływ chloranów(VII)  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  na właściwości optyczne acetonitrylowych roztworów związku **12a**.

#### Dla jonów metali alkalicznych:

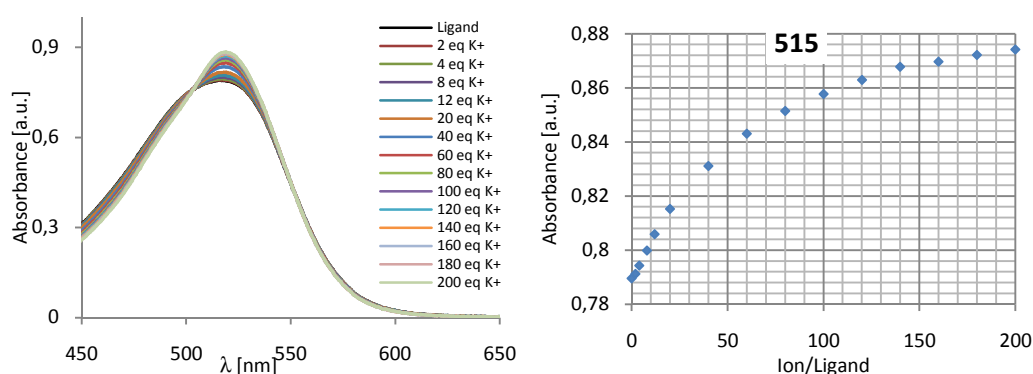
- chloran(VII) litu – nie zmienia widma absorpcji jonoforu **12a**.
- chloran(VII) sodu



Rys. 200. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów sodu; krzywa miareczkowania dla 515 nm.

Roztwór wykazuje niewielkie wzmocnienie intensywności głównego pasma absorpcji (Rysunek 200.), maksymalnie o 7% wartości początkowej, dla układu zawierającego 100-krotny molowy nadmiar soli z 9 nm batochromowym przesunięciem. Taki typ zmian nie jest znaczący z analitycznego punktu widzenia.

- chloran(VII) potasu



Rys. 201. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów potasu; krzywa miareczkowania dla 515 nm.

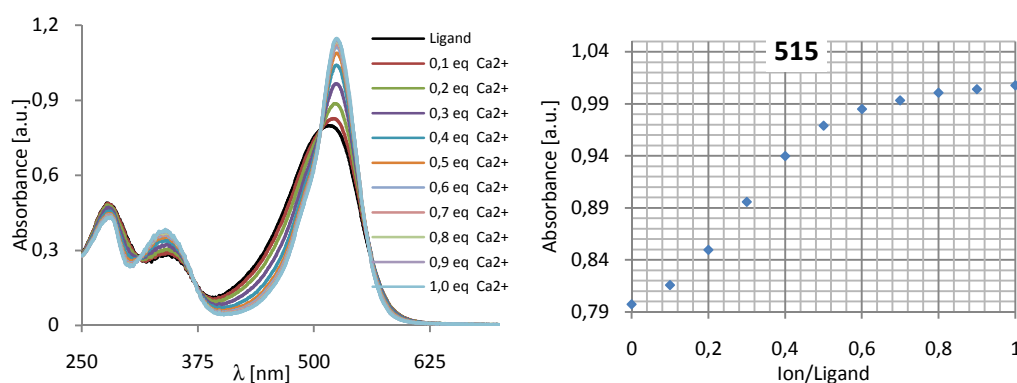
W przypadku jonów potasu także obserwuje się wzrost intensywności pasma absorpcji (do 11% wartości początkowej – Rysunek 201.) z 3 nm batochromowym przesunięciem głównego pasma absorpcji.

#### Dla jonów metali ziem alkalicznych:

- chloran(VII) magnezu

Podobnie do jonów litu obecność soli magnezu była ledwo zauważalna w widmie absorpcyjnym jonoforu.

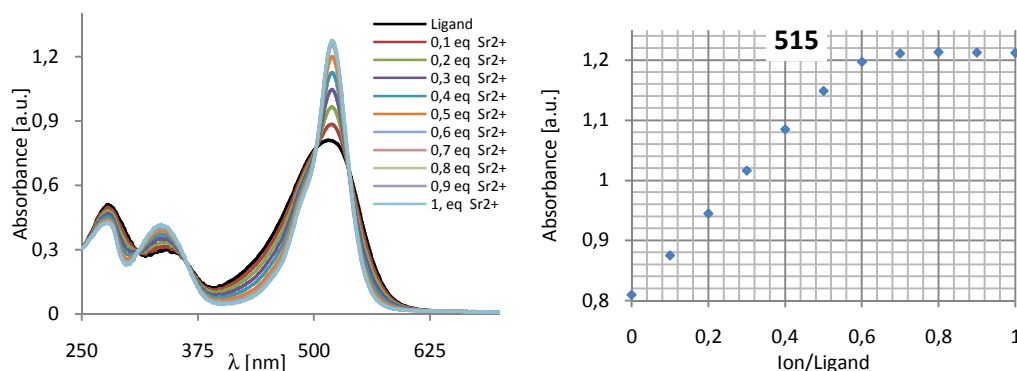
- chloran(VII) wapnia



Rys. 202. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów wapnia; krzywa miareczkowania dla 515 nm.

Bardziej wyraźne zmiany widmowe obserwowane w wyniku dodania jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Dodatek już 1 molowego równoważnika soli podwyższa intensywność pasma absorpcyjnego o 43% z 9 nm batochromowym przesunięciem głównego pasma absorpcji (Rysunek 202.).

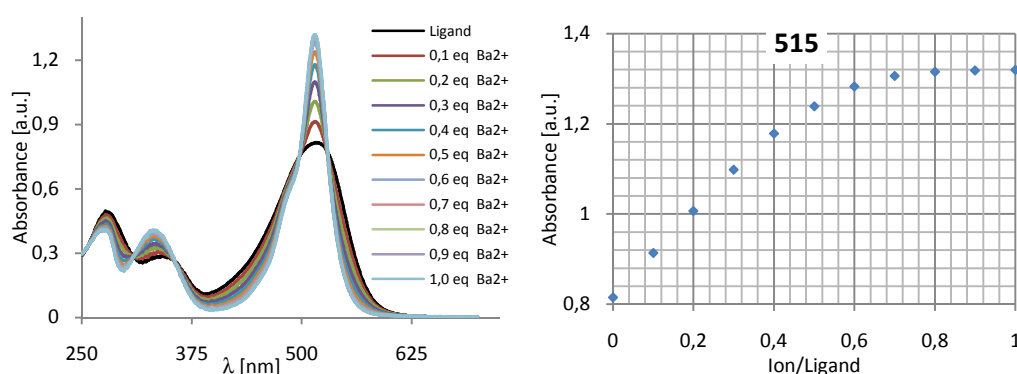
- chloran(VII) strontu



Rys. 203. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów strontu; krzywa miareczkowania dla 515 nm.

Dla roztworów z dodatkiem soli strontu (Rysunek 203.) zmiany są podobne do uzyskanych dla wapnia a nawet bardziej intensywne (~60%), z podobnym przesunięciem batochromowym dla głównego pasma absorpcji (8 nm).

- chloran(VII) baru



Rys. 204. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów baru; krzywa miareczkowania dla 515 nm.

Najbardziej wyraźne zmiany w intensywności (65%) z brakiem przesunięcia głównego pasma absorpcji obserwuje się w obecności soli baru (Rysunek 204.).

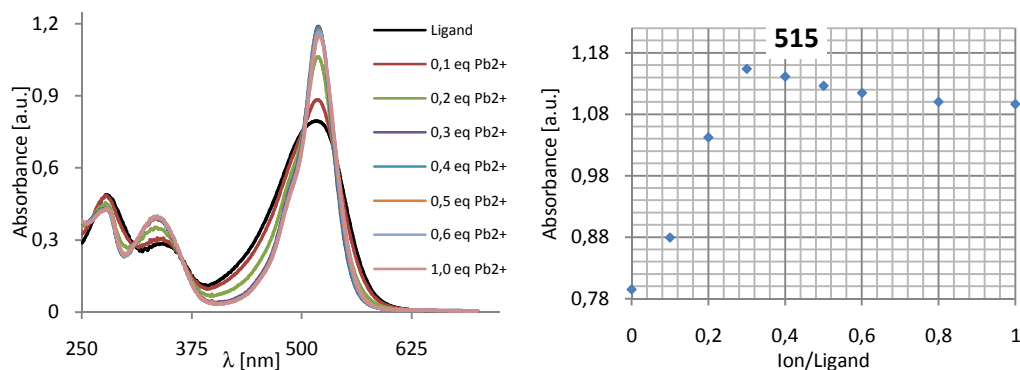
W przypadku miareczkowania solami wapnia, strontu i baru może zostać zarejestrowanych kilka wyraźnych punktów izobestycznych. We wszystkich trzech przypadkach zagięcie krzywej miareczkowania obserwowane jest przy wartości 0,5 co odpowiada stechiometrii 2:1 [L:M<sup>+</sup>]. Widmo absorpcyjne w obecności ww. jonów jest smuklejsze i bardziej podobne do innych pochodnych BODIPY znanych z literatury.

### Dla jonów metali przejściowych i ołowiu(II):

- chlorany(VII) kobaltu(II), niklu(II) i cynku

Dodanie do roztworu soli kobaltu(II), niklu(II) i cynku nie zmienia widma absorpcyjnego roztworu związku **12a** w acetonitrylu.

- chloran(VII) ołowiu(II)

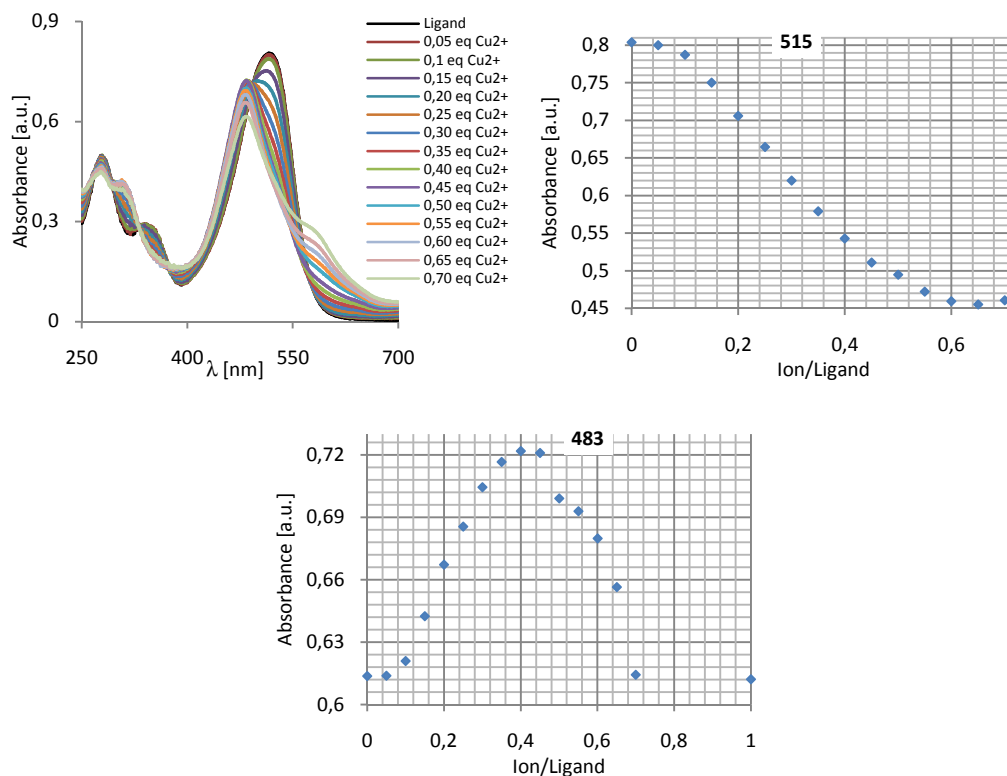


**Rys. 205.** Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **12a** ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów ołowiu(II); krzywa miareczkowania dla 515 nm.

Roztwór związku **12a** w acetonitrylu wykazuje batochromowe przesunięcie (10 nm) połączone z 50% wzmocnieniem głównego pasma absorpcji w wyniku pojawienia się w roztworze jonów ołowiu(II). W przeciwieństwie do jonów wapnia, strontu i baru po początkowym wzroście intensywności absorpcji następuje obniżenie się intensywności absorpcji o około 5% wartości widma granicznego (Rysunek 205.).

- chloran(VII) miedzi(II)

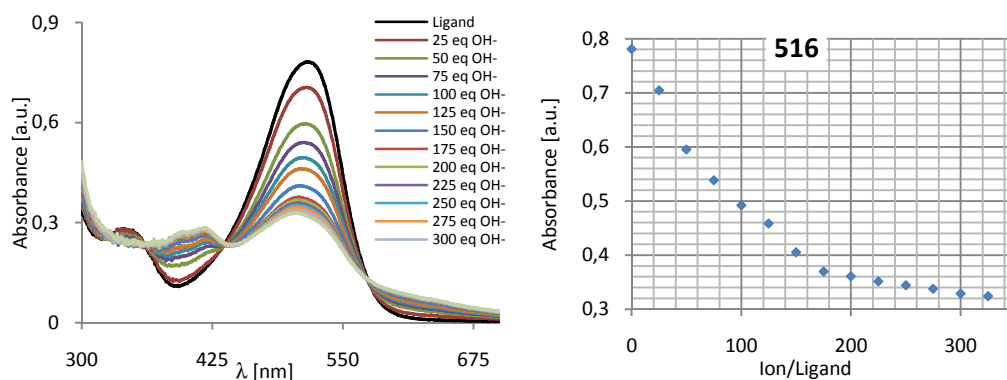
Roztwory liganda w obecności jonów miedzi(II) wykazują obniżenie się intensywności głównego pasma absorpcji i utworzenie się nowego pasma hipsochromowo przesuniętego z maksimum przy 483 nm (Rysunek 206.). Wraz ze zwiększaniem ilości jonów miedzi(II) intensywność nowego pasma obniża się, a widmo ulega spłaszczeniu.



Rys. 206. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów miedzi(II); krzywe miareczkowania dla 515 nm i 483 nm.

#### Dla anionów:

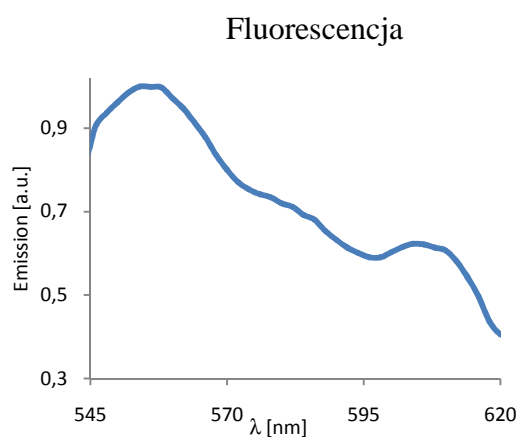
- Aniony takie jak: fluorki, chlorki, bromki, jodki, tiocyjanianowe, wodorosiarczanowe(VI), diwodorofosforanowe(V), azotanowe(V), chloranowe(VII), 4-metylobenzenosulfonowe, octanowe i benzoesanowe nie zmieniły właściwości optycznych związku **12a**.
- wodorotlenek terta-n-butyloamoniowy



Rys. 207. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów wodorotlenkowych; krzywa miareczkowania dla 516 nm.

Dodatek dużych nadmiarów jonów wodorotlenkowych powoduje obniżenie i wypłaszczenie się widma absorpcji dla związku **12a** z trzema punktami izobestycznymi przy 350, 430 oraz 560 nm. Układ zaczyna osiągać równowagę przy około 350- krotnym nadmiarze wodorotlenku (Rysunek 207.).

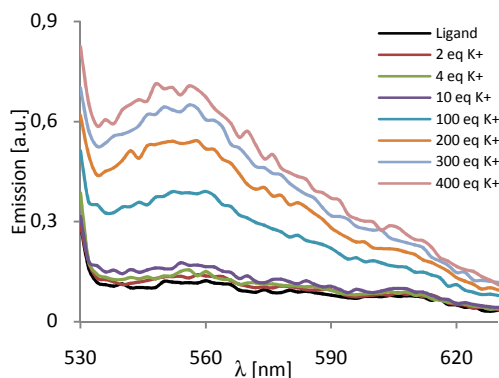
Monoazaeter koronowy modyfikowanych BODIPY w roztworach acetonitrylowych posiada relatywnie słabe pasmo fluorescencji (Rysunek 208.) z przesunięciem Stock'a wynoszącym ~40 nm. Zjawisko takie może sugerować, iż w roztworach acetonitrylowych związek **12a**, podobnie do analogu opisanego w literaturze,<sup>96</sup> posiada niższy molowy współczynnik absorpcji i niższy molowy współczynnik fluorescencji w stosunku do innych znanych pochodnych BODIPY.



Rys. 208. Znormalizowane widmo emisyjne dla związku **12a**.

#### dla jonów metali alkalicznych:

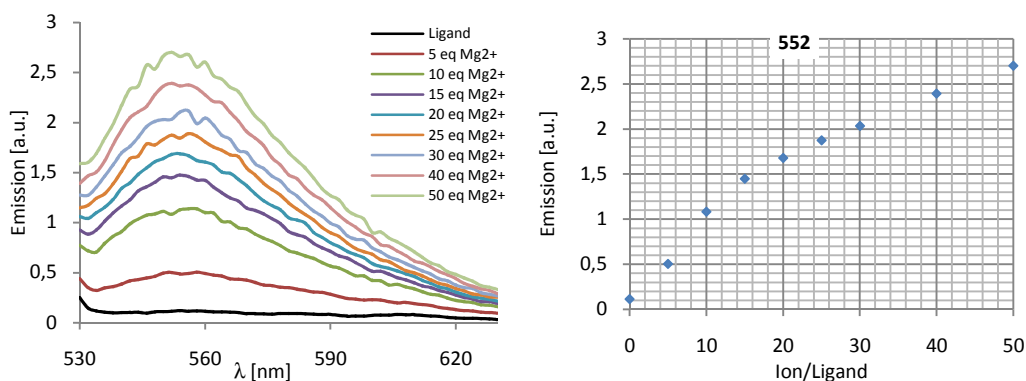
- chloran(VII) litu – podobnie jak w przypadku widm absorpcyjnych, dodatek soli litu nie zmienia przebiegu i intensywności pasm w widmie fluorescencyjnym.
- chloran(VII) sodu – w widmach florescencyjnych roztworu z dodatkiem 100-krotnego nadmiaru jonów sodu w stosunku do liganda obserwowano tylko niewielki (<1%) wzrost intensywności fluorescencji.
- chloran(VII) potasu - powoduje wzrost intensywności fluorescencji do 7-krotnej wartości początkowej. Niestety jak to miało miejsce w przypadku widm absorpcyjnych aby osiągnąć widmo graniczne potrzebne są relatywnie duże nadmiary jonów potasu (do 400 razy większe niż stężenie liganda) (Rysunek 209.).



Rys. 209. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów potasu, w acetonitrylu.

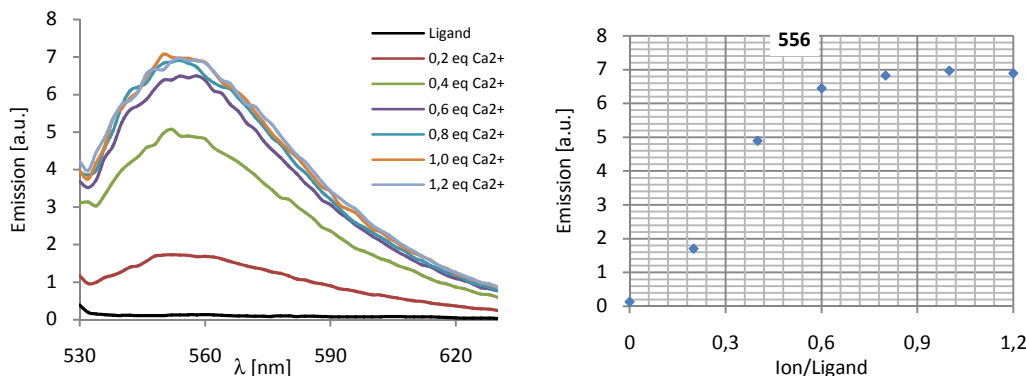
#### dla jonów metali ziem alkalicznych:

- chloran(VII) magnezu – powoduje wzrost intensywności fluorescencji z maksimum przy 552 nm. Podczas miareczkowania nie osiągnięto wyraźnego punktu przegięcia – Rysunek 210.



