



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych związków makrocyklicznych zawierających atomy siarki oraz tlenu lub azotu

Author: Hubert Hellwig

Citation style: Hellwig Hubert. (2021). Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych związków makrocyklicznych zawierających atomy siarki oraz tlenu lub azotu. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Instytut Chemii

Rozprawa doktorska

Synteza i badanie właściwości
fizykochemicznych związków
makrocyklicznych zawierających
atomy siarki oraz tlenu lub azotu

mgr Hubert Hellwig

Promotor:

dr hab. Piotr Kuś, prof. UŚ

Promotor pomocniczy:

dr Maria Książek

Katowice 2021

Chciałbym serdecznie podziękować mojemu promotorowi Panu dr. hab. Piotrowi Kusiowi za nieocenioną pomoc w trakcie badań i przygotowywania niniejszej dysertacji doktorskiej oraz za niezwykle przyjacielską atmosferę i dyskusje na wiele fascynujących tematów.

Chciałbym złożyć podziękowania Panu prof. dr. hab. Joachimowi Kuszowi oraz Pani dr Marii Książek z Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego za wykonanie analiz struktur krystalicznych.

Chciałbym dodatkowo podziękować Pani dr Marii Książek za pomoc w przygotowywaniu niniejszej dysertacji.

Serdecznie dziękuję także mgr. Andrzejowi Nowokowi i mgr. Pawłowi Gancarzowi za pomoc w wykonywaniu dodatkowych badań oraz niezwykle inspirujące rozmowy.

Chcę również podziękować mgr. Damianowi Matyśniakowi i dr Virze Chumak za wykonane badania aktywności biologicznej.

Chciałem także podziękować Pani dr hab. Barbarze Hachule za wykonanie części analiz spektroskopowych. Dziękuję również Panu dr. Sławomirowi Maślance za pomoc w zdobywaniu niezbędnych odczynników oraz wsparcie przy obsłudze aparatury analitycznej.

Niniejszą rozprawę doktorską dedykuję swoim Rodzicom.

Spis treści

1. Cel pracy.....	9
2. Definicje i skróty stosowane w pracy.....	10
3. Wstęp.....	15
3.1. Związki makrocykliczne zawierające atomy tlenu – etero koronowe.....	15
3.1.1. Znaczenie odkryć związanych z makrocyklicznymi polioeterami.....	17
3.1.2. Synteza eterów koronowych.....	20
3.1.3. Modyfikacje eterów koronowych.....	21
3.1.4. Synteza i właściwości tioeterów koronowych.....	22
3.1.5. Właściwości i zastosowania związków z rodziny eterów koronowych, zawierających atomy siarki, tlenu oraz azotu.....	23
3.1.6. Związki tiamakrocykliczne jako katalizatory.....	29
3.1.7. Nietypowe stopnie utlenienia kationów metali, wychwytywanie stanów przejściowych....	29
3.1.8. Selektywne ligandy tiamakrocykliczne - separacja kationów metali, zastosowania w chemii analitycznej.....	31
3.1.9. Aktywność biologiczna związków tiamakrocyklicznych.....	35
3.1.10. Chemia supramolekularna związków tiamakrocyklicznych.....	37
3.1.11. Inne potencjalne zastosowania związków tiamakrocyklicznych.....	41
4. Część badawcza.....	43
4.1. Synteza prekursorów do związków makrocyklicznych.....	43
4.1.1. Próba jednoetapowej syntezy 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu.....	43
4.1.2. Synteza 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu.....	44
4.1.3. Synteza 1,2-bis(2-chloroetylotio)-4-metylobenzenu.....	44
4.1.4. Synteza 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu.....	45
4.1.5. Synteza 1,2-bis(merkaptometylo)benzenu.....	45
4.1.6. Otrzymywanie 1,2-bis(2-hydroksyetyloksy)benzenu.....	46
4.1.7. Otrzymywanie 1,2-bis(2-bromoetyloksy)benzenu i 1,2-bis(2-chloroetyloksy)benzenu....	47
4.1.8. Próba otrzymania sulfidu bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylowego].....	47
4.1.9. Synteza 1,5-dibromo-3-tiapentanu.....	48
4.1.10. Próba syntezy 1,2-bis(2-propylo)benzenu i 1,2-benzoditiolu.....	48
4.1.11. Synteza 1,2-bis(2-(O-etyloditiowęglano)etylotio)-4-metylobenzenu i próba otrzymania 1,2-bis(2-tioetylotio)-4-metylobenzenu.....	49
4.1.12. Synteza 1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzenu.....	50
4.1.13. Synteza tosyłowej pochodnej dietanolaminy, N,N-bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylo]-p-toluenosulfonamidu.....	51
4.1.14. Synteza estru dimetylowego kwasu 2,6-pirydynodikarboksylowego, jego redukcja i synteza 2,6-bis(bromometylo)pirydyny.....	51
4.2. Synteza związków tiamakrocyklicznych.....	52
4.2.1. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4-ditia-7-oksacyklonona-2-enu (MeBz[9]aneS ₂ O).....	52
4.2.2. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,7-tritiacyklonona-2-enu (MeBz[9]aneS ₃) i 2,3,11,12-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadeka-2,11-dieniu (bis(MeBz)[18]aneS ₆).....	53
4.2.3. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,7,10-tetratiacyklododeka-2-enu (MeBz[12]aneS ₄) i 2,3,14,15-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-1,4,7,10,13,16,19,22,25-oktatiacyklotetrakoza-2,14-dieniu (bis(MeBz)[24]aneS ₈).....	54

4.2.4. Synteza 2,3,8,9-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-1,4,7,10-tetratiacyklododeka-2,8-dieniu (bis(MeBz)[12]aneS ₄).....	55
4.2.5. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,-ditia-7,10-dioksacyklododeka-2-enu (MeBz[12]aneS ₂ O ₂).....	56
4.2.6. Synteza 2,3-benzo-1,4,-dioksa-7,10-ditiacyklododeka-2-enu (Bz[12]aneO ₂ S ₂).....	56
4.2.7. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-8,9-benzo-1,4,-ditia-7,10-dioksacyklododeka-2,8-dieniu (MeBz[12]aneS ₂ O ₂ Bz).....	57
4.2.8. Próba syntezy 2,3-benzo-1,4-dioksa-7-tiacyklonona-2-enu (Bz[9]aneO ₂ S).....	58
4.2.9. Synteza N-toluenosulfonylo-2,3-(4'-metylobenzo)-1,7-ditia-4-azacyklonona-2-enu (MeBz[9]aneS ₂ N-Ts) i 2,3-(4'-metylobenzo)-1,7-diitia-4-azacyklonona-2-enu (MeBz[9]aneS ₂ N).....	59
4.2.10. Próba syntezy 2,3-(4'-metylobenzo)-6,8-[2,6]pirydyno-1,4-ditia-7-azacykloundeka-2,6-dieniu. Synteza 2,3,11,12-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-6,8,15,17-bis[2,6][2,6]pirydyno-1,4,10,13-tetratia-7,16-diazacyklooktadeka-2,6(7),11,15(16)-tetraenu (bis(MeBz)bis(Py)[18]aneS ₄ N ₂).....	59
4.2.11. Synteza 3,4-(1',2'-benzo)-8,10-(2'',6''-pirydyno)-1,6-ditia-9-azacykloundeka-3,8(9)-dieniu (XyPy[11]aneS ₂ N).....	60
4.2.12. Próba rodnikowego bromowania grupy metylowej w MeBz[9]aneS ₂ O i MeBz[6]aneS ₂	60
4.2.13. Próby utleniania MeBz[9]aneS ₂ O.....	61
4.3. Synteza kompleksów.....	62
5. Struktury krystaliczne.....	63
5.1.1. Struktura kompleksu PdCl ₂ (MeBz[6]aneS ₂).....	64
5.1.2. Struktura kompleksu PdCl ₂ (MeBz[9]aneS ₃).....	66
5.1.3. Struktura kompleksu PtCl ₂ (MeBz[9]aneS ₃).....	68
5.1.4. Struktura kompleksu PdCl ₂ (MeBz[9]aneS ₂ O).....	70
5.1.5. Struktura kompleksu PtCl ₂ (MeBz[9]aneS ₂ O).....	72
5.1.6. Struktura kompleksu NiCl ₂ (H ₂ O)(MeBz[9]aneS ₂ O).....	76
5.1.7. Struktura kompleksu CuCl(MeBz[9]aneS ₃)·0,5H ₂ O.....	79
5.1.8. Struktura kompleksu CuCl ₂ (MeBz[9]aneS ₃).....	83
5.1.9. Struktura dimerycznego kompleksu (CuCl ₂ (MeBz[9]aneS ₂ O)) ₂	85
5.1.10. Struktura dimerycznego kompleksu (CuCl ₂ (MeBz[9]aneS ₂ N)) ₂	88
5.1.11. Struktura tiaeteru koronowego MeBz[12]aneS ₄	90
5.1.12. Struktura kompleksu PdCl ₂ (MeBz[12]aneS ₄)·0,5CH ₃ CN.....	93
5.1.13. Struktura kompleksu [Ag(bis(MeBz)[12]aneS ₄) ₂][ClO ₄].....	98
5.1.14. Struktura soli kompleksowej [Cu(MeBz[12]aneS ₂ O ₂ Bz) ₂][CuCl ₄]·0,5MeOH.....	101
5.1.15. Struktura związku MeBz[9]aneS ₂ N-Ts.....	104
5.1.16. Struktura chlorowodoru związku MeBz[9]aneS ₂ N.....	106
5.1.17. Struktura związku Bz[12]aneO ₂ S ₂	108
5.1.18. Struktura związku XyPy[11]aneS ₂ N.....	111
5.1.19. Struktura związku XyPy[11]aneS ₂ N·HCl·0,8H ₂ O.....	113
5.1.20. Struktura związku bis(MeBz)[18]aneS ₆	116
6. Omówienie wyników analiz spektroskopowych i innych.....	119
6.1. Spektrometria NMR.....	119
6.1.1. Widma MeBz[6]aneS ₂ i jego kompleksu z PdCl ₂	120
6.1.2. Widma ¹ H i ¹³ C NMR związku MeBz[9]aneS ₂ O oraz widma jego kompleksów z PdCl ₂ i PtCl ₂	121
6.1.3. Widma MeBz[9]aneS ₃ i jego kompleksów z PdCl ₂ i PtCl ₂	127
6.1.4. Widma MeBz[12]aneS ₄ i jego kompleksu z PdCl ₂	132

6.1.5. Widma MeBz[9]aneS ₂ N i widma jego kompleksów.....	134
6.1.6. Widma NMR XyPy[11]aneS ₂ N i jego chlorowodoru.....	138
6.2. Spektrometria UV-Vis.....	141
6.2.1. Widma UV-Vis kompleksów PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ ze związkami tiamakrocyklicznymi MeBz[6]aneS ₂ , MeBz[9]aneS ₃ i MeBz[12]aneS ₄	141
6.2.2. Widma UV-Vis kompleksu PdCl ₂ z MeBz[9]aneS ₂ N.....	142
6.2.3. Widma UV-Vis dla CuCl ₂ i MeBz[9]aneS ₂ N.....	143
6.2.4. Widma UV-Vis dla CuCl ₂ oraz Bz[12]aneO ₂ S ₂ i ich mieszanin.....	144
6.2.5. Widma UV-Vis dla CuCl ₂ oraz MeBz[12]aneS ₂ O ₂ Bz i ich mieszanin.....	145
6.2.6. Widma UV-Vis dla CuCl ₂ oraz MeBz[9]aneS ₃ i ich mieszanin.....	146
6.2.7. Widma UV-Vis dla AgClO ₄ oraz bis(MeBz)[12]aneS ₄ i ich mieszanin.....	147
6.2.8. Widma UV-Vis dla związku (MeBz[9]aneS ₂ O, oraz jego mieszaniny z CuCl ₂	148
7. Część eksperymentalna.....	150
7.1. Materiały i metody.....	150
7.2. Preparatyka związków wyjściowych – prekursorów.....	151
7.2.1. Otrzymywanie sulfidu bis(2-bromoetylowego).....	151
7.2.2. Otrzymywanie tosylowej pochodnej dietanolaminy, N,N-bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylo]-p-toluenosulfonamidu.....	152
7.2.3. Otrzymywanie 1,2-bis(bromometylo)benzenu.....	152
7.2.4. Otrzymywanie dibromku benzeno-1,2-bis(metanoizotiuronowego).....	152
7.2.5. Otrzymywanie 1,2-bis(merkaptometylo)benzenu.....	153
7.2.6. Otrzymywanie 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu.....	153
7.2.7. Otrzymywanie 1,2-bis(2-chloroetylotio)-4-metylobenzenu.....	154
7.2.8. Otrzymywanie 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu.....	154
7.2.9. Otrzymywanie 1,2-bis(2-hydroksyetoksy)benzenu.....	154
7.2.10. Otrzymywanie 1,2-bis(2-bromoetoksy)benzenu.....	155
7.2.11. Otrzymywanie 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzenu.....	155
7.2.12. Otrzymywanie estru dimetylowego kwasu pirydino-2,6-dikarboksylowego.....	156
7.2.13. Otrzymywanie 2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyny.....	156
7.2.14. Otrzymywanie 2,6-bis(bromometylo)pirydyny.....	156
7.2.15. Otrzymywanie 1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzenu.....	157
7.2.16. Otrzymywanie 1,2-bis[2-(O-etyloditiowęglano)etylotio)-4-metylobenzenu.....	158
7.2.17. Otrzymywanie 1-chloro-2-izopropylotiobenzenu.....	158
7.2.18. Otrzymywanie 2-[2-(etenylsulfanylo)etoksy]fenolu.....	159
7.3. Preparatyka związków tiamakrocyklicznych.....	159
7.3.1. Otrzymywanie MeBz[6]aneS ₂	159
7.3.2. Otrzymywanie MeBz[9]aneS ₂ O.....	160
7.3.3. Otrzymywanie MeBz[9]aneS ₃	161
7.3.4. Otrzymywanie MeBz[12]aneS ₄ i bis(MeBz)[24]aneS ₈	162
7.3.5. Otrzymywanie MeBz[12]aneS ₂ O ₂	163
7.3.6. Otrzymywanie bis(MeBz)[12]aneS ₄	164
7.3.7. Otrzymywanie Bz[12]aneO ₂ S ₂	165
7.3.8. Otrzymywanie MeBz[12]aneS ₂ O ₂ Bz.....	165
7.3.9. Otrzymywanie MeBz[9]aneS ₂ NTs.....	166
7.3.10. Otrzymywanie MeBz[9]aneS ₂ N.....	166
7.3.11. Otrzymywanie XyPy[11]aneS ₂ N, w postaci chlorowodoru oraz wolnej zasady.....	167
7.3.12. Otrzymywanie bis(MeBz)bis(Py)[18]aneS ₄ N ₂	168

7.4. Preparatyka kompleksów.....	169
7.4.1 Otrzymywanie kompleksu $[\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})]_2$	169
7.4.2. Otrzymywanie kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$	170
7.4.3. Otrzymywanie kompleksu $\text{CuCl}(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	170
7.4.4. Otrzymywanie dimerycznego kompleksu $[\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{S}_2\text{N})]_2$	170
7.4.5. Otrzymywanie soli kompleksowej $\text{Cu}(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_2\text{O}_2\text{Bz})_2\text{CuCl}_4 \cdot \text{MeOH}$	171
7.4.6. Otrzymywanie kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$	171
7.4.7. Otrzymywanie kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$	172
7.4.8. Otrzymywanie kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$	172
7.4.9. Otrzymywanie kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$	172
7.4.10. Otrzymywanie kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[6]\text{aneS}_2)$	173
7.4.11. Otrzymywanie kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4)$	173
7.4.12. Otrzymywanie kompleksu $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$	174
7.4.13. Otrzymywanie kompleksu $\text{Ag}(\text{bis}(\text{MeBz})[12]\text{aneS}_4)_2\text{ClO}_4$	174
7.4.14. Otrzymywanie kompleksu NiCl_2 z $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}$	174
7.4.15. Otrzymywanie kompleksu PtCl_2 z $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}$	175
7.4.16. Otrzymywanie kompleksu PdCl_2 z $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}$	175
7.5. Badania biologiczne wybranych związków tiamakrocyklicznych.....	176
7.5.1. Materiały i metody dotyczące badań biologicznych.....	176
7.5.2. Wyniki.....	177
7.6. Widma NMR prekursorów.....	181
7.6.1. Widma ^1H i ^{13}C NMR sulfidu bis(2-bromoetylowego).....	181
7.6.2. Widma ^1H i ^{13}C NMR tosylowanej dietanolaminy.....	182
7.6.3. Widmo ^1H NMR 1,2-bis(bromometylo)benzenu.....	183
7.6.4. Widmo ^1H dibromku benzeno-1,2-bis(metyloizotiouroniowego).....	183
7.6.5. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(merkaptometylo)benzenu.....	184
7.6.6. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu.....	185
7.6.7. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-chloroetylotio)-4-metylobenzenu.....	186
7.6.8. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu.....	187
7.6.9. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-hydroksyetoksy)benzenu.....	188
7.6.10. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-bromoetoksy)benzenu.....	189
7.6.11. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzenu.....	190
7.6.12. Widma ^1H i ^{13}C NMR 2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyny.....	191
7.6.13. Widma ^1H i ^{13}C NMR 2,6-bis(bromometylo)pirydyny.....	192
7.6.14. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzenu.....	193
7.6.15. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis[2-(etyloditiowęglano)etylotio]-4-metylobenzenu.....	194
7.6.16. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1-chloro-2-izopropylotiobenzenu.....	195
7.6.17. Widma ^1H i ^{13}C NMR 2-[2-(etenylsulfanylo)etoksy]fenolu.....	196
7.6.18. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis[2-(etenylsulfanylo)etoksy]benzenu.....	197
7.7. Widma NMR otrzymanych związków tiamakrocyklicznych.....	198
7.7.1. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)[18]aneS ₆	198
7.7.2. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)[24]aneS ₈	199
7.7.3. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku MeBz[12]aneS ₂ O ₂	200
7.7.4. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)[12]aneS ₄	201
7.7.5. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku Bz[12]aneO ₂ S ₂	202
7.7.6. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku MeBz[12]aneS ₂ O ₂ Bz.....	203
7.7.7. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku MeBz[9]aneS ₂ N-Ts.....	204

7.7.8. Widmo ^1H NMR związku bis(MeBz)bis(Py)[^{18}S] $^4\text{N}_2$	205
8. Tabele z danymi eksperymentalnymi struktur krystalicznych.....	206
9. Podsumowanie i wnioski.....	212
10. Bibliografia.....	215

1. Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest synteza nieopisanych dotąd związków makrocyklicznych należących do grupy eterów koronowych, zawierających atomy siarki i pierścień aromatyczny, a także atomy tlenu lub azotu. Związki tego typu posiadają właściwości kompleksujące wobec szerokiej gamy jonów metali, co czyni je użytecznymi ligandami, mogącymi znaleźć szereg różnorodnych zastosowań. W ramach pracy podjęte zostały próby otrzymywania kompleksów metali z otrzymanymi ligandami. Istotną częścią pracy było uzyskanie monokryształów odpowiednich do wyznaczenia struktur krystalicznych otrzymanych związków makrocyklicznych i ich kompleksów z kationami metali.

Wszystkie zsyntetyzowane związki makrocykliczne i prekursory do ich otrzymania, a także część kompleksów zostały scharakteryzowane za pomocą spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). W trakcie badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostało wykorzystanych także wiele innych metod analitycznych, takich jak spektrometria w podczerwieni (FT-IR), spektrometria w świetle widzialnym i ultrafioletowym (UV-Vis), wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), spektrometria mas (MS).

2. Definicje i skróty stosowane w pracy

Związek makrocykliczny

Według IUPAC makrocykl to makromolekuła o budowie cyklicznej, lub cykliczny fragment makromolekuły. IUPAC zaznacza również, że w literaturze termin „makrocykl” jest też używany dla związków o niskiej masie molekularnej, nie będących formalnie makrocząsteczkami¹. W niniejszej pracy termin „makrocykl” będzie używany w większości przypadków dla cząsteczek niebędących makrocząsteczkami.

Makrocząsteczka

Według IUPAC makrocząsteczka jest cząsteczką o dużej masie molekularnej, której struktura zawiera wielokrotnie powtarzające się jednostki o niskiej masie molekularnej¹.

„Korona”, eter koronowy

Zgodnie z definicją IUPAC, mianem „korony” nazywamy cykliczny ligand zawierający trzy lub więcej miejsc wiążących, zdolnych do wiązania „gościa” w centralnej (lub bliskiej centrum) pozycji. Miejsca wiążące muszą być połączone wiązaniami kowalencyjnymi z resztą układu cyklicznego¹.

Lista skrótów używanych w pracy

Stosowane w pracy skróty nazw związków są zapożyczone z literatury naukowej, bądź są stworzone w sposób analogiczny do nazewnictwa stosowanego w literaturze. Skróty te często są ogólnie przyjętym sposobem nazewnictwa związków chemicznych z rodzaju eterów koronowych. W przypadku „klasycznych” eterów koronowych przyjęto tradycyjne nazewnictwo skrótowe, a w przypadku układów tiamakrocyklicznych przyjęto skrótowe nazewnictwo typu $[n]aneX_mY_k$ gdzie n oznacza ilość atomów tworzących układ cykliczny, X , Y – typ heteroatomu, m , k – ilość danego rodzaju heteroatomów w cząsteczce. Przed (w kilku przypadkach również po) sformułowaniu $[n]aneX_mY_k$

zawarte są skróty określające grupy przyłączone do makrocyklu (np. „MeBz” oznacza grupę metylobenzo, „Xy” – ksylilo, „Py” – pirydylo).

Przykłady skrótów nazw eterów koronowych, obrazujące ogólną ideę ich konstrukcji:

9C3 – 9-korona-3 – 1,4,7-trioksacyklononan

12C4 – 12-korona-4 – 1,4,7,10-tetraoksacyklododekan

15C5 – 15-korona-5 – 1,4,7,10,13-pentaoksacyklopentadekan

18C6 – 18-korona-6 – 1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekan

[9]aneS₃ – tritia-9-korona-3 – 1,4,7-tritiacyklononan

[9]aneS₂O – ditiaoksa-9-korona-3 – 1-oksa-4,7-ditiacyklononan

[18]aneS₆ – heksatia-18-korona-6 – 1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadekan

BZ15C5 – benzo-15-korona-5 – 2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoksacyklopentadeka-2-en

DB18C6 – dibenzo-18-korona-6 – 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadeka-2,11-dien

DCH18C6 – dicykloheksano-18-korona-6 – 2,3,11,12-dicykloheksano-1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekan

Bz[9]aneS₃ – benzo-tritia-9-korona-3 – 2,3-benzo-1,4,7-tritiacyklonona-2-en

Skrótowe nazwy związków otrzymanych w ramach pracy:

MeBz[6]aneS₂ – 6-metylo-2,3-dihydro-1,4-benzoditian

MeBz[9]aneS₃ – 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4-ditia-7-oksacyklonona-2-en

MeBz[12]aneS₄ – 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,7,10-tetratiacyklododeka-2-en

bis(MeBz)[24]aneS₈ – 2,3,14,15-bis(4',4''(5''))-metylobenzo)-1,4,7,10,13,16,19,22,25-oktatiacyklotetrakoza-2,14-dien

MeBz[9]aneS₂O – 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4-ditia-7-oksacyklonona-2-en

bis(MeBz)[18]aneS₆ – 2,3,11,12-bis(4',4''(5''))-metylobenzo)-1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadeka-2,11-dien

bis(MeBz)[12]aneS₄ – 2,3,8,9-bis(4',4''(5''))-metylobenzo)-1,4,7,10-tetratiacyklododeka-2,8-dien

MeBz[12]aneS₂O₂ – 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,-ditia-7,10-dioksacyklododeka-2-en

Bz[12]aneO₂S₂ – 2,3-benzo-1,4,-dioksa-7,10-ditiacyklododeka-2-en

MeBz[12]aneS₂O₂Bz – 2,3-(4'-metylobenzo)-8,9-benzo-1,4,-ditia-7,10-dioksacyklododeka-2,8-dien

MeBz[9]aneS₂N-Ts – N-toluenosulfonylo-2,3-(4'-metylobenzo)-1,7-ditia-4-azacyklonona-2-en

MeBz[9]aneS₂N – 2,3-(4'-metylobenzo)-1,7-diitia-4-azaacyklonona-2-en

bis(MeBz)bis(Py)[18]aneS₄N₂ – 2,3,11,12-bis(4',4''(5''))-metylobenzo)-6,8,15,17-bis[2,6]
[2,6]pirydyno-1,4,10,13-tetratia-7,16-diazacyklooktadeka-2,6(7),11,15(16)-tetraen

XyPy[11]aneS₂N – 3,4-(1',2'-benzo)-8,10-(2'',6''-pirydyno)-1,6-ditia-9-azacykloundeka-3,8(9)-dien

Rozpuszczalniki i często stosowane odczynniki:

DCM – dichlorometan

DMF – dimetyloformamid

THF – tetrahydrofuran

DMSO – dimetylosulfotlenek

DMA – dimetyloacetamid

HMPA – heksametylofosforamid

TEA – trietyloamina

BuOH, n-BuOH – n-butanol

AcOEt – octan etylu

MeCN – acetonitryl

PhCN – benzonitryl

MeOH – metanol

EtOH – etanol

IPA – izopropanol

PhOH – fenol

TsCl – chlorek kwasu p-toluenosulfonowego

Ts – grupa p-toluenosulfonylowa

OTf – anion triflanowy – anion trifluorometanosulfonylowy

COD – 1,5-cyklooktadien

DME – 1,2-dimetoksyetan

DBPO – nadtlenuk dibenzoilu (ang. dibenzoyl peroxide)

AIBN – azobisisobutyronitryl

NBS – N-bromoimid kwasu bursztynowego

Techniki analityczne i inne skróty:

NMR – magnetyczny rezonans jądrowy

EPR – elektronowy rezonans paramagnetyczny

MS – spektrometria mas

ESI-MS – spektrometria mas z jonizacją techniką *electrospray*

EI-MS – spektrometria mas z jonizacją techniką *electron impact*

HPLC – wysokosprawna chromatografia cieczowa

UV-Vis – spektroskopia w świetle UV oraz w świetle widzialnym

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z zastosowaniem transformaty Fouriera

DFT – obliczenia kwantowo-mechaniczne oparte na teorii funkcjonału gęstości elektronowej

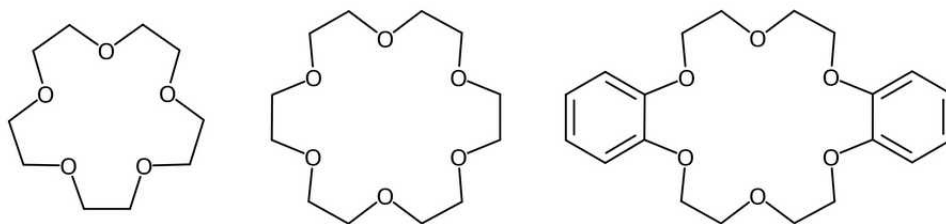
XRD – metoda wyznaczania struktur krystalicznych monokryształów za pomocą pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (ang. X-Ray Diffraction)

XRPD – metoda pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla próbek proszkowych (ang. X-Ray Powder Diffraction)

3. Wstęp

3.1. Związki makrocykliczne zawierające atomy tlenu – etery koronowe

Związki makrocykliczne, nazywane eterami koronowymi są zazwyczaj kojarzone z nazwiskiem Charlesa Pedersena, uhonorowanego Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii za opisanie ich niezwykle użytecznych właściwości. Pierwsze makrocykliczne związki zaliczane do polieterów, tj. pochodne rezorcyny, zostały opisane już w 1937 roku². W latach 50-tych opisane zostały makrocykliczne pochodne furanu, zawierające cztery pierścienie furanowe połączone mostkami metylenowymi³. Szeroka popularyzacja makrocyklicznych polieterów nastąpiła jednak dopiero po publikacji Pedersena⁴. Poza syntezą tych związków zaproponował on również wygodne, uproszczone nazewnictwo tego typu układów. Nazwa „etery koronowe” ma swoje źródło w zbieżności kształtu modeli tych cyklicznych związków z królewską koroną, a także ich charakterystycznym sposobem kompleksowania („koronowania”) kationów metali alkalicznych⁴. Najbardziej rozpoznawalne przykłady związków należących do omawianej rodziny to 18-korona-6, 15-korona-5, dibenzo-18-korona-6, dicykloheksano-18-korona-6. Konstrukcja nazwy zaproponowana przez Pedersena zawiera liczby przedzielone słowem „korona” (w j. ang. „crown”, np. „18-crown-6”), z których pierwsza oznacza ogólną ilość atomów tworzących pierścień makrocykliczny, a druga mówi o ilości atomów tlenu (bądź innych heteroatomów, w przypadku analogów zawierających atomy inne niż węgiel i tlen w pierścieniu). Przykłady popularnych eterów koronowych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1: Struktury typowych eterów koronowych, od lewej: 15-korona-5, 18-korona-6, dibenzo-18-korona-6.

Ogromne i nieprzemijające, mimo upływu czasu, zainteresowanie tą klasą związków wiąże się z ich niezwykle interesującymi właściwościami kompleksującymi. Pedersen dokonał swojego odkrycia

przypadkowo, wydzielając niewielką ilość dibenzo-18-korona-6 z mieszaniny reakcyjnej powstałej w wyniku próby otrzymania innego związku⁴. Zainteresowany niezwykłymi właściwościami kompleksującymi otrzymanej substancji wobec jonów metali alkalicznych, Pedersen zdecydował zająć się otrzymywaniem i badaniem właściwości podobnych cyklicznych polieterów.

Etery koronowe są dobrymi ligandami dla kationów metali alkalicznych i kationów metali ziem alkalicznych. Charakterystyczną, często wzmiankowaną, cechą tych związków jest zależność trwałości kompleksu od dopasowania wielkości „szczeliny” w makrocyklu do wielkości promienia jonowego kationu metalu⁴. W tabeli 1. zestawiono wybrane wielkości luk w pierścieniach eterów koronowych i promienie jonowe kationów wybranych metali.

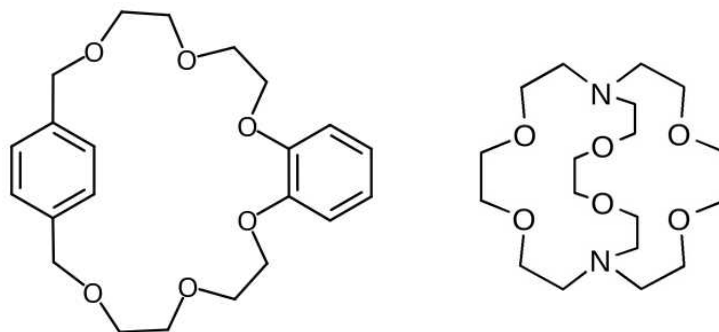
Tabela 1: Zestawienie wielkości luki w eterach koronowych oraz promieni jonowych wybranych metali.

Eter koronowy	Średnica luki, [Å] ⁵	Kation	Średnica kationu, [Å] ⁶
12C4	1,2-1,5	Li ⁺	1,18
15C5	1,7-2,2	Na ⁺	1,98
BZ15C5	1,7-2,2	Ba ²⁺	2,70
18C6	2,6-3,2	K ⁺	2,74
DB18C6	2,6-3,2	Rb ⁺	3,04
DCH18C6	2,6-3,2	Cs ⁺	3,34
21C7	3,4-4,3		

Prosta zależność trwałości kompleksu od dopasowania rozmiarów kationu i luki w pierścieniu eteru koronowego jednak nie zawsze jest prawdziwa^{7,8}. Obserwuje się istotny wpływ rodzaju rozpuszczalnika i przeciwjonu na selektywność kompleksowania^{7,9}. Stworzenie jednolitego zestawienia stałych kompleksowania dla większej liczby eterów koronowych i kationów jest zadaniem bardzo trudnym ze względu na ogromną różnorodność metod pomiarowych i warunków pomiarów używanych przez autorów prac badawczych⁹.

Zdolność selektywnego tworzenia stabilnych kompleksów z kationami metali I i II grupy przez etery koronowe i ich przenoszenia do rozpuszczalników organicznych może być wykorzystywana w procesach ekstrakcji jonów tych metali. Przykładem może być ekstrakcja promieniotwórczych izotopów cezu i strontu (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr), które powstają w czasie rozpadu ²³⁵U w trakcie pracy reaktorów jądrowych. Dicykloheksano-18-korona-6 i jego pochodne zawierające przyłączone do pierścieni cykloheksanowych łańcuchy alifatyczne okazały się skutecznymi ekstrahentami dla jonów strontu^{10,11}. Bis-4,4'(5')(t-butylo)cykloheksano-18-korona-6 jest dobrym ekstrahentem do oznaczania zawartości radioaktywnego strontu w glebie¹². W przypadku kationów cezu, odpowiednie do ich ekstrakcji okazały

się dibenzo-21-korona-7, dicykloheksano-21-korona-7 i ich pochodne z przyłączonymi do pierścieni łańcuchami alifatycznymi^{10,13}. Dobierając odpowiednie rozpuszczalniki i przeciwjony udaje się uzyskać dobre współczynniki ekstrakcji dla jonów strontu i cezu¹⁰. Innym obiecującym ekstrahentem radioaktywnego cezu z zanieczyszczonej wody jest związek o-benzo-p-ksylilo-22-korona-6¹⁴ (z lewej strony rys. 2).



Rys. 2: Z lewej strony: o-benzo-p-ksylilo-22-korona-6. Z prawej strony: kryptand[2.2.2].

Bis-4,4'(5')(t-butylo)cykloheksano-18-korona-6 okazuje się skutecznym czynnikiem ekstrakcyjnym dla uranu, występującego w postaci anionowego kompleksu $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ - w tym przypadku eter koronowy koordynuje kation hydroniowy H_3O^+ , zapewniając dobrą lipofilowość przeciwjonu¹⁵.

3.1.1. Znaczenie odkryć związanych z makrocyklicznymi polieterami

Ideę oddziaływań międzycząsteczkowych opisał J. D. van der Waals w drugiej połowie XIX w., a koncepcja oddziaływań typu „zamek-klucz” została zaproponowana w 1894 r. przez Fischera¹⁶. Dopiero Cram i Lehn rozwinęli koncepcję chemii supramolekularnej, a prace Pedersena, Crama i Lehna wywołały wzrost zainteresowania tą dziedziną chemii.

Jean Marie Lehn – jako pierwszy – otrzymał związki należące do klasy kryptandów, poprzez wprowadzenie atomów azotu do eteru koronowego, które pozwalają na rozgałęzienie struktury makrocyklu, w efekcie czego możliwe staje się np. otrzymanie układów bicyklicznych i wielocyklicznych. Nazwa kryptand (ang. cryptand) wywodzi się od słowa krypta (ang. crypt), przez zdolność „zamknięcia” cząsteczki gościa (np. kationu metalu alkalicznego) wewnątrz wnęki gospodarza (kryptandu). Kryptand[2.2.2] (z prawej strony rys. 2) umożliwił dokonanie spektakularnego

odkrycia – izolację krystalicznego związku zawierającego aniony sodu (Na^+), $[\text{Na}(2.2.2\text{-kryptand})]^+\text{Na}^+$, pierwszego przykładu anionu metalu alkalicznego, stabilnego w temperaturze pokojowej^{17,18}. Zarówno kompleksy metali alkalicznych z eterami koronowymi jak i kryptandami umożliwiają także wyizolowanie tzw. elektrydów, czyli soli, w których rolę anionów pełnią elektrony¹⁹.

Donald Cram zajmował się syntezą cyklofanów – związków zawierających układy aromatyczne połączone łańcuchami alifatycznymi w układ cykliczny. Następnie, po publikacjach Pedersena, Cram zajął się badaniem niekowalencyjnych oddziaływań, między innymi w kompleksach eterów koronowych i wprowadził termin oddziaływań typu gospodarz-gość (ang. host-guest chemistry)²⁰. Kompleksy kationów metali z eterami koronowymi mogą być uznawane za najprostsze przykłady oddziaływań typu gospodarz-gość.

Chemia supramolekularna z wykorzystaniem eterów koronowych została rozwinięta między innymi przez Frasera Stoddart'a. Jego prace przyczyniły się do rozwoju nowych koncepcji w chemii – między innymi układów takich jak pseudorotaksany, rotaksany, katenany, czy przełączniki i maszyny molekularne.

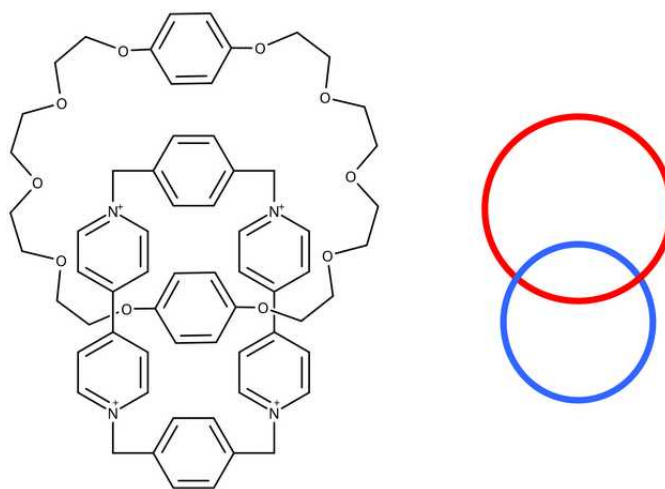
Pseudorotaksany i rotaksany to układy złożone z co najmniej dwóch cząsteczek, gdzie jedna będąca związkiem makrocyklicznym jest „nawleczona” na drugą. Na rys. 3 przedstawiono schematycznie różnicę pomiędzy rotaksanem a pseudorotaksanem. W rotaksanach pierścień makrocykliczny jest mechanicznie zabezpieczony przed oddzieleniem się od cząsteczki stanowiącej oś.



Rys. 3: Poglądowy schemat pseudorotaksanu (z lewej) i rotaksanu (z prawej).

Układy typu pseudorotaksanów często są stabilizowane oddziaływaniami pomiędzy wolnymi parami elektronowymi atomów tlenu, a dodatkowo naładowanym atomem azotu soli amoniowej, lub poprzez koordynację metalu. Związki z grupy rotaksanów budzą spore zainteresowanie²¹⁻²³ – wiele z nich wykazuje aktywność biologiczną (między innymi właściwości cytostatyczne)²⁴. Innym przykładem układów supramolekularnych są katenany, w których co najmniej dwa związki makrocykliczne są ze

sobą powiązane mechanicznie, jak ogniwa łańcucha. Etery koronowe są często używane do konstrukcji tego typu układów²⁵. Ciekawym przykładem katenanu jest układ o nazwie olimpiaden²³, złożony z pięciu pierścieni makrocyklicznych – jego struktura przypomina symbol Igrzysk Olimpijskich (pięć połączonych ze sobą pierścieni). Rys. 4 przedstawia schemat struktury [2]katenanów (z prawej strony), a także przykład układu zawierającego dwa przecinające się pierścienie makrocykliczne, zbudowanego z cyklicznego układu diparakwatu-bis-p-fenylenowego oraz bis-p-fenyleno-34-korona-10²⁶ (z lewej strony).



Rys. 4: Z lewej strony: przykład katenanu. Z prawej strony: poglądowy rysunek przedstawiający ogólną strukturę [2]katenanów.

W 1987 roku Charls J. Pedersen, Donald J. Cram i Jean-Marie Lehn zostali laureatami Nagrody Nobla w dziedzinie chemii, za „Opracowanie i zastosowanie cząsteczek wykazujących zależne od struktury, silnie selektywne oddziaływania”²⁷. Natomiast Stoddart został uhonorowany Nagrodą Nobla w 2016 r. za „opracowanie i syntezę maszyn molekularnych”, wraz z Jean-Pierrem Sauvagem (który ukończył pracę doktorską pod kierownictwem Jean-Marie Lehna) i Bernardem Feringą.

Zainteresowanie związkami makrocyklicznymi i układami supramolekularnymi ciągle wzrasta, czego przykładem może być wprowadzenie w 2011 roku przez *Międzynarodowe Sympozjum Chemii Makrocyklicznej i Supramolekularnej (ISMSC, International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry)* nagrody imienia Crama, Lehna, Pedersena w dziedzinie chemii supramolekularnej, przyznawanej młodym naukowcom zajmującym się chemią supramolekularną²⁸.

Związki makrocykliczne były i nadal są stosowane jako modele centrów aktywnych enzymów, kanałów jonowych i innych istotnych elementów „maszyny” komórkowej²⁹.

3.1.2. Synteza eterów koronowych

Etery koronowe zazwyczaj są otrzymywane klasyczną metodą Wiliamsona, gdzie halogenek alkilowy ulega reakcji substytucji, a nukleofilem jest anion alkoholany. Stosowane są także inne niż halogenkowe grupy odchodzące, na przykład p-toluenosulfonylowa bądź metanosulfonylowa.

Otrzymywanie związków należących do rodziny eterów koronowych często przysparza wielu trudności, gdyż oprócz związku o oczekiwanej wielkości pierścienia mogą powstawać pierścienie innej wielkości oraz polimeryczne produkty liniowe, często wielkocząsteczkowe²⁹. Typowe podejście do prowadzenia reakcji, polegające na zmieszaniu reagentów w stechiometrycznych proporcjach, w dużym stężeniu, w odpowiednim dla reakcji rozpuszczalniku często nie daje dobrych rezultatów - wydajność syntezy oczekiwanego związku makrocyklicznego często jest bardzo niska, a otrzymana mieszanina nastęca dużych trudności podczas jej rozdziału⁴.

Polepszenie wydajności syntez eterów koronowych może zostać osiągnięte za pomocą różnych metod. Często wykorzystywaną strategią syntezy układów makrocyklicznych jest tak zwana metoda wysokich rozcieńczeń^{29,30}, której idea opiera się na zwiększeniu prawdopodobieństwa cyklizacji w obrębie jednej cząsteczki poprzez zmniejszenie prawdopodobieństwa spotkania się dwóch, bądź większej liczby cząsteczek, co prowadziłoby do powstawania produktów polimerycznych.

Charakterystyczną metodą syntezy eterów koronowych jest wykorzystanie tak zwanego efektu matrycowego (ang. template effect). Ideą tej strategii syntetycznej jest wykorzystanie preorganizacji substratów, polegającej na przyjęciu przez nie odpowiednich konformacji dzięki ich zdolności do koordynacji odpowiedniego kationu metalu obecnego w mieszaninie. Przykładowo, podczas syntezy 18-korona-6 rolę matrycy pełnią kationy potasu, pochodzące z KOH, pełniące rolę zasady w tej reakcji³¹. 12-Korona-4 można otrzymać stosując wodorotlenek sodu jako zasadę i nadchloran litu pełniący w tym przypadku rolę matrycy³². Co ciekawe, w przypadku zastosowania samego wodorotlenku sodu związek 12C4 nie powstaje³³. Również użycie samego wodorotlenku litu nie prowadzi do powstania 12C4³³. Kolejnym przykładem wykorzystania efektu matrycowego jest synteza 15-korona-5, którego powstawanie jest faworyzowane w obecności jonów sodu³³.

W literaturze często wspomina się tak zwany „efekt cezowy” (ang. cesium effect), w którym zastosowanie związków cezu jako zasady (zazwyczaj węglanu cezu) pozwala uzyskać większą wydajność reakcji makrocyclizacji, niż w przypadku reakcji z zastosowaniem innych zasad³⁴.

3.1.3. Modyfikacje eterów koronowych

Zastępując atomy tlenu w eterze koronowym innymi atomami elektronodonorowymi, na przykład azotu lub siarki, możliwe jest otrzymanie związków posiadających odmienne właściwości kompleksujące. Zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów oraz zasad Pearsona (HSAB, ang. Hard and Soft Acids and Bases)³⁵, atomy siarki będące miękkimi donorami elektronowymi powinny charakteryzować się powinowactwem do miękkich akceptorów, do których zaliczanych jest wiele kationów metali przejściowych. Dlatego etery koronowe zawierające atomy siarki w miejscu atomów tlenu powinny charakteryzować się silnym powinowactwem do miękkich kationów. Stosując mieszane atomy donorowe w cząsteczce makrocyclicznej, możemy otrzymać ligandy wykazujące powinowactwo do bardzo szerokiej gamy akceptorów.

Do cyklicznych polieterów zawierających atomy azotu w pierścieniu makrocyclicznym należą między innymi wspomniane wcześniej kryptandy, jednak znanych jest także wiele związków z rodziny eterów koronowych, zawierających drugorzędowe atomy azotu, które często są nazywane azaeterami koronowymi³⁶. Makrocycliczne polietera zawierające atomy siarki lub azotu nazywane są odpowiednio tiaeterami koronowymi i azaeterami koronowymi. Nazewnictwo używane w publikacjach często nie jest konsekwentne, bowiem związki makrocycliczne z rodziny eterów koronowych zawierające zarówno atomy tlenu i siarki, czasem są nazywane oksatiaeterami koronowymi, często są również nazywane tiaeterami koronowymi³⁷. Podobnie jest w przypadku makrocycli zawierających atomy azotu, tlenu i siarki – związki takie są nazywane azaoksatiaeterami koronowymi, jednak nierzadko zwane są także azatiaeterami koronowymi³⁸. Związki zawierające atomy siarki i azotu, nie zawierające atomów tlenu także są nazywane azatiaeterami koronowymi³⁹. W dalszej części tekstu dla związków tiamakrocyclicznych przyjęto skrótowe nazewnictwo typu $[n]aneX_m$, gdzie n oznacza ilość wszystkich atomów tworzących pierścień makrocycliczny, X oznacza rodzaj heteroatomu, a m oznacza ilość danych heteroatomów. Przykładowo, $[9]aneS_3$ oznacza 1,4,7-tritiacyklononan.

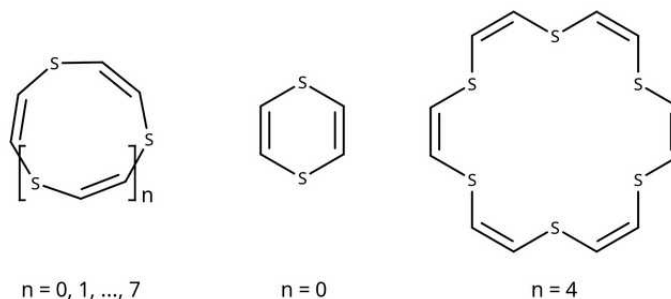
3.1.4. Synteza i właściwości tiaterów koronowych

Doniesienia literaturowe dotyczące makrocyklicznych związków zawierających atomy siarki znacznie wyprzedzają prace Pedersena. Pierwsza wzmianka o otrzymaniu makrocyklicznego układu zawierającego atomy siarki – 1,4,7-tritacyklononanu (skrótowo [9]aneS₃) pochodzi z pracy Mansfelda z 1886 roku⁴⁰. Mansfeld w wyniku reakcji 1,2-dibromoetanu z siarczkiem sodu otrzymał substancję różniącą się właściwościami od 1,4-ditianu, która według niego mogła być związkiem [9]aneS₃. Ray w 1920 roku opublikował artykuł, w którym opisywał otrzymanie [9]aneS₃ w wyniku reakcji 1,2-dibromoetanu z wodorosiarczkiem potasu⁴¹. Jednak Bennet wykazał, że otrzymany przez Ray'a związek to 1,4-ditian⁴². Bennet także odniósł się do pracy Mansfelda, ponownie podważając otrzymanie przez niego [9]aneS₃. W 1934 roku w wyniku reakcji 1,2-dibromoetanu z etanoditiolanem sodu Meadow i Reid otrzymali niewielką ilość związku [18]aneS₆ (siarkowy analog poznanego ponad 30 lat później 18-korona-6), jednak jego właściwości koordynacyjne nie zostały wówczas zauważone⁴³. Począwszy od roku 1969, czyli po upływie 35 lat od ukazania się poprzednich prac, nastąpił wzrost liczby publikacji dotyczących syntezy i właściwości kompleksujących tiaterów koronowych. Niewątpliwie miało to związek z popularyzacją tematyki polieterów cyklicznych, wiążącą się z odkryciami Pedersena i jego publikacjami na ten temat. Sam Pedersen w 1971 r. opublikował swoją pracę na temat makrocyklicznych polieterów zawierających atomy siarki⁴⁴.

W ciągu następnych lat otrzymywane były kolejne tiatery koronowe, doskonalone były także metody ich syntezy. Zastosowanie węglańca cezu w syntezie związków tiamakrocyklicznych zaowocowało istotnym usprawnieniem ich syntez⁴⁵. Pozytywny wpływ węglańca cezu nie jest związany z efektem matrycowym, gdyż wielkość syntetyzowanego pierścienia makrocyklicznego nie ma tutaj znaczenia – przykładem może być otrzymywanie związku [9]aneS₃, gdzie wpływ zastosowania cezu jest bardzo silny⁴⁶. Tiaterowe atomy siarki nie mają dużego powinowactwa wobec atomów metali alkalicznych, co jest kolejnym argumentem przeciwko znaczeniu efektu matrycowego w ich syntezie. Pozytywny wpływ zastosowania związków cezu w charakterze zasady wynika z dużej wielkości jego kationu, co zapewnia słabe tworzenia par jonowych między anionem S⁻ a kationem Cs⁺. Efekt ten jest najsilniejszy w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, takich jak DMF, czy DMSO, gdzie w przypadku zastosowania cezu rozpuszczalnik silnie solwatuje jego kationy, za to słabiej aniony, tworząc „nagie”, silnie nukleofilowe aniony tiolanowe^{46,47}.

Klasyczne etery koronowe mogą być zastosowane jako katalizatory podczas syntezy układów tiamakrocyklicznych. Mieszanina nienasyconych tiaterów koronowych została otrzymana w wyniku

reakcji 1,2-dichloroetyleny z siarczkiem sodu w MeCN, w obecności 15-korona-5⁴⁸. Autorzy za pomocą chromatografii wyizolowali z mieszaniny szereg nienasyconych, cyklicznych związków (rys. 5), z niewielkimi wydajnościami. Dominującym produktem był 1,4-ditiin (rys. 5, n=0). Przykładowo, najlepsza uzyskana wydajność nienasyconego analogu [18]aneS₆ (rys. 5, n=4) po izolacji wyniosła 1,9%, a analogu [21]aneS₇ (n=5) 7,2%.



Rys. 5: Nienasycone tiaetery koronowe - ogólny wzór oraz dwa przykłady.

3.1.5 Właściwości i zastosowania związków z rodziny eterów koronowych, zawierających atomy siarki, tlenu oraz azotu

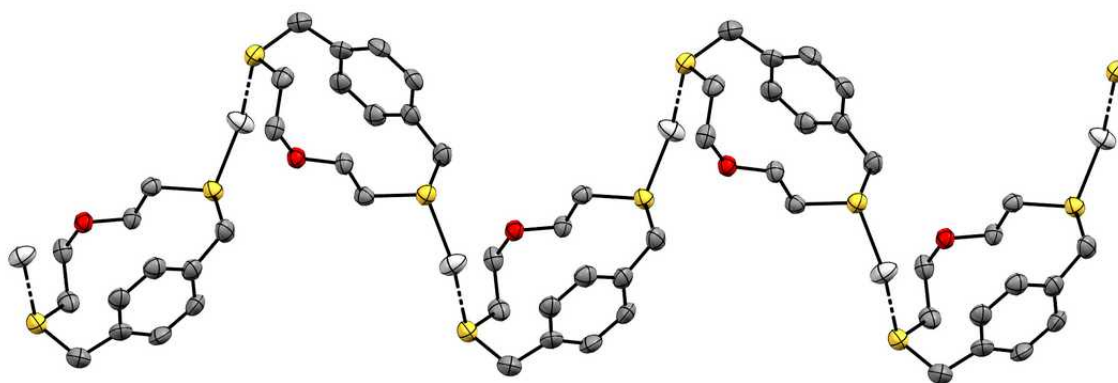
Najbardziej charakterystyczną cechą opisywanych związków makrocyklicznych, zawierających atomy siarki w pierścieniu, jest zdolność tworzenia kompleksów z metalami przejściowymi, w szczególności z tak zwanymi miękkimi akceptorami - np. Ag(I). W przypadku wprowadzenia atomów tlenu oraz azotu do pierścienia makrocyklicznego, możliwe jest otrzymanie ligandów koordynujących wiele różnych metali oraz ich kationów, występujących na różnych stopniach utlenienia. Tiaetery koronowe wykazują zdolność do kompleksowania wielu metali, między innymi: Mo(0), Mo(III), Mn(I), Fe(II), Fe(III), Ru(II), Rh(III), Pd(II), Cd(II), Ag(I), Pt(II), Re(I), Au(I), Hg(II), Pb(II), Re(I), Ni(II), Cu(I), Cu(II), Co(II), Cr(III), Zn(II)⁴⁵. W przypadku oksatiaeterów koronowych, im większy jest udział atomów siarki względem atomów tlenu, tym silniejsze jest powinowactwo oksatiaeteru koronowego wobec miękkich kationów⁴⁹. Ligandy tiamakrocykliczne mogą tworzyć zarówno kompleksy jonowe, jak i molekularne⁵⁰. Wiele z tych kompleksów udaje się otrzymać w postaci krystalicznej.

Wielodonorowe ligandy makrocykliczne dzięki większej sztywności i ograniczonej możliwości zmian konformacji w porównaniu do wielodonorowych ligandów niecyklicznych umożliwiają zachowanie większej selektywności wobec kationów metali⁵¹. Ligandy makrocykliczne często zdolne są do tworzenia kompleksów o większej trwałości, niż analogiczne ligandy niecykliczne. W części przypadków właściwość tą można wytłumaczyć preorganizacją liganda makrocyklicznego - cząsteczka liganda występuje od razu w konformacji zbliżonej do tej, którą ma przyjąć w kompleksie – co zapewnia korzyść energetyczną względem liganda, który musiałby zmienić konformację podczas tworzenia kompleksu⁵². W przypadku ligandów wielodonorowych należy także przytoczyć dobrze znany efekt chelatowy – większe powinowactwo ligandów wielodonorowych wobec koordynowanego kationu w porównaniu do analogicznych ligandów monodonorowych, co można wytłumaczyć korzyścią wynikającą z większego wzrostu entropii, gdy jedna cząsteczka liganda wielodonorowego zastępuje kilka cząsteczek innych ligandów. Wymienione właściwości często są nazywane efektem makrocyklicznym⁵².

W przypadku związków tiamakrocyklicznych wspomniany efekt makrocykliczny (a w szczególności jego aspekt związany z preorganizacją liganda przed utworzeniem kompleksu) często odgrywa mniejszą rolę (lub nie występuje), co jednak nie jest traktowane jako wada tego rodzaju ligandów – cecha to umożliwia wykorzystanie tiaeterów koronowych na wiele innych niż klasyczne etery koronowe sposobów, jak na przykład tworzenie polimerów koordynacyjnych^{51,53}. W odróżnieniu od klasycznych, tlenowych eterów koronowych, makrocykliczne politioetery często charakteryzują się egzocykliczną koordynacją kationów^{51,54,55}. Kationy skoordynowane egzocyklicznie nie znajdują się wewnątrz układu makrocyklicznego, jak w przypadku typowych kompleksów eterów koronowych których przykładem może być kation $[K(18\text{-korona-6})]^+$, lecz nad, bądź obok pierścienia makrocyklicznego^{51,54}. Często spotykane są też układy, w których kation jest koordynowany przez dwie cząsteczki tiaeteru koronowego^{51,56}. Wiele tiaeterów koronowych zawiera jednocześnie zarówno atomy siarki skierowane do wewnątrz jak i na zewnątrz pierścienia⁵⁷. Możliwe jest także utworzenie kompleksu z dwoma różnymi kationami, gdzie jeden z nich przyjmie pozycję wewnątrz makrocyklu, a drugi na zewnątrz⁵³. Opisywana właściwość egzokoordynacji jest spowodowana preferencją przyjmowania przez jednostki -S-CH₂-CH₂-S- konformacji *gauche*, w przeciwieństwie do preferowanej konformacji *anti* w przypadku jednostek -O-CH₂-CH₂-O w klasycznych eterach koronowych^{45,54}. Typowe kąty C-S-C w nienaprzężonych wiązaniach tioeterowych są zbliżone do 100°⁵⁷, podczas gdy w wiązaniach eterowych wartości kątów C-O-C są zazwyczaj w przedziale 110°-120°^{58,59}. Opisywane

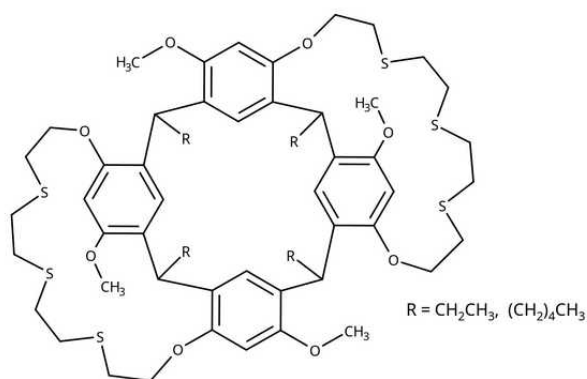
właściwości nie wykluczają jednak możliwości otrzymywania kompleksów, w których atom metalu znajduje się wewnątrz luki pierścienia tiateru koronowego, czego przykładem może być kompleks rutenu(II) lub niklu(II) z [18]aneS₆^{50,54}. Koordynacja wewnątrz pierścienia może także być wymuszona usztywnioną, płaską strukturą makrocyklu, jak w przypadku nienasyconych tiaterów koronowych, w których mostki etenylowe przyjmują konformacje *cis* (rys. 5), co autorzy potwierdzili wyznaczając struktury krystaliczne kilku z otrzymanych związków (rys. 5; n=3, 4, 5, 6, 7)⁴⁸.

Jak zostało wcześniej wspomniane, ligandy zawierające atomy siarki są wykorzystywane do otrzymywania polimerów koordynacyjnych^{51,60}. Przykładem polimeru koordynacyjnego o nieskończenie długim łańcuchu jest związek powstały w reakcji AgPF₆ i 5-oksa-2,8-ditia[9]-p-cyklofanu (rys. 6)⁶¹.



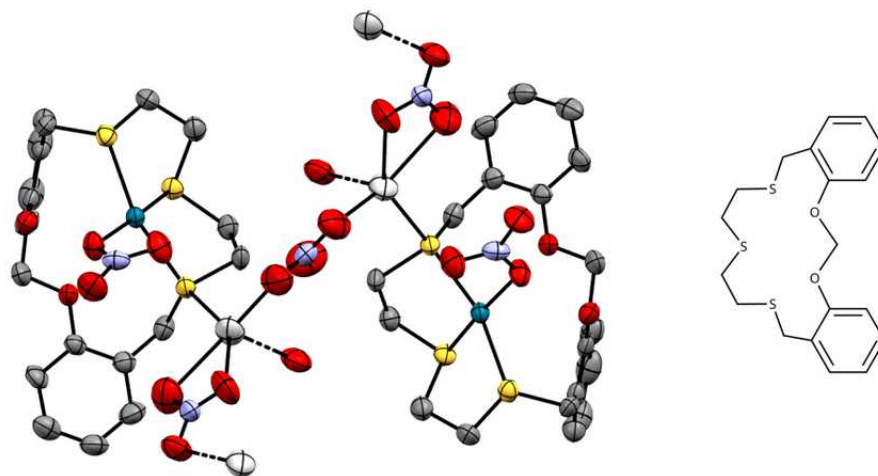
Rys. 6: Struktura krystaliczna nieskończonego polimeru koordynacyjnego. Atomy wodoru oraz aniony PF₆⁻ zostały pominięte. Kolorem żółtym oznaczono atomy S, szarym C, czerwonym O, białym Ag.

Innym przykładem układu z grupy polimerów koordynacyjnych jest związek powstający po zmieszaniu roztworów rezorcyn[4]arenu (rys. 7) zawierającego przyłączone dwa pierścienie tiateru koronowego i trifluorooctanu srebra – autorzy otrzymali polimer koordynacyjny w postaci krystalicznej, w którego strukturze występują kanały wypełnione cząsteczkami rozpuszczalnika⁶².



Rys. 7: Bis-tiakoronowe pochodne rezorcyn[4]areny, wykorzystane do otrzymania polimerów koordynacyjnych.

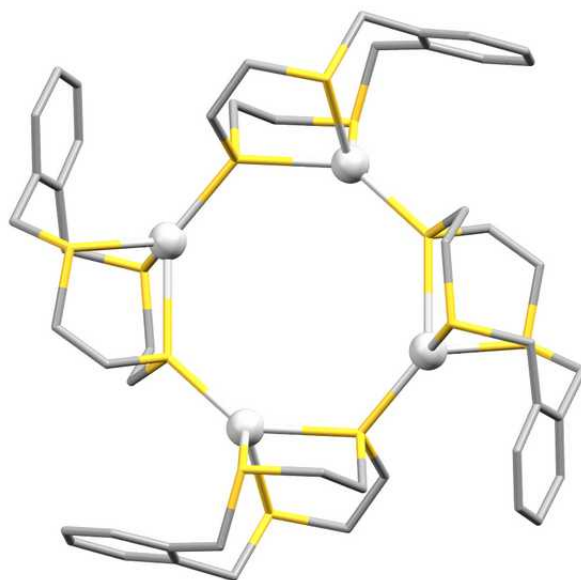
Związki tiamakrocycliczne zdolne są do tworzenia układów kompleksowych, w których jedna cząsteczka liganda koordynuje dwa różne kationy metali. Przykładem takiego układu jest polimer koordynacyjny, oparty o cyjanek miedzi(I), w którym kompleks $[K(1,7\text{-ditia-18-korona-6})_2]^+$ pełni rolę jednostki mostkującej⁶³. Kolejnym przykładem jednoczesnej koordynacji dwóch różnych metali przez tiaeeter koronowy jest związek, w którym atomy Ag są skoordynowane na zewnątrz, a atomy Pd znajdują się wewnątrz pierścienia makrocyclicznego (rys. 8)⁶⁴. Jednostki $Ag(NO_3)$ w tym związku tworzą dwuwymiarową sieć, przypominającą strukturę plastra miodu.



Rys. 8: Po lewej: jednostka asymetryczna kompleksu zawierającego kationy Ag i Pd. Atomy wodoru oraz aniony niekoordynujące pominięto. Kolorem żółtym oznaczono atomy S, szarym C, czerwonym O, białym Ag, niebieskim Pd, fioletowym N. Po prawej: wzór strukturalny liganda tiamakrocyclicznego obecnego w omawianej strukturze.

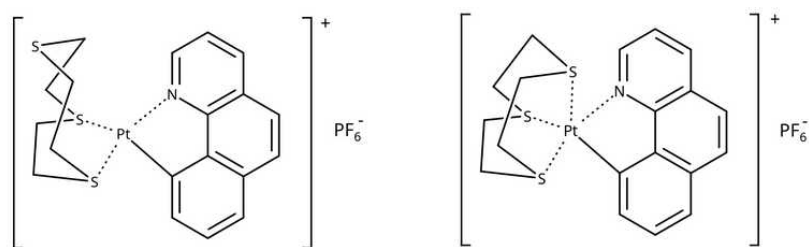
Kolejnymi przykładami kompleksów z ligandami tiamakrocyklicznymi, w których atomy metalu stanowią element mostkujący są cykliczne dimery, trimery, tetramery i heksamery⁵⁵. Autorzy artykułu przeglądowego nazywają te układy związkami metalacyklicznymi, mimo iż według innych źródeł układy metalacykliczne to cykliczne związki zawierające wiązania metal-węgiel⁶⁵.

Rodzaj przeciwjonu (kationu) wywiera silny wpływ na powstawanie tego typu układów polimerycznych. Przykładową strukturę jednego z nich – tetrameryczny układ zawierający mostkujące kationy srebra przedstawiono na rys. 9⁶⁶. Otrzymano także podobne układy z ligandami zawierającymi atomy azotu, siarki i tlenu⁵⁵.



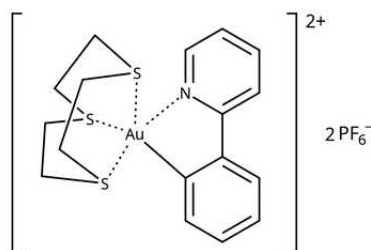
Rys. 9: Struktura krystaliczna związku metalacyklicznego zawierającego 4 atomy Ag i 4 ligandy typu [11]aneS₃⁶⁶. Atomy wodoru, aniony BF₄⁻ oraz cząsteczkę CH₃CN pominięto dla klarowności. Kolorem żółtym oznaczono atomy S, szarym C, białe kule reprezentują jony Ag⁺.

Na rys. 10 przedstawiono dwie formy kompleksu Pt(II) z ligandem [9]ameS₃ oraz cyklometalującym ligandem benzochinolinowym, w którym obydwa sposoby koordynacji kationu srebra przez taaeter koronowy występują w obrębie tego samego kryształu⁶⁷. Autorzy nazywają te sposoby koordynacji egzodentną (z lewej strony rysunku) i endodentną (z prawej strony rysunku), przy czym egzodentna konformacja ligandu jest formą dominującą w przedstawionym kompleksie Pt(II). Autorzy otrzymali także analogiczny kompleks z Pd(II), w którym występuje tylko endodentna forma [9]aneS₃.



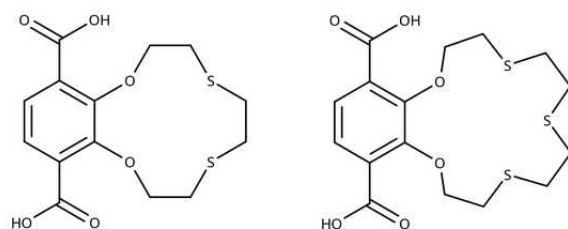
Rys. 10: Kompleks [9]aneS₃ oraz benzo[h]chinoliny z Pt(II), w którym ligand [9]aneS₃ koordynuje atom Pt(II) na dwa sposoby.

Kompleksy złota(III) zawierające ligand cyklometalujący (rys. 11) mogą potencjalnie zostać wykorzystane jako alternatywa *cis*-platyny w chemioterapii, co skłoniło autorów do syntezy kompleksów, zawierających ligand [9]aneS₃ oraz cyklometalujący ligand 2-fenylopirydylowy⁶⁸.



Rys. 11 Przykład kompleksu Au(III) zawierającego ligand [9]aneS₃.

Etery tiakoronowe są także wykorzystywane do otrzymywania porowatych układów typu szkieletów metalo-organicznych (ang. metal-organic-frameworks, MOF)⁶⁹, posiadających wiele interesujących potencjalnych zastosowań – między innymi przy selektywnej absorpcji określonych gazów, czy jako materiały o wysokiej powierzchni wykorzystywane do produkcji superkondensatorów⁷⁰. Otrzymano układy typu MOF w reakcji tiaterów koronowych przedstawionych na rys. 12 z Zn(NO₃)·6H₂O oraz z ZrCl₄⁶⁹.



Rys. 12: Tiaetery koronowe wykorzystane do otrzymania układów typu MOF

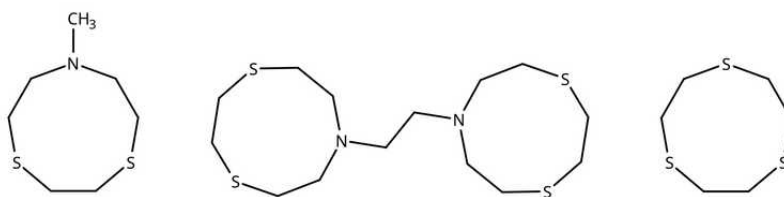
3.1.6. Związki tiamakrocycliczne jako katalizatory

Tiaetery koronowe mogą z powodzeniem zostać użyte jako ligandy dla kationów Ni^{2+} w homogenicznych katalizatorach reakcji krzyżowego sprzężenia odczynników Grignarda⁷¹. Katalizatory te były także testowane pod kątem reakcji enancjoselektywnych⁷¹. Kompleksy metali z tioeterami koronowymi mogą znaleźć zastosowanie jako katalizatory w tak zwanych procesach upłynniania węgla (m.in. w otrzymywaniu benzyny syntetycznej) – kompleksy $[\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3$ z Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} były testowane pod tym kątem z obiecującymi rezultatami⁷². Kompleks $[\text{Pd}([\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3)(\text{OAc})_2]$ wykazuje zdolność aktywowania wiązania C-H w nitrometanie, tworząc kompleks $[\text{Pd}([\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3)(\text{CH}_2\text{NO}_2)_2]$, zawierający rzadko spotykane w obrębie jednej cząsteczki dwa ligandy CH_2NO_2^- , powstałe w wyniku deprotonowania nitrometanu⁷³. Testowano także kompleksy $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{OAc})_2]$ (dppe = 1,2-bis(difenylofosfino)etan) oraz $[\text{Pd}([\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3)(\text{CF}_3\text{COO})_2]$, jednak nie reagowały one z nitrometanem w taki sposób⁷³. Kompleks kaliks[4]ditiakorona-5 wykazuje aktywność katalityczną w reakcji hydrosililowania alkenów z wykorzystaniem tritoksylsilanu⁷⁴. Tiaeter koronowy $[\text{14}]_{\text{ane}}\text{S}_4$ znacząco przyspiesza enzymatyczną reakcję regioselektywnej częściowej hydrolizy octanu 4-acetoksy-2-metylobut-2-enylu⁷⁵. Autorzy tej pracy w innym artykule opisali między innymi syntezę feromonu (atraktanta) mrówek *Myrmica scabrinodis*, (R)-3-oktanolu w reakcji katalizowanej enzymatycznie z wykorzystaniem lipazy pochodzącej z bakterii *Pseudomonas cepacia* i eteru tiakoronowego $[\text{14}]_{\text{ane}}\text{S}_4$ ⁷⁶.

3.1.7. Nietypowe stopnie utlenienia kationów metali, wychwytywanie stanów przejściowych

Etery tiakoronowe cechuje zdolność stabilizacji kationów metali na niskich stopniach utlenienia³⁹, co jest związane z dwojaką naturą kompleksującą atomów siarki, które jednocześnie będąc σ -donorami, mogą także pełnić funkcję π -akceptorów⁶⁰. Ligandy siarkowe sprzyjają powstawaniu kompleksów niskospinowych w przypadku atomów metali na stopniach utlenienia zazwyczaj tworzących kompleksy wysokospinowe⁶⁰. Kompleksy tritiaeeterów koronowych z Pd(II) i Pt(II) często przyjmują nietypową geometrię piramidy tetragonalnej lub wydłużonego oktaedru, w odróżnieniu od standardowej, geometrii płasko-kwadratowej⁷⁷. W tych nietypowych kompleksach występują oddziaływania metal-siarka o dalekim zasięgu, rzędu 2,5-3,3 Å, podczas gdy typowe oddziaływania Pd-S i Pt-S mają długości odpowiednio 2,2-2,3 Å i 2,3-2,4 Å⁷⁷. Tego typu niestandardowa koordynacja

daje się czasami zaobserwować w postaci nietypowego zabarwienia kompleksów – niebieskiego lub zielonego dla Pd(II) i pomarańczowego dla Pt(II)⁷⁷. Możliwe jest także powstawanie kompleksów na nietypowych stopniach utlenienia, jak Pd(III), Pt(III)^{39,77}. Wykorzystanie tlaeteru koronowego i metod elektrochemicznych pozwala zaobserwować nietypowy stan utlenienia rodu, Rh(II)⁵⁴. Ligandy azatiamakrocycliczne także pozwalają na otrzymanie kompleksów na nietypowych stopniach utlenienia. Przykładem mogą być kompleksy niklu na nietypowym dla niego stopniu utlenienia Ni(III), wykazujące właściwości paramagnetyczne – otrzymane poprzez elektrochemiczne, bądź chemiczne utlenianie związków kompleksowych Ni²⁺ z ligandami przedstawionymi na rys. 13³⁹.

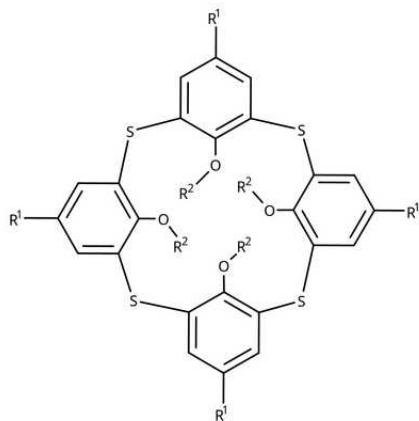


Rys. 13: Makrocycliczne ligandy typu [9]aneS₂N, bis([9]aneS₂N) i [9]aneS₃.