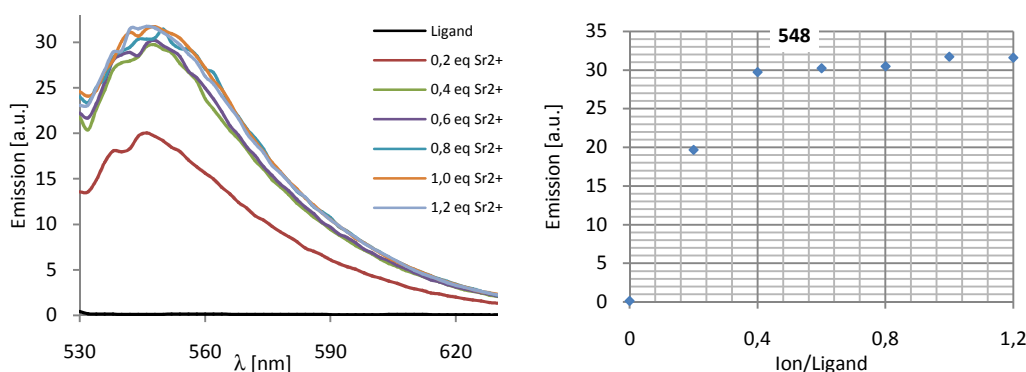
Rys. 210. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów magnezu; krzywa miareczkowania dla 552 nm.

- chloran(VII) wapnia – powoduje 70-krotny wzrost intensywności pasma emisji (dla stosunku 0,5 jon-ligand). W trakcie miareczkowania można zaobserwować wyraźny punkt przegięcia dla stechiometrii 2:1 [ $L:M^+$ ] (Rysunek 211.).



Rys. 211. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania roztworów chloranów(VII) wapnia; krzywa miareczkowania dla 556 nm.

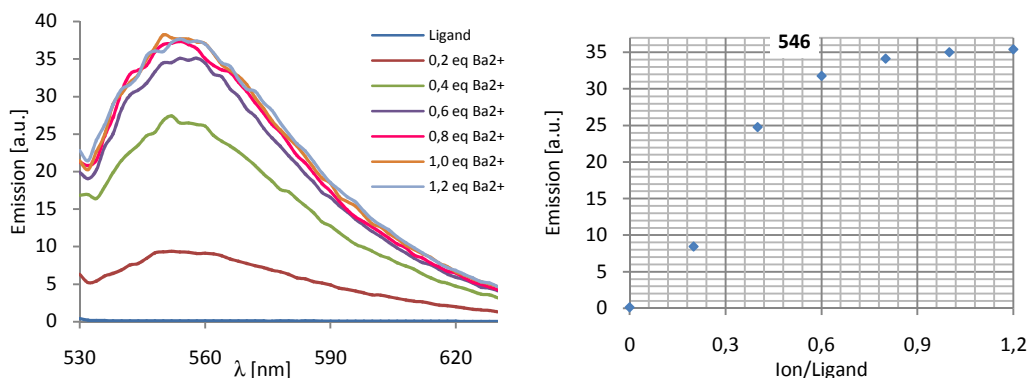
- chloran(VII) strontu – powoduje 320- krotne wzmocnienie sygnału fluorescencyjnego. W trakcie eksperymentu stwierdzono wyraźny punkt przegięcia dla miareczkowania przy wartości 0,5 co odpowiada stechiometrii 2:1 [ $L:M^+$ ] (Rysunek 212.).



Rys. 212. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania roztworów chloranów(VII) strontu; krzywa miareczkowania dla 548 nm.

- chloran(VII) baru - powoduje 350- krotne wzmocnienie sygnału fluorescencyjnego (Rysunek 213.). Punkt równowagi osiągnany jest dla stechiometrii 2:1 [ $L:M^+$ ]. Tak, jak miało to miejsce dla widm absorpcji najintensywniejsze zmiany w widmie fluorescencyjnym obserwowane są w szeregu bar>stront>wapń. Dodatkowo można zaobserwować niewielkie przesunięcie maksimum emisji i wynoszą one odpowiednio 546 nm (bar), 548 nm (stront), 552 (magnez) 554 nm (ligand), oraz 556 nm (wapń).

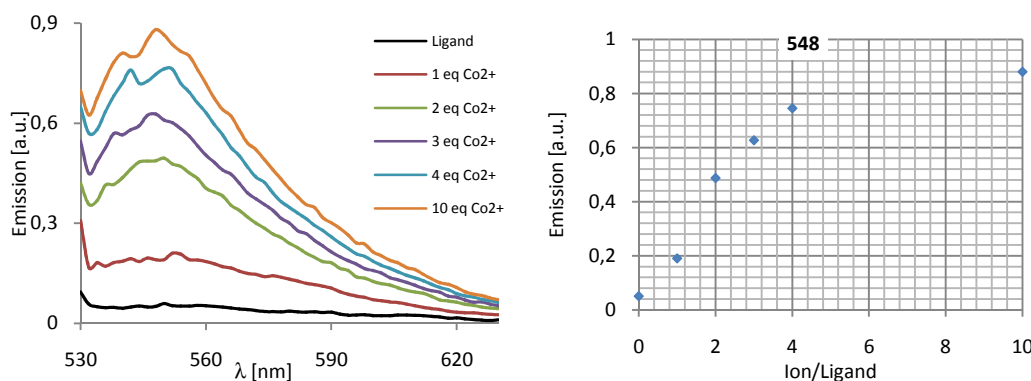




Rys. 213. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania roztworów chloranów(VII) baru; krzywa miareczkowania dla 546 nm.

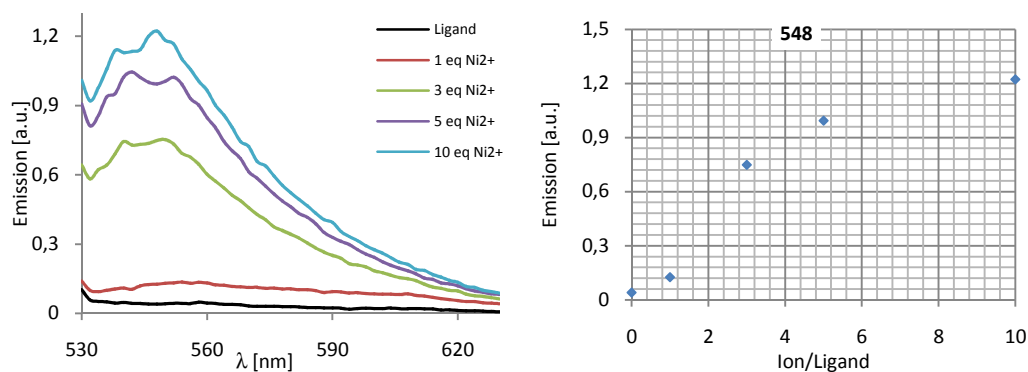
#### Dla jonów metali przejściowych i ołowiu(II):

- chloran(VII) kobaltu(II) – obecność jonów kobaltu(II) w badanym roztworze powoduje 9- krotny wzrost intensywności fluorescencji (Rysunek 214.).



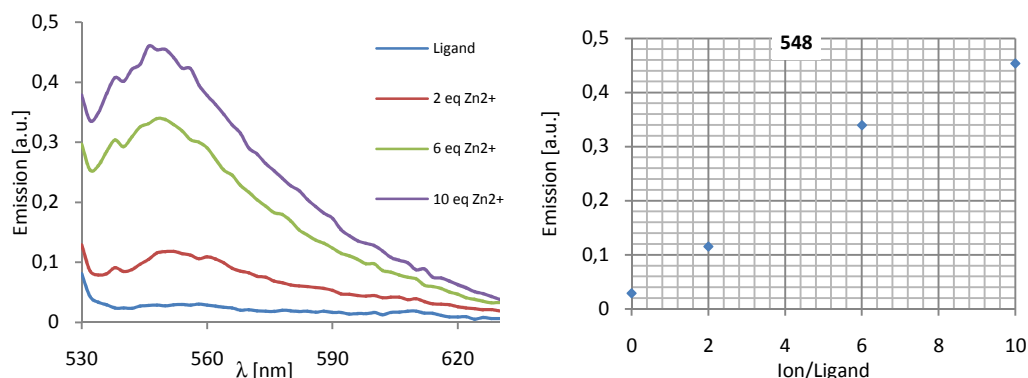
Rys. 214. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów kobaltu(II); krzywa miareczkowania dla 548 nm.

- chloran(VII) niklu(II) – podobnie do jonów kobaltu(II) obecność jonów niklu(II) powoduje 12- krotny wzrost intensywności pasma fluorescencji (Rysunek Rys. 215.).



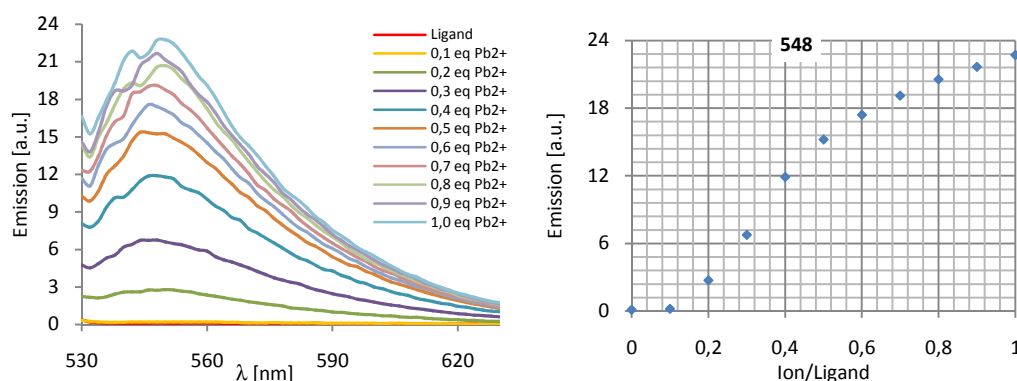
Rys. 215. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów niklu(II); krzywa miareczkowania dla 548 nm.

- chloran(VII) cynku – także jony cynku powodują niewielki (około 4,5- krotny) wzrost intensywności pasma fluorescencji (Rysunek 216.).



Rys. 216. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów cynku; krzywa miareczkowania dla 548 nm.

- chloran(VII) ołowiu(II) – roztwory zawierające jony ołowiu(II) zmieniają swoje właściwości optyczne (fluorescencja) w sposób podobny do tych obserwowanych dla jonów baru, strontu i wapnia. W tym przypadku nie ma wyraźnie zaznaczonego punktu przegięcia (Rysunek 217.).



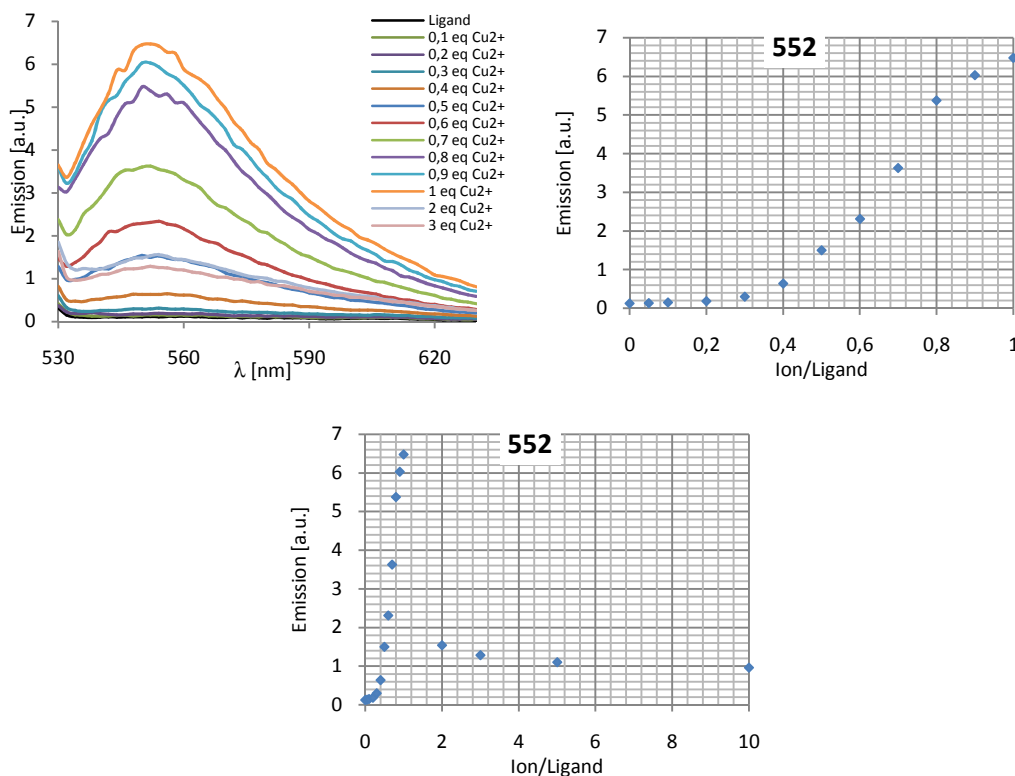
Rys. 217. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania roztworów chloranów(VII) ołowiu(II); krzywa miareczkowania dla 548 nm.

- chloran(VII) miedzi(II)

Sole miedzi(II) wykazują trzy rodzaje zmian fluorescencyjnych w widmie emisyjnym (Rysunek 218.):

- niskie stężenia jonów miedzi(II) nie zmieniają fluorescencji w sposób gwałtowny ale zmiany mogą być zauważalne;
- w wyniku dodania więcej niż 0,3 ekwiwalentu soli intensywność fluorescencji gwałtownie rośnie by osiągnąć maksimum przy stechiometrii 1:1;

c) zwiększając stężenie powyżej wartości 1 równoważnika molowego obserwuje się obniżenie intensywności fluorescencji z osiągnięciem punktu równoważnikowego przy 5-krotnym nadmiarze jonów w stosunku do jonoforu. Intensywność zmian jest 10-krotnie większą od początkowej, a ponad 6-krotnie niższa od intensywności obserwowanej dla widma granicznego.



Rys. 218. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich ilości jonów miedzi(II); krzywa miareczkowania dla 552 nm.

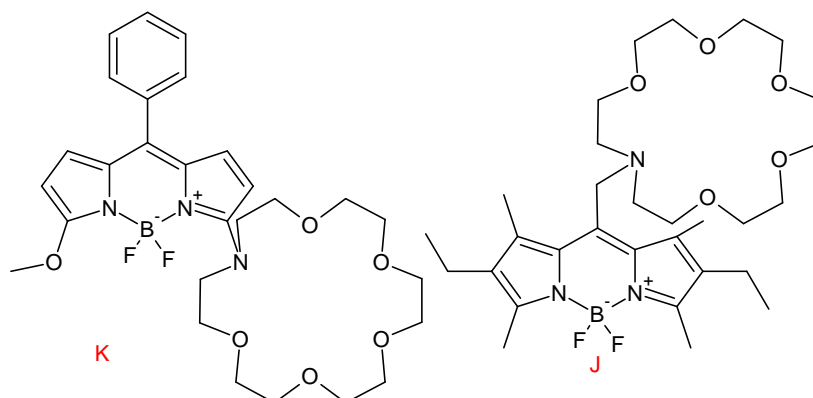
Taki układ zmian może sugerować występowanie więcej niż jednego indywiduum zdolnego do absorpcji i emisji światła.

#### Dla anionów:

- Aniony takie jak: wodorotlenkowe, fluorki, chlorki, bromki, jodki, tiocyjanianowe, wodorosiarczanowe(VI), diwodorofosforanowe(V), azotanowe(V), chloranowe(VII), tosyfonowe, octanowe i benzoesanowe nie zmieniają właściwości fluorescencyjnych związku **12a**.

## VI.7.3. Wnioski

- Związki **11a** i **11b** selektywnie wiążą jony miedzi(II), ołowiu(II) i wodorotlenkowe.
- Wymiana podstawników chlorowych na etynylobenzeny zwiększa stałe trwałości kompleksów.
- Pochodna **12a** odpowiada spektralnie (spektroskopia UV-vis) na obecność jonów metali ziem alkalicznych (bar, stront, wapń) oraz miedzi(II), ołowiu(II) i jonów wodorotlenkowych. W widmach fluorescencyjnych ligand odpowiada na obecność jonów potasu (400-krotny nadmiar), magnezu (50-krotny nadmiar), wapnia, strontu, baru (stosunek molowy jon-ligand równy 0,5), kobaltu(II), niklu(II), cynku (10-krotny nadmiar), ołowiu(II) (stosunek molowy 1:1) oraz miedzi(II) (stosunek molowy 1:1).
- Związek **12a** podobnie jak związek **K** (Rysunek 219.) wykazuje selektywność na jony potasu względem jonów litu i sodu. Konieczność stosowania dużych nadmiarów molowych jonów potasu w stosunku do liganda może mieć dwie przyczyny: pierwszą może być częściowe przesłonięcie wnęki molekularnej przez większy fenyłowy podstawnik w pozycji 5 w stosunku do metylowego podstawnika analogu **K**, drugą może być wpływ grupy nitrofenylowej na czułość chromojonoforu zawierającego jednostkę BODIPY.
- W porównaniu do związku **J** (Rysunek 219.), w którym aza-18-korona-6 przyłączona jest w pozycji 8 jednostki BODIPY, związek **12a** wykazuje podobną czułość na kationy metali alkalicznych. Natomiast w przypadku kationów metali ziem alkalicznych przesunięcie korony z pozycji 8 do pozycji 3 jednostki BODIPY skutkuje znacznym poprawieniem czułości.

Rys. 219. Schematy struktur związków **K** i **J** opisanych w literaturze.<sup>94,96</sup>



- Wprowadzenie do 18-korony-6 dwóch ugrupowań azaBODIPY (związki **11a** i **11b**) skutkuje pojawieniem się selektywności na jony ołowiu(II), miedzi(II) oraz aniony wodorotlenkowe względem pozostałych przebadanych jonów. Dla związków **K** i **J** nie zostały zmierzone odpowiedzi spektralne dla jonów metali przejściowych oraz anionów.

## VII. Podsumowanie

Zbadano procesy kompleksowania jonów przez reprezentantów dwóch grup związków makrocyklicznych, z wykorzystaniem metod spektroskopowych tj. spektroskopii UV-vis i fluorescencyjnej w rozpuszczalniku organicznym - acetonitrylu.

Pierwszą grupę stanowiły wybrane związki makrocykliczne, zawierające w makropierścieniu układ chromoforowy z jedną lub dwoma grupami azowymi oraz, w przypadku części związków, fragmenty o właściwościach fluorescencyjnych. Drugą grupę stanowiły związki makrocykliczne, w których obecny był fragment jednocześnie odpowiedzialny za barwę i fluorescencję - jednostka BODIPY. BODIPY stanowiło integralną część makrocyklu lub było jego częścią peryferyjną. Dla związków zawierających BODIPY dodatkowo wykonano porównawcze badania kompleksowania z acyklicznymi analogami.

Wśród badanych związków azokoronowych były:

### 1. *Pochodne 4-heksylozorcynolu (1a-c);*

Stwierdzono, że 13-członowe azobenzokorony w grupą OH w pozycji *para* do grupy azowej i grupą n-heksylową w pozycji *orto* do grupy OH selektywnie wiążą kationy litu w stosunku do jonów sodu i potasu w zasadowych ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) roztworach acetonitrylowych. Dodanie ugrupowania heksylowego w pozycji *orto* do grupy OH (ułatwiające otrzymanie w prosty sposób tej korony) stabilizuje formę hydrazonową makrocyklu i powoduje większe batochromowe przesunięcia w widmach absorpcyjnych, w wyniku kompleksowania litu, w porównaniu ze związkiem bez podstawnika heksylowego. Dodatkowo, dołączenie grupy wyciągającej elektrony –  $\text{NO}_2$  (związek **1b**), do sąsiedniego benzenowego pierścienia (układ podstawników typu *pull-push*), powiększa przesunięcia spektralne pomiędzy wolnym ligandem, a kompleksem z jonami litu do 95 nm. Selektywność w kierunku jonów litu jest w zgodzie z wcześniej otrzymanymi wynikami znanymi z literatury (dla niepodstawionej 13-członowej azobenzokorony i jej pochodnych), jednakże wprowadzenie jednocześnie grupy hydroksylowej i nitrowej na dwa przeciwległe końce układu chromoforowego, stanowiącego integralną część szkieletu makrocyklicznego poprawia separację pasm absorpcji.

16-członowa azobenzokorona z grupą OH i n- $\text{C}_6\text{H}_{13}$  w jednym pierścieniu i grupą  $\text{NO}_2$  w drugim pierścieniu (**1c**) tworzy kompleksy z kationami metali, takimi jak: lit, sód, potas,

wapń w zasadowym acetonitrylu, jednakże w tym przypadku były potrzebne dużo mniejsze (około 30 razy mniej niż dla związku **1b**) ilości trietyloaminy by rozróżnić chlorany(VII) litu, sodu i potasu. Przesunięcia pasm absorpcji ligand-kompleks wynoszą odpowiednio 80 nm ( $\text{Li}^+$ ), 106 nm ( $\text{Na}^+$ ) i 112 nm ( $\text{K}^+$ ). Wykazano, że w warunkach pomiaru chromojonofor **1c** wykazuje selektywność na jony wapnia w stosunku do jonów magnezu.

Podsumowując, azobenzokoronowe pochodne 4-heksylozorcynolu, są potencjalnie dobrymi chromojonoforami na wybrane kationy metali spośród 1. i 2. grupy układu okresowego, w zdefiniowanych warunkach pomiarowych. Ich właściwości pokazują możliwość aplikacji do konstrukcji czujnika optycznego dedykowanego do oznaczania jonów litu (związek **1a** i **1b**), jonów litu, sodu, potasu i wapnia (związek **1c**).

## **2. Azobenzokorony posiadające ugrupowanie N-H: aromatyczną grupę aminową (2a-b), aromatyczną grupę amidową (3a-b) lub łańcuch oksyalkilamidowy (4, 5a-b);**

Na podstawie badań spektroskopowych w acetonitrylu ustalono, że generalne reguły kompleksowania dla azobenzokoron są zachowane. To oznacza, iż 13-członowe korony selektywnie wiążą jony litu, jednakże przesunięcia spektralne pasm absorpcji, w wyniku procesów kompleksowania jonów metali, nie są spektakularnie duże. 16-członowe korony tworzą kompleksy z jonami litu, sodu oraz kationami metali ziem alkalicznych. Specyficzne zmiany spektralne zostały odnotowane w obecności jonów magnezu zarówno dla 13- jak i 16-członowych koron, co łączyło się ze zmianą barwy roztworów z pomarańczowo-żółtej na czerwoną. Z porównania wartości stałych trwałości dla wybranych związków można wywnioskować, iż obecność grupy aminowej lub amidowej w pozycji *para* do grupy azowej, silnie wpływa na wartość stałych trwałości. Najwyższe stałe trwałości dla wszystkich przebadanych ligandów i kationów zostały uzyskane dla kompleksów 13-członowej aminoazobenzokorony (**2a**).

Jako że, grupa -NH może działać jako donor protonu w wiązaniu wodorowym, na którym może być oparte kompleksowanie anionów, tą grupę eterów koronowych przebadano pod kątem zastosowania jako chromogeniczne receptory anionowe. Stwierdzono wysoką selektywność względem jonów tosylanowych w porównaniu ze wszystkimi przebadanymi anionami (organicznymi i nieorganicznymi). Oddziaływanie z jonami tosylanowymi połączone jest z wyraźną zmianą barwy z pomarańczowo-żółtej na intensywnie czerwoną, co znajduje odzwierciedlenie w dużej separacji spektralnej pomiędzy widmem liganda, a jego

kompleksu z jonami tosyłanowymi. Wyniki te wskazują na celowość przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań z wykorzystaniem innych rozpuszczalników i w obecności innych związków zawierających fragment arylosulfonowy. Związki tego typu mogłyby być potencjalnie zastosowane w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i analizach środowiskowych w kierunku wykrywania i oznaczania jonów tosyłanowych.

### ***3. Pirołowe chromogeniczne i fluorochromogeniczne etery koronowe z dwoma grupami azowymi jako częściami makrocykli (6a-e).***

Z wcześniejszych badań wiadomo było, iż związki podobnego typu jak związki **6a-e** wykazują selektywność w kierunku jonów ołowiu(II) zarówno gdy zostaną wykorzystane jako reagenty chromogeniczne w spektroskopii UV-vis, jak i jako związki potencjałotwórcze w ISE. Nowo otrzymane pochodne pirolowe, w których dołączono część fluorescencyjną, zostały przebadane również pod kątem zmian w widmach fluorescencyjnych w obecności wybranych jonów metali. Największe zmiany widmowe we wszystkich przypadkach były obserwowane dla jonów ołowiu(II). Stwierdzono, iż zależność odpowiedzi spektralnej, selektywnej na jony ołowiu(II), zależy od konstytucji chromofluorojonoforu. Dla związków **6a** i **6c** było obserwowane wygaszanie fluorescencji natomiast dla związków **6b**, **6d** i **6e** intensywność fluorescencji rosła w obecności jonów ołowiu(II). Zauważono, że dla związków gdzie grupa fluorescencyjna jest odizolowana od ugrupowania diaazopirołowego intensywność fluorescencji wzrasta (**6a**, **6c**). Fluorofory w koronach **6d** i **6e** są połączone z fragmentem polieterowym, ale również z częścią azopirołową. Dla związku **6b** prawdopodobnie najważniejszym czynnikiem jest sztywność cząsteczki, spowodowana obecnością dużego podstawnika w łańcuchu polieterowym. Zbadano możliwość zastosowania związków **6a-e** do identyfikacji i/lub oznaczania jonów ołowiu(II) w mieszaninach soli zawierających oprócz kationów ołowiu(II) również kationy metali 1. i 2. grupy układu okresowego. Wskazano możliwość zastosowania związków makrocyklicznych zawierających w makropierścieniu układ aryłodiazopirołowy, grupy eterowe i fragmenty aromatyczne odpowiedzialne za fluorescencję jako materiałów czujnikowych.

Wśród badanych związków z jednostką BODIPY były:

#### ***1. Podandy z jednostką BODIPY (7 a-b);***

Związki te selektywnie odpowiadają na obecność w roztworze jonów miedzi(II) i rtęci(I) w stosunku do pozostałych przebadanych jonów (lit, sód, potas, magnez, wapń, stront,



bar, kobalt(II), nikiel(II), srebro(I), ołów(II), cynk). Dla roztworów chromojonoforów **7a-b** przebadanych w obecności miedzi(II) obserwowano znaczące obniżenie zarówno intensywności absorpcji, jak i emisji, natomiast w obecności rtęci(I) obserwowano wzmocnienie i przesunięcie batochromowe pasm absorpcji i fluorescencji. Zmiany w obydwu przypadkach były zależne od czasu mieszania, a dodanie dwóch twardych centrów donorowych w związku **7b** w znaczący sposób skróciło czasy potrzebne do osiągnięcia stanu równowagi. Zarówno w przypadku miareczkowań z wykorzystaniem jonów miedzi(II), jak i rtęci(I) prawdopodobnie istnieje więcej niż jedna równowaga, z dominującymi L:M 1:2 dla rtęci(I) i L:M 2:1 dla miedzi(II).

### **2. Związki makrocykliczne ze szkieletem BODIPY wbudowanym w makropierścień (10a-c).**

Dodanie łańcuchów oligoeterowych, by utworzyć pierścienie makrocykliczne różnej wielkości – związki **10a-c**, nie zmieniło selektywności w porównaniu ze związkami **7a** i **7b**, ale ułatwiło proces kompleksowania, co przełożyło się na skrócenie czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi reakcji. Różna długość łańcucha oligoeterowego nie wpłynęła w sposób znaczący na właściwości spektralne poszczególnych makromolekuł, a otrzymana struktura krystaliczna związku **10a** może wskazywać na to, że tworzenie kompleksów z wykorzystaniem łańcucha oligoeterowego w takim podłączeniu jest mało prawdopodobne.

### **3. Związki makrocykliczne z BODIPY na zewnątrz pierścienia makrocyklicznego (11a-b i 12a).**

Związki **11a** i **11b** zawierające makrocykl z dwoma atomami azotu i czterema atomami tlenu oraz dwie zewnętrzne grupy BODIPY selektywnie wiążą jony miedzi(II), ołowiu(II) i jony wodorotlenkowe z detekcją absorpcyjną i fluorescencyjną. Przejście z podstawników chlorowych jednostek BODIPY na etynylobenzenowe wpływa na podwyższenie stałych trwałości tworzonych kompleksów. Pochodna aza-18-korony-6 z jedną grupą BODIPY (**12a**) występuje prawdopodobnie w roztworach acetonitrylowych w formie nieaktywnej (szerokie i stosunkowo słabe pasmo absorpcyjne i nikiłe pasmo fluorescencyjne). Chromofluorojonofor aktywuje się w obecności jonów metali ziem alkalicznych (bar, stront, wapń), a także ołowiu(II) i miedzi(II), wykazując selektywność spektralną w kierunku tych jonów, w odniesieniu do pozostałych przebadanych jonów.

## VIII. Część eksperymentalna

### VIII.1. Informacje ogólne

Wszystkie zastosowane w ramach przeprowadzonych syntez rozpuszczalniki były o czystości analitycznej. Tetrahydrofuran został uprzednio osuszony i przedestylowany nad  $\text{LiAlH}_4$ , a przechowywany był nad sitami molekularnymi. Reagenty do wszystkich syntez pochodziły od różnych producentów i zostały wykorzystane bez wcześniejszego oczyszczenia.

Do kolumn chromatograficznych wykorzystano żel krzemionkowy Silica gel 60 (63–200 mm) (Merck lub Sigma Aldrich). Kontrola rozdzielania na kolumnie i przebiegu reakcji prowadzona była na płytkach TLC: arkusze aluminiowe pokryte 60F<sub>254</sub> produkcji Mercka lub Sigma Aldrich. Roztwory faz ruchomych przygotowywane były bezpośrednio przed przygotowaniem kolumn/chromatografii cienkowarstwowej, z rozpuszczalników klasy analitycznej lub rektyfikowanych w Molecular Design and Synthesis, Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven.

Widma  $^1\text{H}$  NMR zebrane były na instrumencie Varian przy 500 MHz. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR zebrane były na instrumencie o częstotliwości 75 MHz. Przesunięcia chemiczne  $^1\text{H}$  NMR wyznaczone były jako  $\delta$  [ppm] w relacji do tetrametylosilanu jako standardu. Multipletowości sygnałów oznaczane są jako: s-singlet; d-dublet; t-triplet; q-kwartet; dd-dublet dubletów; dt-dublet tripletów; m-multiplet.

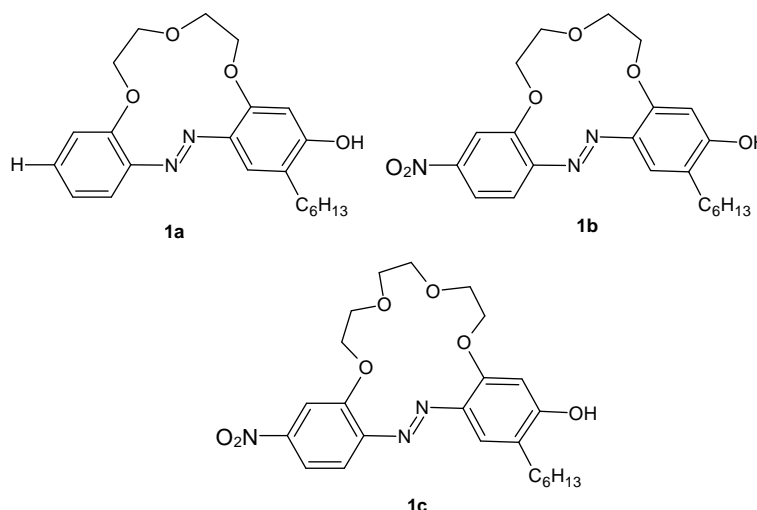
Widma  $^{13}\text{C}$  odnoszone były do sygnału  $\text{CDCl}_3$  (77,67 ppm). Spektroskopię mas wykonano na aparacie AMD-604 (metoda-EI, 70 eV) i Mariner (metoda ESI). Temperatur topnienia nie korygowano.

Badania w zakresie UV-vis zostały wykonane na aparacie Unicam UV-300. Badania dotyczące spektroskopii fluorescencyjnej wykonane zostały na aparacie AMINCO-Bowman Series 2 Luminescence Spectrometer Thermo Spectronic.

## VIII.2. Synteza badanych związków

### VIII.2.1. Synteza związków 1a, 1b i 1c

Struktury związków oznaczonych numerami **1a-c** zostały zaprezentowane na Rysunku 220:



Rys. 220. Schematy struktur związków 1 a-c.

Synteza azobenzokoron z grupą hydroksylową w jednym z pierścieni benzenowych, pokazana na Rysunku 68. (strona 62), została opracowana i wykonana przez E. Luboch, a opis syntezy został zamieszczony w publikacji.<sup>110</sup> Produkty finalne zidentyfikowano m. in. za pomocą spektroskopii NMR:

**1a:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 0,91 (3H, t,  $J=6,8$  Hz); 1,28-1,42 (6H, m); 1,54 (2H, q  $J=7,4$  Hz); 2,41 (2H, t,  $J=7,4$  Hz); 3,97 (2H, t,  $J=4,3$  Hz); 4,10-4,12 (2H, m); 4,18 (2H, t,  $J=4,3$  Hz); 4,29-4,31 (2H, m); 5,87 (1H, s); 7,03 (1H, s); 7,06 (1H, dt,  $J_1=7,6$  Hz,  $J_2=1,3$  Hz); 7,16 (1H, t,  $J=7,2$  Hz); 7,25 (1H, dd,  $J_1=7,6$  Hz,  $J_2=1,2$  Hz); 7,64 (1H, dd,  $J_1=7,8$  Hz,  $J_2=1,3$  Hz); 12,48 (1H, s).

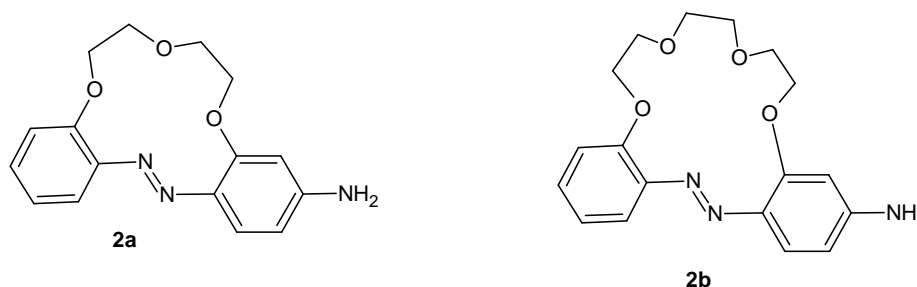
**1b:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 0,89-0,93 (3H, m); 1,30-1,42 (6H, m); 1,51-1,58 (2H, m); 2,42 (2H, t,  $J=7,6$  Hz); 4,04 (2H, t,  $J=4,2$  Hz); 4,12-4,16 (2H, m); 4,33-4,40 (4H, m); 5,94 (1H, s); 7,05 (1H, s); 7,75 (1H, d,  $J=9,8$  Hz); 8,06-8,11 (2H, m); 12,56 (1H, s).

**1c:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 0,87-0,94 (3H, m); 1,28-1,42 (6H, m); 1,50-1,58 (2H, m); 2,42 (2H, d,  $J=7,0$  Hz); 3,80 (4H, s); 4,02 (2H, s); 4,09 (2H, s); 4,43 (2H, s); 4,53 (2H, s); 5,99

(1H, s); 7,07 (1H, s); 7,86 (1H, d,  $J=8,7$  Hz); 7,92 (1H, s); 8,00 (1H, d,  $J=8,7$  Hz); 11,61 (1H, s).

### VIII.2.2. Synteza związków 2a i 2b

Zsyntetyzowane związki oznaczone numerami **2a** i **2b** przedstawiono na Rysunku 221:



Rys. 221. Schematy struktur związków 2a i 2b.

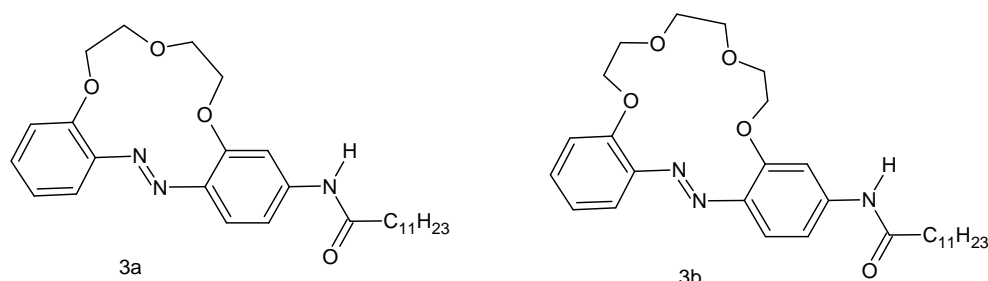
Synteza azobenzokoron z przyłączoną grupą aminową pokazana na Rysunku 84. (strona 72), została opracowana przez E. Luboch, a jej opis został zamieszczony w publikacji.<sup>111</sup> Produkty finalne zidentyfikowano metodami spektroskopowymi, m. in. za pomocą spektroskopii NMR:

**2a:**  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ [ppm]: 3,76-3,83 (4H, m); 4,01-4,12 (2H, m); 4,18-4,24 (2H, m); 6,08 (2H, m); 6,29 (1H, s); 6,36 (1H, d,  $J=8,78$  Hz); 7,11-7,18 (2H, m); 7,30 (1H, t,  $J=7,81$  Hz); 7,55 (2H, d,  $J=8,78$  Hz).

**2b:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 3,68-3,73 (4H, m); 3,89-3,93 (4H, m); 4,17-4,19 (2H, m); 4,21-4,27 (2H, m); 5,48 (1H, s, szeroki); 6,42 (1H, dd,  $J_1=7,8$  Hz,  $J_2=1,0$  Hz); 7,16 (1H, d,  $J=8,8$  Hz); 7,30 (1H, dt,  $J_1=7,8$  Hz,  $J_2=1,5$  Hz); 7,63 (1H, d,  $J=8,3$  Hz).

VIII.2.3. Synteza związków **3a** i **3b**

Jako makromolekuły oznaczone numerami **3a** i **3b** zostały zsyntetyzowane związki, których struktury zaprezentowano na Rysunku 222:



Rys. 222. Struktury związków **3a** i **3b**.

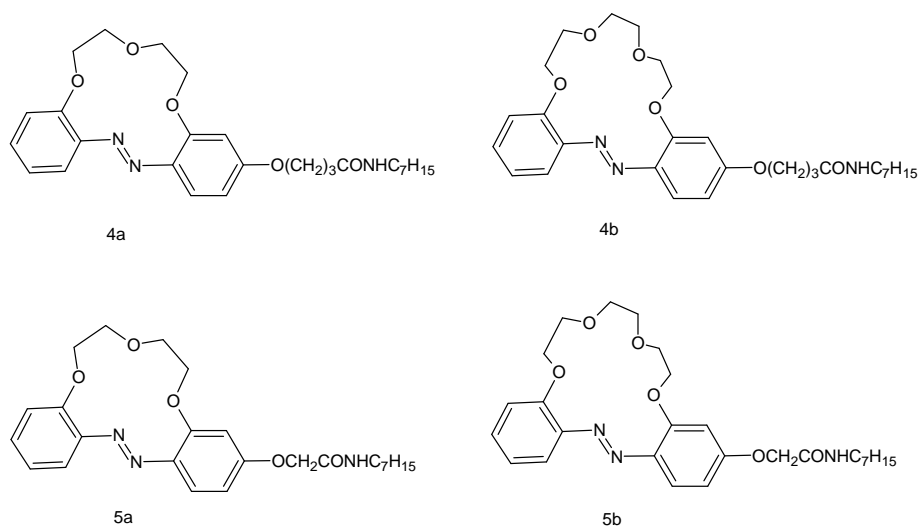
Synteza azobenzokoron z przyłączoną grupą amidową pokazana na Rysunku 105. (strona 86), została opracowana przez E. Luboch zgodnie z opisem literaturowym.<sup>111</sup> Produkty finalne zidentyfikowano metodami spektroskopowymi, m. in. za pomocą spektroskopii NMR:

**3a**:  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$  [ppm]: 0,91 (3H, t,  $J=6,8$  Hz); 1,28-1,46 (16H, m); 1,74 (2H, kwintet,  $J=7,3$  Hz); 2,44 (2H, t,  $J=7,3$  Hz); 3,92 (4H, t,  $J=4,4$  Hz); 4,26-4,34 (4H, m); 7,19 (1H, t,  $J=7,1$  Hz); 7,23 (1H, d,  $J=7,8$  Hz); 7,35-7,43 (2H, m); 7,71 (1H, d,  $J=8,8$  Hz); 7,75 (1H, d,  $J=2$  Hz); 9,43 (1H, s).