Tlaetery koronowe zostały wykorzystane także do otrzymania innych kompleksów metali na nietypowych stopniach utlenienia – złota(II) i srebra(II). Kompleks złota(II), [Au([9]aneS₃)₂](BF₄)₂ został otrzymany z HAuCl₄ i [9]aneS₃ w roztworze HBF₄, w postaci brązowego oleju⁷⁸. Bezbarwny kompleks [Ag([18]aneS₆)]ClO₄ po utlenieniu HClO₄ daje ciemnoniebieski kompleks [Ag([18]aneS₆)](ClO₄)₂, który został otrzymany w postaci krystalicznej i określono jego strukturę krystaliczną. Związki były analizowane przez autorów między innymi metodą EPR, a wyniki pokrywały się z wynikami obliczeń teoretycznych. Kolejnym przykładem związku złota(II) jest czerwony kompleks Au(II) z 1-oksa-4,7-ditiacyklononanem. Otrzymano go w wyniku reakcji HAuCl₄ z wolnym ligandem [9]aneS₂O w roztworze HBF₄, określili również jego strukturę krystaliczną⁷⁹. Otrzymano także kompleksy złota(I) i złota(III) z tym samym ligandem.

3.1.8. Selektywne ligandy tiamakrocykliczne - separacja kationów metali, zastosowania w chemii analitycznej

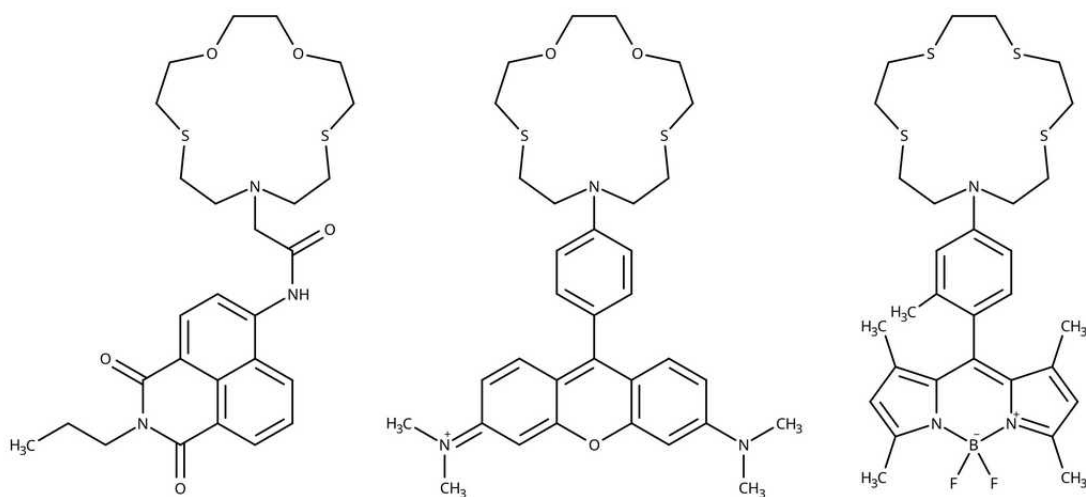
Aktualnie bardzo istotną kwestią jest recykling metali szlachetnych, co jest spowodowane zarówno wzrastającymi ich cenami jak i wprowadzaną w większości krajów polityką ochrony środowiska. Jednym ze źródeł metali szlachetnych stały się elektrośmieci, bogate w srebro, pallad, złoto oraz inne cenne pierwiastki⁸⁰. Związki tiamakrocykliczne mogą znaleźć zastosowania jako selektywne odczynniki do ekstrakcji wartościowych kationów metali. Przykładem takiego zastosowania tiamakrocykli są immobilizowane oksatiaetery koronowe, które wykazują właściwości pozwalające na selektywną separację jonów srebra z jego wodnych roztworów, co może znaleźć zastosowania w odzysku tego metalu szlachetnego np. z roztworów powstałych po wytrawianiu odpadów elektronicznych⁸¹. Tiakaliks[4]areny (rys. 14) są skutecznymi chelatorami kationów Pd²⁺, umożliwiającymi ich szybką ekstrakcję z wodnych roztworów zawierających chlorowódor do rozpuszczalnika organicznego⁸².



Rys. 14: Ogólna struktura tiakaliks[4]arenów testowanych w charakterze chelatorów kationów palladu⁸².

Innym bardzo ważnym zagadnieniem dotyczącym wiązania metali jest wychwytywanie toksycznych jonów metali ciężkich. Związki tiamakrocykliczne są obiecującymi „kandydatami” do tego zadania. Jednym z możliwych sposobów zastosowania układów makrocyklicznych jest ich immobilizacja na fazie stałej, czego przykładem jest polimer zawierający przyłączone, cukrowe pochodne oksatiaeteru koronowego (monotia-15-korona-5)³⁷. Polimer taki posiada duże powinowactwo wobec jonów Pb²⁺, umożliwiając ich selektywne wychwytywanie z wodnych roztworów.

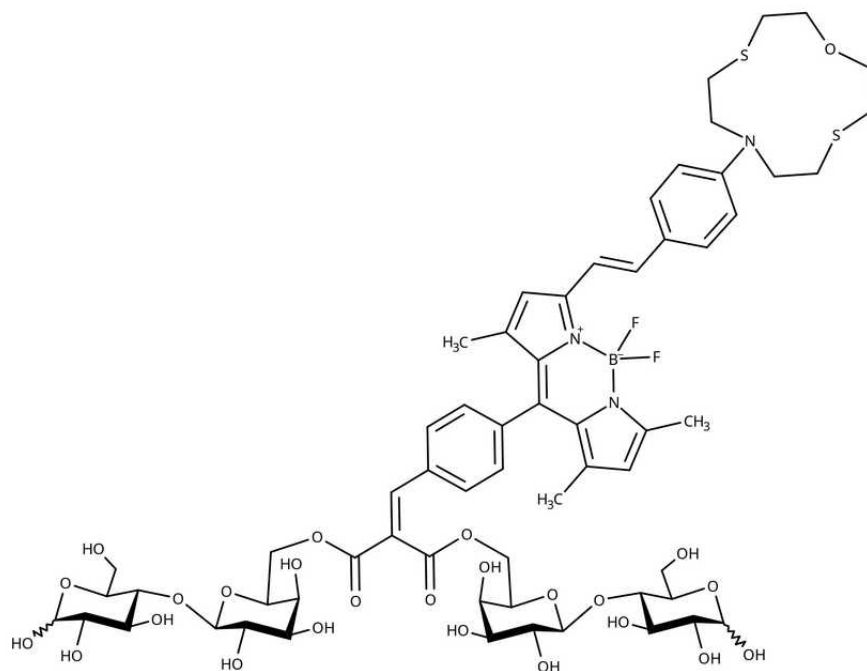
Zdolność ligandów tiamakrocyclicznych do tworzenia kompleksów z metalami szlachetnymi (w szczególności z kationami Ag^+) oraz z kationami metali ciężkich⁸³ jest wykorzystywana do tworzenia różnego rodzaju wskaźników i sond fluorescencyjnych, pozwalających na wykrywanie oraz oznaczanie ilościowe kationów danego metalu^{84,85}. Podczas opracowywania struktur sond fluorescencyjnych często wykorzystywane są metody obliczeń teoretycznych^{84,86}. Na rys. 15 przedstawiono trzy przykłady struktur takich sond, zawierających motyw fluorescencyjny oraz tiamakrocycliczny pierścień pełniący rolę czynnika kompleksującego⁸⁴. Azatiaeter koronowy, zawierający przyłączony fragment fluorescencyjny BODIPY (4,4-difluoro-1,3,5,7-tetrametylo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen), okazuje się skuteczny w wykrywaniu kationów Ag^+ , wykazując fluorescencję w ich obecności (rys. 15, struktura z prawej strony)^{84,87,88}. Membrana fluorescencyjna oparta o immobilizowany w polimerze azatiaeter koronowy (1-aza-4,7,10-tritriacyklododekan), zawierający przyłączony fluorescencyjny motyw dansylamidowy (5-(dimetylamino)naftaleno-1-sulfonamidowy) pozwala na selektywne wykrywanie jonów Ag^+ w szerokim zakresie stężeń⁸⁹. Sonda oparta o barwnik z grupy rodamin z przyłączonym azaditiadioksa eterem koronowym (środkowa struktura na rys. 15) również wykazuje selektywność wobec jonów Ag^+ , posiada przy tym wysoką czułość – limit detekcji wynosi $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ⁸⁶. Może ona także zostać wykorzystywana do wykrywania jonów Ag^+ wewnątrz żywych komórek.



Rys. 15: Przykłady sond fluorescencyjnych zawierających motyw tiazeteru koronowego oraz różne fluorofory.

Innym przykładem układu użytecznego w detekcji metali szlachetnych jest azatrietaer koronowy z przyłączoną cząsteczką antracenu – 11-(9-antracenylo-metylo)-1,4,7-tritia-11-azacyklotetradekan, wykazujący zanik fluorescencji w obecności kationów Pd^{2+} . Określono także strukturę krystaliczną jego kompleksu palladowego z anionem tetrafluoroboranowym⁹⁰. Sonda składająca się z azadioksaditrieteru koronowego, zawierającego przyłączony fluorescencyjny motyw BODIPY wykazuje wysoką czułość wobec Pd^{2+} (limit detekcji wynosi 1,18 ppb)⁹¹. Wykonano także obliczenia teoretyczne, proponując mechanizm działania otrzymanej sondy opierający się na fotoindukowanym transferze elektronów (PET), oraz przetestowano ją pod kątem wykrywania Pd^{2+} w komórkach *MCF-7* w warunkach *in vitro*⁹¹.

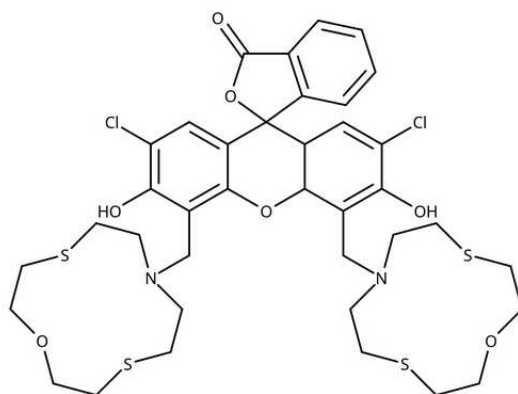
Interesującym przykładem analitycznego zastosowania związków tiamakrocyclicznych jest rozpuszczalny w wodzie fluorescencyjny chemosensor (rys. 16), specyficzny dla jonów Hg^{2+} , oparty o azatiaer koronowy (1-oksa-4,10-ditia-7-azacyklotodekan) z przyłączonym motywem fluorescencyjnym BODIPY⁹². Chemosensor ten zawiera także fragment zapewniający rozpuszczalność w wodzie – dwie cząsteczki laktozy przyłączone poprzez kwas malonowy. Wykazano selektywność chemosensora wobec jonów Hg^{2+} względem 15 innych kationów metali, oraz dobry limit detekcji na poziomie $2 \cdot 10^{-7}$ M.



Rys. 16: Rozpuszczalny w wodzie chemosensor specyficzny wobec Hg^{2+} .

Kolejnym przykładem wskaźnika czułego wobec kationów Hg^{2+} jest układ zawierający fluorescencyjny motyw BODIPY z dwoma przyłączonymi do niego pierścieniami azaoksataeteru koronowego (1-aza-4,13-ditia-7,10-dioksacyklopentadekan)⁹³. Pierwszy z pierścieni azataeteru jest przyłączony za pośrednictwem łącznika p-fenylenowego w pozycji 8 układu BODIPY, a drugi za pośrednictwem łącznika p-styrylowego w pozycji 5. W obecności jonów Hg^{2+} wskaźnik wykazuje silne przesunięcie maksimów absorpcji oraz fluorescencji w zakresie światła widzialnego, oraz silny wzrost intensywności fluorescencji. Testowano odpowiedź wskaźnika wobec 10 innych kationów metali, czym potwierdzili jego wysoką selektywność wobec jonów Hg^{2+} . Innym przykładem zastosowania związków tiamakrocyclicznych jest sensor światłowodowy, opracowany w oparciu o azataeter koronowy zawierający przyłączony fluorescencyjny motyw kumarynowy, selektywny wobec jonów Hg^{2+} , który zaczyna wykazywać fluorescencję w obecności jonów rtęci(II)⁹⁴.

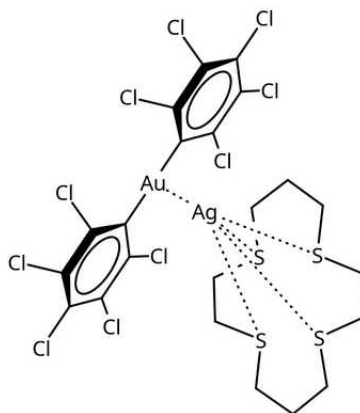
Pochodna chlorowanej fluoresceiny (rys. 17), zawierająca dwa przyłączone motywy azaoksataeterowe (1-oksa-4,10-ditia-7-azacyklododekanowe) może być wykorzystana jako selektywna sonda fluorescencyjna o wysokiej czułości, pozwalająca na wykrywanie kationów Cu^{2+} . Jej działanie opiera się na zjawisku zaniku fluorescencji w obecności tych kationów³⁸.



Rys. 17: Sonda fluorescencyjna dla Cu^{2+} - azaoksatiamakrocycliczna pochodna fluoresceiny.

Kolejnym przykładem wskaźnika do oznaczania kationów Cu^{2+} opartego o związek tiamakrocycliczny jest 1-aza-4,7,10,13-tetratiacyklopentadekan z przyłączonym do azotu motywem 1-pirenometylenowym, wykazujący liniową zależność osłabienia fluorescencji wraz ze wzrostem stężenia kationów miedzi (II)⁹⁵.

Interesującym przykładem związków kompleksowych metali szlachetnych z ligandami tiamakrocyklicznymi jest szereg układów składających się z kationu srebra koordynowanego przez tiaetery koronowe: [9]aneS₃, [14]aneS₄, [24]aneS₈, w których występują oddziaływania argentoaurofilowe Au-Ag (przykład na rys. 18). Układy tego typu wykazują luminescencję w ciele stałym⁹⁶.

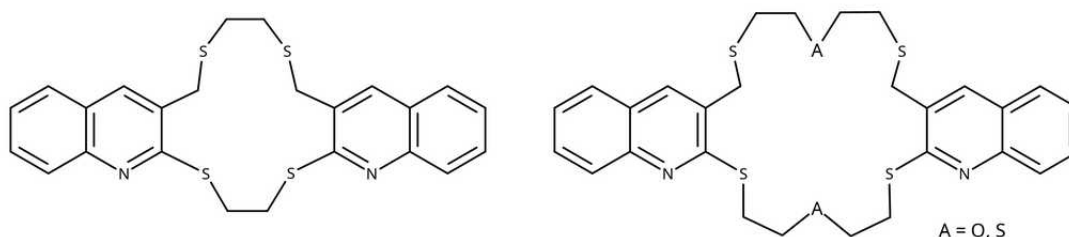


Rys. 18: Przykład układu zawierającego oddziaływanie argentoaurofilowe, z atomem srebra koordynowanym przez tiaefer koronowy [14]aneS₄.

3.1.9. Aktywność biologiczna związków tiamakrocyklicznych

Związki tiamakrocykliczne mogą także znaleźć zastosowania w biotechnologii oraz medycynie. Kompleks RhCl₃ z 1-aza-4,7-dithiacyklononanem wykazuje silną aktywność cytostatyczną *in-vitro* wobec linii komórek nowotworowych *NuTu-19* i *Ovepi*⁹⁷. Szereg kompleksów Rh(III) z tiaeferem koronowym 9S3 oraz różnymi bidentnymi ligandami aza-heterocyklicznymi został przetestowany pod kątem aktywności cytostatycznej *in-vitro* na liniach nowotworu piersi *MCF-7*, nowotworu jelita grubego *HT-29* oraz immortalizowanej linii komórkowej *HEK-293*. Kompleksy [RhCl([9]aneS₃)L]²⁺, gdzie L to dipirydo[3,2-a:2',3'-c]fenazyna lub 2,2'-bipirymidyna wykazują silną aktywność cytostatyczną wobec testowanych linii komórkowych⁹⁸. Badane kompleksy rodu(III) wykazują także zdolność indukowania apoptozy w linii komórkowej *Jurkat*⁹⁹. Dobre właściwości antyproliferacyjne wobec badanych linii komórkowych wykazuje także kompleks [RhCl([9]aneS₃)(1,4-ditian)]²⁺, niezawierający ligandów azotowych⁹⁹.

Chlorkowe kompleksy Rh(III) i Ir(III) z prostymi tiaeeterami koronowymi [9]aneS₃ i [9]aneS₂O były testowane pod kątem wiązania się z DNA grasicy cielęcej oraz zdolności do cięcia plazmidu *pBR322* pod wpływem światła. Kompleks RhCl₃([9]aneS₃) okazuje się zarówno dobrze wiązać z testowanym fragmentem DNA jak i wykazuje zdolność cięcia testowanego plazmidu podczas naświetlania światłem UV (254 oraz 350 nm)¹⁰⁰. Kompleks rutenu(II) z tiaeeterem koronowym [9]aneS₃ został wykorzystany w połączeniu z szeregiem pochodnych tetrafenyloporfiryny, zawierających 4 dołączone aminowe fragmenty koordynujące (między innymi grupy bipyrydyłowe) do stworzenia nowych substancji o silnych właściwościach cytostatycznych i fototoksycznych wobec linii komórkowej *MDA-MB-231*, potencjalnie możliwych do zastosowania w terapii fotodynamicznej¹⁰¹. Kompleksy rutenu(II) z ligandem tiamakrocyklicznym [9]aneS₃, RuBr₂([9]aneS₃)(DMSO) i RuI₂([9]aneS₃)(DMSO) nie wykazują właściwości cytotoksycznych, jednak zatrzymują rozprzestrzenianie się silnie inwazyjnych komórek nowotworowych linii *MDA-MB-231*¹⁰². Otrzymane zostały tiaeetery koronowe zawierające motyw chinoliny, o strukturach przedstawionych na rys. 19¹⁰³. Wykazują one duże powinowactwo wobec kationów Hg²⁺, a także wobec Ag⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺. Testowano otrzymane układy makrocykliczne pod kątem aktywności biologicznej – nie wykazują one właściwości bakteriobójczych, wykazują jednak niewielką cytotoksyczność wobec linii komórek *MDA MB-231*¹⁰³.

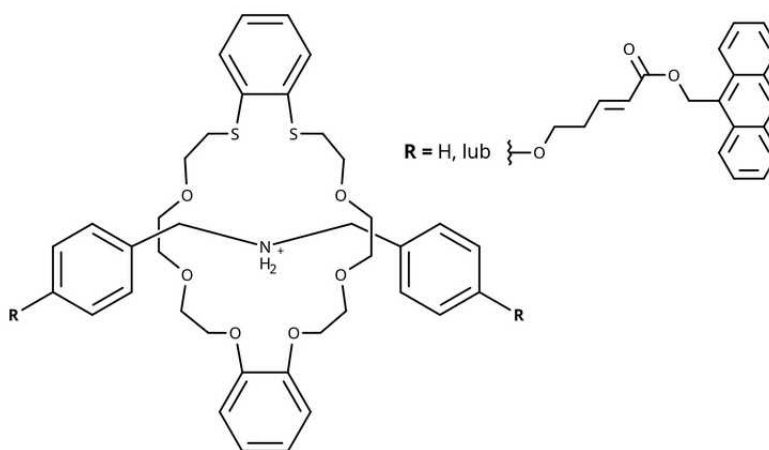


Rys. 19: Chinolinowe tiaeetery koronowe.

Tiaeetery koronowe tworzą kompleksy z technetem, na przykład [Tc([9]aneS₃)₂](BF₄)₂·CH₃CN¹⁰⁴, [TcNCl([14]aneS₄)]TcNCl₄¹⁰⁵. Związki tego rodzaju mogą znaleźć zastosowania w radioobrazowaniu nowotworów¹⁰⁴.

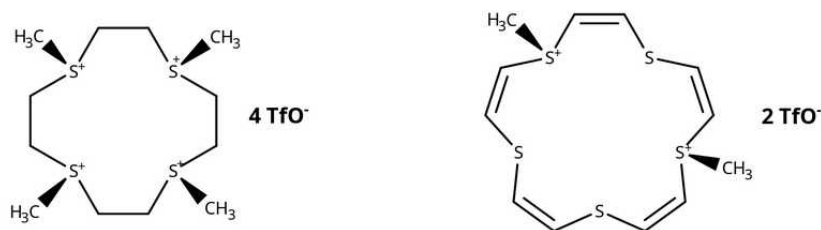
3.1.10. Chemia supramolekularna związków tiamakrocyklicznych

Związki tiamakrocykliczne mogą być użyte do otrzymywania układów supramolekularnych, czego przykładami są pseudorotaksan i rotaksan¹⁰⁶. Stosując metodą HR-ESI-MS zaobserwowano spontaniczne powstawanie pseudorotaksanu w roztworze tiaeteru koronowego ditia-24-korona-8 i soli dibenzyloamoniowej (rys. 20, R=H). Następnie, poprzez zastosowanie grup zakańczających (rys. 20, R = pochodna antracenu) zsyntetyzowano rotaksan. Przetestowano także możliwość cyklicznego rozbijania i ponownego tworzenia pseudorotaksanu (rys. 20, R=H). Dodając PdCl₂(COD) do roztworu pseudorotaksanu powodowano jego rozbicie (uwolnienie kationu dibenzyloamoniowego oraz powstanie kompleksu tiaeteru koronowego z PdCl₂). Następnie, dodając PPh₃ wymuszano ponowne powstanie pseudorotaksanu (oraz kompleksu PdCl₂(PPh₃)₂). Stężenia i rodzaj składników mieszaniny monitorowano techniką NMR. Cykl taki był powtarzany czterokrotnie.



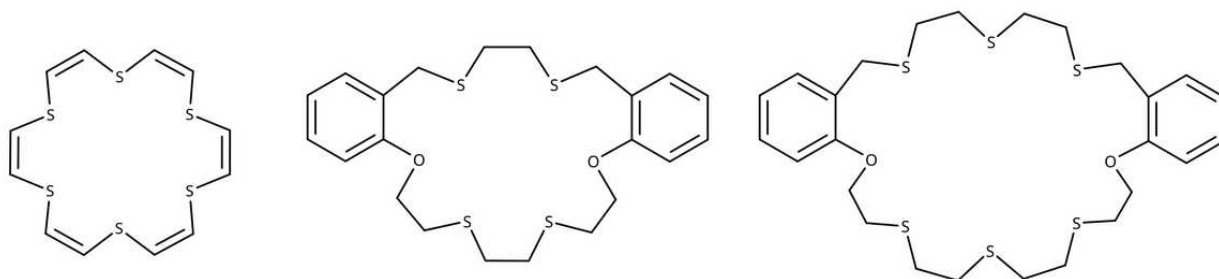
Rys. 20: Pseudorotaksan (R=H), oraz rotaksan. Anion pominięto.

Otrzymano również metylowane tiaetry koronowe, zawierające trzeciorzędowe kationy siarki (przykłady na rys. 21)¹⁰⁷. Wyznaczone zostały struktury krystaliczne dla trzech z tych związków. Otrzymano niektóre ze związków w postaci określonych izomerów (rys. 21). Związki tego typu mogą być potencjalnie wykorzystane w chemii supramolekularnej jako cząsteczki gospodarza dla anionów.



Rys. 21: Metylowane pochodne eterów tiakoronowych.

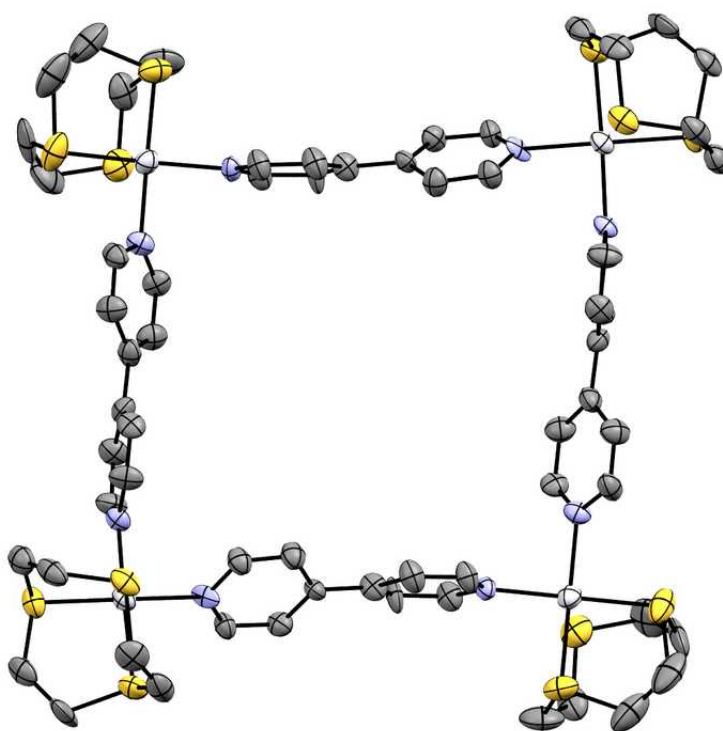
Zaobserwowano powstawanie supramolekularnych kompleksów La@C_{82} (fullerenu C_{82} zawierającego zamknięty wewnątrz atom lantanu) z nienasyconymi tiaeterami koronowymi (przykład tiaeteru na Rys. 22 – związek pierwszy) w roztworze nitrobenzenowym¹⁰⁸. Powstały układ jest kompleksem donorowo-akceptorowym (kompleksem z przeniesieniem ładunku - CT, ang. charge transfer), w którym cząsteczka metalofullerenu La@C_{82} występuje w postaci anionu¹⁰⁸. Potwierdzono powstawanie tych układów supramolekularnych metodami UV-Vis, EPR i elektrochemicznymi¹⁰⁸. Inne związki tiamakrocycliczne (rys. 22, związek drugi i trzeci) także tworzą supramolekularne addukty z fullerenem C_{60} oparte na zjawisku CT, co zostało potwierdzone metodą UV-Vis¹⁰⁹. Układy tego rodzaju mogą w przyszłości zostać wykorzystane do konstrukcji ogniw fotowoltaicznych¹⁰⁹. Modele supramolekuł zbudowanych z nienasyconego tiaeteru koronowego i metalofullerenów Ce@C_{82} lub Gd@C_{82} były przedmiotem pracy teoretycznej, dotyczącej obliczeń kinetyki i energii swobodnej transferu elektronów pomiędzy metalofullerenem a związkiem tiamakrocyclicznym¹¹⁰.



Rys. 22: Tiaetery koronowe, tworzące kompleksy z fullerenami.

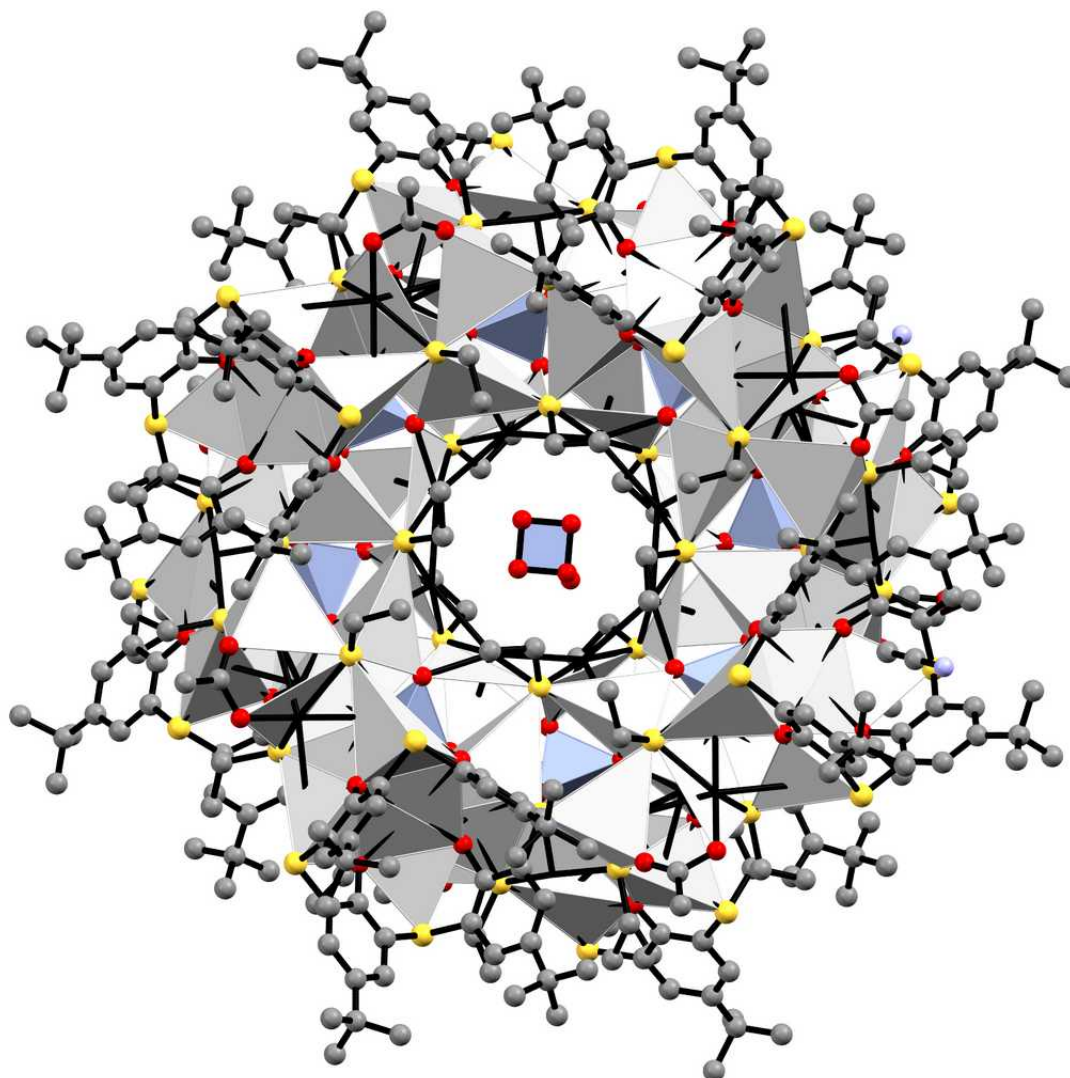
Kolejnym przykładem układów supramolekularnych zawierających w swojej strukturze motyw tiaeteru koronowego są tak zwane kwadraty i trójkąty molekularne^{56,77}. Opisano powstawanie kwadratu molekularnego (rys. 23) w wyniku spontanicznego samouporządkowania cząsteczek¹¹¹. Opisywany

układ jest stabilny w roztworze nitrometanowym, a w MeCN ulega spontanicznemu przekształcaniu w trójkąt molekularny⁵⁶. Układy te w „narożnikach” posiadają jednostki $[\text{Pt}([\text{9}]ane\text{S}_3)]^{2+}$, połączone za pomocą mostkujących ligandów 4,4'-bipirydylowych, a przeciwionami są aniony OTf^- . Opisany kwadrat molekularny w fazie stałej zawiera wewnątrz aniony OTf^- , podczas gdy w roztworze aniony te znajdują się na zewnątrz układu – co potwierdzono za pomocą ^{19}F NMR⁵⁶. Autorzy nazywają cząsteczki $[\text{9}]ane\text{S}_3$ w opisanych układach „ligandami fluksyjnymi” (ang. fluxional ligand), gdyż posiadają one swobodę rotacji, co porównano do „obracających się kół pojazdu” – potwierdzeniem tej właściwości jest obserwacja pojedynczego sygnału w widmie ^{13}C NMR pochodzącego od cząsteczek $[\text{9}]ane\text{S}_3$ ¹¹¹.



Rys. 23: Struktura krystaliczna kwadratu molekularnego. Aniony OTf^- , cząsteczki MeCN, atomy wodoru oraz nieuporządkowane atomy pominięto. Kolorem żółtym oznaczono atomy S, szarym C, białym Pt, fioletowym N.

Innym ciekawym przykładem supramolekuły, opartej o związki tiamakrocycliczne jest układ nazwany przez autorów „nanoklastrem” (rys. 24)¹¹². Układ ten składa się między innymi z ośmiu cząsteczek p-tert-butylotialikaliks[4]arenu, 88 atomów srebra, 9 anionów CrO_4^{2-} , oraz anionów octanowych, etylotiolanowych i cząsteczek rozpuszczalnika. Cały układ przyjmuje kształt toroidalny – autorzy nazywają go mianem „super calix”.

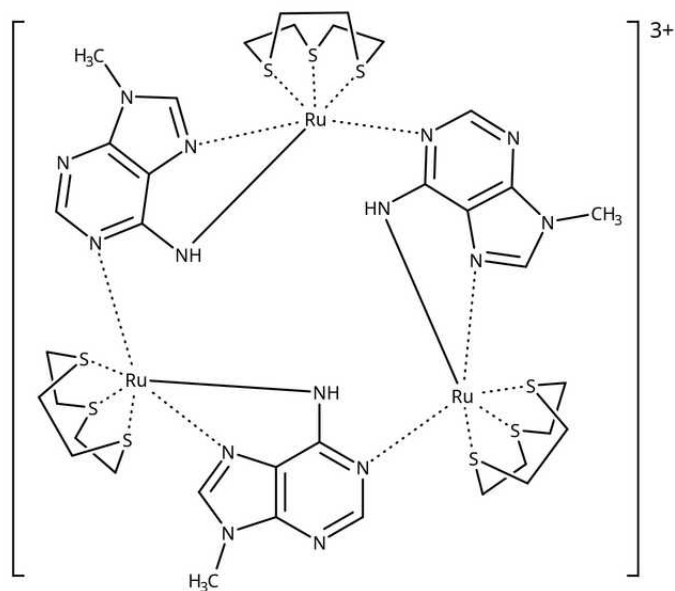


Rys. 24: Struktura krystaliczna jednostki asymetrycznej w kryształach „nanoklastera”, która zawiera między innymi 8 cząsteczek tetratiakaliksarenu i 88 atomów Ag. Szare wielościany przedstawiają skoordynowane atomy srebra, niebieskie – chromu.

3.1.11. Inne potencjalne zastosowania związków tiamakrocyclicznych

Związki tiamakrocycliczne mogą znaleźć zastosowania w dziedzinie elektroniki molekularnej¹¹³⁻¹¹⁵, na przykład do tworzenia układów typu przełączników molekularnych¹¹⁶, oraz czujników molekularnych¹¹⁵. Interesujące są również właściwości samouporządkowania się tiaeeterów koronowych na powierzchni kryształu metalu – [12]aneS₄ i [18]aneS₆ wykazują zdolność spontanicznej samoorganizacji na powierzchni kryształu Au(111) w postaci pojedynczej warstwy zawierającej domeny o wielkości dziesiątków nm, co zostało zobrazowane techniką skaningowej mikroskopii tunelowej¹¹⁵. [9]aneS₃ i [24]aneS₈ także są zdolne do analogicznej samoorganizacji w postaci monowarstwy na powierzchni Au(111)¹¹⁴. Interesującym przykładem związku zawierającego tiaeeter koronowy jest układ metalacykliczny (rys. 25), zawierający trzy kationy Ru, mogące występować na mieszanych stopniach utlenienia (układ typu MV, ang. mixed valence), w którym każdy z kationów rutenu jest koordynowany przez 1,4,7-tritriacyklononan ([9]aneS₃) i dwie cząsteczki 9-metyloadeniny (pełniące rolę mostkującą). Układ ten pełni rolę cząsteczki-gospodarza dla różnych anionów (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), przy czym w zależności od rodzaju obecnego anionu zmieniają się potencjały oksydacyjne kationów Ru, co zostało potwierdzone metodami elektrochemicznymi¹¹³. Autorzy opisują zauważoną zależność przyjmowania przez układ preferowanych stopni utlenienia od rodzaju anionu jako nowe, nieopisane wcześniej zjawisko. Opisywany układ metalacykliczny wykazuje także dobrze widoczne zmiany w widmach NMR oraz UV-Vis, w zależności od rodzaju obecnych anionów. Autorzy sugerują możliwość wykorzystania układów tego typu do tworzenia nowych sensorów pozwalających na wykrywanie anionów, a także do konstrukcji molekularnych bramek logicznych¹¹³.

Tiaeetry koronowe były także przedmiotem teoretycznej pracy, w której zastosowano je w teoretycznym modelu złącza, zbudowanego z kompleksu Fe([9]aneS₃)₂, przyłączonego do dwóch elektrod ze złota. Model ten był przedmiotem obliczeń, których wyniki wskazują na wykazywanie przez taki układ dwóch trwałych w temperaturze pokojowej stanów (niskospinowego i wysokospinowego), różniących się momentem magnetycznym, przy czym odpowiednio stan niskospinowy zachowuje się jak izolator, a stan wysokospinowy jak przewodnik. Zmianę stanów wywołuje zmiana ciśnienia, lub zewnętrzne pole elektryczne. Układ taki mógłby pełnić rolę molekularnego przełącznika¹¹⁶.



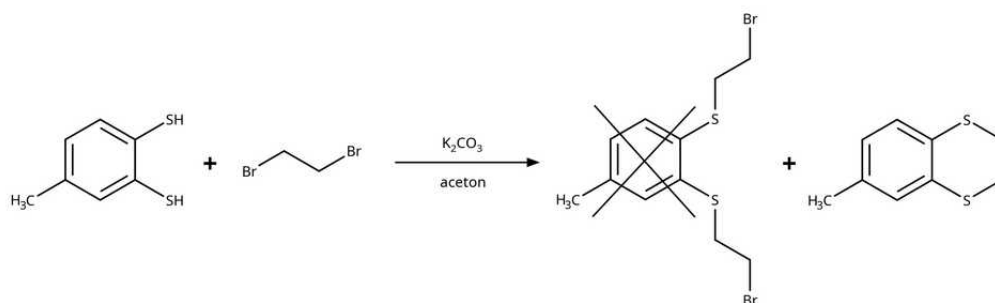
Rys. 25: Układ metalacykliczny w postaci jonu 3^+ , zawierający 3 kationy Ru(II). Układ ten może być odwracalnie utleniony do postaci 4^+ , 5^+ oraz 6^+ . W postaciach 4^+ i 5^+ kationy rutenu występują na mieszanych stopniach utlenienia (II) i (III).

4. Część badawcza

4.1. Synteza prekursorów do związków makrocyclicznych

W celu otrzymania większości z opisywanych w dalszych częściach pracy układów makrocyclicznych, niezbędna była synteza prowadzących do nich substratów. Opisana zostały także niektóre z przeprowadzonych syntez związków, które miały zostać wykorzystane do otrzymywania układów makrocyclicznych, lub kolejnych ich prekursorów, lecz finalnie nie zostały zastosowane. Syntezy te zostały jednak opisane, ze względu na wartość tych związków jako potencjalnych prekursorów w dalszych badaniach nad związkami tiamakrocyclicznymi. Opisane zostały także syntezы, które dały nieoczekiwane rezultaty, bądź niektóre z syntez zakończonych niepowodzeniem. Strukturę wszystkich otrzymanych związków potwierdzono metodami spektroskopowymi.

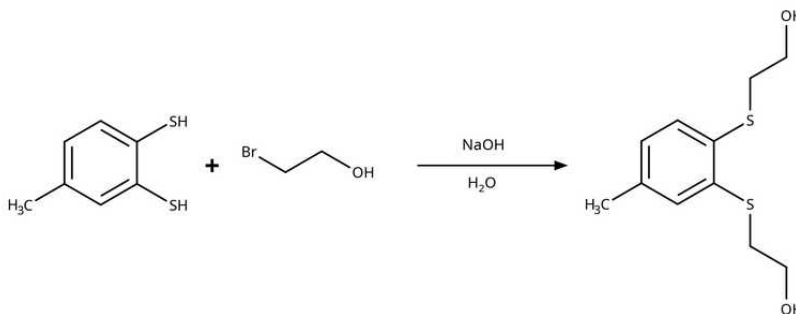
4.1.1. Próba jednoetapowej syntezy 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu



1,2-Bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzen próbowano otrzymać w reakcji tolueno-3,4-ditiolu z pięciokrotnym nadmiarem 1,2-dibromoetanu, jednak otrzymano prawie wyłącznie 6-metylo-2,3-dihydro-1,4-benzoditian - związek ten wyodrębniono w czystej postaci na drodze destylacji próżniowej. Substancję otrzymano w postaci bezbarwnej cieczy o lekkim, charakterystycznym zapachu. Strukturę związku potwierdzono analizą struktury krystalicznej jego kompleksu z PdCl₂.

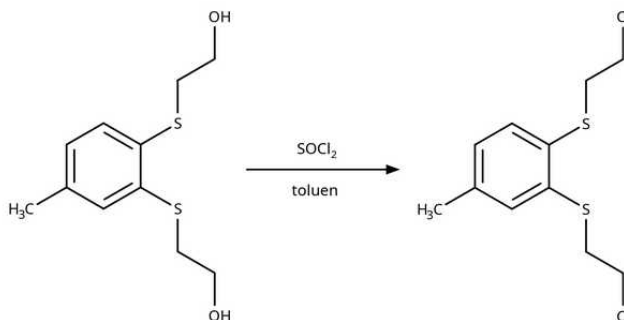
Synteza 6-metylo-2,3-dihydro-1,4-benzoditianu została wcześniej opisana w literaturze, jednak wykorzystano inne warunki – reakcję prowadzono w etanolu, a jako zasady użyto etanolanu sodu¹¹⁷. Związek został też otrzymany w reakcji tolueno-3,4-ditiolu z winylofenyloselenonem w obecności TEA, w DCM¹¹⁸.

4.1.2. Synteza 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu



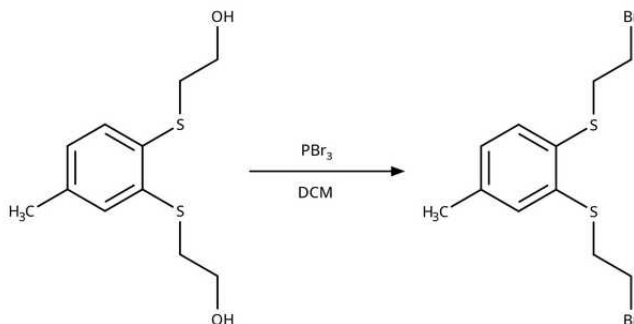
Z powodu niepowodzenia ścieżki jednoetapowej, postanowiono otrzymać 1,2-bis(2-halogenoetylotio)-4-metylobenzen wychodząc z 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu, który otrzymano w wyniku reakcji substytucji nukleofilowej 2-bromoetanolu z tolueno-3,4-ditiolanem sodu, powstającym z tolueno-3,4-ditiolu i wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Surowy produkt o czystości wystarczającej do kolejnych reakcji wyodrębniono poprzez ekstrakcję chloroformem i usunięcie rozpuszczalnika. Oczekiwany diol uzyskano z dobrą wydajnością, w postaci cieczy o bardzo dużej lepkości. Synteza związku była wcześniej opisana w literaturze^{119,120}.

4.1.3. Synteza 1,2-bis(2-chloroetylotio)-4-metylobenzenu



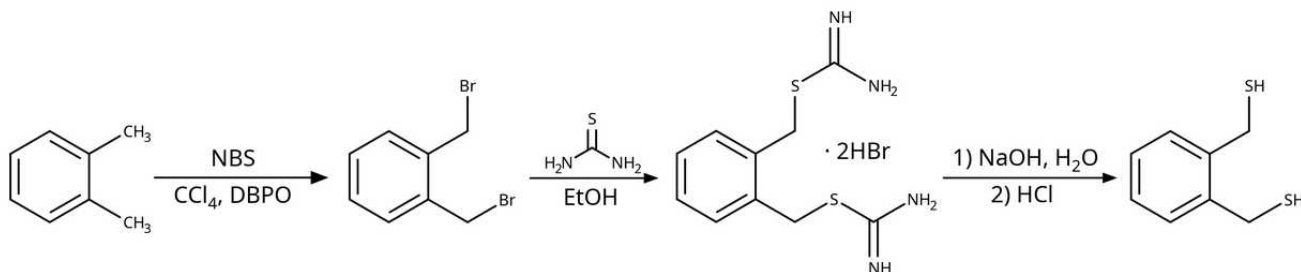
Otrzymany wcześniej diol poddano reakcji z nadmiarem SOCl_2 w toluenie, w wyniku której otrzymano oczekiwany związek. Produkt poddano oczyszczaniu techniką chromatografii kolumnowej, otrzymując go w postaci ciała stałego, z wydajnością 65%. Synteza związku była wcześniej opisana w literaturze¹²⁰.

4.1.4. Synteza 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu



W wyniku reakcji 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu z PBr₃ w DCM i następnym oczyszczeniu produktu metodą chromatografii kolumnowej, otrzymano 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzen z wydajnością ponad 70%, w postaci ciała stałego. Produkt można łatwo dodatkowo oczyścić poprzez rekrystalizację, jednak na potrzeby użycia go jako substratu w następnych reakcjach nie jest to konieczne. Synteza związku nie została wcześniej opisana w literaturze.

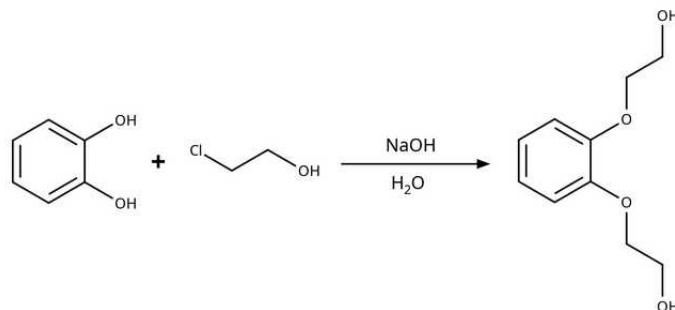
4.1.5. Synteza 1,2-bis(merkaptometylo)benzenu



W pierwszym etapie syntezy, o-ksylen poddano reakcji Wohla-Zieglera (rodnikowego bromowania), stosując NBS w CCl₄, oraz nadtlenuk dibenzoilu jako inicjator reakcji rodnikowej. Synteza 1,2-bis(bromometylo)benzenu tą metodą była wielokrotnie opisywana w literaturze, np.¹²¹. W kolejnym etapie 1,2-bis(bromometylo)benzen poddano reakcji z tiomocznikiem, w EtOH, w temperaturze wrzenia. Czystą sól izotiouroniową uzyskano poprzez jej wykrystalizowanie z mieszaniny poreakcyjnej i przemycie EtOH. Synteza związku została opisana w literaturze¹²². Autorzy stosowali 7-krotnie większą objętość EtOH, a w czasie reakcji produkt ulegał wytrąceniu, co stoi w sprzeczności z obserwacjami poczynionymi w trakcie prowadzenia syntezy w ramach niniejszej pracy. Uzyskana wydajność produktu (97%) jest jednak zbliżona do uzyskanej przez autorów artykułu (94%). 1,2-Bis(merkaptometylo)benzen otrzymano w wyniku reakcji dibromku benzeno-1,2-

bis(metanoizotiuronowego) z wodnym roztworem NaOH i następnym zakwaszaniu roztworu. Związek wyizolowano metodą ekstrakcji, oczyszczono chromatograficznie i dodatkowo poprzez krystalizację z heksanu, otrzymując czystą substancję z wydajnością 74% (względem soli izotiuronowej). Synteza była wcześniej opisana w literaturze¹²², otrzymana przez autorów wydajność produktu względem soli izotiuronowej było nieco gorsza (57%).

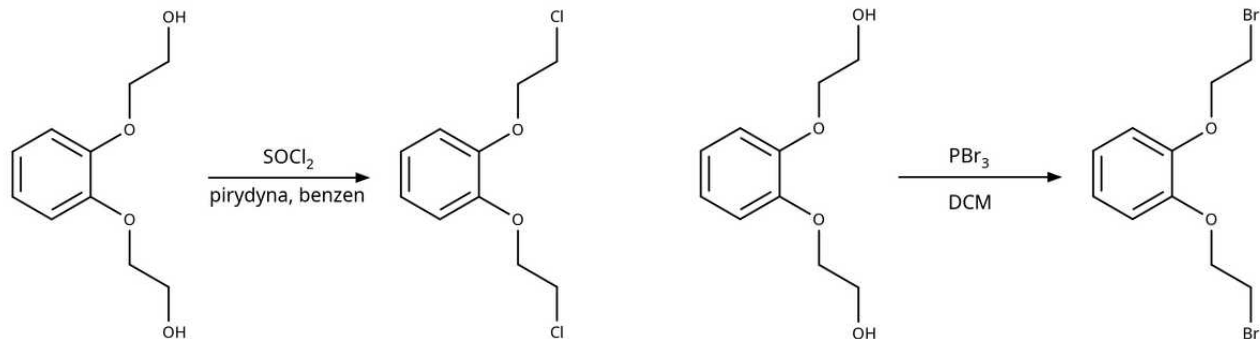
4.1.6. Otrzymywanie 1,2-bis(2-hydroksyetyloksy)benzenu



Synteza 1,2-bis(2-hydroksyetyloksy)benzenu była niejednokrotnie opisywana w literaturze^{123,124}. Przeprowadzono wiele prób reakcji, w różnych warunkach. Jedną z nich było wygenerowanie anionów fenolanowych bezpośrednio w reakcji pirokatechiny z Na, w mieszaninie Et₂O:THF, a następnie reakcji z 2-bromoetanolem. Reakcja ta nie dała oczekiwanego produktu – nie udało się wyizolować oczekiwanego związku. Testowano także reakcję z użyciem K₂CO₃ w CH₃CN i 2-chloroetanolu, która także nie dała obiecującego wyniku – najprawdopodobniej jej głównym produktem był o-(2-hydroksyetyloksy)fenol. W reakcji pirokatechiny z 2-bromoetanolem w obecności NaOH, w wodzie uzyskano wydajność około 20%. Autorzy artykułu¹²³ otrzymali 1,2-bis(2-hydroksyetyloksy)benzen z wydajnością 75%. Przetestowano opisaną przez nich metodę – reakcję w wodzie, w temperaturze wrzenia, z zastosowaniem KOH i dwukrotnego nadmiaru 2-chloroetanolu (dodawanego w porcjach), uzyskując wydajność 50%.

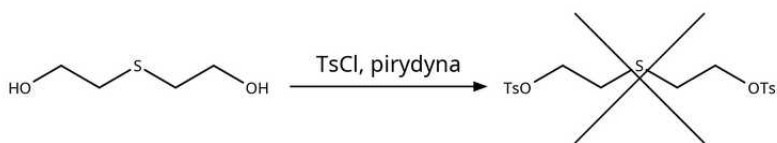
Związek ostatecznie otrzymano w większej skali, w wyniku reakcji pirokatechiny z 2-chloroetanolem (20% nadmiar) w wodzie, w obecności NaOH w temperaturze 70°C. Produkt uzyskano z wydajnością 42%. Metoda stanowi kompromis pomiędzy wydajnością, a stosowanym nadmiarem 2-chloroetanolu.

4.1.7. Otrzymywanie 1,2-bis(2-bromoetyloksy)benzenu i 1,2-bis(2-chloroetyloksy)benzenu



W wyniku reakcji 1,2-bis(2-hydroksyetoksy)benzenu z PBr_3 otrzymano 1,2-bis(2-bromoetoksy)benzen, jednak z bardzo niską wydajnością, wynoszącą 11%. W związku z uzyskiwaniem tak niskiej wydajności, zdecydowano otrzymać chlorkową pochodną. 1,2-Bis(2-chloroetoksy)benzen otrzymano z wydajnością 78%. Synteza związków była wcześniej opisana w literaturze – pochodnej chlorowej m. in. w artykule¹²⁴. W przypadku pochodnej bromowej opisana była synteza innymi metodami – w publikacji¹²⁵, oraz w patencie¹²⁶. Metoda opisana w patencie polega na bezpośredniej reakcji pirokatechiny z 1,2-bromoetanolem w etanolu, w obecności NaOH – przeprowadzono również próbę reakcji tą metodą, jednak nie dała ona oczekiwanego produktu – otrzymano 1,4-benzodioksan.

4.1.8. Próba otrzymania sulfidu bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylowego]

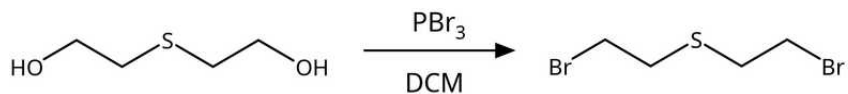


Przeprowadzono próbę otrzymania sulfidu bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylowego] na drodze reakcji sulfidu bis(2-hydroksyetylowego) z chlorkiem kwasu p-toluenosulfonowego w pirydynie. Oczekiwanego związku nie udało się uzyskać.

Związek jest wspomniany w publikacji¹²⁷, gdzie jest używany jako reagent, ale jego synteza ani odnośnik do niej nie pojawia się. Baza Reaxys podaje, że związek jest też wspomniany w patencie¹²⁸, gdzie jest otrzymywany w etapie pośrednim, prowadzącym do znakowanego izotopowo (^{13}C) sulfonu bis(2-metylotioetylowego), a procedura jego syntezy jest jedynie przytoczona w sposób uproszczony. W treści patentu znaleziono jedynie opis dotyczący analogicznego sulfotlenku, dokładnie sulfotlenku

bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylowego], który otrzymywano z sulfotlenku bis(2-hydroksyetylowego) w reakcji z chlorkiem p-toluenosulfonylowym, w mieszaninie pirydyny i DCM.

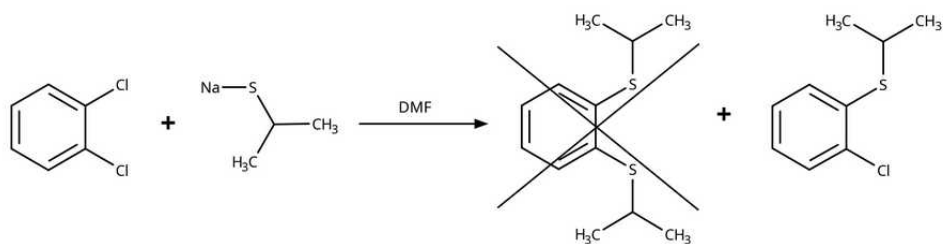
4.1.9. Synteza 1,5-dibromo-3-tiapentanu



Z powodu niepowodzenia w otrzymywaniu sulfidu bis-[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylowego], podjęto syntezę sulfidu bis(2-bromoetylowego). Praca z tego rodzaju związkami wymaga zachowania szczególnej ostrożności, ze względu na ich właściwości parzące i mutagenne. Chlorowy analog, sulfid bis(2-chloroetylowy) jest nazywany gazem musztardowym (mimo że w temperaturze pokojowej jest cieczą), bądź iperytem siarkowym – był on stosowany jako bojowy środek trujący (np. pod Ypres podczas I Wojny Światowej). Analog bromowy posiada niższą prężność par i jest ciałem stałym w temperaturze pokojowej, dzięki czemu praca z nim jest bezpieczniejsza niż w przypadku 1,5-dichloro-3-tiapentanu.

1,5-Dibromo-3-tiapentan otrzymano w wyniku reakcji sulfidu bis(2-hydroksyetylowego) z PBr_3 prowadzonej w DCM. Oczyszczono go chromatograficznie, uzyskując oczekiwany produkt z wydajnością 85%. Synteza związku była wcześniej opisana w literaturze¹²⁹.

4.1.10. Próba syntezy 1,2-bis(2-propylotio)benzenu i 1,2-benzoditiolu

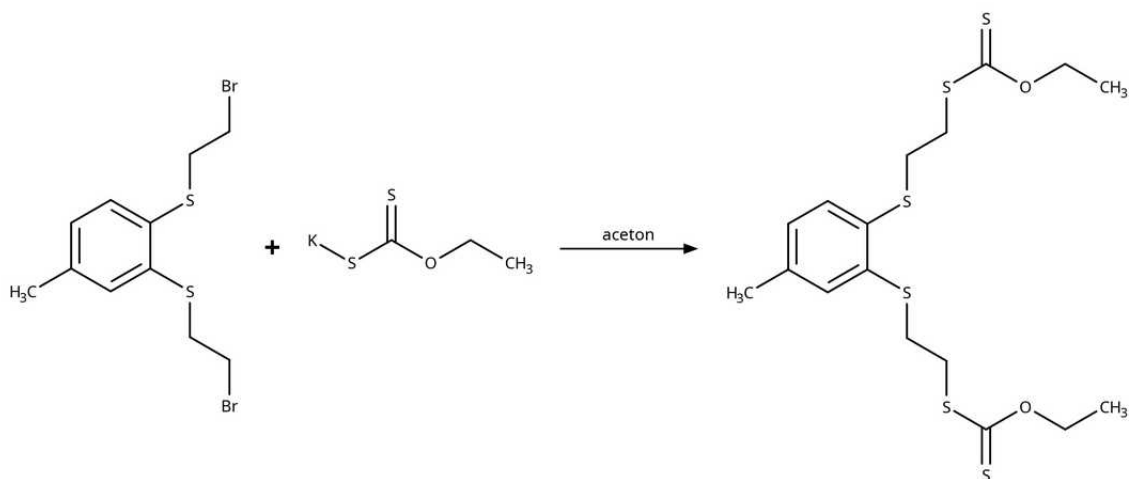


Zgodnie z doniesieniami literaturowymi^{130–132} w wyniku reakcji aromatycznej substytucji nukleofilowej 1,2-dichlorobenzenu z 2-propanotiolanem sodu w DMF, DMA lub HMPA powinien powstawać 1,2-bis(2-propylotio)benzen z dużą wydajnością, który następnie w wyniku reakcji z sodem w DMA (lub HMPA), bądź z naftalidkiem sodu w THF powinien prowadzić do sodowej soli 1,2-benzoditiolu. Metoda ta mogłaby być obiecującym punktem wyjścia do otrzymania kolejnych prekursorów związków tiamakrocyclicznych z motywem o-benzenoditiolowym, ze względu na

możliwość wprowadzenia dodatkowych podstawników do pierścienia benzenowego na etapie 1,2-dichlorobenzenu, lub na etapie 1,2-bis(izopropylotio)benzenu.

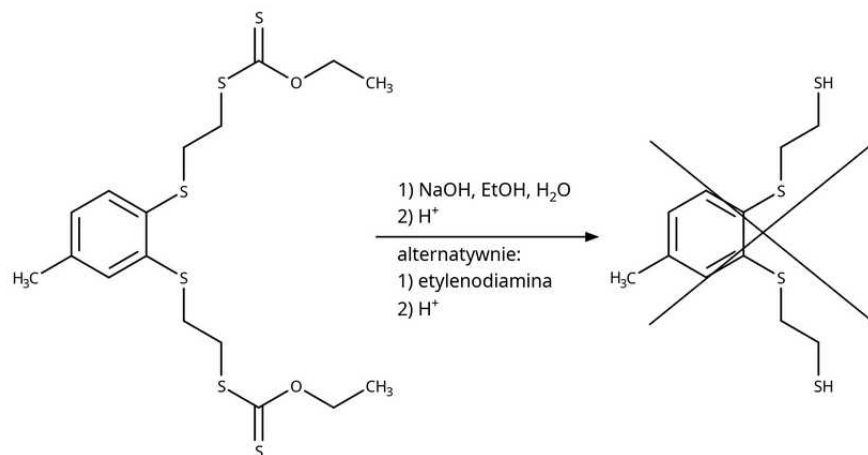
Podjęto próby przeprowadzenia tych reakcji, jednak w pierwszym etapie otrzymywano prawie wyłącznie 1-chloro-2-izopropylotioibenzen, mimo zastosowania warunków mających prowadzić do 1,2-bis(izopropylotio)benzenu^{130,132}. Otrzymany 1-chloro-2-izopropylotioibenzen wyizolowano metodą chromatografii kolumnowej z wydajnością ponad 90%. Zwiększenie nadmiaru izopropylotiolanu sodu i czasu ogrzewania do 90 h, pozwoliło na uzyskanie maksymalnie około 5% wydajność oczekiwanego 1,2-bis(izopropylotio)benzenu, wobec czego porzucono dalszą optymalizację reakcji. Synteza 1-chloro-2-izopropylotioibenzeny była opisana wcześniej w literaturze¹³³.

4.1.11. Synteza 1,2-bis(2-(O-etyloditiowęglano)etylotio)-4-metylobenzenu i próba otrzymania 1,2-bis(2-tioetylotio)-4-metylobenzenu



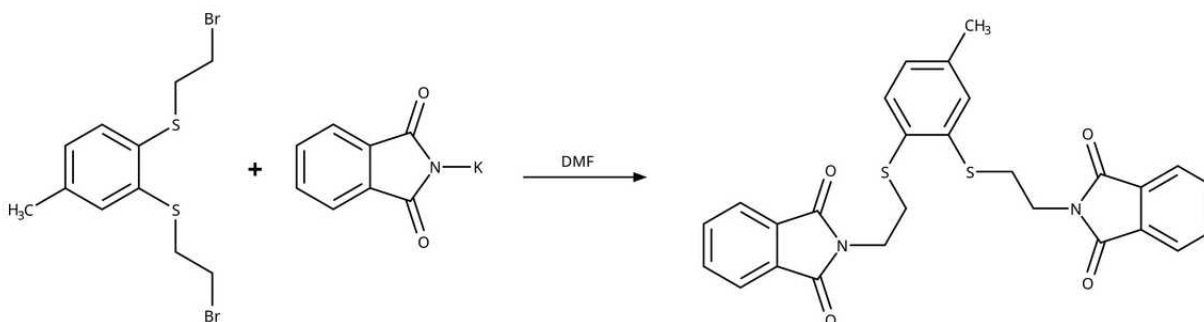
1,2-Bis(2-tioetylotio)-4-metylobenzen mógłby zostać użyty jako prekursor służący do otrzymywania wielu związków tiamakrocyclicznych, zawierających 4 lub więcej atomów siarki. W związku z tym podjęto próbę jego otrzymania – najpierw otrzymano pochodną O-etyloditiowęglanową, z której następnie miał powstać oczekiwany ditiol. Synteza jednak nie powiodła się na etapie izolacji ditiolu. Zgodnie z literaturą, alifatyczne halogenopochodne łatwo reagują z O-etyloditiowęglanem potasu (etyloksantogenianem potasu)^{134,135}. Wobec tego przeprowadzono reakcję 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu z O-etyloditiowęglanem potasu w acetonie, w wyniku której otrzymano 1,2-bis(2-(O-etyloditiowęglano)etylotio)-4-metylobenzen, który wyizolowano metodą chromatografii kolumnowej z wydajnością 55%. Związek ten nie był wcześniej opisany w literaturze.

Następnym krokiem miało być otrzymanie wolnego 1,2-bis(2-merkaptoetylotio)-4-metylobenzenu z otrzymanej wcześniej pochodnej etyloditiowęglanowej. Zgodnie z literaturą, możliwych jest kilka metod. Jedną z nich jest reakcja z aminą, np. etylenodiaminą¹³⁶. Możliwe jest także zastosowanie innej zasady, np. wodnego roztworu wodorotlenku sodu¹³⁷. Inną metodą jest zastosowanie reduktora, np. LiAlH_4 ¹³⁵.



Podjęto próby otrzymywania wymienionego wcześniej ditiolu, w reakcji pochodnej etyloditiowęglanowej z wodorotlenkiem sodu, oraz z etylenodiaminą. Obie próby zakończyły się niepowodzeniem – nie udało się wyizolować oczekiwanego produktu. Może to być spowodowane silną tendencją związku do tworzenia mieszaniny pochodnych disulfidowych, bardzo łatwo powstających w wyniku utlenienia. Związek który próbowano otrzymać, 1,2-bis(2-tioetylotio)-4-metylobenzen, nie był wcześniej opisany w literaturze.

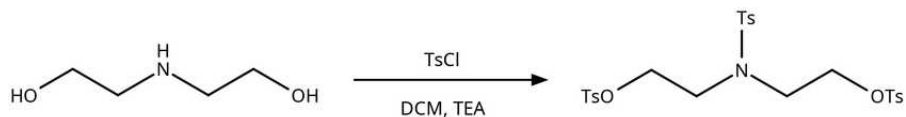
4.1.12. Synteza 1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzenu



W wyniku reakcji ftalimidku potasu z 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenem otrzymano 1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzen, co zostało potwierdzone analizą NMR. Związek ten może

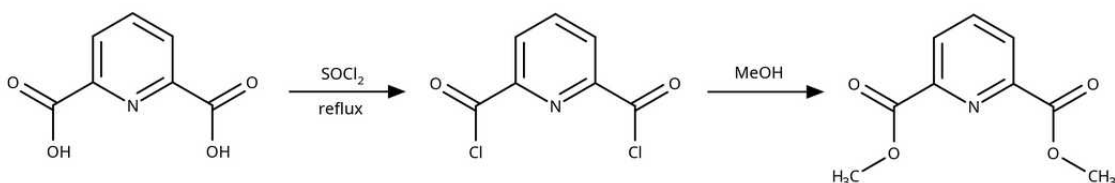
być cennym prekursorem do układów makrocyklicznych zawierających 2 atomy siarki i 2 atomy azotu w pierścieniu. Synteza związku została wcześniej opisana w literaturze¹³⁸.

4.1.13. Synteza tosylovej pochodnej dietanolaminy, N,N-bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylo]-p-toluenosulfonamidu

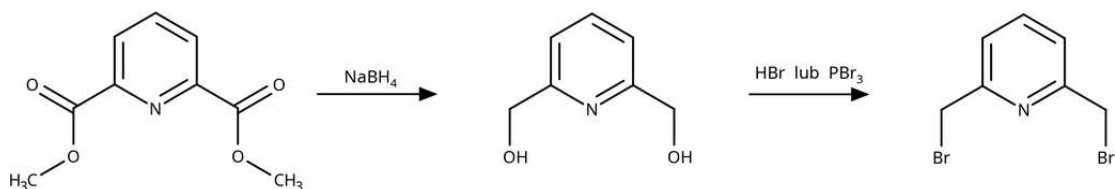


W wyniku reakcji dietanolaminy z chlorkiem p-toluenosulfonylowym w obecności trietyloaminy, stosując DCM jako rozpuszczalnik otrzymano oczekiwany związek i oczyszczono go poprzez przemywanie jego roztworu DCM wodnym roztworem HCl, a następnie wodnym roztworem KHCO₃. Pozwoliło to uzyskać produkt w czystej postaci z wydajnością 81%. Synteza związku została wcześniej opisana w literaturze¹³⁹.

4.1.14. Synteza estru dimetylowego kwasu 2,6-pirydynodikarboksylowego, jego redukcja i synteza 2,6-bis(bromometylo)pirydyny



Kwas 2,6-pirydynodikarboksylowy przeprowadzono w chlorek kwasowy w wyniku reakcji z SOCl₂. Następnie w wyniku reakcji chlorku z MeOH otrzymano ester dimetylowy kwasu 2,6-pirydynodikarboksylowego¹⁴⁰. Temperatura topnienia otrzymanej substancji zgadza się z wartością literaturową¹⁴¹.

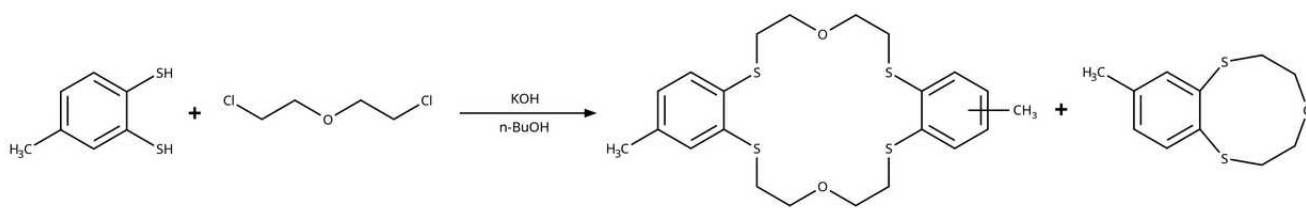


Ester poddano redukcji za pomocą NaBH₄, otrzymując 2,6-bis(hydroksymetylo)pirydynę¹⁴⁰. Następnie w wyniku reakcji z 48% roztworem HBr w wodzie¹⁴², lub w reakcji z PBr₃ w DMF¹⁴³ otrzymano

2,6-bis(bromometylo)pirydynę. Reakcja z PBr_3 w DMF okazała się lepszą metodą – uzyskano większą wydajność i produkt o satysfakcjonującej czystości bez konieczności dodatkowego oczyszczania go metodą chromatografii kolumnowej.

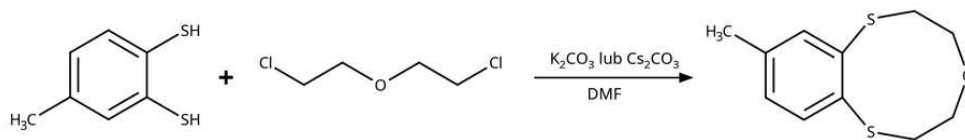
4.2. Synteza związków tiamakrocyclicznych

4.2.1. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4-ditia-7-oksacyklonona-2-enu (MeBz[9]aneS₂O)



Podczas izolacji 2,3,11,12-bis(4',4''(5''')-metylobenzo)-1,4,13,16-tetratia-7,10-dioksacyklooktadeca-2,11-dieniu, otrzymanego w reakcji tolueno-3,4-ditiolu z eterem bis(2-chloroetylowym), prowadzonej w n-BuOH w obecności KOH (metoda opisana przez Pedersena⁴⁴), wydzielono produkt uboczny, 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4-ditia-7-oksacyklonona-2-en, z wydajnością 0,5%. Główny produkt reakcji wyizolowano z wydajnością 6%.

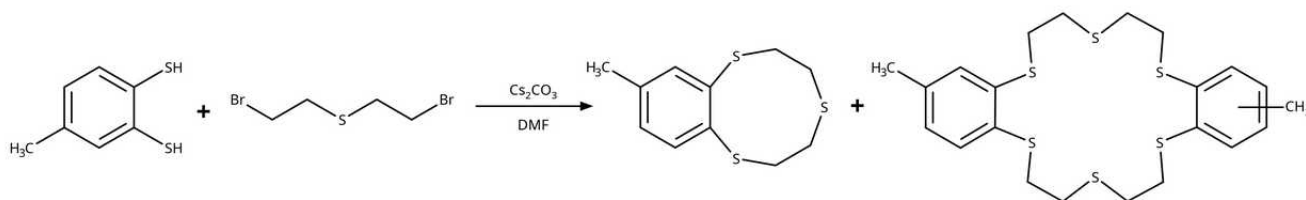
Opracowano ulepszone metody syntezy MeBz[9]aneS₂O, opierające się na technice wysokich rozcieńczeń – roztwór substratów w stosunku molowym 1:1 wkraplano do zawiesiny K_2CO_3 lub Cs_2CO_3 w dużej ilości DMF.



Produkt otrzymano ze znacznie lepszą wydajnością, odpowiednio 30% dla K_2CO_3 i 43% dla Cs_2CO_3 . Substancja po wydzieleniu i oczyszczeniu przez pewien czas ma postać lepkiego oleju, który spontanicznie krystalizuje po pewnym czasie – rzędu kilku dni, a nawet tygodni. Po zaszczepleniu oleju niewielką ilością już zestalonego związku wydzielonego z poprzednich syntez następuje szybka

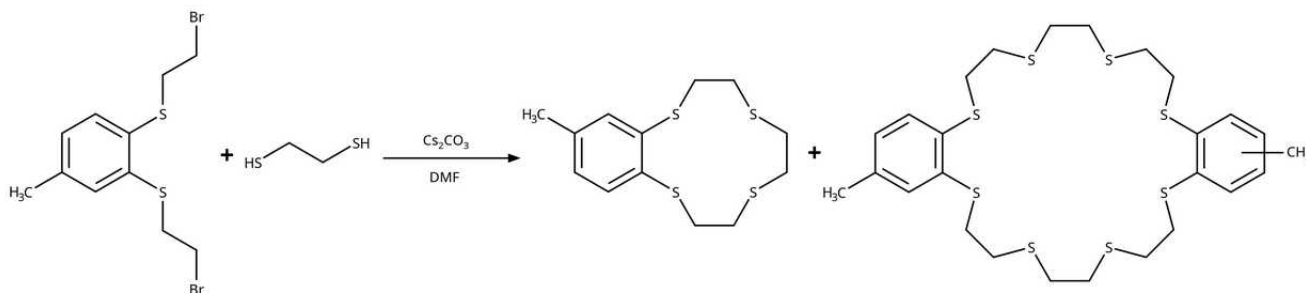
krystalizacja, w ciągu kilku minut. Strukturę związku potwierdzono dodatkowo analizą struktur krystalicznych kilku jego kompleksów (z CuCl_2 , PdCl_2 , PtCl_2 , NiCl_2). Interesujące właściwości przechładzania się tego związku zostały dokładniej opisane w artykule¹⁴⁴, wraz z opisem jego syntezy (związek ten nie był wcześniej wzmiankowany w literaturze), badaniami dynamiki molekularnej i analizą konformacyjną. Ponadto, związek ten w obecności CuCl_2 wykazuje właściwości cytostatyczne, co zostało opisane w rozdziale 7.5.