**3b**:  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$  [ppm]: 0,92 (3H, t,  $J=6,8$  Hz); 1,27-1,45 (16H, m); 1,74 (2H, kwintet,  $J=7,2$  Hz); 2,44 (2H, t,  $J=7,3$  Hz); 3,65-3,72 (4H, m); 3,90-3,96 (4H, m); 4,23-4,30 (4H, m); 7,10 (1H, t,  $J=7,6$  Hz); 7,22 (1H, d,  $J=8,3$  Hz); 7,29 (1H, dd,  $J_1=8,3$  Hz,  $J_2=2,0$  Hz); 7,40 (1H, dt,  $J_1=7,8$  Hz,  $J_2=2,0$  Hz); 7,60 (1H, dd,  $J_1=7,8$  Hz,  $J_2=2,0$  Hz); 7,68 (1H, d,  $J=8,8$  Hz); 7,81 (1H, d,  $J=2$  Hz); 9,38 (1H, s).

## VIII.2.4. Synteza związków 4a, 4b, 5a i 5b

Struktury związków oznaczonych numerami **4a**, **b** i **5a**, **b** zostały przedstawione na Rysunku 223:



Rys. 223. Schematy struktur związków 4a, b i 5a, b.

Synteza azobenzokoron z przyłączoną grupą amidową pokazana na Rysunku 106. (strona 87), została opracowana przez E. Luboch i innych, a szczegółowy opis znajduje się w publikacji.<sup>111</sup> Produkty finalne zidentyfikowano za pomocą metod spektroskopowych, m. in. spektroskopii NMR:

**4a:**  $^1\text{H}$  NMR (izomer *trans*, d-aceton)  $\delta$  [ppm]: 0,87 (3H, t,  $J=6,8$  Hz); 1,23-1,35 (8H, m); 1,64-1,52 (3H, m); 2,09 (2H, kwintet,  $J=6,8$  Hz); 2,36 (2H, t,  $J=7,1$  Hz); 3,19 (2H, q,  $J=6,7$  Hz); 3,86-3,91 (4H, m); 4,13 (2H, t,  $J=6,9$  Hz); 4,27-4,32 (4H, m); 6,73-6,76 (2H, m); 7,08-7,11 (1H, m); 7,16 (1H, dt,  $J_1=8,8$   $J_2=1,5$  Hz); 7,20 (1H, dd,  $J_1=7,8$   $J_2=1$  Hz); 7,37 (1H, dt,  $J_1=8,3$   $J_2=1,9$  Hz); 7,68 (1H, dd,  $J_1=7,8$   $J_2=1,4$  Hz); 7,77 (1H, dd,  $J_1=7,3$   $J_2=2$  Hz).

**4b:**  $^1\text{H}$  NMR (izomer *trans*, d-aceton)  $\delta$  [ppm]: 0,87 (3H, t,  $J=6,5$  Hz); 1,23-1,35 (8H, m); 1,62-1,52 (3H, m); 2,09 (2H, kwintet,  $J=6,8$  Hz); 2,37 (2H, t,  $J=7,3$  Hz); 3,19 (2H, q,  $J=6,3$  Hz); 3,67 (4H, s); 3,86-3,92 (4H, m); 4,14 (2H, t,  $J=6,6$  Hz); 4,23 (2H, t,  $J=4,9$  Hz); 4,28 (2H, t,  $J=4,4$  Hz); 6,67 (1H, dd,  $J_1=8,8$   $J_2=2,4$  Hz); 6,75 (1H, d,  $J=2,4$  Hz); 7,07 (1H, dt,  $J_1=7,8$   $J_2=1,5$  Hz); ok. 7,1 (1H, s, szeroki); 7,18 (1H, d,  $J=8,3$  Hz); 7,35 (1H, dt,  $J_1=8,3$   $J_2=1,9$  Hz); 7,55 (1H, dd,  $J_1=7,8$   $J_2=1,4$  Hz); 7,70 (1H, d,  $J=9,3$  Hz).

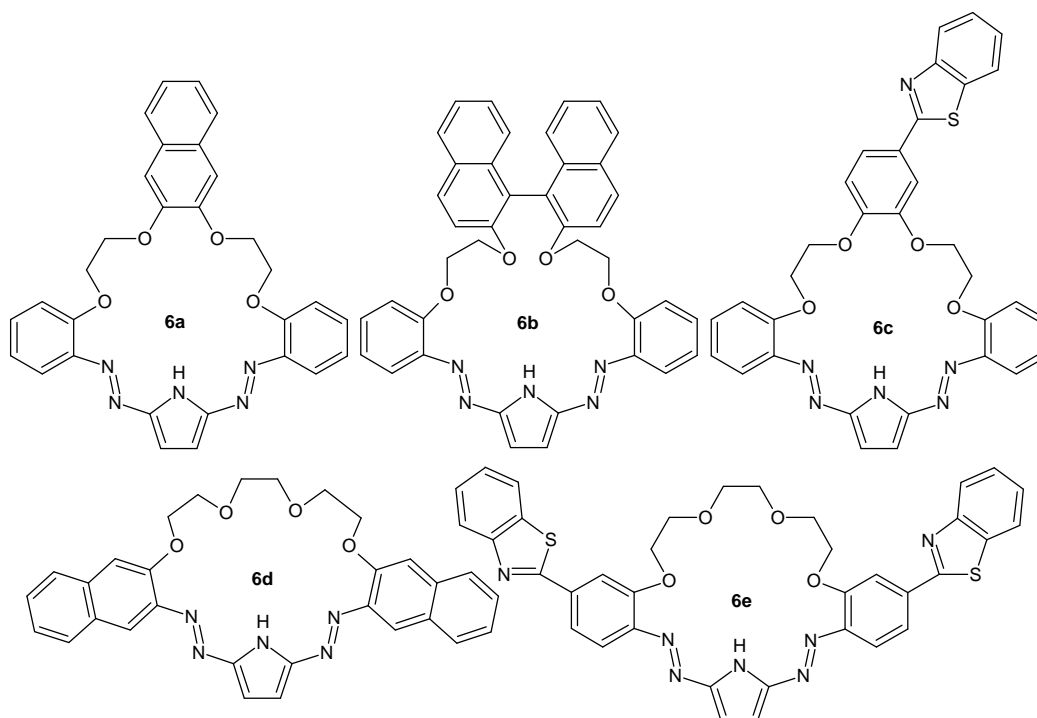
**5a:**  $^1\text{H}$  NMR (izomer *trans*, d-aceton)  $\delta$  [ppm]: 0,85-0,90 (3H, m); 1,22-1,35 (8H, m); 1,48-1,55 (2H, m); 3,29 (2H, q,  $J=6,8$  Hz); 3,85-3,91 (4H, m); 4,26-4,32 (4H, m); 4,58 (2H, s);

6,77-7,02 (2H, m); 7,16 (1H, t,  $J=7,3$  Hz); 7,20 (1H, d,  $J=8,3$  Hz); 7,38 (1H, dt,  $J_1=8,3$   $J_2=2$  Hz); 7,55 (1H, szeroki s); 7,55 (1H, szeroki s); 7,68 (1H, dd,  $J_1=7,3$   $J_2=1,5$ ); 7,78 (1H, d,  $J=8,7$  Hz).

**5b**:  $^1\text{H}$  NMR (izomer *trans*, d-aceton)  $\delta$  [ppm]: 0,86-0,91 (3H, m); 1,22-1,37 (8H, m); 1,47-1,56 (2H, m); 3,29 (2H, q,  $J=6,8$  Hz); 3,68 (4H, s); 3,88-3,94 (4H, m); 4,22-4,30 (4H, m); 4,59 (2H, s); 6,72 (1H, dd,  $J_1=8,8$   $J_2=1,9$  Hz); 6,82 (1H, d,  $J=2,3$  Hz); 7,08 (1H, t,  $J=7,7$  Hz); 7,19 (1H, d,  $J=8,3$  Hz); 7,38 (1H, t,  $J=6,8$  Hz); 7,54 (1H, s, szeroki); 7,57 (1H, d,  $J=8,2$ ); 7,71 (1H, d,  $J=8,7$  Hz).

### VIII.2.5. Synteza związków 6a, 6b, 6c, 6d i 6e

Struktury związków oznaczonych numerami **6 a-e** przedstawia Rysunek 224:



Rys. 224. Schematy struktur związków 6 a-e.

Synteza azokoron z przyłączoną grupą fluorescencyjną pokazana na 118. -121. (strony 96-99), została opracowana przez E. Luboch i innych.<sup>112,113</sup> Produkty finalne scharakteryzowano m. in. za pomocą spektroskopii NMR:

**6a:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 4,70–4,74 (4H, m); 4,79–4,82 (4H, m); 7,08 (2H, t,  $J=7,6$  Hz); 7,16 (2H, s); 7,30–7,33 (2H, m); 7,37(2H, d,  $J=8,3$  Hz); 7,47 (2H, s); 7,47–7,52 (2H, m); 7,71–7,74 (2H, m); 7,76 (2H, dd,  $J_1=7,8\text{Hz}$ ,  $J_2=1,6$  Hz); 12,36 (1H, s, szeroki).

**6b:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 4,10-4,16 (2H, m); 4,28-4,34 (2H, m); 4,48-4,52 (4H, m); 6,95-7,20 (8H, m); 7,17 (2H, t,  $J=7,3$  Hz); 7,21 (2H, s); 7,37 (2H, t,  $J=7,8$  Hz); 7,63-7,67 (4H, m); 7,72 (2H, d,  $J=8,3$  Hz); 7,82 (2H, d,  $J=9,3$  Hz); ~10,7 (1H, s).

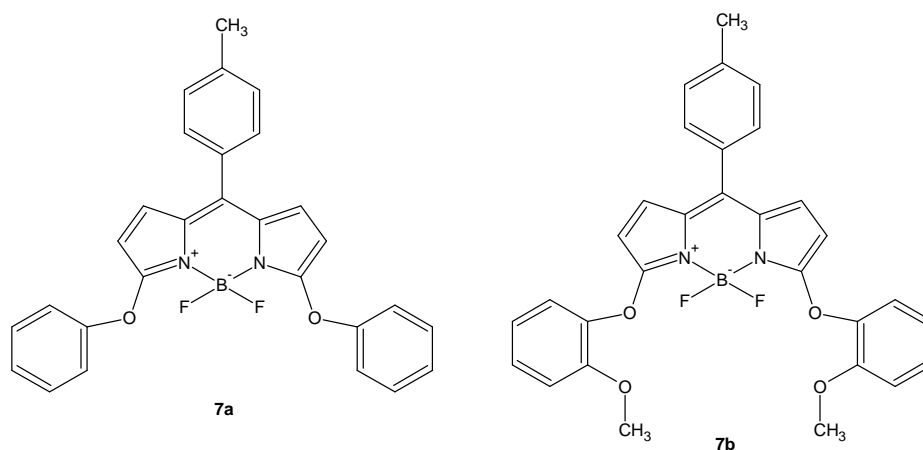
**6c:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 4,73-4,82 (8H, m); 7,10 (2H, t,  $J=7,6$  Hz); 7,13-7,17 (2H, m); 7,29 (1H, d,  $J=8,5$  Hz); 7,36 (1H, d,  $J=8,2$  Hz); 7,42-7,46 (2H, m); 7,49-7,56 (3H, m); 7,68 (1H, d,  $J=8,2$  Hz); 7,78 (2H, d,  $J=7,9$  Hz); 7,89 (1H, d,  $J=1,5$  Hz); 8,00 (1H, d,  $J=7,9$  Hz); 8,05 (1H, d,  $J=7,9$  Hz); 12,27 (1H, s, szeroki).

**6d:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 3,87 (4H, s); 3,98-4,05 (4H, m); 4,47-4,52 (4H, m); 7,32 (2H, s); 7,43 (2H, t,  $J=7,3$  Hz); 7,53 (2H, t,  $J=7,8$  Hz); 7,55 (2H, s); 7,86 (2H, d,  $J=8,2$  Hz); 8,01 (2H, d,  $J=8,2$  Hz); 8,04 (1H, s); 8,18 (1H, s); 13,21 (1H, s, szeroki)

**6e:**  $^1\text{H}$  NMR (d-aceton)  $\delta$ [ppm]: 3,22 (4H, s); 3,26-3,29 (4H, m); 3,69-3,73 (4H, m); 7,00 (2H, t,  $J=7,8$  Hz); 7,06-7,20 (4H + sygnał rozpuszczalnika); 7,44 (2H, d,  $J=7,8$  Hz); 7,57 (2H, d,  $J=8,3$  Hz); 7,96 (2H, s); 7,99 (2H, d,  $J=8,3$  Hz); 8,16 (2H, d,  $J=8,3$  Hz); 14,00 (1H, s)

### VIII.2.6. Synteza związków 7a i 7b

Jako produkty oznaczone numerami **7a** i **7b** zostały zsyntetyzowane związki zaprezentowane na Rysunku 225:



**Rys. 225. Schematy struktur związków 7a i 7b.**



Synteza nowych pochodnych BODIPY pokazana na Rysunkach 166. i 167. (strona 127), została przeprowadzona w oparciu o opis literaturowy.<sup>115</sup> Do intensywnie mieszanego roztworu związku **7** (otrzymano w zespole W. Dehaena według procedury opisanej w literaturze (100 mg, 0,29 mmol)) w acetonitrylu (50 ml) w atmosferze argonu dodano świeżo przygotowany fenolan sodu (202 mg, 1,74 mmol) lub 2-metoksyfenolan sodu (214,8 mg, 1,74 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną i utrzymywano w tej temperaturze przez dwie godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną zmieszano z wodą i przeekstrahowano za pomocą chlorku metylenu (3 x 50 ml). Połączone frakcje organiczne przemyto wodą, osuszono za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany osad oczyszczono za pomocą chromatografii cieczonej (żel krzemionkowy, heptan/dichlorometan 7:3 (v/v)) otrzymując:

- 114 mg (wydajność 84 %) czerwonych kryształów związku **7a** o temperaturze topnienia 201-203°C;

**7a:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ[ppm]: 2,40 (s, 3H); 6,22 (d, 2H, *J*=4,1 Hz); 6,68 (d, 2H, *J*=4,1 Hz); 7,08 (t, 2H, *J*=7,3 Hz); 7,22 (d, 4H, *J*=7,8 Hz); 7,26 (d, 2H, *J*=8 Hz); 7,33 (dd, 4H, *J*<sub>1</sub>=7,8 *J*<sub>2</sub>=7,4 Hz); 7,39 (d, 2H, *J*=8 Hz).

**7a:** <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>), δ[ppm]: 21,6; 104,3; 120,1; 123,5; 129,4; 129,5; 129,6; 129,8; 130,4; 131,5; 133,5; 139,4; 139,7; 152,5

HRMS: obliczone dla C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 466,2863, znalezione 466,2882

- 108 mg (wydajność 72 %) czerwonych kryształów związku **7b** o temperaturze topnienia 195-197°C.

**7b:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ[ppm]: 2,32 (s, 3H); 3,82 (s, 6H); 6,24 (d, 2H, *J*=4 Hz); 6,63 (d, 2H, *J*=4,1 Hz); 7,00 (t, 2H, *J*=7,4 Hz); 7,16 (d, 2H, *J*=8 Hz); 7,28 (d, 2H, *J*=8 Hz); 7,33 (dd, 4H, *J*<sub>1</sub>=7,8 *J*<sub>2</sub>=7,4 Hz); 7,4 (d, 2H, *J*=8 Hz).

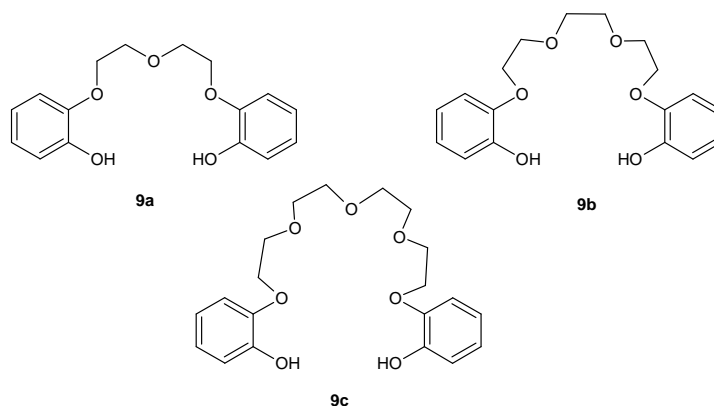
**7b:** <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ[ppm]: 21,6; 37,5; 104,3; 120,1; 123,5; 129,4; 129,5; 129,6; 129,8; 130,4; 131,5; 133,5; 139,4; 139,7; 152,5

HRMS: obliczone dla C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 526,3383, znalezione 526,3393



## VIII.2.8. Synteza związków 9a, 9b i 9c

Zsyntetyzowane związki, oznaczone numerami **9 a-c** zostały przedstawione na Rysunku 227:



Rys. 227. Schematy struktur związków 9 a-c.

Synteza pochodnych dipirokatecholowych glikoli oligoetylenowych, pokazana na Rysunku 177. (strona 134), została przeprowadzona w oparciu o opis literaturowy.<sup>116</sup>

Do intensywnie mieszanej zawiesiny NaH (60%; 2,4 g; 60 mmol) w DMSO (25 ml) w atmosferze Ar, dodano roztwór pirokatecholu (3,32 g, 30 mmol) w DMSO (25 ml) w czasie 2 godzin. Reakcja prowadzono dodatkową godzinę, a następnie dodano odpowiednią tosylo pochodną glikolu oligoetylenowego (15 mmol) w jednej porcji. Tak otrzymaną mieszaninę mieszano 24 godziny w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 300 ml H<sub>2</sub>O, a uzyskaną mieszaninę przeekstrahowano dwukrotnie za pomocą 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Warstwę wodną zakwaszono do pH 1 za pomocą 1M HCl i przeekstrahowano za pomocą CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 ml) oraz CHCl<sub>3</sub> (1x 50 ml). Połączone warstwy organiczne przemyto 1M HCl (50 ml), osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu i przefiltrowano. Rozpuszczalniki usunięto przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

- **9a** surowy olej oczyszczono za pomocą chromatografii cieczowej (żel krzemionkowy, eluent CHCl<sub>3</sub>) by otrzymać produkt jako żółty olej (3,27 g, wydajność 75%).

**9a:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]: 3,97 (4H, t, *J*=4Hz); 4,18 (4H, t, *J*=4Hz); 6,57 (2H, s); 6,60-6,95 (8H, m);

- **9b** surowy olej oczyszczono za pomocą chromatografii cieczowej (żel krzemionkowy, eluent  $\text{CHCl}_3$ ) by otrzymać produkt jako jasnożółty olej (2,99 g, wydajność 68%).

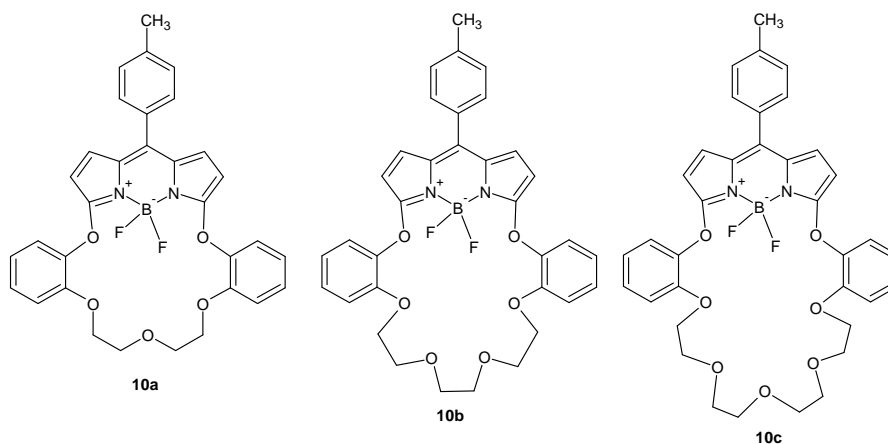
**9b:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 3,82 (4H, t,  $J=4\text{Hz}$ ); 3,98 (4H, t,  $J=4\text{Hz}$ ); 4,18 (4H, t,  $J=4\text{Hz}$ ); 6,57 (2H, s); 6,60-6,95 (8H, m);

- **9c:** surowy olej oczyszczono za pomocą chromatografii cieczowej (żel krzemionkowy, eluent  $\text{CHCl}_3$ ) by otrzymać produkt jako białe kryształy (3,29 g, wydajność 58%).