4.2.2. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,7-tritacyklonona-2-enu ($\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$) i 2,3,11,12-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadeka-2,11-dienu ($\text{bis}(\text{MeBz})[18]\text{aneS}_6$)

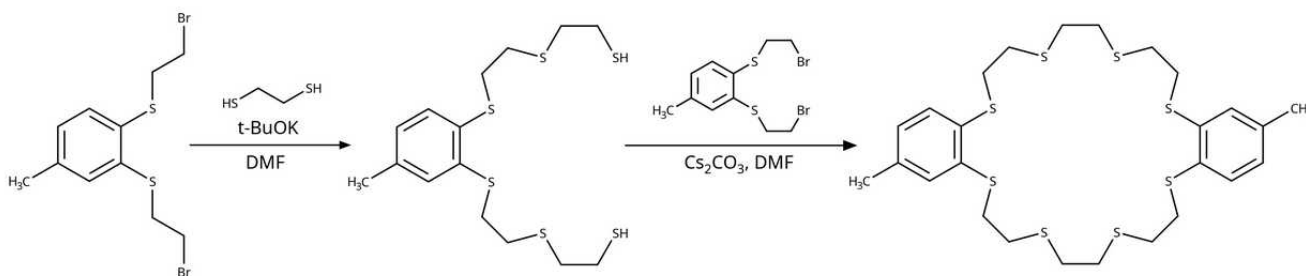


$\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$ otrzymano w wyniku reakcji równomolowych ilości tolueno-3,4-ditiolu i 1,5-dibromo-3-tiapentanu, prowadzonej w warunkach wysokiego rozcieńczenia w DMF , w obecności Cs_2CO_3 . Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie, co jednak pozwoliło otrzymać produkt zanieczyszczony niewielką ilością jego dimeru, $\text{bis}(\text{MeBz})[18]\text{aneS}_6$. Zaobserwowano iż związki te znacznie różnią się rozpuszczalnością w CH_3CN – $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$ jest bardzo dobrze rozpuszczalny, a $\text{bis}(\text{MeBz})[18]\text{aneS}_6$ jest praktycznie nierozpuszczalny, co pozwoliło rozdzielić te substancje na drodze zwykłego sączenia. Związek $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$ otrzymano z wydajnością 55%. Nie określono wydajności $\text{bis}(\text{MeBz})[18]\text{aneS}_6$, ze względu na straty podczas oczyszczania chromatograficznego. Strukturę $\text{bis}(\text{MeBz})[18]\text{aneS}_6$ potwierdzono analizą jego struktury krystalicznej, a strukturę $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$ potwierdzono analizą struktur krystalicznych kilku jego kompleksów (z CuCl_2 , CuCl , PdCl_2 , PtCl_2). Czystość $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$ potwierdzono również analizą GC-MS. Synteza tych związków nie została wcześniej opisana w literaturze.

4.2.3. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,7,10-tetratiacyklododeka-2-enu (MeBz[12]aneS₄) i 2,3,14,15-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-1,4,7,10,13,16,19,22,25-oktatiacyklotetrakoza-2,14-dieniu (bis(MeBz)[24]aneS₈)



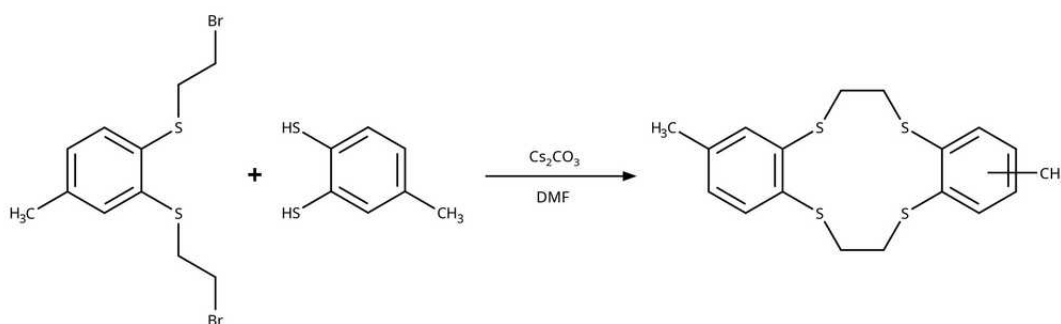
W wyniku powolnego wkrapiania roztworu 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu i 1,2-etanoditiolu, do zawiesiny Cs₂CO₃ w DMF (za pomocą wkraplacza) otrzymano związek MeBz[12]aneS₄ z wydajnością 56%. Wyizolowano także produkt uboczny – związek bis(MeBz)[24]aneS₈, z wydajnością 5,8%. Wkraplanie trwało 3 doby. Prowadząc reakcję w zbliżonych warunkach stężenia, jednak z precyzyjnie kontrolowaną szybkością wkrapiania roztworu reagentów (przy pomocy pompy strzykawkowej), związek bis(MeBz)[24]aneS₈ powstał jedynie w śladowych ilościach – nie wydzielono go. Związek MeBz[12]aneS₄ wyizolowano za to z nieco większą wydajnością – 60%. Powstanie większej ilości związku dimerycznego w pierwszej z opisanych reakcji mogło być związane z niestabilną szybkością (chwilowym przyspieszeniem) wkrapiania, lub długim czasem przebywania roztworu reagentów we wkraplaczu. Strukturę związku bis(MeBz)[24]aneS₈ potwierdzono analizą HPLC-MS. Strukturę związku MeBz[12]aneS₄ dodatkowo potwierdziła jego struktura krystaliczna, oraz struktura krystaliczna jego kompleksu z PdCl₂.



Podjęto także próbę „celowej” syntezy związku bis(MeBz)[24]aneS₈, polegającą na stopniowej rozbudowie łańcuchów alifatycznych przed cyklizacją. Najpierw poddano reakcji 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzen z solą monopotasową 1,2-etanoditiolu (otrzymaną uprzednio w wyniku

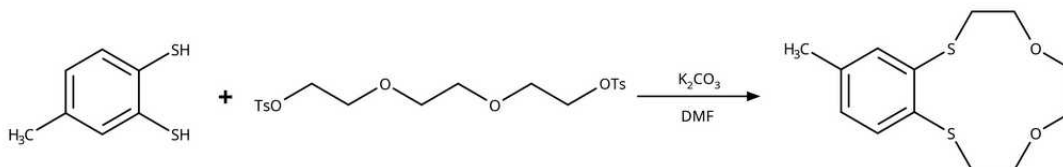
reakcji 1 eq 1,2-etanodiolu z 0,5 eq tert-butanolanu potasu). Kolejnym krokiem było dodanie Cs_2CO_3 i kolejnej porcji 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu. Po zakończeniu ciągu reakcji próbowano wyizolować produkt metodą chromatografii kolumnowej, co jednak okazało się nieskuteczne. Porównanie widm ^1H NMR wcześniej otrzymanego związku bis(MeBz)[24]aneS₈ i jednej z frakcji uzyskanych po rozdiale wskazuje na obecność związku w próbce. Analiza HPLC-MS także wskazuje na obecność około 20% bis(MeBz)[24]aneS₈ w tej frakcji. Próbowano także oczyścić związek na drodze krystalizacji (DCM) co jednak także okazało się nieskuteczne. Trudność z oczyszczaniem chromatograficznym może mieć związek z obecnością dużej ilości ubocznych, polimerycznych produktów reakcji, posiadających zbliżone czasy retencji do oczekiwanego związku. Otrzymane tiazety cykliczne nie były wcześniej opisane w literaturze.

4.2.4. Synteza 2,3,8,9-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-1,4,7,10-tetratycyklododeka-2,8-dienu (bis(MeBz)[12]aneS₄)



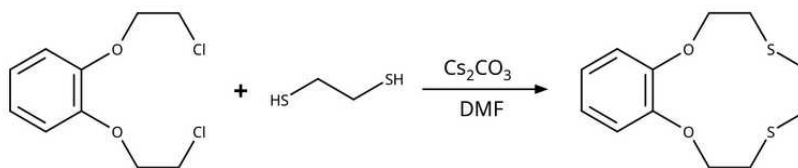
Związek otrzymano na drodze reakcji 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu z tolueno-3,4-ditiolem, prowadzonej w warunkach wysokiego rozcieńczenia, stosując DMF jako rozpuszczalnik i Cs_2CO_3 jako zasadę. Po wydzieleniu i oczyszczeniu, uzyskano oczekiwany związek z wydajnością 52%. Strukturę związku potwierdzono dzięki analizie struktury krystalicznej jego kompleksu z AgClO_4 . Otrzymany związek nie został wcześniej opisany w literaturze.

4.2.5. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,-ditia-7,10-dioksacyklododeka-2-enu (MeBz[12]aneS₂O₂)



W wyniku reakcji ditosylowej pochodnej glikolu trietylenowego z tolueno-3,4-ditiolem w DMF, w obecności K₂CO₃, stosując warunki wysokiego rozcieńczenia otrzymano 2,3-(4'-metylobenzo)-1,4,-ditia-7,10-dioksacyklododeka-2-en. Problematyczne okazało się wydzielenie produktu z mieszaniny poreakcyjnej w czystej postaci. Standardowa chromatografia kolumnowa, w warunkach odpowiednich do oczyszczenia wielu innych opisywanych w pracy związków tiamakrocyklicznych, pozwoliła na uzyskanie produktu o czystości 80%, a obliczona wydajność wynosi około 47%. Próbkę czystego związku uzyskano za pomocą chromatografii flash, stosując kolumnę z fazą odwróconą (RP18). Związek otrzymano również w wyniku reakcji 1,8-dijodo-3,6-dioksaoktanu z tolueno-3,4-ditiolem, w DMF, w obecności Cs₂CO₃, w warunkach wysokiego rozcieńczenia. Ze względu na trudności z wydzieleniem czystego produktu nie określono wydajności syntezy. Otrzymany związek był wcześniej wzmiankowany w literaturze¹⁴⁵, jednak opisano tylko jego kompleks z HgI₂ (numer CCDC: 275869) – opis syntezy nie był przytoczony.

4.2.6. Synteza 2,3-benzo-1,4,-dioksa-7,10-ditiacyklododeka-2-enu (Bz[12]aneO₂S₂)



Związek Bz[12]aneO₂S₂ otrzymano w wyniku reakcji 1,2-etanoditiolu z 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzenem, w DMF, w obecności Cs₂CO₃, w warunkach wysokich rozcieńczeń (roztwór substratów powoli wkraplano za pomocą pompy strzykawkowej do zawiesiny zasady w rozpuszczalniku). Produkt oczyszczono na drodze chromatografii kolumnowej, uzyskując go z

wydajnością 27%. Strukturę związku potwierdzono dodatkowo dzięki analizie jego struktury krystalicznej.

Związek ten został opisany w patencie z 1970 roku, którego autorem jest Pedersen¹⁴⁶. W patencie znajduje się przykład, w którym jest opisana synteza tego związku: 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzen poddano reakcji z $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w mieszaninie $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, po odparowaniu etanolu, przeprowadzono ekstrakcję chloroformem. Opisana procedura wydaje się pomijać dodanie 1,2-dibromo(chloro)etanu, jednak pod opisem procedury znajduje się adnotacja, w której autor twierdzi, że mostek etylenowy w produkcie pochodzi najprawdopodobniej z degradacji cząsteczki 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzenu.

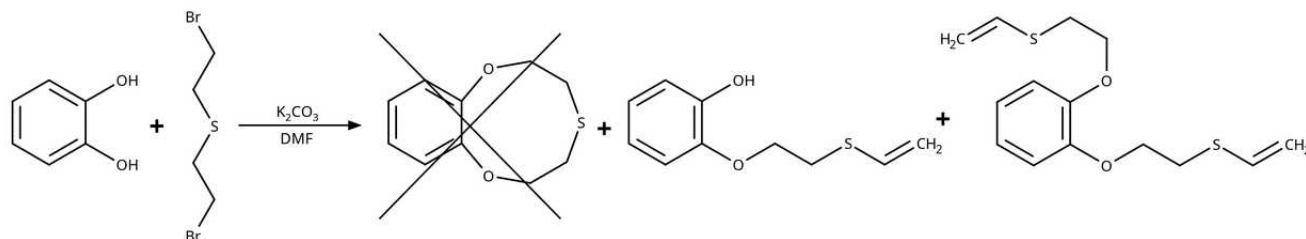
Związek jest także wspomniany w publikacji z 1988 roku dotyczącej trwałości jego (oraz innych tieterów koronowych) kompleksów z jodem, jednak synteza tego związku nie jest w niej opisana, brakuje również odnośnika do innej pracy opisującej syntezę¹⁴⁷.

4.2.7. Synteza 2,3-(4'-metylobenzo)-8,9-benzo-1,4,-dithia-7,10-dioksacyklododeka-2,8-dienu (MeBz[12]aneS₂O₂Bz)



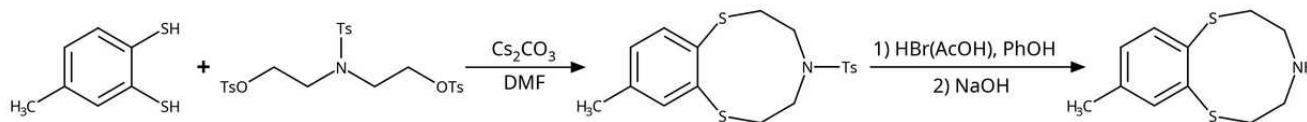
W wyniku reakcji 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzenu z tolueno-3,4-ditiolem w DMF, w obecności Cs_2CO_3 , w warunkach wysokich rozcieńczeń (roztwór substratów powoli wkraplano za pomocą pompy strzykawkowej do zawiesiny zasady w rozpuszczalniku) otrzymano MeBz[12]aneS₂O₂Bz. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej, uzyskując go z wydajnością 75%. Strukturę otrzymanej substancji potwierdzono za pomocą spektrometrii ¹H i ¹³C NMR. Dodatkowym potwierdzeniem struktury otrzymanego związku makrocyklicznego jest struktura krystaliczna jego soli kompleksowej z miedzią(II). Związek ten nie został wcześniej opisany w literaturze.

4.2.8. Próba syntezy 2,3-benzo-1,4-dioksa-7-tiacyklonona-2-enu (Bz[9]aneO₂S)



Pirotechinę poddano reakcji z 1,5-dibromo-3-tiapentaniem, w warunkach wysokiego rozcieńczenia (K_2CO_3 w DMF, $90^\circ C$). Nie otrzymano oczekiwanego produktu, lecz głównie 2-[2-(etenylotia)etoksy]fenol, z wydajnością bliską 20%. Strukturę związku wywnioskowano na podstawie widm NMR (1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC). Wyodrębniono także śladową ilość dwupodstawionego związku, 1,2-bis[2-(etenylotia)etoksy]benzenu. Otrzymanie alkenowych produktów świadczy o dużej szybkości eliminacji układu 2-bromoetylotioeterowego. Powstanie dużej ilości produktu jednopodstawionego wskazuje na znacznie wolniejszy przebieg reakcji substytucji w przypadków jonów fenolanowych w porównaniu z tiofenolanowymi, co wynika z mniejszej ich nukleofilowości. Jest to zbieżne z wynikami reakcji otrzymywania niemakrocyclicznych pochodnych pirotechiny i tolueno-3,4-ditiolu, gdzie reakcje halogenopochodnych z ditiolem zachodziły wydajnie, a z pirotechiną dużo gorzej. Otrzymane związki nie zostały wcześniej opisane w literaturze. Związek 2,3-benzo-1,4-dioksa-7-tiacyklonona-2-en, który próbowano otrzymać, także nie był dotąd opisany w literaturze. Opisane zostały jednak podobne związki, różniące się obecnością dodatkowych podstawników przy pierścieniu benzenowym: 2,3-(4'-metoksykarbonylbenzo)-1,4-dioksa-7-tiacyklonona-2-en, 2,3-(4'-metoksykarbonylo-5'-nitrobenzo)-1,4-dioksa-7-tiacyklonona-2-en, 2,3-(4'-metoksykarbonylo-5'-aminobenzo)-1,4-dioksa-7-tiacyklonona-2-en i pochodna chinazolinowa¹⁴⁸. Opisana przez autorów synteza układu tiamakrocyclicznego zachodzi w DMF, w obecności K_2CO_3 , w temperaturze $90^\circ C$, z użyciem odpowiedniego „halogenku lub tosylanu”. Autorzy podają wydajności cyklizacji na poziomie 20-36%, nie zamieszczają jednak żadnych analiz potwierdzających struktury otrzymanych związków, ani dokładnych procedur preparatywnych, nie ma także materiałów uzupełniających do tej publikacji. Nie znaleziono innych publikacji na ten temat.

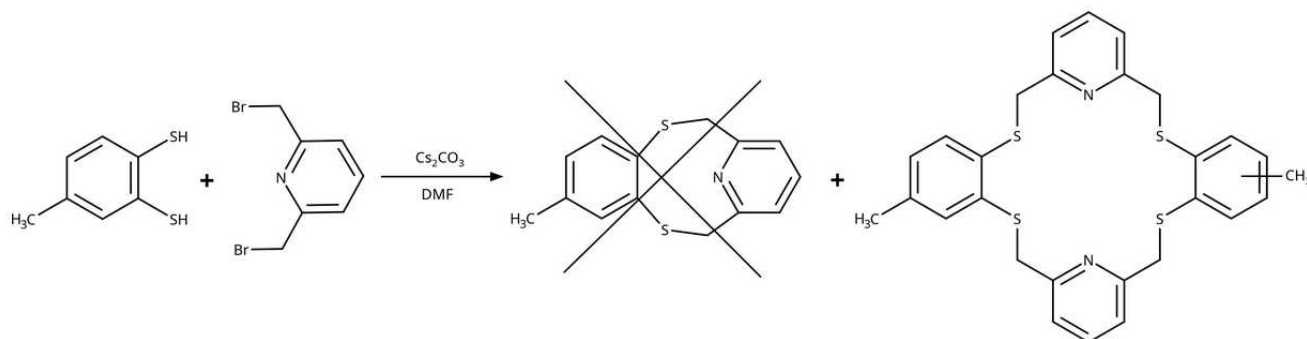
4.2.9. Synteza N-toluenosulfonylo-2,3-(4'-metylobenzo)-1,7-ditia-4-azacyklonona-2-enu (MeBz[9]aneS₂N-Ts) i 2,3-(4'-metylobenzo)-1,7-diitia-4-azacyklonona-2-enu (MeBz[9]aneS₂N)



W wyniku reakcji tosylowej pochodnej dietanolaminy (N,N-bis(tosyloksyetylo)-p-toluenosulfonamidu) z tolueno-3,4-ditiolem, w warunkach wysokiego rozcieńczenia, stosując DMF jako rozpuszczalnik i Cs₂CO₃ jako zasadę, otrzymano MeBz[9]aneS₂N-Ts. Związek ten oczyszczono chromatograficznie i poddano rekrystalizacji, otrzymując go w czystej postaci z wydajnością 32%. Wyznaczono strukturę krystaliczną tego związku.

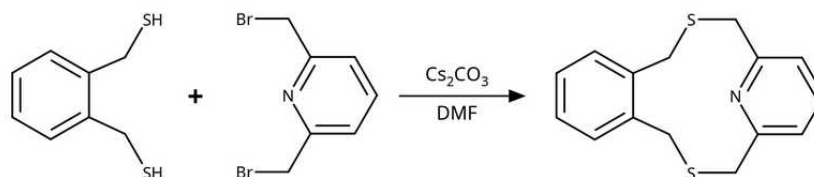
W celu odbezpieczenia azotu (usunięcia grupy tosylowej), MeBz[9]aneS₂N-Ts poddano reakcji z roztworem HBr w AcOH, w obecności fenolu. Związek wydzielono po kilku procesach ekstrakcji kwasowo-zasadowej, uzyskując go z wydajnością 89%, w postaci oleju, który krzepnie po ochłodzeniu do około 0°C i pozostaje ciałem stałym w temperaturze pokojowej. Strukturę otrzymanej substancji potwierdzono za pomocą spektrometrii ¹H i ¹³C NMR, analizy ESI-MS, oraz analizy struktury krystalicznej jego kompleksu (z CuCl₂). Związek ten wykazuje zdolność przechładzania się i tworzenia kilku odmian polimorficznych (co jest widoczne w analizach DSC), co będzie przedmiotem dalszych badań. Związki MeBz[9]aneS₂N-Ts i MeBz[9]aneS₂N nie były wcześniej opisane w literaturze.

4.2.10. Próba syntezy 2,3-(4'-metylobenzo)-6,8-[2,6]pirydyno-1,4-ditia-7-azacykloundeka-2,6-dieniu. Synteza 2,3,11,12-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-6,8,15,17-bis[2,6][2,6]pirydyno-1,4,10,13-tetratia-7,16-diazacyklooktadeka-2,6(7),11,15(16)-tetraenu (bis(MeBz)bis(Py))[18]aneS₄N₂)



Próba syntezy 2,3-(4'-metylobenzo)-6,8-[2,6]pirydyno-1,4-ditia-7-azacykloundeka-2,6-dienu w wyniku reakcji 2,6-bis(bromometylo)pirydyny z tolueno-3,4-ditiolem, w obecności Cs_2CO_3 w DMF, w warunkach wysokiego rozcieńczenia nie dała oczekiwanego rezultatu. Rozdzielenie otrzymanej mieszaniny produktów okazało się bardzo trudne. Rozdział metodą chromatografii kolumnowej jak i metodą flash z zastosowaniem odwróconych faz (RP18) okazały się nieskuteczne. Niewielką ilość związku udało się uzyskać poprzez krystalizację i mechaniczne oddzielenie uzyskanego ciała stałego od pozostałej cieczy, o bardzo wysokiej lepkości. Analiza ESI-MS wydzielonego produktu wskazuje na otrzymanie bis(MeBz)bis(Py)[18]aneS₄N₂ (2,3,11,12-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-6,8,15,17-bis[2,6]pirydyno-1,4,10,13-tetratia-7,16-diazacyklooktadeka-2,6(7),11,15(16)-tetraenu), którego strukturę przedstawiono powyżej. Widma ¹H i ¹³C NMR także są zgodne z zaproponowaną strukturą. Otrzymany związek nie był wcześniej opisany w literaturze.

4.2.11. Synteza 3,4-(1',2'-benzo)-8,10-(2'',6''-pirydyno)-1,6-ditia-9-azacykloundeka-3,8(9)-dieniu (XyPy[11]aneS₂N)



W wyniku reakcji bis(merkaptometylo)benzenu z 2,6-bis(bromometylo)pirydyną, prowadzonej w warunkach wysokiego rozcieńczenia, w DMF, w obecności Cs_2CO_3 otrzymano 3,4-(1',2'-benzo)-8,10-(2'',6''-pirydyno)-1,6-ditia-9-azacykloundeka-3,8(9)-dien. Produkt wyizolowano bez użycia metod chromatograficznych, dzięki wykorzystaniu jego właściwości zasadowych (między innymi na drodze ekstrakcji kwasowo-zasadowych). Strukturę związku dodatkowo potwierdzono dzięki analizie jego struktur krystalicznych zarówno w postaci wolnej zasady, jak i chlorowodoru.

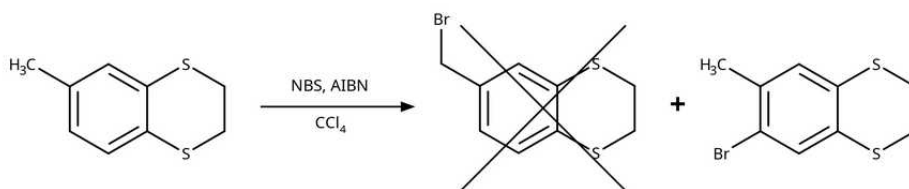
4.2.12. Próba rodnikowego bromowania grupy metylowej w MeBz[9]aneS₂O i MeBz[6]aneS₂

Przeprowadzono próbę wprowadzenia atomu bromu do grupy metylowej związków MeBz[9]aneS₂O, oraz MeBz[6]aneS₂, co umożliwiłoby dalsze ich modyfikacje chemiczne. Zastosowano do tego celu standardowe warunki reakcji bromowania Wohla-Zieglera (NBS, CCl_4 , AIBN, ogrzewanie do wrzenia).

Reakcja NBS z MeBz[9]aneS₂O

W trakcie ogrzewania roztworu MeBz[9]aneS₂O w CCl₄ z NBS, w obecności AIBN, pojawia się zabarwienie wskazujące na powstawanie Br₂. Po wydzieleniu surowego produktu otrzymano substancję o intensywnej, fioletowo-czerwonej barwie. Analiza ¹H NMR wskazuje jednak na brak jakiegokolwiek reakcji – otrzymano widmo substratu. Struktury intensywnie zabarwionej substancji nie udało się ustalić – prawdopodobnie powstała ona jedynie w śladowych ilościach. Barwna substancja może być kompleksem Br₂ z MeBz[9]aneS₂O – podobne układy ze związkami tiamakrocyclicznymi były opisane w literaturze¹⁴⁹. Podobne oddziaływania opisano również dla jodu^{147,150}, oraz dla monobromku jodu¹⁵¹.

Reakcja NBS z MeBz[6]aneS₂



Podczas ogrzewania mieszaniny MeBz[6]aneS₂ z NBS, w obecności AIBN, w CCl₄, zaobserwowano zabarwienie wskazujące na wydzielanie się bromu. Zabawienie to po pewnym czasie jednak zanikło. Widma ¹H i ¹³C NMR surowego produktu reakcji wskazują na podstawienie atomu bromu w pierścieniu aromatycznym. Otrzymany związek to najprawdopodobniej 6-bromo-7-metylo-2,3-dihydro-1,4-benzoditian. Nieoczekiwany produkt powstał z wydajnością ponad 50%. Resztę mieszaniny stanowi substrat, oraz intensywnie zabarwiona na fioletowo-czerwono substancja, której struktury nie udało się ustalić (prawdopodobnie jest to śladowa ilość kompleksu Br₂ z MeBz[6]aneS₂).

4.2.13. Próby utleniania MeBz[9]aneS₂O

Przeprowadzono próbę utleniania MeBz[9]aneS₂O w dwufazowej mieszaninie – roztwór związku tiamakrocyclicznego w DCM intensywnie mieszano z wodnym roztworem H₂O₂ w temperaturze pokojowej przez tydzień. W wyniku reakcji spodziewane było otrzymanie mieszaniny produktów (sulfotlenków i sulfonów). Analiza ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej wskazuje na powstanie 2 lub 3 nowych związków, jednak w bardzo małej ilości. Próba ta, oraz obserwowana dobra trwałość związku MeBz[9]aneS₂O na powietrzu, wskazują na małą szybkość reakcji utleniania atomów siarki tego oksataeteru koronowego.

4.3. Synteza kompleksów

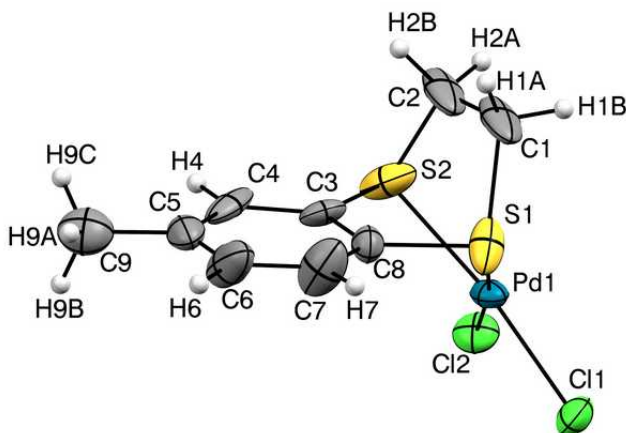
W większości przypadków otrzymywanie kompleksu polegało na zmieszaniu równomolowych ilości liganda i soli metalu w postaci roztworów (zazwyczaj w CH_3CN) i następnie krótkim ogrzaniu do wrzenia. Otrzymany roztwór pozostawiano do powolnego odparowania, co w wielu przypadkach pozwalało uzyskać kryształy odpowiednie do analizy XRD. W niektórych przypadkach zaraz po zmieszaniu roztworów, lub ogrzaniu mieszaniny, выпадаł drobnoziarnisty osad produktu, który odsączano i przemywano małą ilością rozpuszczalnika – wówczas przesącz pozostawiano do powolnego odparowania, co pozwalało na uzyskanie większych kryształów, odpowiednich do analizy XRD (w przypadku niepowodzenia, sporządzano roztwór z otrzymanego osadu w innym rozpuszczalniku, np. EtOH, n-BuOH i pozostawiano do powolnego odparowania).

5. Struktury krystaliczne

Większość przedstawionych w tym rozdziale rysunków prezentuje atomy w postaci elipsoid drgań termicznych, na poziomie prawdopodobieństwa 50%. Symbol „ \cdots ” oznacza oddziaływanie nie będące typowym wiązaniem kowalencyjnym. Oznaczenie „Ar_{C1-C6}”, stosowane w dalszej części tekstu, oznacza centroid obliczony dla pierścienia aromatycznego zbudowanego w tym przypadku z atomów C1-C6. Określenie „krótkie kontakty” dotyczy sytuacji, w których odległość pomiędzy dwoma atomami jest mniejsza niż suma promieni van der Waalsa tych dwóch atomów¹⁵² (H \cdots H < 2,40 Å, C \cdots C < 3,40 Å, S \cdots S < 3,60 Å, C \cdots H < 2,90 Å, C \cdots O < 3,22 Å, S \cdots H < 3,00 Å, S \cdots C < 3,50 Å, S \cdots O < 3,32 Å). W przypadku krótkich kontaktów, stwierdzenie „najkrótsze” odnosi się do największej różnicy długości danego krótkiego kontaktu i sumy promieni van der Waalsa tworzących go atomów. Szczególną uwagę zwrócono na miary kątów torsyjnych mostków etylenowych S-CH₂-CH₂-S w układach tiamakrocyclicznych, gdyż jest to jedna z cech odróżniających tiametry koronowe od klasycznych eterów koronowych. Mostki etylenowe w siarkowych analogach eterów koronowych zazwyczaj przyjmują konformacje typu *gauche*, a w klasycznych eterach koronowych mostki te przyjmują zazwyczaj konformację *anti* (rozdział 3.1.5.). W przypadku kompleksów, opisano sposoby koordynacji atomów metali przez omawiane związki tiamakrocycliczne. Przedstawione zostały także różne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe, występujące w analizowanych strukturach krystalicznych.

5.1.1. Struktura kompleksu PdCl₂(MeBz[6]aneS₂)

Kompleks PdCl₂(MeBz[6]aneS₂) krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna P2₁/c). Na rys. 26 przedstawiono jednostkę asymetryczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.

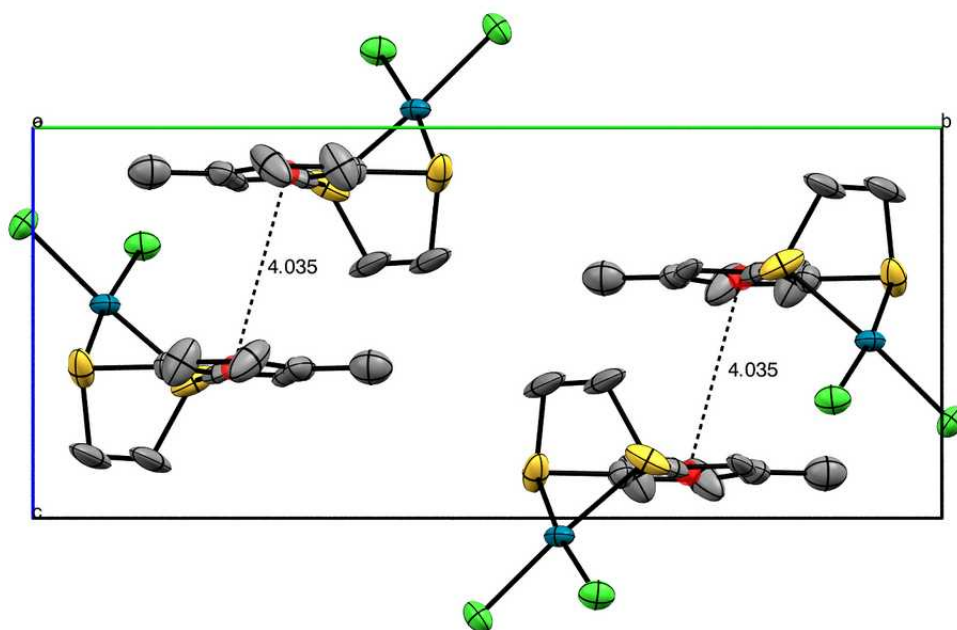


Rys. 26: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej kompleksu PdCl₂(MeBz[6]aneS₂).

W komórce elementarnej kompleksu PdCl₂(MeBz[6]aneS₂) znajdują się 4 cząsteczki. Pallad jest koordynowany przez atomy S1, S2, Cl1 i Cl2 w odległościach odpowiednio 2,261(3) Å, 2,286(3) Å, 2,293(3) Å i 2,306(3) Å. Kompleks przyjmuje strukturę płaskiego kwadratu. Kąt torsyjny S1-C1-C2-S2 wynosi 7(1)° – tak niska jego wartość jest wymuszona usztywnieniem cząsteczki poprzez pierścień benzenowy.

Pierścienie aromatyczne uczestniczą w oddziaływaniach $\pi \cdots \pi$ o odległości 4,035 Å pomiędzy ich centroidami (rys. 27). Atom chloru Cl1 tworzy krótkie kontakty z atomami wodoru należącymi do pięciu innych cząsteczek: Cl1 \cdots H7(1-x, 1-y, -z) (2,790 Å), Cl1 \cdots H9C(x, 1,5-y, 1/2+z) (2,930 Å), Cl1 \cdots H9B(1-x, -1/2+y, 1/2-z) (2,850 Å), Cl1 \cdots H2A(-x, 1-y, -z) (2,693 Å) i Cl1 \cdots H1A(x, y, 1+z) (2,781 Å), natomiast atom chloru Cl2 tworzy trzy krótkie kontakty: Cl2 \cdots H1B(-x, 1-y, -z) (2,801 Å), Cl2 \cdots H4(x, 1,5-y, 1/2+z) (2,932 Å), Cl2 \cdots H9A(-1+x, 1,5-y, 1/2+z) (2,837 Å).

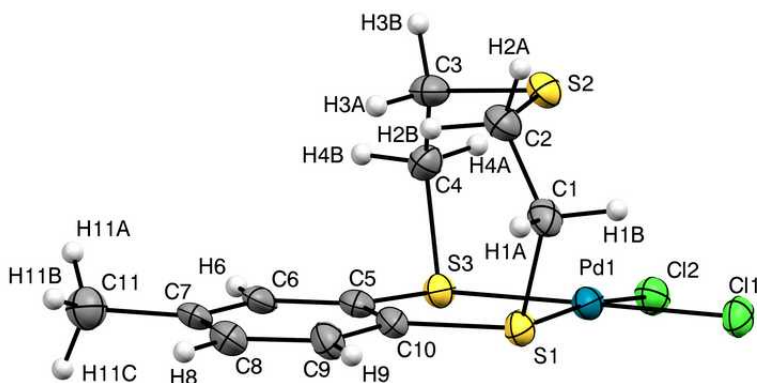
Na rysunku 27 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek kompleksu w komórce elementarnej.



Rys. 27: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[6]\text{aneS}_2)$. Linie przerywane pokazują oddziaływania $\pi \cdots \pi$ występujące w kompleksie. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Rzut komórki elementarnej wzdłuż osi a .

5.1.2. Struktura kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₃)

Kompleks PdCl₂(MeBz[9]aneS₃) krystalizuje w układzie trójskośnym (grupa przestrzenna P-1). Na rys. 28 przedstawiono jednostkę asymetryczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.

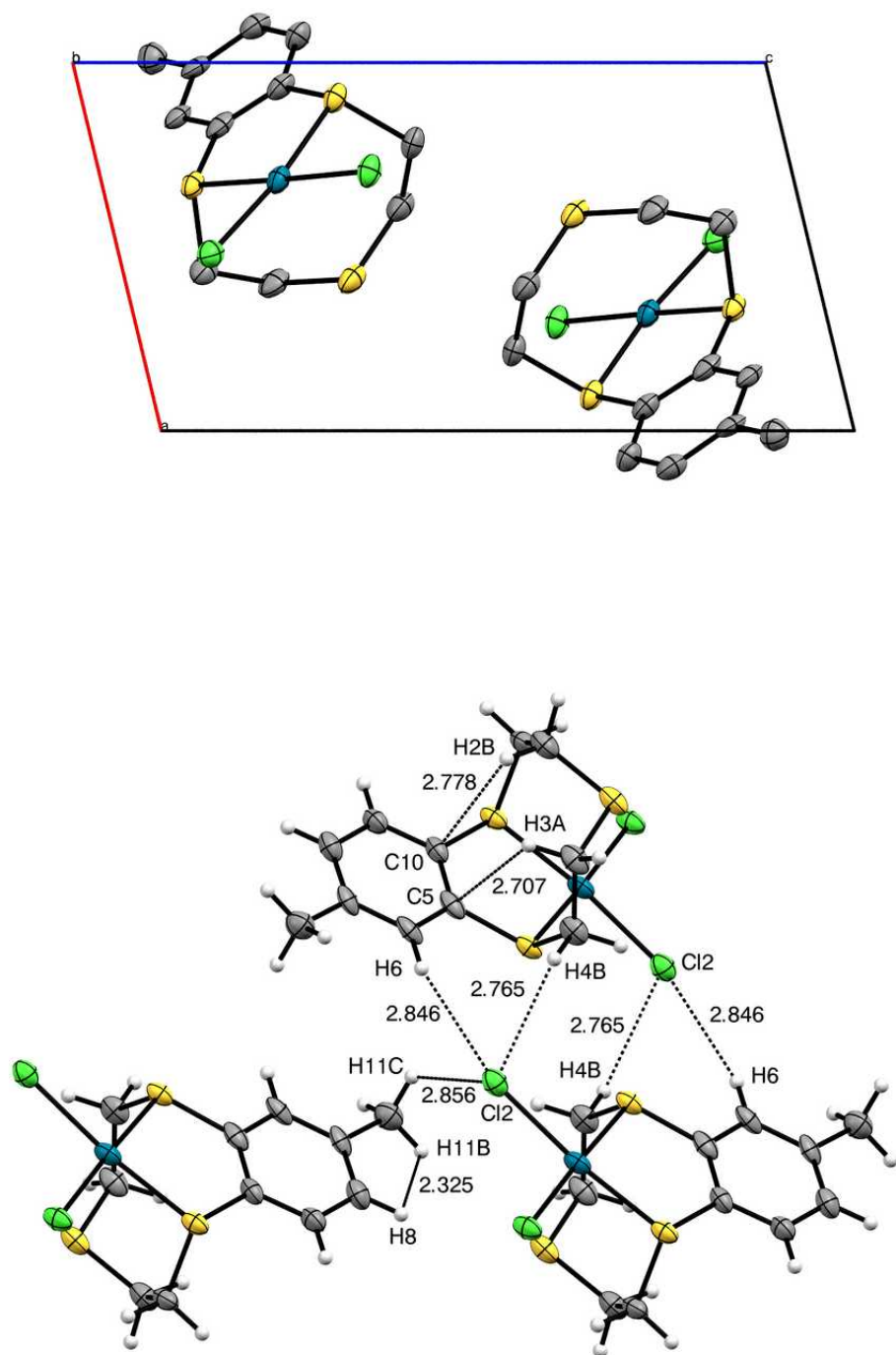


Rys. 28: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₃).

W komórce elementarnej kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₃) znajdują się 2 cząsteczki (rys. 29, u dołu). Atom palladu w tym kompleksie jest silnie koordynowany przez atomy S1 i S3 oraz Cl1 i Cl2, przyjmując strukturę płaskiego kwadratu. Uwzględniając oddziaływanie S2...Pd1 o długości 3,055(2) Å, koordynację w kompleksie można opisać jako zniekształconą piramidę tetragonalną (suma promieni van der Waalsa Pd i S wynosi 3,43 Å). Odległości S1-Pd1, S3-Pd1, Cl1-Pd1 i Cl2-Pd1 wynoszą odpowiednio 2,232(2) Å, 2,230(2) Å, 2,301(2) Å i 2,306(2) Å. Pierścień aromatyczny wraz z atomami S1, S3, Pd1 i Cl1 leżą prawie na jednej płaszczyźnie, a atom Cl2 jest od niej odchylony o około 0,26 Å. Kąty torsyjne S1-C1-C2-S2 i S2-C3-C4-S3 wynoszą odpowiednio 60,5(6)° i 61,1(6)°.

W cząsteczce występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty, H2B...C10 i H3A...C5, o odległościach odpowiednio 2,778 Å i 2,707 Å (rys. 29, u góry). Położenie tych atomów wodoru nad płaszczyznę pierścienia aromatycznego jest także widoczne w widmie ¹H NMR kompleksu, gdzie widać silne przesunięcie sygnału tych protonów w stronę wysokiego pola, co sugeruje dużą stabilność kompleksu w roztworze w DMSO. Te same atomy wodoru tworzą też krótkie kontakty pomiędzy cząsteczkami, H2B...Cl1(x, 1+y, z) i H3A...Cl2(x, 1+y, z) o odległościach odpowiednio 2,573 Å i 2,848 Å. Atomy chloru uczestniczą także w innych krótkich kontaktach, m.in. Cl2...H6(1-x, 2-y, -z), Cl2...H4B(1-x, 2-y, -z), Cl2...H11C(1+x, -1+y, z), o długościach odpowiednio 2,846 Å, 2,765 Å,

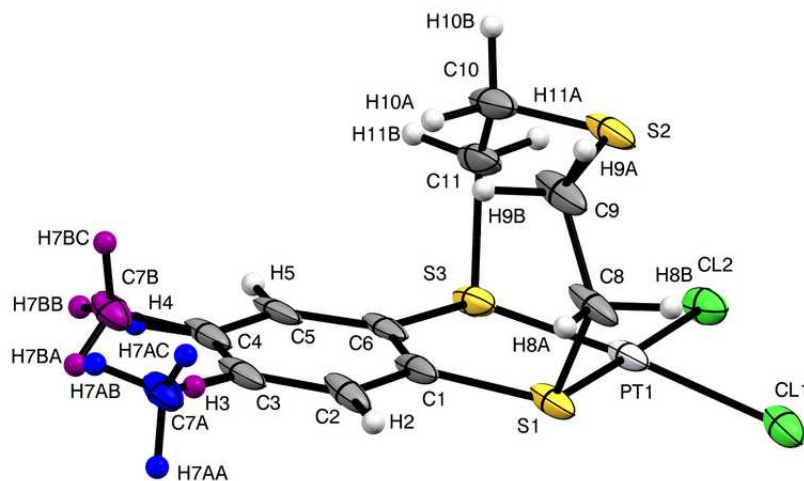
2,856 Å. Innym przykładem wewnątrzcząsteczkowego krótkiego kontaktu jest H11B...H8 o długości 2,325 Å.



Rys. 29: U góry: rozmieszczenie cząsteczek związku w komórce elementarnej. U dołu: wybrane krótkie kontakty występujące pomiędzy cząsteczkami i w obrębie tej samej cząsteczki kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$.

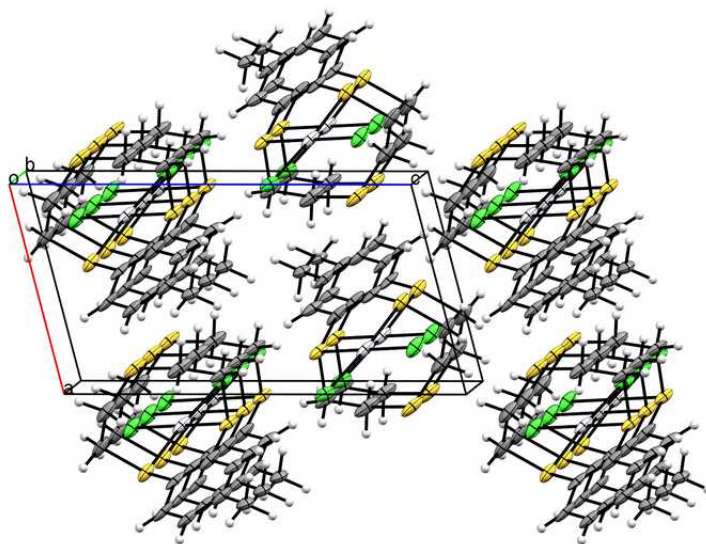
5.1.3. Struktura kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$

Kompleks $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$ krystalizuje w układzie trójskośnym (grupa przestrzenna P-1). Na rys. 30 przedstawiono jednostkę asymetryczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 30: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$. W strukturze występuje nieuporządkowanie związane z położeniem grupy metylowej przy pierścieniu aromatycznym liganda. Odpowiednie grupy atomów zaznaczono kolorem niebieskim i fioletowym.

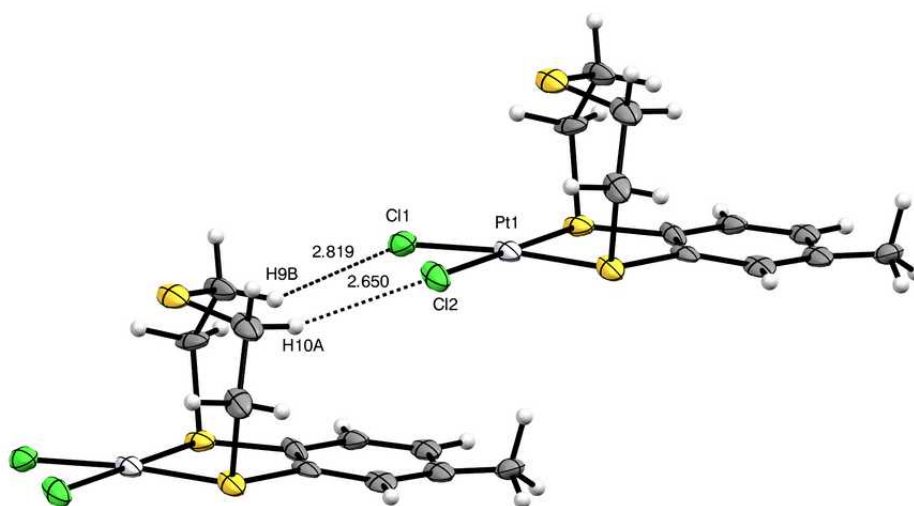
W komórce elementarnej znajdują się 2 cząsteczki kompleksu (rys. 31).



Rys. 31: Rozmieszczenie cząsteczek w strukturze krystalicznej kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$.

Atom platyny jest koordynowany przez 2 atomy chloru i 2 atomy siarki, znajdujące się w odległościach odpowiednio 2,309(2) Å dla Pt1–Cl1, 2,307(2) Å dla Pt1–Cl2, 2,212(2) Å dla Pt1–S1, 2,223(2) Å dla Pt1–S3 Å. Atom S2 oddziałuje także z Pt1, z odległością Pt1⋯S2 równą 3,182(2) Å – odległość ta jest mniejsza niż suma promieni van der Waalsa dla Pt⋯S (3,55 Å). Najbliższe otoczenie platyny przyjmuje strukturę płaskiego kwadratu, bądź odkształconej piramidy tetragonalnej, przy uwzględnieniu oddziaływania Pt1⋯S2. Atomy S1, S3, Pt1 i Cl2 leżą prawie idealnie w jednej płaszczyźnie, a atom Cl1 znajduje się nieznacznie pod tą płaszczyzną, w odległości 0,198 Å. Płaszczyzna wyznaczona przez atomy S1, S3 i Pt1 jest odchylna o 4° od płaszczyzny wyznaczonej przez pierścień benzenowy. Kąty torsyjne fragmentów etylenowych -S-CH₂-CH₂-S- pierścienia makrocyklicznego wynoszą 61,5(8)° dla S1-C8-C9-S2, oraz 60,4(7)° dla S2-C10-C11-S3. Grupa metylowa, znajdująca się przy pierścieniu aromatycznym, przyjmuje dwie możliwe pozycje związane z nieuporządkowaniem w strukturze (rys. 30). Obsadzenia dla poszczególnych indywiduów wynoszą 0.83(1) dla C7A/H4 oraz 0.17(1) dla C7B/H3.

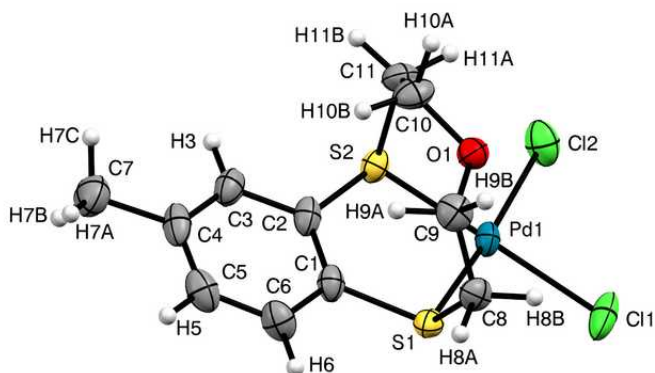
W obrębie cząsteczki występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty: C6⋯H10A, C1⋯H9B, oraz H3⋯H7BA o długościach odpowiednio 2,758 Å, 2,718 Å, oraz 1,989 Å. Cząsteczki w strukturze kryształu są połączone ze sobą między innymi za pośrednictwem krótkich kontaktów Cl1⋯H9B(*x*, 1+*y*, *z*) i Cl2⋯H10A(*x*, 1+*y*, *z*), o długościach odpowiednio 2,819 Å i 2,650 Å, tworząc „stosy” równoległe z osią *b* komórki elementarnej (rys. 31, 32).



Rys. 32: Wybrane krótkie kontakty pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami kompleksu PtCl₂(MeBz[9]aneS₃).

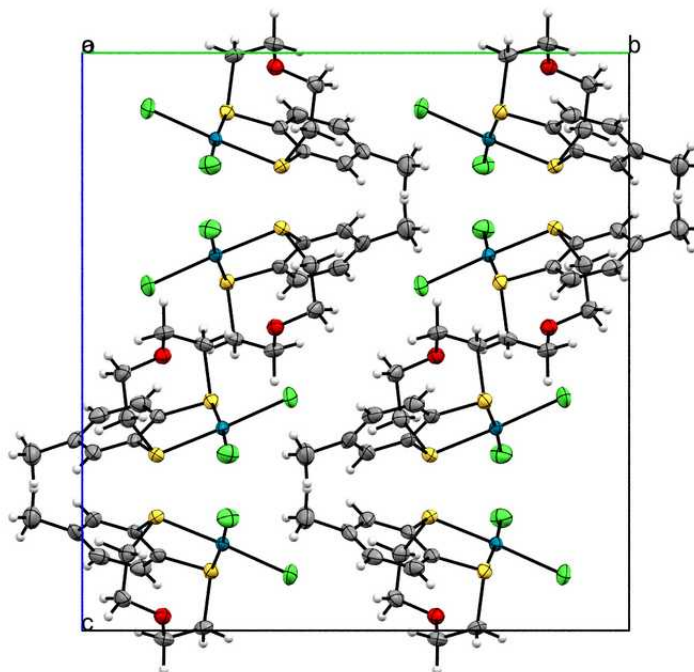
5.1.4. Struktura kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₂O)

Kompleks PdCl₂(MeBz[9]aneS₂O) krystalizuje w układzie rombowym (grupa przestrzenna Pbc_a). W komórce elementarnej znajduje się 8 cząsteczek. Na rys. 33 przedstawiono jednostkę asymetryczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 33: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₂O).

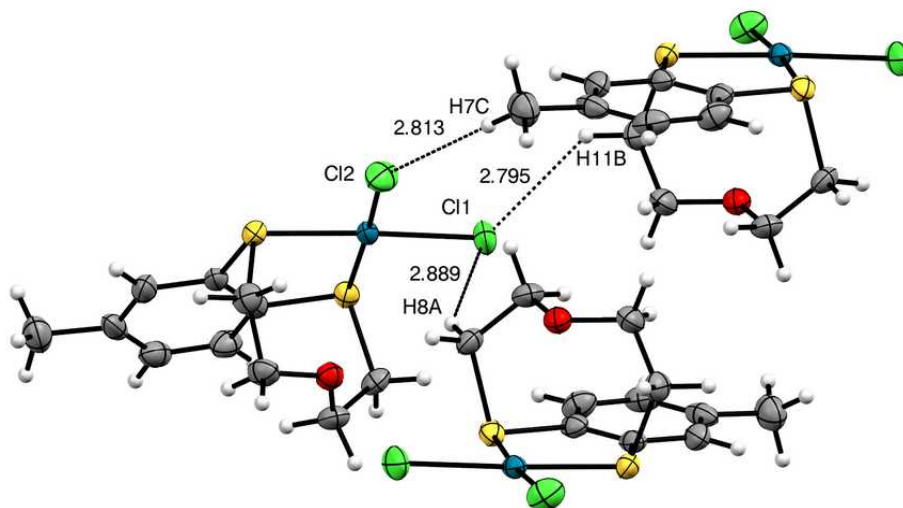
Na rysunku 34 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek kompleksu w komórce elementarnej.



Rys. 34: Ułożenie cząsteczek kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₂O) w komórce elementarnej – widok wzdłuż osi a.

Atom Pd1 jest koordynowany przez atomy S1 (2,269(2) Å), S2 (2,243(2) Å), Cl1 (2,333(2) Å), Cl2 (2,332(2) Å). Atom O1 znajduje się w odległości (2,959(4) Å) mniejszej niż suma promieni van der Waalsa Pd···O (3,15 Å), zatem geometrię otoczenia koordynacyjnego palladu można określić jako płaski kwadrat, bądź odkształcona piramida tetragonalna. Atomy S1, S2, Pd1, oraz Cl1 i Cl2 leżą prawie idealnie w płaszczyźnie wyznaczonej przez pierścień benzenowy – jest ona odchylona o 4,97° od płaszczyzny utworzonej przez atomy Cl1, Pd1, Cl2. Kąty torsyjne w mostkach etylenowych pierścienia makrocyclicznego wynoszą odpowiednio 56,1(6)° dla S1-C8-C9-O1 i 55,1(7)° dla O1-C10-C11-S2.

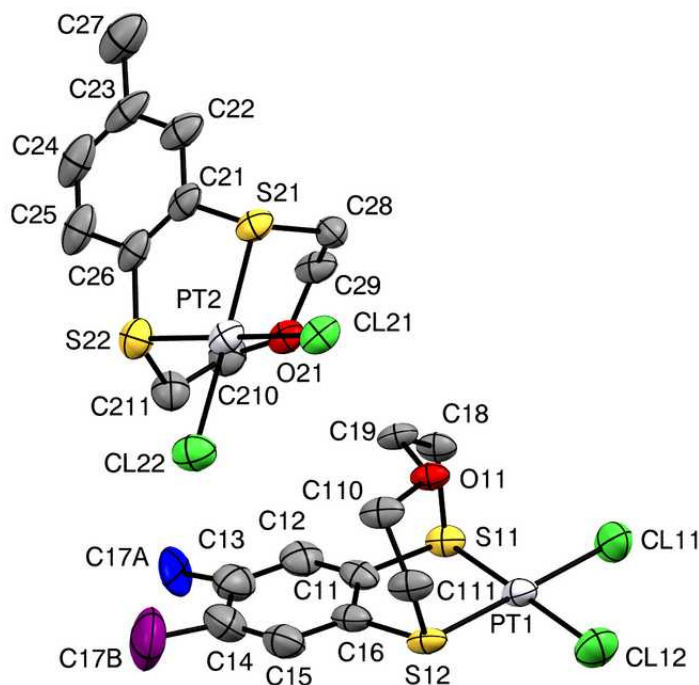
Atomy H9A i H10B są skierowane nad płaszczyznę pierścienia aromatycznego, tworząc krótkie kontakty odpowiednio z atomami C1 (2,641 Å) i C2 (2,678 Å). Pomiedzy atomami H9A i H10B także występuje krótki kontakt – odległość wynosi 2,006 Å. Atom H11A tworzy krótki kontakt z atomem Cl2 znajdującym się w odległości 2,915 Å. Atomy Cl1 i Cl2 biorą także udział w międzycząsteczkowych krótkich kontaktach (rys. 35): Cl1···H11B($\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z$) (2,795 Å), Cl1···H8A($-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$) (2,889 Å), Cl2···H7C($\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z$) (2,813 Å), Cl2···H7B($1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) (2,813 Å). Pozostałe międzycząsteczkowe krótkie kontakty to H3···H7B($-\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$) (2,349 Å) oraz S1···H7A($1,5-x, -\frac{1}{2}+y, z$) (2,967 Å).



Rys. 35: Wybrane krótkie kontakty pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami kompleksu $PdCl_2(MeBz[9]aneS_2O)$.

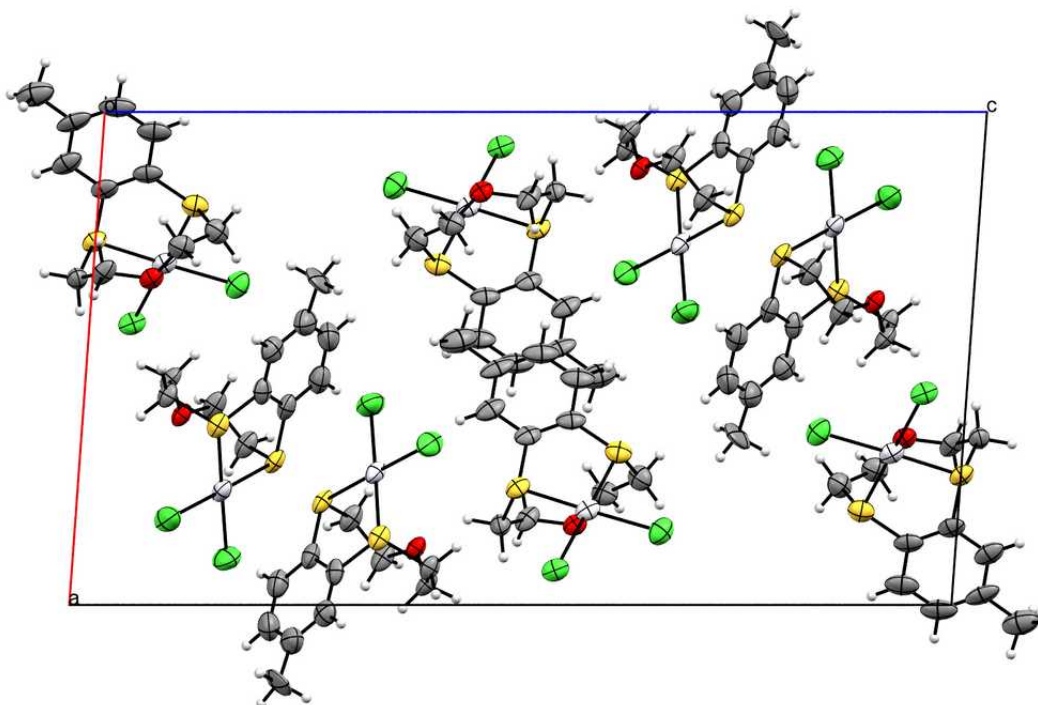
5.1.5. Struktura kompleksu PtCl₂(MeBz[9]aneS₂O)

Kompleks PtCl₂(MeBz[9]aneS₂O) krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna P2₁/n). W komórce elementarnej znajduje się 8 cząsteczek. Jednostkę asymetryczną struktury kompleksu stanowią dwie, nieznacznie różniące się między sobą cząsteczki. Na rys. 36 przedstawiono jednostkę asymetryczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 36: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej kompleksu PtCl₂(MeBz[9]aneS₂O). Atomy wodoru zostały pominięte dla czytelności rysunku. Dla jednej z cząsteczek występuje nieuporządkowanie grupy metylowej – odpowiednie pozycje zostały oznaczone kolorem niebieskim i fioletowym.

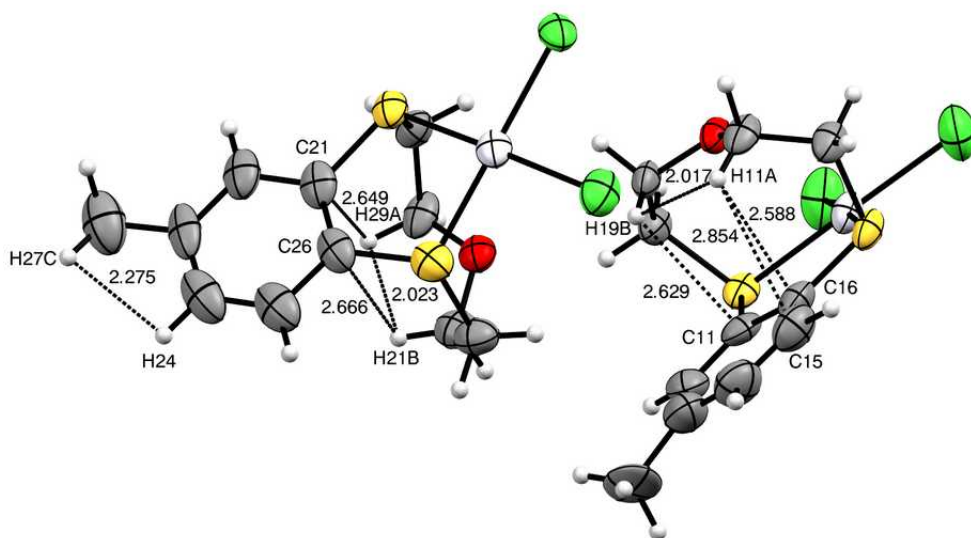
Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu przedstawiono na rys. 37.



Rys. 37: Ułożenie cząsteczek wewnątrz komórki elementarnej kompleksu $PtCl_2(MeBz[9]aneS_2O)$, widok wzdłuż osi *b*.

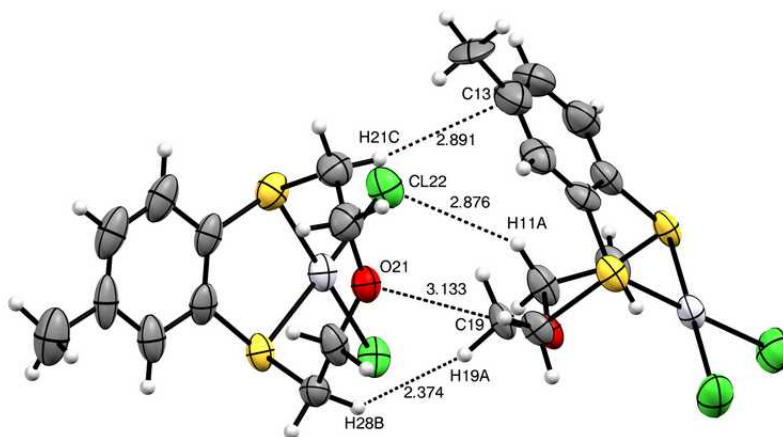
Odległości, w jakich znajdują się atomy koordynujące platynę, nieznacznie różnią się w dwóch cząsteczkach tworzących jednostkę asymetryczną. W pierwszej cząsteczce wynoszą one: Pt1–Cl11 (2,292(2) Å), Pt1–Cl12 (2,298(2) Å), Pt1–S11 (2,214(2) Å), Pt1–S12 (2,222(2) Å), Pt1⋯O11 (3,045(5) Å), natomiast w drugiej cząsteczce: Pt2–Cl21 (2,300(2) Å), Pt2–Cl22 (2,303(2) Å), Pt2–S21 (2,220(2) Å), Pt2–S22 (2,220(2) Å), Pt2⋯O21 (3,061(5) Å). Długości oddziaływań Pt⋯O wymieniono, mimo że nie są one typowymi wiązaniami koordynacyjnymi, ponieważ ich długości (3,045(5) i 3,061(5) Å) są mniejsze, niż suma promieni van der Waalsa dla Pt⋯O (3,27 Å). Otoczenie koordynacyjne platyny w obydwu cząsteczkach przyjmuje geometrię płaskiego kwadratu, lub – jeśli wziąć pod uwagę słabe oddziaływanie z tlenem – geometrię zniekształconej piramidy tetragonalnej. Kąty torsyjne mostków etylenowych w pierścieniu makrocyklicznym pierwszej cząsteczki wynoszą: 55,4(8)° dla S11–C18–C19–O11 i 56,1(8)° dla O11–C110–C111–S12, a dla drugiej cząsteczki: 55,8(8)° dla S21–C28–C29–O21 i 56,5(9)° dla O21–C210–C211–S22. Grupa metylowa, znajdująca się przy pierścieniu aromatycznym jednej z cząsteczek, przyjmuje dwie możliwe pozycje związane z nieuporządkowaniem (rys. 36). Obsadzenia dla poszczególnych indywiduów wynoszą 0.43(2) dla C17A/H14 oraz 0.57(2) dla C17B/H13.

Atomy wodoru H11A i H19B oraz H21B i H29A, znajdujące się przy węglach sąsiadujących z atomem tlenu pierścienia makrocylicznego, skierowane są nad płaszczyznę pierścienia benzenowego, tworząc krótkie kontakty z jego atomami węgla. Również pomiędzy atomami H11A i H19B oraz H21B i H29A występują krótkie kontakty. Odległości w przypadku wspomnianych krótkich kontaktów wynoszą odpowiednio w pierwszej cząsteczce: H11A···C16 (2,588 Å), H11A···C15 (2,854 Å), H19B···C11 (2,629 Å), H11A···H19B (2,017 Å), a w drugiej cząsteczce: H21B···C26 (2,666 Å), H29A···C21 (2,649 Å), H21B···H29A (2,023 Å) (rys. 38).



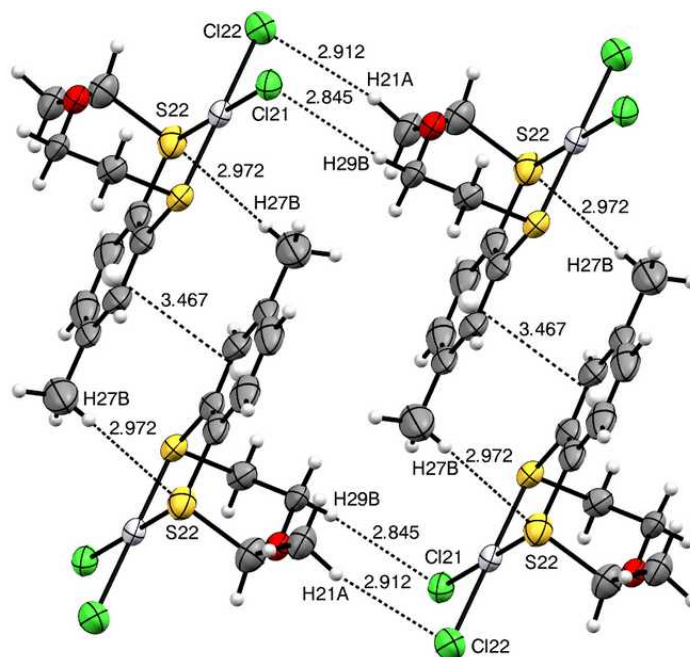
Rys. 38: Wewnętrzcząsteczkowe krótkie kontakty dla obu cząsteczek tworzących jednostkę asymetryczną kompleksu $PtCl_2(MeBz[9]aneS_2O)$.

Pomiędzy cząsteczkami tworzącymi jednostkę asymetryczną struktury kompleksu występują następujące krótkie kontakty: C13···H21C (2,891 Å), C19···O21 (3,133 Å), H11A···Cl22 (2,876 Å), H28B···H19A (2,374 Å) (rys. 39).



Rys. 39: Krótkie kontakty pomiędzy cząsteczkami tworzącymi jednostkę asymetryczną kompleksu $PtCl_2(MeBz[9]aneS_2O)$.

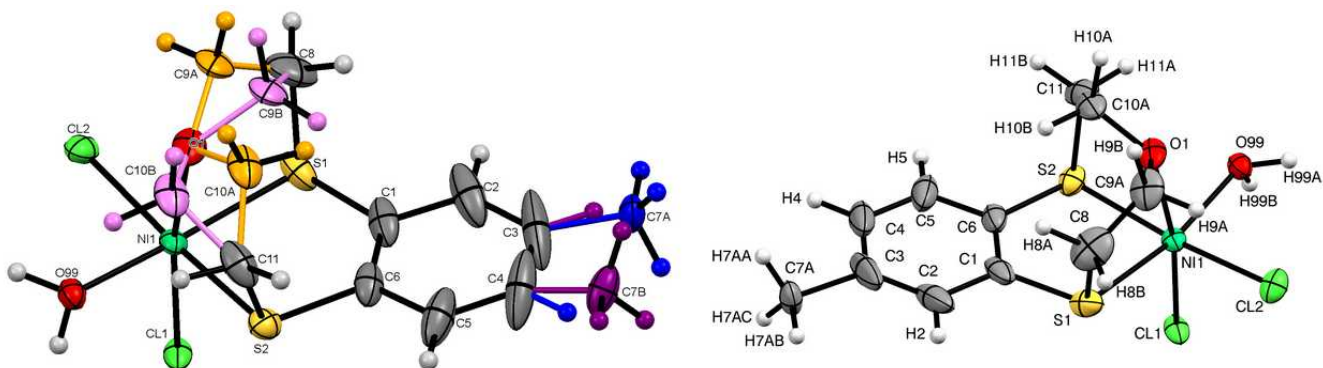
W strukturze występują warstwy cząsteczek, których pierścienie benzenowe leżą na idealnie równoległych płaszczyznach. Cząsteczki tworzące te warstwy oddziałują ze sobą m.in. za pośrednictwem krótkich kontaktów $H21A \cdots Cl22(x, -1+y, z)$ (2,912 Å), $H29B \cdots Cl21(x, -1+y, z)$ (2,845 Å), $S22 \cdots H27B(-x, 1-y, -z)$ (2,972 Å) oraz przez oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ pomiędzy pierścieniami benzenowymi: $Ar_{C21-C26} \cdots Ar_{C21-C26}(-x, 1-y, -z)$ (3,467 Å) (rys. 40).



Rys. 40: Krótkie kontakty oraz oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ pomiędzy cząsteczkami kompleksu $PtCl_2(MeBz[9]aneS_2O)$ tworzącymi równoległe warstwy.

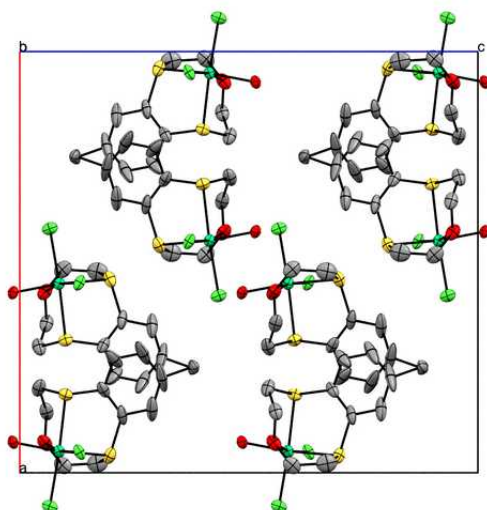
5.1.6. Struktura kompleksu $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$

Kompleks $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$ krystalizuje w układzie rombowym (grupa przestrzenna Pbca). W komórce elementarnej znajduje się 8 cząsteczek kompleksu. Na rys. 41 przedstawiono jednostkę asymetryczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 41 Z lewej strony: jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej kompleksu $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$. W strukturze występuje nieuporządkowanie w obrębie grup metylowych przy pierścieniu benzenowym (zaznaczono kolorami niebieskim i fioletowym), a także w obrębie mostków etylenowych pierścienia makrocyklicznego (zaznaczono kolorami pomarańczowym oraz jasnofioletowym). Z prawej strony: wariant cząsteczki o najliczniejszych obsadzeniach.

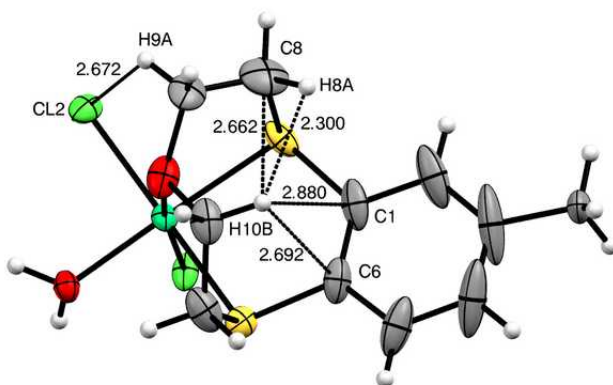
Na rys. 42 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek kompleksu w komórce elementarnej, dla dwóch wariantów ułożenia atomów w obrębie mostków etylenowych pierścienia makrocyklicznego liganda.



Rys. 42: Rozmieszczenie cząsteczek kompleksu $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$ w komórce elementarnej, dla wariantu cząsteczki o najliczniejszych obsadzeniach. Widok wzdłuż osi b . Atomy wodoru zostały pominięte.