**9c:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 3,57 (4H, t,  $J=4\text{Hz}$ ); 3,82 (4H, t,  $J=4\text{Hz}$ ); 3,98 (4H, t,  $J=4\text{Hz}$ ); 4,18 (4H, t,  $J=4\text{Hz}$ ); 6,57 (2H, s); 6,60-6,95 (8H, m).

### VIII.2.9. Synteza związków 10a, 10b i 10c

Struktury związków oznaczonych numerami **10a-c** zostały przedstawione na Rysunku 228:



Rys. 228. Schematy struktur związków 10 a-c.

Produkty zostały otrzymane w oparciu o reakcje przedstawione na Rysunku 177. (strona 134).<sup>115</sup>

W 250 mililitrowej okrągłodennej kolbie trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną z balonem argonowym oraz dwa zamknięcia typu septa umieszczono zawiesinę (dokładnie utartego)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (197 mg, 1,4 mmol) w acetonitrylu (140 ml). Mieszaninę ogrzano do temperatury wrzenia. W oddzielnych fiolkach przygotowano roztwory dichloropochodnej BODIPY- związek **7** (100 mg, 0,29 mmol) oraz



bis(pirokatecholo)eteru – odpowiednio związki **9a-c** (0,29 mmol) w 10 ml CH<sub>3</sub>CN. Roztwory substratów przeniesiono ilościowo do strzykawkę 10 ml umieszczonych w pompie krokowej. Roztwory substratów symultanicznie wkraplano do mieszaniny reakcyjnej w czasie 5 godzin. Reakcję prowadzono przez kolejne 12 godzin w temperaturze wrzenia. Acetonitryl usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, a otrzymany surowy produkt rozpuszczono w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 ml) i przemyto wodą (3 x 50 ml). Frakcję organiczną osuszono MgSO<sub>4</sub>, przefiltrowano i odparowano. Surowe produkty oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (eter naftowy – octan etylu 9:1) by otrzymać:

- **10a** różowe kryształy 86 mg (wydajność 48%) o temperaturze topnienia 231-232°C.

HRMS odliczono dla C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 568,3744, znaleziono: 568,3758;

**10a:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]: 2,42 (3H, s); 3,74 (4H, t, *J*=4,2 Hz); 4,12 (4H, t, *J*=4,2 Hz); 5,55 (2H, d, *J*=4,5 Hz); 6,64 (2H, d, *J*=4,5 Hz); 6,95-7,00 (4H, m); 7,19 (2H, td, *J*<sub>1</sub>=7,8 Hz, *J*<sub>2</sub>=1,5 Hz); 7,24–7,28 (2H, m); 7,31 (2H, dd, *J*<sub>1</sub>=8,4 Hz, *J*<sub>2</sub>=1,5 Hz); 7,36 (2H, d, *J*=7,8 Hz).

**10a:** <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]: 21,3; 70,6; 71,1; 102,1; 114,3; 121,5; 122,2; 126,6; 127,7; 129,1; 129,4; 130,1; 130,7; 139,8; 140; 143,4; 150,6; 164,5.

- **10b** różowe kryształy 101 mg (55%) o temperaturze topnienia 230-232°C

HRMS odliczono dla C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 612,2243, znaleziono: 612,2268;

**10b:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]: 2,42 (3H, s); 3,71 (4H, s); 3,76 (4H, t, *J*=4,2 Hz); 4,11 (4H, t, *J*=4,2 Hz); 5,55 (2H, d, *J*=4,5 Hz); 6,64 (2H, d, *J*=4,5 Hz); 6,95-7,00 (4H, m); 7,19 (2H, td, *J*<sub>1</sub>=7,8 Hz, *J*<sub>2</sub>=1,5 Hz); 7,24–7,28 (2H, m); 7,31 (2H, dd, *J*<sub>1</sub>=8,4 Hz, *J*<sub>2</sub>=1,5 Hz); 7,36 (2H, d, *J*=7,8 Hz).

**10b:** <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ[ppm]: 21,3; 69,1; 70,6; 71,2; 102,3; 114,6; 121,4; 122,1; 126,8; 127,5; 128,9; 129,5; 130,2; 130,5; 139,8; 140,1; 143,6; 150,4; 164,5.

- **10c** różowe kryształy 50 mg (28%) o temperaturze topnienia 235-236°C

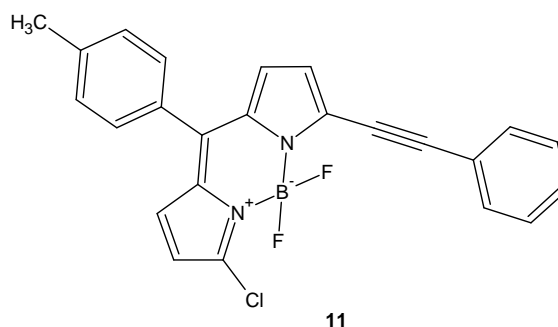
HRMS (EI) odliczono dla C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 656,4796, znaleziono: 656,4798;

**10c:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 2,42 (3H, s); 3,57 (4H, t,  $J=8\text{Hz}$ ); 3,71 (4H, t); 3,76 (4H, t,  $J=4,2\text{ Hz}$ ); 4,11 (4H, t,  $J=4,2\text{ Hz}$ ), 5,55 (2H, d,  $J=4,5\text{ Hz}$ ); 6,64 (2H, d,  $J=4,5\text{ Hz}$ ); 6,95-7,00 (4H, m); 7,19 (2H, td,  $J_1=7,8\text{ Hz}$ ,  $J_2=1,5\text{ Hz}$ ); 7,24–7,28 (2H, m), 7,31 (2H, dd,  $J_1=8,4\text{ Hz}$ ,  $J_2=1,5\text{ Hz}$ ); 7,36 (2H, d,  $J=7,8\text{ Hz}$ )

**10c:**  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 21,3; 68; 69,1; 70,6; 71,2; 102,3; 114,6; 121,4; 122,1; 126,8; 127,5; 128,9; 129,5; 130,2; 130,5; 139,8; 140,1; 143,6; 150,4; 164,5

### VIII.2.10. Synteza związku 11

Związek zsyntetyzowany jako związek oznaczony numerem **11** został zaprezentowany na Rysunku 229:



Rys. 229. Schemat struktury związku 11.

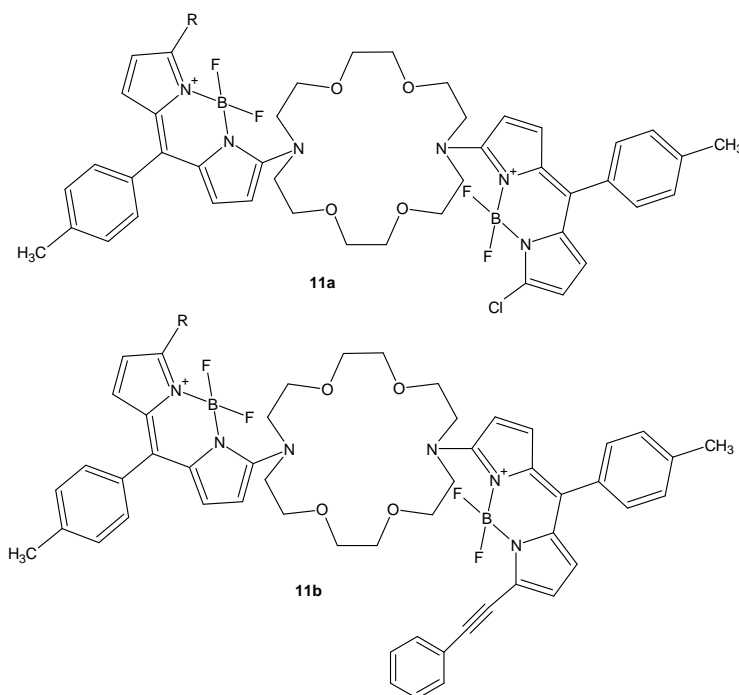
Produkt został otrzymany zgodnie z opisem literaturowym (Rysunek 183. strona 140).<sup>117,118</sup>

Do związku **7** (100 mg, 0,29 mmol) dodano w jednej porcji jodek miedzi(I) (2,8 mg, 0,0143 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3,2 mg, 0,0143 mmol) i trifenylofosfinę (7,5 mg, 0,02857 mmol). Następnie za pomocą strzykawki dodano fenyloacetylen (31  $\mu\text{l}$ , 0,2857 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1 ml) oraz DMF (1 ml). Otrzymaną mieszaninę mieszano przez około godzinę. Po tym czasie wlewo 50 ml 1 M HCl i przeekstrahowano eterem dietylowym ( $3 \times 40\text{ ml}$ ). Warstwę organiczną przemyto wodą, osuszono bezwodnym  $\text{MgSO}_4$  a następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii cieczowej (żel krzemionkowy, chlorek metylenu – eter dietylowy 4-6) otrzymując niebieski, krystaliczny produkt w ilości 71 mg (wydajność 60%) o temperaturze topnienia  $193^\circ\text{C}$ .

**11**:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 2,47 (3H, s); 6,43 (1H, d); 6,7 (1H, d,  $J=4,6$  Hz); 6,88 (1H, d,  $J=4,6$  Hz); 6,91 (1H, d,  $J=5,5$  Hz); 7,33 (2H, d,  $J=7,3$  Hz); 7,43 (4H, m); 7,67–7,70 (3H, m)

### VIII.2.11. Synteza związków **11a** i **11b**

Stryktury związków oznaczonych numerami **11a** i **11b** przedstawione zostały na Rysunku 230:



Rys. 230. Schematy struktury związków **11a** i **11b**.

Syntezę przeprowadzono na podstawie opisu literaturowego<sup>115</sup> z niewielkimi modyfikacjami (Rysunek 184., strona 140). Związek **11a** został otrzymany wcześniej przez T. Rohanda, a związek **11b** zsyntetyzowany w sposób analogiczny jest związkiem nowym.

Związek **7** lub **11** (~0,29 mmol) rozpuszczono w 15 ml acetonitrilu, a następnie dodano 0,5 ekwiwalentu 1,10-diaza-18-korony-6 (0,143 mmol, 37,52 mg). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 30 minut. Surowy produkt poddano oczyszczaniu chromatograficznemu na żelu krzemionkowym stosując jako fazę ruchomą układ chlorek metylenu/octan etylu (9:1).

Produkt **11a** otrzymano w postaci pomarańczowych kryształów (wydajność 61%) o temperaturze topnienia 223-224°C.

**11a:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 2,43 (3H, s); 3,67 (8H, t); 3,88 (8H, t); 4,2 (8H, t); 6,19 (2H, d,  $J=3,66$  Hz); 6,26 (2H, d,  $J = 3,66$  Hz); 6,34 (2H, d,  $J=5,85$  Hz); 6,86 (2H, d,  $J=5,13$  Hz); 7,27 (4H, d,  $J = 8$  Hz); 7,3 (4H, d,  $J = 8$  Hz).

**11a:**  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 21,3; 53,5; 70,3; 70,6; 112,8; 114,3; 118,5; 128,8; 129,0; 130,4; 131,0; 131,2; 131,5; 135,4; 135,5; 139,0; 162,9.

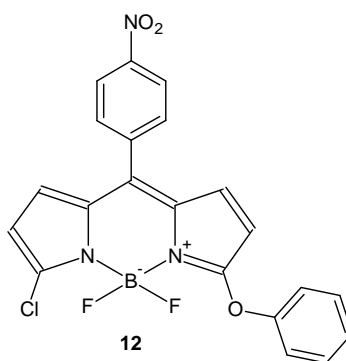
Produkt **11b** otrzymany w postaci różowych kryształów (wydajność 5 %) o temperaturze topnienia 229-230°C.

**11b:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 2,43 (6H, s); 3,66 (8H, s); 3,85–3,92 (8H, m); 4,19–4,27 (8H, m); 6,26–6,32 (4H, m); 6,59 (2H, d,  $J=3,7$  Hz); 6,84 (2H, d,  $J=5,5$  Hz); 7,20–7,34 (14H, m); 7,55 (2H, d,  $J=6,4$  Hz).

**11b:**  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 21,5; 53,7; 70,4; 70,7; 84,1; 94,9; 114,7; 118,3; 120,3; 124,0; 124,7; 128,0; 128,3; 129,0; 130,5; 130,6; 131,6; 132,1; 133,5; 135,6; 136,6; 139,1; 163,1.

## VIII.2.12. Synteza związku 12

Struktura związku oznaczonego numerem **12** została zaprezentowana na Rysunku 231:



Rys. 231. Schemat struktury związku 12.

Synteza tego nowego związku została przeprowadzona analogicznie do podobnych związków opisanych w literaturze (Rysunek 185. strona 141).<sup>115</sup>

Do roztworu związku **7.1** (synteza przeprowadzona przez E. Luboch, 100 mg, 0,29 mmol) w acetonitrylu (40 ml), dodano fenolan sodu (33,67 mg, 0,29 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2h w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji (kontrola TLC), dodano 40 ml wody i przeekstrahowano za pomocą chlorku metylenu (3 x 40 ml).



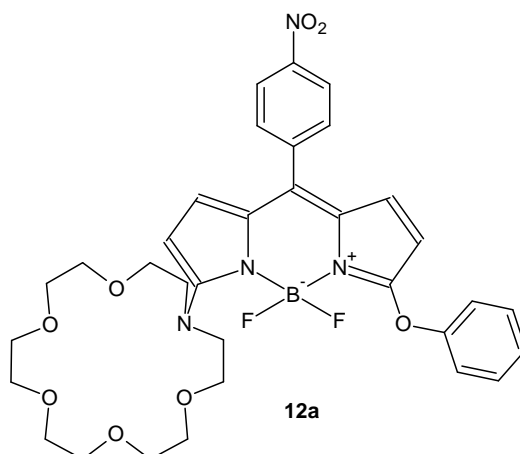
Połączone warstwy organiczne osuszono ( $\text{MgSO}_4$ ) i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt poddano oczyszczeniu metodą chromatografii cieczowej na żelu krzemionkowym wykorzystując jako eluent eter naftowy/chlorek metylenu (1:1, v/v) by otrzymać różowe kryształy z 47% wydajnością.

T.T. = 202-203°C.

**12:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 5,88 (1H, d,  $J=4,9$  Hz); 6,37 (1H, d,  $J=4,4$  Hz); 6,55 (1H, d,  $J=3,9$  Hz); 6,77 (1H, d,  $J=4,9$  Hz); 7,22-7,26 (2H, m); 7,3 (2H, d,  $J=8,3$  Hz); 7,47 (1H, t,  $J=7,3$  Hz); 7,68 (2H, d,  $J=8,3$  Hz); 8,38 (2H, d,  $J=8,3$  Hz).

### VIII.2.13. Synteza związku 12a

Jako związek oznaczony numerem **12a** został zsyntetyzowany związek, którego strukturę zaprezentowano na Rysunku 232:



Rys. 232. Schemat struktury związku 12a.

Związek **12a** zsyntetyzowano analogicznie do związku o zbliżonej strukturze opisanego w literaturze (Rysunek 186. strona 141).<sup>96</sup>

Związek **12** (0,29 mmol) rozpuszczono w 30 ml acetonitrilu, a następnie dodano 1 ekwiwalent 1-aza-18-korony-6 (0,29 mmol, 76,36 mg) oraz 0,5 ml trietyloaminy. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez 20 godzin. Po zakończeniu reakcji (kontrola TLC) mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej. Do mieszaniny dodano 30 ml wody w jednej porcji i przeekstrahowano za pomocą octanu etylu (4 x 50ml). Połączone warstwy organiczne osuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu i odparowano. Surowy



produkt poddano oczyszczaniu chromatograficznemu stosując jako fazę ruchomą układ chlorek metylenu/octan etylu (1:9) otrzymując ciemnoczerwone kryształy z wydajnością 32%.

T.T. 206-207°C

**12a:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [ppm]: 3,63 (12H, s, szeroki); 3,64 (4H, t,  $J=4,4$  Hz); 3,86 (4H, t,  $J=4,9$  Hz); 4,28 (4H, t,  $J=4,9$  Hz); 5,55 (1H, d,  $J=3,9$  Hz); 6,22 (2H, d,  $J=3,9$  Hz); 6,75 (1H, d,  $J=3,9$  Hz); 6,91 (1H, d,  $J=5,4$  Hz); 7,19-7,21 (2H, m); 7,42 (2H, t,  $J=8,3$  Hz); 7,82 (2H, d,  $J=8,8$  Hz); 8,4 (2H, d,  $J=8,8$  Hz).

### VIII.3. Przeprowadzenie badań spektroskopowych: spektroskopia UV-vis i spektrofluorescencja

Wszystkie roztwory były przygotowywane bezpośrednio przed badaniami, a w przypadku badań, gdzie badana była zależność od czasu były odpowiednio zabezpieczone i przechowywane bez wpływu warunków zewnętrznych. W badaniach dotyczących procesów kompleksowania kationów metali jako przeciwjon stosowano chlorany(VII), a w przypadku badań dotyczących kompleksowania anionów stosowano sole tetrabutylamoniumowe. Do badań spektroskopowych wykorzystano rozpuszczalniki wysokiej czystości – czystości HPLC lub spektralna.

Roztwory ligandów ( $\sim 10^{-5}$ - $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) i badanych soli ( $\sim 10^{-3}$ - $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>) zostały przygotowane przez naważenie odpowiednich ich ilości i rozpuszczenie w 5, 10, 25 mililitrowych kolbach miarowych. Seria badań wymagających stałego stężenia liganda, z dodatkiem trietyloaminy i soli wykonana została z zachowaniem stałej objętości (3 ml). Stałe trwałości kompleksów oszacowane zostały za pomocą programów Opium i ReactLab EQUILIBRIA na podstawie danych z miareczkowań spektrofotometrycznych.

## IX. Summary

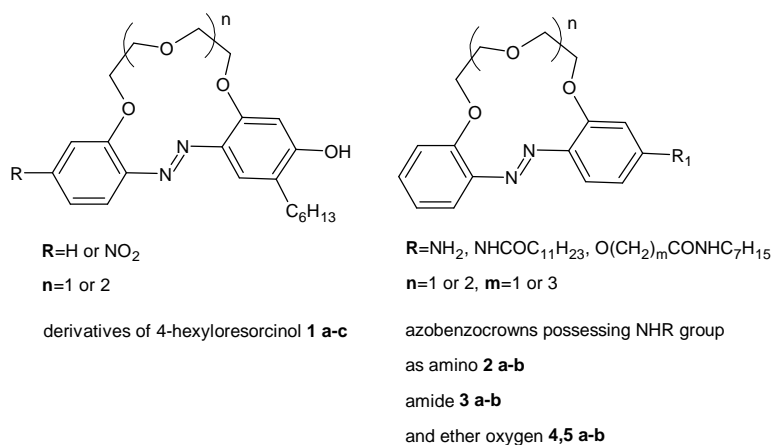
Chemical sensors and chemical sensing materials are related to a part of organic chemistry called **supramolecular chemistry**. Supramolecular chemistry, in opposite of “traditional” chemistry (covalent bonding) is focused on systems in which we can observe self-assembled spacial systems with week intermolecular forces such as hydrogen bonding, guest coordination,  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrophobic forces, van der Waals forces and electrostatic effects. The achievements in supramolecular chemistry can be applied for example in: material technology, catalysis, medicine, data storage, hi-tech sensors.

Especially sensor materials are interesting subject. Chemosensor or molecular sensor is a device (molecule) that converts chemical information to analytically useful signal. It is built from two main elements - chemically selective receptor and converter element. As a result of analyte interaction with the receptor the chemical information is transformed into analytically useful signal, which is recorded by the measure device giving result. The chemical signal maybe converted into optical, electrical or other signal. During last year’s progress in sensors development, capable to transform chemical information into optical and/or electrical information, can be observed.

Chromophores and fluoroionophores, which are able to produce changes in absorption and fluorescence spectra in the presence of suitable ions, have many possible applications, e.g. in analytical and environmental chemistry, and medical analytics.

As a goal of this work we aimed in three types of compounds:

- Macrocyclic compounds with fragment responsible for colour – in this part we used azobenzene derivatives. Among photochromic systems, azobenzene derivatives have occupied a prominent position: representatives of this family of molecules, dissolved in common solvents, liquid-crystalline matrixes, or polymer matrixes or else chemically attached to polymer main chains, have often been employed as active elements of molecular photonic devices. The photochromic reaction in azobenzenes is the *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans* isomerization resulting in reversible changes of absorption spectra in the near-UV and visible regions. Characterization of the chemical structure by the absorption spectroscopy of azobenzene derivatives were recorded in acetonitrile of compounds shown in Figure 1:



**Fig. 1. Schematic presentation of azobenzenes derivatives investigated by UV-vis spectroscopy.**

a. derivatives of 4-hexyloresorcinol (**1 a-c**)

It was found that 13-membered macrocycles selectively bind the lithium cation in the presence of sodium and potassium cations in basic ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) acetonitrile solution. Introduction of hexyl residue in *ortho* position in relation to OH group stabilizes the hydrazone form of the macrocycle what causes slightly larger bathochromic shifts in absorption spectra upon lithium complexation (comparing with compounds without hexyl substituent). Additionally, introduction of the nitro group (**1b**) to the neighboring benzene ring causes large spectral shift between free ligand and its lithium complex to 95 nm. 16-membered crown (**1c**) forms complexes with the most investigated metal cations (lithium, sodium, potassium, calcium) in basic acetonitrile, however in this case smaller amounts (~140 eq) of the triethylamine were needed. Moreover calcium selectivity over magnesium under measurements conditions was found.

b. azobenzocrowns with amino group (**2 a-b**)

From spectroscopic measurements in acetonitrile, it was found that the 13-membered crown (**2a**) selectively bind lithium cations over sodium and potassium ions, however spectral shifts upon  $\text{Li}^+$  complexation are not spectacularly large. Compound **2a** is able to form red (in acetonitrile) complexes with double positive metal ions with ion radius from range 75-80 (magnesium, cobalt(II), zinc) and with larger lead(II) ions. 16-membered aminoazobenzocrown ether (**2b**) is creating complexes with every measured ions which have different spectral properties. It means, that increasing of molecular cavity size increase sensitiveness, however it decrease selectivity of measured macromolecule. Amino derivatives of azobenzocrowns are able to form red shifted complexes with tosylate anion. For compound

**2a** purposeful changes in spectrum of ligand with other measured anions weren't observed. For compound **2b** increase in absorption spectra of near 500 nm range absorbance band for  $\text{HSO}_4^-$  and  $\text{TsO}^-$  was perceived.

c. azobenzocrowns with amide group (**3 a-b**) or oxyalkylamide (**4,5 a-b**)

Exchange amine group to amide group (**3 a-b**) don't change selectivity of azobenzocrowns towards alkali and alkaline earth metal ions of 13- and 16-membered derivatives. It could mean that  $\text{NH}_2$  group is not participating in complexation process of this ions. For compound **3b** increased selectivity to tosylate anions was observed. It could mean that  $\text{NH}_2$  group is participating in complexation process of ions such as fluoride, chloride, iodide, thiocyanide, hydroxide, dihydrogen phosphate, acetate or benzoate. Rebuilding of side chain of compound caused time dependence of spectra with transition metal ions and lead ions. It could mean that to bind this ions compound need to pre-organize. Distance between amide group and macrocycle (**4,5 a-b**) don't change spectral properties towards 1 and 2 group cations and all anions.

- Macrocyclic compounds with fragment responsible for colour and separate for fluorescence – double  $\text{N}=\text{N}$  azo bond as chromogenic part and naphthalene or 4-(1,3-benzothiazol-2-yl)benzene derivative as fluorogenic part presented in Figure 2.

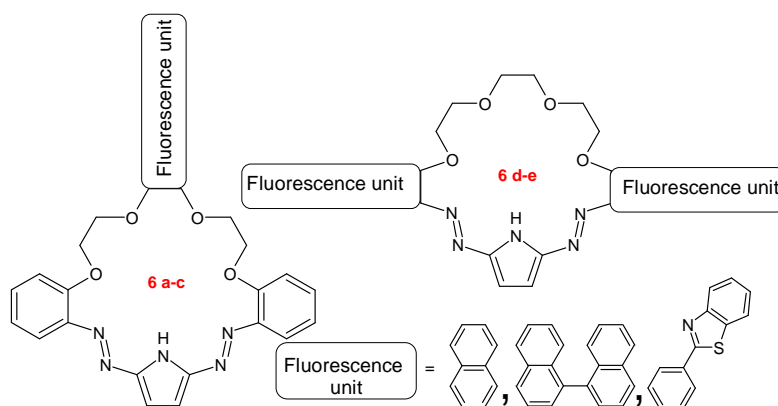


Fig. 2. Schematic presentation of azo derivatives investigated by UV-vis and fluorescence spectroscopy

Crowns **6a-e** are lead active sensors which can be trace by UV-vis and/or fluorescence spectroscopy. Created in solution lead(II) complexes of stoichiometry 2:1 [L:M] with relatively high stability constant. Additionally, it was found that character of the selective response towards lead(II) cation is chromofluoroinophore structure dependent. For compounds **6a** and **6c** quenching of fluorescence was observed whereas in case of **6b**, **d-e** of

fluorescence intensity was increased upon lead(II) interaction. Explanation of such behavior could be assumption that donor atoms which are participating in lead(II) complexation may be oxygens from in polyether chain and one of the nitrogen in azo group moiety(ies). In case there fluorescent group is bounded to polyether fragment and isolated from the diaazopyrrole moiety the fluorescence intensity is increasing (**6a, c**). The fluorophores in crowns **6d** and **e** are connected to polyether linkage but also with azopyrrole residue and more distant and spaced from oxygen coordination centers. For compound **6b** probably the most significant factor is the rigidity of the molecule caused by the presence of large substituent in polyether chain.

- Macrocyclic compounds with fragment responsible both colour and fluorescence – with use of BODIPY derivatives.

a. Podands with BODIPY (**7 a-b**) and macrocycles with build-in BODIPY (**10 a-c**)

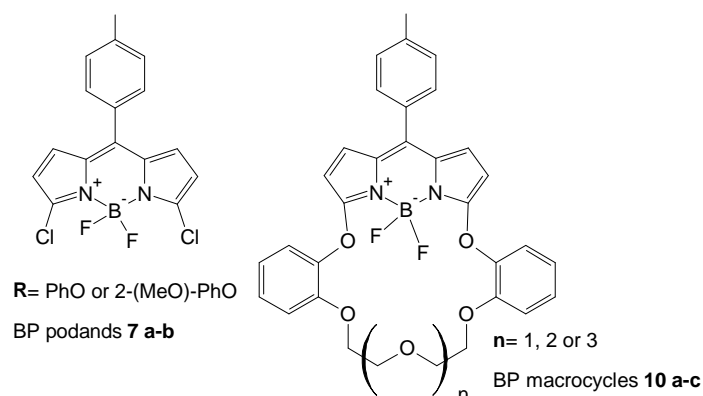


Fig. 3. Schematic presentation of BODIPY derivatives investigated by UV-vis and fluorescence spectroscopy.

Compounds **7a** and **7b** are able to absorb in the UV region and are relatively strong emitters. Upon addition of chlorate(VII) salts of lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, strontium, barium, cobalt(II), nickel(II), zinc, silver(I) and lead(II) the visible absorption spectra and fluorescence spectra of **7a** and **7b** don't undergo significant changes. Obtained BODIPY derivatives change their properties in the presence of copper(II) and mercury(I) salt in UV-vis and in fluorescence spectroscopy. For complexes with mercury(I) and copper(II) ions long time needed to reach equilibrium have been observed. Time is shorter for guaiacol derivative. Explanation of such behavior could be assumption that number of donor atoms which are participating in interaction between ion and ligand is important. Addition of oliglycol ether group to phenyl ring in position 2 (**10 a-c**) didn't change selectivity of previous

compounds. Optical and fluorescence response is still observed only in case of mercury(I) and copper(II) salt. However time to reach equilibrium is significantly shorter. That's seems to confirm theory with a number of donor atoms influenced on ion-ligand interaction.

b. Macrocyclic compounds with external BODIPY unit (**11 a-b** and **12 a**)

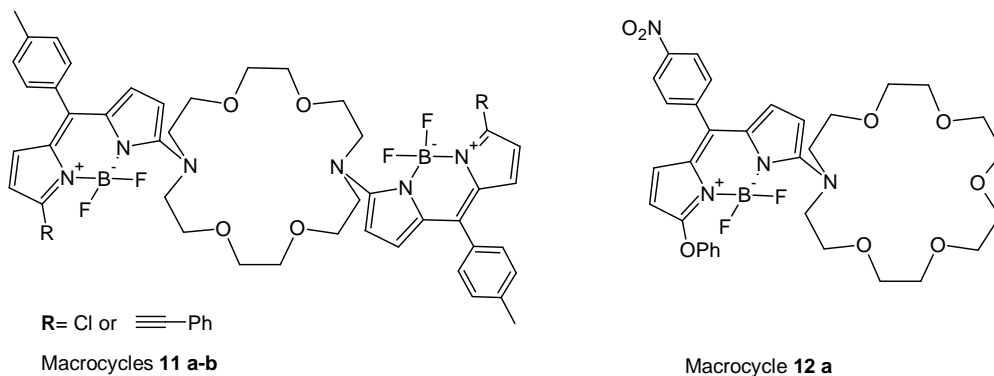


Fig. 4. Schematic presentation of BODIPY derivatives investigated by UV-vis and fluorescence spectroscopy.

Compound **11a** and **11b** selectively bind copper(II), lead(II) and hydroxide ions. Addition ethynylbenzenes instead of chloride increase stability constant of complexes. Derivative **12a** is probably spectrally inactive in acetonitrile solutions (extensive and with relatively low intense absorption and fluorescence bands). Chromofluoroionophore is activated in presence of alkaline earth metal ions (barium, strontium, calcium) and also lead(II) and copper(II) shows spectral selectivity towards this ions in reference to other investigated ions.



## X. Dorobek naukowy

### X.1. Publikacje oryginalne

1. Wagner-Wysiecka E., **Rzymowski T.**, Luboch E., *Metal Cation Complexation by Pyrrole-Containing Chromogenic Macrocycles*, Pol. J. Chem., **2008**, 82, 1299
2. Luboch E., Wagner-Wysiecka E., **Rzymowski T.**, *4-Hexylresorcinol-derived hydroxyazobenzocrown ethers as chromoionophores*, Tetrahedron, **2009**, 65, 10671
3. Wagner-Wysiecka E., **Rzymowski T.**, Fonari M. S., Kulmaczewski R., Luboch E., *Pyrrole azocrown ethers-synthesis, crystal structures, and fluorescence properties*, Tetrahedron, **2011**, 67, 1862
4. Łącka I., Konieczny M. T., Bułakowska A., **Rzymowski T.**, Milewski S., *Antifungal action of the oxathiolone-fused chalcone derivative*, Mycoses, **2011**, 54, e407
5. Ngo T. H., Nitychoruk K., Lentz D., **Rzymowski T.**, Dehaen W., Maes W., *Oligoether-strapped meso-pyrimidinylporphyrins*, Tetrahedron Lett., **2012**, 53, 2406
6. Wagner-Wysiecka E., **Rzymowski T.**, Szarmach M., Fonari M. S., Luboch E., *Functionalized azobenzocrown ethers – the synthesis and ion binding properties*- praca wysłana do Sens. Actuators B

### X.2. Doniesienia konferencyjne

1. **Rzymowski T.**, Biernat J. F., Maes W., Rohand T., Dehaen W., *Crown Ether Derivatives of BODIPY, Synthesis and Evaluation of Metal Ion Binding Processes*, sympozjum „From Molecular Recognition to Molecular Devices” 20-22.09.2007, Gdańsk, Program and Book of Abstracts s. 36
2. Wagner-Wysiecka E., Luboch E., **Rzymowski T.**, Biernat J. F., *Metal Cation Complexation by Chromogenic Macrocycles*, sympozjum „From Molecular Recognition to Molecular Devices” 20-22.09.2007, Gdańsk, Program and Book of Abstracts s.9
3. Wagner-Wysiecka E., Luboch E., **Rzymowski T.**, *Azomacrocyclic derivatives of pyrrole as chromoionophores and fluoroionophores*, II International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 24-28.06.2007, Salice Terme (Pavia), Program and Abstracts, Poster PSB 79
4. Wagner-Wysiecka E., **Rzymowski T.**, Luboch E., *Azobenzocrown Ethers with N-H function – the Synthesis and Ion Binding Properties*, 3rd International Summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology” 6-10.09.2010, Lviv (Ukraina) Program and Abstracts s. 173





### X.3. Wystąpienia ustne

1. **Rzymowski T.**, Luboch E., *Novel BODIPY derivatives-synthesis and potential applications*, konferencja „Na pograniczu Biologii i Chemii” 23-27.04.2010, Jamrozowa Polana
2. **Rzymowski T.**, *Synteza i właściwości makrocyklicznych pochodnych o charakterze chromo- i fluorojonoforów*, Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 24-25.09.2007.
3. **Rzymowski T.**, *Synteza i właściwości makrocyklicznych pochodnych o charakterze chromo- i fluorojonoforów*, Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 22-23.09.2008.
4. **Rzymowski T.**, *Synteza i właściwości makrocyklicznych pochodnych o charakterze chromo- i fluorojonoforów*, Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 24-25.09.2009.
5. **Rzymowski T.**, *Synteza i właściwości makrocyklicznych pochodnych o charakterze chromo- i fluorojonoforów*, Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 20-21.09.2010.

### X.4. Inne

1. Wagner–Wysiecka E., Luboch E., **Rzymowski T.**, „*Organiczne materiały specjalnego przeznaczenia: synteza i aplikacje analityczne*” 5. Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji- Technicon-Innowacje, 28-29.10.2009 Gdańsk

## **XI. Literatura**

1. van Helden A., *Johannes Diderik van der Waals 1837 – 1923* w: van Berkel K., van Helden A., Palm L., *A History of Science in the Netherlands. Survey, Themes and Reference*, **1999**, 596, Publications & Services - Brill
2. Fischer E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1894**, 27, 298
3. Quane D. *Bull. Hist. Chem.* **1990**, 7, 3; Latimer W. M., Rodebush W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 1419
4. McBain J.W., *Trans. Faraday Soc.*, **1913**, 9, 99
5. Hartley G.S., *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts, A Study in Micelle Formation*, **1936**, Hermann et Cie, Paryż
6. Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017
7. *Chemia supramolekularna*, PTCh, Ser.: *Wiadomości chemiczne*, Biblioteka. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, **1997**, 5
8. Fang Y.-Q., Wang J., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y.-H., *Europ. Polym. J.*, **2010**, 46, 1163
9. Marini A., Domenici V., Malanga C., Menicagli R., Veracini C. A., *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3472
10. Sarman S., Laaksonen A., *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 485, 77
11. Nano Terra, Inc. [http://www.nanoterra.com/i/self\\_assembly\\_diagram\\_1.gif](http://www.nanoterra.com/i/self_assembly_diagram_1.gif), **2012**, 2012.05.20
12. Kaur K., Kumar S., *Tetrahedron*, **2010**, 66, 6990
13. Kalab P., Soderholm J., *Methods*, **2010**, 51, 220
14. Huang W., Su H., Li J., Lin H., Lin H., *Spectrochim. Acta A*, **2010**, 77, 146
15. Mstone, [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Molecular\\_Recognition\\_Static\\_vs\\_Dynamic\\_cartoon.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Molecular_Recognition_Static_vs_Dynamic_cartoon.png), **2007**, 2012.05.20
16. Fabbrizzi L., Licchelli M., Mosca L., Poggi A., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1628
17. Uchida M., Kang S., Reichhardt C., Harlen K., Douglas T., *Biochim. Biophys. Acta*, **2010**, 1800, 834
18. Pal S. K., Bahadur D., *Mat. Lett.*, **2010**, 64, 1127
19. Guo J., Mayers P.C., Breault G. A., Hunter Ch. A., *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 218
20. Li J., Song L., Du S., *Inorg. Chem. Comm.*, **2007**, 10, 358
21. Bruns C. J., Basu S., Stoddart J. F., *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 983
22. Leung K. C. F., Aricó F., Cantrill S. J., Stoddart J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5808



23. Siegel D., Andrae K., Proske M., Kochan C., Koch M., Weber M., Nehls I., *J. Chrom. A*, **2010**, 1217, 2206
24. Grieg L. M., Slawin A. M. Z., Smith M. H., Philp D., *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2391
25. Tokunaga Y., Ito T., Sugawara H., Nakata R., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3449
26. Granzhan A., Riis-Johannessen T., Scopelliti R., Severin K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5515
27. Bhushan B., Jung Y. C., *Prog. Mat. Sc.*, **2011**, 56, 1
28. Park H. S., Park T. J., Huh Y. S., Choi B. G., Ko S., Lee S. Y., Hong W. H., *J. Coll. Inter. Sc.*, **2010**, 350, 453
29. Gao B., Li Y., Zhang Z., *J. Chrom. B.*, **2010**, 878, 2077
30. Xu Z., Kuang D., Feng Y., Zhang F., *Carbohydr. Polym.*, **2010**, 79, 642
31. Yang Z., Klionsky D. J., *Curr. Opin. Cell Biol.*, **2010**, 22, 124
32. Maroti G., Rakhely G., Maroti J., Doroghazi E., Klement E., Medzihradzsky K. F., Kovacs K. L., *Int. J. Hydro. Ener.*, **2010**, 35, 3358
33. Reimann F., *Int. Diary J.*, **2010**, 20, 236
34. Read D. H., Martin J. E., *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 6969
35. Vlandas A., Kurkina T., Ahmad A., Kern K., Balasubramanian K., *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 6090
36. Li M., Meng G., Huang Q., Yin Z., Wu M., Zhang Z., Kong M., *Langmuir*, **2010**, 26, 13703
37. Na przykład: Goncalves R. H., Schreiner W. H., Leite E. R., *Langmuir*, **2010**, 26, 11657
38. Xia F., Zuo X., Yang R., White R. J., Xiao Y., Kang D., Gong X., Lubin A. A., Vallee-Belisle A., Yuen J. D., Hsu B. Y. B. Plaxco K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8557
39. Sysoev V. V., Strelcov E., Sommer M., Bruns M., Kiselev I., Habicht W., Kar S., Gregoratti L., Kiskinova M., Kolmakov A., *ACS Nano*, **2010**, 4, 4487
40. Wang K., Yang X., Yang R., *Sens. Actuators B*, **2000**, 66, 263
41. Leontiev A. V., Rudkevich D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14126
42. Zhang J., Umemoto S., Nakatani K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3660
43. Obare S. O., Murphy C. J., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6080
44. Pertzev A., Duda T., Sharma R. K., *Biochemistry*, **2010**, 49, 7303
45. Dave N., Chan M. Y., Huang P.-J. J., Smith B. D., Liu J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 12668
46. Mani G., Guchhait T., Kumar R., Kumar S., *Org. Lett.*, **2010**, 12, 3910

47. Catarino T., Pessanha M., De Candia A. G., Gouveia Z., Fernandes A. P., Raj Pokkuluri P., Murgida D., Marti M. A., Todorovic S., Salgueiro C. A., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 11251
48. Brockmann H., Green H., *Liebigs Ann.*, **1957**, *603*, 217
49. Moore C., Pressman B. C., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1964**, *15*, 562
50. Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 386
51. Bradshaw J. S., Izatt R. M., Bordunov A. V., Zhu C. Y., Hathaway J. K., *Crown Ethers*, w: *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. I*, **1996**, s. 35 Wydawnictwo Pergamon
52. Ercolani G., Mandolini L., Masci B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2780
53. Bush M. A., Truter M. R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1972**, *2*, 345
54. Mallison P. R., Truter M. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1972**, *2*, 1818
55. Lehn J. M., *Chemia supramolekularna*, **1993**, Wyd. Inst. Chem. Fiz. PAN, Warszawa
56. Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533
57. Pearson R. G., *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 581
58. Pearson R. G., *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*, 643
59. Asano T., Okada T., Shinkai S., Shigematsu K., Kusano Y., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5161
60. Chih-Wei C., Ying-Chih L., Tsai-Te W., Diao E. W.-G., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10109
61. Rau H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1973**, *12*, 224
62. Wattermark G., Langmuir M. E., Anderson D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 476
63. Gegiou D., Muszkat K. A., Fischer E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 3907
64. Ciccione S., Halpern J., *Can. J. Chem.*, **1959**, *37*, 1903
65. Kishimoto S., Kitahara S., Manabe O., Hiyama H., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3882
66. Shinkai S., Nakaji T., Ogawa T., Shigematsu K., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 111
67. Shinkai S., *Switchable Guest-binding Receptor Molecules*. w: *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. I*, **1996**, 671, Wyd. Pergamon
68. Ciacciapaglia R., Di Stefano S., Mandolini L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2224
69. Shinkai S., Shigematsu K., Ogawa T., Minami T., Manabe O., *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21*, 4463
70. Lohr H. G., Vogte F., *Chem. Ber.*, **1981**, *18*, 65