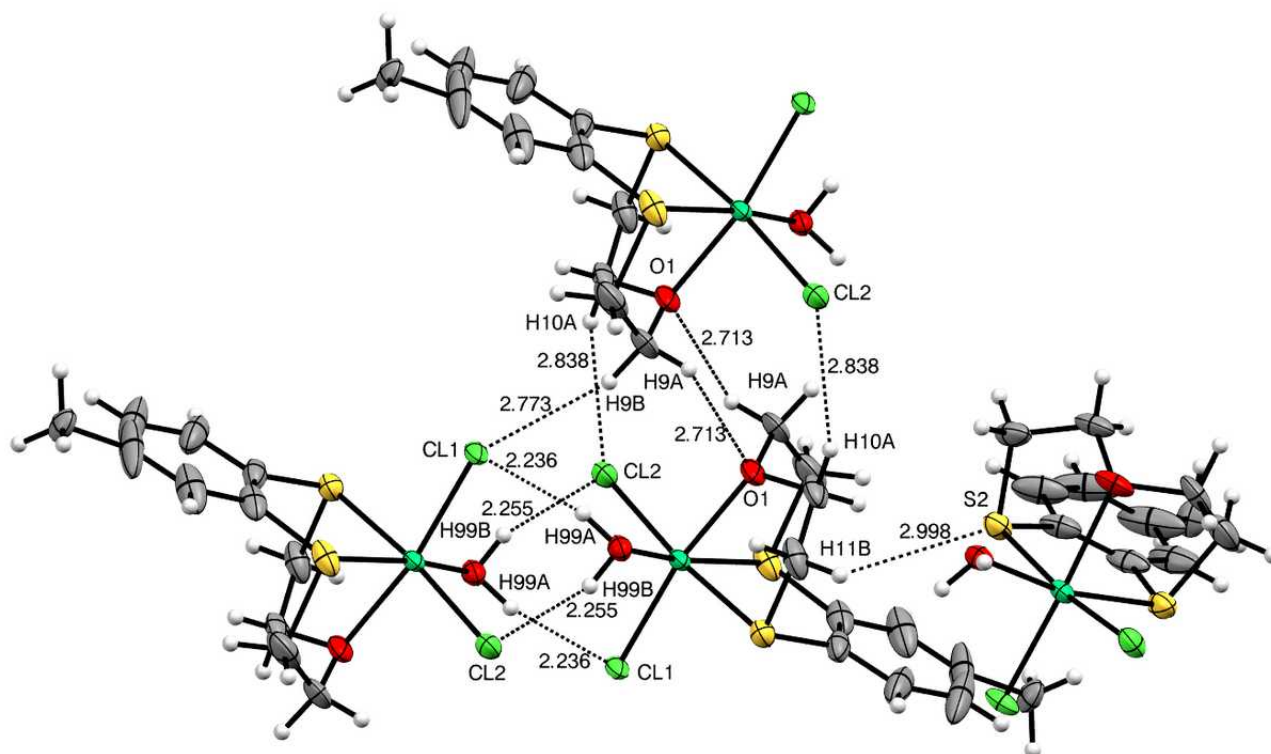
Atom niklu(II) jest koordynowany przez 2 atomy siarki i atom tlenu należące do pierścienia makrocyklicznego, 2 atomy chloru oraz cząsteczkę wody. Odległości dla poszczególnych wiązań koordynacyjnych wynoszą odpowiednio: 2,375(1) Å dla Ni1–S1, 2,389(1) Å dla Ni1–S2, 2,186(3) Å dla Ni1–O1, 2,357(1) Å dla Ni1–Cl1, 2,361(1) Å dla Ni1–Cl2 i 2,059(3) Å dla Ni1–O99. Otoczenie koordynacyjne niklu przyjmuje kształt lekko zniekształconego oktaedru. Atom niklu leży prawie idealnie w płaszczyźnie wyznaczonej przez pierścień benzenowy i atomy S1 oraz S2. W strukturze kompleksu występuje nieuporządkowanie w obrębie grup metylowych, przyłączonych do pierścienia aromatycznego – grupa metylowa zajmuje dwie pozycje (z lewej strony rys. 41). Obsadzenia dla poszczególnych wariantów cząsteczki wynoszą 0.59(1) dla C7A i H4 oraz 0.41(1) dla C7B i H3. Nieuporządkowanie występuje również w obrębie mostków etylenowych w makrocyklicznej części liganda – w tym przypadku obsadzenia wynoszą 0.89(1) dla C9A i C10A oraz 0.11(1) dla C9B i C10B (z lewej strony rys. 41). Kąty torsyjne mostków etylenowych w pierścieniu makrocyklicznym wynoszą odpowiednio 36,6(7)° dla S1–C8–C9A–O1 i 55,5(5)° dla O1–C10A–C11–S2 oraz 53(2)° dla S1–C8–C9B–O1 i 44(3)° dla O1–C10B–C11–S2.

Do analizy oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych przyjęty zostaje wariant o najliczniejszych obsadzeniach (z prawej strony rys. 41). W cząsteczce występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty (rys. 43). Atom H10B jest skierowany w stronę centrum pierścienia benzenowego, a jego odległość od atomów C6 i C1 wynosi odpowiednio 2,692 Å dla H10B⋯C6 i 2,880 Å dla H10B⋯C1. Atomy H10B i H8A także tworzą krótki kontakt – odległość pomiędzy nimi wynosi 2,300 Å. Kolejnym wewnątrzcząsteczkowym krótkim kontaktem jest H9A⋯Cl2 o długości 2,672 Å.



Rys. 43: Wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty w cząsteczce kompleksu $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O}$).

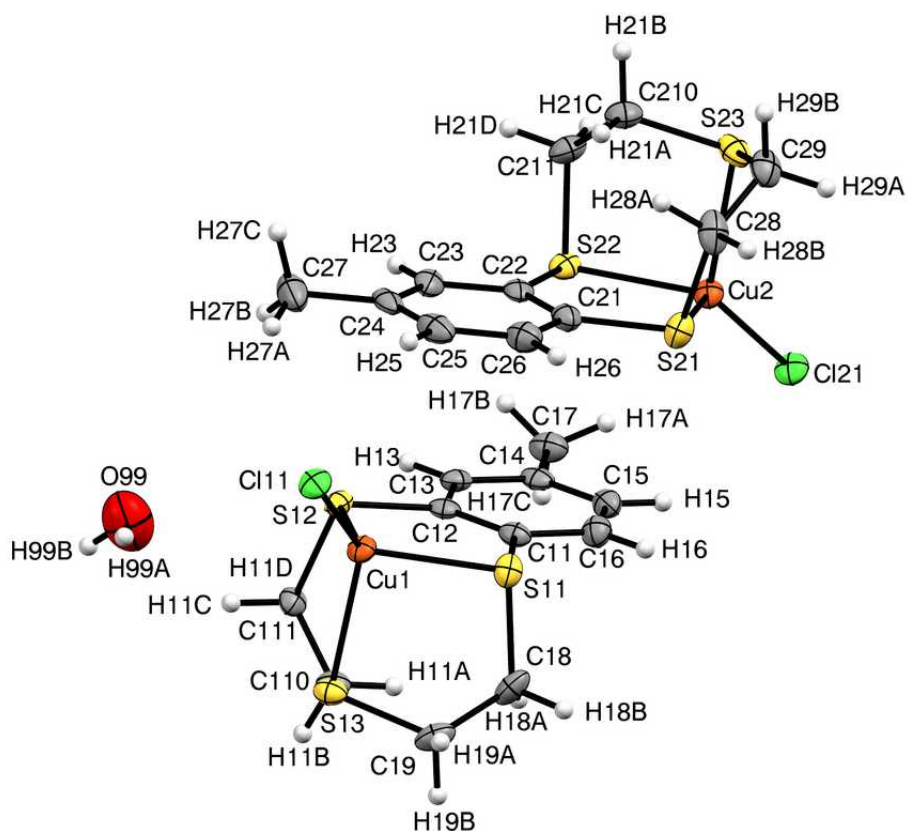
Pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami występują krótkie kontakty, m.in. S2 \cdots H11B(1,5-x, -1/2+y, z) (2,998 Å), Cl2 \cdots H7AB(2-x, -1/2+y, -1/2-z) (2,917 Å), Cl1 \cdots H9B(x, -1+y, z) (2,773 Å), Cl2 \cdots H10A(x, 1-y, -z) (2,838 Å) (rys. 44). W strukturze występują także pary oddziaływań pomiędzy atomami chloru koordynującymi atom niklu należący do jednej molekule kompleksu, a cząsteczką wody koordynującą atom niklu należący do drugiej molekule kompleksu: Cl1 \cdots H99A(2-x, -y, -z) (2,236 Å), Cl2 \cdots H99B(2-x, -y, -z) (2,255 Å).



Rys. 44: Wybrane międzycząsteczkowe krótkie kontakty w strukturze kompleksu NiCl₂(H₂O) (MeBz[9]aneS₂O).

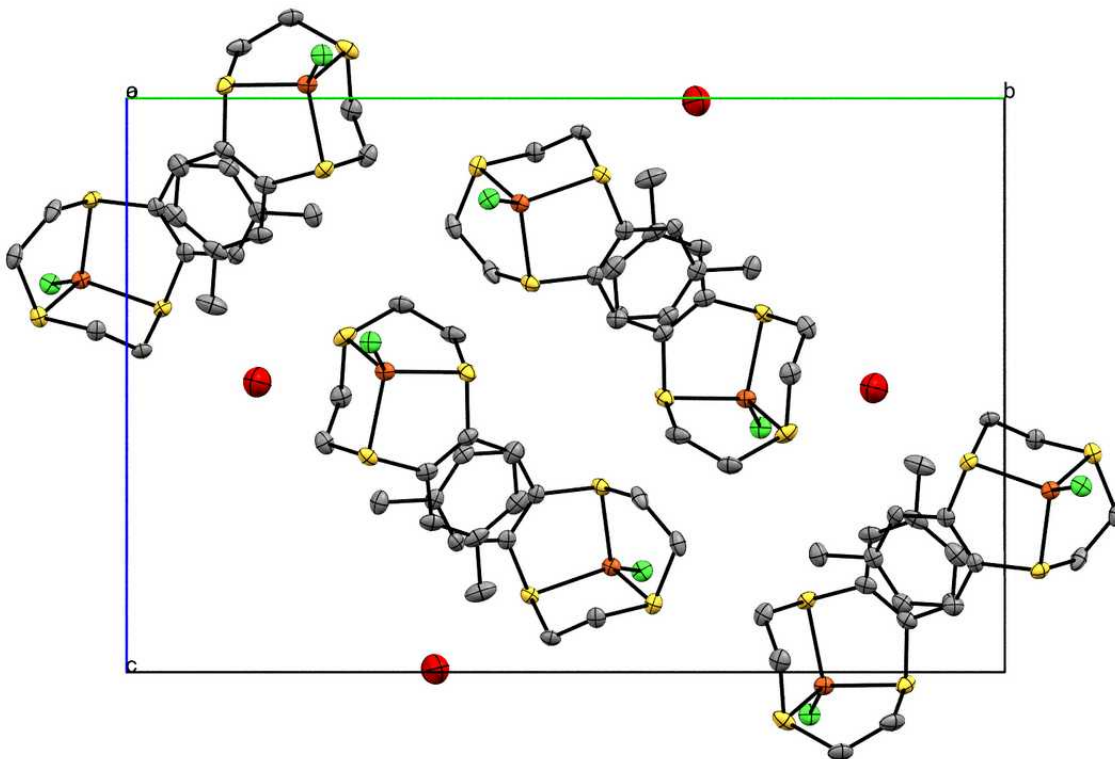
5.1.7. Struktura kompleksu $\text{CuCl}(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Kompleks $\text{CuCl}(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/c$). W komórce elementarnej znajdują się 4 jednostki asymetryczne (8 cząsteczek kompleksu, 4 cząsteczki H_2O). Na rys. 45 przedstawiono jednostkę asymetryczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 45: Jednostka asymetryczna kompleksu $\text{CuCl}(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

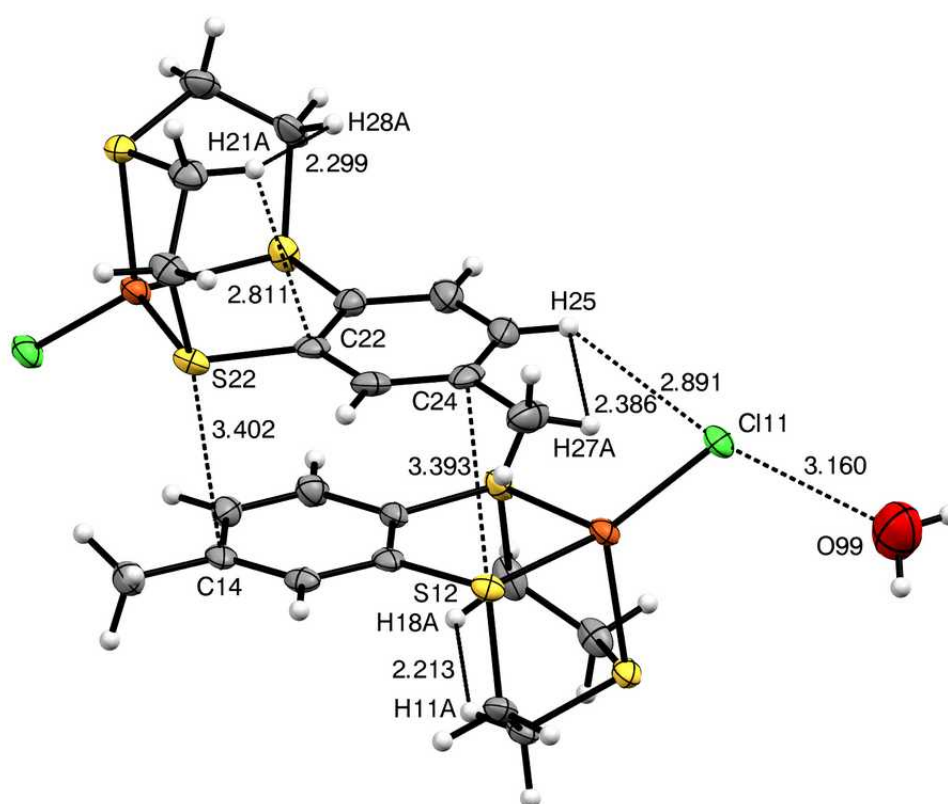
Na rys. 46 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu.



Rys. 46: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej kryształu kompleksu $\text{CuCl}(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Widok wzdłuż osi a . Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

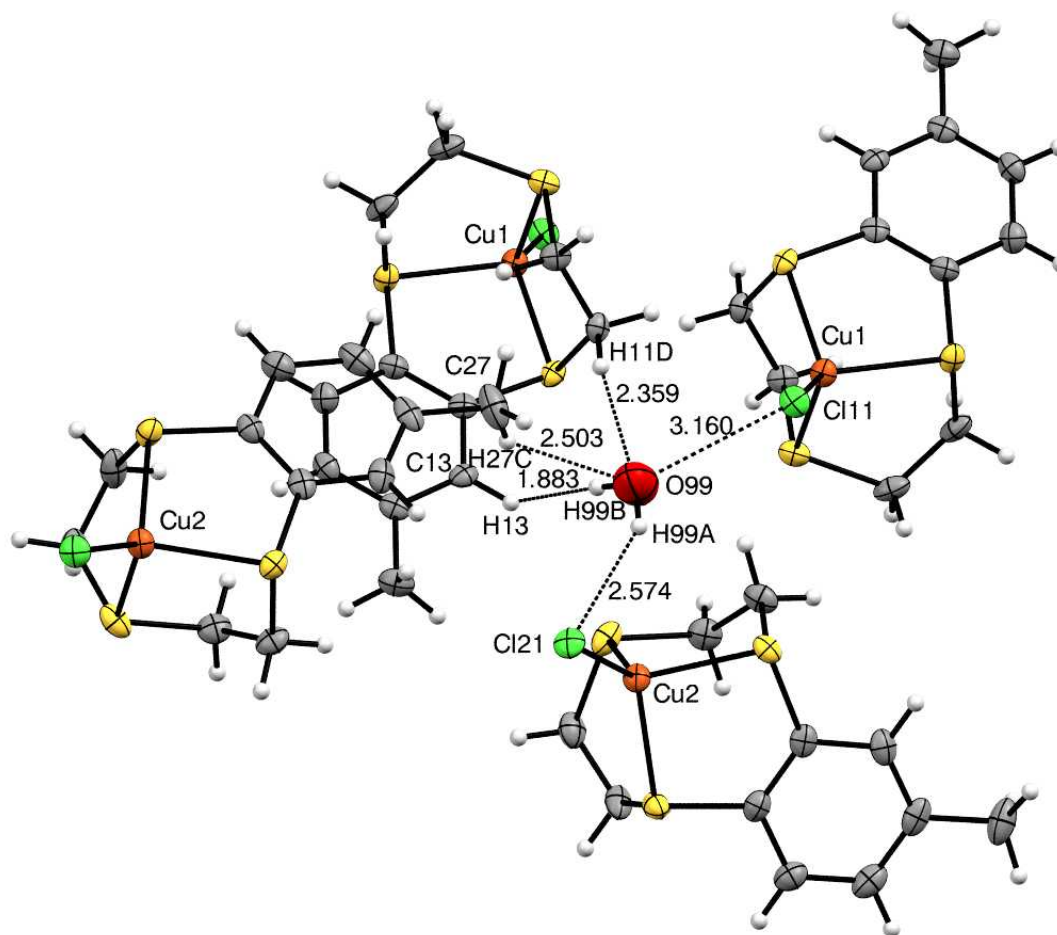
Miedź(I) jest koordynowana przez 3 atomy siarki i 1 atom Cl, otoczenie koordynacyjne przyjmuje kształt lekko zniekształconego tetraedru. Długości wiązań koordynacyjnych wynoszą odpowiednio w pierwszej cząsteczce: 2,225(1) Å dla Cu1–Cl11, 2,349(1) Å dla Cu1–S11, 2,317(1) Å dla Cu1–S12 i 2,336(1) Å dla Cu1–S13. W drugiej cząsteczce wiązania koordynacyjne przyjmują następujące wartości: 2,221(1) Å dla Cu2–Cl21, 2,336(1) Å dla Cu2–S21, 2,324(1) Å dla Cu2–S22 i 2,346(1) Å dla Cu2–S23. W obydwu cząsteczkach atom miedzi leży blisko płaszczyzny wyznaczonej przez pierścień benzenowy – w pierwszej cząsteczce w odległości 0,172 Å pod tą płaszczyzną (przyjmując, że pierścień makrocykliczny leży nad tą płaszczyzną), a w drugiej cząsteczce w odległości 0,054 Å pod tą płaszczyzną. Płaszczyzny wyznaczone przez pierścienie benzenowe są zbliżone do równoległych – kąt pomiędzy nimi wynosi 2,0(2)°. Odległość pomiędzy centroidami pierścieni benzenowych ($\text{Ar}_{\text{C11-C16}}$ i $\text{Ar}_{\text{C21-C26}}$) wynosi 3,797 Å, co świadczy o istnieniu oddziaływań typu $\pi\cdots\pi$ pomiędzy tymi

pierścieniami. Kąty torsyjne mostków etylenowych w pierścieniu makrocyklicznym wynoszą w pierwszej cząsteczce: $44,2(5)^\circ$ dla S11-C18-C19-S13 i $56,5(4)^\circ$ dla S13-C110-C111-S12, a w drugiej cząsteczce: $40,1(5)^\circ$ dla S21-C28-C29-S23 i $58,4(5)^\circ$ dla S23-C210-C211-S22. Na rys. 47 przedstawiono krótkie kontakty w obrębie cząsteczki oraz pomiędzy cząsteczkami tworzącymi jednostkę asymetryczną. Przykładami krótkich kontaktów pomiędzy tymi dwoma cząsteczkami są S22 \cdots C14 (3,402 Å) i S12 \cdots C24 (3,393 Å). Krótkie kontakty te można również opisać jako oddziaływania $\pi\cdots$ S (oddziaływania wolnych par elektronowych atomów S z układami elektronów π pierścieni aromatycznych), w których odległości pomiędzy centroidami pierścieni benzenowych, a atomami siarki wynoszą odpowiednio 3,861 Å dla S22 \cdots Ar_{C11-C16} i 3,817 Å dla S12 \cdots Ar_{C21-C26}.



Rys. 47: Krótkie kontakty wewnątrzcząsteczkowe i pomiędzy cząsteczkami tworzącymi jednostkę asymetryczną kompleksu $\text{CuCl}(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

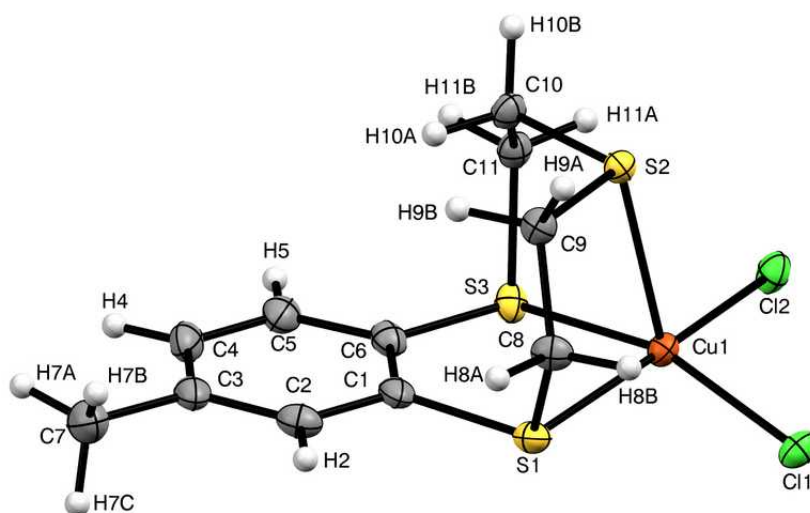
W strukturze występują również inne krótkie kontakty, m.in. $\text{H18B}\cdots\text{S21}(1-x, 1-y, 1-z)$ (2,819 Å), $\text{H18B}\cdots\text{Cl21}(1-x, 1-y, 1-z)$ (2,906 Å) pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami. Każda z cząsteczek H_2O w strukturze jest powiązana z 4 sąsiednimi cząsteczkami kompleksu, za pośrednictwem krótkich kontaktów: $\text{Cl21}\cdots\text{H99A}(-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$ (2,574 Å), $\text{Cl11}\cdots\text{O99}(x, y, z)$ (3,159(6) Å), $\text{H11D}\cdots\text{O99}(-x, 1-y, -z)$ (2,359 Å), $\text{H13}\cdots\text{H99B}(-x, 1-y, -z)$ (1,883 Å) i $\text{H27C}\cdots\text{O99}(-1-x, 1-y, -z)$ (2,503 Å) (rys. 48).



Rys. 48: Krótkie kontakty pomiędzy cząsteczką wody, a otaczającymi ją cząsteczkami kompleksu $\text{CuCl}(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

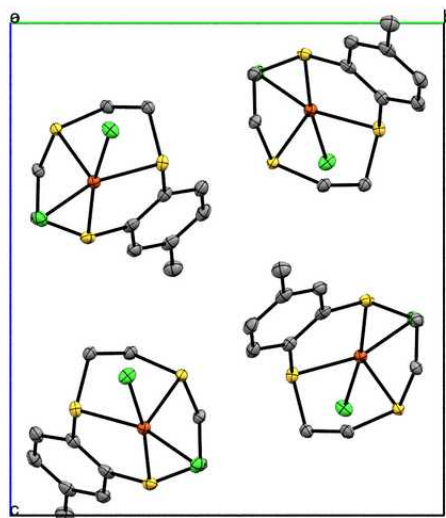
5.1.8. Struktura kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$

Kompleks $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$ krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/c$). W komórce elementarnej znajdują się 4 cząsteczki. Na rys. 49 przedstawiono jednostkę asymetryczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 49: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$.

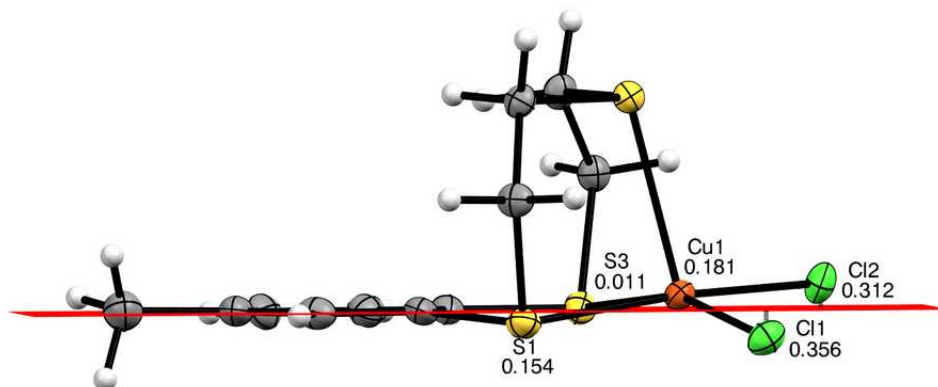
Na rys. 50 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu.



Rys. 50: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$, widok wzdłuż osi a . Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku.

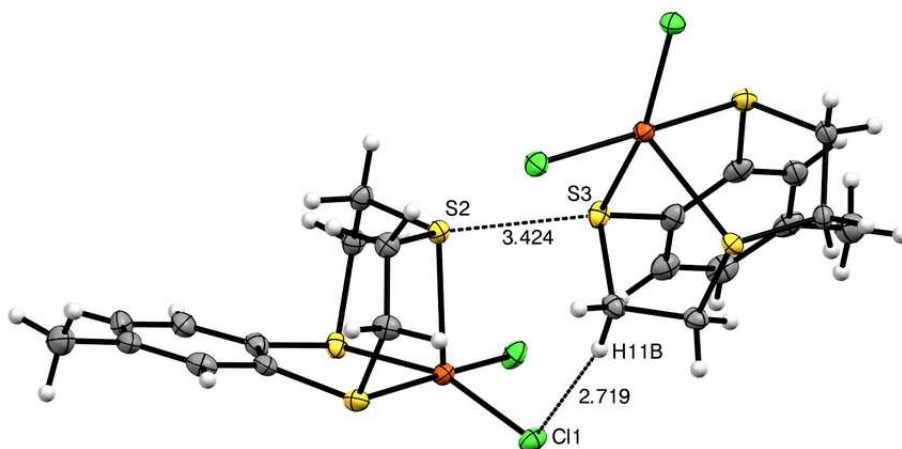
Atom miedzi(II) w kompleksie jest koordynowany przez 5 atomów: 3 atomy siarki należące do pierścienia makrocyklicznego i 2 atomy chloru. Otoczenie koordynacyjne atomu miedzi przyjmuje kształt zniekształconej piramidy tetragonalnej. Długości wiązań koordynacyjnych wynoszą odpowiednio: 2,337(1) Å dla S1–Cu1, 2,603(1) Å dla S2–Cu1, 2,323(1) Å dla S3–Cu1, 2,252(1) Å dla Cl1–Cu1 oraz 2,257(1) Å dla Cl2–Cu1.

Atom miedzi i najbliższe koordynujące go atomy siarki oraz chloru leżą blisko płaszczyzny wyznaczonej przez pierścień benzenowy (Rys. 51). Omawiane atomy S1 i Cl1 znajdują się pod tą płaszczyzną w odległościach odpowiednio 0,154 Å i 0,356 Å, a atomy Cu1, Cl2 i S3 znajdują się nad tą płaszczyzną w odległościach odpowiednio 0,181 Å, 0,312 Å i 0,011 Å. W strukturze występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty: H10A···H9B (2,168 Å), H10A···C6 (2,708 Å), H11A···Cl2 (2,860 Å) i H4···H7A (2,363 Å).



Rys. 51: Odległości atomów Cu1, S1, S2, Cl1, Cl2 od płaszczyzny wyznaczonej przez pierścień benzenowy kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$.

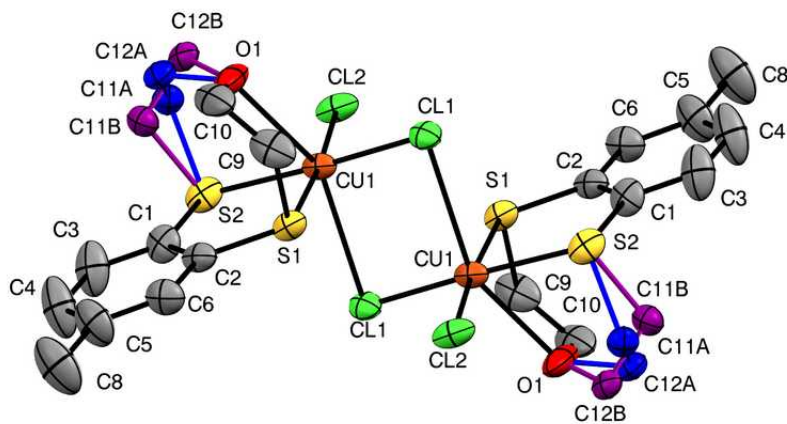
W strukturze występują międzycząsteczkowe krótkie kontakty, m.in. S2···S3(1-x, -1/2+y, 1/2-z) o długości 3,424(1) Å (suma promieni van der Waalsa dla S···S wynosi 3,60 Å), co przedstawiono na rys. 52. Kolejne przykłady wewnątrzcząsteczkowych krótkich kontaktów to: Cl1···H11B(1-x, -1/2+y, 1/2-z) (2,719 Å), S1···H10B(x, 1,5-y, -1/2+z) (2,894 Å), Cl2···H10A(1+x, y, z) (2,604 Å) i Cl2···H9B(1+x, y, z) (2,875 Å). Kąty torsyjne mostków etylenowych w pierścieniu makrocyklicznym wynoszą 50,1(4)° dla S1-C8-C9-S2 i 57,5(4)° dla S2-C10-C11-S3.



Rys. 52: Wybrane międzycząsteczkowe krótkie kontakty w strukturze krystalicznej kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$.

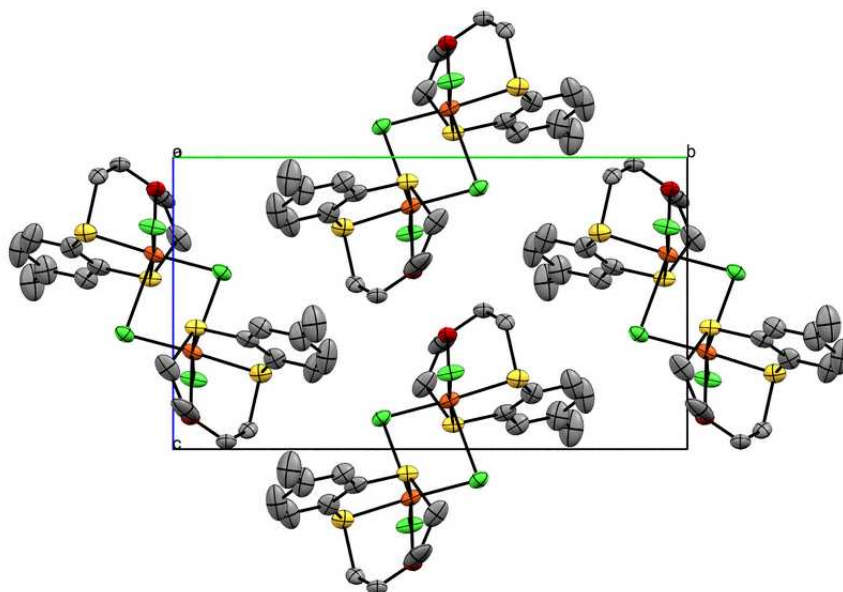
5.1.9. Struktura dimerycznego kompleksu $(\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O}))_2$

Kompleks $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$ krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/c$), w postaci dimerycznej. W komórce elementarnej znajdują się dwa dimery. Na rys. 53 przedstawiono strukturę krystaliczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 53: Struktura krystaliczna dimerycznego kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$. W strukturze występuje nieuporządkowanie, związane z dwoma możliwymi konformacjami mostka etylenowego w każdej „podjednostce” dimeru, co oznaczono kolorem niebieskim i fioletowym. Atomy wodoru zostały pominięte dla czytelności rysunku.

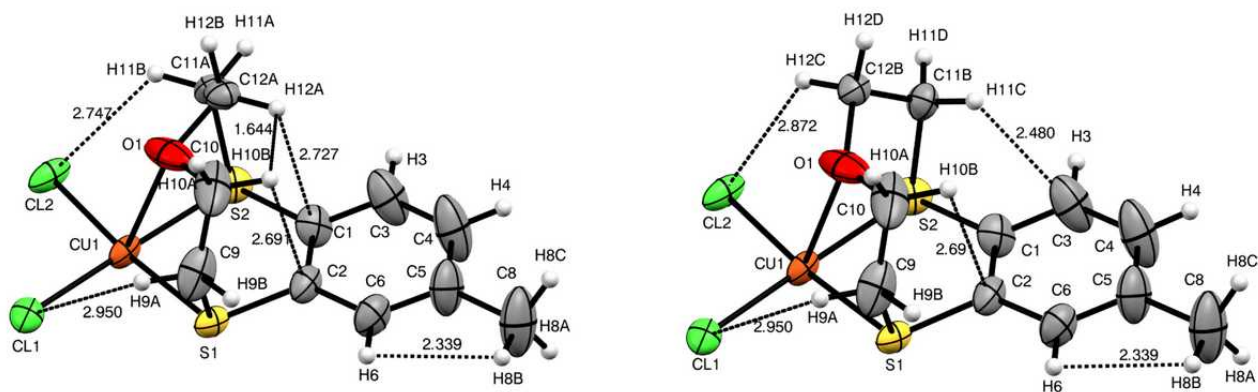
Na rys. 54 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu.



Rys. 54: Rozmieszczenie cząsteczek kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$ w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi a . Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Atomy Cu(II) są koordynowane przez sześć innych atomów – ich otoczenia koordynacyjne przyjmują kształt zniekształconych oktaedrów. Struktura dimeryczna powstaje poprzez połączenie atomów Cu mostkującymi ligandami $\mu\text{-Cl}$, wykazującymi niesymetryczną długość wiązań Cu–Cl, gdzie odległość Cu1–Cl1 wynosi 2,278(1) Å i 2,825(1) Å, a odległość Cu1–Cl2 ($2-x$, $1-y$, $-z$) jest równa 2,249(1) Å. Każdy atom miedzi jest koordynowany przez 2 atomy siarki i 1 atom tlenu układu makrocyklicznego oraz 3 atomy chloru (2 atomy $\mu\text{-Cl}$ i 1 atom $\eta^1\text{-Cl}$). Odległości Cu1–S1 i Cu1–S2 wynoszą odpowiednio 2,332(1) Å i 2,330(1) Å, a odległość Cu1–O1 wynosi 2,603(3) Å.

W strukturze występuje nieuporządkowanie – pierścień makrocykliczny może przyjmować dwie konformacje, różniące się położeniem atomów C11 i C12 (rys. 53, 55). Stosunek obsadzeń nieuporządkowanych fragmentów wynosi odpowiednio 0,59(1) (dla C11A i C12A) do 0,41(1) (dla C11B i C12B). Kąty torsyjne w mostkach etylenowych pierścienia makrocyklicznego wynoszą odpowiednio: 52,0(5)° (S1–C9–C10–O1) i 59,3(9)° (O1–C12A–C11A–S2) dla pierwszego konformeru lub 51(1)° (O1–C12B–C11B–S2) dla drugiego konformeru.

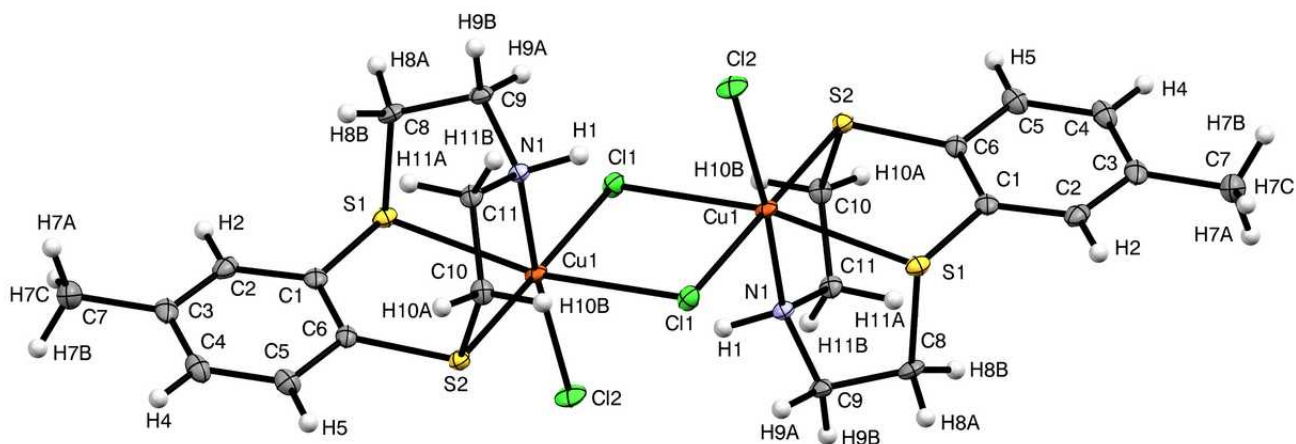


Rys. 55: „Połowa” dimeru kompleksu $\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$ (atomy Cl1 są atomami mostkującymi, przedstawiona dla dwóch możliwych wariantów konformacji cząsteczki. Zaznaczono wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty dla obu wariantów. Pozostałe fragmenty struktury pominięto dla przejrzystości.

W pierwszym wariantcie cząsteczki kompleksu (przedstawiony z lewej strony rys. 55) występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty: $\text{Cl1}\cdots\text{H9A}$ (2,950 Å), $\text{Cl2}\cdots\text{H11B}$ (2,747 Å), $\text{C2}\cdots\text{H10B}$ (2,691 Å), $\text{C1}\cdots\text{H12A}$ (2,727 Å), $\text{H6}\cdots\text{H8B}$ (2,338 Å), $\text{H10B}\cdots\text{H12A}$ (1,644 Å). Przykłady krótkich kontaktów pomiędzy cząsteczkami pierwszego wariantu to: $\text{Cl1}\cdots\text{H3}(2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$ (2,725 Å), $\text{Cl2}\cdots\text{H12B}(2-x, 1-y, 1-z)$ (2,778 Å), $\text{Cl2}\cdots\text{H9B}(1+x, y, z)$ (2,795 Å), $\text{C3}\cdots\text{C12A}(x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z)$ (3,302 Å), $\text{C8}\cdots\text{C11A}(-1+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z)$ (3,337 Å), $\text{C8}\cdots\text{H11A}(-1+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z)$ (2,857 Å), $\text{C3}\cdots\text{H12B}(x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z)$ (2,873 Å). W drugim wariantcie struktury kompleksu (przedstawiony z prawej strony rys. 55) występują następujące wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty: $\text{Cl2}\cdots\text{H12C}$ (2,872 Å), $\text{Cl1}\cdots\text{H9A}$ (2,950 Å), $\text{C3}\cdots\text{H11C}$ (2,480 Å), $\text{C2}\cdots\text{H10B}$ (2,691 Å), $\text{H6}\cdots\text{H8B}$ (2,339 Å). Krótkie kontakty pomiędzy cząsteczkami drugiego wariantu struktury kompleksu to na przykład: $\text{O1}\cdots\text{H12C}(2-x, 1-y, 1-z)$ (2,291), $\text{C8}\cdots\text{H11D}(-1+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z)$ (2,668), $\text{H3}\cdots\text{Cl1}(2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$ (2,725), $\text{O1}\cdots\text{C12B}(2-x, 1-y, -z)$ (3,044), $\text{H9B}\cdots\text{Cl2}(-1+x, y, z)$ (2,795), $\text{C12B}\cdots\text{C12B}(2-x, 1-y, 1-z)$ (3,255), $\text{C12B}\cdots\text{H12C}(2-x, 1-y, 1-z)$ (2,765), $\text{H8B}\cdots\text{H11D}(-1+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z)$ (2,316).

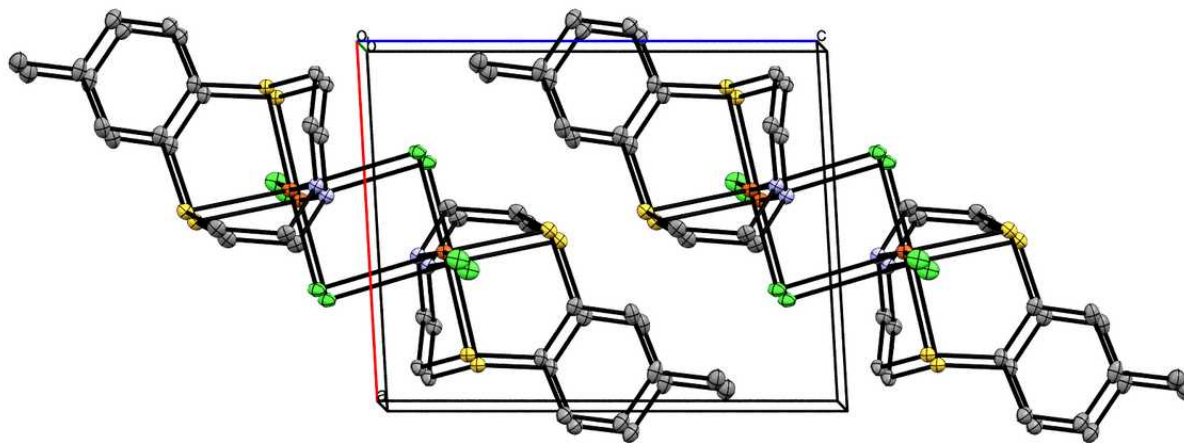
5.1.10. Struktura dimerycznego kompleksu $(\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}))_2$

Kompleks $(\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}))_2$ krystalizuje w układzie trójskośnym (grupa przestrzenna P-1). W komórce elementarnej znajdują się 2 dimeryczne cząsteczki. Na rys. 56 przedstawiono strukturę krystaliczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 56: Struktura krystaliczna dimerycznego kompleksu $(\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}))_2$.

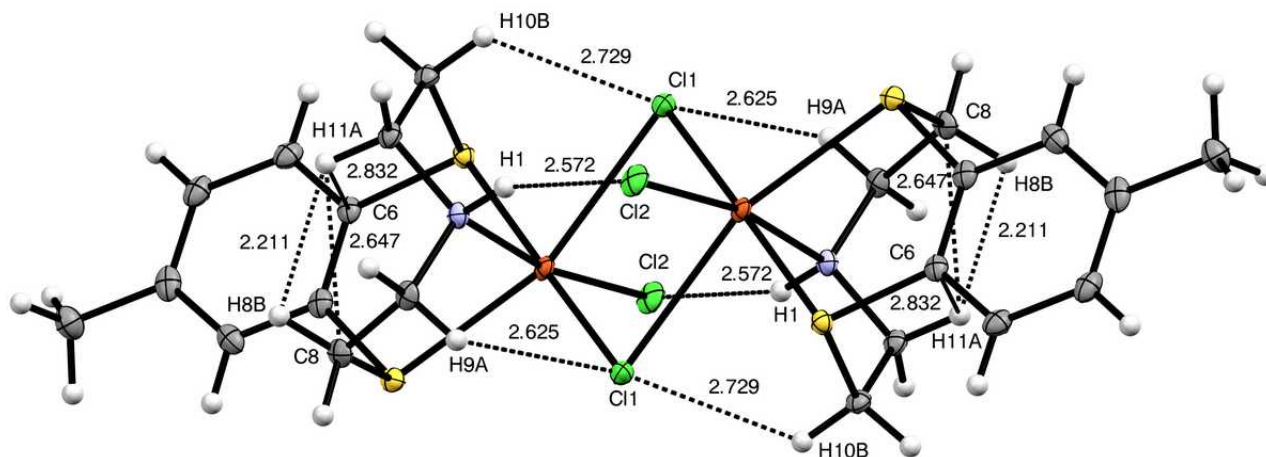
Rys. 57 przedstawia rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu.



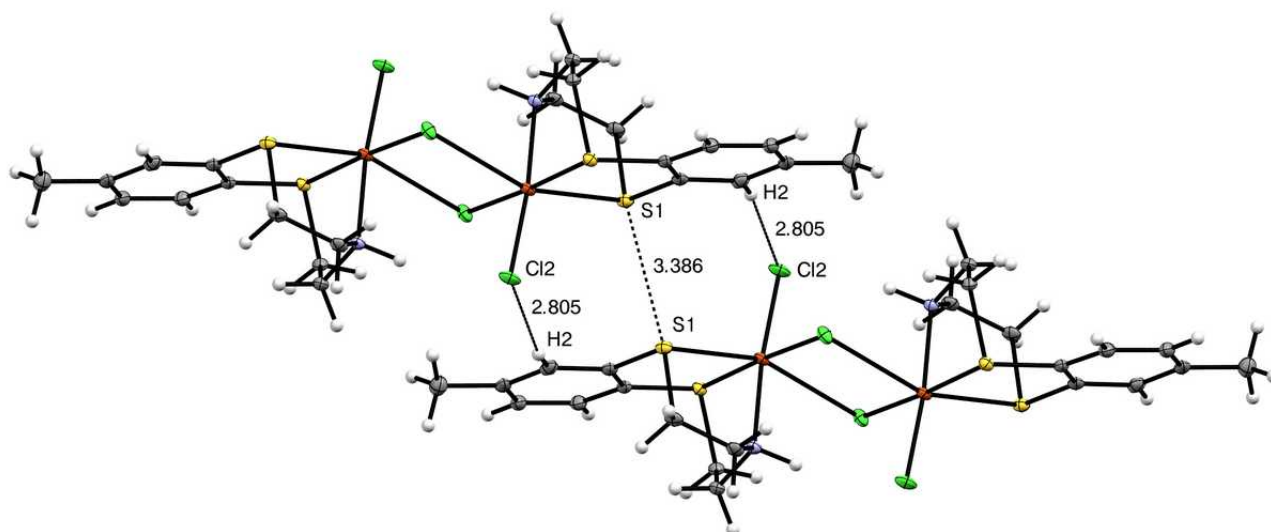
Rys. 57: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej dimerycznego kompleksu $(\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}))_2$. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.

Każdy z atomów miedzi jest koordynowany przez 6 innych atomów: N1, S1, S2 (należące do pierścienia makrocyklicznego), dwa atomy Cl1 (ligandy mostkujące μ -Cl) oraz jeden atom Cl2 (ligand η_1 -Cl). Otoczenia koordynacyjne każdego z atomów miedzi przyjmują kształty zdeformowanych oktaedrów. Długości wiązań koordynacyjnych wynoszą odpowiednio: 2,085(2) Å dla Cu1–N1, 2,606(1) Å dla Cu1–S1, 2,333(1) Å dla Cu1–S2, 2,280(1) Å dla Cu1–Cl2, 2,285(1) Å dla Cu1–Cl1 oraz 2,939(1) Å dla Cu1–Cl1(1-x, -y, -z).

Kąty torsyjne we fragmentach etylenowych S-CH₂-CH₂-N w pierścieniu makrocyklicznym wynoszą odpowiednio 42,7(2)° dla S1-C8-C9-N1 oraz 49,3(2)° dla N1-C11-C10-S2. Pierścienie benzenowe w każdym z dimerów leżą na idealnie równoległych płaszczyznach, oddległych o 1,097 Å. W dimerze kompleksu (CuCl₂(MeBz[9]aneS₂N))₂ występują następujące wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty: H11A···C6 (2,832 Å), H11A···H8B (2,211 Å), H11A···C8 (2,647 Å), Cl1···H9A (2,625 Å), Cl1···H10B (2,729 Å), Cl2···H1 (2,572 Å) (rys. 58). Międzycząsteczkowe krótkie kontakty (pomiędzy odrębnymi dimerami), poza jednym oddziaływaniem S1···S1(1-x, -y, 1-z) (3,386 Å), są oddziaływaniami typu Cl···H: Cl1···H5(-1+x, y, z) (2,885 Å), Cl2···H2(1-1+x, -y, 1-z) (2,805 Å), Cl2···H9B(x, -1+y, z) (2,738 Å), Cl2···H7B(2-x, -y, 1-z) (2,885 Å), co przedstawiono na rys. 59.



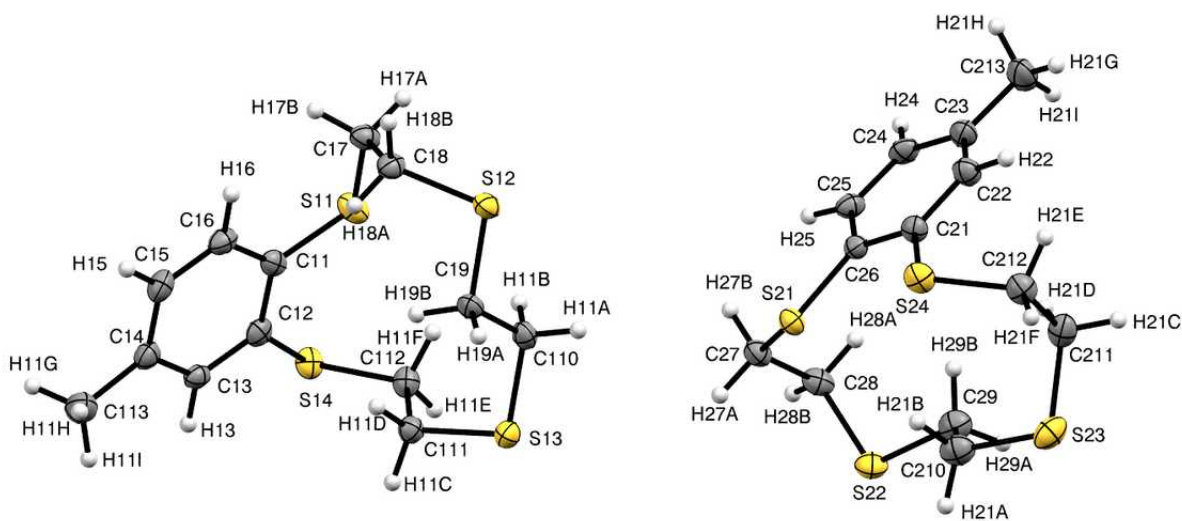
Rys. 58: Wybrane krótkie kontakty wewnątrz dimerycznej cząsteczki kompleksu (CuCl₂(MeBz[9]aneS₂N))₂.



Rys. 59: Wybrane międzycząsteczkowe krótkie kontakty w strukturze krystalicznej dimerycznego kompleksu $(\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}))_2$.

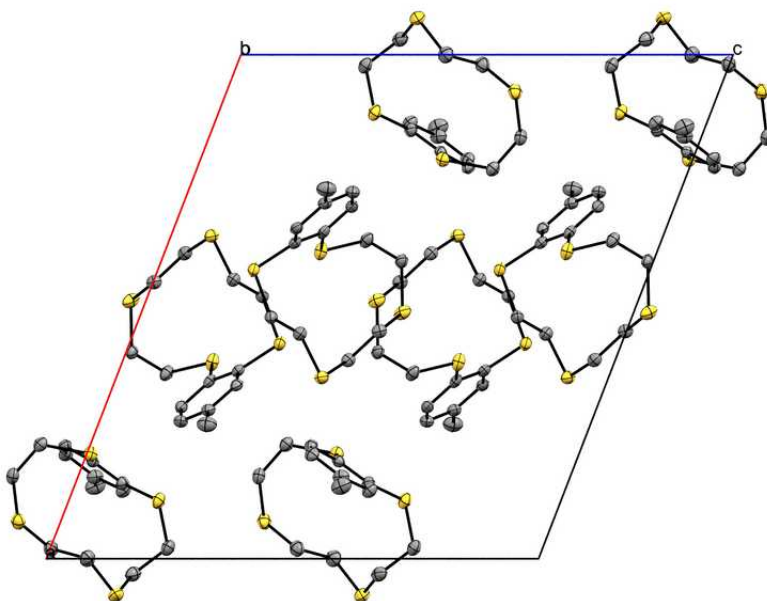
5.1.11. Struktura tiaeteru koronowego MeBz[12]aneS₄

Związek MeBz[12]aneS₄ krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna P2₁/c). W komórce elementarnej znajduje się 8 cząsteczek, po 4 cząsteczki każdego z 2 izomerów konformacyjnych. Na rys. 60 przedstawiono strukturę krystaliczną wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 60: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej tiaeteru koronowego MeBz[12]aneS₄.

Na rys. 61 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek związku w komórce elementarnej.

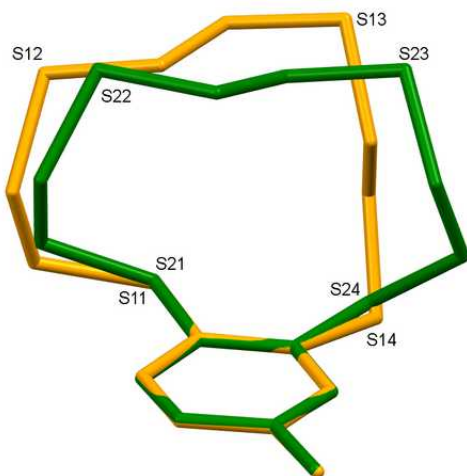


Rys. 61: Rozmieszczenie motywów asymetrycznych w komórce elementarnej związku MeBz[12]aneS₄. Widok wzdłuż osi b. Atomy wodoru zostały pominięte.

Grupy etylenowe C19-C110 i C111-C112 (w pierwszym konformerze), oraz C29-C210 (w drugim konformerze) w pierścieniu makrocyklicznym taaeteru koronowego przyjmują nietypowe dla tej klasy związków konformacje antiperiplanarne (kąt torsyjny jest bliski 180°). W tabeli 2 zestawiono kąty torsyjne motywów S-CH₂-CH₂-S- w pierścieniach makrocyklicznych dwóch izomerów związku MeBz[12]aneS₄. Porównanie konformerów przedstawiono na rys. 62.

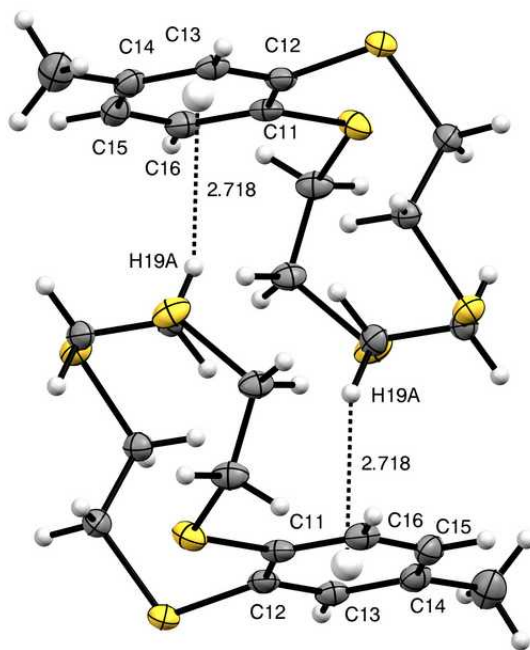
Tabela 2: Kąty torsyjne mostków etylenowych dla dwóch izomerów związku MeBz[12]ane₄.

S11-C17-C18-S12	65,6(3)°	S21-C27-C28-S22	62,4(3)°
S12-C19-C110-S13	176,17(15)°	S22-C29-C210-S23	165,68(17)°
S13-C111-C112-S14	171,20(15)°	S23-C211-C212-S24	74,7(3)°



Rys. 62: Nałożenie dwóch konformerów występujących w komórce elementarnej MeBz[12]aneS₄ (dopasowanie dla pierścieni benzenowych). Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru.

Cząsteczki taeteru koronowego MeBz[12]aneS₄ łączą się poprzez oddziaływania typu CH \cdots π pomiędzy pierścieniami aromatycznymi i atomami wodoru pierścieni makrocyklicznych (rys. 63) o odległościach odpowiednio 2,718 Å dla Ar_{C11-C16} \cdots H19A(1-x, -y, 1-z) (kąt C19-H19A-Ar_{C11-C16} wynosi 154,38°) w przypadku pierwszej pary i 3,040 Å dla Ar_{C21-C26} \cdots H29A(2-x, 2-y, -z) (kąt C29-H29A-Ar_{C21-C26} wynosi 175,47°) w przypadku drugiej pary.

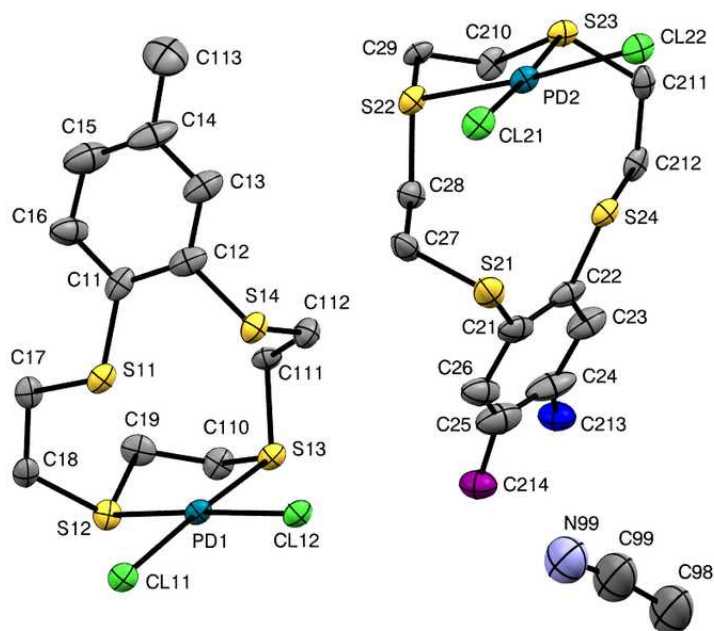


Rys. 63 Oddziaływania CH \cdots π w jednej z par „enancjomerów” związku MeBz[12]aneS₄.

W cząsteczkach występuje wiele wewnątrzcząsteczkowych krótkich kontaktów, szczególnie w obrębie pierścieni makrocyklicznych. Wybrane, najkrótsze (względem sumy promieni van der Waalsa) wewnątrzcząsteczkowe kontakty w pierwszym konformerze: H11F...S11 (2,711 Å), H16...C17 (2,614 Å), H19B...H11D (2,115 Å), H11B...H11F (2,120 Å), H16...H17B (2,134 Å), C12...H11D (2,648 Å), C110...H11F (2,727 Å), S11...C112 (3,327 Å), H19B...C111 (2,744 Å). Wybrane, najkrótsze wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty w drugim konformerze: H28A...C25 (2,589 Å), H25...C27 (2,614 Å), H25...H27B (2,139 Å), C21...H21D (2,661 Å), H22...H21E (2,181 Å), H22...C212 (2,710 Å), S24...H21B (2,821 Å), C22...H21D (2,732 Å). Każda cząsteczka pierwszego konformera związku MeBz[12]aneS₄ uczestniczy w krótkich kontaktach z dziesięcioma sąsiadującymi z nią cząsteczkami, a każda cząsteczka konformera drugiego uczestniczy w krótkich kontaktach z dziewięcioma sąsiednimi cząsteczkami. Przykłady międzycząsteczkowych krótkich kontaktów: C13...H25(1-x, 1-y, -z) (2,746 Å), H11G...S23(-1+x, -1+y, z) (2,847 Å), C12...H25(1-x, 1-y, -z) (2,756 Å), H21F...H21G(2-x, -½+y, ½-z) (2,264 Å), S12...H17A(1-x, 1-y, 1-z) (2,893 Å), C16...H19A(1-x, -y, 1-z) (2,804 Å), H15...C213(1-x, -1,5+y, -z) (2,805 Å), S23...H21E(2-x, -½+y, ½-z) (2,909 Å), S14...H18B(x, ½-y, -½+z) (2,911 Å), C23...H29A(2-x, 2-y, -z) (2,813), S12...S12(1-x, 1-y, 1-z) (3,528 Å), H11C...S11(1-x, -½+y, ½-z) (2,937 Å), C15...H19A(1-x, -y, 1-z) (2,859 Å), S21...H21H(x, -1+y, z) (2,964 Å), S13...H21H(x, 1,5-y, ½+z) (2,996 Å).

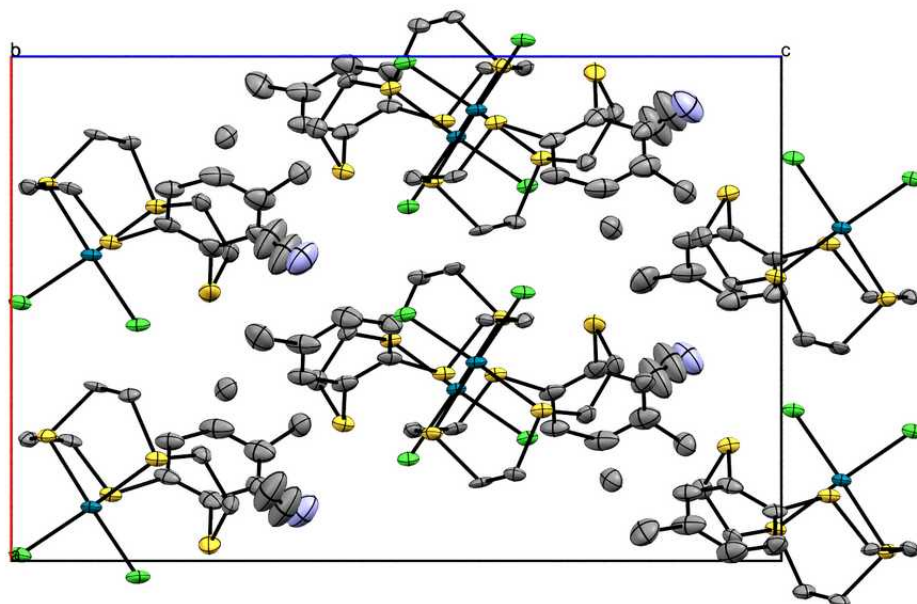
5.1.12. Struktura kompleksu PdCl₂(MeBz[12]aneS₄)·0,5CH₃CN

Kompleks PdCl₂(MeBz[12]aneS₄)·0,5CH₃CN krystalizuje w układzie rombowym (grupa przestrzenna Pna2₁). Komórka elementarna zawiera 4 jednostki asymetryczne. Układ makrocykliczny tiateru koronowego w strukturze kryształu przyjmuje dwie konformacje. Na rys. 64 przedstawiono strukturę krystaliczną wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 64: Jednostka asymetryczna w strukturze kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4) \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$. W strukturze występuje nieuporządkowanie, co zaznaczono kolorami niebieskim i fioletowym. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku.

Na rys. 65 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek kompleksu w komórce elementarnej.

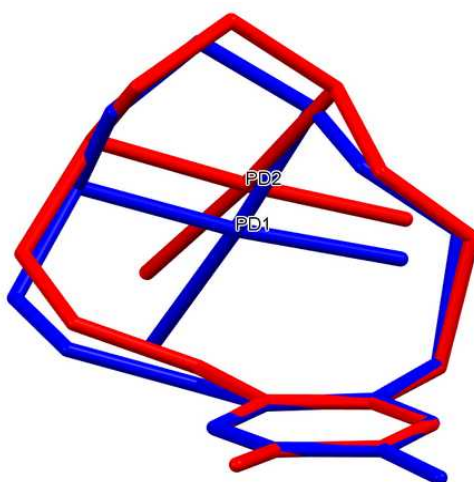


Rys. 65: Rozmieszczenie cząsteczek kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4)$ w komórce elementarnej – rzut wzdłuż osi b. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

W tabeli 3 zestawiono porównanie kątów torsyjnych dla mostków etylenowych (S-CH₂-CH₂-S) pierścienia makrocyklicznego dla dwóch izomerów kompleksu PdCl₂(MeBz[12]aneS₄)·0,5CH₃CN.

Tabela 3: Kąty torsyjne mostków etylenowych dwóch izomerów kompleksu PdCl₂(MeBz[12]aneS₄)·0,5CH₃CN.

S11-C17-C18-S12	57,8(9)°	S24-C212-C211-S23	59,2(9)°
S12-C19-C110-S13	57,1(9)°	S23-C210-C29-S22	55,8(9)°
S13-C111-C112-S14	91,8(8)°	S22-C28-C27-S21	103,1(8)°

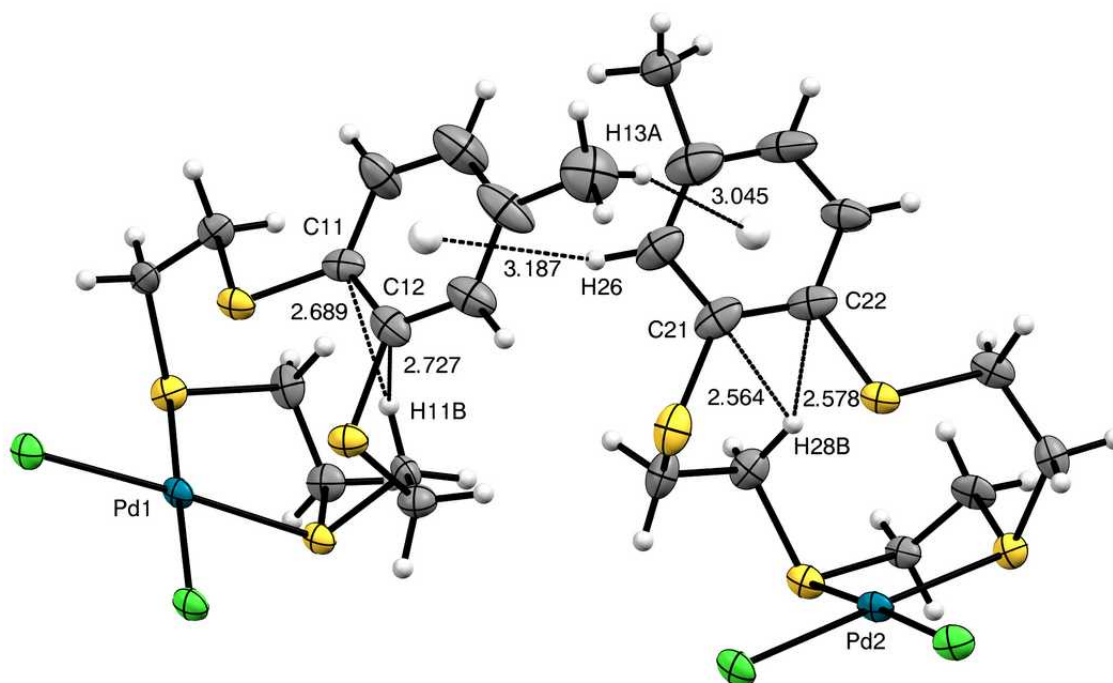


Rys. 66: Nałożenie dwóch konformerów kompleksu PdCl₂(MeBz[12]aneS₄)·0,5CH₃CN (dopasowanie dla pierścieni benzenowych). Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru. Uwzględniono grupy metylowe o największym obsadzeniu.

Acetonitryl obecny w strukturze nie bierze udziału w kompleksowaniu palladu. Atomy bezpośrednio koordynujące pallad tworzą strukturę płaskiego kwadratu lub zniekształconej piramidy tetragonalnej uwzględniając oddziaływania Pd1···S11 (3,081(3) Å) i Pd2···S24 (3,159(3) Å (suma promieni van der Waalsa wynosi 3,43 Å). Wiązania koordynacyjne z Pd w pierwszej cząsteczce to: Pd1–S12 (2,262(3) Å), Pd1–S13 (2,245(3) Å), Pd1–Cl11 (2,326(3) Å), Pd1–Cl12 (2,308 Å), a w drugiej cząsteczce: Pd2–S22 (2,244(3) Å), Pd2–S23 (2,261(3) Å), Pd2–Cl22 (2,319(3) Å), Pd2–Cl21 (2,304(3) Å).

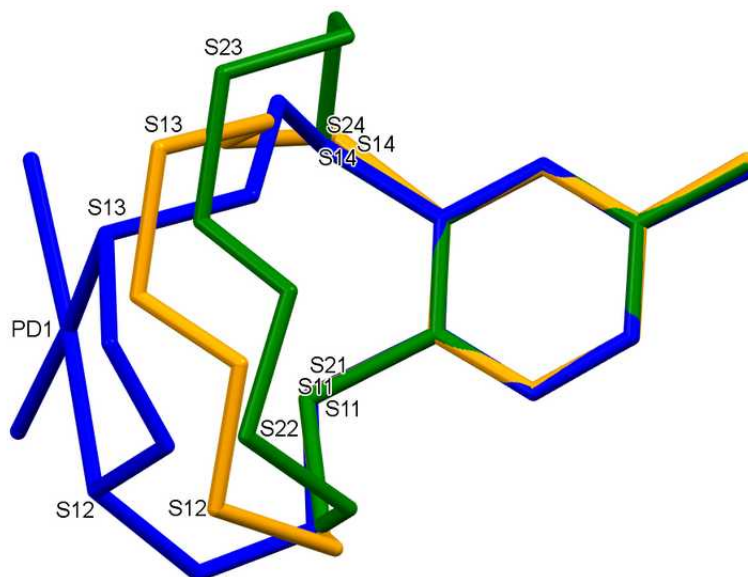
W strukturze kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4) \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ występuje nieuporządkowanie związane z położeniem grupy metylowej, znajdującej się przy pierścieniu benzenowym cząsteczki – zajmuje ona dwie pozycje. Obsadzenia dla poszczególnych indywiduów wynoszą 0,59(2) dla C213 i H25 oraz 0,41(2) dla C214 i H24.

W strukturze kompleksu występuje wiele wewnątrzcząsteczkowych krótkich kontaktów, np. pomiędzy atomami węgla pierścieni aromatycznych, a atomami wodorów pierścienia makrocyklicznego: C22...H28B (2,578 Å), C21...H28B (2,564 Å), C12...H11B (2,727 Å), C11...H11B (2,689 Å). Interesujące są także oddziaływania $\text{CH}\cdots\pi$ pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami – ich długości wynoszą odpowiednio 3,187 Å dla $\text{Ar}_{\text{C11-C16}}\cdots\text{H26}(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z)$ (kąt $\text{Ar}_{\text{C11-C16}}-\text{H26}-\text{C26}$ wynosi $131,42^\circ$) i 3,045 Å dla $\text{Ar}_{\text{C21-C26}}\cdots\text{H13A}(-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z)$ (kąt $\text{Ar}_{\text{C21-C26}}-\text{H13A}-\text{C113}$ wynosi $157,21^\circ$), co przedstawiono na rys. 67.



Rys. 67: Oddziaływania $\text{CH}\cdots\pi$ pomiędzy dwoma cząsteczkami kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4)$ oraz wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania C-H.

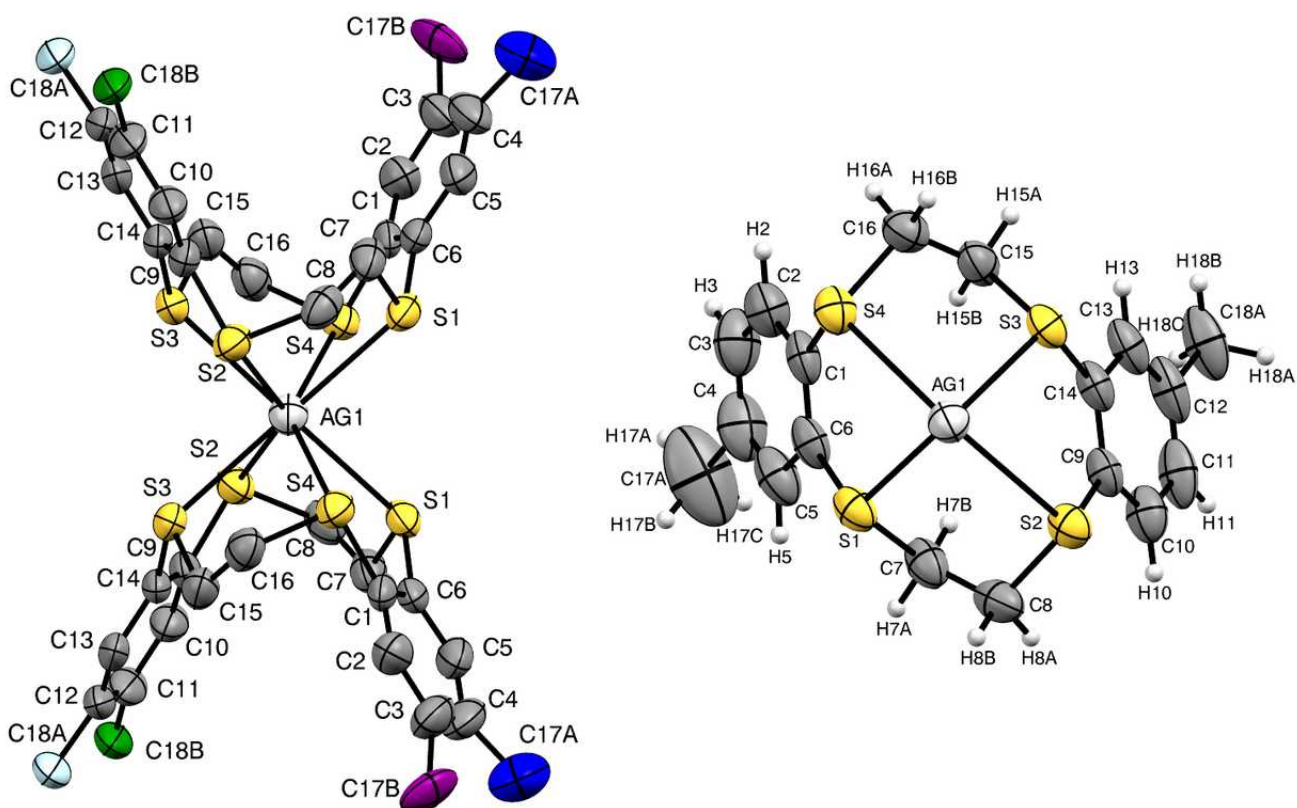
Rys. 68 przedstawia porównanie struktury jednego z konformerów kompleksu MeBz[12]aneS₄ z PdCl₂ oraz dwóch konformerów wolnego liganda – widoczna jest zmiana konformacji po utworzeniu kompleksu.



Rys. 68 Nałożenie dwóch konformerów liganda MeBz[12]aneS₄ i jednego z konformerów jego kompleksu z PdCl₂ (dopasowanie dla pierścieni benzenowych). Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru.

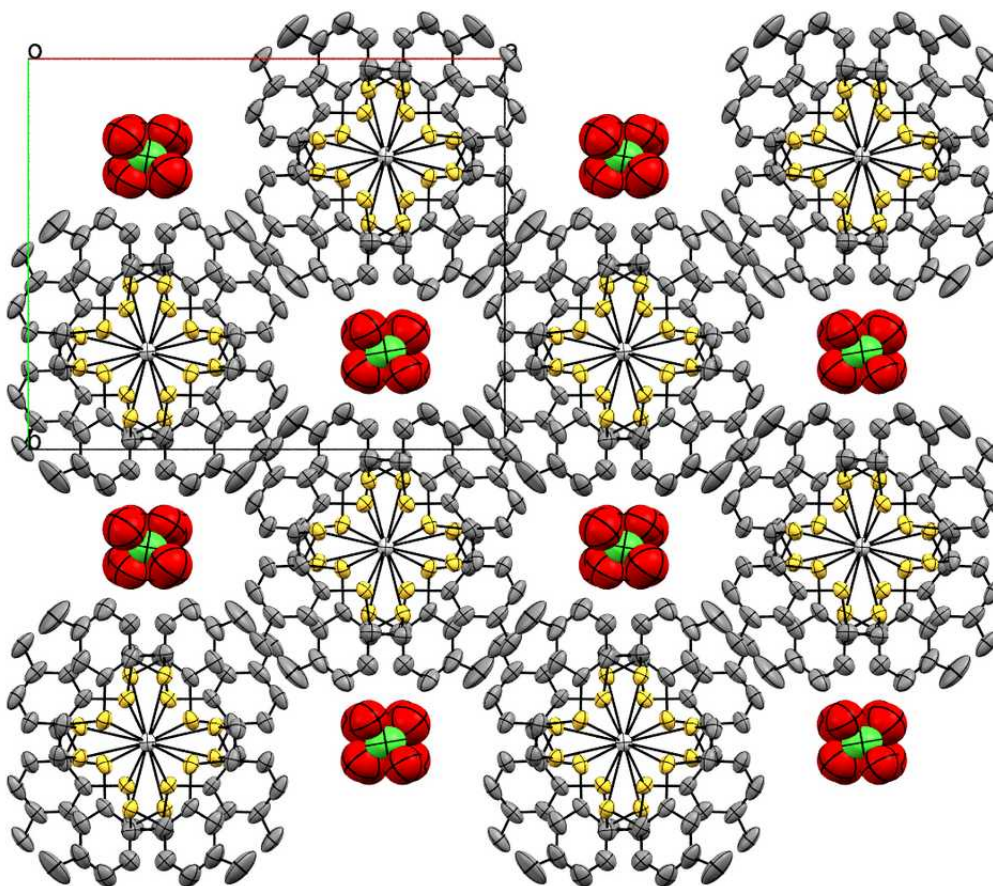
5.1.13. Struktura kompleksu $[Ag(\text{bis}(\text{MeBz})[12]\text{aneS}_4)_2][\text{ClO}_4]$

Kompleks $[Ag(\text{bis}(\text{MeBz})[12]\text{aneS}_4)_2][\text{ClO}_4]$ krystalizuje w układzie rombowym (grupa przestrzenna Pccn). W komórce elementarnej znajdują się 4 cząsteczki kompleksu. W strukturze występuje nieuporządkowanie w obrębie obu grup metylowych przy pierścieniach aromatycznych tiaeteru koronowego. Obsadzenia dla poszczególnych indywiduów wynoszą odpowiednio: 0,64(2) dla C17A i H3, 0,36(2) dla C17B i H4 oraz 0,74(2) dla C18A i H11, 0,26(2) dla C18B i H12. Na rys. 69 przedstawiono strukturę krystaliczną kompleksu wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 69 Z lewej: struktura krystaliczna kompleksu $[Ag(\text{bis}(\text{MeBz})[12]\text{aneS}_4)_2][\text{ClO}_4]$. W strukturze występuje nieuporządkowanie, co oznaczono kolorami: niebieskim, fioletowym, zielonym i jasnoniebieskim. Atomy wodoru oraz anion ClO_4^- pominięto dla przejrzystości. Z prawej: rysunek przedstawiający asymetryczną część cząsteczki kompleksu dla wariantu o najwyższych obsadzeniach (rzut jednej z cząsteczek tiaeteru koronowego wraz z koordynowanym kationem Ag^+).

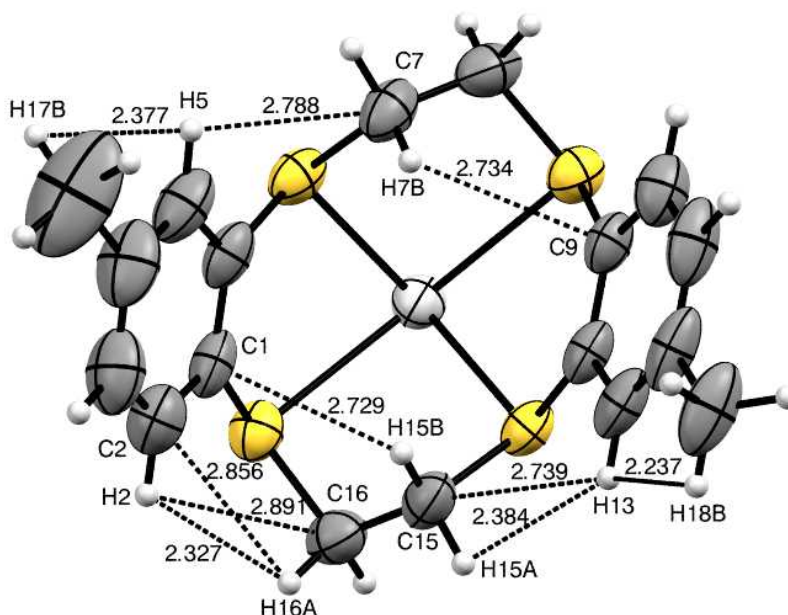
Na rys. 70 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek kompleksu w komórce elementarnej.



Rys. 70: Rozmieszczenie cząsteczek kompleksu $[Ag(\text{bis}(\text{MeBz})[12]\text{aneS}_4)][\text{ClO}_4]$ w strukturze krystalicznej, dla wariantu o najliczniejszych obsadzeniach. Rzut komórki elementarnej wzdłuż osi c . Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.

Kation srebra jest koordynowany przez 8 atomów siarki należących do 2 cząsteczek tiateru koronowego – najbliższe otoczenie metalu przyjmuje kształt lekko zniekształconego dodekaedru. Odległości Ag–S wynoszą odpowiednio: 2,808(2) Å dla Ag1–S1, 2,960(2) Å dla Ag1–S2, 2,819(2) Å dla Ag1–S3 i 2,907(2) Å dla Ag1–S4. Anion ClO_4^- znajduje się w zewnętrznej sferze koordynacyjnej kompleksu. Kąty torsyjne mostków etylenowych S–CH₂–CH₂–S w pierścieniu makrocyklicznym wynoszą odpowiednio: 67,1(7)° dla S1–C7–C8–S2 i 64,7(7)° dla S3–C15–C16–S4. W strukturze występują słabe oddziaływania typu CH \cdots π między atomami wodoru mostków etylenowych pierścienia makrocyklicznego, a pierścieniami benzenowymi sąsiednich cząsteczek. Ich długości wynoszą 2,927 Å dla H15A \cdots Ar_{C1–C6}, 3,004 Å dla H16B \cdots Ar_{C1–C6}, 2,931 Å dla H8B \cdots Ar_{C9–C14}. W strukturze występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty jak na przykład: H15B \cdots C1 (2,729 Å), H7B \cdots C9 (2,734 Å),

H13···H18B (2,237 Å), H13···C15 (2,739 Å), H5···C7 (2,788 Å), H2···H16A (2,327 Å), C2···H16A (2,856 Å), H13···H15A (2,384 Å), H17B···H5 (2,377 Å), H2···C16 (2,891 Å) co przedstawiono na rys. 71. W strukturze występuje także para krótkich kontaktów pomiędzy dwoma cząsteczkami tieteru koordynującymi dany kation Ag^+ , tj. S2···H16B(1,5-x, y, -1/2+z) (2,963 Å).

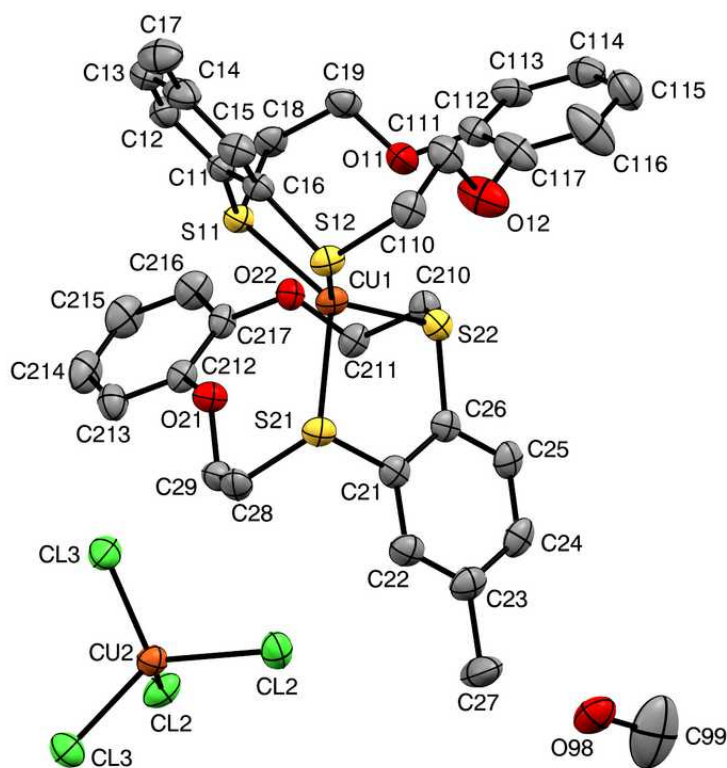


Rys. 71: Wewnętrzne krótkie kontakty dla asymetrycznej części kompleksu $[Ag(bis(MeBz)[12]aneS_4)_2][ClO_4]$.

Wewnętrzne krótkie kontakty w tym kompleksie są prawdopodobnie wynikiem koordynacji atomu srebra przez atomy siarki tieteru koronowego. Koordynacja atomu srebra prawdopodobnie zmienia kształt cząsteczki makrocyklu, wywołując zmniejszenie odległości pomiędzy atomami uczestniczącymi w opisanych krótkich kontaktach.

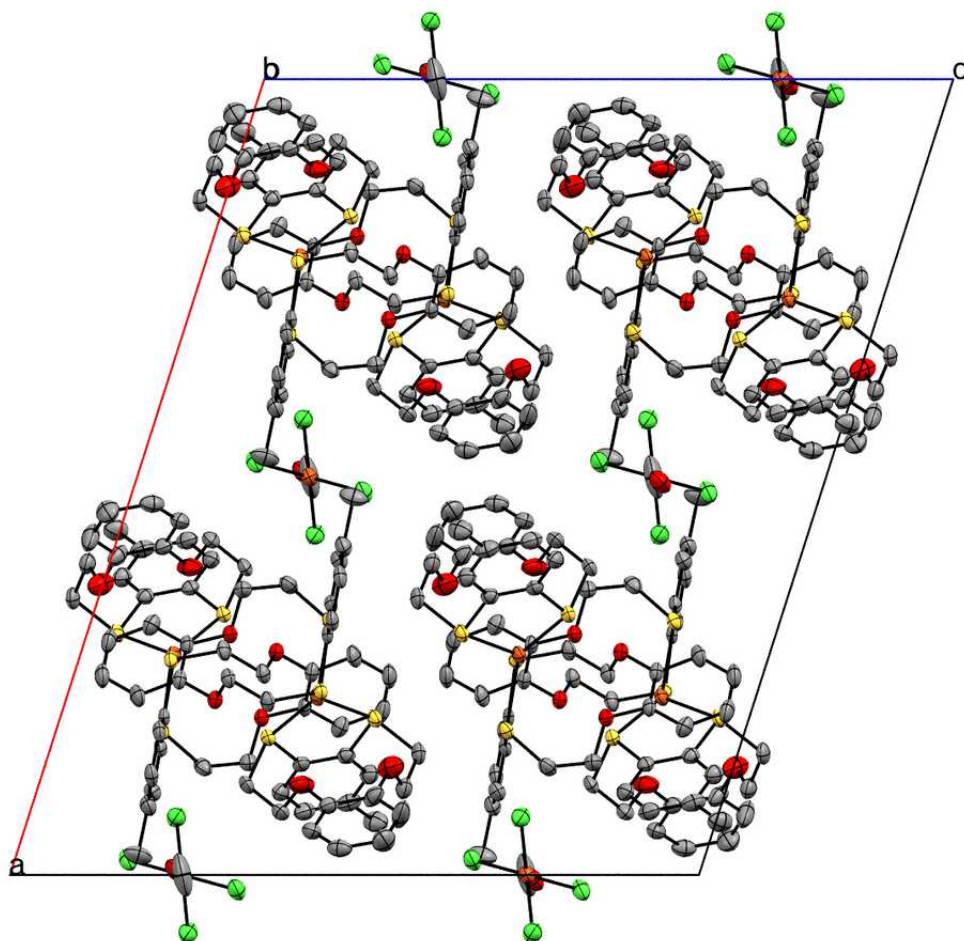
5.1.14. Struktura soli kompleksowej [Cu(MeBz[12]aneS₂O₂Bz)₂][CuCl₄]·0,5MeOH

Sól kompleksowa [Cu(MeBz[12]aneS₂O₂Bz)₂][CuCl₄]·0,5MeOH krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna C2/c). W komórce elementarnej znajdują się 4 jednostki asymetryczne kationowej części soli kompleksowej. Grupy metylowe, przyłączone do pierścieni toluenoditiolowych wykazują nieuporządkowanie. Obsadzenia dla poszczególnych indywiduów wynoszą 0,77(1) dla C17 i H13 oraz 0,23(1) dla C171 i H14, a także 0,66(1) dla C27 i H24 oraz 0,34(1) dla C271 i H23. Na rys. 72 przedstawiono strukturę krystaliczną soli kompleksowej wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów, uwzględniając grupy metylowe o najwyższych obsadzeniach.



Rys. 72: Struktura krystaliczna soli kompleksowej [Cu(MeBz[12]aneS₂O₂Bz)₂][CuCl₄]·0,5MeOH, z uwzględnieniem grup metylowych o najwyższych obsadzeniach. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

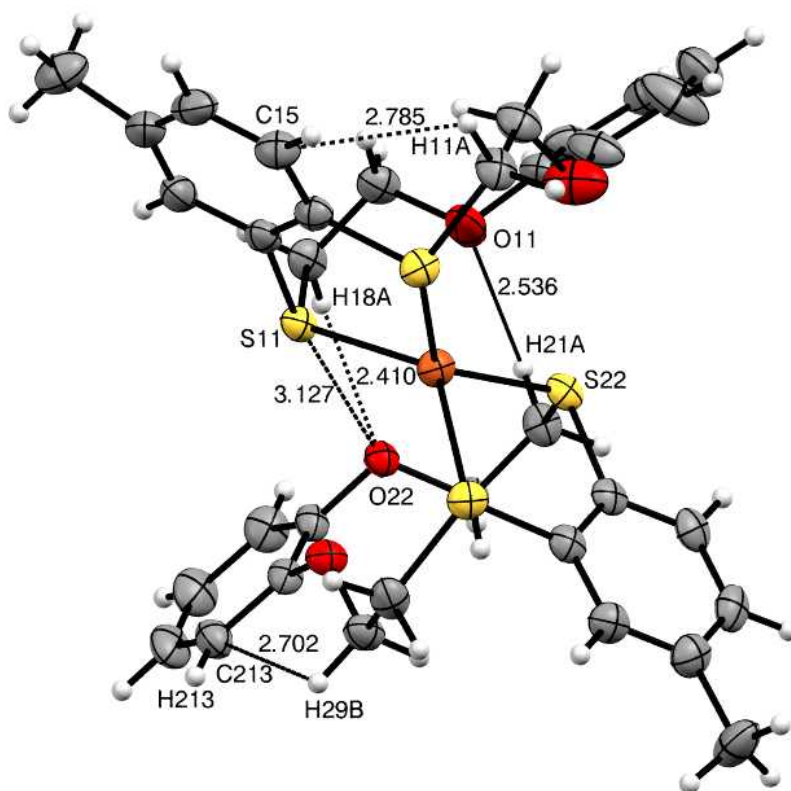
Na rys. 73 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek soli kompleksowej w komórce elementarnej (dla wariantu z grupami metylowymi o najwyższych obsadzeniach).



Rys. 73: Rozmieszczenie cząsteczek soli kompleksowej $[Cu(MeBz[12]aneS_2O_2Bz)_2][CuCl_4] \cdot 0,5MeOH$ w komórce elementarnej. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.

Atom miedzi należący do kationowej części soli kompleksowej jest koordynowany przez 4 atomy siarki, należące do dwóch cząsteczek związku tiamakrocyklicznego. Długości wiązań wynoszą: 2,245(1) Å dla Cu1–S11, 2,341(1) Å dla Cu1–S12, 2,334(1) Å dla Cu1–S21, 2,243(1) Å dla Cu1–S22. Atom O11 znajduje się w odległości 3,046(1) Å od Cu1, jednak odległość ta jest większa niż suma promieni van der Waalsa (2,92 Å). Natomiast atom miedzi, należący do anionu tetrachloromiedzi(II) jest koordynowany przez 4 atomy chloru (2 pary o identycznych długościach wiązań) w odległościach odpowiednio: 2,238(1) Å dla Cu2–Cl2 oraz 2,255(1) Å dla Cu2–Cl3. Otoczenia koordynacyjne obydwu atomów miedzi przyjmują kształty zniekształconych tetraedrów.

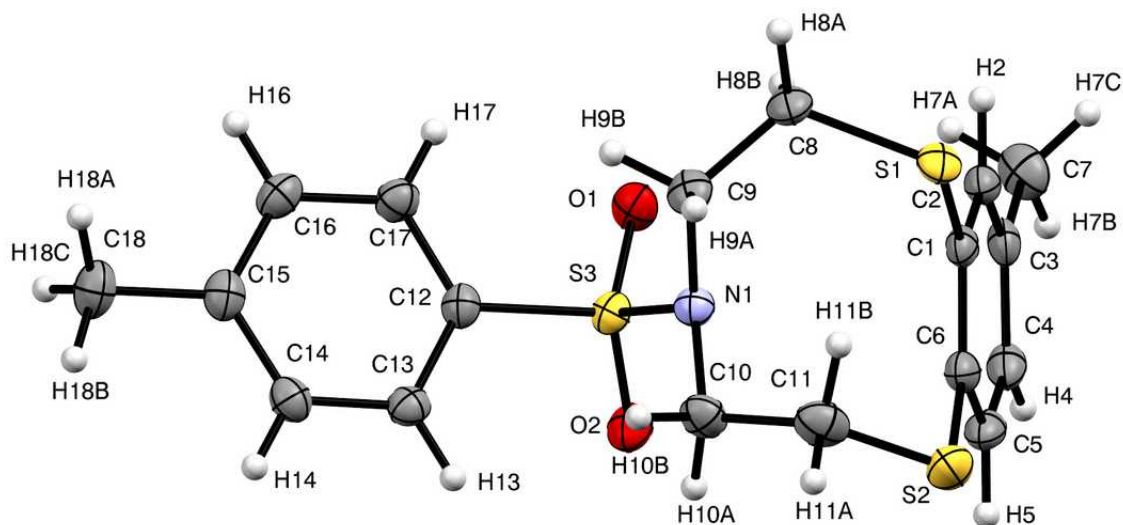
Kąty torsyjne w mostkach etylenowych pierścieni makrocyklicznych w pierwszej cząsteczce liganda przyjmują wartości $61,7(4)^\circ$ dla S11-C18-C19-O11 i $69,8(4)^\circ$ dla S12-C110-C111-O12, oraz w drugiej cząsteczce $55,5(4)^\circ$ dla S21-C28-C29-O21 i $75,5(3)^\circ$ dla S22-C210-C211-O22. W cząsteczce występuje wiele wewnątrzcząsteczkowych krótkich kontaktów (rys. 74). Najkrótsze z nich to: O11 \cdots S22 (2,970 Å), O22 \cdots H18A (2,410 Å), C213 \cdots H29B (2,702 Å), S11 \cdots O22 (3,127 Å), O11 \cdots H21A (2,536 Å), H29B \cdots H213 (2,278 Å), C15 \cdots H11A (2,785 Å). Wybrane przykłady międzycząsteczkowych krótkich kontaktów: H21B \cdots O21($\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) (2,600 Å), H29A \cdots C13($\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) (2,786 Å), H19B \cdots C115($-x, -y, -z$) (2,786 Å), H29A \cdots C171($\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) (2,758 Å), H21B \cdots C212($\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) (2,801 Å).



Rys. 74: Wybrane wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty w strukturze związku $\text{Cu}(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_2\text{O}_2\text{Bz})_2\text{CuCl}_4 \cdot \text{MeOH}$.

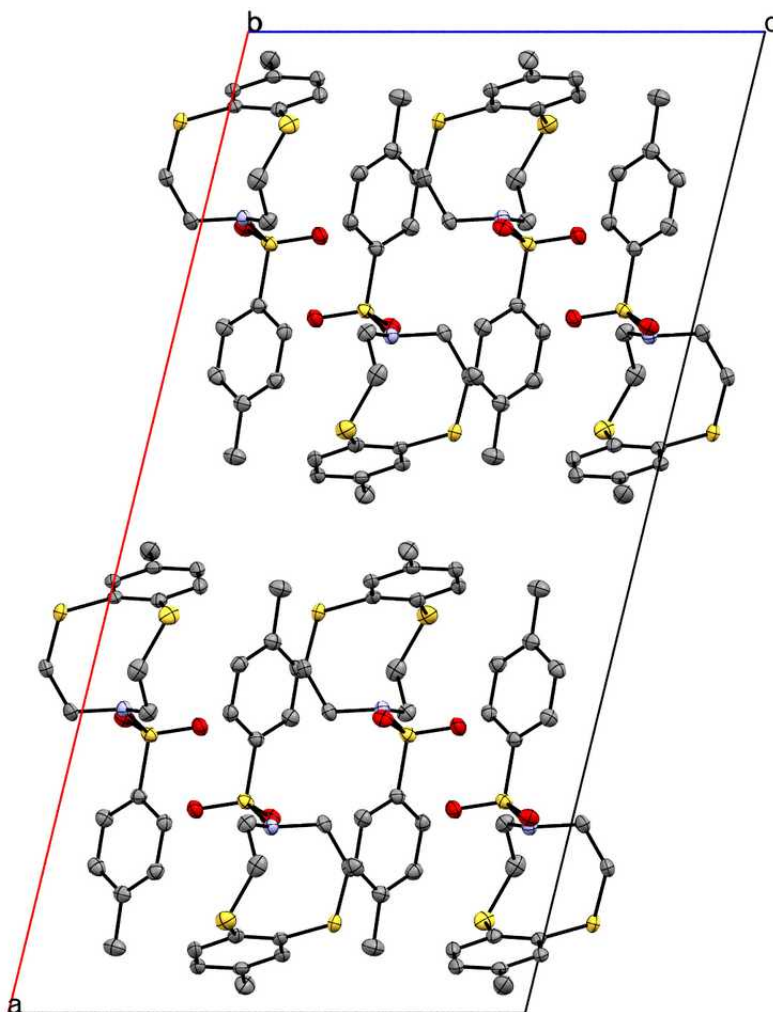
5.1.15. Struktura związku MeBz[9]aneS₂N-Ts

Związek MeBz[9]aneS₂N-Ts krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna C2/c). W komórce elementarnej występuje 8 cząsteczek. Na rys. 75 przedstawiono strukturę krystaliczną związku MeBz[9]aneS₂N-Ts wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 75: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej MeBz[9]aneS₂N-Ts.

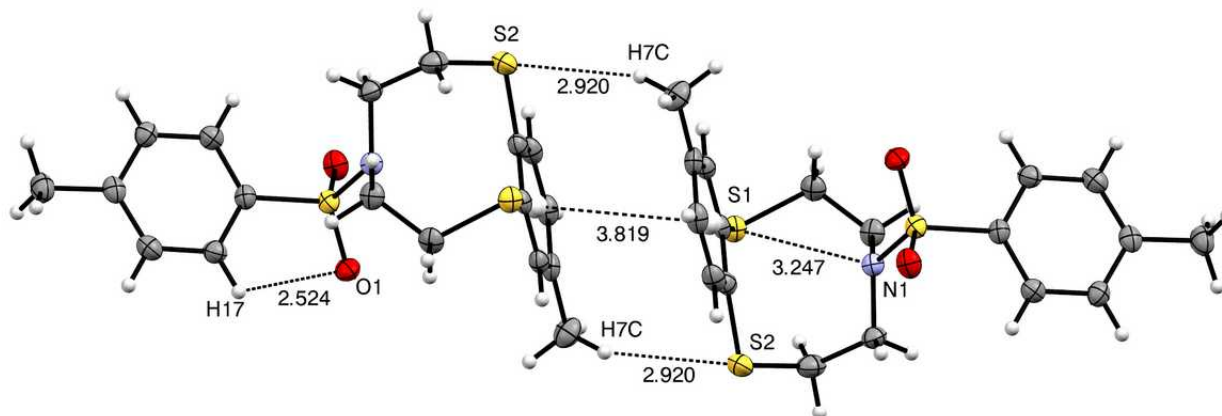
Na rys. 76 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek związku MeBz[9]aneS₂N-Ts w komórce elementarnej.



Rys. 76: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej związku MeBz[9]aneS₂N-Ts. Rzut wzdłuż osi b. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.

Pomiędzy pierścieniami toluenoditiolowymi występują oddziaływania $\pi \cdots \pi$, dla których odległość $Ar_{C1-C6} \cdots Ar_{C1-C6}(-x, -y, -z)$ wynosi 3,819 Å (rys. 77). Pierścienie te leżą na idealnie równoległych płaszczyznach, odległych od siebie o 3,605 Å. Oddziaływaniu $\pi \cdots \pi$ towarzyszy para krótkich kontaktów $H7C \cdots S2$ o długości 2,920 Å. Pierścienie benzenowe grup toluenosulfonylowych także leżą w płaszczyznach równoległych, odległych o 3,468 Å, jednak pomiędzy tymi pierścieniami nie występują oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ (nie są one do siebie zbliżone). Atom C13 należący do pierścienia toluenosulfonylowego bierze udział w oddziaływaniu (krótkim kontakcie) z atomem H11 należącym do grupy etylenowej pierścienia makrocyklicznego pobliskiej cząsteczki ($\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) o długości

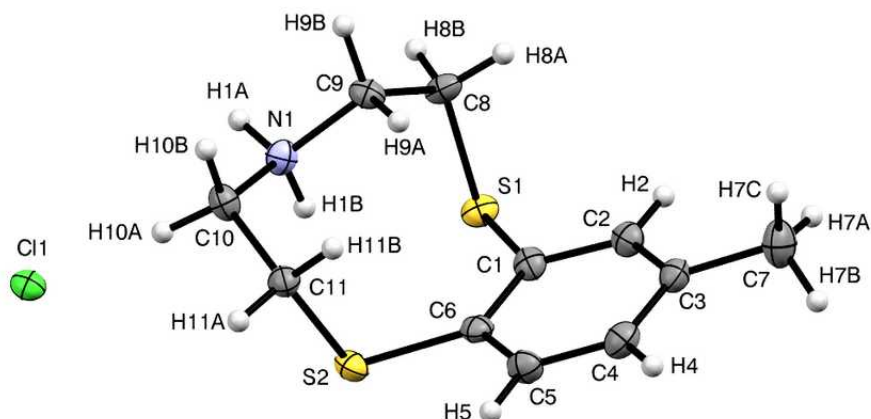
2,886 Å. Kąty torsyjne w pierścieniu makrocyklicznym w mostkach etylenowych S-CH₂-CH₂-N wynoszą 59,4(2)° dla S1-C8-C9-N1 i 76,7(2)° dla N1-C10-C11-S2. Wybrane oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe zaznaczono na rys. 77.



Rys. 77: Wybrane krótkie kontakty między- i wewnątrzcząsteczkowe wraz z ich długościami (Å), dla MeBz[9]aneS₂N-Ts.

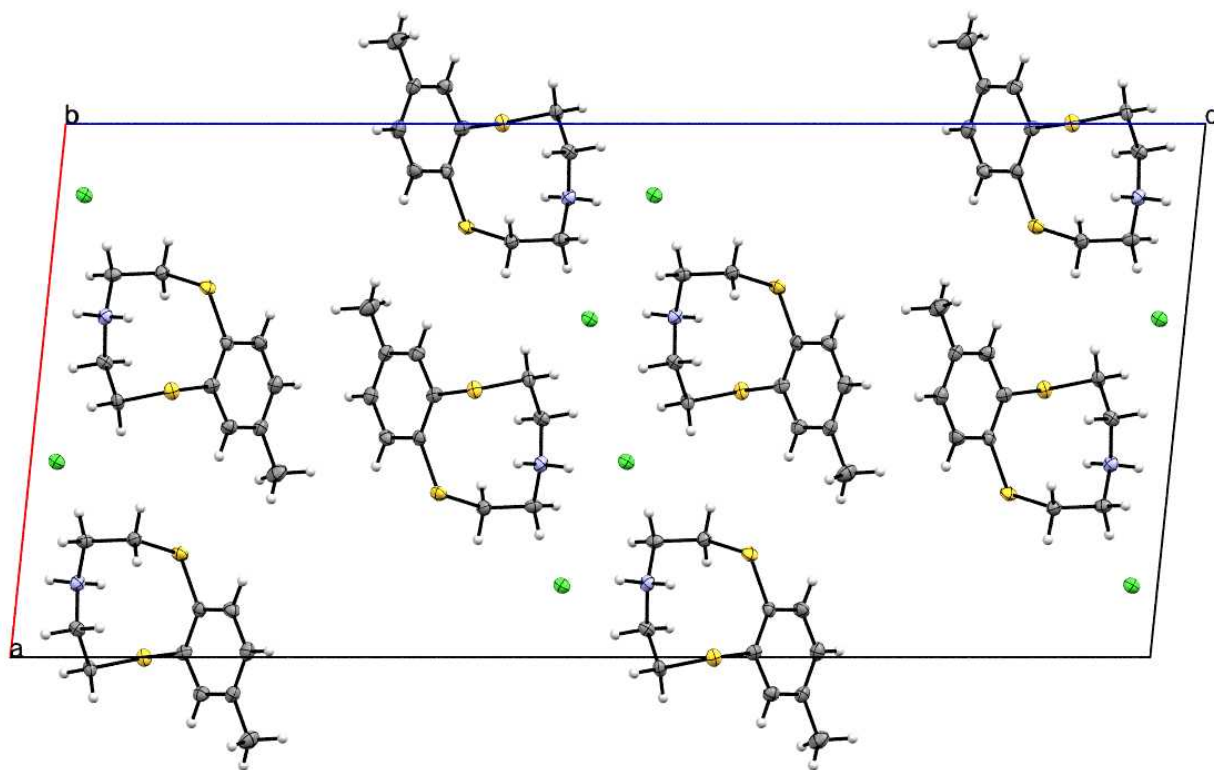
5.1.16 Struktura chlorowodoru związku MeBz[9]aneS₂N

Związek MeBz[9]aneS₂N·HCl krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna I2/a). W komórce elementarnej znajduje się 8 cząsteczek. Strukturę krystaliczną związku MeBz[9]aneS₂N·HCl, wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów przedstawiono na rys 78.



Rys. 78: Struktura krystaliczna związku MeBz[9]aneS₂N·HCl.

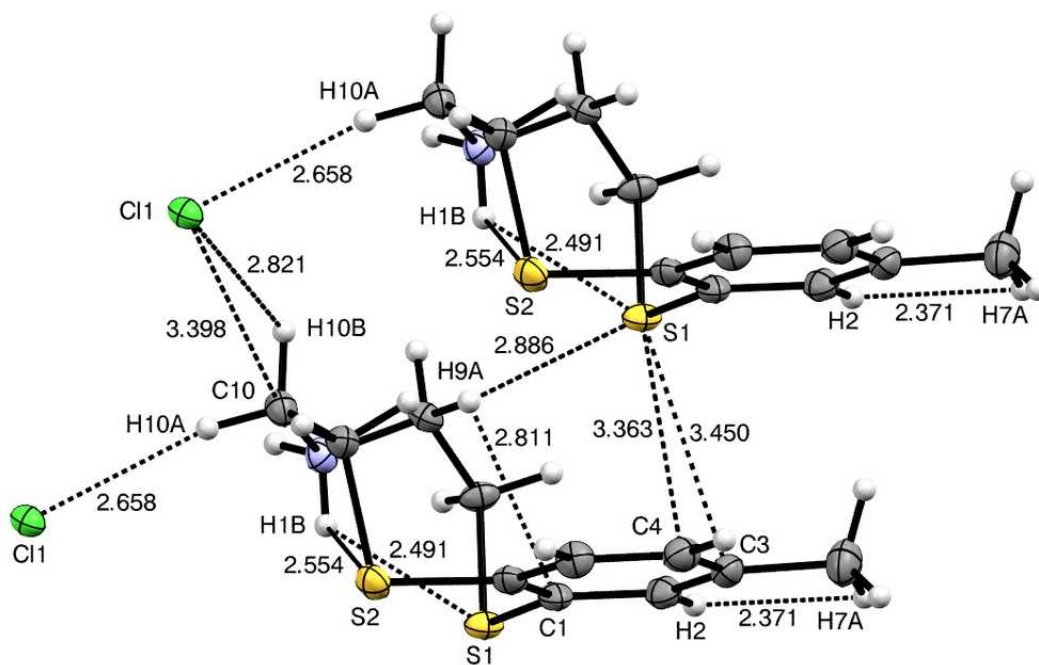
Na rys. 79 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek związku MeBz[9]aneS₂N·HCl w komórce elementarnej. W strukturze krystalicznej MeBz[9]aneS₂N·HCl daje się zauważyć charakterystyczne, warstwowe ułożenie cząsteczek tiaeteru i anionów chlorkowych, przy czym „warstwy anionów chlorkowych układają się wzdłuż osi *a* (rys. 80).



Rys. 79: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej związku MeBz[9]aneS₂N·HCl. Rzut wzdłuż osi *b*.

Kąty torsyjne mostków etylenowych w pierścieniu makrocyklicznym przyjmują wartości 51,5(3)° dla S1-C8-C9-N1 oraz 43,4(3)° dla N1-C10-C11-S2. W strukturze występują następujące wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty: S1···H1B (2,491 Å), S2···H1B (2,554 Å), Cl1···H10A (2,658 Å), H9A···C11 (2,718 Å), H9A···H11B (2,283 Å), C1···H9A (2,811 Å), H2···H7A (2,371 Å). W strukturze występują następujące krótkie kontakty pomiędzy cząsteczkami: Cl1···H1A(1/2-x, y, -z) (2,151 Å), Cl1···N1(1/2-x, y, -z) (3,039 Å), Cl1···H8B(-1/2+x, -y, z) (2,785 Å), S1···C4(x, -1+y, z) (3,363 Å), Cl1···H10B(x, -1+y, z) (2,821 Å), S1···H9A(x, -1+y, z) (2,886 Å), C4···H4(1-x, -1/2+y, 1/2-z) (2,801 Å), Cl1···C10(x, -1+y, z) (3,398 Å), S1···C3(x, -1+y, z) (3,450 Å), Cl1···C8(-1/2+x, 1-y, z)

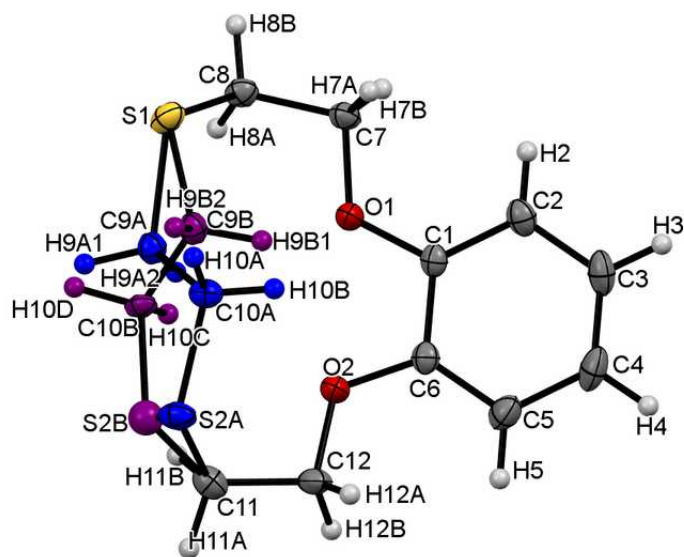
(3,439 Å), Cl1...H9B(-1/2+x, 1-y, z) (2,942 Å). Na rys. 80 przedstawiono wybrane międzycząsteczkowe oraz wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty.



Rys. 80: Wybrane krótkie kontakty w strukturze krystalicznej związku MeBz[9]aneS₂N·HCl, wraz z ich długościami (Å).

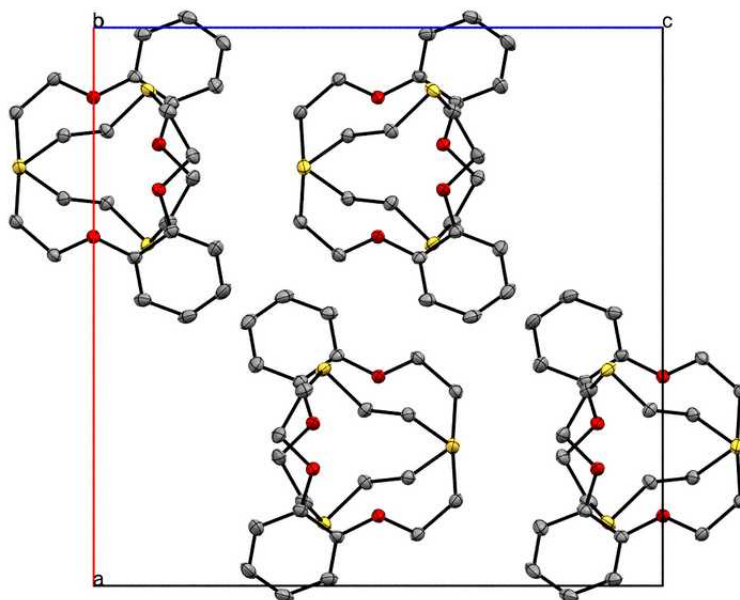
5.1.17. Struktura związku Bz[12]aneO₂S₂

Związek Bz[12]aneO₂S₂ krystalizuje w układzie rombowym (grupa przestrzenna Pbca). W komórce elementarnej znajduje się 8 cząsteczek. W strukturze występuje nieuporządkowanie w obrębie mostka etylenowego pierścienia makrocyklicznego - obsadzenia wynoszą 0,82(1) dla S2A-C10A-C9A i 0,18(1) dla S2B-C10B-C9B. Na rys. 81 przedstawiono strukturę krystaliczną związku Bz[12]aneO₂S₂ wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 81: Jednostka asymetryczna w strukturze krystalicznej związku Bz[12]aneO₂S₂. W strukturze występuje nieuporządkowanie, co zaznaczono kolorami niebieskim i fioletowym.

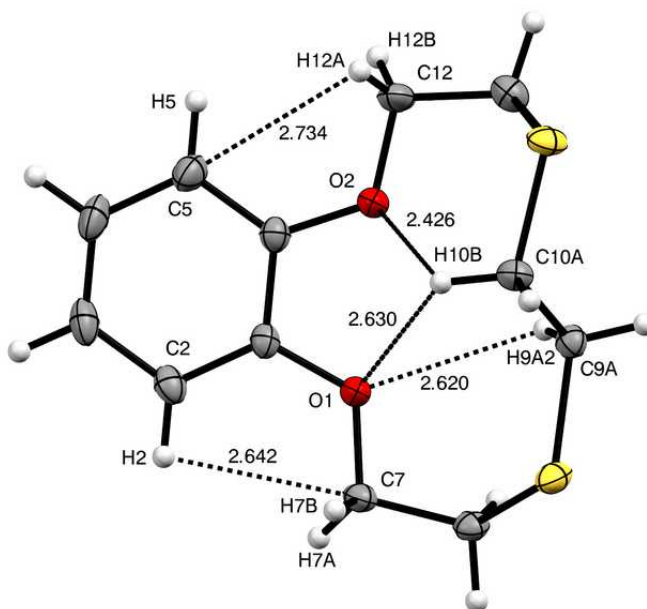
Na rys. 82 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej związku Bz[12]aneO₂S₂.



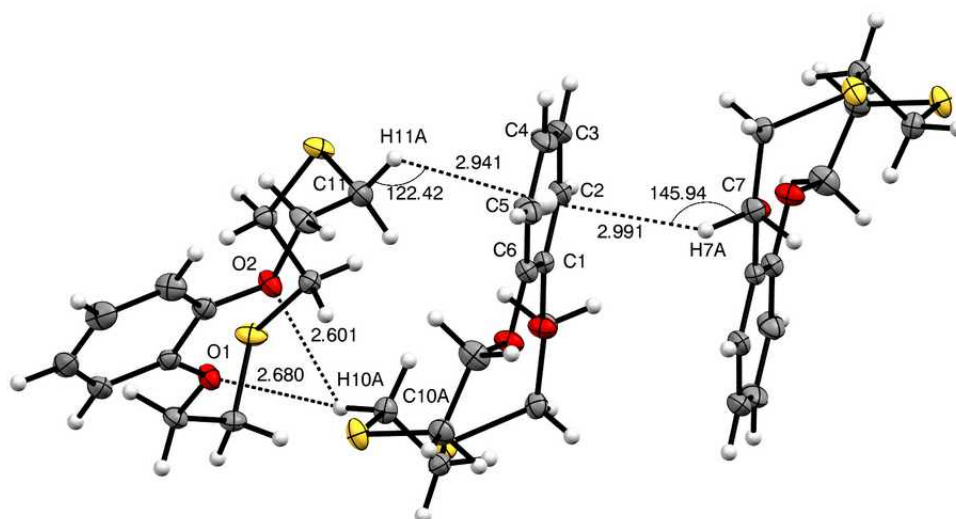
Rys. 82: Rozmieszczenie cząsteczek związku Bz[12]aneO₂S₂ z mostkiem etylenowym o największym obsadzeniu w komórce elementarnej – rzut wzdłuż osi b. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Kąty torsyjne mostków etylenowych w pierścieniu makrocyklicznym wynoszą $71,7(1)^\circ$ dla O1-C7-C8-S1, a także $166,52(8)^\circ$ dla S1-C9A-C10A-S2A i $74,0(1)^\circ$ dla S2A-C11-C12-O2 oraz $169,5(3)^\circ$ dla S1-C9B-C10B-S2B i $61,3(2)^\circ$ dla S2B-C11-C12-O2.

W cząsteczce z mostkiem etylenowym o większym obsadzeniu (kolor niebieski na rys. 81) występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty takie jak: O2 \cdots H10B (2,426 Å), O2 \cdots C10A (3,005(2) Å), C12 \cdots H5 (2,640 Å), C7 \cdots H2 (2,642 Å), C5 \cdots H12A (2,734 Å), O1 \cdots C9A (3,097(2) Å), O1 \cdots H9A2 (2,620 Å), O1 \cdots H10B (2,630 Å), H5 \cdots H12A (2,368 Å), C2 \cdots H7A (2,870 Å), C2 \cdots H7B (2,880 Å). W cząsteczce, z mostkiem etylenowym o mniejszym obsadzeniu (kolor fioletowy na rys. 81), występuje mniej wewnątrzcząsteczkowych krótkich kontaktów. Natomiast sąsiadujące ze sobą cząsteczki oddziałują poprzez następujące krótkie kontakty: S2A \cdots H4($\frac{1}{2}+x$, y , $1,5-z$) (2,826 Å), O2 \cdots H10A($\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, z) (2,601 Å), O1 \cdots H10A($\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, z) (2,680 Å), S1 \cdots H12B($\frac{1}{2}-x$, $2-y$, $-\frac{1}{2}+z$) (2,967 Å), C4 \cdots H8B(x , $1,5-y$, $\frac{1}{2}+z$) (2,885 Å). Pomędzy sąsiednimi cząsteczkami występują także słabe oddziaływania CH \cdots π , takie jak: Ar_{C1-C6} \cdots H11A($\frac{1}{2}-x$, $-\frac{1}{2}+y$, z) (2,941 Å, kąt $122,42^\circ$) i Ar_{C1-C6} \cdots H7A($-x$, $2-y$, $1-z$) (2,991 Å, kąt $145,94^\circ$). Wybrane oddziaływania wewnątrz- oraz międzycząsteczkowe przedstawiono na rys. 83 oraz 84.



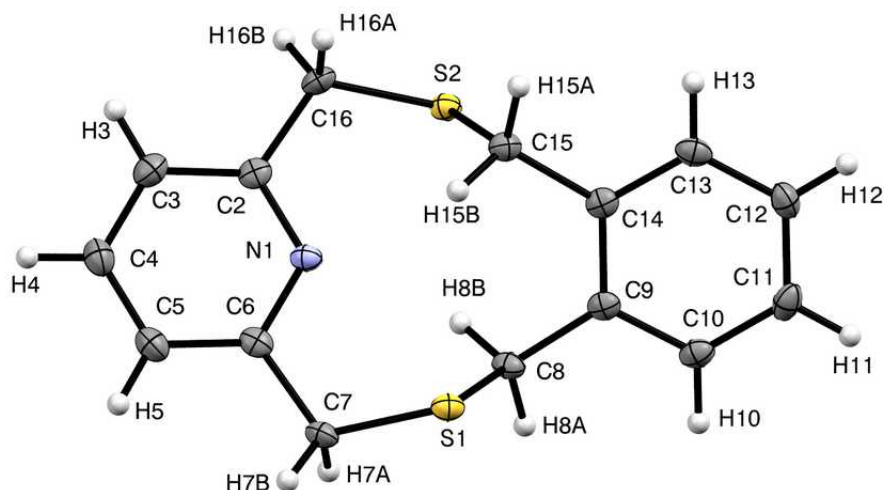
Rys. 83: Wybrane wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty dla wariantu cząsteczki związku Bz[12]aneO₂S₂ o największym obsadzeniu.



Rys. 84: Oddziaływania $CH\cdots\pi$ oraz ich charakterystyka (długości i miara kątów), a także inne wybrane krótkie kontakty międzycząsteczkowe w związku $Bz[12]aneO_2S_2$.

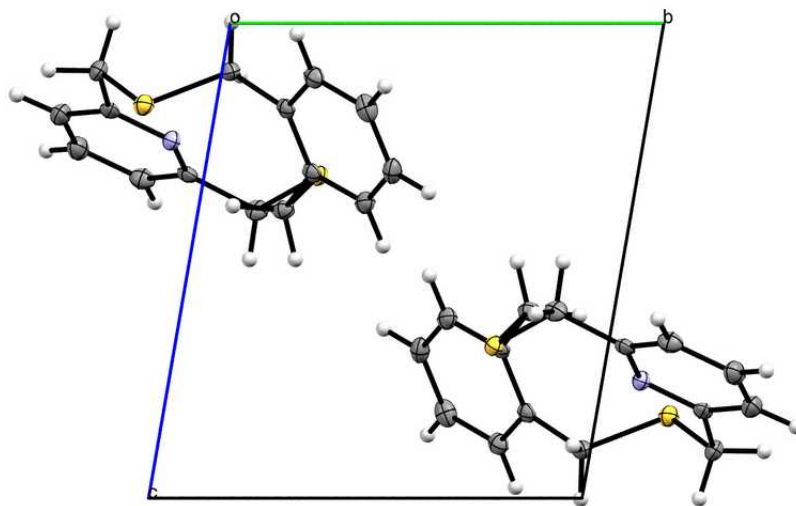
5.1.18. Struktura związku $XyPy[11]aneS_2N$

Związek $XyPy[11]aneS_2N$ krystalizuje w układzie trójskośnym (grupa przestrzenna P-1). W komórce elementarnej znajdują się 2 cząsteczki. Na rys. 85 przedstawiono jednostkę asymetryczną związku wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



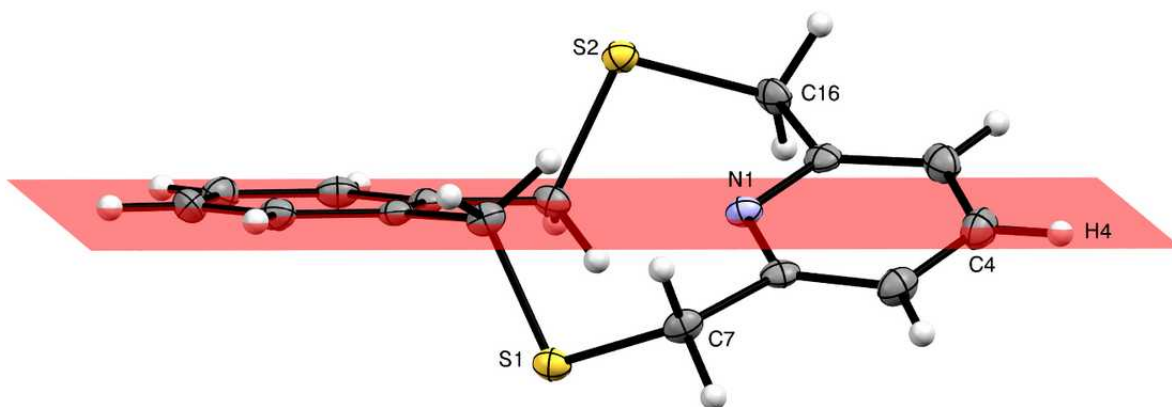
Rys. 85: Jednostka asymetryczna związku tiamakrocyklicznego $XyPy[11]aneS_2N$ w postaci wolnej zasady.

Na rys. 86 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek związku XyPy[11]aneS₂N w komórce elementarnej.



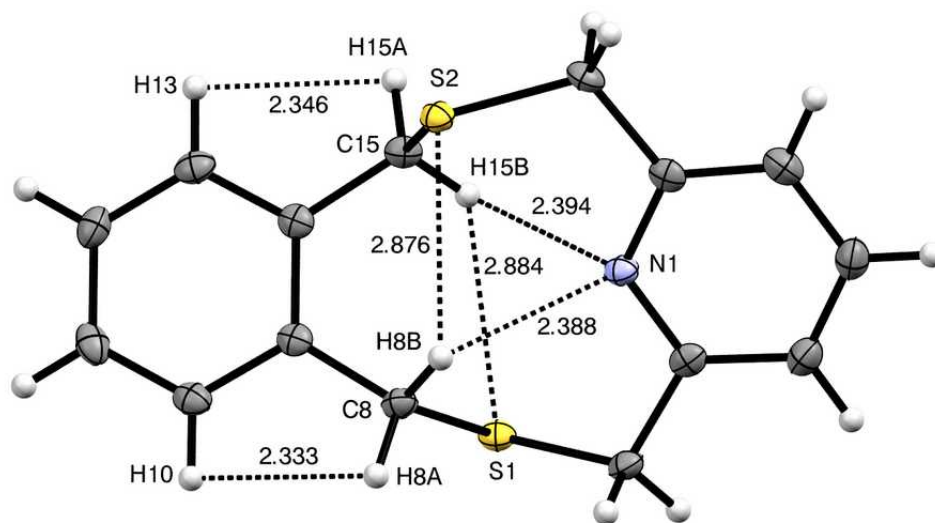
Rys. 86: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej związku XyPy[11]aneS₂N – rzut wzdłuż osi *a*.

Płaszczyzny wyznaczone przez pierścień benzenowy i pirydynowy tworzą kąt 30,26(14)°. Atomy N1, C4 i H4 należące do pierścienia pirydynowego leżą prawie idealnie na płaszczyźnie wyznaczonej przez pierścień benzenowy (rys. 87).



Rys. 87: Płaszczyzna wyznaczona przez atomy pierścienia benzenowego (C9-C14) związku XyPy[11]aneS₂N.

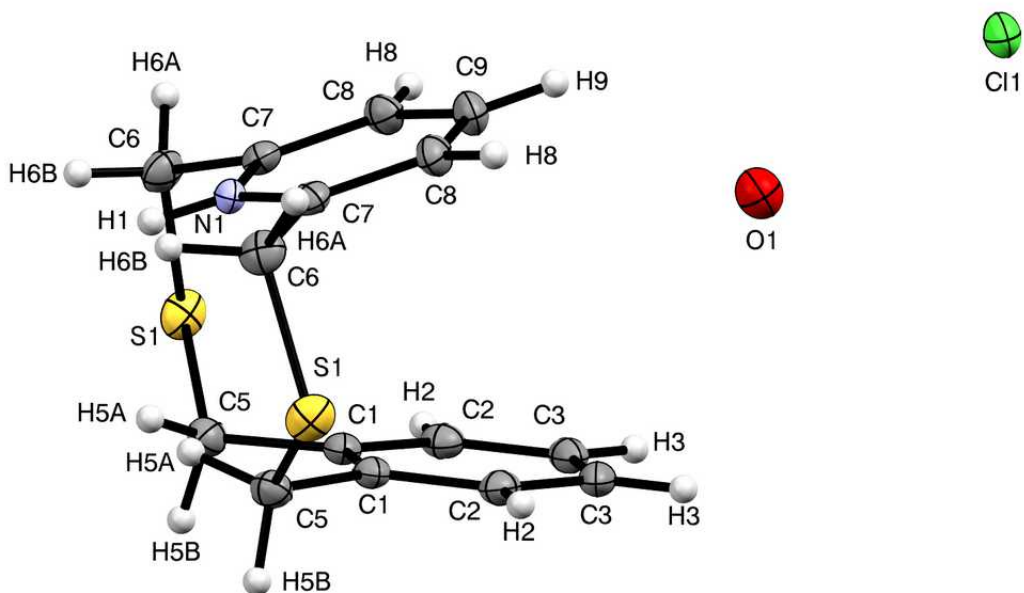
W strukturze występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty: N1⋯H8B (2,388 Å), N1⋯H15B (2,394 Å), N1⋯C15 (3,052(4) Å), N1⋯C8 (3,057(4) Å), C8⋯H15B (2,755 Å), C15⋯H8B (2,759 Å), S2⋯H8B (2,876 Å), S1⋯H15B (2,884 Å), H8A⋯H10 (2,333 Å), H13⋯H15A (2,346 Å), co przedstawiono na rys. 88. Krótkie kontakty międzycząsteczkowe to między innymi: S2⋯H13(1-x, 1-y, 1-z) (2,985 Å), C12⋯H7B(x, -1+y, z) (2,826 Å), C11⋯H7B(x, -1+y, z) (2,775 Å), C12⋯H16B(1+x, y, z) (2,842 Å), C11⋯H16B(1+x, y, z) (2,857 Å). Krótki kontakt H7B⋯C11(x, 1+y, z) jest związany z oddziaływaniem typu CH⋯π: H7B⋯Ar_{C9-C14} (3,108 Å, kąt: 168,17°).



Rys. 88: Wybrane wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty w strukturze związku XyPy[11]aneS₂N.

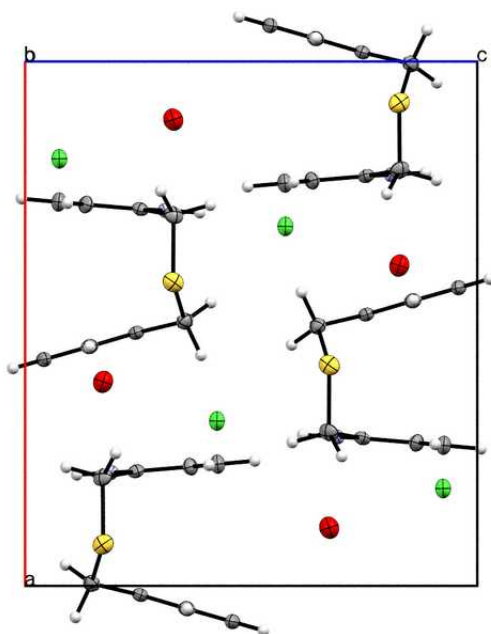
5.1.19. Struktura związku XyPy[11]aneS₂N·HCl·0,8H₂O

Chlorowodorek związku XyPy[11]aneS₂N krystalizuje w postaci hydratu, w układzie rombowym (grupa przestrzenna Pnma). W komórce elementarnej znajdują się 4 cząsteczki omawianego związku. Na rys. 89 przedstawiono strukturę krystaliczną związku wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



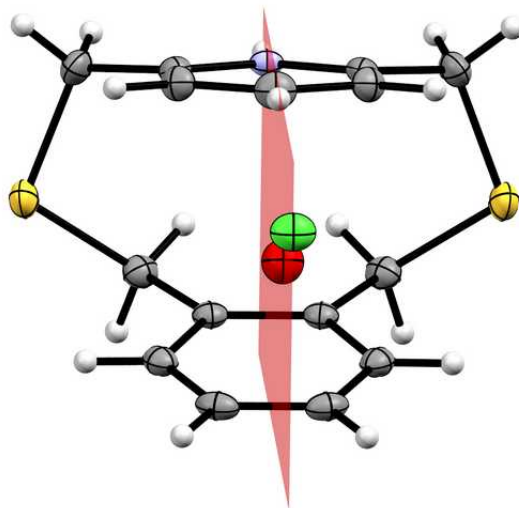
Rys. 89: Struktura krystaliczna związku $XyPy[11]aneS_2N \cdot HCl \cdot 0,8H_2O$.

Na rys. 90 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej związku $XyPy[11]aneS_2N \cdot HCl \cdot 0,8H_2O$.



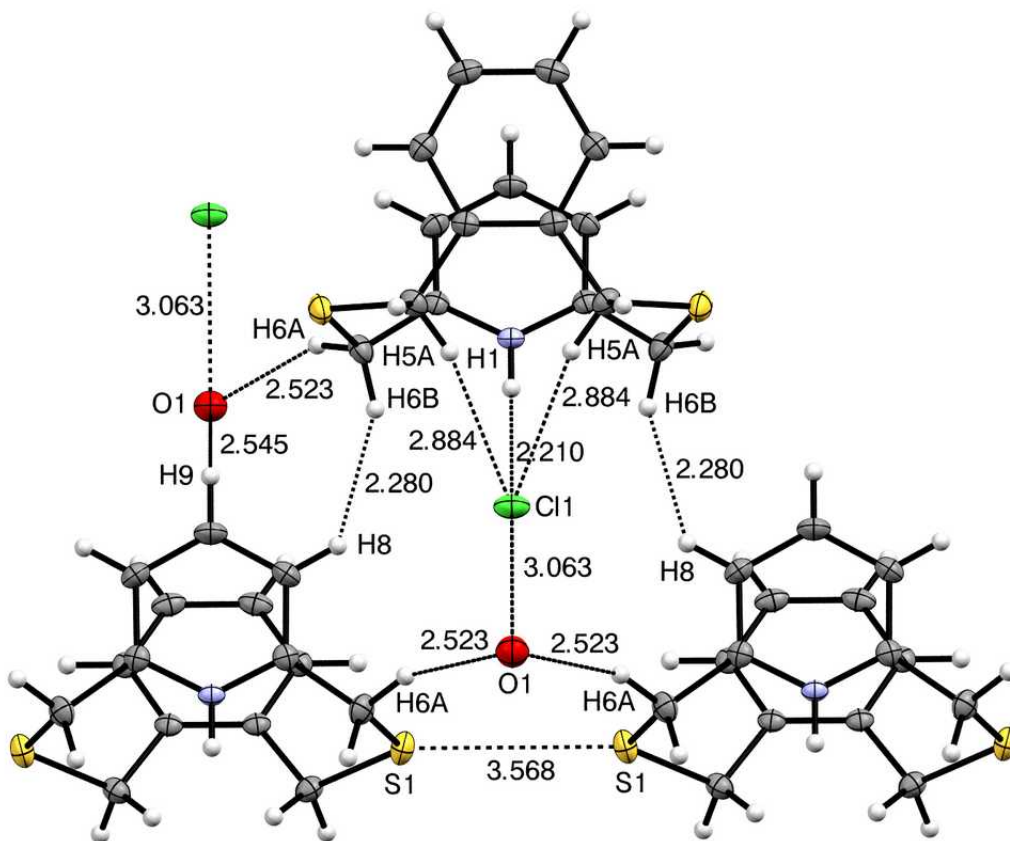
Rys. 90: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej związku $XyPy[11]aneS_2N \cdot HCl \cdot 0,8H_2O$.

Związek wykazuje idealną symetrię względem płaszczyzny wyznaczonej przez atomy H1, N1, C9, H9, O1, Cl1 (rys. 91). Płaszczyzny wyznaczone przez pierścienie benzenowy i pirydynowy należące do jednej cząsteczki tworzą kąt $20,86(3)^\circ$. Kąt pomiędzy płaszczyznami utworzonymi przez pierścienie benzenowy jednej cząsteczki i pirydynowy sąsiedniej cząsteczki, wynosi $11,49(4)^\circ$. Cząsteczka przyjmuje konformację typu *syn*.



Rys. 91: Symetria związku $XyPy[11]aneS_2N \cdot HCl \cdot 0,8H_2O$ względem płaszczyzny wyznaczonej przez atomy H1, N1, C9, H9, O1, Cl1.

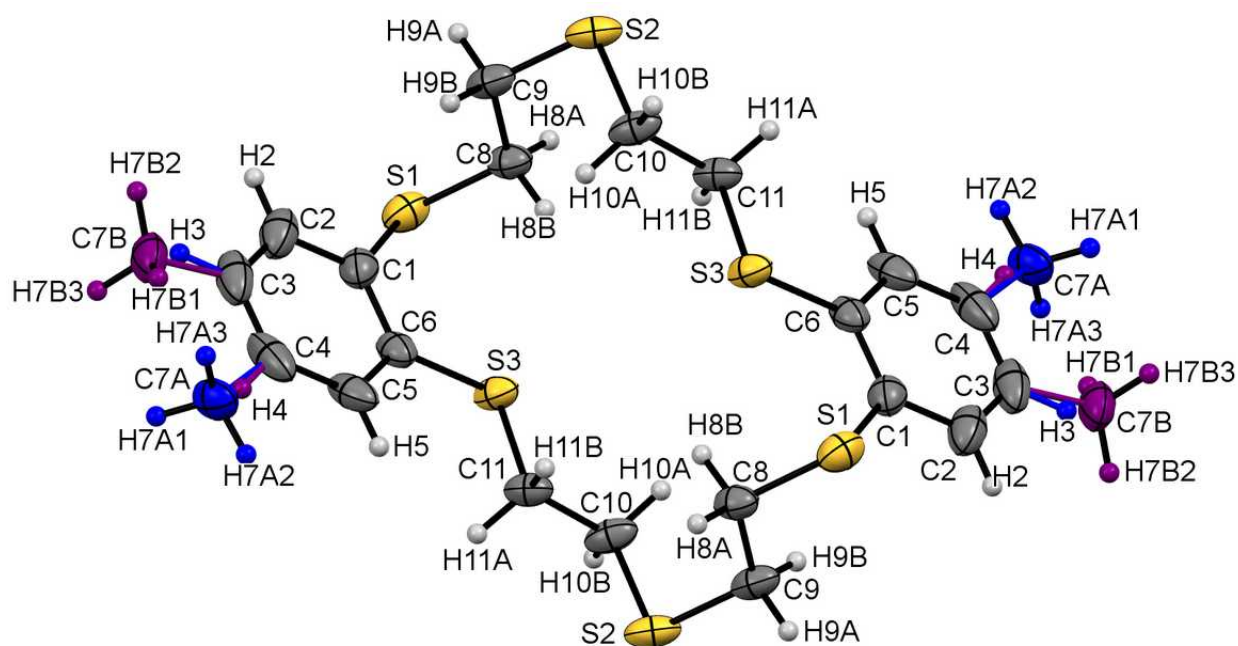
Odległość między centroidami pierścieni benzenowego i pirydynowego w tej samej cząsteczce wynosi $3,602 \text{ \AA}$, co świadczy o występowaniu wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania $\pi \cdots \pi$. Odległość między centroidami pierścieni benzenowego i pirydynowego należących do sąsiadujących cząsteczek wynosi $3,639 \text{ \AA}$, co również świadczy o występowaniu oddziaływania $\pi \cdots \pi$. W cząsteczce występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty: C1 \cdots C7 ($3,188(2) \text{ \AA}$), S1 \cdots H2 ($2,785 \text{ \AA}$), H5A \cdots C5 ($2,644 \text{ \AA}$), H5A \cdots H5A ($1,950 \text{ \AA}$), H1 \cdots H6B ($2,203 \text{ \AA}$). Pomędzy cząsteczkami związku występują krótkie kontakty (rys. 92), jak na przykład: S1 \cdots S1($x, 2,5-y, z$) ($3,568(1) \text{ \AA}$), H8 \cdots H6B($1,5-x, 2-y, \frac{1}{2}+z$) ($2,280 \text{ \AA}$), Cl1 \cdots H1($x, y, 1+z$) ($2,210 \text{ \AA}$), Cl1 \cdots N1($x, y, 1+z$) ($3,086(2) \text{ \AA}$), Cl1 \cdots O1 ($3,063(2) \text{ \AA}$), O1 \cdots H6A($1,5-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$) ($2,523 \text{ \AA}$), O1 \cdots H9 ($2,545 \text{ \AA}$), Cl1 \cdots H5A($x, 1,5-y, 1+z$) ($2,884 \text{ \AA}$), O1 \cdots H2($2-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$) ($2,676 \text{ \AA}$), C7 \cdots C2($-\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$) ($3,394(2) \text{ \AA}$), Cl1 \cdots H6B($x, 1,5-y, 1+z$) ($2,949 \text{ \AA}$).



Rys. 92: Wybrane krótkie kontakty w strukturze związku $XyPy[11]aneS_2N \cdot HCl \cdot 0,8H_2O$.

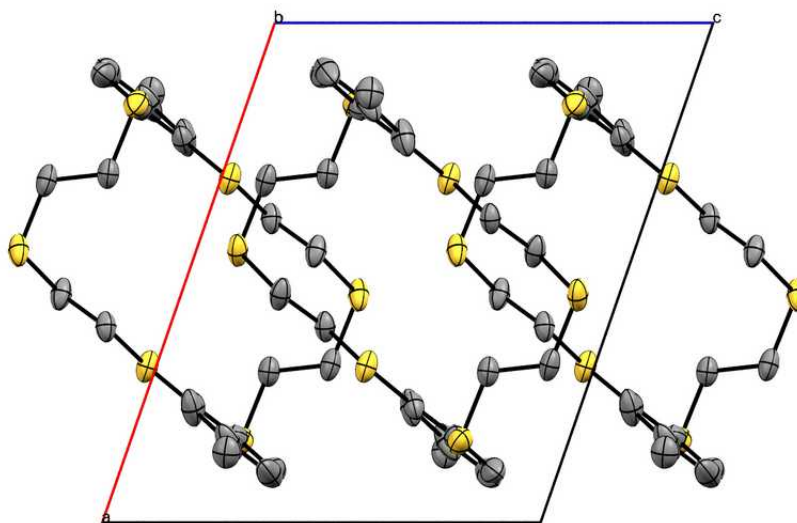
5.1.20. Struktura związku bis(MeBz)[18]aneS₆

Związek bis(MeBz)[18]aneS₆ krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna P2₁/c). W komórce elementarnej występują 2 cząsteczki. W strukturze występuje nieuporządkowanie w obrębie grupy metylowej przyłączonej do pierścienia aromatycznego. Obsadzenia dla poszczególnych indywiduów wynoszą 0,56(1) dla C7A i H3 oraz 0,44(1) dla C7B i H4. Na rys. 93 przedstawiono strukturę krystaliczną związku wraz z przyjętymi oznaczeniami atomów.



Rys. 93: Struktura krystaliczna związku bis(MeBz)[18]aneS₆. W strukturze występuje nieuporządkowanie związane z dwoma możliwymi położeniami grupy metylowej przy pierścieniu benzenowym co zaznaczono kolorami niebieskim i fioletowym.

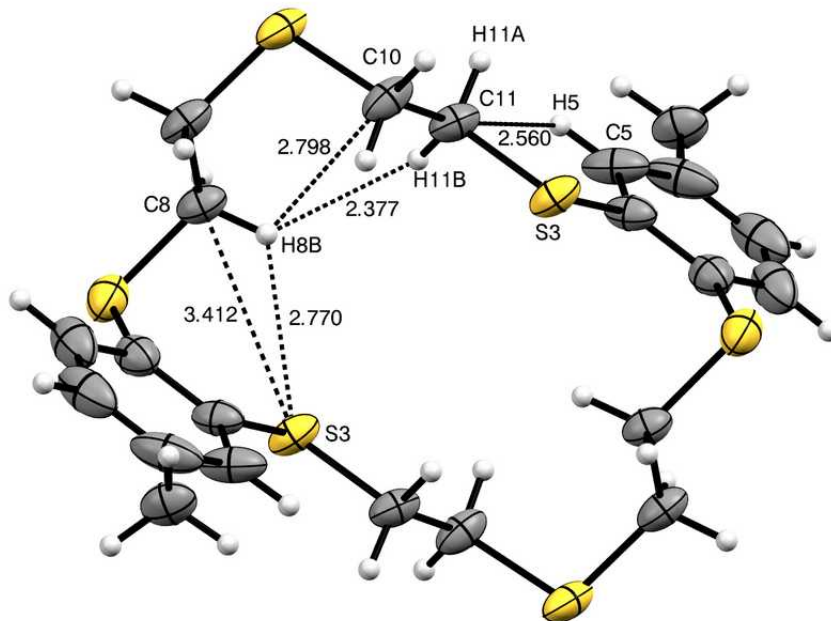
Na rys. 94 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek związku w komórce elementarnej.



Rys. 94: Rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej związku bis(MeBz)[18]aneS₆ – rzut wzdłuż osi b. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.

Pierścienie benzenowe w cząsteczce leżą na idealnie równoległych płaszczyznach. Kąty torsyjne mostków etylenowych pierścienia makrocyklicznego przyjmują nietypowe dla tej klasy związków wartości: $178,2(1)^\circ$ dla S1-C8-C9-S2 i $177,9(1)^\circ$ dla S2-C10-C11(1-x, 2-y, 1-z)-S3(1-x, 2-y, 1-z).

W cząsteczce występują wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty (rys. 95): C11 \cdots H5 (2,560 Å), S3 \cdots H8B (2,770 Å), H5 \cdots H11A (2,211 Å), C10 \cdots H8B (2,798 Å), S3 \cdots C8 (3,412(2) Å), C5 \cdots H11A (2,834 Å), H8B \cdots H11B (2,377 Å).



Rys. 95: Wybrane wewnątrzcząsteczkowe krótkie kontakty w strukturze związku bis(MeBz)[18]aneS₆.

Pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami występują oddziaływania typu CH \cdots π : H11A \cdots Ar_{C1-C6} (2,846 Å, kąt C11-H11A-Ar_{C1-C6} wynosi $156,75^\circ$). Krótkie kontakty pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami to między innymi: C9 \cdots H7A2(x, 1,5-y, - $\frac{1}{2}$ +z) (2,709 Å), H9A \cdots H7A2(x, 1,5-y, - $\frac{1}{2}$ +z) (2,247 Å), C2 \cdots H7A1(-x, $\frac{1}{2}$ +y, - $\frac{1}{2}$ +z) (2,773 Å), H9B \cdots H7A2(x, 1,5-y, - $\frac{1}{2}$ +z) (2,349 Å), C1 \cdots H7A1(-x, $\frac{1}{2}$ +y, $\frac{1}{2}$ -z) (2,850 Å), C4 \cdots H11A(x, 1,5-y, - $\frac{1}{2}$ +z) (2,856 Å), H2 \cdots H2(-x, 2-y, -z) (2,386 Å).