71. Kaneda T., Umeda S., Tanikawa H., Misumi S., Kai Y., Morii H., Miki K., Kasai N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4802
72. Shiga M., Nakamura H., Takagi M., Ueno K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 412
73. Tahara R., Morozumi T., Nakamura H., Takagi M., Ueno K., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 7736
74. Shinkai S., Minami T., Kusano Y., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1851
75. Biernat J. F., Luboch E., Cygan A., Simonov Yu. A., Dvorkin A. A., Muszalska E., Bilewicz R., *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 4399
76. Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Biernat J. F., *J. Supramol. Chem.*, **2002**, *2*, 279 i odnośniki tam cytowane
77. Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Poleska-Muchlado Z., Kravtsov V. Ch., *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 10738
78. Luboch E., Kravtsov V. Ch., *J. Mol. Structure*, **2004**, *699*, 9
79. Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Feinerman-Melnikova M., Lindoy L. F., Biernat J. F., *Supramol. Chem.*, **2006**, *18*, 593
80. Treibs A. Kreuzer F. H. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, *718*, 208
81. Loudet A., Burgess K., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891
82. Dixon H. B. F., Cornish-Bowden A., Liebecq C., Loening K. L., Moss G. P., Reedijk J., Velick S. F., Venetianer P., Vliegthart J. F. G., *Pure Appl. Chem.*, **1987**, *59*, 779
83. Shah M., Thangaraj K., Soong M.- L., Wolford L. T., Boyer J. H., Politzer I. R., Pavlopoulos T. G., *Heteroat. Chem.*, **1990**, *1*, 389
84. Li Z., Mintzer E., Bittman R., *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 1718
85. Goud T. V., Tutar A. Biellmann J.- F., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 5084
86. Nicolaou K. C., Claremon D. A., Papahatjis D. P., *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, 4647
87. Tahtaoui C., Thomas C., Rohmer F., Klotz P., Duportail G., Mely Y., Bonnet D., Hibert M., *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 269
88. Thivierge C., Bandichhor R., Burgess K., *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 2135
89. Camerel F., Ulrich G., Barber J., Ziessel R., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 2189
90. Camerel F., Bonardi L., Schmutz M., Ziessel R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4548
91. Skidmore M. A., Guimond S. E., Dumax-Vorzet A. F., Atrih A., Yates E. A., Turnbull J. E., *J. Chromatogr. A*, **2006**, *52*, 1135
92. Perronet K., Bouyer P., Westbrook N., Soler N., Fourmy D., Yoshizawa S., *J. Lumin.*, **2007**, *127*, 264



93. Baruah M., Qin W., Basaric N., De Borggraeve W. M., Boens N., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4152
94. Kalai T., Hideg K., *Tetrahedron* **2006**, 62, 10352
95. Destandau E., Lefèvre J.-P., Eddine A. C. F., Desportes S., Jullien M. C., Hierle R., Leray I., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 387, 2627
96. Baruah M., Qin W., Vallee R. A. L., Beljonne D., Rohand T., Dehaen W., Boens N., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4378
97. Bricks J. L., Kovalchuk A., Trieflinger C., Nofz M., Buschel M., Tolmachev A. I., Daub J., Rurack K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13522
98. Yuan M., Li Y., Li J., Li C., Liu X., Lv J., Xu J., Liu H., Wang S., Zhu D., *Org. Lett.*, **2007**, 7, 2314
99. Vedamalai M., Wu S.-P., *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 1158
100. Qi X., Jun E. J., Xu L., Kim S.-J., Hong J. S. J., Yoon Y. J., Hoon J., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2881
101. Gawley R.E., Mao H., Mahbubul Haque M., Thorne J. B., Pharr J. S., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 2187
102. na przykład: Bissell R. A., de Silva P., Gunaratne H. Q. N., Lynch P. L. M., Maguire G. E. M., Sandanayake K. R. A. S., *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 187
103. Wiskur S. L., Ait-Haddou H., Lavigne J. J., Anslyn E. V., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 963
104. Beer P. D., Gale P. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 486
105. Bazzicalupi C., Bencini A., Bianchi A., Cacchi M., Escuder B., Fusi V., Garcia-Espana E., Giorgi C., Luis S. V., Maccagni G., Marcelino V., Paoletti P., Valtancoli B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6807
106. Shinoda S., Tadokoro M., Tsukube H., Arakawa R., *Chem. Commun.*, **1998**, 181
107. Li Y., Li J., Lin H., Shao J., Cai Z.S., Lin H., *J. Lumin.*, **2010**, 130, 466
108. Gunnlaugsson T., Davis A. P., O'Brien J. E., Glynn M., *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2449
109. Han M. S., Kim D. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3809
110. Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Rzymowski T., *Tetrahedron*, **2009**, 65, 10671
111. Wagner-Wysiecka E., Rzymowski T., Szarmach M., Fonari M. S., Luboch E.- praca wysłana do *Sens. Actuators B*.
112. Wagner-Wysiecka E., Rzymowski T., Fonari M. S., Kulmaczewski R., Luboch E., *Tetrahedron*, **2011**, 67, 1862



113. Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Fainerman-Melnikova M., Lindoy L. F., Biernat J. F., *Supramol. Chem.*, **2006**, *18*, 593
114. Wagner-Wysiecka E., Luboch E., Rzymowski T., Biernat J. F., symposium *From Molecular Recognition to Molecular Device*, **2007**, Gdańsk, Program and Book of Abstracts s.9
115. Rohand T., Baruah M., Qin W., Boens N., Dehaen W., *Chem. Commun.*, **2006**, 266
116. Van Staveren C. J., Van Eerden J., Van Veggel F. C. J. M., Harkemat S., Reinhoudt D. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4994
117. Rohand T., Qin W., Boens N., Dehaen W., *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4658
118. Qin W., Rohand T., Dehaen W., Clifford J. N., Driesen K., Beljonne D., Van Averbeke B., Van der Auweraer M., Boens N., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 8588





## XII. Spis Rysunków i Tabel

### Rysunki

Rys. I. Badane związki makrocycliczne z fragmentem odpowiedzialnym za barwę.....	8
Rys. II. Struktury związków makrocyclicznych z fragmentem odpowiedzialnym za barwę oraz dodatkowym fragmentem odpowiedzialnym za fluorescencję.....	10
Rys. III. Badane związki zawierające w swojej budowie jednostkę BODIPY.....	11
Rys. IV. Struktury badanych związków zawierających w swojej budowie szkielet BODIPY na zewnątrz makrocyklu.....	11
Rys. 1. Przykład samoorganizacji molekularnej. Tworzenie monowarstwy alkanotioli na powierzchni złota....	13
Rys. 2. Schematyczne przedstawienie procesu rozpoznania molekularnego statycznego i dynamicznego.....	14
Rys. 3. Schematycznie przedstawiony proces syntezy makromolekuły z wykorzystaniem matrycy.....	15
Rys. 4. Przykłady splecionych molekuł.....	16
Rys. 5. Przykład struktury opartej na dynamicznych wiązaniach.....	17
Rys. 6. Schematyczne przedstawienie sensora chemicznego (a) Indicator-spacer-receptor (ISR); (b) Indicator-Displacement Assay (IDA).....	20
Rys. 7. a) Schemat działania 9,10-bis{(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoksacyklooctadecylo) metylo}antracenu w obecności soli diamin; b) widma fluorescencyjne pochodnej antracenu pod nieobecność (switched-off) i w obecności (switched-on) cząsteczki gościa.....	21
Rys. 8. Metoda wykrywania SO <sub>2</sub> . Schemat działania materiału czujnikowego i zmiany w widmie absorpcyjnym wykonanym w chloroformie.....	21
Rys. 9. Struktura fluorescencyjnego indykatora i ilustracja jego przemieszczenia się wewnątrz matrycy zawierającej sól sodową kwasu kakodylowego (10 mmol/dm <sup>3</sup> ) i chlorek sodu (100 mmol/dm <sup>3</sup> ).....	22
Rys. 10. Walinomycyna - dodekadepsiptyd – cząsteczka makrocycliczna selektywnie wiążąca jony potasu..	23
Rys. 11. Przykłady eterów koronowych.....	24
Rys. 12. Synteza B12K4 i DB15K5.....	25
Rys. 13. Efekt matrycowy jonów potasu w syntezie B18K6.....	25
Rys. 14. Efekt matrycowy jonów sodu i litu w syntezie B12K4.....	26
Rys. 15. Schemat kompleksowania (1:1) jonu metalu przez dibenzo-18-koronę-6.....	27
Rys. 16. DB30K10 i jej kompleks z solą potasu.....	27
Rys. 17. Kompleks B15C5 z jonami potasu.....	28
Rys. 18. Przykłady azowych barwników stosowanych w przemyśle spożywczym.....	30
Rys. 19. Struktury stereoizomerów azobenzenu.....	30
Rys. 20. Widmo UV-vis izomerów azobenzenu w glikolu etylenowym i prawdopodobne modele przejścia pomiędzy formą <i>trans</i> a <i>cis</i> .....	31
Rys. 21. Fotoizomeryzacja azozwiązków.....	32
Rys. 22. Tautomeryczne formy 4-(4'-podstawionego-fenyloazo)-1-naftolu.....	33
Rys. 23. Właściwości redoks azobenzenu.....	33
Rys. 24. Kompleksy izomerów <i>E</i> i <i>Z</i> azobisB15C5 z jonami odpowiednio Na <sup>+</sup> i K <sup>+</sup> .....	34
Rys. 25. Kompleks bisazoB18C6 z solą baru.....	35
Rys. 26. Połączenie azoB15C5 z kwasem fenoksyoctowym.....	35
Rys. 27. Chromojonofory z jonoindukowanym przesunięciem pasma absorpcji.....	36
Rys. 28. I typ chromojonoforu z indukowanym przesunięciem pasma absorpcji.....	36
Rys. 29. II typ chromojonoforu z indukowanym przesunięciem pasma absorpcji.....	36
Rys. 30. Azobenzokorony zsyntetyzowane przez Shigę i współpracowników.....	38





Rys. 31. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku A (lewe) i A' (prawe) pod wpływem obecności w badanym roztworze jodków wybranych metali. „Wolna azokorona” (linia ciągła), LiI (---), NaI (-----), KI (···), CaI <sub>2</sub> (— — —), BaI <sub>2</sub> (---).....	38
Rys. 32. Związki typu „All or nothing” – „wszystko albo nic”.....	39
Rys. 33. Azobenzokorony z grupą N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> oraz typu „pull-push” z grupami NO <sub>2</sub> i N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	39
Rys. 34. a) Widmo absorpcyjne związków A (linia ciągła), B (----) i C (···); b) zmiany w widmie absorpcyjnym związku C w obecności jonów metali ziem alkalicznych.....	40
Rys. 35. Alkoksy pochodne azobenzokoron.....	41
Rys. 36. a) 3,3'-Alkoksy pochodna azobenzokorony - związek D (linia ciągła) z ~90 krotnym nadmiarem soli litu (----); b) 4,4'-alkoksy pochodna azobenzokorony – związek E (linia ciągła) z ~60 krotnym nadmiarem soli litu (----).....	41
Rys. 37. Azobenzokorony z peryferyjną grupą OH.....	42
Rys. 38. a)Widma UV-vis związku F (linia ciągła) oraz związku F z 50-krotnym ekwiwalentem soli litu; b) widma UV-vis związku G (linia ciągła) i związku G z ~600-krotnym ekwiwalentem soli litu (pH=9, NEt <sub>3</sub> ) w acetonitrylu.....	42
Rys. 39. Tautomeria związku G.....	42
Rys. 40. Przykłady eterów koronowych z dwoma grupami azo i pierścieniem pirolowym w makropierścieniu.....	43
Rys. 41. Miareczkowanie UV-vis związku H (lewy) i związku H' (prawy) roztworem soli ołowiu(II) w acetonitrylu.....	44
Rys. 42. BODIPY - 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen.....	45
Rys. 43. Numerowanie według IUPAC pochodnych dipirolowych.....	45
Rys. 44. Synteza BODIPY z pochodnych pirolu i chlorku kwasowego.....	46
Rys. 45. Synteza pochodnej BODIPY z 2,4-dimetylopirolu i bezwodnika glutarowego.....	46
Rys. 46. Synteza pochodnej BODIPY z 2-metylopirolu i 4-metylobenzaldehydu.....	47
Rys. 47. Synteza pochodnych BODIPY niepodstawionych w pozycjach α i β.....	47
Rys. 48. Synteza pochodnej BODIPY z 2-metylopirolu i (2E)-3-(fenylosulfanylo)prop-2-enalu.....	47
Rys. 49. Synteza ketopirolu.....	48
Rys. 50. Synteza niesymetrycznie i symetrycznie podstawionej jednostki BODIPY z wykorzystaniem ketopirolu.....	48
Rys. 51. Przykłady barwników opartych na BODIPY i ich barwy.....	49
Rys. 52. Fotografie żeli supramolekularnych opartych na BODIPY.....	49
Rys. 53. Markery oparte na BODIPY.....	50
Rys. 54. a) Przykład związku zmieniającego właściwości optyczne w wyniku zmiany pH (niebuforowane roztwory wodne); b) widma fluorescencyjne wodnego roztworu związku o różnym pH.....	50
Rys. 55. a) 1-Aza-18-korona-6 przyłączona do jednostki BODIPY; b) zmiany w widmie absorpcyjnym związku w roztworze acetonitrylu w wyniku oddziaływania z wybranymi kationami.....	51
Rys. 56. a) 1-Aza-18-korona-6 przyłączona do BODIPY w pozycji α; b) zmiany w widmie absorpcyjnym w acetonitrylu w obecności wybranych jonów metali 1. grupy układu okresowego; c) zmiany w widmie absorpcyjnym w obecności kationów potasu w acetonitrylu; d) zmiany w widmie fluorescencyjnym w obecności kationów potasu w acetonitrylu.....	52
Rys. 57. a) 1-Aza-4,10-tia-12-korona-4 przyłączona do BODIPY b) Widmo fluorescencyjne w acetonitrylu dla azatiakorony (czarna linia) i dla kompleksu z jonami Fe(III) (czerwona linie).....	52
Rys. 58. a) Widmo fluorescencyjne w acetonitrylu dla makromolekuły bez i w obecności jonów Hg(II) (0, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 24, 30, 35, 40 μmol/dm <sup>3</sup> ) w THF-woda (30:70, v/v, 20 mmol/dm <sup>3</sup> buforu HEPES, pH 7,2); b) szkielet BODIPY przyłączony do 1-aza-4,13-ditia-15-korony-5; c) widmo absorpcyjne w acetonitrylu dla makromolekuły i w obecności jonów Hg <sup>2+</sup> (0, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 20, 24, 30, 35, 40 μmol/dm <sup>3</sup> ) w THF-woda (30:70, v/v, 20 mmol/dm <sup>3</sup> buforu HEPES, pH 7,2); d) widma absorpcyjne w acetonitrylu dla związku w obecności mieszanin wybranych jonów.....	53
Rys. 59. a) Struktura związku selektywnie wiążącego jony rtęci(II); b) widmo fluorescencyjne w obecności wybranych jonów w metanolu wraz z barwą i fluorescencją roztworu zawierającego jony rtęci(II).....	54

Rys. 60. a) 4,4-Difluoro-8-[4- <i>N,N</i> -bis-(2-acetoksyetylo)aminofenyl]-1,3,5,7-tetrametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen; b) zmiany w widmie fluorescencyjnym związku w obecności wybranych jonów metali. ....	55
Rys. 61. Boroazadipirynowy chromofluorjonofor zdolny do wiązania saksytoksyn oraz przykład saksytoksyny. ....	55
Rys. 62. Modele podejścia do detekcji anionów. ....	57
Rys. 63. Proponowany model gość – gospodarz dedykowany do detekcji jonów octanowych. ....	58
Rys. 64. Receptor anionów dikarboksylianowych. ....	59
Rys. 65. Schemat czujnika anionowego z centrum w postaci jonu metalu. ....	59
Rys. 66. Schematyczne przedstawienie przykładów związków projektowanych w ramach przeprowadzonych prac. ....	60
Rys. 67. Schematy struktur związków 1 a-c. ....	61
Rys. 68. Synteza azobenzokoron z peryferyjną grupą OH – pochodnych 4-heksylorozorcynolu. ....	62
Rys. 69. Równowaga tautomeryczna dla hydroksyazobenzokoronowych eterów. ....	63
Rys. 70. a) Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 1a ( $C_L = 17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności chloranu(VII) litu ( $C_{Li} = 8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu z dodatkiem zasady organicznej; b) zmiany w widmie absorpcyjnym związku 1a ( $C_L = 17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności chloranów(VII) jonów metali alkalicznych ( $C_{M^+} = 8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu z 14000 eq $\text{Et}_3\text{N}$ . ....	63
Rys. 71. Wykresy widm $^1\text{H NMR}$ (d-acetonitryl): a) 1a w acetonitrylu; b) 1a w obecności chloranu(VII) litu; c) 1a w obecności trietyloaminy; d) 1a w obecności trietyloaminy i chloranu(VII) litu. ....	64
Rys. 72. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 1b ( $C_L = 17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności jonów litowców ( $C_{M^+} = 8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu z 4000 eq $\text{Et}_3\text{N}$ i odpowiadające im barwy roztworów. ....	65
Rys. 73. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 1b ( $C_L = 17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności jonów litu (a) i sodu (b) ( $C_{M^+} = 8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu przy różnych stężeniach $\text{Et}_3\text{N}$ oraz odpowiadające im barwy roztworów. ....	66
Rys. 74. Badania $^1\text{H NMR}$ (d-acetonitryl): 1b (górze); 1b w obecności trietyloaminy (środek); 1b w obecności zarówno trietyloaminy jak i chloranu(VII) litu (dół). ....	66
Rys. 75. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 1c ( $C_L = 17,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu z różnymi stężeniami $\text{Et}_3\text{N}$ wraz z odpowiadającymi im barwami roztworów. ....	67
Rys. 76. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 1c w obecności nadmiaru jonów metali alkalicznych ( $C_{M^+} = 8,75 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) i 140 eq $\text{Et}_3\text{N}$ w acetonitrylu. Zmiany barwy roztworów 1c w obecności trietyloaminy i chloranów(VII) metali 1. grupy układu okresowego. ....	67
Rys. 77. $^1\text{H NMR}$ (d-acetonitryl): związku 1c (wyższe); 1c w obecności trietyloaminy (niższe). ....	68
Rys. 78. $^1\text{H NMR}$ (d-acetonitryl): związek 1c z $\text{Et}_3\text{N}$ i chloranem(VII) litu (wyższe); związek 1c z $\text{Et}_3\text{N}$ i chloranem(VII) sodu (niższe). ....	68
Rys. 79. Zmiany barw roztworów związku 1c w acetonitrylu z solami wapnia i magnezu w środowisku zalkalizowanym zasadą organiczną. ....	69
Rys. 80. Zmiany barw roztworów związku 1a w acetonitrylu z $\text{NEt}_3$ , $\text{OH}^-$ i $\text{H}^+$ . ....	69
Rys. 81. Zmiany barw roztworów związku 1b w acetonitrylu z $\text{NEt}_3$ , $\text{OH}^-$ , $\text{H}^+$ oraz wybranymi anionami. ....	70
Rys. 82. Zmiany barwy roztworów związku 1c w acetonitrylu z $\text{NEt}_3$ , $\text{OH}^-$ , $\text{H}^+$ oraz wybranymi anionami. ....	70
Rys. 83. Struktury związków 2a i 2b. ....	72
Rys. 84. Synteza azobenzokoron z peryferyjną grupą aminową. ....	72
Rys. 85. Widma absorpcyjne związku 2a w acetonitrylu i zależność absorpcji od stężenia dla wybranych długości światła. ....	73
Rys. 86. (górze) Widmo absorpcyjne związku 2a ( $C = 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności 10 molowych ekwiwalentów chloranów(VII) litu, sodu, potasu w acetonitrylu; (lewy dół) absorpcja dla $\lambda = 430 \text{ nm}$ ; (prawy dół) różnica w intensywności absorpcji pomiędzy próbką z jonem, a wolnym ligandem. ....	74
Rys. 87. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C = 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) litu ( $C = 1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 435 nm. ....	75
Rys. 88. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C = 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) sodu ( $C = 3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 391 nm. ....	75