6. Omówienie wyników analiz spektroskopowych i innych

6.1. Spektrometria NMR

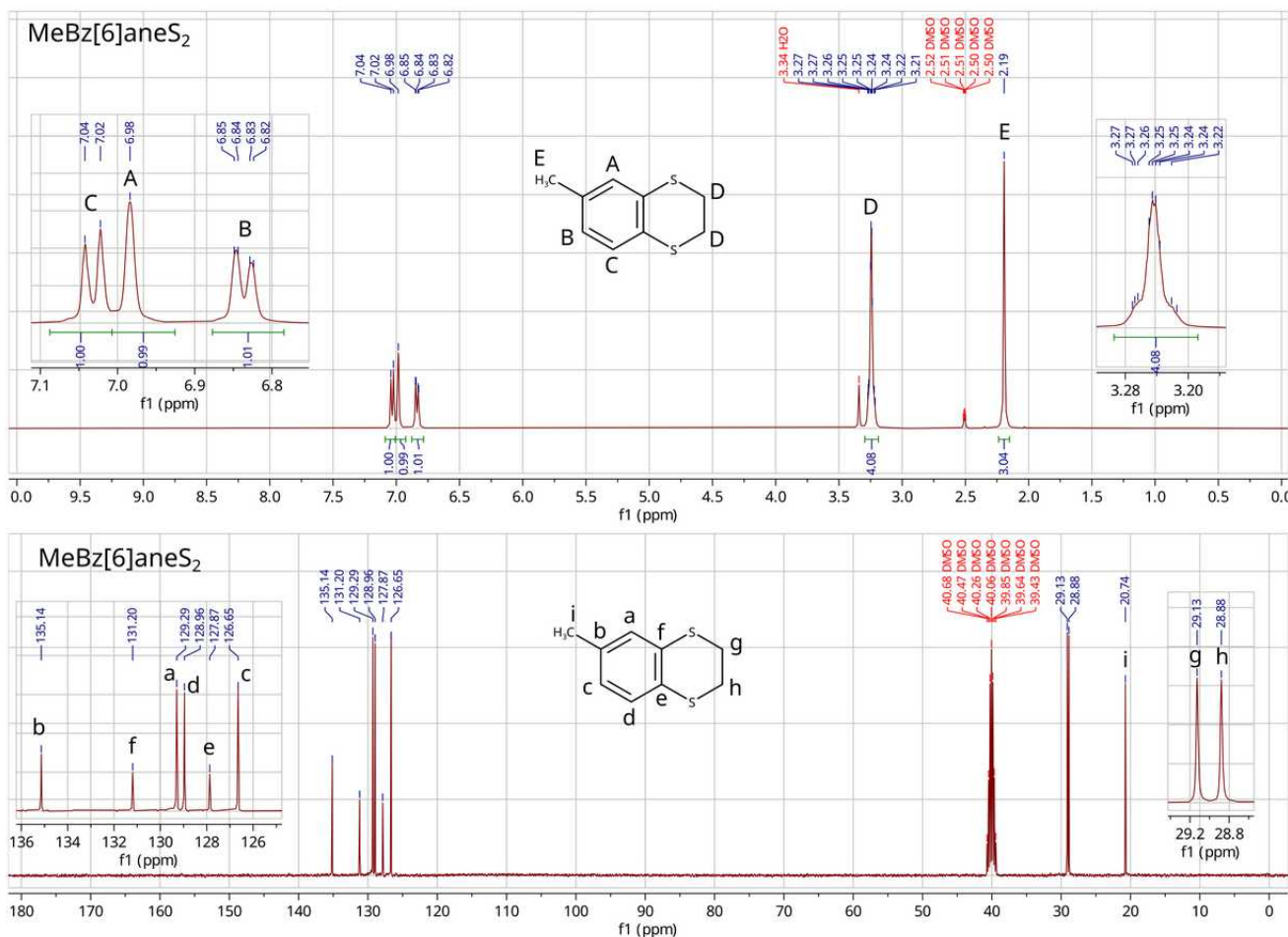
W rozdziale tym przedstawiono omówienie kilku przykładów widm NMR związków tiamakrocyclicznych i ich kompleksów, które zostały otrzymane w ramach niniejszej pracy. W przypadku części widm przypisano sygnały do odpowiednich atomów, posiłkując się w tym celu widmami 2D NMR takimi jak: COSY, HMQC, HSQC, HMBC, NOESY. Większości widm 2D nie przedstawiono, gdyż informacje z nich uzyskane (przypisanie sygnałów do odpowiednich atomów) przedstawiono na widmach 1D.

W przypadku kompleksów, widma NMR uzyskano jedynie dla niektórych z nich, ze względu na szereg napotkanych trudności, związanych między innymi z niską rozpuszczalnością kompleksów, bądź ich paramagnetyzmem.

Pozostałe widma NMR związków chemicznych otrzymanych w ramach pracy przedstawiono w rozdziałach 7.6. i 7.7.

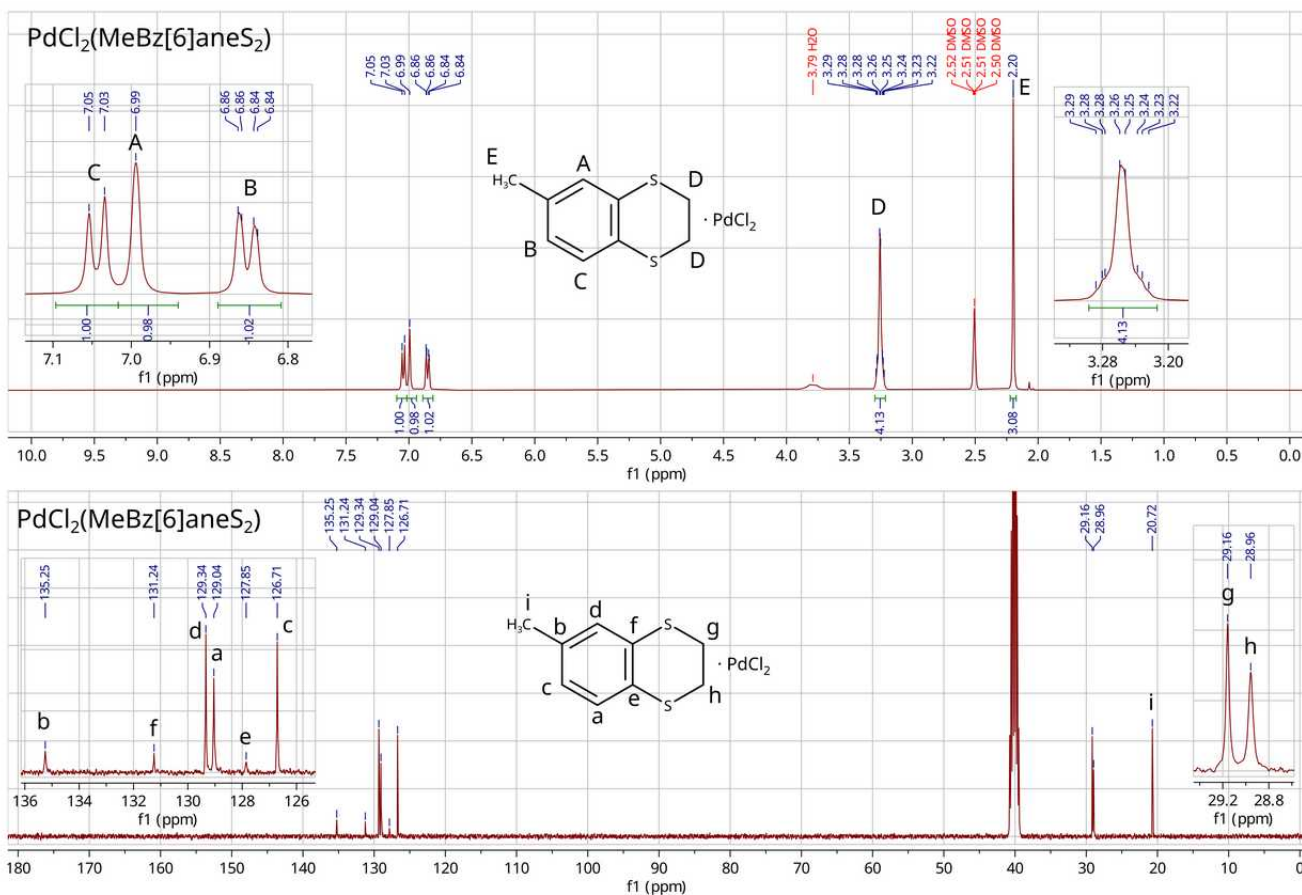
6.1.1. Widma MeBz[6]aneS₂ i jego kompleksu z PdCl₂

Na rys. 96 przedstawiono widma ¹H i ¹³C związku MeBz[6]aneS₂ wykonane w DMSO-d₆. Na widmie ¹³C widać dwa sygnały pochodzące od atomów węgla mostku etylenowego (29,13 ppm i 28,88 ppm), czego przyczyną jest asymetria związku związana z obecnością grupy metylowej przy pierścieniu benzenowym. Sygnał atomów wodoru przy tych atomach węgla w widmie ¹H jest nieznacznie rozszczepiony, tworząc multiplet (3,28 – 3,20 ppm).



Rys. 96: Widma ¹H i ¹³C NMR związku MeBz[6]aneS₂ w DMSO-d₆. Przypisano sygnały do odpowiadających im atomów.

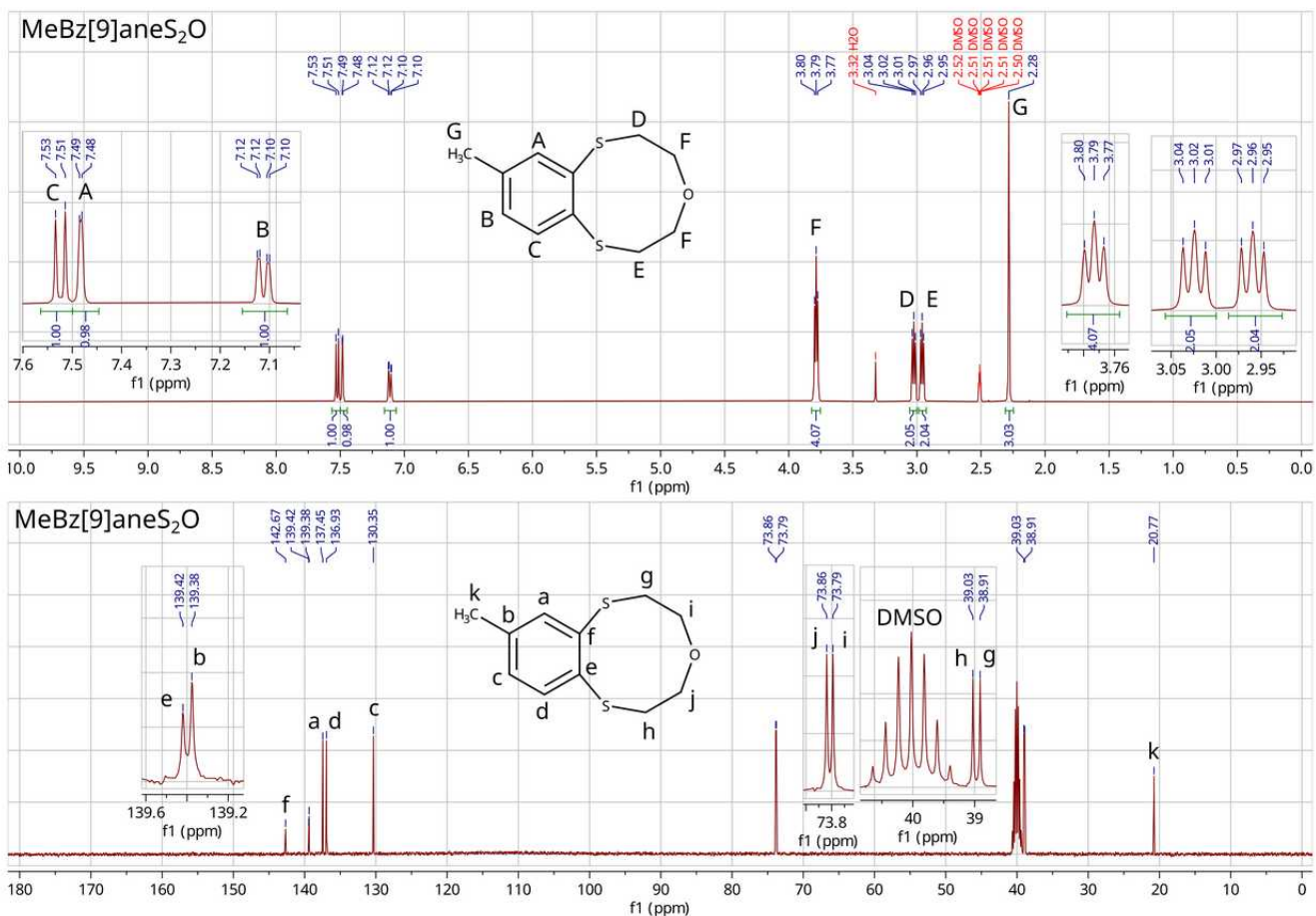
Na rys. 97 przedstawiono widma wykonane dla kompleksu MeBz[6]aneS₂ z PdCl₂, w tym samym rozpuszczalniku. Przesunięcia chemiczne w przypadku kompleksu praktycznie nie różnią się od przesunięć chemicznych w widmie samego liganda, co świadczy najprawdopodobniej o niskiej trwałości kompleksu w roztworze w DMSO.



Rys. 97: Widma ^1H i ^{13}C NMR wykonane dla kompleksu MeBz[6]aneS₂ z PdCl₂ w DMSO-d₆. Przepisano sygnały do odpowiadających im atomów.

6.1.2. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku MeBz[9]aneS₂O oraz widma jego kompleksów z PdCl₂ i PtCl₂

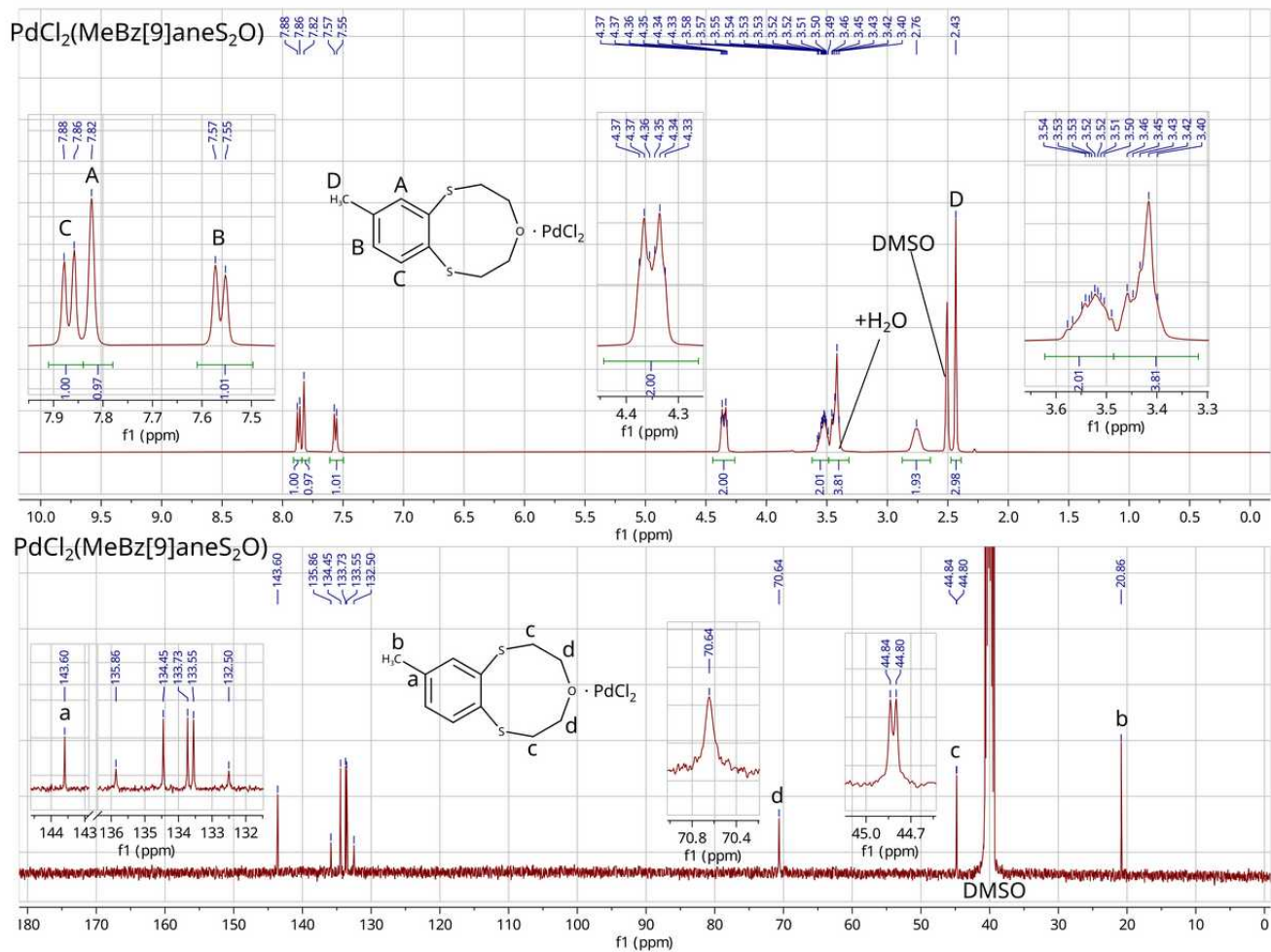
Na rys. 98 przedstawiono widma ^1H i ^{13}C związku MeBz[9]aneS₂O, wykonane w DMSO-d₆. Obecność grupy metylowej przy pierścieniu aromatycznym zaburza symetrię związku, co jest wyraźnie widoczne na widmie ^{13}C , nawet dla oddalonych od pierścienia benzenowego atomów węgla, położonych przy atomie tlenu (sygnały różnią się przesunięciem o 0,07 ppm).



Rys. 98: Widma ¹H i ¹³C związku MeBz[9]aneS₂O w DMSO-d₆. Przypisano sygnały do odpowiednich atomów wodoru oraz węgla.

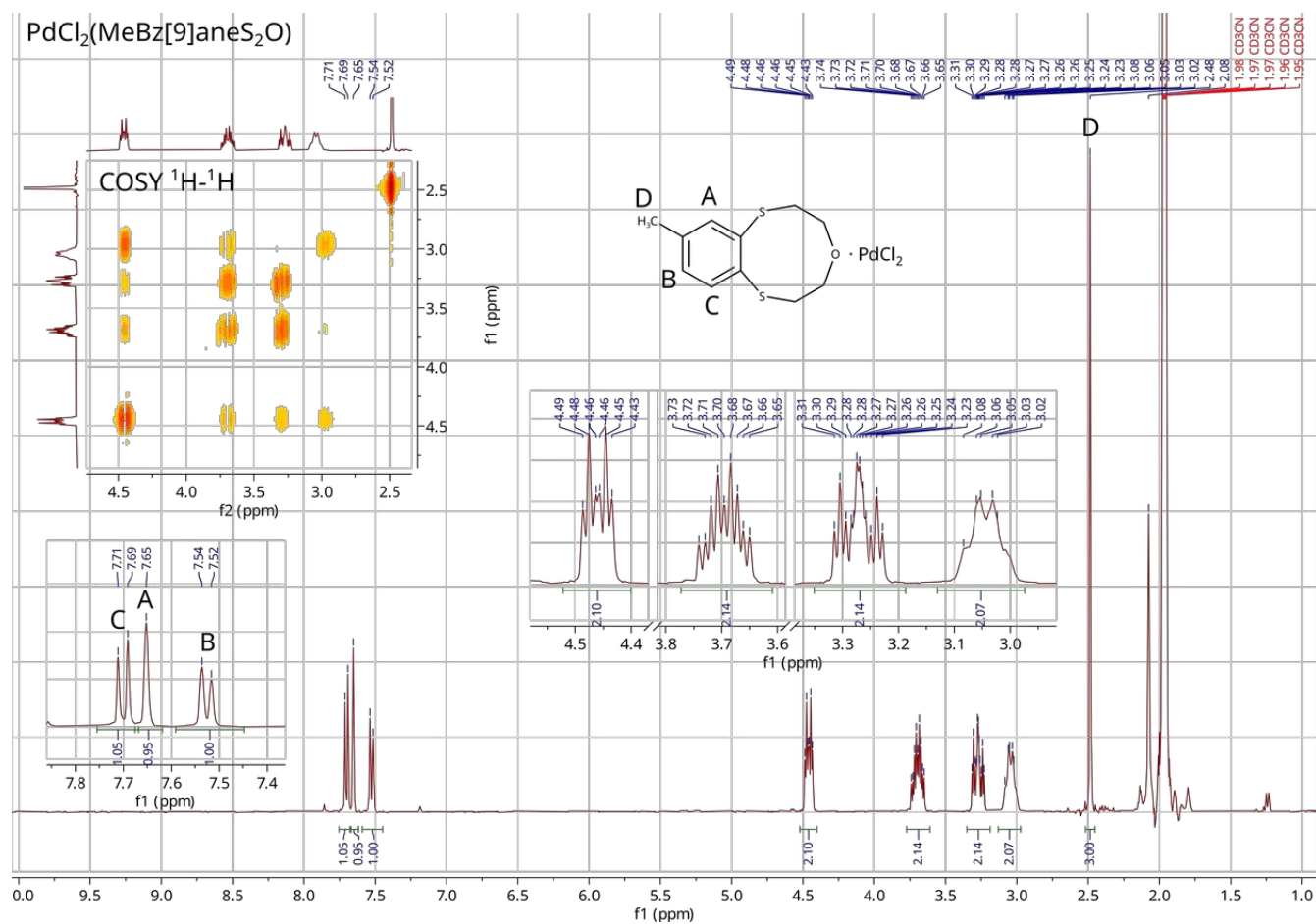
Widma kompleksu MeBz[9]aneS₂O z PdCl₂

Na rys. 99 przedstawiono widma ¹H i ¹³C NMR kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₂O) w DMSO-d₆. Stechiometria kompleksu zaproponowana na rysunku została przyjęta na bazie wyniku analizy struktury krystalicznej. Sygnały protonów pochodzących od grup etylenowych makrocyklicznej części cząsteczki liganda MeBz[9]aneS₂O zostały rozszczepione w porównaniu do widma samego liganda. Przesunięcia chemiczne większości sygnałów zwiększyły się (przesunęły się w kierunku słabszego pola). Czytelność widma ¹³C jest niska, ze względu na słabą rozpuszczalność kompleksu w DMSO. Szczególnie dotyczy to sygnału przy 70,64 ppm, który prawdopodobnie składa się z dwóch blisko położonych sygnałów.



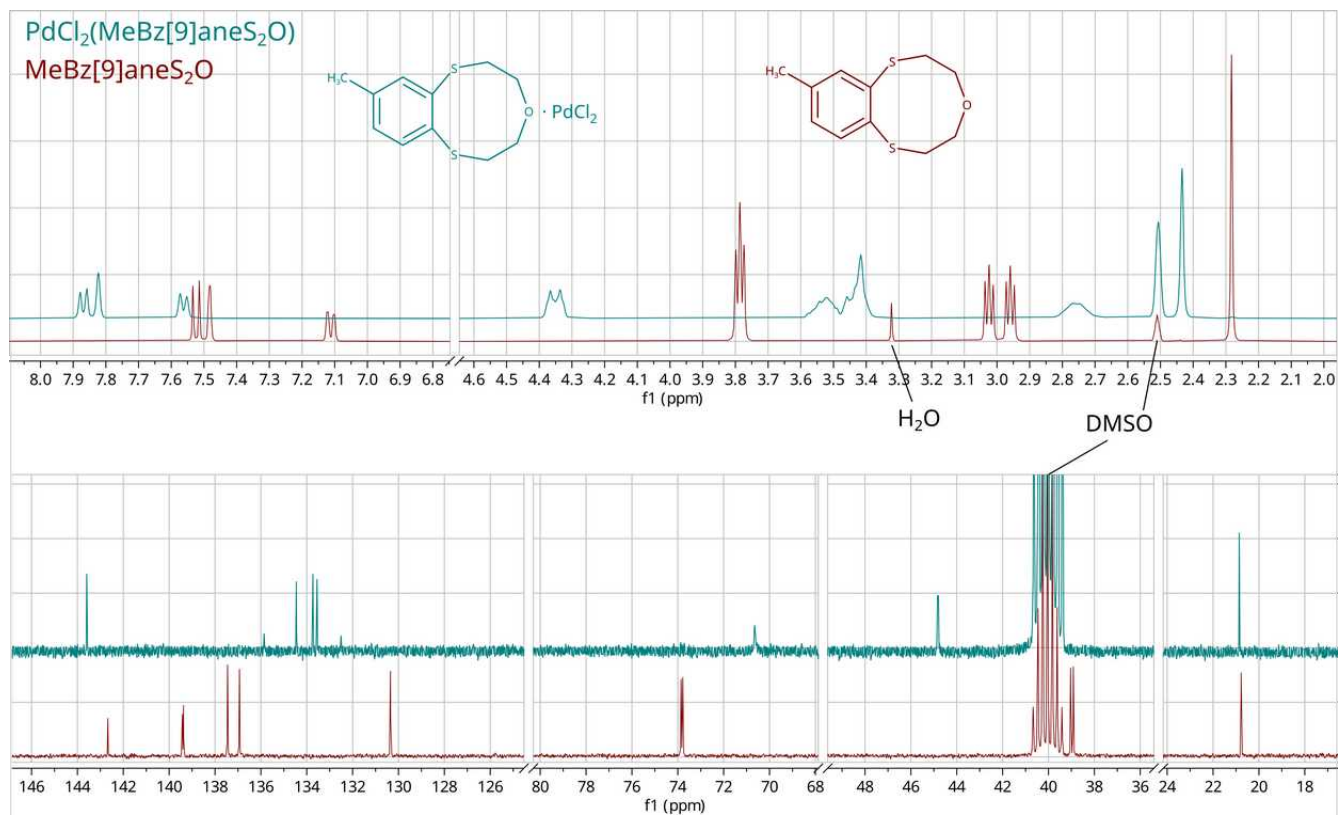
Rys. 99: Widma ^1H i ^{13}C NMR kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$ w DMSO-d_6 . Przypisano część sygnałów do odpowiednich atomów.

Wykonano również widmo ^1H oraz ^1H - ^1H COSY kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$, w CD_3CN (rys. 100). Niska rozpuszczalność badanego związku w tym rozpuszczalniku praktycznie uniemożliwia rejestrację czytelnego widma ^{13}C . Na zarejestrowanym widmie ^1H w CD_3CN struktura sygnałów pochodzących od protonów mostków etylenowych pierścienia makrocyklicznego jest lepiej widoczna niż w przypadku widma zarejestrowanego w DMSO-d_6 .



Rys. 100: Widmo ^1H NMR kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$ w CD_3CN , oraz fragment widma COSY ^1H - ^1H ukazujący sprzężenia w obrębie mostków etylenowych liganda.

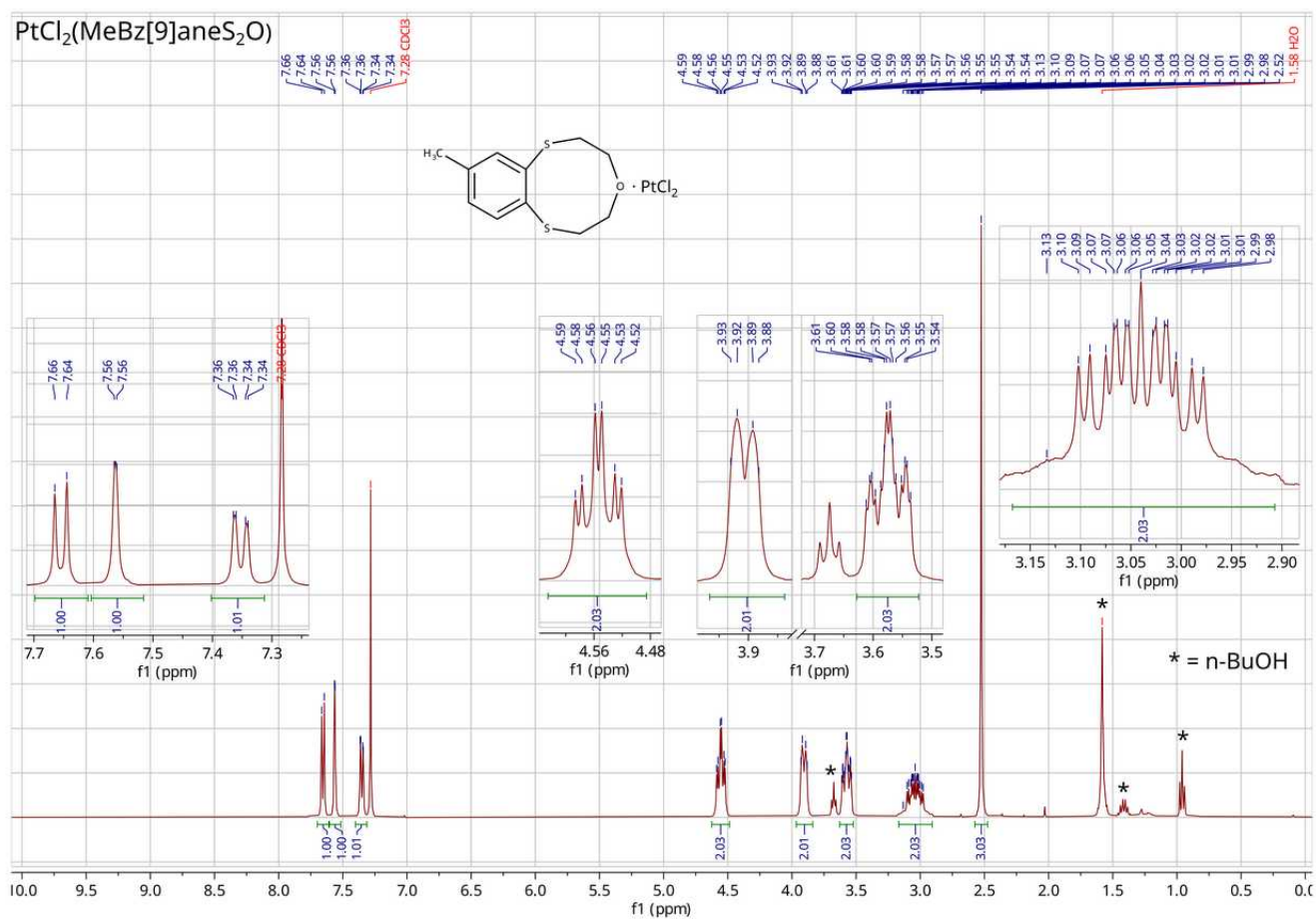
Na rys. 101 przedstawiono zestawienie widm ^1H i ^{13}C NMR w DMSO-d_6 samego liganda $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{O}$ i kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz[9]aneS}_2\text{O})$.



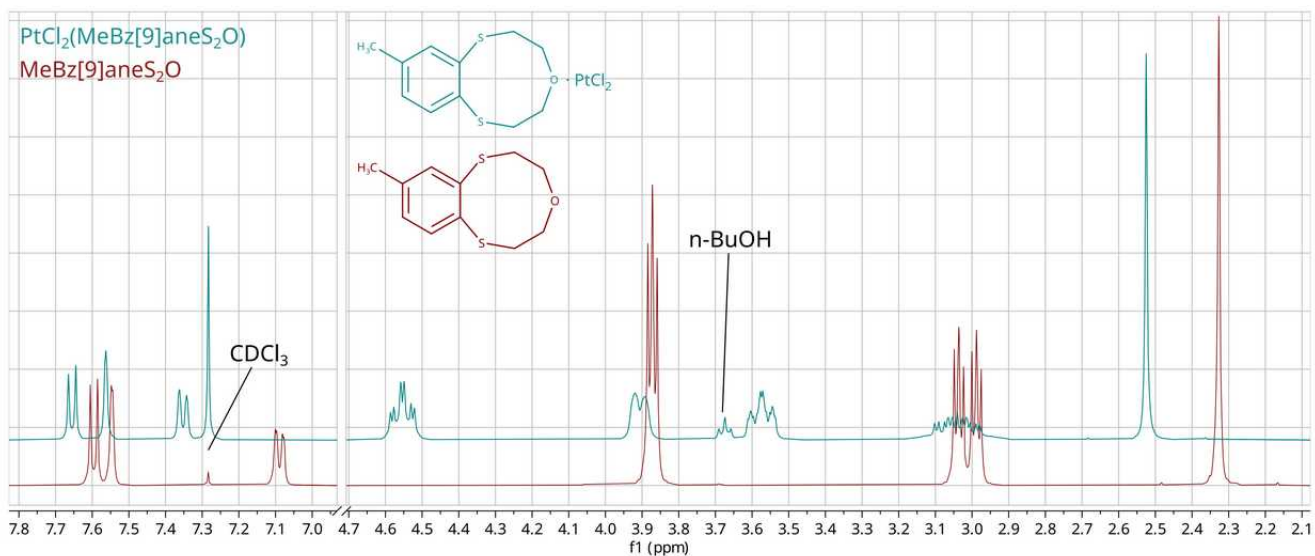
Rys. 101: Porównanie widm ^1H i ^{13}C NMR $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{O}$ i jego kompleksu z PdCl_2 w DMSO-d_6 . Przesunięcia chemiczne oraz integrację sygnałów pominięto, gdyż zostały one przedstawione na poprzednich rysunkach. Widma i rysunki struktur oznaczono odpowiadającymi sobie kolorami.

Widmo kompleksu MeBz[9]aneS₂O z PtCl₂

Na rys. 102 przedstawiono widmo ¹H NMR kompleksu MeBz[9]aneS₂O z PtCl₂ wykonane w CDCl₃. Kompleks był rekrytalizowany z n-butanolu, którego pozostałość jest widoczna na widmie (sygnały oznaczono gwiazdką). Stechiometria kompleksu podana na rysunku została przyjęta na podstawie struktury krystalicznej. Na rys. 103 przedstawiono zestawienie widm ¹H NMR kompleksu i samego związku MeBz[9]aneS₂O.



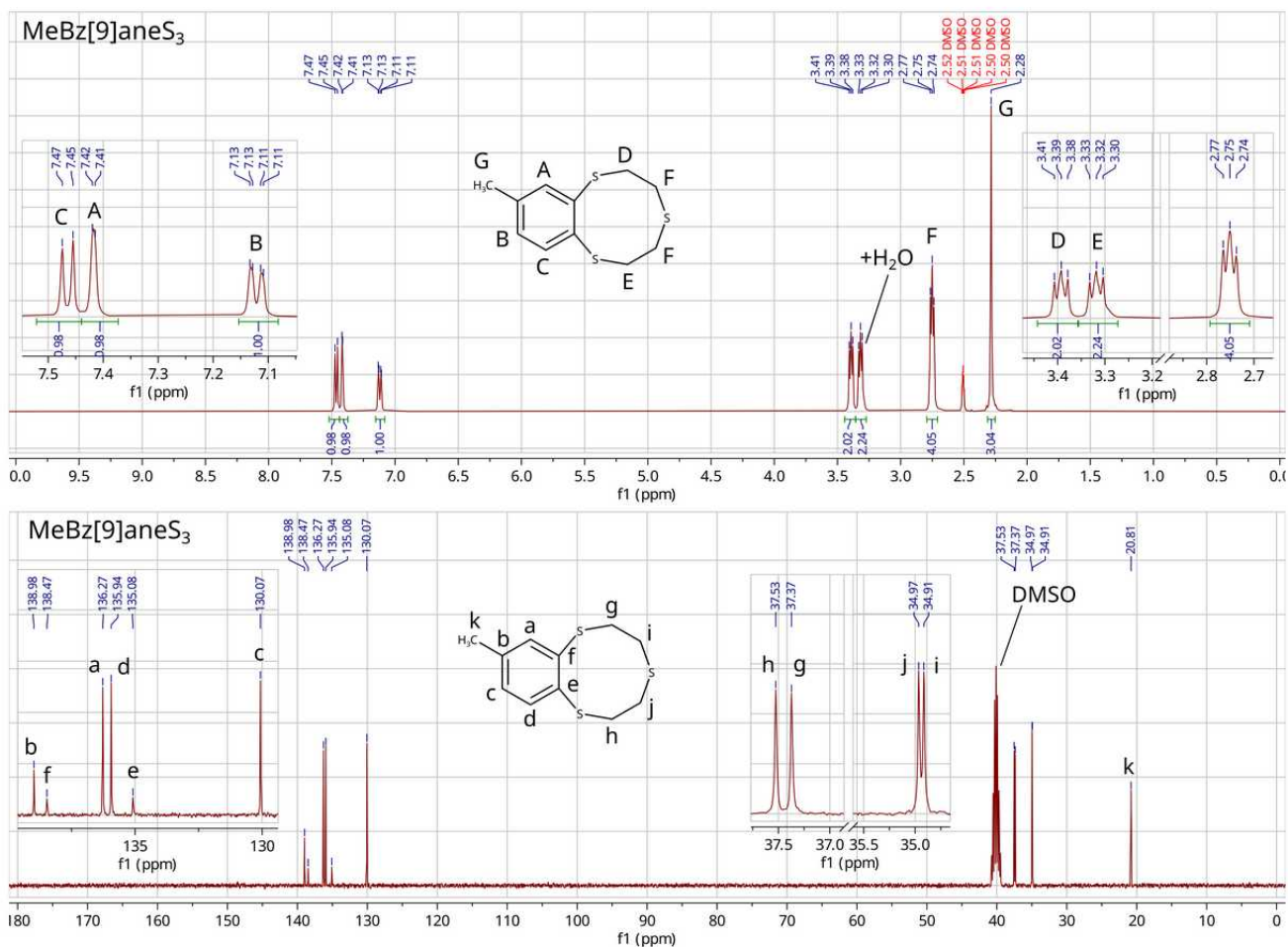
Rys. 102: Widmo ¹H NMR kompleksu PtCl₂ z MeBz[9]aneS₂O w CDCl₃. Gwiazdką oznaczono sygnały pochodzące od n-butanolu, który był używany do rekrytalizacji kompleksu.



Rys. 103: Zestawienie widm ^1H NMR $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O}$ i jego kompleksu z PtCl_2 w CDCl_3 .

6.1.3. Widma $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$ i jego kompleksów z PdCl_2 i PtCl_2

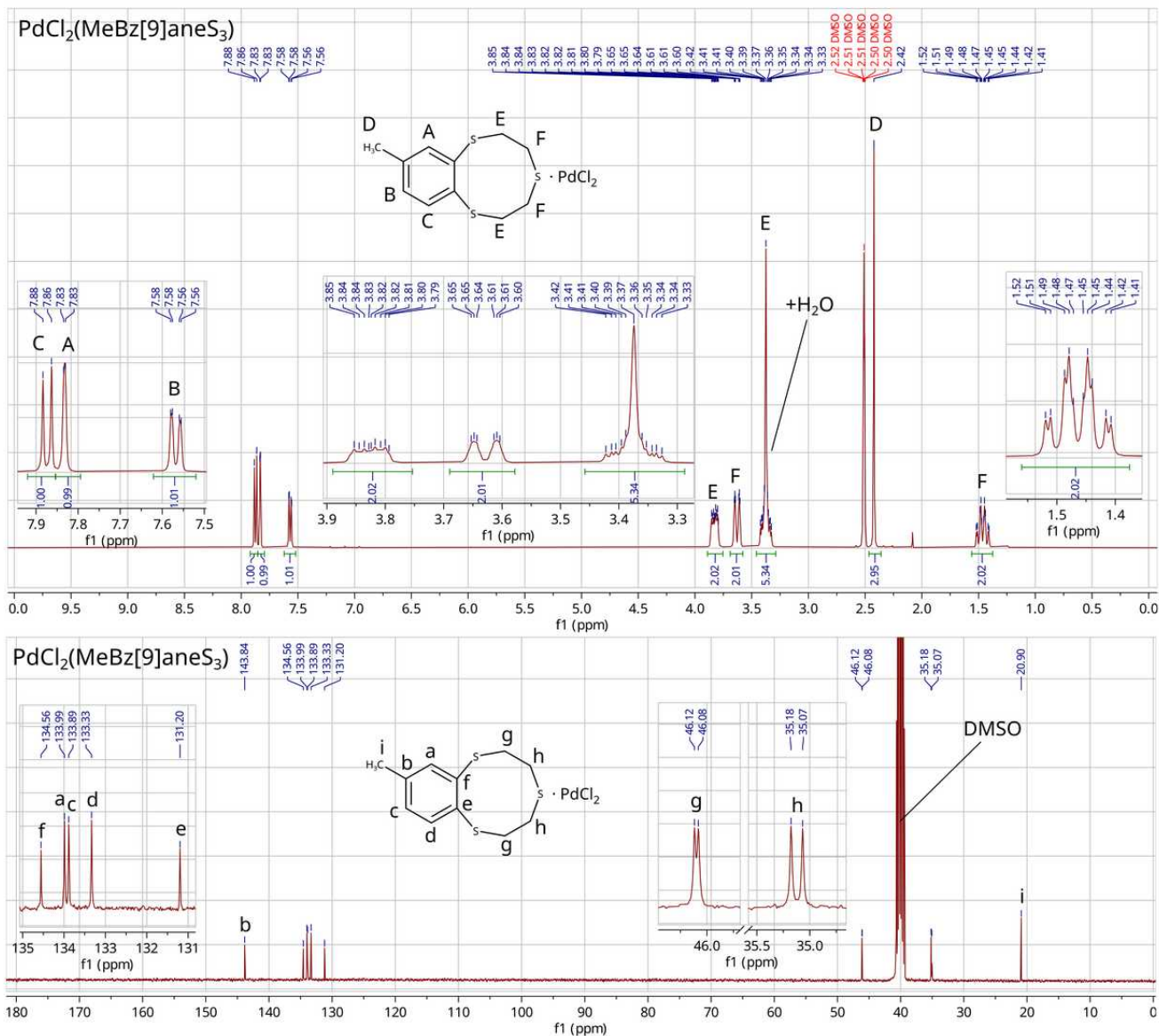
Rys. 104 przedstawia widma ^1H i ^{13}C NMR tiateru koronowego $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$ wykonane w DMSO-d_6 . Integracja tripletu przy 3,32 ppm jest zawyżona (2,24 zamiast około 2,0), ze względu na pokrywanie się tego sygnału z sygnałem resztkowej wody z rozpuszczalnika (3,33 ppm).



Rys. 104: Widma ¹H i ¹³C związku MeBz[9]aneS₃ w DMSO-d₆. Przypisano atomy wodoru i węgla do odpowiadających im sygnałów.

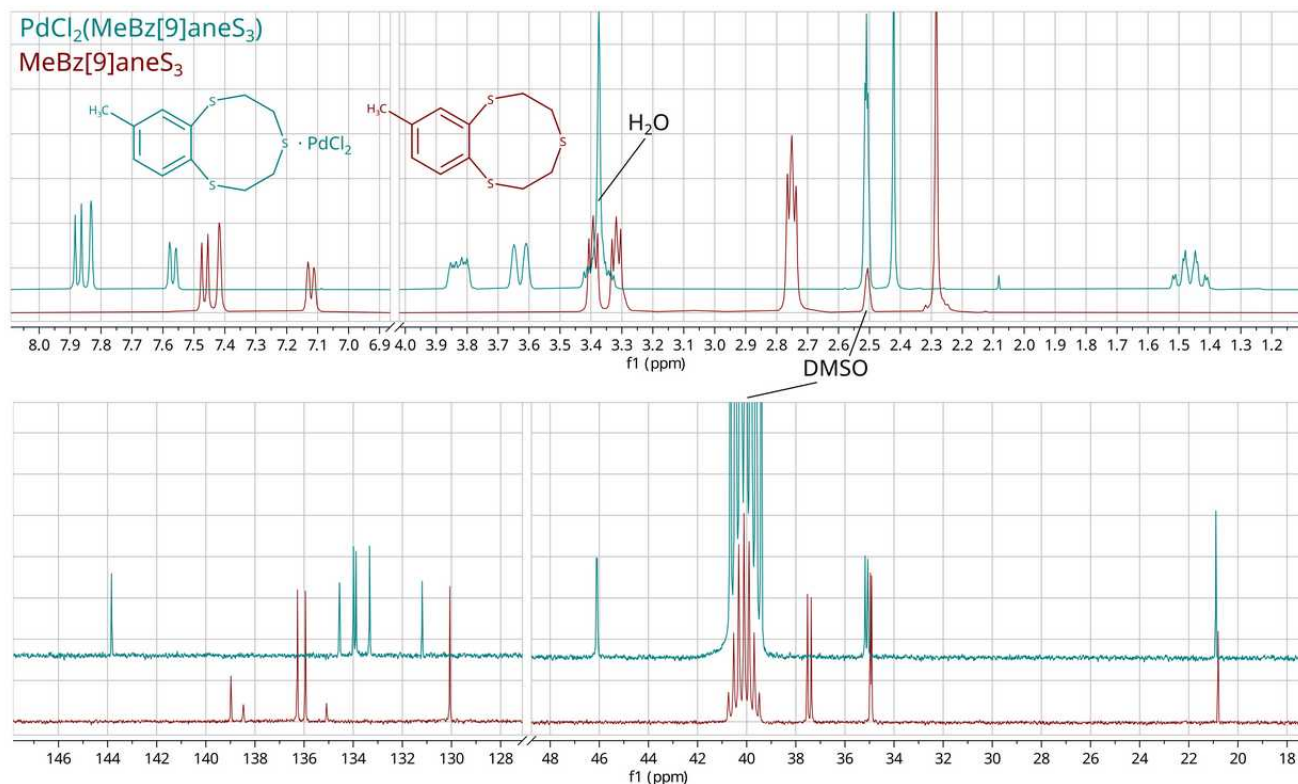
Na rys. 105 przedstawiono widma ¹H i ¹³C NMR kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₃) wykonane w DMSO-d₆. Stechiometria kompleksu przedstawiona na rysunku została przyjęta na podstawie jego struktury krystalicznej. Część sygnałów przypisano do odpowiadających im atomów. Sygnał pochodzący od wody zawartej w rozpuszczalniku (3,33 ppm) pokrywa się z jednym z multipletów pochodzących od protonów z grup CH₂ pierścienia makrocyklicznego, zwiększając jego integrację ze spodziewanej wartości około 2,0 do 5,34. Multiplet przy 1,46 ppm pochodzi od atomów wodoru znajdujących się przy dwóch atomach węgla połączonych z atomem siarki, oddalonym od pierścienia benzenowego – kompleks wymusza taką konformację cząsteczki, w której te atomy wodoru skierowane są nad płaszczyznę pierścienia aromatycznego, co przesunął pochodzący od nich sygnał w stronę wysokiego pola (z wartości 2,75 ppm dla samego związku makrocyklicznego, do 1,46 ppm dla

kompleksu). Zaobserwowany efekt świadczy także o dużej trwałości kompleksu w roztworze w DMSO-d₆.



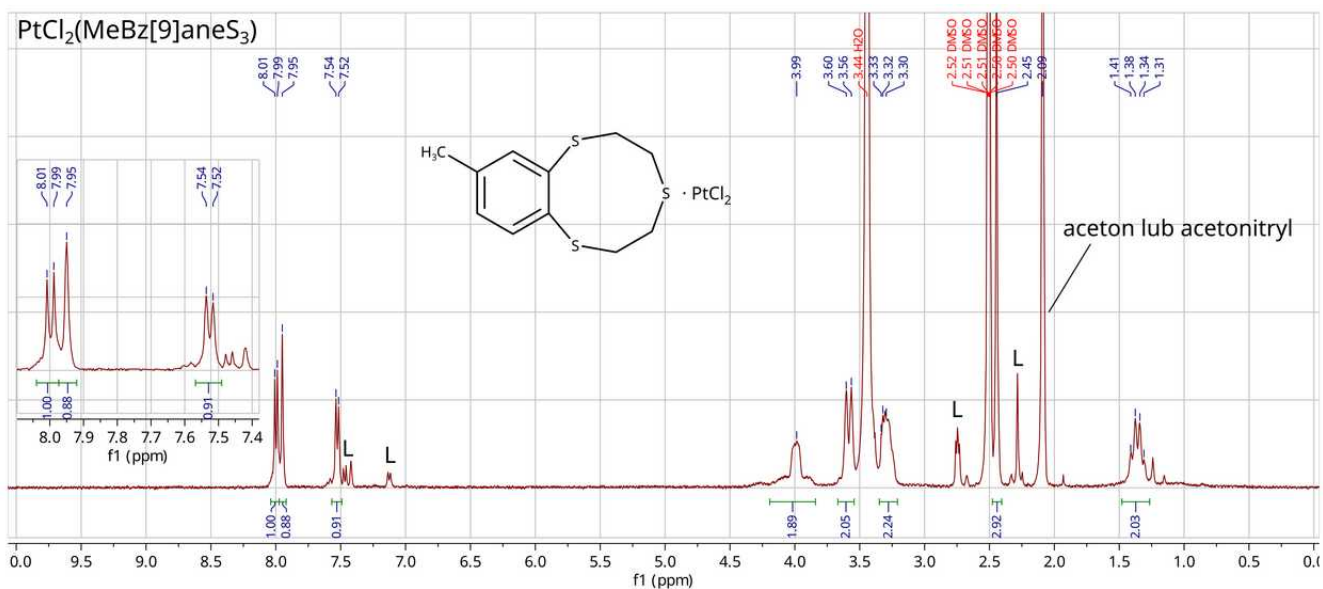
Rys. 105: Widma ¹H i ¹³C NMR kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₃) w DMSO-d₆. Sygnały przypisano do odpowiadających im atomów.

Na rys. 106 przedstawiono zestawienie widm ¹H i ¹³C związku MeBz[9]aneS₃ i jego kompleksu z PdCl₂ w DMSO-d₆.



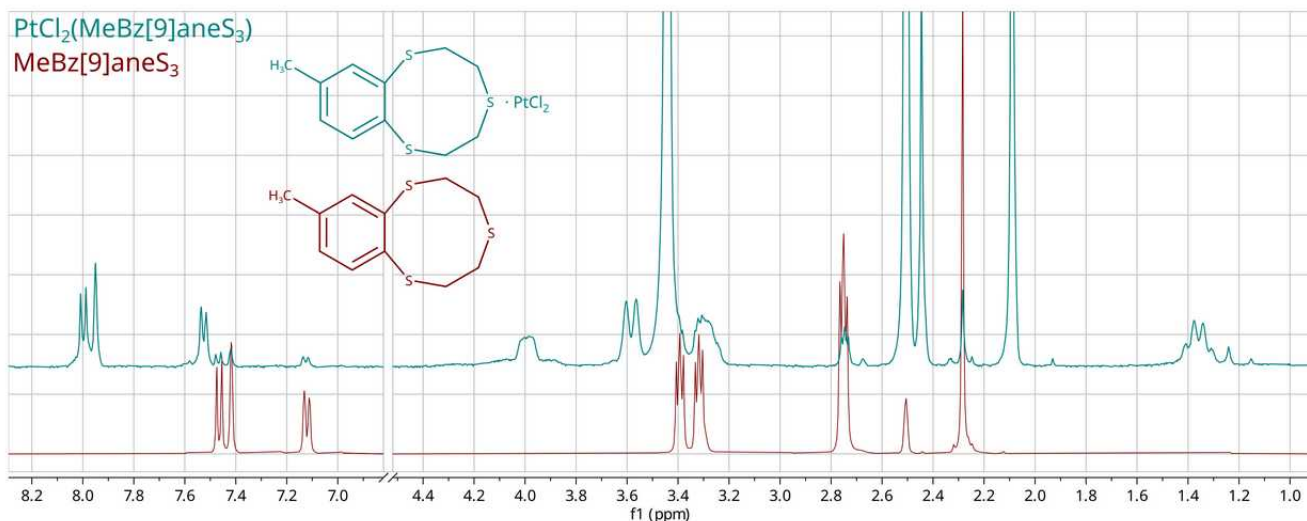
Rys. 106: Porównanie widm ¹H i ¹³C NMR MeBz[9]aneS₃ i jego kompleksu z PdCl₂ w DMSO-d₆.

Na rys. 107 przedstawiono widmo ¹H NMR kompleksu PtCl₂(MeBz[9]aneS₃) wykonane w DMSO-d₆. Ze względu na niską rozpuszczalność kompleksu nie udało się zarejestrować czytelno widma ¹³C NMR. Uzyskane widmo protonowe, z powodu niewielkiej rozpuszczalności analizowanego związku, również jest słabo czytelne (bardzo intensywne są sygnały od resztkowego rozpuszczalnika, wody oraz prawdopodobnie acetonu bądź acetonitrylu). Podobnie jak w przypadku kompleksu palladowego, występuje tu silne przesunięcie w stronę wysokiego pola (multiplet przy 1,41-1,31 ppm) sygnałów pochodzących od protonów związanych z atomami węgla, położonymi najdalej od pierścienia benzenowego. Przesunięcia chemiczne pozostałych sygnałów również uległy zmianie, względem położenia sygnałów w widmie wolnego liganda. W widmie kompleksu widoczne są również niewielkie sygnały, pochodzące od wolnego liganda (oznaczone „L” na rys. 107) co świadczy prawdopodobnie o nieznacznym rozkładzie kompleksu w DMSO.



Rys. 107: Widmo ^1H NMR kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$ w $\text{DMSO-}d_6$. Znakiem „L” oznaczono sygnały pochodzące od wolnego liganda $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$.

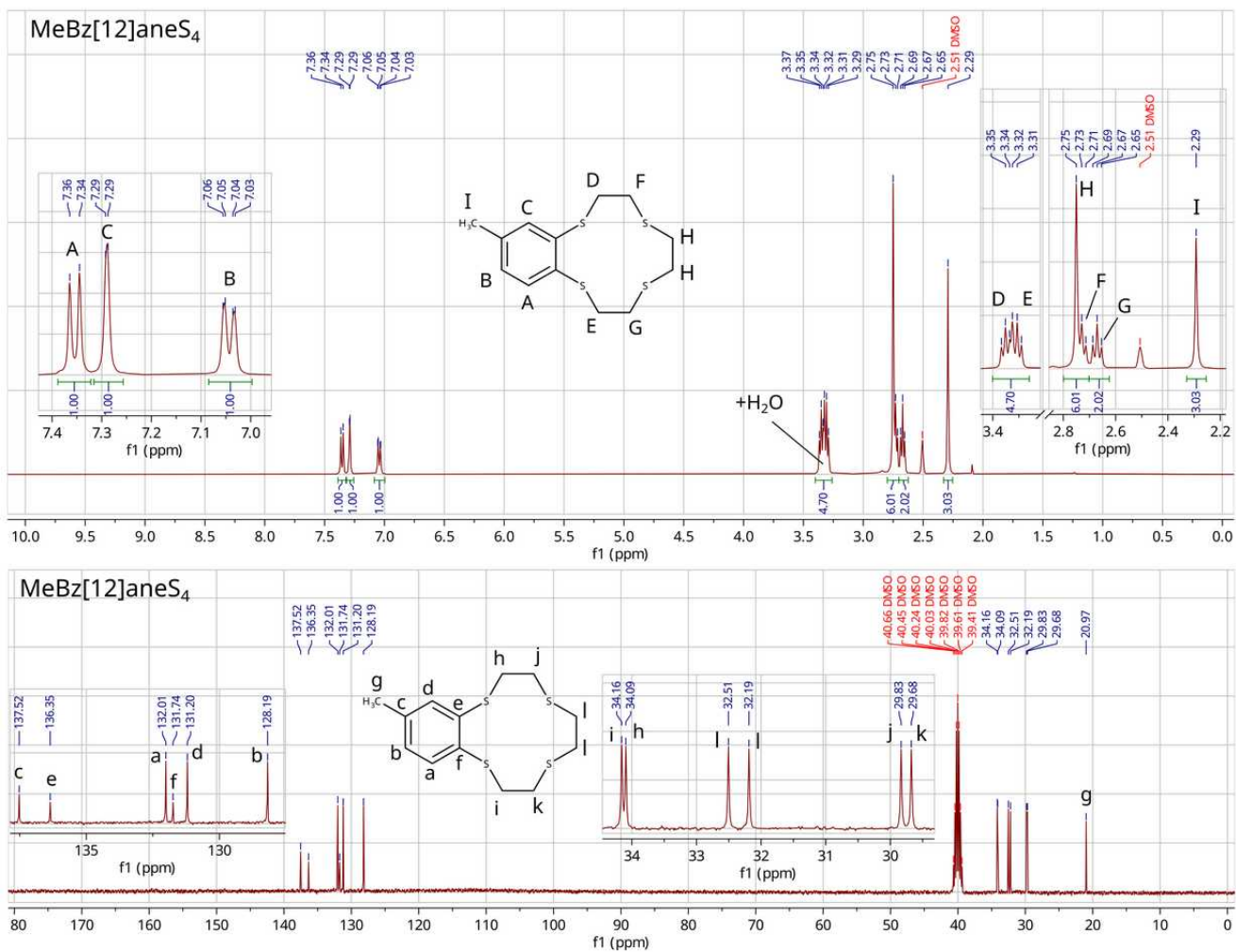
Na rys. 108 przedstawiono porównanie widm kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$ i wolnego liganda $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$. Wyraźnie widoczna jest zmieniona struktura sygnałów alifatycznej części kompleksu, oraz zwiększenie przesunięć chemicznych sygnałów aromatycznych protonów kompleksu, względem widma wolnego liganda.



Rys. 108: Nałożone widma kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$ i wolnego liganda $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$. Widma kompleksu oraz wolnego liganda oznaczono odpowiednimi kolorami.

6.1.4. Widma MeBz[12]aneS₄ i jego kompleksu z PdCl₂

Na rys. 109 przedstawiono widma ¹H i ¹³C NMR związku MeBz[12]aneS₄ wykonane w DMSO-d₆. Integracja multiplietu przy 3,33 ppm (4,7) jest większa niż oczekiwana (około 4,0), gdyż sygnał ten pokrywa się z sygnałem wody znajdującej się w użytym rozpuszczalniku.

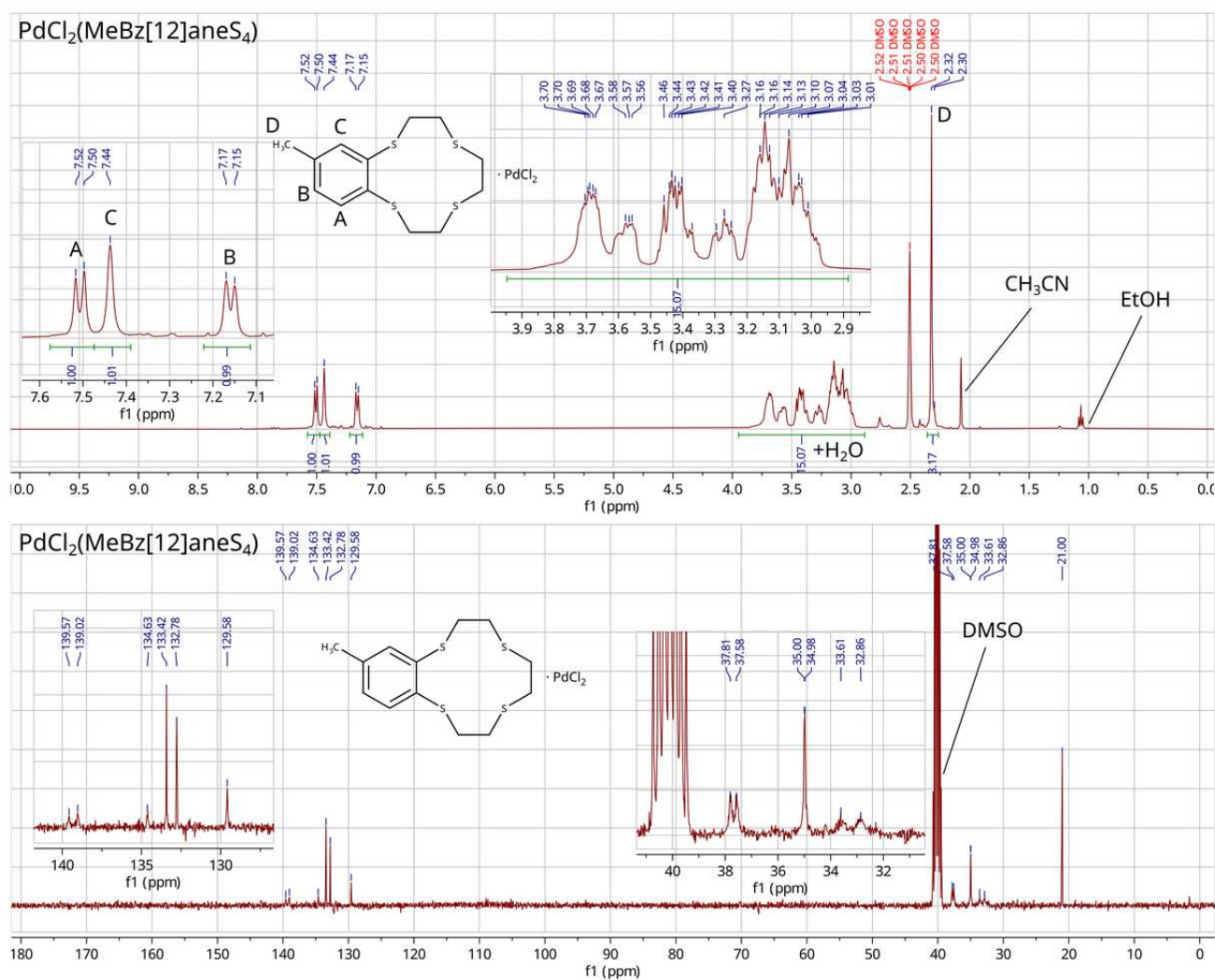


Rys. 109: Widma ¹H i ¹³C NMR związku MeBz[12]aneS₄ w DMSO-d₆. Przypisano atomy do odpowiadających im sygnałów.

Na rys. 110 przedstawiono widma ¹H i ¹³C NMR kompleksu PdCl₂(MeBz[12]aneS₄) wykonane w DMSO-d₆. Sygnały pochodzące od protonów należących do mostków etylenowych pierścienia makrocyklicznego są trudne do interpretacji. Skomplikowana struktura tych sygnałów wynika prawdopodobnie z występowania więcej niż jednej, względnie trwałej konformacji kompleksu w roztworze. Konformacje te mogą być stabilizowane dzięki usztywnieniu struktury poprzez wiązania

koordynacyjne między atomami siarki i palladu. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest występowanie dwóch konformerów tego kompleksu w jego strukturze krystalicznej. Zbiorcza integracja omawianych sygnałów, leżących w zakresie 2,9-3,9 ppm (około 15,1) jest większa niż oczekiwana (około 12,0), ze względu na pokrywanie się tych sygnałów z sygnałem pochodzącym od wody obecnej w rozpuszczalniku. Widoczne są także dodatkowe, niewielkie sygnały w aromatycznej części widma. Przesunięcia chemiczne części z nich pokrywają się z przesunięciami w widmie samego liganda, co świadczy o nieznacznym zanieczyszczeniu otrzymanego kompleksu wolnym ligandem, lub o częściowym rozkładzie kompleksu w roztworze w DMSO.

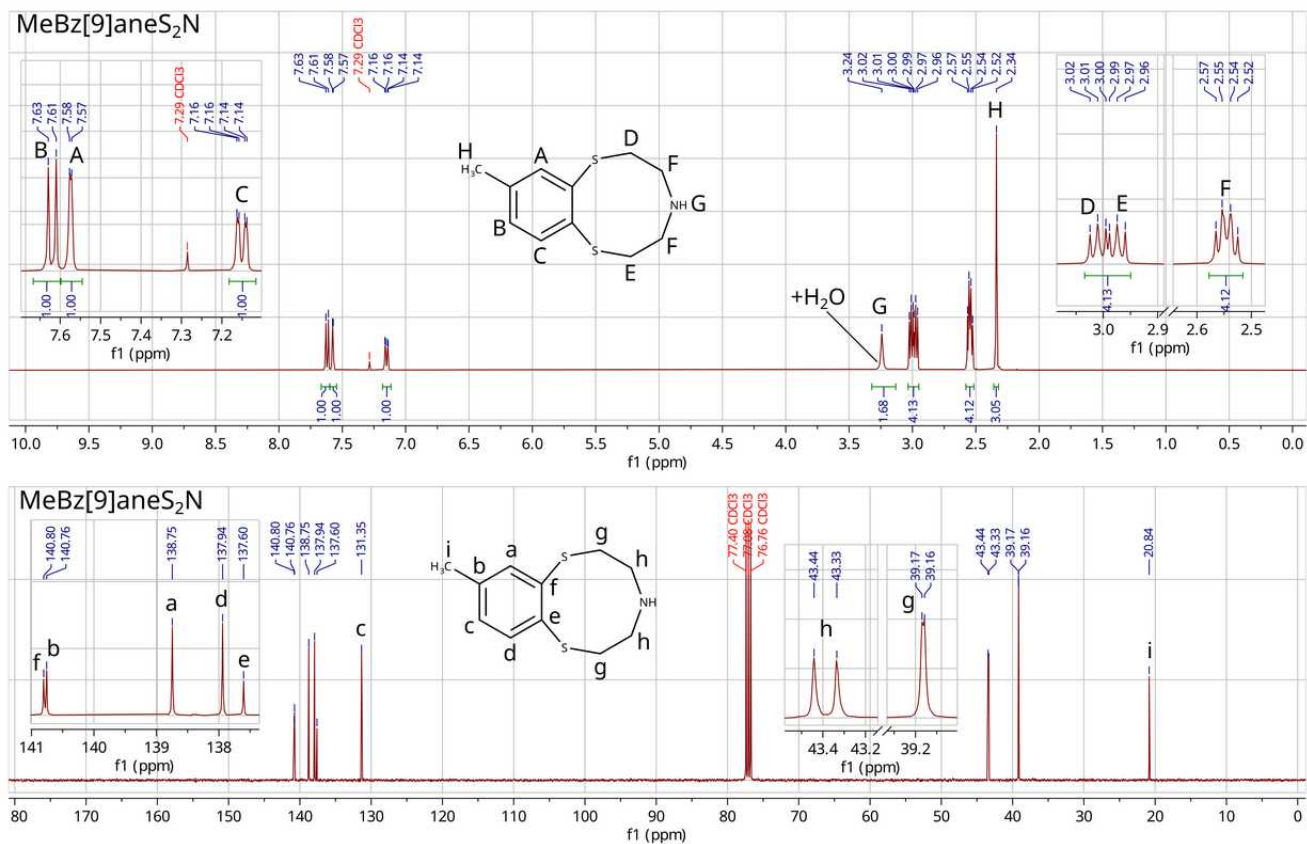
Otrzymane widmo ^{13}C jest niskiej jakości, ze względu na niską rozpuszczalność kompleksu.



Rys. 110: Widma ^1H i ^{13}C NMR kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4)$ w DMSO-d_6 .

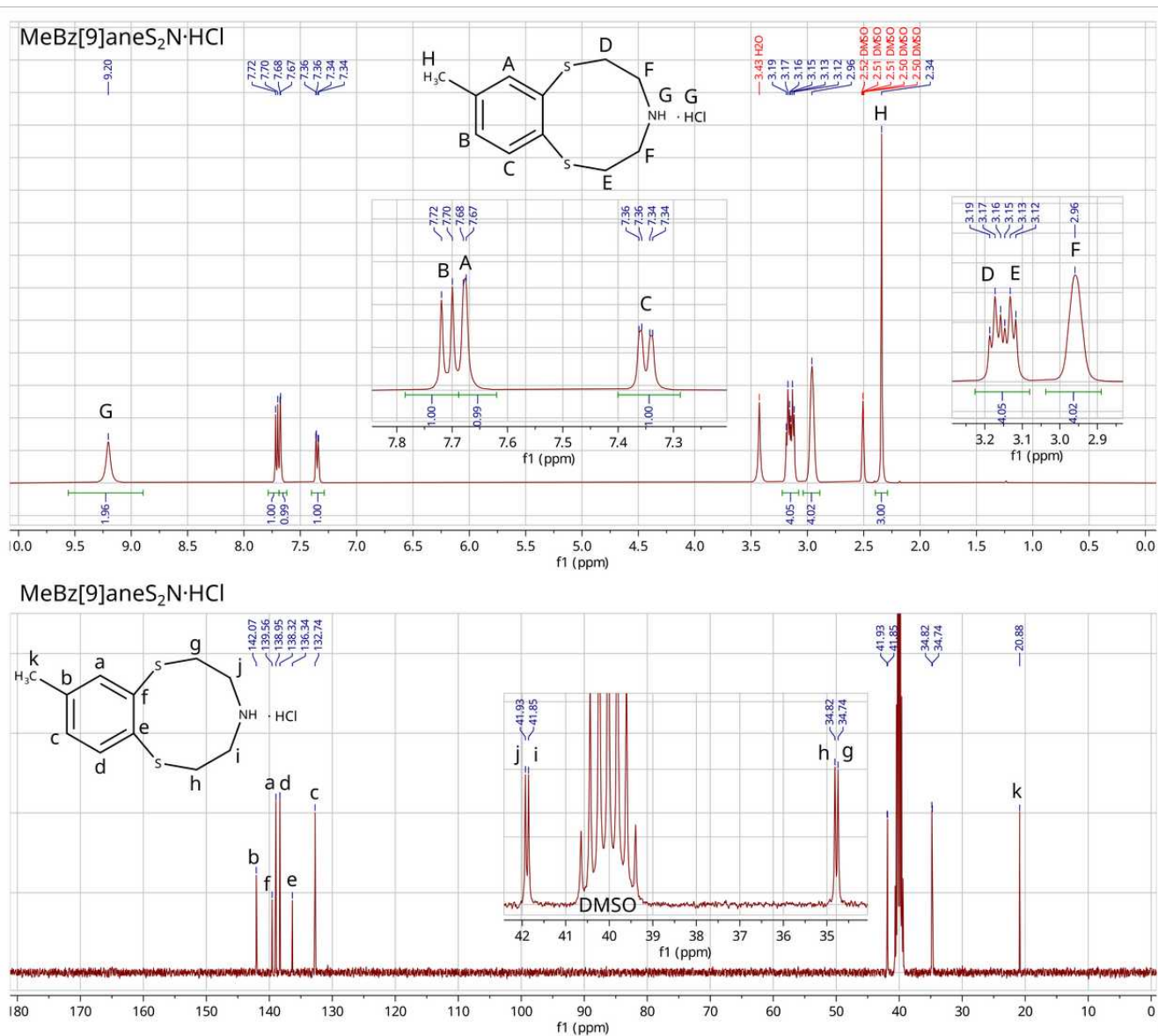
6.1.5. Widma MeBz[9]aneS₂N i widma jego kompleksów

Na rys. 111 przedstawiono widma ¹H i ¹³C NMR związku MeBz[9]aneS₂N w postaci wolnej zasady, wykonane w CDCl₃. Integracja sygnału grupy NH, występującego przy 3,24 ppm jest zawyżona z powodu zawartości wody w rozpuszczalniku.



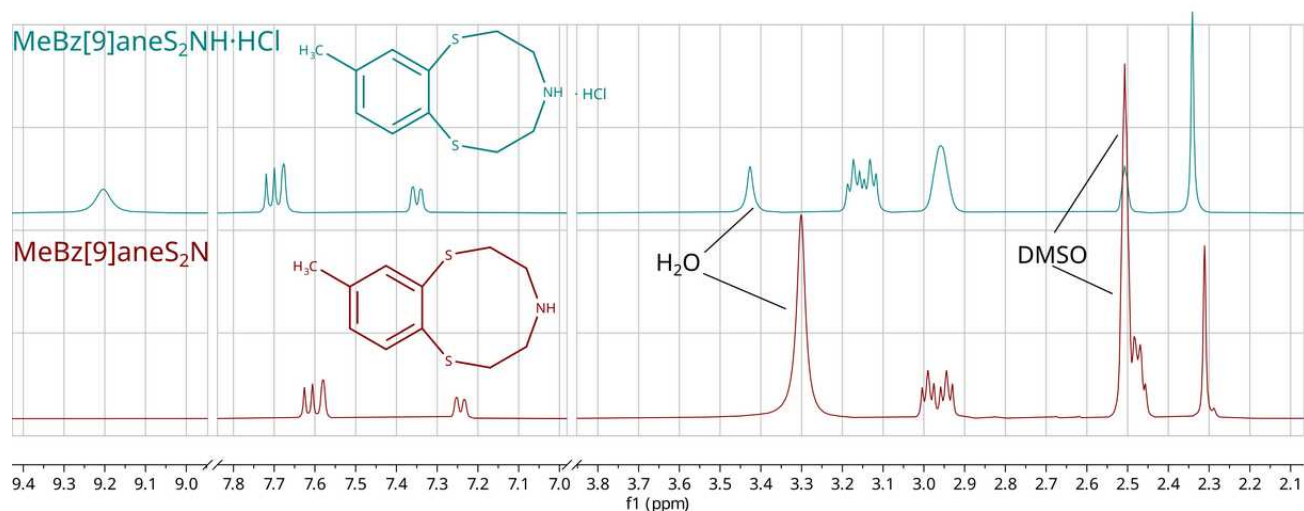
Rys. 111: Widma ¹H i ¹³C wolnej zasady związku MeBz[9]aneS₂N wykonane w CDCl₃. Sygnały przypisano do odpowiadających im atomów.

Na rys. 112 przedstawiono widma ¹H i ¹³C NMR chlorowodoru związku MeBz[9]aneS₂N, wykonane w DMSO-d₆. Sygnał grupy NH₂⁺ występuje przy 9,20 ppm. Widoczny jest również zanik rozszczepienia sygnału grup -CH₂- (2,96 ppm) położonych przy atomie azotu.



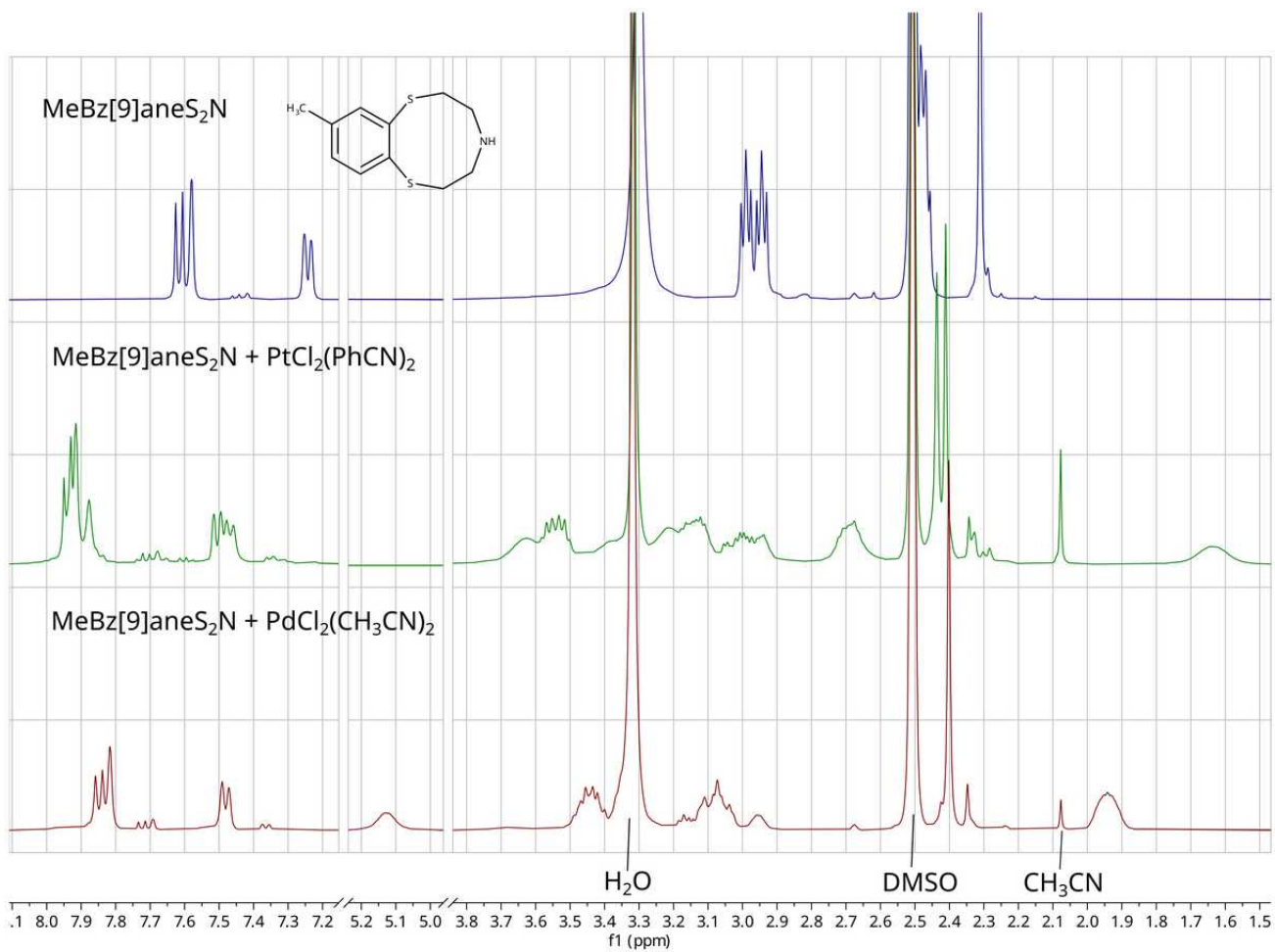
Rys. 112: Widma ¹H i ¹³C NMR chlorowodorku związku MeBz[9]aneS₂N wykonane w DMSO-d₆. Przepisano atomy do odpowiadających im sygnałów.

Rys. 113 przedstawia zestawienie widm ¹H NMR chlorowodorku i wolnej zasady związku MeBz[9]aneS₂N wykonanych w DMSO-d₆. W przypadku chlorowodorku, wszystkie sygnały protonów należących do związku zostały przesunięte w stronę niższego pola. W przypadku wolnej zasady, sygnał grupy NH prawdopodobnie pokrywa się z sygnałem wody zawartej w rozpuszczalniku, a sygnał grup -CH₂- położonych przy atomie azotu pokrywa się częściowo z sygnałem rozpuszczalnika.



Rys. 113: Zestawienie widm ^1H NMR w $\text{DMSO-}d_6$ chlorowodoru i wolnej zasady związku $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{N}$.

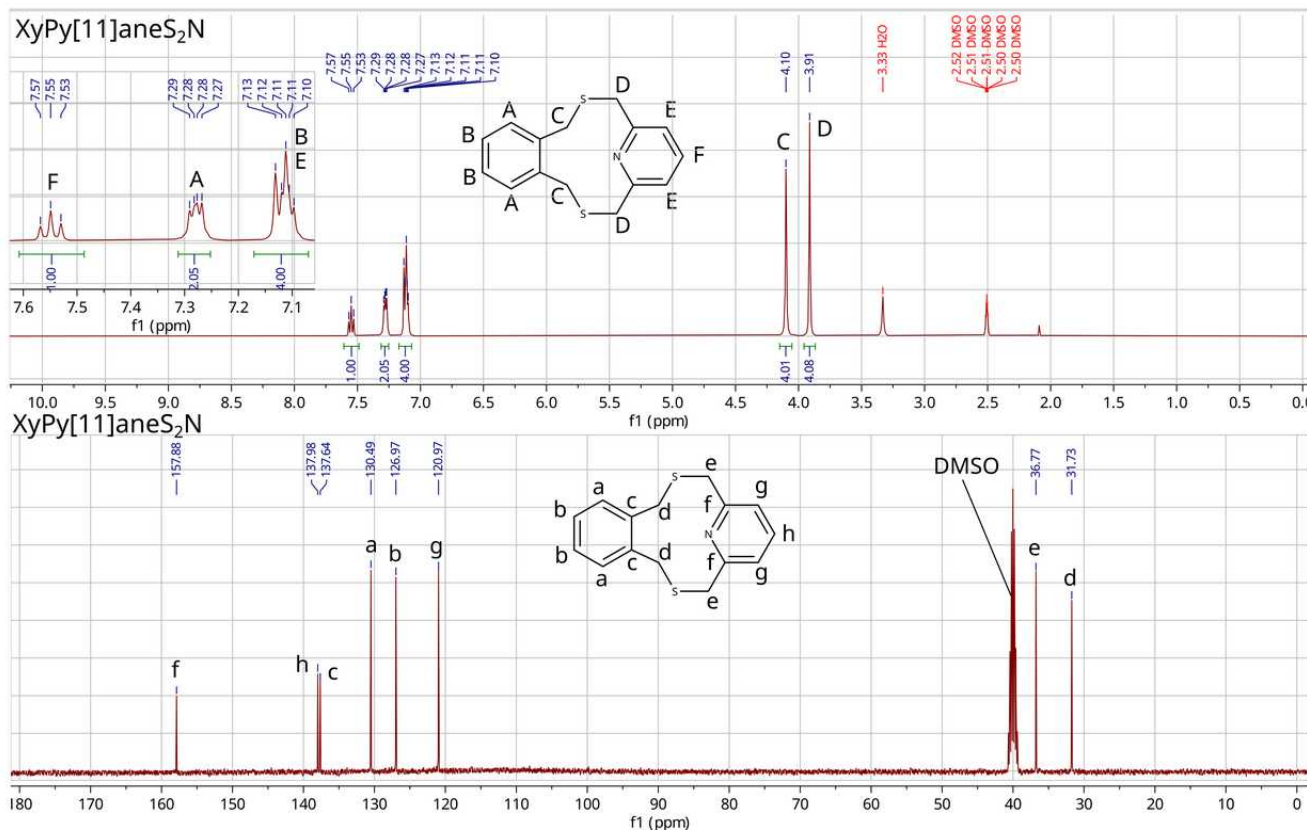
Na rys. 114 przedstawiono zestawienie widm ^1H NMR związku $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{N}$ i jego kompleksów z $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ i $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Dokładna struktura i stechiometria kompleksów nie jest znana, gdyż nie udało się uzyskać kompleksów w postaci monokryształów nadających się do analizy XRD. Na widmach, w przypadku kompleksów widoczne jest wyraźne przesunięcie sygnałów pochodzących od pierścienia aromatycznego (zakres 7,2-7,7 ppm) w stronę niższego pola (7,4-8,0 ppm). Struktura sygnałów alifatycznej części cząsteczki także uległa silnej zmianie. W przypadku widma drugiego ($\text{MeBz[9]aneS}_2\text{N} + \text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$) prawdopodobnie występuje mieszanina co najmniej dwóch form kompleksu, na co wyraźnie wskazuje obecność dwóch sygnałów pochodzących od grupy metylowej przy pierścieniu aromatycznym (2,4-2,45 ppm). Niska rozpuszczalność kompleksów w DMSO uniemożliwiła wykonanie widm o lepszej czytelności (z tego powodu zrezygnowano także z rejestracji widm ^{13}C). W obydwu przypadkach, zaobserwowane zmiany przesunięć chemicznych i zmiany struktur sygnałów, wskazują na istnienie kompleksu $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{N}$ z PdCl_2 oraz PtCl_2 w roztworach DMSO.



Rys. 114 Zestawienie widm ¹H NMR związku MeBz[9]aneS₂N oraz jego kompleksów z PtCl₂ oraz PdCl₂ w DMSO-d₆.

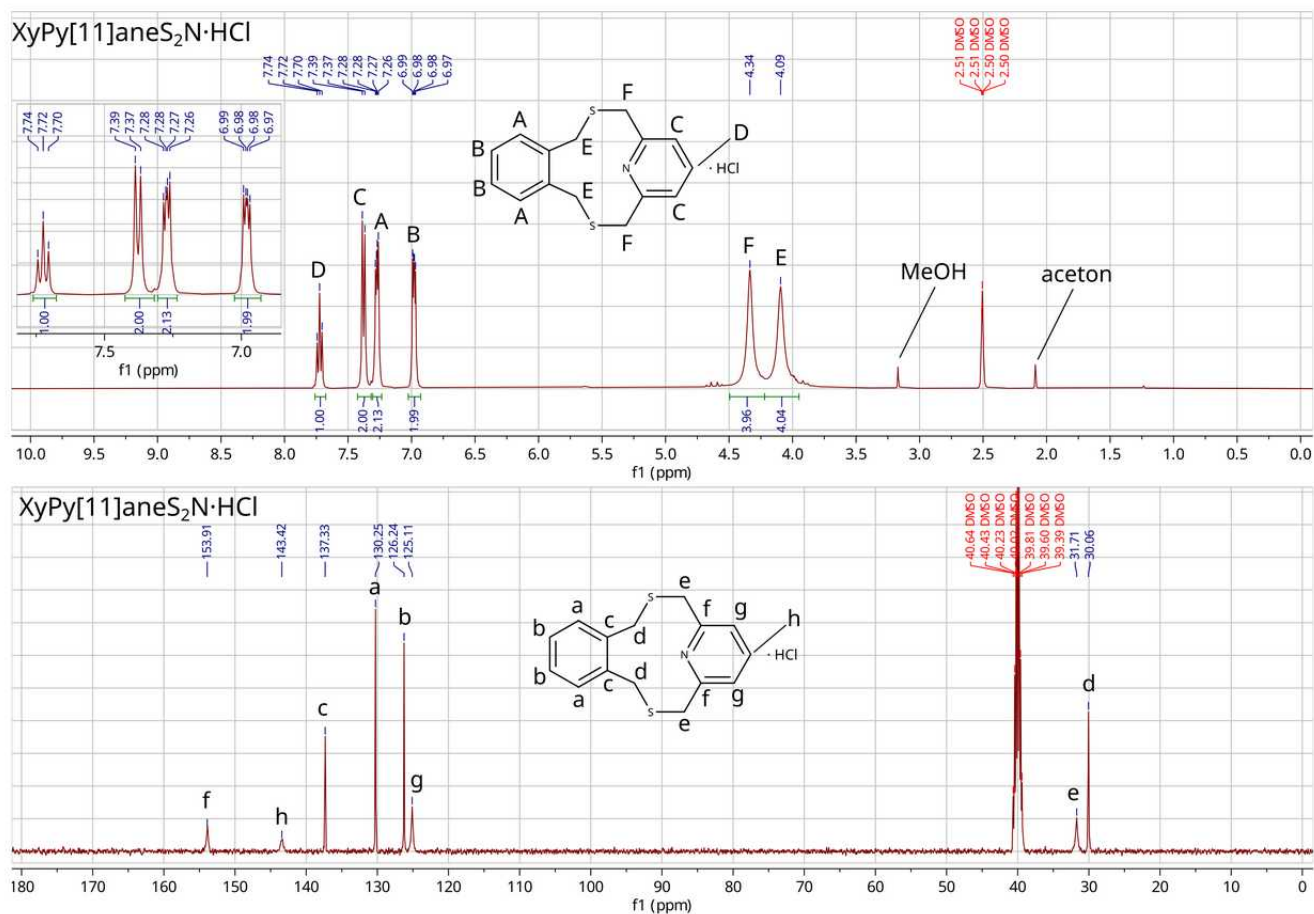
6.1.6. Widma NMR XyPy[11]aneS₂N i jego chlorowodorku.

Rys. 115 przedstawia widma ¹H i ¹³C NMR wolnej zasady związku XyPy[11]aneS₂N wykonane w DMSO-d₆.



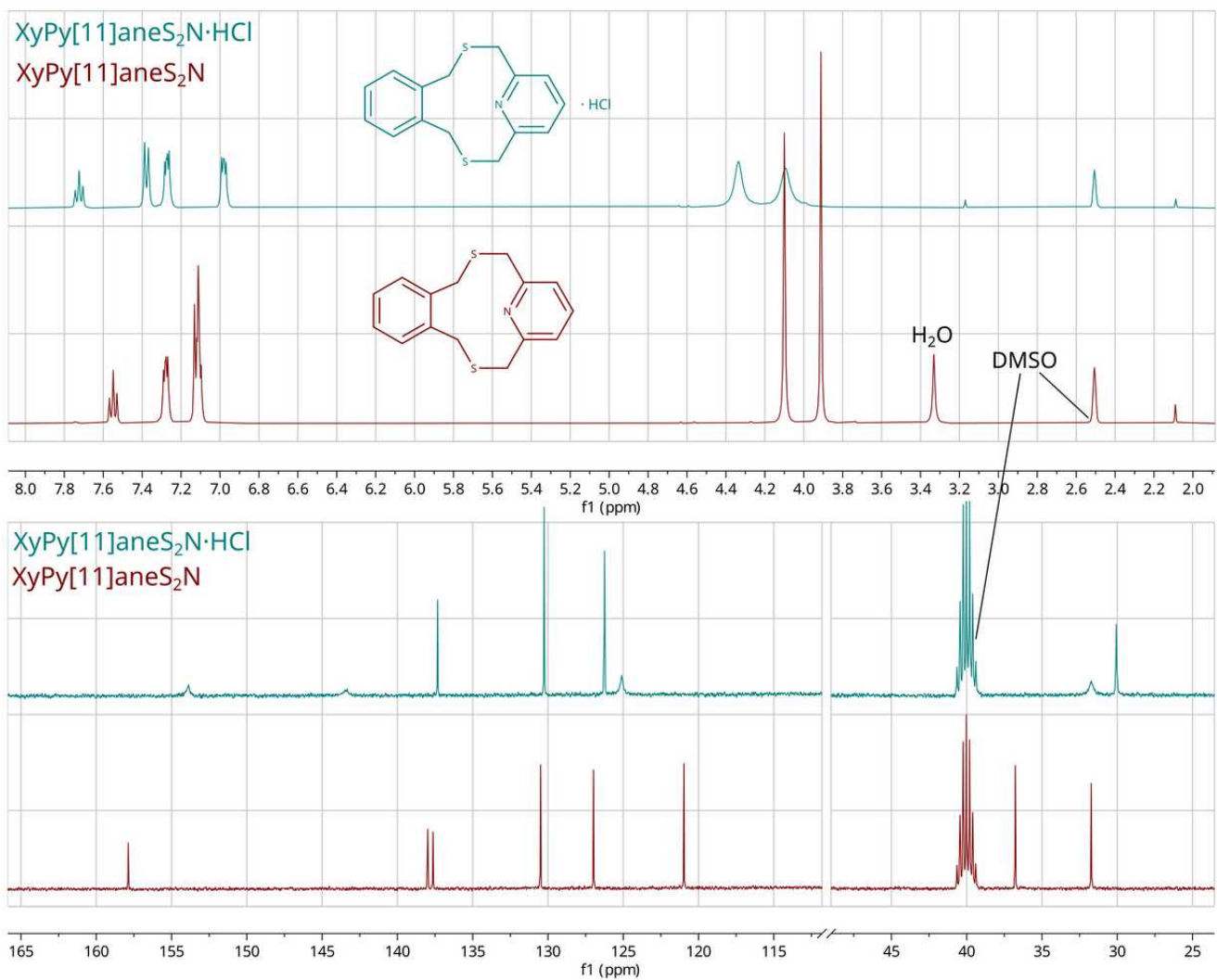
Rys. 115: Widma ¹H i ¹³C NMR wolnej zasady XyPy[11]aneS₂N w DMSO-d₆.

Na rys. 116 przedstawiono widma ¹H i ¹³C NMR chlorowodorku związku XyPy[11]aneS₂N wykonane w DMSO-d₆. Sygnał atomu wodoru, znajdującego się przy azocie pierścienia pirydynowego (sprotonowanej przez HCl pirydyny) jest niewidoczny – prawdopodobnie jest „rozmyty” w przedziale przesunięć 3-6 ppm, nieznacznie podnosząc linię bazową w tym zakresie.



Rys. 116: Widma ¹H i ¹³C NMR chlorowodorku XyPy[11]aneS₂N w DMSO-d₆.

Na rys. 117 przedstawiono zestawienie widm ¹H oraz ¹³C dla wolnej zasady i soli HCl omawianego związku. Widoczne są zmiany przesunięć chemicznych protonów i atomów węgla w soli omawianego związku, w stosunku do jego postaci zasadowej. Widoczne jest również poszerzenie niektórych sygnałów. Wspomniane zmiany przesunięć chemicznych i poszerzenie części sygnałów wywołane są najprawdopodobniej przez różne konformacje związku w postaci wolnej zasady i chlorowodorku, co znajduje potwierdzenie w strukturach krystalicznych obu form związku.



Rys. 117: Zestawienie widm ¹H i ¹³C NMR wolnej zasady i chlorowodoru związku XyPy[11]aneS₂N w DMSO-d₆.

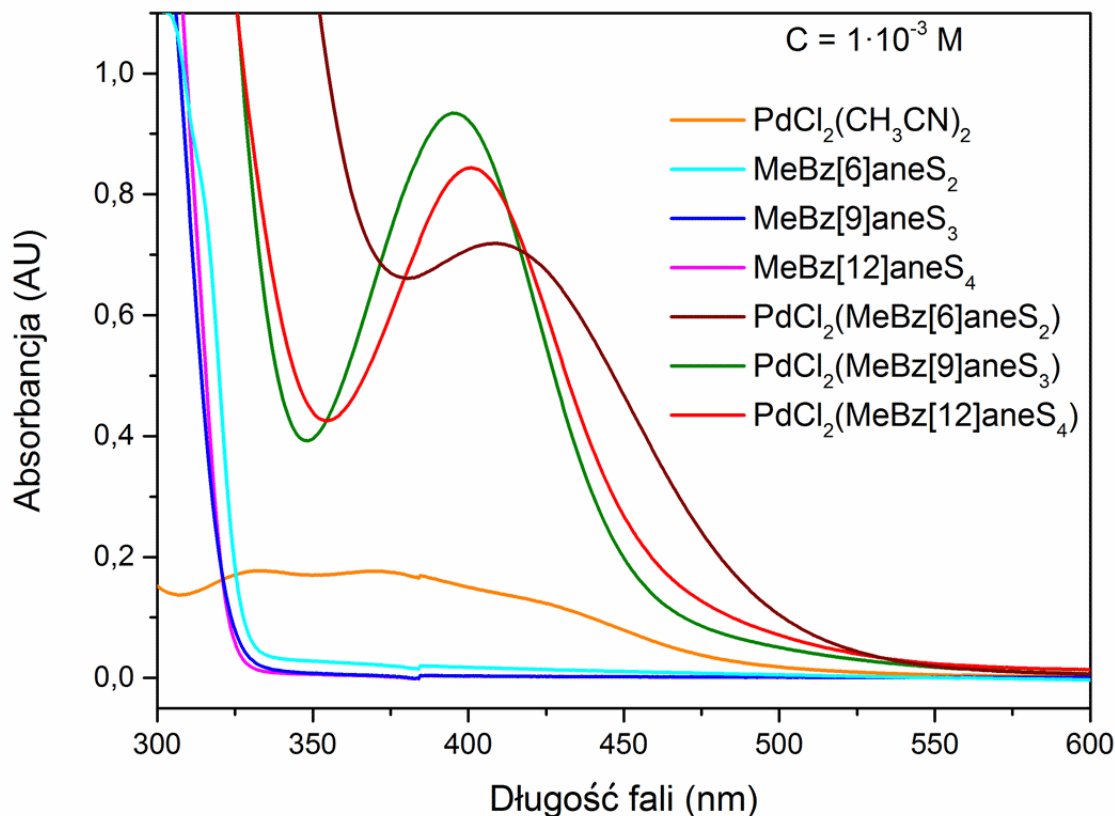
6.2. Spektrometria UV-Vis

W tym podrozdziale przedstawiono wybrane, najbardziej czytelne widma UV-Vis. Widma kompleksów otrzymano mieszając roztwory odpowiedniej soli danego metalu, z odpowiednim związkami tiamakrocyklicznymi, tak by uzyskać żądane stężenie. W niektórych przypadkach przedstawiono widma dla różnych proporcji metalu i liganda – otrzymano je, dodając porcjami roztwór liganda o znacznie większym stężeniu, tak by zminimalizować rozcieńczanie badanego roztworu.

W części przypadków uzyskanie czytelnych widm UV-Vis dla kompleksów było niemożliwe, ze względu na bardzo niską rozpuszczalność tych kompleksów (następowało strącanie). W części przypadków pominięto zakres krótkofalowego UV (w pobliżu 200 nm), gdyż absorpcja właściwa w tym rejonie była znacznie wyższa, niż w zakresie najciekawszych obserwowanych zmian.

6.2.1. Widma UV-Vis kompleksów $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ze związkami tiamakrocyklicznymi $\text{MeBz}[6]\text{aneS}_2$, $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3$ i $\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4$

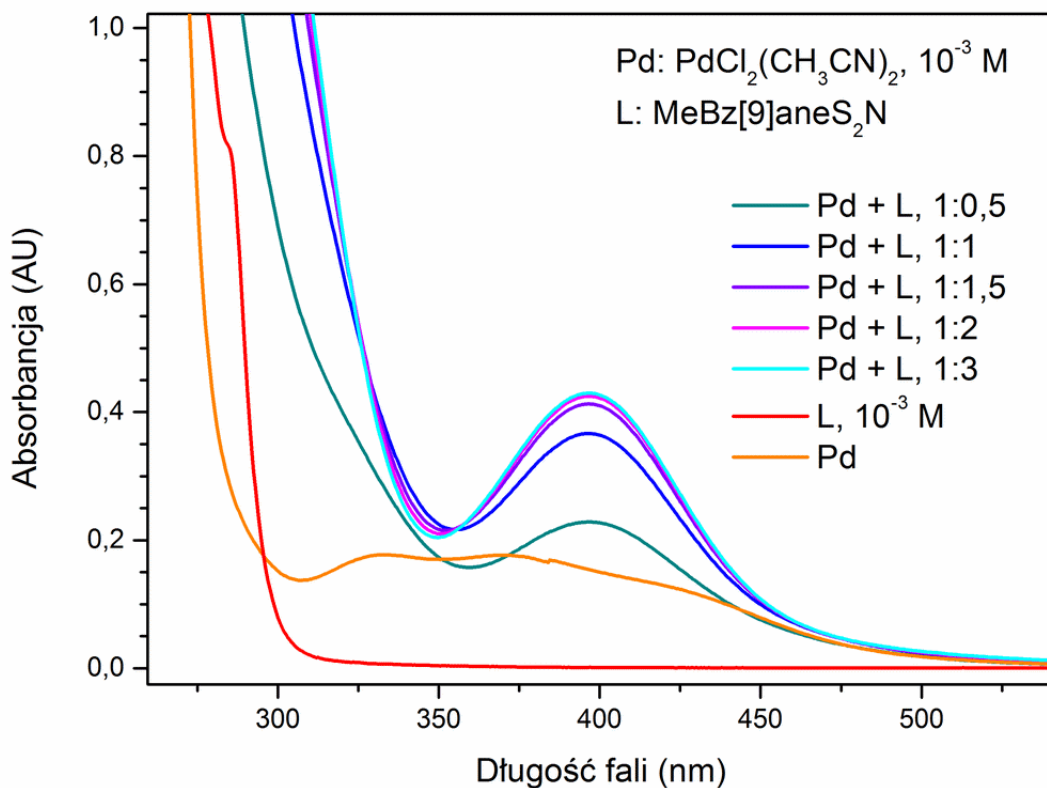
Na rys. 118 przedstawiono interesujący zakres długości fal, dla zebranych widm UV-Vis trzech otrzymanych związków tiamakrocyklicznych, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ oraz równomolowych mieszanin każdego z tych związków tiamakrocyklicznych z $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Widma te wykonano dla stężeń 10^{-3} mol/dm³, w CH_3CN . Na widmach mieszanin każdego z trzech tiamakrocyklicznych i soli palladu wyraźnie widoczne jest powstawanie nowego maksimum (nieobecnego zarówno w widmie samego liganda, jak i samej soli palladu). Powstanie nowego maksimum świadczy o powstawaniu kompleksów. Dla $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[6]\text{aneS}_2)$ nowe maksimum położone jest przy $\lambda_{\text{max}} = 409$ nm, a współczynnik absorpcji właściwej wynosi $\log(\epsilon) = 2,86$. Dla $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$ parametry te przyjmują wartości: $\lambda_{\text{max}} = 396$ nm i $\log(\epsilon) = 2,97$, a dla $\text{PdCl}_2(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4)$ wartości te wynoszą: $\lambda_{\text{max}} = 401$ nm i $\log(\epsilon) = 2,93$.



Rys. 118: Widma UV-Vis trzech związków tiamakrocyklicznych i ich kompleksów z PdCl₂. Widma wykonano w CH₃CN.

6.2.2. Widma UV-Vis kompleksu PdCl₂ z MeBz[9]aneS₂N

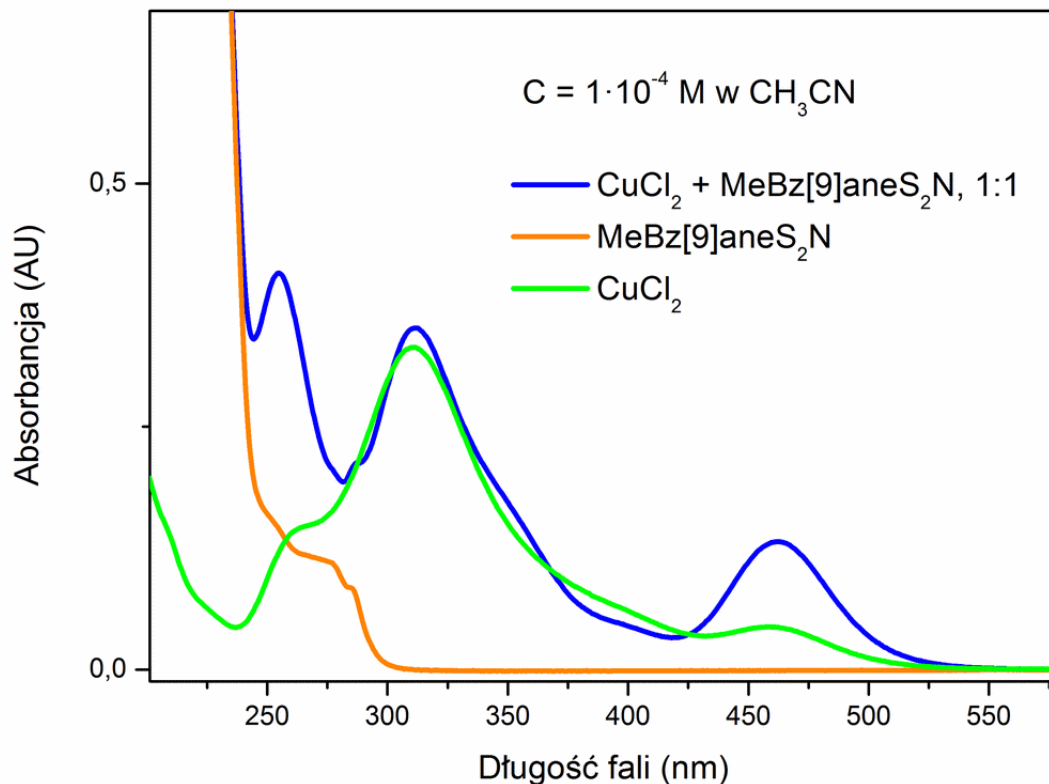
Na rys. 119 przedstawiono interesujący zakres długości fal dla widm UV-Vis związku azatiamakrocyklicznego MeBz[9]aneS₂N, soli PdCl₂(CH₃CN)₂ oraz ich mieszanin ze wzrastającą ilością liganda azatiamakrocyklicznego. Widma wykonano w CH₃CN, przy stężeniu soli palladu wynoszącym 10⁻³ mol/dm³. Wyraźnie widoczne jest powstawanie nowego pasma. Zmiana intensywności absorbancji w nowym maksimum, dla proporcji soli palladu do liganda 1:2 oraz 1:3 jest bardzo mała, co prawdopodobnie świadczy o powstawaniu kompleksu o stechiometrii zgodnej ze wzorem PdCl₂(MeBz[9]aneS₂N)₂. Dla tej proporcji (1:2), nowe maksimum jest położone przy λ_{max} = 397 nm, a absorbancja właściwa wynosi log(ε) = 2,65.



Rys. 119: Widma UV-Vis PdCl₂(CH₃CN)₂, związku MeBz[9]aneS₂N, oraz ich mieszanin z przyrastającą ilością azatiaeteru. Widma wykonano w CH₃CN.

6.2.3. Widma UV-Vis dla CuCl₂ i MeBz[9]aneS₂N

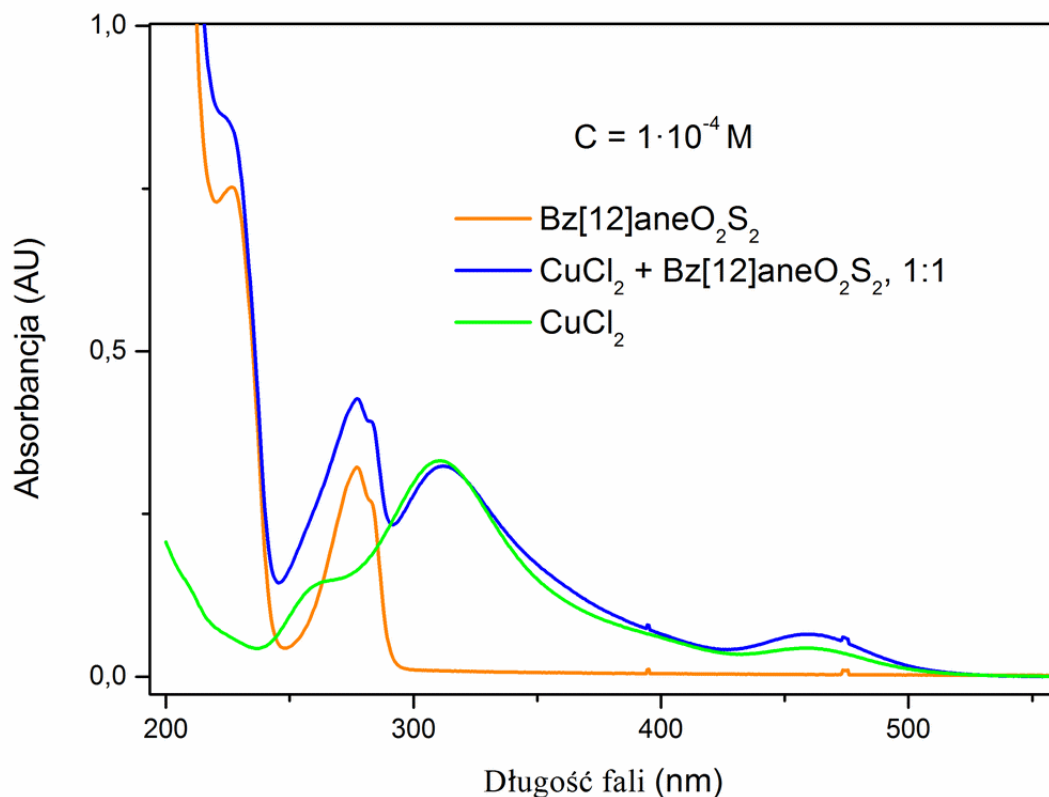
Na rys. 120 przedstawiono interesujący zakres długości fali widm UV-Vis dla CuCl₂ MeBz[9]aneS₂N i ich równomolowej mieszaniny. Widma zarejestrowano w CH₃CN, przy stężeniach 10⁻⁴ mol/dm³. Chlorek miedzi (II) w acetonitrylu występuje najprawdopodobniej w postaci kompleksu CuCl₂(CH₃CN)₂. Dla mieszaniny liganda azatiamakrocyclicznego i chlorku miedzi wyraźnie widoczny jest silny wzrost intensywności absorbancji i lekkie batochromowe przesunięcie pasma przy λ_{max} = 462 nm, dla którego log(ε) = 3,12 (pasma dla samego chlorku miedzi posiada maksimum przy λ_{max} = 458 nm). Widoczne jest również lekkie batochromowe przesunięcie maksimum pasma przy λ_{max} = 312 nm (absorbancja właściwa log(ε) = 3,55), które dla samego chlorku miedzi występowało przy λ_{max} = 310 nm. Przy λ_{max} = 255 nm powstało nowe maksimum, dla którego log(ε) = 3,61. Zaobserwowane zmiany potwierdzają kompleksowanie CuCl₂ przez cząsteczkę MeBz[9]aneS₂N w warunkach pomiaru.



Rys. 120: Widma UV-Vis MeBz[9]aneS₂N i jego kompleksu z CuCl₂ wykonane w CH₃CN.

6.2.4. Widma UV-Vis dla CuCl₂ oraz Bz[12]aneO₂S₂ i ich mieszanin

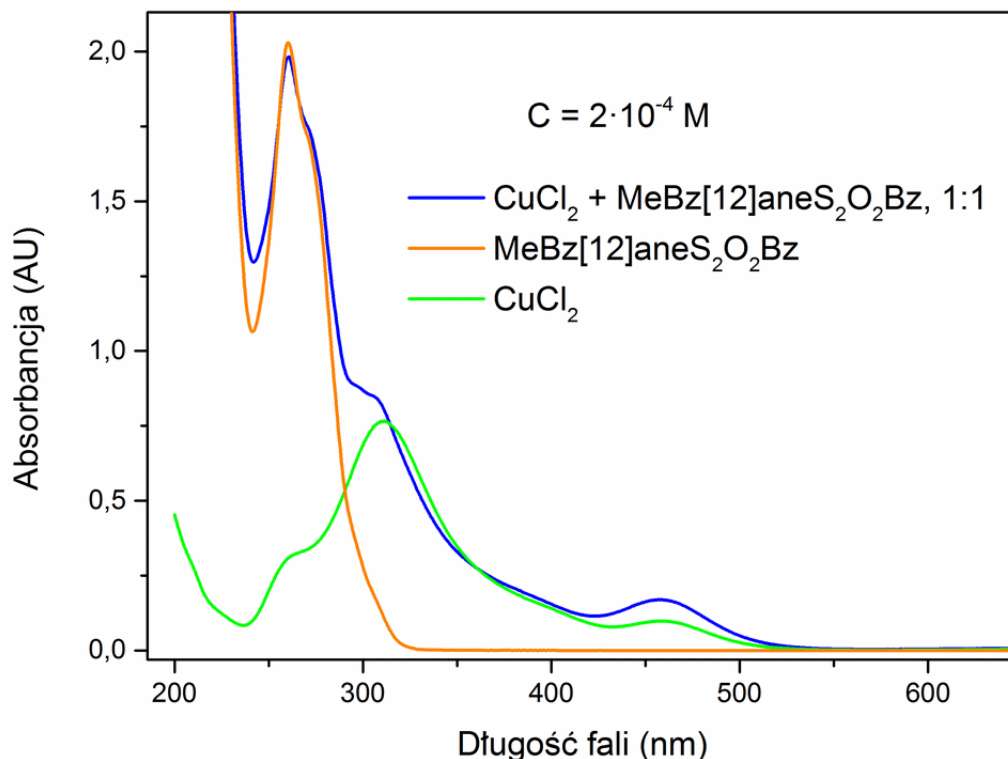
Na rys. 121 przedstawiono widma UV-Vis chlorku miedzi (II), związku tiamakrocyklicznego Bz[12]aneO₂S₂ oraz ich mieszaniny. Widma wykonano w CH₃CN, przy stężeniu 10⁻⁴ mol/dm³. W obecności liganda widoczne jest lekkie przesunięcie batochromowe oraz zwiększenie intensywności absorbancji dla pasma przy λ_{max} = 460 nm (log(ε) = 2,81), gdzie dla samego CuCl₂ λ_{max} = 458 nm (log(ε) = 2,64). Pasma chlorku miedzi przy λ_{max} = 310 nm (log(ε) = 3,52) zostało w obecności liganda nieznacznie przesunięte batochromowo do λ_{max} = 312 nm, nastąpiło również nieznaczne zmniejszenie jego intensywności (log(ε) = 3,51). Dla mieszaniny nastąpił częściowy zanik pasma w okolicy 260 nm widocznego dla samego CuCl₂. Zaobserwowano również wzrost intensywności absorbancji w okolicy 225 nm dla mieszaniny, w porównaniu z samym związkiem tiamakrocyklicznym. Zaobserwowane zmiany świadczą prawdopodobnie o powstawaniu kompleksu CuCl₂ z Bz[12]aneO₂S₂ w warunkach pomiaru, jednak nie udało się tego potwierdzić za pomocą innych metod.



Rys. 121: Widma UV-Vis Bz[12]aneO₂S₂ i jego kompleksu z CuCl₂ wykonane w CH₃CN.

6.2.5. Widma UV-Vis dla CuCl₂ oraz MeBz[12]aneS₂O₂Bz i ich mieszanin

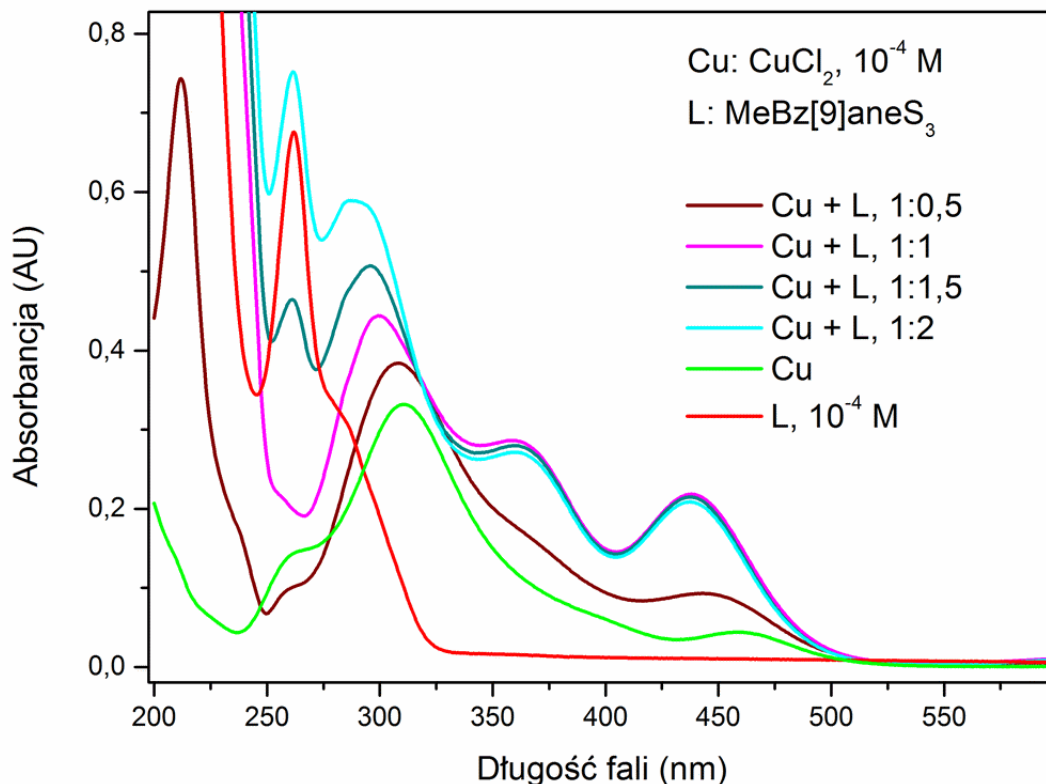
Na rys. 122 przedstawiono widma UV-Vis chlorku miedzi (II), związku tiamakrocyklicznego MeBz[12]aneS₂O₂Bz, oraz ich mieszaniny. Widma wykonano w CH₃CN, przy stężeniu $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Widoczne jest zwiększenie intensywności absorbancji dla pasma przy $\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$, w obecności liganda – absorbancja właściwa dla pasma CuCl₂ $\log(\epsilon) = 2,64$, a dla mieszaniny $\log(\epsilon) = 2,93$.



Rys. 122: Widma UV-Vis $\text{MeBz[12]aneS}_2\text{O}_2\text{Bz}$ i jego kompleksu z CuCl_2 wykonane w CH_3CN .

6.2.6. Widma UV-Vis dla CuCl_2 oraz MeBz[9]aneS_3 i ich mieszanin

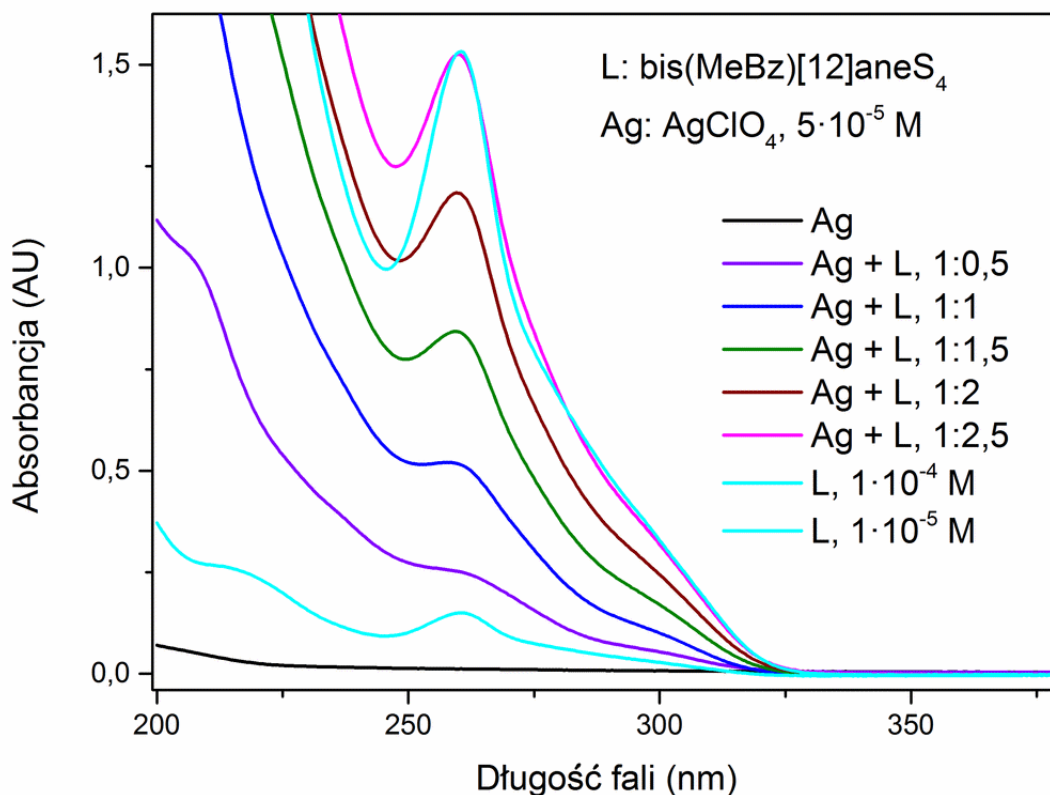
Na rys. 123 przedstawiono widma UV-Vis CuCl_2 , MeBz[9]aneS_3 oraz ich mieszanin ze wzrastającym udziałem związku tiamakrocyklicznego. Widma wykonano w CH_3CN , przy stężeniu CuCl_2 wynoszącym 10^{-4} mol/dm^3 . Dla mieszaniny chlorku miedzi i liganda tiamakrocyklicznego zaobserwowano powstanie dwóch nowych pasm przy $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$ ($\log(\epsilon) = 3,34$) oraz $\lambda_{\text{max}} = 359 \text{ nm}$ ($\log(\epsilon) = 3,46$), a także zanik pasma pochodzącego od liganda przy $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$. Absorbancja dla pasma przy $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$ przestaje zmieniać się po osiągnięciu proporcji 1:1 chlorku miedzi i liganda, co najprawdopodobniej świadczy o stechiometrii kompleksu zgodnej ze wzorem $\text{CuCl}_2(\text{MeBz[9]aneS}_3)$, co jest zbieżne z wynikiem analizy XRD monokryształu tego kompleksu.



Rys. 123: Widma UV-Vis CuCl_2 , tiateru koronowego MeBz[9]aneS₃ i ich mieszanin z przyrastającą ilością tiateru. Widma wykonano w CH_3CN .

6.2.7. Widma UV-Vis dla AgClO_4 oraz bis(MeBz)[12]aneS₄ i ich mieszanin

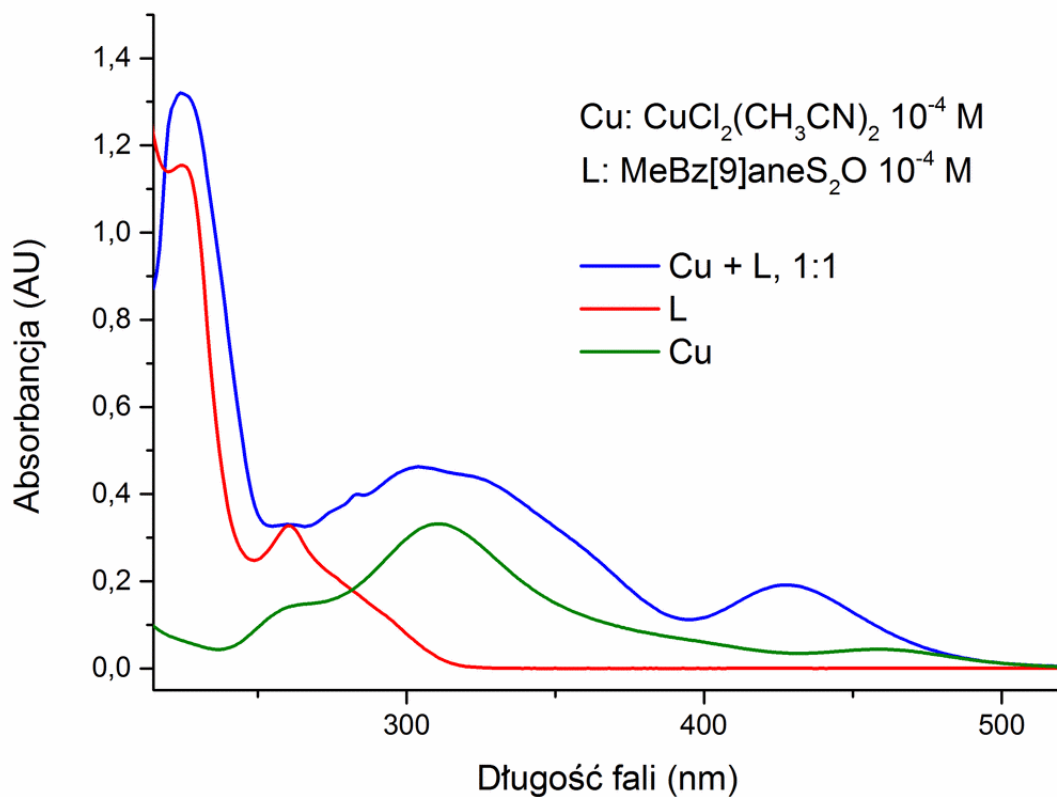
Na rys. 124 przedstawiono widma UV-Vis soli AgClO_4 , związku tiamakrocyklicznego bis(MeBz)[12]aneS₄ oraz ich mieszanin, ze wzrastającym udziałem liganda tiamakrocyklicznego. Widma wykonano w CH_3CN , przy stężeniu AgClO_4 wynoszącym $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Intensywność absorbancji dla pasma przy $\lambda_{\text{max}} = 259$ nm dla proporcji soli srebra do liganda 1:2 jest mniejsza, niż wynikałoby ze wzrostu stężenia liganda (dla porównania zamieszczono widmo liganda o stężeniu 10^{-4} mol/dm³). Powstawanie kompleksu potwierdzono metodą XRD.



Rys. 124: Widma UV-Vis związku bis(MeBz)[12]aneS₄ oraz widma w obecności AgClO₄, wykonane w CH₃CN.

6.2.8. Widma UV-Vis dla związku (MeBz[9]aneS₂O, oraz jego mieszaniny z CuCl₂

Na rys. 125 przedstawiono widma UV-Vis związku oksatiamakrocyclicznego MeBz[9]aneS₂O, chlorku miedzi (II) oraz ich równomolowej mieszaniny. Widma zarejestrowano w CH₃CN, przy stężeniach 10⁻⁴ mol/dm³. W widmie mieszaniny obserwuje się powstanie nowego pasma przy λ_{max} = 428 nm (log(ε) = 3,28). Dla samej soli miedzi pasmo o znacznie mniejszej intensywności występuje przy λ_{max} = 458 nm (log(ε) = 2,64). W przypadku mieszaniny wzrasta intensywność, oraz następuje hipsokromowe przesunięcie pasma przy λ_{max} = 304 nm (log(ε) = 3,66), które dla samej soli miedzi występuje przy λ_{max} = 310 nm (log(ε) = 3,52). W widmie mieszaniny zanika maksimum obecne w widmie samego liganda przy λ_{max} = 261 nm. Dla mieszaniny następuje również wzrost intensywności pasma przy λ_{max} = 224 (log(ε) = 4,12) nm względem samego liganda (λ_{max} = 225, log(ε) = 4,06), a następnie w miarę zmniejszania się długości fali następuje wyraźne zmniejszenie absorbancji.



Rys. 125: Widma UV-Vis związku MeBz[9]aneS₂O, chlorku miedzi (II) oraz ich mieszaniny. Widma wykonano w CH₃CN.

Przeprowadzono również eksperyment w innych warunkach – wychodząc z gotowego kompleksu, stosując CH₃CN i DMF jako rozpuszczalniki. W DMF następuje rozkład kompleksu (widmo roztworu kompleksu w DMF jest identyczne z widmem samego CuCl₂·2H₂O w DMF). Dodanie wody do acetonitrylowego roztworu kompleksu także wywołuje jego rozkład – gołym okiem widoczna jest zmiana barwy na błękitną (wywołaną powstawaniem akwakompleksów miedzi (II) typu CuCl₂(H₂O)_x) oraz zmętnienie, spowodowane wytrąceniem się tiaeteru koronowego (nierozpuszczalnego w wodzie).

7. Część eksperymentalna

7.1. Materiały i metody

Widma NMR zostały zarejestrowane przy pomocy spektrometru 400 MHz Bruker Avance Ultra Shield. Przesunięcia chemiczne były odniesione do sygnałów rozpuszczalników resztkowych (dla CDCl_3 ^1H 7,28 ppm, ^{13}C 77,04 ppm, dla DMSO-d_6 odpowiednio 2,50 ppm i 39,52 ppm). Rozpuszczalniki deuterowane zostały zakupione w firmach Sigma-Aldrich, oraz Cambridge Isotopes. Widma IR zostały zarejestrowane na spektrometrze Nicolet iS50 FT-IR, stosując metodę ATR, lub na spektrometrze Perkin Elmer Spectrum One stosując matrycę z KBr. Widma UV-Vis zostały zarejestrowane przy pomocy urządzenia Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spectrometer. Analizy HRMS były wykonywane przy pomocy aparatu Thermo LCQ DecaXP-Plus, ze źródłem ESI, w trybie ESI+. Analiza GC-MS wykonywana była przy użyciu chromatografu Thermo Trace Ultra sprzężonego ze spektrometrem mas Thermo DSQ.

Odczynniki i rozpuszczalniki używane podczas przeprowadzania opisanych syntez pochodziły z firm: Sigma-Aldrich, Fluka, Fluorochem, POCH, Avantor, Chempur. Analizę metodą chromatografii cienkowarstwowej wykonywano stosując płytki TLC Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck). Podczas oczyszczania związków metodą chromatografii kolumnowej używano żelu krzemionkowego o szerokości porów 60 Å i wielkości ziaren 0,063-0,200 mm (Silica gel 60, produkcji Merck, lub SiliaFlash G60 produkcji SiliCycle). Podczas otrzymywania związków makrocyklicznych często zachodziła potrzeba odparowywania dużych ilości DMF – odbywało się to za pomocą zwykłej wyparki rotacyjnej (produkcji Heidolph, lub Buchi), przy zastosowaniu dwustopniowej olejowej pompy próżniowej (m.in. BL8 produkcji Unitra), co pozwalało w krótkim czasie oddestylowywać DMF w temperaturach niższych niż 60°C.

Krystalografia

Struktury krystaliczne zostały uzyskane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. Pomiar prowadzono w temperaturze 100 K lub 200 K, korzystając z czterokołowego dyfraktometru SuperNova (Agilent Technologies) z detektorem CCD Atlas, stosując promieniowanie charakterystyczne $\text{Mo K}\alpha$ (0,71073 Å). Pomiar niskotemperaturowe zostały przeprowadzone z wykorzystaniem przystawki firmy Oxford Cryosystems. Zebrane dane zostały

zintegrowane przy pomocy oprogramowania CrysAlis^{pro} (wersja 1.171.38.41q). Struktury zostały rozwiązane przy zastosowaniu oprogramowania SHELXS-2013, używając metod bezpośrednich, a następnie zostały udokładnione w programie SHELXL-2018/3¹⁵³. Rysunki prezentujące struktury krystaliczne wykonano przy użyciu programu Mercury (wersja 2020.2.0). Dla atomów niewodorowych wprowadzono anizotropowe czynniki temperaturowe. Atomy wodoru wprowadzono do struktur za pomocą odpowiednich równań wiążących jako model sztywnej molekuly.

Szczegółowe informacje eksperymentalne dotyczące pomiarów struktur krystalicznych zamieszczono w postaci tabel w rozdziale 8.

Materiały i metody dotyczące badań biologicznych zamieszczono wraz z ich wynikami w rozdziale 7.5.

7.2. Preparatyka związków wyjściowych – prekursorów

7.2.1. Otrzymywanie sulfidu bis(2-bromoetylowego)

W kolbie o pojemności 100 ml umieszczono 5 g (41 mmol) sulfidu bis(2-hydroksyetylowego) i 15 ml DCM. Do chłodzonego w łaźni solno-lodowej (około -8°C) roztworu dodano 20 g (74 mmol) PBr₃ za pomocą strzykawki w ciągu 15 minut. Mieszanina została ogrzana do temperatury pokojowej w ciągu 1 h. Mieszanie kontynuowano przez 8 h. Mieszaninę reakcyjną ponownie ochłodzono w łaźni solno-lodowej i dodano do niej powoli 20 g lodu. Następnie dodano 10 ml wody, oddzielono fazę organiczną i przemyto ją 5% roztworem NaHCO₃. Po suszeniu nad MgSO₄ roztwór poddano chromatografii na krótkiej kolumnie (SiO₂, DCM, produkt jest widoczny przy naświetlaniu UV na płytkach TLC F₂₅₄). Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskano 8,69 g (85,5%) prawie bezbarwnej cieczy, która skryształizowała po ochłodzeniu. T. topn. 29-32°C (lit.¹²⁹ 30°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.54 – 3.45 (m, 4H), 3.05 – 2.97 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 34.35, 30.22.

7.2.2. Otrzymywanie tosylovej pochodnej dietanolaminy, N,N-bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylo]-p-toluenosulfonamidu

W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono 5,50 g (52,4 mmol) dietanolaminy i 100 ml DCM. Mieszaninę ochłodzono do około 0°C i dodano 22,4 ml (176 mmol) trietyloaminy. W ciągu 3 h, porcjami, dodano 31,4 g (164 mmol) chlorku p-toluenosulfonowego. Powoli ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez 3 doby, po czym mieszaninę przesączono. Żółto-brązowy roztwór przemyto 3 x 30 ml 1 M HCl_(aq), 4 x 30 ml H₂O i 3 x 30 ml 1 M KHCO₃. Fazę organiczną suszono nad MgSO₄, po czym odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 24,2 g (81,5%) bezbarwnego oleju, który została się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej. T. topn. 91-94°C (lit.¹⁵⁴ 93-96°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80 – 7.75 (m, 4H), 7.65 – 7.60 (m, 2H), 7.37 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.30 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 4.13 (t, J = 6.0 Hz, 4H), 3.39 (t, J = 6.0 Hz, 4H), 2.47 (s, 6H), 2.44 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 145.23, 144.19, 135.31, 132.46, 130.05, 129.99, 127.98, 127.27, 68.29, 48.47, 21.68, 21.55.

7.2.3. Otrzymywanie 1,2-bis(bromometylo)benzenu

W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i czaszę grzewczą, umieszczono 5,80 g (55 mmol) o-ksylenu, 25 ml CCl₄ oraz 20 g (112 mmol) NBS. Dodano 50 mg nadtlenku dibenzoilu i rozpoczęto ogrzewanie do intensywnego wrzenia. Po 20 minutach wrzenia dodano kolejne 50 mg nadtlenku dibenzoilu i kontynuowano ogrzewanie do wrzenia przez kolejne 5 h. Następnie mieszaninę rozcieńczono, dodając 50 ml DCM, przemyto roztworem NaHCO₃ (2x50 ml), następnie wodą (1x50 ml), osuszono nad MgSO₄ i odparowano rozpuszczalniki na wyparce rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczono poprzez krystalizację z heksanu – zebrano pierwszą frakcję kryształów, uzyskując 7,92 g (wydajność 54,6%) czystego produktu (z ługu pokryształacyjnego można wydobyć kolejną porcję produktu, zanieczyszczoną 2-bromometylotoluenem). T. topn. 92-94°C (lit.¹²¹ 97°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.43 – 7.30 (m, 4H), 4.69 (s, 4H).

7.2.4. Otrzymywanie dibromku benzeno-1,2-bis(metanoizotiouroniowego)

W kolbie o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono 5,28 g (20 mmol) 1,2-bis(bromometylo)benzenu, 30 ml bezwodnego EtOH i 3,05 g (40 mmol) tiomocznika. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 3,5 h (niedługo po osiągnięciu temperatury wrzenia zawartość kolby stanowiła homogeniczny roztwór). Gorącą zawartość kolby przeniesiono do zlewki i pozostawiono na powietrzu do krystalizacji. Po odparowaniu większości EtOH krystaliczną substancję

odsączono i przemyto 10 ml chłodnego EtOH (rozpuszczalnik, którym przemyto osad dołączono do przesączu). Po powolnym odparowywaniu rozpuszczalnika z przesączu na powietrzu uzyskano kolejną porcję produktu, którą przemyto 10 ml chłodnego EtOH. Obie partie produktu połączono i wysuszono na powietrzu, uzyskując 8,08 g (wydajność 97%) białego, krystalicznego produktu. T. topn. 229-232°C (lit.¹²² 234-236°C). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 9.19 (s, 8H), 7.44 (m, 4H), 4.65 (s, 4H).

7.2.5. Otrzymywanie 1,2-bis(merkaptometylo)benzenu

W kolbie o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rozpuszczono 2,0 g (4,8 mmol) dibromku benzeno-1,2-bis(metanoizotiuronowego) w 40 ml H₂O. Do otrzymanej mieszaniny dodano roztwór 1,3 g (32,5 mmol) NaOH w 5 ml H₂O i rozpoczęto ogrzewanie do wrzenia. Po 2,5 h wrzenia mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej i zakwaszono 10% HCl (wobec papierka uniwersalnego). Mieszaninę ekstrahowano DCM (3x30 ml), połączony ekstrakt osuszono nad MgSO₄ i zateżono na wyparce rotacyjnej. Produkt oczyszczono na krótkiej kolumnie chromatograficznej (SiO₂, DCM:heksan 2:1). Po odparowaniu rozpuszczalników na wyparce, surowy produkt dodatkowo oczyszczono poprzez krystalizację z heksanu. Uzyskano 0,61 g (wydajność 74%) czystego produktu, w postaci białych kryształów. T. topn. 44-46°C (lit.¹⁵⁵ 44°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.35 – 7.21 (m, 4H), 3.89 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 1.88 (t, J = 7.1 Hz, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 138.72, 129.76, 127.93, 26.09.

7.2.6. Otrzymywanie 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu

W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 11,38 g (72,8 mmol) tolueno-3,4-ditiolu, następnie w atmosferze Ar porcjami dodano roztwór 7,0 g (175 mmol) NaOH w 30 ml wody (reakcja egzotermiczna). Do uzyskanego roztworu porcjami dodawano 20 g (160 mmol) 2-bromoetanolu (reakcja egzotermiczna), po czym rozpoczęto ogrzewanie do 100°C. Po 2 h ogrzewanie przerwano, do mieszaniny dodano 50 ml wody. Mieszaninę ekstrahowano DCM (2x120 ml), połączone ekstrakty przemyto wodą (1x50 ml). Fazę organiczną osuszono nad MgSO₄ i odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej, po czym pozostałość ogrzewano w temp. 50°C w próżni (około 0,1 Tr), by usunąć resztki rozpuszczalników i 2-bromoetanolu. Uzyskano 17,25 g produktu (wydajność 90%) w postaci lekko brązowo-czerwonego oleju. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 3.74 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 3.68 (t, J = 5.7 Hz, 2H), 3.12 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 3.07 (t, J =

5.7 Hz, 2H), 2.91 (s, 2H), 2.33 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 138.07, 137.35, 132.44, 131.97, 130.96, 128.32, 59.99, 59.86, 38.28, 37.51, 21.05.

7.2.7. Otrzymywanie 1,2-bis(2-chloroetylotio)-4-metylobenzenu

W kolbie o pojemności 100 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 1,02 g (4,2 mmol) 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu i 10 ml toluenu. Mieszaninę ochłodzono w łaźni lodowej i wkroplono 1,6 ml (20 mmol) SOCl₂ za pomocą strzykawki, a następnie ogrzewano do wrzenia przez 30 minut, po czym mieszano w temperaturze pokojowej przez noc. Rozpuszczalnik i nadmiar SOCl₂ oddestylowano, surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (SiO₂, DCM:heksan, 1:1). Uzyskano 0,76 g (wydajność 65%) pomarańczowo czerwonego ciała stałego. T. topn. 40-43°C (lit.¹²⁰ 52-53°C). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.34 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 7.9, 2.0 Hz, 1H), 3.77 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 3.71 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 3.35 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 3.27 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.30 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 137.93, 136.60, 131.21, 131.13, 129.70, 128.20, 43.27, 43.25, 35.54, 34.82, 21.04.

7.2.8. Otrzymywanie 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu

W kolbie o pojemności 100 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i łaźnię lodową umieszczono 7,40 g (30,3 mmol) 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu i 40 ml DCM. Za pomocą strzykawki dodano 2,0 ml (5,70 g, 21,0 mmol) PBr₃ w ciągu 10 minut. Następnie zawartość kolby mieszano przez 6 h, po czym dodano 20 g lodu. Fazę organiczną oddzielono, przemyto wodą (20 ml) i osuszono nad MgSO₄. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (SiO₂, DCM:heksan, 4:1). Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskano 8,07 g (wydajność 72%) lekko różowego oleju, który skrzepł po ochłodzeniu do temperatury pokojowej. T. topn. 52-54°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.29 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.16 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.04 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 3.55 – 3.45 (m, 4H), 3.37 – 3.25 (m, 4H), 2.36 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 138.34, 136.64, 131.74, 131.65, 130.52, 128.39, 35.83, 35.20, 29.79, 29.57, 21.15.

7.2.9. Otrzymywanie 1,2-bis(2-hydroksyetoksy)benzenu

W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i łaźnię olejową umieszczono 5,5 g (50 mmol) pirokatechiny. W atmosferze Ar dodano jednorazowo 4,8 g (120 mmol) NaOH w postaci 30 ml roztworu w wodzie. Zawartość kolby ogrzewano do 70°C w

atmosferze Ar. Do otrzymanego roztworu za pomocą strzykawki (przez septum), w ciągu 2 h dodawano porcjami 8,36 ml (125 mmol) 2-chloroetanolu. Po dodaniu 2-chloroetanolu całość ogrzewano jeszcze przez 1,5 h, po czym do mieszaniny dodano roztwór 3 g NaOH w 20 ml H₂O, po ochłodzeniu ekstrahowano DCM (3 x 50 ml). Połączony ekstrakt przemyto 5% roztworem NaOH_(aq) (3 x 10 ml) i osuszono nad MgSO₄. Po odparowaniu na wyparce rotacyjnej uzyskano 4,17 g (wydajność 42%) produktu w postaci beżowego oleju, który po chwili zestalił się. T. topn. 79-81°C (lit.¹²³ 79-80°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.02 – 6.90 (m, 4H), 4.12 (t, J = 4.3 Hz, 3H), 3.94 (t, J = 4.3 Hz, 4H), 3.63 (s, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 149.05, 122.39, 115.67, 71.82, 61.18.

7.2.10. Otrzymywanie 1,2-bis(2-bromoetoksy)benzenu

W kolbie o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszałko magnetyczne i łaźnię lodową (z NaCl), umieszczono 3,5 g (17,7 mmol) 1,2-bis(2-hydroksyetoksy)benzenu i 10 ml DCM. Roztwór ochłodzono do 0°C, po czym za pomocą strzykawki, porcjami dodano 3,0 ml (31,5 mmol) PBr₃. Po 6 h dodano 10 g lodu. Nastąpiło intensywne wydzielanie bromowodoru. Po zakończeniu egzotermicznej reakcji dodano jeszcze 10 ml wody i 30 ml DCM, po czym całość intensywnie mieszano. Po rozdzieleniu, fazę organiczną przemyto 5% NaHCO_{3(aq)} (2 x 10 ml) i wodą (1 x 10 ml). Fazę organiczną suszono nad MgSO₄, po czym rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej. Produkt oczyszczono na krótkiej kolumnie chromatograficznej (SiO₂, DCM:heksan, 5:1), uzyskując 0,64 g (wydajność 11%) produktu w postaci oleju o słomkowym zabarwieniu, który zestala się po ochłodzeniu. T. topn. 60-62°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.99 (m, 4H), 4.37 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 3.69 (t, J = 6.4, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 148.58, 122.69, 116.41, 69.78, 29.41.

7.2.11. Otrzymywanie 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzenu

W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono 2,65 g (13,4 mmol) 1,2-bis(2-hydroksyetoksy)benzenu, 2,3 g (28 mmol) pirydyny i 30 ml benzenu. Mieszaninę ogrzano do wrzenia i porcjami dodano 3,35 g (28 mmol) SOCl₂, za pomocą strzykawki, w ciągu 10 min. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 12 h, po czym zatężono ją na wyparce rotacyjnej. Pozostałość rozpuszczono w 50 ml heksanu (nie wszystko się rozpuszcza) i przesączono. Po zatężeniu przesączu, poddano go oczyszczaniu na krótkiej kolumnie chromatograficznej (SiO₂, DCM:heksan, 2:1), uzyskując 2,46 g (wydajność 78%) produktu w postaci oleistej cieczy. T. topn. 52-55°C (lit.¹²⁴ 50-52°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.97 (s, 4H), 4.29 (t, J = 6.0 Hz, 4H), 3.83 (t, J = 6.0 Hz, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 148.71, 122.67, 116.40, 69.94, 42.09.

7.2.12. Otrzymywanie estru dimetylowego kwasu pirydino-2,6-dikarboksylowego

W kolbie o pojemności 250 ml umieszczono 15,5 g (92,7 mmol) kwasu 2,6-pirydynodikarboksylowego oraz 100 ml SOCl_2 . Mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 14 h. Następnie oddestylowano nadmiar SOCl_2 i kolbę zawierającą surowy chlorek kwasowy ochłodzono do około 0°C w łaźni lodowej (z dodatkiem NaCl). Substancja zestaliła się. Powoli, porcjami dodawano 125 ml MeOH przez chłodnicę zwrotną, po czym mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 1 h. Oddestylowano część MeOH , aż do początku krystalizacji produktu, po czym mieszaninę powoli ochłodzono do temperatury pokojowej. Po odsączeniu uzyskano 16,3 g produktu w postaci bezbarwnych kryształów (wydajność 91%). T.t. $124\text{-}126^\circ\text{C}$ (lit.¹⁴¹ $122\text{-}124^\circ\text{C}$).

7.2.13. Otrzymywanie 2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyny

W kolbie o pojemności 250 ml umieszczono 3,24 g (16,6 mmol) estru dimetylowego kwasu pirydino-2,6-dikarboksylowego i 45 ml bezwodnego EtOH . Mieszaninę ochłodzono do 0°C w łaźni lodowej i w ciągu 15 minut porcjami dodano 2,90 g NaBH_4 . Po usunięciu łaźni lodowej temperatura mieszaniny powoli wzrosła powyżej temperatury pokojowej. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 14 h, po czym usunięto rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Stałą pozostałość roztworzono w nasyconym wodnym roztworze NaHCO_3 – około 50 ml. Roztwór poddano ciągłej ekstrakcji cieczą za pomocą chloroformu. W tym celu zestawiono aparat składający się z wkraplacza o pojemności 250 ml z boczną rurką, w którego górnym szlifie umieszczono chłodnicę zwrotną. Pod wkrapłaczem umieszczono kolbę o pojemności 250 ml zawierającą 150 ml CHCl_3 , który ogrzewano do wrzenia, przy czym regulowano zawór wkraplacza w taki sposób, by zbierająca się faza chloroformowa powracała do kolby w tempie równym skraplaniu w chłodnicy. Proces prowadzono przez 8 h. Po odparowaniu CHCl_3 z uzyskanego roztworu na wyparce rotacyjnej, otrzymano 1,79 g czystego produktu (wydajność 77,5%). T. topn. $111\text{-}113^\circ\text{C}$ (lit.¹⁵⁶ $114\text{-}115^\circ\text{C}$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.73 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 4.81 (s, 4H) 3.40 (br, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158.40, 137.50, 119.19, 64.37.

7.2.14. Otrzymywanie 2,6-bis(bromometylo)pirydyny

Metoda I

W kolbie o pojemności 100 ml umieszczono 1,69 g (12,1 mmol) 2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyny i 17 ml 48% HBr . Mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą

zwrotną przez dobę, po czym ochłodzono ją w łaźni lodowej (z dodatkiem NaCl) i zobojętniono dodając porcjami nasycony roztwór NaOH. Odsączono powstały osad i przemyto go kilkoma porcjami wody. Osad wysuszono w próżni (wyparka rotacyjna), uzyskując 1,21 g surowego produktu, który oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (SiO₂, eluent 2:1 DCM:hex). Uzyskano 0,75 g produktu (wydajność po oczyszczeniu 23,4%). T. topn. 84-85°C (lit.¹⁵⁶ 85-89°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 4.54 (s, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.73, 138.15, 122.82, 33.51.

Metoda II

W kolbie o pojemności 250 ml umieszczono 2,61 g 2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyny i 15 ml DMF. Roztwór ochłodzono do -5°C, po czym rozpoczęto powolne wkraplanie PBr₃ za pomocą strzykawki, w tempie pozwalającym utrzymać temperaturę poniżej 0°C. Wkraplanie trwało około 0,5 h. W kolbie zaobserwowano powstanie osadu. Kolbę z mieszaniną wyjęto z łaźni lodowej – temperatura powoli wzrosła do 30°C, po czym spadła do temperatury pokojowej. Po 4 h dodano 30 ml wody i intensywnie mieszano. Ekstrahowano Et₂O, 3x30 ml, połączone fazy organiczne osuszono nad MgSO₄ i odparowano na wyparce rotacyjnej, uzyskując 1,60 g lekko różowego krystalicznego produktu. Pozostałą fazę wodną zalkalizowano 20% roztworem KOH i ekstrahowano 2x40 ml Et₂O. Połączone fazy organiczne osuszono nad MgSO₄ i odparowano na wyparce, uzyskując 3,92 g fioletowego, krystalicznego ciała stałego. Obydwie porcje surowego produktu połączono, rozpuszczono w 20 ml toluenu i odparowano na wyparce rotacyjnej (w celu usunięcia resztek wody), uzyskując 4,58 g (wydajność 91%) produktu o lekko fioletowym zabarwieniu. Widmo ¹H NMR jest zgodne z poprzednim (metoda I).