- Rys. 89. (górze) Widmo absorpcyjne związku 2a ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności 10 molowych ekwiwalentów chloranów(VII) magnezu, wapnia, strontu i baru w acetonitrylu; (lewy dół) absorbanca dla  $\lambda=500 \text{ nm}$ ; (prawy dół) różnica absorbancji pomiędzy próbką z jonem, a wolnym ligandem. .... 76
- Rys. 90. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C= 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) magnezu ( $C=3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm. .... 77
- Rys. 91. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C= 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) wapnia ( $C=2,2 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm. .... 77
- Rys. 92. Widmo absorpcyjne związku 2a ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w obecności 10 molowych ekwiwalentów chloranów(VII) kobaltu(II), niklu(II), miedzi(II), cynku i ołowiu(II) w acetonitrylu. .... 77
- Rys. 93. Miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C= 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) cynku ( $C=1,7 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm. .... 78
- Rys. 94. Widma absorpcyjne związku 2a ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności 10 molowych ekwiwalentów anionów nieorganicznych w acetonitrylu. .... 79
- Rys. 95. (górze) Widmo absorpcyjne związku 2a ( $C=32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w obecności 10 molowych ekwiwalentów anionów z częścią organiczną w acetonitrylu; (lewy dół) miareczkowanie UV-vis związku 2a ( $C= 32,7 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem tosylanu tetrabutylamonowego ( $C=3,33 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); (prawy dół) krzywa miareczkowania dla 485 nm. .... 79
- Rys. 96. Widma absorpcyjne związku 2b ( $C= 30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w obecności wybranych kationów metali. .... 80
- Rys. 97. Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) litu ( $C=1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 460 nm. .... 81
- Rys. 98. Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) magnezu ( $C=3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 483 nm. .... 81
- Rys. 99. Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=3,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem chloranu(VII) ołowiu(II) ( $C=1,7 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm. .... 81
- Rys. 100. Widma absorpcyjne związku 2b ( $C= 30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w obecności wybranych anionów. .... 82
- Rys. 101. Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem fluorku tetrabutylamonowego ( $C=3,33 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 445 nm. .... 83
- Rys. 102. Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem wodorosiarczanu(VI) tetrabutylamonowego ( $C=2,8 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm. .... 83
- Rys. 103. Miareczkowanie UV-vis związku 2b ( $C=30 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem tosylanu tertabutylamonowego ( $C=10 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm. .... 83
- Rys. 104. Struktury związków 3a, 3b, 4a, 4b, 5a i 5b. .... 85
- Rys. 105. Synteza związków z ugrupowaniem amidowym w pozycji 4' pierścienia benzenowego. .... 86
- Rys. 106. Metoda syntezy związków z wiązaniem amidowym w łańcuchu bocznym azobenzokoron. .... 87
- Rys. 107. (wyższe) Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 3a ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli metali alkalicznych; (niższe) zmiany w widmie absorpcyjnym związku 3a ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonu litu; krzywa miareczkowania dla 385 nm. .... 88
- Rys. 108. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 3a ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli metali ziem alkalicznych, przejściowych i ciężkich. .... 89
- Rys. 109. Zmiany w widmach absorpcyjnych związku 3a ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów miedzi(II); krzywa miareczkowania dla 505 nm z zaznaczeniem zmian zachodzących w czasie. .... 89
- Rys. 110. Zmiany w widmach absorpcyjnych związku 3b ( $C=60 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli metali alkalicznych, ziem alkalicznych, przejściowych i ciężkich. .... 90
- Rys. 111. Miareczkowanie UV-vis związku 3a ( $C=70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu roztworem tosylanu tetrabutylamonowego ( $C=10 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); krzywa miareczkowania dla 500 nm. .... 91



Rys. 112. Badania oddziaływania z anionami związku 3b ( $C = 60 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu. ....	91
Rys. 113. Związki 4a-b i 5a-b. ....	92
Rys. 114. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 4a ( $C = 27,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli wybranych metali. ....	92
Rys. 115. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 4b ( $C = 61,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu w wyniku dodania 10 molowych nadmiarów soli wybranych metali. ....	93
Rys. 116. Wpływ metali ziem alkalicznych na widma związku 5a (lewe) i 5b (prawe) w acetonitrylu. ....	93
Rys. 117. Azokorony z dwoma grupami $-N=N-$ i fragmentem fluorescencyjnym. ....	95
Rys. 118. Ścieżki syntezy związku 6d. ....	96
Rys. 119. Ścieżki syntezy związku 6c. ....	97
Rys. 120. Ścieżki syntezy związku 6e. ....	98
Rys. 121. Ścieżki syntezy związku 6a i 6b. ....	99
Rys. 122. Struktury krystaliczne $6a \cdot H_2O$ i $6d \cdot H_2O$ wraz z schematem numerowania atomów. Elipsoidy termiczne wynoszą 50%. Wiązania wodorowe zaznaczono liniami przerywanymi. ....	100
Rys. 123. Próby kolorymetryczne dla roztworów związku 6e w acetonitrylu. ....	101
Rys. 124. a) Miareczkowanie UV-vis związku 6c ( $C_L = 49,8 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) ołowiu(II) ( $0-33 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ); b) miareczkowanie UV-vis związku 6e ( $C_L = 26,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) ołowiu(II) ( $0-29 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ). ....	102
Rys. 125. Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony 6a w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu. ....	103
Rys. 126. Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony 6b w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu. ....	103
Rys. 127. Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony 6c w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu. ....	104
Rys. 128. Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony 6d w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu. ....	104
Rys. 129. Zmiany intensywności fluorescencji dla roztworów korony 6e w obecności 100- krotnych molowych nadmiarów chloranów(VII) metali w acetonitrylu. ....	105
Rys. 130. Schemat struktury związku 6a. ....	106
Rys. 131. Widma absorpcyjne związku 6a w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. ....	107
Rys. 132. Widma absorpcyjne związku 6a w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu. ....	107
Rys. 133. Widma absorpcyjne związku 6a w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 592 nm. ....	108
Rys. 134. Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku 6a w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. ....	108
Rys. 135. Widma fluorescencyjne związku 6a w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu. ....	109
Rys. 136. Widma fluorescencyjne związku 6a w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 592 nm. ....	110
Rys. 137. Schemat struktury związku 6b. ....	110
Rys. 138. Widma absorpcyjne związku 6b w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. ....	111
Rys. 139. Widma absorpcyjne związku 6b w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu. ....	111



Rys. 140. Widma absorpcyjne związku 6b w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 610 nm.....	112
Rys. 141. Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku 6b w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. ....	112
Rys. 142. Widma fluorescencyjne związku 6b w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu. ....	113
Rys. 143. Widma fluorescencyjne związku 6b w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 360 nm.....	113
Rys. 144. Schemat struktury związku 6c. ....	114
Rys. 145. Widma absorpcyjne związku 6c w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. ....	114
Rys. 146. Widma absorpcyjne związku 6c w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu. ....	115
Rys. 147. Widma absorpcyjne związku 6c w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 610 nm.....	116
Rys. 148. Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku 6c w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. ....	116
Rys. 149. Widma fluorescencyjne związku 6c w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne), grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu. ....	116
Rys. 150. Widma fluorescencyjne związku 6c w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 380 nm.....	117
Rys. 151. Schemat struktury związku 6d. ....	117
Rys. 152. Widma absorpcyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. ....	118
Rys. 153. Widma absorpcyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu. ....	118
Rys. 154. Widma absorpcyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 602 nm.....	119
Rys. 155. Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku 6d w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. ....	119
Rys. 156. Widma fluorescencyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego pierwiastków w acetonitrylu. ....	120
Rys. 157. Widma fluorescencyjne związku 6d w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 390 nm.....	120
Rys. 158. Schemat struktury związku 6e. ....	121
Rys. 159. Widma absorpcyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających w acetonitrylu. ....	121
Rys. 160. Widma absorpcyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu.....	122



Rys. 161. Widma absorpcyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 636 nm.....	122
Rys. 162. Zmiany w widmach fluorescencyjnych związku 6e w acetonitrylu w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) oraz w obecności jonów przeszkadzających. ....	123
Rys. 163. Widma fluorescencyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) (Pb) wraz z obecnością jonów przeszkadzających z grupy 1. (lewe górne) grupy 2. (prawe górne) oraz grupy 1.+2. (dolne) układu okresowego w acetonitrylu.....	123
Rys. 164. Widma fluorescencyjne związku 6e w obecności 100-krotnych nadmiarów molowych chloranu(VII) ołowiu(II) wraz z obecnością jonów przeszkadzających oraz zmiany w widmie absorpcyjnym dla długości fali 412 nm.....	124
Rys. 165. Schematy struktur związków 7a i 7b. ....	126
Rys. 166. Synteza 3,5-difenoksy-8-toliloBODIPY (7a).....	127
Rys. 167. Synteza 3,5-bis-(2-metoksyfenoksy)-8-toliloBODIPY (7b). ....	127
Rys. 168. Struktura chemiczna i teoretyczny model przestrzenny związku 7a wykonany w programie ACDLabs wersja 11.0. ....	128
Rys. 169. Znormalizowane widmo absorpcyjne związku 7a (linia niebieska) i znormalizowane widmo fluorescencyjne (linia czerwona) w MeCN dla $\lambda_{ex} = 515$ nm. ....	128
Rys. 170. Miareczkowanie UV-vis związku 7a (linia niebieska, $C_L = 86,9 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$ 0 – $52,31 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania $4,36 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu. ....	129
Rys. 171. Miareczkowanie UV-vis związku 7a ( $C_L = 43,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$ $4,36 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) z różnym czasem mieszania w acetonitrylu (górne); miareczkowanie UV-vis związku 7a ( $C_L = 43,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$ 0 – $39,24 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania $4,36 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) z 15 min czasem mieszania w acetonitrylu; krzywa miareczkowania dla $515$ nm (dolne). ....	129
Rys. 172. (lewe) Miareczkowanie z detekcją fluorescencyjną związku 7a (czarna linia, $C_L = 29 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$ 0 – $26,16 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania $4,36 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) z różnym czasem mieszania w acetonitrylu; (prawe) zmiany widm emisyjnych zrzutowane wzdłuż osi czasu.....	130
Rys. 173. (lewe) Miareczkowanie UV-vis związku 7a ( $C_L = 43,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) rtęci(I) ( $C_M$ 0– $105,8 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania $26,45 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu; (prawe) zmiany w czasie w widmie absorpcyjnym związku 7a ( $C_L = 43,5 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) z solą rtęci(I) ( $C_M = 52,9 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu.....	131
Rys. 174. Miareczkowanie z detekcją fluorescencyjną związku 7a ( $C_L = 29 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) rtęci(I) ( $C_M$ 0 – $52,88 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania $6,61 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w zależności od czasu w acetonitrylu. ....	131
Rys. 175. Struktura chemiczna i teoretyczny model przestrzenny związku 7b wykonany w programie ACDLabs wersja 11.0. ....	132
Rys. 176. Schematy struktur związków 10 a-c. ....	133
Rys. 177. Synteza makrocykli z ugrupowaniem BODIPY wbudowanym w makropierścień.....	134
Rys. 178. Struktury i teoretyczne modele przestrzenne związków 10a (a) 10b (b) i 10c (c) wykonane w programie ACDLabs wersja 11.0.....	135
Rys. 179. Struktura krystaliczna związku 10a. ....	136
Rys. 180. (lewe) Miareczkowanie UV-vis związku 10b ( $C_L = 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) miedzi(II) ( $C_M$ 0 – $194 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania $16,16 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu; (prawe) miareczkowanie UV-vis związku 10b ( $C_L = 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) roztworem chloranu(VII) rtęci(I) ( $C_M$ 0 – $0,9 \text{mmol}/\text{dm}^3$ , skok miareczkowania $39,13 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w acetonitrylu. ....	137
Rys. 181. Schematy struktur związków 11a i 11b. ....	138
Rys. 182. Schemat struktury związku 12a. ....	139
Rys. 183. Synteza związku 11.....	140
Rys. 184. Schemat syntezy związków 11a i 11b.....	140



Rys. 185. Schemat syntezy związku 12. ....	141
Rys. 186. Ścieżka syntezy dla związku 12a. ....	141
Rys. 187. (lewe) Różnica pomiędzy absorpcją liganda 11a ze 100-krotnym molowym nadmiarem chloranów(VII) wybranych jonów a wolnym ligandem dla długości 476 nm w acetonitrylu; (prawe) różnica pomiędzy emisją liganda z 100-krotnym molowym nadmiarem chloranów(VII) wybranych jonów a wolnym ligandem dla długości 552 nm w acetonitrylu. ....	142
Rys. 188. Zmiany absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11a spowodowane dodatkiem chloranu(VII) ołowiu(II), w acetonitrylu. ....	143
Rys. 189. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11a ( $C=2,0 \times 10^{-5}$ mol/dm <sup>3</sup> ) spowodowane dodatkiem chloranu(VII) miedzi(II), w acetonitrylu. ....	143
Rys. 190. (lewe) Różnica pomiędzy absorpcją liganda 11a ze 100- krotnym molowym nadmiarem wybranych anionów a wolnym ligandem dla długości 476 nm w acetonitrylu; (prawe) różnica pomiędzy emisją liganda ze 100- krotnym molowym nadmiarem wybranych anionów a wolnym ligandem dla długości 552 nm w acetonitrylu. ....	144
Rys. 191. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11a ( $C=20$ μmol/dm <sup>3</sup> ) spowodowane przez dodanie anionów wodorotlenkowych. ....	145
Rys. 192. Zmiany w emisji roztworu związku 11a ( $C=20$ mmol/dm <sup>3</sup> ) spowodowane przez dodanie anionów wodorotlenkowych (lewe); procentowe zmiany w emisji związku 11a ( $C=20$ mmol/dm <sup>3</sup> ) spowodowane przez dodanie anionów wodorotlenkowych (prawe). ....	145
Rys. 193. (lewe) Różnica pomiędzy absorpcją liganda 11b z 100- krotnym molowym nadmiarem chloranów(VII) wybranych kationów a wolnym ligandem dla długości 500 nm w acetonitrylu; (prawe) różnica pomiędzy emisją liganda 11b z 100- krotnym molowym nadmiarem chloranów(VII) wybranych kationów a wolnym ligandem dla długości 585 nm w acetonitrylu. ....	145
Rys. 194. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11b ( $C=17,6$ μmol/dm <sup>3</sup> ) spowodowane przez dodanie chloranu(VII) miedzi(II). ....	146
Rys. 195. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11b ( $C=17,6$ mmol/dm <sup>3</sup> ) spowodowane przez dodanie chloranu(VII) ołowiu(II). ....	147
Rys. 196. (lewe) Różnica pomiędzy absorpcją liganda 11b ze 100- krotnym molowym nadmiarem wybranych anionów a wolnym ligandem dla długości 500 nm w acetonitrylu; (prawe) różnica pomiędzy emisją liganda 11b ze 100- krotnym molowym nadmiarem wybranych anionów a wolnym ligandem dla długości 585 nm w acetonitrylu. ....	147
Rys. 197. Zmiany w absorpcji (lewe) i emisji (prawe) dla pochodnej 11b ( $C=17,6$ mmol/dm <sup>3</sup> ) spowodowane przez dodanie anionów wodorotlenkowych. ....	147
Rys. 198. Znormalizowane widmo absorpcji dla związku 12a. ....	148
Rys. 199. Widma absorpcyjne związku 12a w acetonitrylu dla różnych stężeń [mol/dm <sup>3</sup> ]. ....	149
Rys. 200. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0$ μmol/dm <sup>3</sup> ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów sodu; krzywa miareczkowania dla 515 nm. ....	149
Rys. 201. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0$ μmol/dm <sup>3</sup> ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów potasu; krzywa miareczkowania dla 515 nm. ....	150
Rys. 202. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0$ μmol/dm <sup>3</sup> ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów wapnia; krzywa miareczkowania dla 515 nm. ....	150
Rys. 203. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0$ μmol/dm <sup>3</sup> ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów strontu; krzywa miareczkowania dla 515 nm. ....	151
Rys. 204. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0$ μmol/dm <sup>3</sup> ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów baru; krzywa miareczkowania dla 515 nm. ....	151
Rys. 205. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0$ μmol/dm <sup>3</sup> ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów ołowiu(II); krzywa miareczkowania dla 515 nm. ....	152
Rys. 206. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0$ μmol/dm <sup>3</sup> ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów miedzi(II); krzywe miareczkowania dla 515 nm i 483 nm. ....	153
Rys. 207. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 12a ( $C=4,0$ μmol/dm <sup>3</sup> ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów wodorotlenkowych; krzywa miareczkowania dla 516 nm. ....	153



Rys. 208. Znormalizowane widmo emisyjne dla związku 12a. ....	154
Rys. 209. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów potasu, w acetonitrylu. ....	155
Rys. 210. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów magnezu; krzywa miareczkowania dla 552 nm. ....	155
Rys. 211. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania roztworów chloranów(VII) wapnia; krzywa miareczkowania dla 556 nm. ....	156
Rys. 212. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania roztworów chloranów(VII) strontu; krzywa miareczkowania dla 548 nm. ....	156
Rys. 213. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania roztworów chloranów(VII) baru; krzywa miareczkowania dla 546 nm. ....	157
Rys. 214. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów kobaltu(II); krzywa miareczkowania dla 548 nm. ....	157
Rys. 215. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów niklu(II); krzywa miareczkowania dla 548 nm. ....	157
Rys. 216. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich nadmiarów jonów cynku; krzywa miareczkowania dla 548 nm. ....	158
Rys. 217. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania roztworów chloranów(VII) ołowiu(II); krzywa miareczkowania dla 548 nm. ....	158
Rys. 218. Zmiany w widmie emisyjnym związku 12a ( $C=4,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku dodania odpowiednich ilości jonów miedzi(II); krzywa miareczkowania dla 552 nm. ....	159
Rys. 219. Schematy struktur związków K i J opisanych w literaturze. ....	160
Rys. 220. Schematy struktur związków 1 a-c. ....	167
Rys. 221. Schematy struktur związków 2a i 2b. ....	168
Rys. 222. Struktury związków 3a i 3b. ....	169
Rys. 223. Schematy struktur związków 4a, b i 5a, b. ....	170
Rys. 224. Schematy struktur związków 6 a-e. ....	171
Rys. 225. Schematy struktur związków 7a i 7b. ....	172
Rys. 226. Schematy struktur związków 8 a-c. ....	174
Rys. 227. Schematy struktur związków 9 a-c. ....	175
Rys. 228. Schematy struktur związków 10 a-c. ....	176
Rys. 229. Schemat struktury związku 11. ....	178
Rys. 230. Schematy struktury związków 11a i 11b. ....	179
Rys. 231. Schemat struktury związku 12. ....	180
Rys. 232. Schemat struktury związku 12a. ....	181
Fig. 1. Schematic presentation of azobenzenes derivatives investigated by UV-vis spectroscopy. ....	184
Fig. 2. Schematic presentation of azo derivatives investigated by UV-vis and fluorescence spectroscopy. ....	185
Fig. 3. Schematic presentation of BODIPY derivatives investigated by UV-vis and fluorescence spectroscopy. ....	186
Fig. 4. Schematic presentation of BODIPY derivatives investigated by UV-vis and fluorescence spectroscopy. ....	187





## Tabele

Tabela 1. Stałe trwałości kompleksów związków A i A' z wybranymi jonami metali.....	38
Tabela 2. Stałe trwałości (log K) dla kompleksów 1:1 związków B-B" i C-C" z kationami metali w acetonitrylu. ....	40
Tabela 3. Stałe trwałości kompleksów 1:1 dla związków F i G z jonami wybranych metali 1. grupy układu okresowego. ....	43
Tabela 4. Stałe trwałości kompleksów związków 6a-e z chloranem(VII) ołowiu(II) ([2L:M]) w acetonitrylu. .	102
Tabela 5. Parametry pomiarów fluorescencyjnych dla roztworów związków 6a-e w acetonitrylu. ....	102
Tabela 6. Zestawienie możliwości wykorzystania związków 6a-e w analizie ilościowej lub jakościowej jonów ołowiu(II) metodą absorpcyjną i/lub fluorescencyjną w mieszaninach jonów. ....	124