7.2.15. Otrzymywanie 1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzenu

W kolbie o pojemności 25 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i łaźnię olejową, umieszczono 1,0 g (2,7 mmol) 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu, 5 ml DMF i 1,5 g (8,2 mmol) ftalimidku potasu. Mieszaninę ogrzewano do 110°C przez dobę, po czym DMF odparowano na wyparce rotacyjnej. Pozostałość rozpuszczono w DCM, przesączono i po zatężeniu na wyparce poddano chromatografii kolumnowej (SiO₂, DCM + 2% MeOH). Po oddestylowaniu eluentu na wyparce, związek poddano rekrytalizacji z acetonu, uzyskując 0,98 g (wydajność 72%) produktu w postaci krystalicznego ciała stałego. T. topn. 131-132°C (lit.¹³⁸ 138°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.90 – 7.82 (m, 4H), 7.78 – 7.70 (m, 4H), 7.39 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 6.94 (d, J = 8.0 Hz,

1H), 3.99 – 3.87 (m, 4H), 3.25 – 3.15 (m, 4H), 2.32 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.03, 167.99, 137.81, 136.82, 134.00, 133.97, 132.07, 132.04, 131.45, 131.08, 129.49, 127.54, 123.29, 123.27, 37.36, 37.16, 31.40, 30.42, 21.02.

7.2.16. Otrzymywanie 1,2-bis[2-(O-etyloditiowęglano)etylotio]-4-metylobenzenu

W kolbie o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 2,45 g (15 mmol) O-etyloditiowęglanu potasu (etyloksantogenianu potasu) i 6 ml acetonu. Do mieszaniny dodano porcjami roztwór 2,36 g (6,4 mmol) 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu w 12 ml acetonu, w ciągu 10 min (mieszanina reakcyjna lekko się rozgrzewa). Mieszano w temperaturze pokojowej przez dobę. Następnie aceton odparowano na wyparce rotacyjnej, pozostałość zadano DCM (30 ml) i przesączono. Przesącz zateżono na wyparce i poddano chromatografii kolumnowej (SiO₂, DCM:heksan 2:1). Uzyskano 1,60 g (wydajność 55%) produktu w postaci oleistej cieczy, o charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.37 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.03 (dd, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 4.66 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 3.42 – 3.30 (m, 4H), 3.28 – 3.16 (m, 4H), 2.37 (s, 3H), 1.42 (t, J = 7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 214.05, 213.91, 137.95, 137.32, 131.92, 131.68, 130.27, 127.84, 70.21, 70.11, 35.03, 34.96, 32.81, 32.03, 21.10, 13.80, 13.77.

Adnotacja do punktów 7.2.17. i 7.2.18.

Związek z punktu 7.2.17. otrzymano w wyniku próby syntezy 1,2-bis(izopropylotio)benzenu, opis syntezy przytoczono pomimo faktu otrzymania innego produktu. Związki z punktu 7.2.18. otrzymano w wyniku próby syntezy 1,2-benzo-1,4-dioksa-7-tiacyklononanu – opis syntezy przytoczono pomimo faktu otrzymania nieoczekiwanych produktów (nie zostały one dotąd opisane w literaturze).

7.2.17. Otrzymywanie 1-chloro-2-izopropylotiobenzenu

W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i łaźnię olejową, umieszczono 2,94 g (20 mmol) o-dichlorobenzenu, 30 ml DMF i 7,9 g (80 mmol) izopropylotiolanu sodu. Mieszaninę ogrzewano do 110°C przez 21 h w atmosferze Ar. Po ochłodzeniu mieszaninę wiano do 120 ml wody i ekstrahowano Et₂O (3 x 40 ml). Połączony ekstrakt przemyto wodą (2 x 60 ml) i suszono nad MgSO₄. Po odparowaniu rozpuszczalnika na wyparce rotacyjnej, uzyskano 3,84 g cieczy o charakterystycznym, ostrym zapachu. Surowy produkt poddano chromatografii kolumnowej (SiO₂,

DCM:heksan 2:1), otrzymując 3,50 g (wydajność 93,8%) produktu w postaci prawie bezbarwnej cieczy. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 – 7.36 (m, 2H), 7.22 (td, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1H), 7.15 (td, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H), 3.52 (hept, $J = 6.7$ Hz, 1H), 1.36 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 135.28, 135.20, 131.49, 129.84, 127.23, 126.97, 36.94, 22.90.

7.2.18. Otrzymywanie 2-[2-(etenylosulfanylo)etoksy]fenolu

W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono 4,4 g (32 mmol) K_2CO_3 oraz 120 ml DMF. Mieszaninę ogrzano do 90°C i rozpoczęto wkraplanie 40 ml roztworu 1,11 g (10 mmol) pirokatechiny i 2,49 g (10 mmol) 1,5-dibromo-3-tiapentanu w atmosferze Ar. Roztwór wkrapłano w ciągu 18 h, po czym mieszaninę ogrzewano jeszcze przez dobę. Mieszaninę przesączono, osad przemyto DCM, rozpuszczalniki odparowano na wyparce rotacyjnej. Mieszaninę poddano chromatografii kolumnowej (SiO_2 , DCM:hex, 2:1). Nie otrzymano oczekiwanego produktu. Wyizolowano 0,38 g (wydajność 19%) produktu w postaci cieczy o wysokiej lepkości. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.01 – 6.82 (m, 4H), 6.43 (dd, $J = 16.7, 10.0$ Hz, 1H), 5.81 (s, 1H), 5.32 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 5.29 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H), 4.26 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.14 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 146.28, 145.41, 131.84, 122.42, 120.15, 115.08, 112.86, 112.37, 68.14, 30.98.

Wyizolowano także około 10 mg związku będącego 1,2-bis[2-(etenylosulfanylo)etoksy]benzenem, w postaci prawie bezbarwnego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.95 (m, 4H), 6.46 (dd, $J = 16.7, 10.0$ Hz, 2H), 5.26 (d, $J = 10$ Hz, 2H), 5.25 (d, $J = 16.7$ Hz, 2H), 4.23 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H), 3.14 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 148.61, 131.92, 121.99, 115.02, 111.87, 68.32, 30.67.

7.3. Preparatyka związków tiamakrocyklicznych

7.3.1. Otrzymywanie MeBz[6]aneS₂

Eksperyment miał na celu próbę otrzymania 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu, jednak okazał się skuteczną metodą syntezy 6-metylo-2,3-dihydro-1,4-benzoditianu. Związek formalnie nie jest zaliczany do układów makrocyklicznych, jednak został umieszczony w tym rozdziale dla zachowania logicznej ciągłości.

W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono 5,40 g (34,5 mmol) tolueno-3,4-ditiolu, 10,80 g (70 mmol) K_2CO_3 , 0,1 g KI i 200 ml acetonu. Szybko dodano 30 ml (345 mmol) 1,2-dibromoetanu. Mieszanina zmętniała i rozgrzała się. Zawartość kolby mieszano w temperaturze pokojowej przez 12 h,

przesączone i odparowano rozpuszczalnik oraz nadmiar dibromoetanu. Surowy produkt przedestylowano pod obniżonym ciśnieniem (temperatura wrzenia 158°C, przy ciśnieniu około 10 Tr). Uzyskano 2,90 g (46,2%) cieczy o lekkim, żółtawym zabarwieniu. ^1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6) 2.19 (3H, s), 3.24 (4H, m), 6.84 (1H, dd), 6.98 (1H, s), 7.01-7.08 (1H, m). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) 20.74, 28.88, 29.13, 126.65, 127.87, 128.96, 129.29, 131.20, 135.14. FT-IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3043, 2949, 2917, 2862, 1590, 1467, 1413, 1374, 1290, 1274, 1256, 1115, 1043, 861, 805, 701, 679, 627, 541, 436. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN})/\text{nm}$ 243, 271 ($\log \epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 4.35, 3.72).

7.3.2. Otrzymywanie MeBz[9]aneS₂O

Metoda I

W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono 17,30 g (125 mmol) K_2CO_3 i 300 ml DMF, mieszano w temperaturze 70°C, w atmosferze argonu. Za pomocą wkraplacza wprowadzano roztwór 2,87 g (18,3 mmol) tolueno-3,4-ditiolu i eteru bis(2-chloroetylowego) w 100 ml DMF w ciągu 24 h. Mieszano jeszcze przez 2 doby w temperaturze 70°C. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość zadano 40 ml wody i ekstrahowano 4 x 50 ml DCM. Połączony ekstrakt DCM odparowano i surowy produkt oczyszczono chromatograficznie (SiO_2 , DCM:heksan 2:1). Uzyskano 1,25 g (30%) lekko pomarańczowego oleju, który po kilku dniach zestalił się.

Metoda II

W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono 11,20 g (34 mmol) Cs_2CO_3 i 300 ml DMF. Mieszaninę ogrzano do temp. 70°C, po czym wkraplano roztwór 3,44 g (22 mmol) tolueno-3,4-ditiolu i 3,15 g (22 mmol) eteru bis(2-chloroetylowego) w 100 ml DMF w ciągu 15 h, w atmosferze Ar. Mieszaninę ogrzewano do 70°C jeszcze przez 4 doby. Następnie postępowano analogicznie jak w metodzie A, uzyskując 2,15 g (43,2%) prawie bezbarwnego produktu. T. topn. 58-59°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 3.92 – 3.83 (m, 4H), 3.01 (m, 4H), 2.33 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 142.62, 139.62, 139.47, 137.65, 136.86, 130.36, 73.76, 73.71, 39.51, 39.43, 20.88. UV-Vis (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$) 202 (4.62), 224 (4.15), 261 (3.59). FT-IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2956, 2914, 2884, 2845, 2771, 1587, 1464, 1448, 1402, 1379, 1356, 1294, 1255, 1230, 1212, 1135, 1056, 1037, 1007, 900, 827, 786, 658, 556, 461.

Raman $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3280, 2913, 1118, 870, 684, 657, 626, 464, 429, 334, 103, 69. ESI-HRMS 249.03613 (M+Na)⁺; (calc. for C₁₁H₁₄OS₂Na⁺: 249.03782).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 3.78 (t, J = 5.0 Hz, 4H), 3.05 – 2.99 (m, 2H), 2.99 – 2.92 (m, 2H), 2.28 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 142.67, 139.42, 139.38, 137.45, 136.93, 130.35, 73.86, 73.78, 39.03, 38.91, 20.77.

7.3.3. Otrzymywanie MeBz[9]aneS₃

W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono 6,52 g (20 mmol) Cs₂CO₃ i 300 ml DMF i mieszano w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu. Za pomocą pompy strzykawkowej poprzez septum dodawano roztwór zawierający 1,56 g (10 mmol) tolueno-3,4-ditiolu i 2,48 g (10 mmol) sulfidu bis(2-bromoetylowego) w 50 ml DMF. Dodawanie trwało 30 h, po czym dodatkowo mieszaninę ogrzewano w temperaturze 55°C i mieszano przez kolejne 12 h. Rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość zadano DCM i przesączono. Związek oczyszczano chromatograficznie (SiO₂, DCM:heksan 2:1), otrzymując produkt zawierający niewielką ilość dimeru. Oczekiwany produkt ostatecznie oczyszczono poprzez rozpuszczenie w CH₃CN, sączenie i odparowanie rozpuszczalnika z przesączu. Produkt dimeryczny (bis(MeBz)[18]aneS₆) wykazuje bardzo słabą rozpuszczalność w CH₃CN, a produkt oczekiwany wysoką. Analiza NMR potwierdziła uzyskanie tą metodą obydwu substancji w postaci czystej.

MeBz[9]aneS₃ otrzymano w postaci bezbarwnego oleju (1,33 g, wydajność 55%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.47 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.08 (dd, J = 7.9, 2.0 Hz, 1H), 3.44 – 3.35 (m, 2H), 3.35 – 3.26 (m, 2H), 2.84 – 2.77 (m, 4H), 2.34 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 139.03, 138.74, 136.39, 135.81, 135.39, 129.82, 38.15, 38.04, 35.29, 35.24, 20.90. UV-Vis (CH₃CN) λ_{\max}/nm (log ϵ) 262 (3.86). GC-MS, m/z = 242 (56%, M+H), 181 (100%), 168 (41%). FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3040(w), 2949(w), 2907(s), 2800, 1587, 1461(s), 1414(s), 1377, 1271, 1253, 1212(w), 1198, 1139(w), 1128(w), 1114(w), 1038, 926, 889, 870(w), 842, 812(s), 773(w), 714(w), 699, 685, 616(w), 553, 482, 431.

bis(MeBz)[18]aneS₆ otrzymano w postaci białego ciała stałego (wydajności nie obliczono, gdyż część związku została odrzucona na etapie oczyszczania chromatograficznego). T. topn. 122-123°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.26 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.08 – 7.05 (m, 1H), 6.98 (ddd, J = 10.1, 7.8, 1.8 Hz, 2H), 3.18 – 2.95 (m, 8H), 2.86 – 2.67 (m, 8H), 2.33 (d, J

= 2.3 Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 138.05, 137.73, 137.45, 136.40, 132.46, 132.32, 131.06, 131.02, 130.95, 129.50, 127.96, 127.43, 33.16, 32.73, 32.57, 32.21, 30.63, 30.56, 30.43, 30.34, 21.13, 21.05.

7.3.4. Otrzymywanie MeBz[12]aneS₄ i bis(MeBz)[24]aneS₈

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię olejową i wkraplacz, umieszczono 100 ml DMF i 2,24 g Cs_2CO_3 (6,8 mmol). Mieszaninę ogrzewano do 55°C w atmosferze Ar. We wkraplaczu umieszczono roztwór 1,48 g (4 mmol) 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu oraz 0,38 g (4 mmol) 1,2-etanoditiolu w 70 ml DMF. Wkraplanie trwało 3 doby (szybkość wkraplania była niejednostajna), po czym zawartość kolby mieszano jeszcze przez tydzień w temperaturze pokojowej. Mieszaninę przesączono, rozpuszczalnik odparowano na wyparce. Mieszaninę rozdzielono chromatograficznie (SiO_2 , DCM:heksan 1:1), uzyskując 0,72 g MeBz[12]aneS₄ (56%) i 0,07 g bis(MeBz)[24]aneS₈ (5,8%).

MeBz[12]aneS₄

T. topn. 75-77°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.22 – 7.12 (m, 1H), 7.00 (dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, 1H), 3.35 (dt, $J = 14.0, 6.6$ Hz, 4H), 2.87 (s, 4H), 2.79 (dt, $J = 17.8, 6.6$ Hz, 4H), 2.35 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 137.36, 136.41, 132.02, 131.55, 130.90, 127.79, 34.29, 34.20, 32.47, 32.16, 30.01, 29.86, 21.05. FTIR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3042(w), 2978(w), 2960, 2935(s), 2910, 2854, 1891, 1586, 1457(s), 1429(s), 1410, 1378, 1301(w), 1290(w), 1258, 1218, 1207(w), 1195(s), 1145(w), 1131, 1115, 1040, 1024, 1001(w), 969(w), 948(w), 918, 897(w), 883, 872, 838(s), 810(s), 766(w), 755, 705, 697, 687, 679, 674, 635(w), 614(w), 556, 548(w), 494, 442.

bis(MeBz)[24]aneS₈

T. topn. 116-118°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (dd, $J = 7.9, 3.9$ Hz, 2H), 7.16 (dd, $J = 4.5, 1.9$ Hz, 2H), 7.01 (dt, $J = 7.9, 1.0$ Hz, 2H), 3.18 – 3.07 (m, 8H), z 2.89 – 2.67 (m, 16H), 2.35 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 137.84, 137.74, 137.49, 137.29, 132.40, 132.19, 131.81, 131.55, 130.63, 130.36, 127.98, 127.89, 34.23, 34.13, 33.66, 33.54, 32.38, 32.32, 32.24, 32.20, 31.37, 31.31, 31.31, 31.24, 21.12, 21.12. HPLC-MS: m/z 605 ($\text{M}+\text{H}$)⁺, 622 ($\text{M}+\text{NH}_4$)⁺, 627 ($\text{M}+\text{Na}$)⁺, 650 ($\text{M}+\text{HCOOH}$)⁺.

Metoda z wykorzystaniem pompy strzykawkowej

W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono 3,30 g (10 mmol) Cs_2CO_3 i 150 ml DMF. Za pomocą pompy strzykawkowej dodawano roztwór 1,85 g (5 mmol) 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu i 0,47 g (420 μl , 5 mmol) 1,2-etanoditiolu w 50 ml DMF. Wkrapłano w ciągu 30 h, w atmosferze argonu, w temperaturze 45°C . Następnie mieszano jeszcze przez 24 h w temperaturze 45°C , po czym rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość zadano DCM i przesączono. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie (SiO_2 , DCM:heksan 2:1). Po odparowaniu rozpuszczalników uzyskano 0,90 g (wydajność 59,6%) $\text{MeBz}[12]\text{aneS}_4$ w postaci prawie bezbarwnego oleju, który zestalił się po ochłodzeniu.

Otrzymywanie bis(MeBz)[24] S_8 inną metodą

W kolbie o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i łaźnię olejową, umieszczono 250 ml DMF. W atmosferze Ar dodano 0,34 ml (4 mmol) 1,2-etanoditiolu oraz 0,45 g (4 mmol) t-BuOK. Mieszaninę ogrzano do 80°C , po 10 min. ogrzewania dodano 0,74 g (2 mmol) 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu. Po 40 min. mieszania w temperaturze 80°C dodano 0,68 g (2,1 mmol) Cs_2CO_3 i 0,74 g (2 mmol) 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu. Ogrzewano przez 4,5 h, po czym pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 2 doby. W tym czasie zawartość kolby przyjęła postać homogenicznego roztworu. DMF oddestylowano na wyparce rotacyjnej, pozostałość zadano DCM i przesączono. Po zatężeniu na wyparce, mieszaninę poddano chromatografii kolumnowej (SiO_2 , DCM:heksan, 1:1), co jednak nie pozwoliło na wydzielenie oczekiwanego produktu w czystej postaci. Widmo ^1H NMR wskazuje na obecność oczekiwanego produktu pośród innych związków. Analiza HPLC-MS wskazuje na obecność około 15% oczekiwanego produktu: m/z 605 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 622 ($\text{M}+\text{NH}_4$) $^+$, 627 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$, 650 ($\text{M}+\text{HCOOH}$) $^+$.

7.3.5. Otrzymywanie MeBz[12]ane S_2O_2

Metoda I

W kolbie o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię olejową i wkraplacz, umieszczono 5,89 g K_2CO_3 (50 mmol) oraz 250 ml DMF. Zawartość kolby mieszano w temperaturze 55°C , w atmosferze Ar. Za pomocą wkraplacza dodawano roztwór 0,82 g (5,25 mmol) tolueno-3,4-ditiolu i 2,41 g (5,25 mmol) ditosylanu glikolu trietylenowego w 100 ml DMF. Wkraplanie trwało około 30 h, po czym mieszaninę ogrzewano jeszcze przez dobę. Następnie mieszaninę

przesączono, a DMF odparowano na wyparce rotacyjnej. Produkt próbowano wyizolować metodą chromatografii kolumnowej (SiO₂, toluen/AcOEt 2:1), co pozwoliło uzyskać 0,84 g produktu o czystości powyżej 80% (wydajność około 47%). Kolejne próby oczyszczania nie dały oczekiwanego rezultatu.

Metoda II

W kolbie o pojemności 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 2,60 g Cs₂CO₃ (7,98 mmol) i 100 ml DMF. Zawartość kolby mieszano w temperaturze pokojowej, w atmosferze Ar. Za pomocą pompy strzykawkowej dodawano roztwór 1,47 g (3,97 mmol) 1,8-dijodo-3,6-dioksaoktanu i 0,62 g (3,97 mmol) tolueno-3,4-ditiolu w 50 ml DMF, z szybkością 1,7 ml/h (około 26 h). Po wkropleniu całości roztworu zawartość kolby mieszano w temperaturze pokojowej przez kolejne 2 doby. Mieszaninę przesączono, DMF odparowano na wyparce rotacyjnej. Izolacja czystego produktu metodą chromatografii kolumnowej (SiO₂, DCM/Hex) okazuje się nieskuteczna. Ostatecznie niewielką część substancji oczyszczono metodą chromatografii flash, na kolumnie o fazach odwróconych (RP18, MeOH/H₂O 80:20), uzyskując niewielką ilość produktu w postaci lepkiej cieczy o czystości około 95%, która z czasem krzepnie. Ze względu na trudności z izolacją produktu nie określono wydajności. T. topn. 59-62°C ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.25 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.95 (dd, J = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 3.52 (dt, J = 10.1, 5.8 Hz, 4H), 3.47 (s, 4H), 3.18 (dt, J = 12.2, 5.8 Hz, 4H), 2.27 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 138.32, 137.39, 134.41, 133.82, 133.68, 128.35, 70.60, 70.47, 69.39, 69.31, 35.27, 35.25, 20.97. IR (KBr) ν_{max}/cm⁻¹ 3066(w), 3036, 2978(w), 2928(s), 2887, 2858(s), 2797, 2734(w), 1586(s), 1542(w), 1459(s), 1436, 1402, 1378, 1355, 1304(w), 1293, 1256, 1248, 1232(w), 1215, 1202, 1129(s), 1114(s), 1097(s), 1070, 1040(w), 1022(s), 984, 960, 904, 884(w), 870, 843, 833, 813, 784, 765, 736, 717(w), 686, 666(w), 553, 533, 475, 442(w), 423.

7.3.6. Otrzymywanie bis(MeBz)[12]aneS₄

W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne z łaźnią olejową i wkraplacz umieszczono 2 g (6 mmol) Cs₂CO₃ i 100 ml DMF. Przez 3 doby wkraplano 100 ml roztworu 1,48 g (4 mmol) 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu i 0,63 g (4 mmol) tolueno-3,4-ditiolu w DMF, w temperaturze 55°C, w atmosferze Ar. Mieszano przez kolejne 3 doby w temperaturze 55°C, po czym mieszaninę przesączono, rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej. Mieszaninę rozdzielano chromatograficznie (SiO₂, DCM/Hex), uzyskując 0,76 g (52%) produktu w postaci

lepkiego, bezbarwnego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 6.92 (ddd, $J = 8.1, 4.2, 2.0$ Hz, 2H), 3.34 – 3.27 (m, 8H), 2.26 (d, $J = 2.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 138.02, 137.78, 137.76, 137.67, 134.10, 133.84, 133.63, 133.56, 133.26, 133.20, 128.43, 128.34, 34.04, 34.02, 33.72, 33.68, 20.96, 20.94.

7.3.7. Otrzymywanie $\text{Bz}[12]\text{aneO}_2\text{S}_2$

W kolbie o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i łaźnię olejową, umieszczono 1,12 g (3,44 mmol) Cs_2CO_3 i 85 ml DMF. Zawartość kolby ogrzewano do 65°C w atmosferze Ar. Za pomocą pompy strzykawkowej dodawano roztwór 0,404 g (1,72 mmol) 1,2-bis(2-chloroetyloksy)benzenu i 162 mg (1,72 mmol) 1,2-etanoditiolu w 50 ml DMF. Wkraplanie trwało około 26 h, po czym mieszaninę ogrzewano jeszcze przez dobę. Następnie rozpuszczalnik odparowano na wyparce rotacyjnej, pozostałość rozpuszczono w DCM i przesączono. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , DCM:heksan, 1:1 – 2:1). Po odparowaniu rozpuszczalników na wyparce, uzyskano 0,12 g produktu (wydajność 27%) w postaci ciała stałego. T.topn. $96\text{--}98^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.93 (dd, $J = 5.9, 3.6$ Hz, 2H), 6.85 (dd, $J = 5.9, 3.6$ Hz, 2H), 4.37 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H), 3.10 (s, 4H), 2.96 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 148.28, 121.18, 112.44, 71.92, 33.49, 31.04.

7.3.8. Otrzymywanie $\text{MeBz}[12]\text{aneS}_2\text{O}_2\text{Bz}$

W kolbie o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i łaźnię olejową umieszczono 3,0 g (9,2 mmol) Cs_2CO_3 i 300 ml DMF. Zawartość kolby ogrzewano do 65°C w atmosferze Ar. Za pomocą pompy strzykawkowej dodawano roztwór 1,077 g (4,58 mmol) 1,2-bis(2-chloroetyloksy)benzenu i 0,716 g (4,58 mmol) tolueno-3,4-ditiolu w 50 ml DMF. Wkraplanie trwało około 26 h. Następnie ogrzewano całość jeszcze przez 2 doby i odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Dodano około 15 ml toluenu i odparowano go na wyparce (w celu azeotropowego usunięcia resztek DMF), po czym zawartość kolby rozpuszczono w DCM i przesączono. Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , DCM). Otrzymano 1,1 g produktu (wydajność 75%) w postaci lekko pomarańczowego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.05 – 6.87 (m, 5H), 4.11 (q, $J = 5.8$ Hz, 4H), 3.48 (dt, $J = 13.1, 5.9$ Hz, 4H), 2.29 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 150.11 (d, $J = 1.8$ Hz), 137.77, 137.68, 134.11, 133.94, 133.68, 128.57, 123.02, 122.97, 118.93, 118.91, 69.37, 69.34, 34.82, 34.65, 20.93.

7.3.9. Otrzymywanie MeBz[9]aneS₂NTs

W kolbie o pojemności 1 l umieszczono 400 ml DMF i 13 g (40 mmol) Cs₂CO₃. Mieszaninę ogrzewano do 60°C w atmosferze argonu. Za pomocą pompy strzykawkowej wkraplano roztwór 3,06 g (19,6 mmol) tolueno-3,4-ditiolu i 11,5 g (20 mmol) N,N-bis(tosyloksyetylo)-p-toluenosulfonamidu w 60 ml DMF w ciągu 40 h (1,5 ml/h). Po zakończeniu wkraplania, mieszaninę ogrzewano dodatkowo przez 24 h do 60°C. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Dodano toluen (20 ml) i ponownie odparowano pod obniżonym ciśnieniem (w celu azeotropowego usunięcia pozostałości DMF). Pozostałość ekstrahowano toluenem (3 x 30 ml), przesączono i odparowano do sucha. Mieszaninę poddano chromatografii kolumnowej (SiO₂, DCM), uzyskując 3,51 g surowego produktu. Czysty produkt uzyskano po krystalizacji z EtOH:DCM, uzyskując 2,43 g (wydajność: 32,5%) substancji w postaci krystalicznej (pobrano próbkę do badania XRD). T. topn. 121-122°C ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 (dd, J = 9.8, 8.0 Hz, 3H), 7.48 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 7.11 (dd, J = 7.9, 2.0 Hz, 1H), 3.44 – 3.33 (m, 6H), 3.33 – 3.27 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.35 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 143.50, 139.43, 139.22, 136.71, 136.20, 136.15, 134.48, 129.93, 129.69, 127.39, 53.84, 53.75, 36.93, 36.66, 21.47, 20.92.

7.3.10. Otrzymywanie MeBz[9]aneS₂N

W kolbie o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 2,59 g (6,82 mmol) MeBz9S2NTs, 5,5 g fenolu i 125 ml 33% roztworu HBr w CH₃COOH. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 8 h. Następuje wydzielanie dużych ilości gazowego HBr. Większość HBr i CH₃COOH oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (pompka wodna). Pozostałość rozpuszczono w 150 ml H₂O i przemyto 4 x 50 ml DCM. Fazę wodną zalkalizowano 2 M NaOH_(aq) i ekstrahowano 3 x 50 ml DCM. Połączone ekstrakty przemyto 1 x 40 ml solanki zalkalizowanej 5 ml nas. NaOH_(aq), suszono nad MgSO₄ i odparowano do sucha. Uzyskano 0,40 g (26%) czystego produktu w postaci bezbarwnego oleju o charakterystycznym, aminowym zapachu. Olej krystalizuje po ochłodzeniu do około 0°C.

Kolejną porcję związku wydzielono z roztworu DCM użytego do płukania fazy wodnej przed jej alkalizacją – połączone frakcje (4 x 50 ml) DCM odparowano, pozostałość rozpuszczono w 100 ml H₂O i zalkalizowano roztworem 5 g NaOH w 15 ml H₂O. Mieszaninę ekstrahowano 3 x 40 ml DCM, połączone ekstrakty przemyto 15 ml 10% NaOH_(aq) i suszono nad MgSO₄. Po odparowaniu uzyskano 1,50 g surowego produktu, który rozpuszczono w 150 ml wody zakwaszonej 10 ml stęż. HCl. Roztwór

przemyto 2 x 50 ml Et₂O. Fazę wodną zalkalizowano 10% roztworem NaOH_(aq) i ekstrahowano 2 x 50 ml Et₂O. Połączony ekstrakt suszono nad MgSO₄ i odparowano uzyskując 1,08 g żółtego oleju, który krzepnie po ochłodzeniu do około 0°C (czystość około 95%). Łączna wydajność wynosi 89%. T. topn. 53-55°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.62 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.15 (dd, J = 7.9, 2.1 Hz, 1H), 3.24 (s, 1H), 3.05 – 2.94 (m, 4H), 2.54 (dt, J = 5.7, 4.6 Hz, 4H), 2.34 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 140.80, 140.76, 138.75, 137.94, 137.60, 131.35, 43.44, 43.33, 39.17, 39.16, 20.84. ESI-MS m/z 226 (M+H)⁺. FTIR (ATR) ν_{max}/cm⁻¹ 3420-3080(br), 3265, 3244, 2972, 2958, 2922, 2911, 2897, 2859(s), 1587, 1481, 1472, 1459, 1443, 1421(w), 1411, 1403, 1373, 1357, 1343, 1293(s), 1258, 1211, 1199, 1174(w), 1127(s), 1116, 1084(w), 1035(s), 982(s), 975, 963, 958, 920, 889, 853, 832, 822(s), 775(s), 764(s), 668, 661(w), 648, 560, 538, 483, 458, 437, 428.

7.3.11. Otrzymywanie XyPy[11]aneS₂N, w postaci chlorowodoru oraz wolnej zasady

W kolbie o pojemności 1 l zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i łaźnię olejową umieszczono 2,60 g (8 mmol) Cs₂CO₃ oraz 500 ml DMF. Mieszaninę ogrzewano do 60°C w atmosferze Ar. Za pomocą pompy strzykawkowej dodano roztwór 1,06 g (4 mmol) 2,6-bis(bromometylo)pirydyny i 0,68 g (4 mmol) 1,2-bis(merkaptometylo)benzenu w 50 ml DMF w ciągu około 30 h. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzewano jeszcze przez 2 doby, po czym odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Do pozostałości dodano 20 ml toluenu i ponownie odparowano (azeotropowe usuwanie DMF). Pozostały osad ekstrahowano DCM i sączono (łącznie użyto 150 ml DCM). Rozpuszczalnik odparowano na wyparce, pozostałość zadano roztworem zawierającym 25 ml H₂O, 5 ml stęż. HCl(aq) i 5 ml MeOH. Otrzymaną mieszaninę przesączono, przemyto heksanem (2x30 ml), zalkalizowano 20% NaOH(aq) i ekstrahowano DCM (3x50 ml). Połączone fazy organiczne przemyto wodą (1x20 ml), suszono nad MgSO₄ i odparowano na wyparce, uzyskując 0,76 g (wydajność 70%) surowego produktu (wolna zasada) w postaci lekko żółtego ciała stałego.

Otrzymywanie chlorowodoru

Substancję rozpuszczono w minimalnej ilości MeOH z dodatkiem stęż. HCl(aq) na gorąco. Po ochłodzeniu produkt krystalizuje w postaci chlorowodoru (pobrano próbkę na analizę XRD). T. topn. 227°C (z rozkładem, ciemnieje powyżej 200°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.49 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.38 (dd, J = 5.9, 3.4 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.96 (dd, J = 5.9, 3.4 Hz, 2H), 4.16 (s, 8H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 153.44, 142.91, 136.89, 130.22, 125.99, 125.47, 31.00, 30.19.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.72 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.27 (dd, $J = 5.8, 3.5$ Hz, 2H), 6.98 (dd, $J = 5.8, 3.5$ Hz, 2H), 4.34 (s, 4H), 4.09 (s, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 153.91, 143.42, 137.33, 130.25, 126.24, 125.11, 31.71, 30.06.

Otrzymywanie wolnej zasady

Chlorowodorek próbowano rozpuścić w H_2O (słabo rozpuszczalny). Dodano EtOH (także słaba rozpuszczalność), następnie dodano MeOH i DCM, co pozwoliło na uzyskanie roztworu. Roztwór zalkalizowano 20% NaOH(aq) (wobec papierka uniwersalnego) i ekstrahowano 3x DCM (łącznie 40 ml). Połączone fazy organiczne przemyto 1x solanką, suszono nad Na_2SO_4 , większą część DCM odparowano na wyparce. Zatężony roztwór pozostawiono do powolnego odparowania na powietrzu, uzyskując wolną zasadę w postaci krystalicznej (pobrano próbkę na analizę XRD). T. topn. 155°C . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.42 (dd, $J = 5.7, 3.4$ Hz, 2H), 7.35 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.10 (dd, $J = 5.7, 3.4$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.94 (s, 4H), 3.89 (s, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 157.13, 137.26, 136.90, 129.82, 126.36, 120.96, 37.21, 30.91.

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.11 (m, 4H), 4.10 (s, 4H), 3.91 (s, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 157.88, 137.98, 137.64, 130.49, 126.97, 120.97, 36.77, 31.73.

Adnotacja do punktu 7.3.12.

Związek z punktu 7.3.12., 2,3,11,12-bis(4',4''(5'')-metylobenzo)-6,8,15,17-bis[2,6][2,6]pirydyno-1,4,10,13-tetratia-7,16-diazacyklooktadeka-2,6,11,16-tetraen (bis(MeBz)bis(Py)[18]ane S_4N_2) otrzymano w wyniku próby syntezy 2,3-(4'-metylobenzo)-6,8-[2,6]pirydyno-1,4-ditia-7-azacykloundeka-2,6-dienu. Związek ten jest dimerem związku, który próbowano otrzymać.

7.3.12. Otrzymywanie bis(MeBz)bis(Py)[18]ane S_4N_2

W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono 1,98 g (6 mmol) Cs_2CO_3 i 100 ml DMF. Za pomocą pompy strzykawkowej wkraplano w ciągu 30 h roztwór 0,797 g (3 mmol) 2,6-bis(bromometylo)pirydyny i 0,470 g (3 mmol) tolueno-3,4-ditiolu w 50 ml DMF, w temperaturze pokojowej w atmosferze Ar. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzano do 60°C i mieszano jeszcze przez dobę. Mieszaninę przesączono, osad przemyto DCM dołączając rozpuszczalnik do

przesączu. Przesącz odparowano na wyparce rotacyjnej. Pozostałość rozpuszczono w DCM i przesączono. Podjęto próbę oczyszczenia surowego produktu metodą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , AcOEt + 1% TEA) – co jednak nie pozwoliło otrzymać czystego związku. Próby rekrytalizacji także okazały się nieskuteczne. Powolne odparowywanie (na powietrzu) roztworu surowego produktu w mieszaninie EtOH i CHCl_3 doprowadziło do powstania białych, polikrystalicznych agregatów (grudki wielkości 2-3 mm), wyraźnie różniących się od pozostałego lepkiego, żółto-pomarańczowego oleju. Otrzymane grudki zebrano mechanicznie (za pomocą pęsety), uzyskując 0,15 g produktu zawierającego głównie dimeryczny związek. T. topn. $>230^\circ\text{C}$ (ciemniej powyżej 130°C). ESI-MS $m/z=519.2$ (M+H). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.39 – 7.25 (m, 3H), 7.16 – 6.86 (m, 5H), 6.81 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.01 (s, 4H), 3.95 (s, 4H), 2.35 (d, $J = 4.8$ Hz, 6H). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.60 – 7.52 (m, 2H), 7.41 – 7.30 (m, 4H), 7.11 – 6.89 (m, 6H), 4.05 (d, $J = 13.3$ Hz, 4H), 3.99 (d, $J = 3.4$ Hz, 4H), 2.30 (d, $J = 3.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 156.99, 156.98, 156.83, 156.81, 140.98, 138.20, 138.13, 137.27, 137.21, 133.43, 131.53, 130.99, 130.69, 129.07, 128.00, 127.24, 122.31, 122.11, 122.05, 121.89, 41.25, 40.64, 40.43, 40.23, 40.02, 39.81, 39.60, 39.39, 39.22, 21.32, 21.14.

7.4. Preparatyka kompleksów

7.4.1 Otrzymywanie kompleksu $[\text{CuCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})]_2$

Na gorąco ($50\text{-}60^\circ\text{C}$) zmieszano żółtobrazowy roztwór zawierający 36,3 mg (0,21 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 6 ml CH_3CN z bezbarwnym roztworem zawierającym 48,1 mg (0,21 mmol) 2,3-(4-metylobenzo)-1,7-ditia-4-oksacyklononanu w 3 ml CH_3CN . Od razu po zmieszaniu nastąpiła zmiana barwy na intensywną, ciemnozieloną. Roztwór pozostawiono do powolnego odparowania w temperaturze pokojowej. Po odparowaniu $\frac{3}{4}$ objętości CH_3CN , reszta roztworu została zdekantowana z nad ciemnozielonych kryształów (zawierających odpowiednie monokryształy do analizy XRD). Kryształy przemyto 0,5 ml CH_3CN i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 65,7 mg (wydajność 86,7%) czystego kompleksu. T. topn. 233°C (rozkład, pomiar DSC). UV-Vis (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$) 205 (4.55), 227 (4.14), 304 (3.66), 428 (3.28). FTIR (ATR) 3348(br), 3072(w), 3039(w), 3002(w), 2967, 2921, 2870, 1586, 1468, 1414, 1385, 1275, 1264, 1216, 1120(s), 1099, 1066, 1044, 1014(s), 989, 881, 827(s), 770, 714, 686, 646, 563, 539, 528, 512, 494, 453, 430. HR ESI-MS m/z

515,02654 (2M+Cu)⁺; (obl. C₂₂H₂₈O₂S₄Cu⁺: 515,02626). A. elem., obl.(C₁₁H₁₄Cl₂CuOS₂) C 36,62%; H 3,91%; S 17,77%, eksp. C 36,83%; H 3,94%; S 17,72%.

7.4.2. Otrzymywanie kompleksu CuCl₂(MeBz[9]aneS₃)

Do roztworu 48,4 mg (0,199 mmol) MeBz[9]aneS₃ w 10 ml CH₃CN dodano roztwór 34 mg (0,199 mmol) CuCl₂·2H₂O w 10 ml CH₃CN. Otrzymany intensywnie zielony roztwór ogrzewano do wrzenia przez 5 min, po czym pozostawiono na powietrzu do odparowania. Uzyskany osad przemyto 2 ml chłodnego CH₃CN (produkt jest dobrze rozpuszczalny w CH₃CN). Otrzymano 45,6 mg (wydajność 61%) zielonego ciała stałego. Powolne odparowanie roztworu po przemyciu pozwoliło uzyskać kryształy odpowiednie do analizy XRD. UV-Vis (CH₃CN) λ_{max}/nm (log ε) 299 (3.65), 359 (3.46), 438 (3.34). FTIR (ATR) 2973, 2918, 1921(w), 1777(w), 1584, 1468, 1424, 1408, 1285, 1214, 1176, 1160, 1040, 1000, 962(w), 932(s), 890, 813(s), 708, 687, 665, 612, 548, 489, 455, 417(s).

7.4.3. Otrzymywanie kompleksu CuCl(MeBz[9]aneS₃)·0,5H₂O

Do roztworu 9,9 mg (0,100 mmol) CuCl w 3 ml CH₃CN dodano roztwór 24,2 mg (0,100 mmol) MeBz[9]aneS₃ w 4 ml CH₃CN. Nie nastąpiła widoczna zmiana barwy – roztwór pozostał prawie bezbarwny, z lekkim żółto-zielonym odcieniem. Mieszaninę pozostawiono do odparowania, uzyskany osad przepłukano 0,5 ml CH₃CN i pozostawiono do wysuszenia na powietrzu. Uzyskano 21,3 mg (wydajność 60%) ciała stałego o prawie białej barwie (lekko zielony odcień). Substancja nie utlenia się szybko na powietrzu. FTIR (ATR) 3544(br), 3459, 2951, 2934, 2915, 1588, 1461, 1404(s), 1380, 1274, 1263, 1174, 1130, 1039, 929, 910, 881, 833, 812(s), 711, 692, 681, 646, 632, 554, 485, 450, 414.

7.4.4. Otrzymywanie dimerycznego kompleksu [CuCl₂(MeBz[9]S₂N)]₂

Do gorącego roztworu 17,1 mg (0,100 mmol) CuCl₂·2H₂O w 6 ml CH₃CN dodano gorący roztwór 22,7 mg (0,101 mmol) MeBz[9]aneS₂N w 3 ml CH₃CN. Zabarwienie roztworu zmieniło się z żółto-zielonego na intensywnie zielone. Pozostawiono do powolnego odparowania części rozpuszczalnika. Po odparowaniu większości rozpuszczalnika otrzymano ciemnozielone kryształy (pobrano próbkę na analizę XRD). Pozostałą część roztworu zlano nad osadu, osad przemyto 0,5 ml CH₃CN i pozostawiono do wyschnięcia. Otrzymano 25,3 mg (wydajność 70%) ciemnozielonego, krystalicznego ciała stałego. UV-Vis (CH₃CN) λ_{max}/nm (log ε) 255 (3.61), 312 (3.55), 462 (3.12). FTIR (ATR) 3197, 2985, 2967, 2930, 2913, 2863, 1587, 1453, 1429, 1401, 1374, 1350, 1292, 1268, 1244,

1200, 1155, 1091, 1064, 1044, 1030, 1014, 956, 923, 904, 836, 819, 775, 713, 667, 566, 553, 510, 472, 457, 429.

7.4.5. Otrzymywanie soli kompleksowej $\text{Cu}(\text{MeBz}[12]\text{aneS}_2\text{O}_2\text{Bz})_2\text{CuCl}_4 \cdot \text{MeOH}$

Do roztworu 17 mg (0,100 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w mieszaninie 2 ml CH_3CN i 2 ml MeOH dodano roztwór 32 mg (0,100 mmol) MeBz[12]aneS₂O₂Bz w 6 ml CH_3CN . Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez około 5 min. Roztwór pozostawiono w oparach Et₂O (w większym, zamkniętym naczyniu). Po 2 dniach odsączono wydzielone ciało stałe, z którego pobrano próbkę na analizę XRD. Osad przemyto 1 ml Et₂O i wysuszono na powietrzu, uzyskując 17,3 mg (wydajność 37%) ciemnozielonego (prawie czarnego) produktu.

7.4.6. Otrzymywanie kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{O})$

Do 35 mg $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0,1 mmol) i 23,1 mg MeBz[9]aneS₂O (0,102 mmol) dodano 10 ml CH_3CN . Ogrzewano do wrzenia około 5 minut, otrzymując klarowny roztwór o słomkowym zabarwieniu, który pozostawiono do odparowania. Otrzymany żółty osad przemyto 2 ml CH_3CN . Rekrytalizowano z n-BuOH, otrzymując małe monokryształy odpowiednie do określenia struktury krystalicznej.

Uzyskano 37 mg żółtego ciała stałego (wydajność: 76%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.35 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 4.60 – 4.50 (m, 2H), 3.96 – 3.85 (m, 2H), 3.63 – 3.51 (m, 2H), 3.18 – 2.90 (m, 2H), 2.52 (s, 3H). FTIR (ATR) 3493(br), 3007(w), 2920, 2869, 1587, 1473, 1445, 1393, 1281, 1268, 1228(w), 1212, 1176(w), 1123(s), 1058, 1005(s), 915, 891, 829, 778, 709, 685(w), 624, 562, 522, 505, 481, 447, 435(s).

7.4.7. Otrzymywanie kompleksu $\text{PtCl}_2(\text{MeBz}[9]\text{aneS}_3)$

Roztwór 28 mg (0,12 mmol) MeBz[9]aneS₃ w 5 ml CH_3CN dodano do roztworu 50 mg (0,1 mmol) bis(benzonitrylo)dichloroplatyny(II) w 5 ml CH_3CN . Ogrzewano do wrzenia przez 5 minut. Pozostawiono do krystalizacji. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostały kryształy (pobrano kilka odpowiednich do analizy XRD), które dwukrotnie przepłukano porcjami po 0,5 ml CH_3CN i pozostawiono do osuszenia. Uzyskano 51,5 mg (wydajność 94%) kompleksu w postaci żółtego, krystalicznego ciała stałego. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.00 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.53 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 4.12 – 3.88 (m, 2H), 3.58 (d, J = 15.2 Hz, 2H), 3.35 – 3.22 (m, 2H), 2.45 (s, 3H),

1.36 (q, J = 14.1 Hz, 2H). FTIR (ATR) 3009(w), 2967, 2904, 1769(w), 1584, 1470, 1418, 1402, 1315(w), 1285, 1214, 1198, 1159, 1134(w), 1120, 1039, 1022, 959(w), 923, 903, 885, 864(w), 809(s), 704, 688(w), 674, 636(w), 549, 493, 473, 452(w), 440, 418.

7.4.8. Otrzymywanie kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₃)

Do roztworu 26 mg (0,107 mmol) MeBz[9]aneS₃ w 5 ml CH₃CN dodano 18,7 mg (0,105 mmol) PdCl₂ i ogrzewano do wrzenia przez około 10 min. Nastąpiło powolne roztwarzanie PdCl₂. Po odparowaniu roztworu i przemyciu osadu 1 ml CH₃CN, uzyskano 40 mg (91%) ciemnopomarańczowego, krystalicznego ciała stałego. Kryształy odpowiednie do analizy XRD uzyskano poprzez powolne odparowywanie roztworu kompleksu w CH₃CN na powietrzu. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.87 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.57 (dd, J = 8.3, 1.7 Hz, 1H), 3.83 (ddt, J = 13.9, 5.8, 2.6 Hz, 2H), 3.63 (ddt, J = 15.5, 4.0, 2.2 Hz, 2H), 3.47 – 3.28 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.46 (dtd, J = 16.0, 12.9, 3.5 Hz, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 143.84, 134.56, 133.99, 133.89, 133.33, 131.20, 46.12, 46.08, 35.18, 35.07, 20.90. UV-Vis (CH₃CN) λ_{max}/nm (log ε) 396 (2.97). FTIR (ATR) 3007(w), 2967, 2907, 1771(w), 1580, 1470, 1421, 1404(s), 1316(w), 1286, 1214, 1196, 1184, 1161, 1124(w), 1023, 961(w), 926(s), 905, 887, 818, 809(s), 705, 688, 673, 615(w), 601(w), 549, 491, 469, 452, 434, 417.

7.4.9. Otrzymywanie kompleksu PdCl₂(MeBz[9]aneS₂O)

Do roztworu 22,6 mg (0,100 mmol) MeBz[9]aneS₂O w mieszaninie 10 ml CH₃CN i 2 ml EtOH dodano 25,9 mg (0,100 mmol) PdCl₂(CH₃CN)₂ i ogrzewano do wrzenia. Po kilku minutach ogrzewania uzyskano klarowny, żółtopomarańczowy roztwór, który następnie pozostawiono do powolnego odparowywania. Po odparowaniu większości rozpuszczalnika uzyskano czerwono-pomarańczowe kryształy (pobrano próbkę na analizę XRD). Roztwór zlano z nad osadu produktu i osad przemyto 0,5 ml CH₃CN. Po wysuszeniu na powietrzu uzyskano 30 mg (wydajność 75%) krystalicznego produktu. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.87 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.56 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 4.35 (dt, J = 12.0, 3.9 Hz, 2H), 3.65 – 3.47 (m, 2H), 3.43 (m, 2H), 2.76 (s, 2H), 2.43 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 143.60, 135.86, 134.45, 133.73, 133.55, 132.50, 70.64, 44.84, 44.80, 20.86. FTIR (ATR) 2985, 2940, 2910, 2902, 2863, 2763(w), 1582, 1467, 1445, 1406, 1386, 1279, 1259, 1227, 1208, 1121(s), 1059, 1033(w), 1002, 957(w), 913, 877, 811, 783, 710, 688(w), 631, 565, 520, 502, 475, 445, 431.

7.4.10. Otrzymywanie kompleksu PdCl₂(MeBz[6]aneS₂)

Do roztworu 18,5 mg (0,101 mmol) MeBz6S2 w 10 ml CH₃CN dodano 17,8 mg (0,099 mmol) PdCl₂. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia aż do całkowitego rozтворzenia PdCl₂ (około 20 min) i przesączono. Pozostawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika. Otrzymano czerwono-pomarańczowe kryształki (pobrano próbkę do badań XRD). Po przepłukaniu uzyskanego ciała stałego 1 ml CH₃CN i wysuszeniu, uzyskano 31 mg (85%) produktu. UV-Vis (CH₃CN) λ_{max}/nm (log ε) 409 (2.86). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.04 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.85 (dd, J = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 3.31 – 3.20 (m, 4H), 2.20 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 135.25, 131.24, 129.34, 129.04, 127.85, 126.71, 29.16, 28.96, 20.72.

7.4.11. Otrzymywanie kompleksu PdCl₂(MeBz[12]aneS₄)

Zmieszano gorące (50-60°C) roztwory: 24,2 mg (0,079 mmol) MeBz[12]aneS₄ w 10 ml CH₃CN i 13,8 mg (0,077 mmol) PdCl₂ w 8 ml CH₃CN. Wytrąciła się niewielka ilość żółtego osadu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez około 10 min, po czym przesączono ją i przesącz pozostawiono do powolnego odparowania. Po odparowaniu uzyskano pomarańczowe, igielkowate kryształy (z których pobrano próbkę na analizę XRD). Osad przemyto 3 ml EtOH i suszono na powietrzu, uzyskując 19 mg (wydajność 50%) kompleksu. UV-Vis (CH₃CN) λ_{max}/nm (log ε) 401 (2.93). FTIR (ATR) 3496(w, br), 2965, 2914, 2861(w), 2324(w), 2291(w), 2258(w), 2050(w), 1980(w), 1626, 1582, 1448, 1421, 1402(s), 1261, 1246, 1187(w), 1112, 1036, 917, 872, 851, 836, 824, 798(s), 711(w), 693, 655(w), 631, 548, 495, 465, 447, 422. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.51 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.16 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 3.78 – 2.95 (m, 12H), 2.32 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 139.57, 139.02, 134.63, 133.42, 132.78, 129.58, 37.81, 37.58, 35.00, 34.98, 33.61, 32.86, 21.00.

7.4.12. Otrzymywanie kompleksu NiCl₂(H₂O)(MeBz[9]aneS₂O)

Do roztworu 22,6 mg (0,001 mmol) MeBz[9]aneS₂O w 5 ml EtOH dodano roztwór 23,5 mg (0,099 mmol) NiCl₂·6H₂O w 3 ml EtOH. Jasnozielony roztwór ogrzewano do wrzenia przez około 5 minut, po czym pozostawiono do powolnego odparowania na powietrzu. Po odparowaniu większości rozpuszczalnika otrzymany osad odsączono (pobrano próbkę na analizę XRD) i przemyto 0,5 ml EtOH. Po wysuszeniu uzyskano 13,9 mg (wydajność 37%) jasnozielonego kompleksu. FTIR (ATR) 3263(s, br), 2942(w), 2887, 1665, 1589, 1463, 1407, 1380, 1293, 1275, 1246, 1214, 1196(w), 1145, 1078(s), 1031(s), 988, 942, 835, 813, 763, 653(s, br), 561, 540, 496, 467, 454, 428.

7.4.13. Otrzymywanie kompleksu $\text{Ag}(\text{bis}(\text{MeBz})[12]\text{aneS}_4)_2\text{ClO}_4$

Kryształy kompleksu, które zostały użyte do wyznaczenia struktury krystalicznej uzyskano po zmieszaniu acetonitrylowych roztworów $\text{bis}(\text{MeBz})[12]\text{aneS}_4$ i AgClO_4 w stosunku molowym 1:1 i pozostawieniu do powolnego odparowania – kompleks wykrystalizował na ściankach naczynia w postaci długich (ponad 10 mm) i cienkich, bezbarwnych igieł. Cała otrzymana ilość została przekazana do określenia struktury krystalicznej. Nie udało się powtórnie otrzymać kompleksu w postaci krystalicznej.

Adnotacja do punktów 7.4.14, 7.4.15. i 7.4.16.

Poniżej opisane zostały preparatyki kompleksów, których struktur nie udało się potwierdzić metodą XRD. Porównanie widm ^1H NMR związku $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}$ oraz jego kompleksu z PtCl_2 i PdCl_2 zamieszczono w rozdziale 6.1.5. Wartości przesunięć chemicznych nie zamieszczono w opisach preparatyk, ze względu na niską czytelność widm (spowodowaną słabą rozpuszczalnością kompleksów), oraz ze względu na prawdopodobne występowanie więcej niż jednej formy kompleksu w roztworze w DMSO.

7.4.14. Otrzymywanie kompleksu NiCl_2 z $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}$

Do gorącego roztworu 23 mg (0,102 mmol) $\text{MeBz}[9]\text{aneS}_2\text{N}$ w 3 ml EtOH dodawano porcjami ogrzany roztwór 24 mg (0,101 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 5 ml EtOH. Początkowo roztwór zmienił zabarwienie na fioletowe (stosunek liganda do soli metalu 2:1), a po dodaniu całości roztworu chlorku niklu zabarwienie przeszło w zielono-niebieskie. Mieszanie ogrzewano do wrzenia. Po kilku minutach ogrzewania nastąpiło zmętnienie i wypadł jasny osad. Roztwór zlano z nad osadu, osad przemyto 2 ml EtOH. Po wysuszeniu uzyskano 20 mg ciała stałego o seledynowym zabarwieniu. Nie udało się uzyskać kryształów odpowiednich do analizy XRD. FTIR (ATR) 3366(br), 3223, 3176, 2987, 2932, 2910, 2863, 1628(br), 1589, 1455, 1433, 1403, 1374, 1353, 1294, 1225, 1198, 1155(w), 1095, 1057, 1044, 1028, 1014(w), 947(s), 928, 906, 834(s), 819, 774, 714, 667, 569, 551, 509, 469(s), 432.

7.4.15. Otrzymywanie kompleksu PtCl_2 z $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{N}$

Zmieszano na gorąco roztwór 34,8 mg (0,099 mmol) $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ w 6 ml CH_3CN z roztworem 22,8 mg (0,101 mmol) $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{N}$ w 4 ml CH_3CN . Nie zaobserwowano wyraźnej zmiany zabarwienia. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez około 5 minut, po czym pozostawiono do powolnego odparowania. Po odparowaniu części rozpuszczalnika w mieszaninie obecny był krystaliczny osad (pobrano próbkę na XRD, jednak kryształy okazały się nieodpowiednie). Osad odsączono i przemyto niewielką ilością CH_3CN , uzyskując 21 mg pomarańczowego ciała stałego. FTIR (ATR) 3368(s), 3005(w), 2966(w), 2935, 2858, 2827, 2734(w), 1780(w), 1583, 1469, 1447, 1406, 1374, 1334, 1316, 1282, 1212, 1175, 1120, 1064, 1041, 986, 963, 887, 820(s), 711, 686(w), 644, 573(br), 559, 520, 503, 477, 444, 435.

7.4.16. Otrzymywanie kompleksu PdCl_2 z $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{N}$

Do gorącego roztworu 25,3 mg (0,098 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ w 6 ml CH_3CN dodano gorący roztwór 23,1 mg (0,102 mmol) $\text{MeBz[9]aneS}_2\text{N}$ w 3 ml CH_3CN . Nastąpiło wytrącenie pomarańczowych, połyskliwych kryształków. Po 2 h roztwór zlano z nad osadu, osad przemyto 2 x 0,5 ml CH_3CN i pozostawiono do osuszenia na powietrzu. Uzyskano 20,5 mg pomarańczowego produktu. UV-Vis (CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$) 397 (2.65). FTIR (ATR) 3344(s), 3068(w), 3045(w), 3001, 2964, 2933, 2859, 2836, 2736(w), 1785(w), 1580, 1471, 1447, 1406(s), 1375, 1335, 1316, 1280, 1219, 1166(s), 1123(w), 1067, 1042, 987, 966(w), 890, 822(s), 713(w), 637(s, br), 561, 520, 504, 473, 445, 432.

7.5. Badania biologiczne wybranych związków tiamakrocyclicznych

Badanie cytotoksyczności zostały wykonane w Instytucie Biologii Doświadczalnej Państwowej Akademii Nauk w Warszawie im. Marcelego Nenckiego.

7.5.1. Materiały i metody dotyczące badań biologicznych

Linie komórkowe

Linia ludzkich komórek białaczki T *Jurkat* była hodowana w medium RPMI-1640 (Thermo Fischer Scientific, USA, Gibco™ 61870044), linie ludzkich komórek glejaka wielopostaciowego *U-251 MG* oraz szczurzych komórek glejaka *C6* były hodowane w medium DMEM (Thermo Fischer Scientific, USA, Gibco™ 10564-011) wzbogaconej 10% cielęcego serum płodowego (FBS, Thermo Fischer Scientific, USA, Gibco™ 10500064), 50 µg/ml streptomycyny i 50 jednostek/ml penicyliny (Thermo Fischer Scientific, USA, Gibco™ 15140122) w 37°C, w atmosferze o kontrolowanej wilgotności i zawartości 5% CO₂.

Oznaczenia cytotoksyczności

Komórki były wysiane na płytkach 96-dołkowych (Sarsted). Efekt cytotoksyczny tiazeterów koronowych został oznaczony przy użyciu soli 3-(4,5-dimetylotiazol-2-ilo)-5-(3-karboksymetoksyfenylo)-2-(4-sulfofenylo)-2H-tetrazoliowej (MTS) (Promega, CellTiter 96® Aqueous One Solution Cell Proliferation Assay). Test MTS został wykonany zgodnie z instrukcją producenta.

Cytometria przepływowa z użyciem aneksyny V-FITC

Komórki szczurzego glejaka *C6* były inkubowane z badanym związkiem przez 24 h, po czym były oznaczane za pomocą testu aneksyny V / jodku propidyny (Thermo Fischer eBioscience™ AnnexinV ApoptosisDetection Kit) zgodnie z instrukcją producenta. Komórki były przepłukane i analizowane za pomocą systemu BD FACSCanto™.

Analiza western-blot

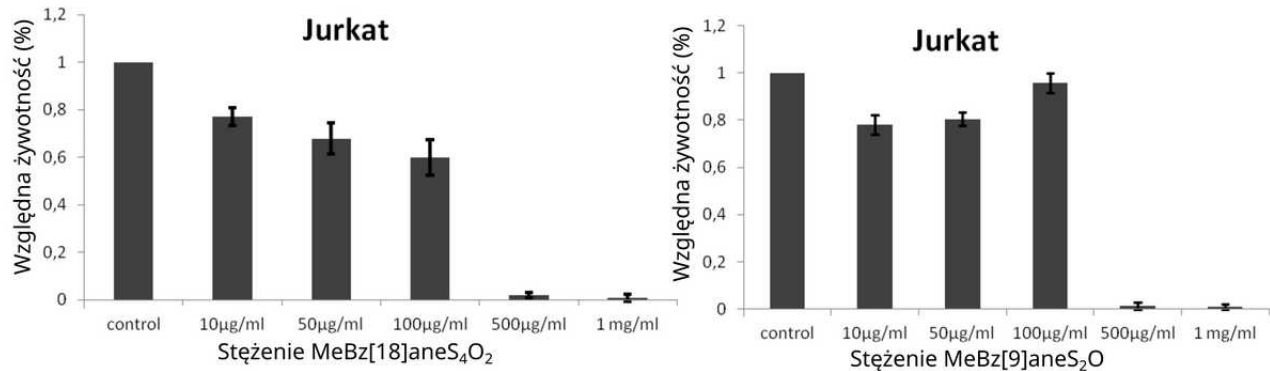
Komórki szczurzego glejaka *C6* były inkubowane z badanym związkiem przez 24 h, po czym były lizowane za pomocą buforu IP z dodatkiem mieszaniny inhibitorów proteaz. Próbkę były

rozdzielane w 8% żelu poliakrylamidowym, białka zostały przetransferowane na membranę nitrocelulozową w ciągu 10 min przy napięciu 25 V w urządzeniu Bio-Rad Trans-Blot Turbo System. Membrany były blokowane roztworem 5% odtłuszczonego mleka w TBS-T 0,5% i inkubowane z pierwszorzędowymi przeciwciałami anty-PARP (Cell Signaling Technology, #32563) i anty- β -aktyna HRP oraz przeciwciałami drugorzędowymi anty-mysimi (Millipore). Detekcja chemiluminescencyjna została przeprowadzona przy użyciu Immobilon Western HRP Substrate (Millipore), stosując klisze rentgenograficzne X-ray (Carestream, Kodak).

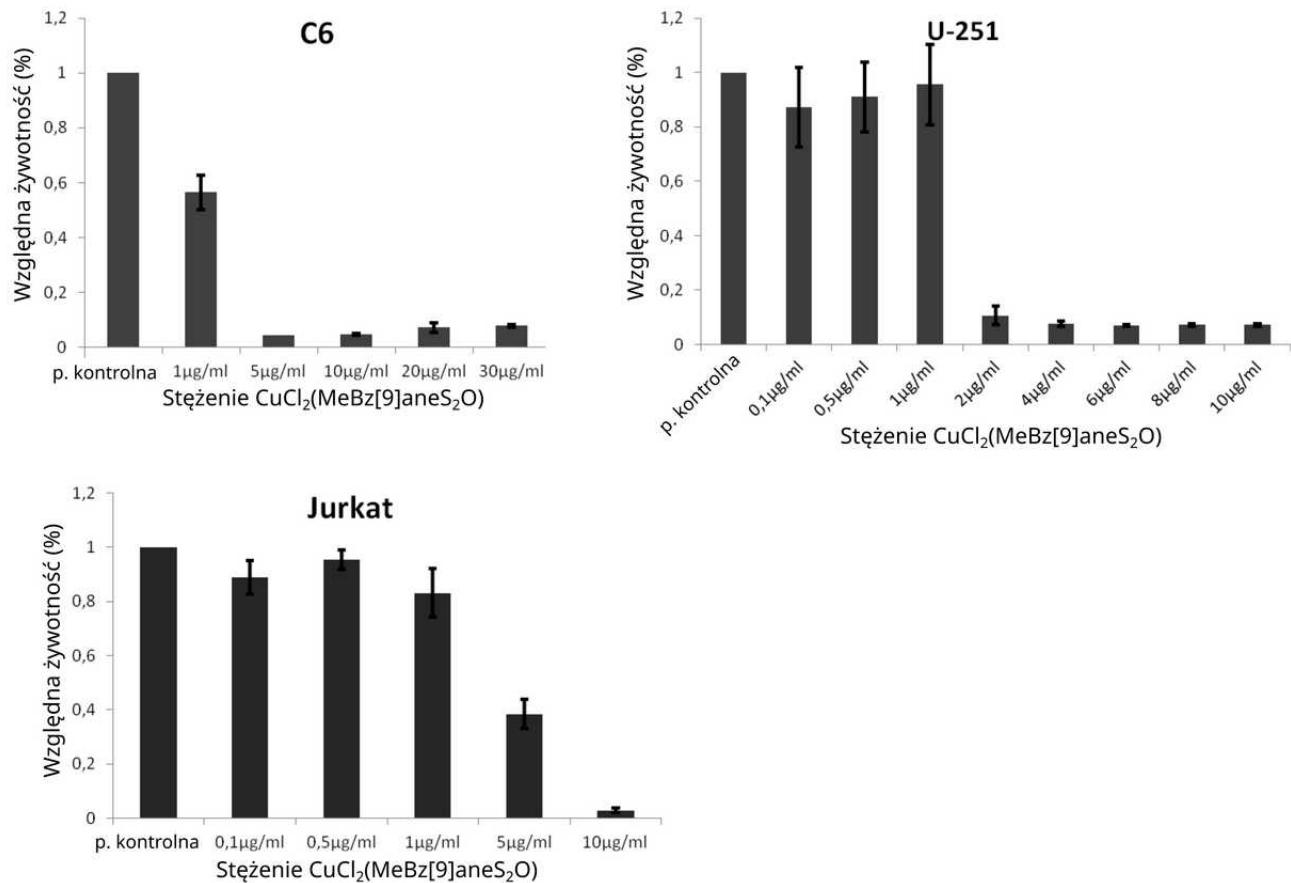
Związek MeBz[9]aneS₂O, jego dimeryczny kompleks (CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O))₂ (nazywany dalej dla uproszczenia CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O)), a także związek bis(MeBz)[18]aneS₄O₂ zostały przebadane pod kątem wpływu na rozwój linii komórek białaczkowych *Jurkat*. Przeprowadzono również próbę dla samego CuCl₂·2H₂O, oraz podanego łącznie MeBz[9]aneS₂O i CuCl₂·2H₂O, gdyż wcześniej stwierdzono, że kompleks CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O) nie jest trwały w obecności wody – podanie łącznie CuCl₂·2H₂O i MeBz[9]aneS₂O daje analogiczny efekt jak podanie kompleksu. Związek MeBz[9]aneS₂O oraz jego kompleks miedziowy CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O) zostały również przetestowane na liniach ludzkich komórek glejaka wielopostaciowego *U-251 MG* oraz szczurzych komórek glejaka *C6*. W każdym z przypadków badane związki były podawane do medium hodowlanego zawierającego komórki, w postaci odpowiednio obliczonych objętości roztworów (tak by uzyskać pożądane stężenie związku), sporządzanych z bazowego roztworu 10 mg związku (lub kompleksu) w 200 μ l DMSO (Sigma Aldrich), po jego 100 x rozcieńczeniu w medium RPMI1640.

7.5.2. Wyniki

Przeprowadzono test kolorymetryczny MTS dla związku bis(MeBz)[18]aneS₄O₂ i MeBz[9]aneS₂O na linii komórkowej białaczki ludzkiej *Jurkat*. Komórki inkubowano z testowanymi związkami przez 24 h, po czym sprawdzono żywotność komórek i wyznaczono wartości IC₅₀ (rys. 126). Otrzymane wartości IC₅₀ w przybliżeniu wynoszą 300 μ g/ml dla związku bis(MeBz)[18]aneS₄O₂ i 100 μ g/ml dla MeBz[9]aneS₂O.



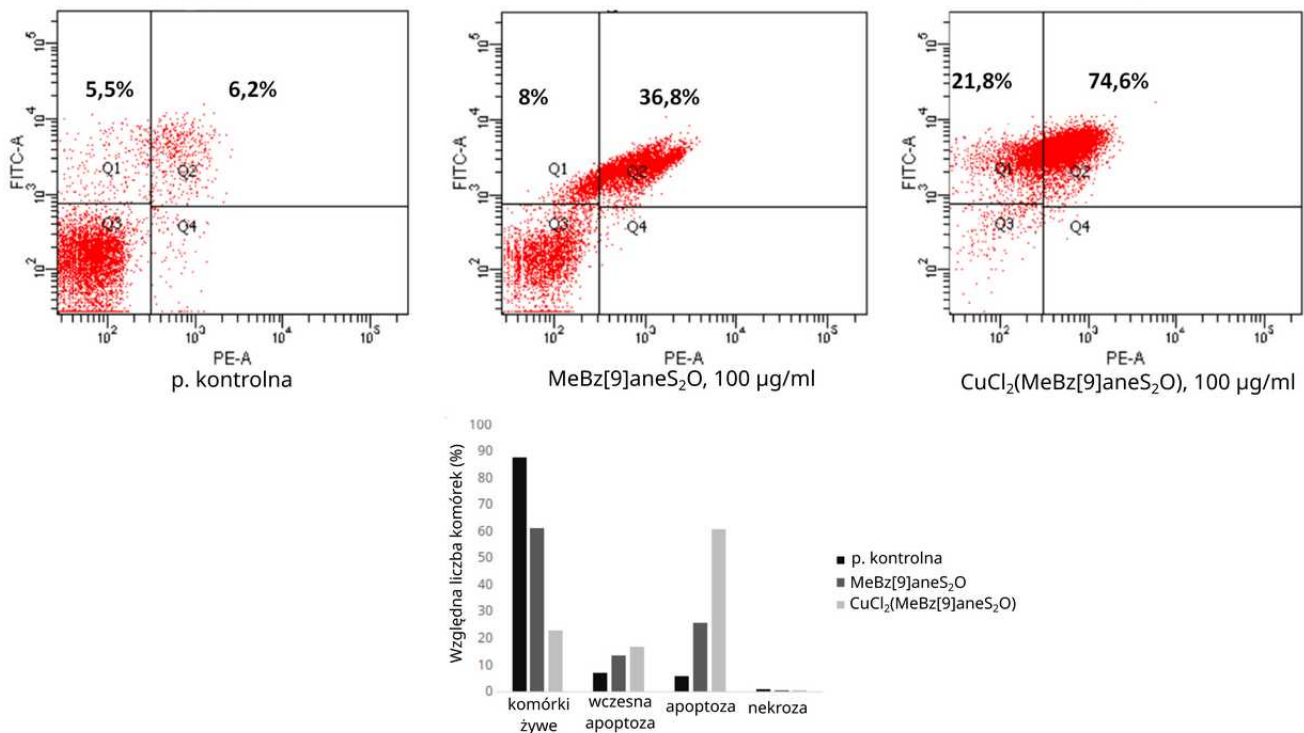
Rys. 126: Żywotność komórek linii Jurkat po 24 h traktowania związkami MeBz[18]aneS₄O₂ oraz MeBz[9]aneS₂O.



Rys. 127: Żywotność komórek linii Jurkat po 24 h traktowania kompleksem CuCl₂ z MeBz[9]aneS₂O.

Za pomocą testu oznaczenia aneksyny V/7-AAD stwierdzono indukowanie apoptotycznej śmierci komórek linii *Jurkat* w obecności związku MeBz[9]aneS₂O. Aneksyna V selektywnie barwi fosfatydyloserynę, która translokuje się z wewnętrznej części błony komórkowej do zewnętrznej części błony komórkowej w trakcie apoptozy¹⁵⁷.

Testy inkubacji komórek w obecności kompleksu CuCl₂ z MeBz[9]aneS₂O (rys. 127) wykazały znaczący wzrost aktywności biologicznej kompleksu miedziowego względem samego związku MeBz[9]aneS₂O. Ze względu na nietrwałość kompleksu w wodzie, prawdopodobnie występuje tu równomolowa mieszanina CuCl₂ i MeBz[9]aneS₂O, dla uproszczenia określana dalej mianem kompleksu. Wartość IC₅₀ w obecności kompleksu dla linii *Jurkat* wynosi 1,2 µg/ml, co stanowi ponad 80-krotny wzrost względem samego liganda. Sprawdzone również wpływ kompleksu na komórki linii glejaka ludzkiego *U-251* i szczurzego *C6*, wartości IC₅₀ wynoszą odpowiednio 1,7 µg/ml i 1,1 µg/ml.

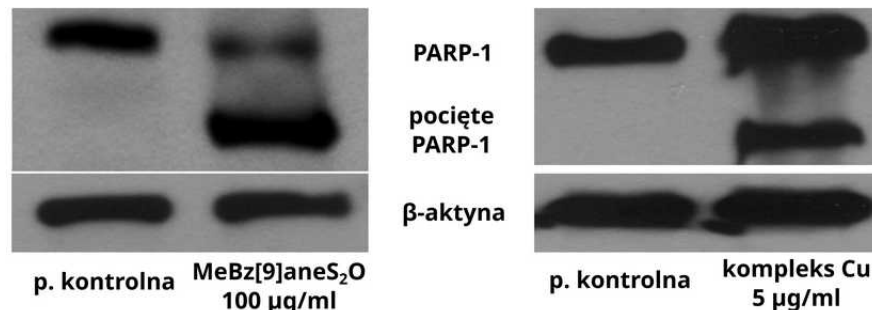


Rys. 128: Analiza metodą cytometrii przepływowej komórek białaczkowych *Jurkat* oznaczonych aneksyną V / jodkiem propidyny. Bramkowanie: Q1 – komórki we wczesnej fazie apoptozy, Q2 – komórki apoptotyczne, Q3 – komórki żywe, Q4 – komórki nekrotyczne.

Jak pokazano na rys. 128, populacja aneksyno-V pozytywnych komórek (apoptotycznych) w odniesieniu do próby kontrolnej wzrosła o 33,1% po inkubacji ich w obecności 100 µg/ml związku

MeBz[9]aneS₂O oraz o 84,7% po inkubacji ich w obecności 100 µg/ml kompleksu CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O).

Kolejnym markerem apoptotycznej śmierci komórek jest cięcie białka PARP-1, które zostało zaobserwowane w linii *Jurkat* po 24 h inkubacji w obecności 100 µg/ml związku MeBz[9]aneS₂O, oraz dla inkubacji z 5 µg/ml kompleksu CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O) co potwierdzono testem western-blot (rys. 129).



Rys. 129: Analiza western-blot cięcia białka PARP-1 w komórkach linii *Jurkat* po 24 h inkubacji ze związkiem MeBz[9]aneS₂O i kompleksem CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O).

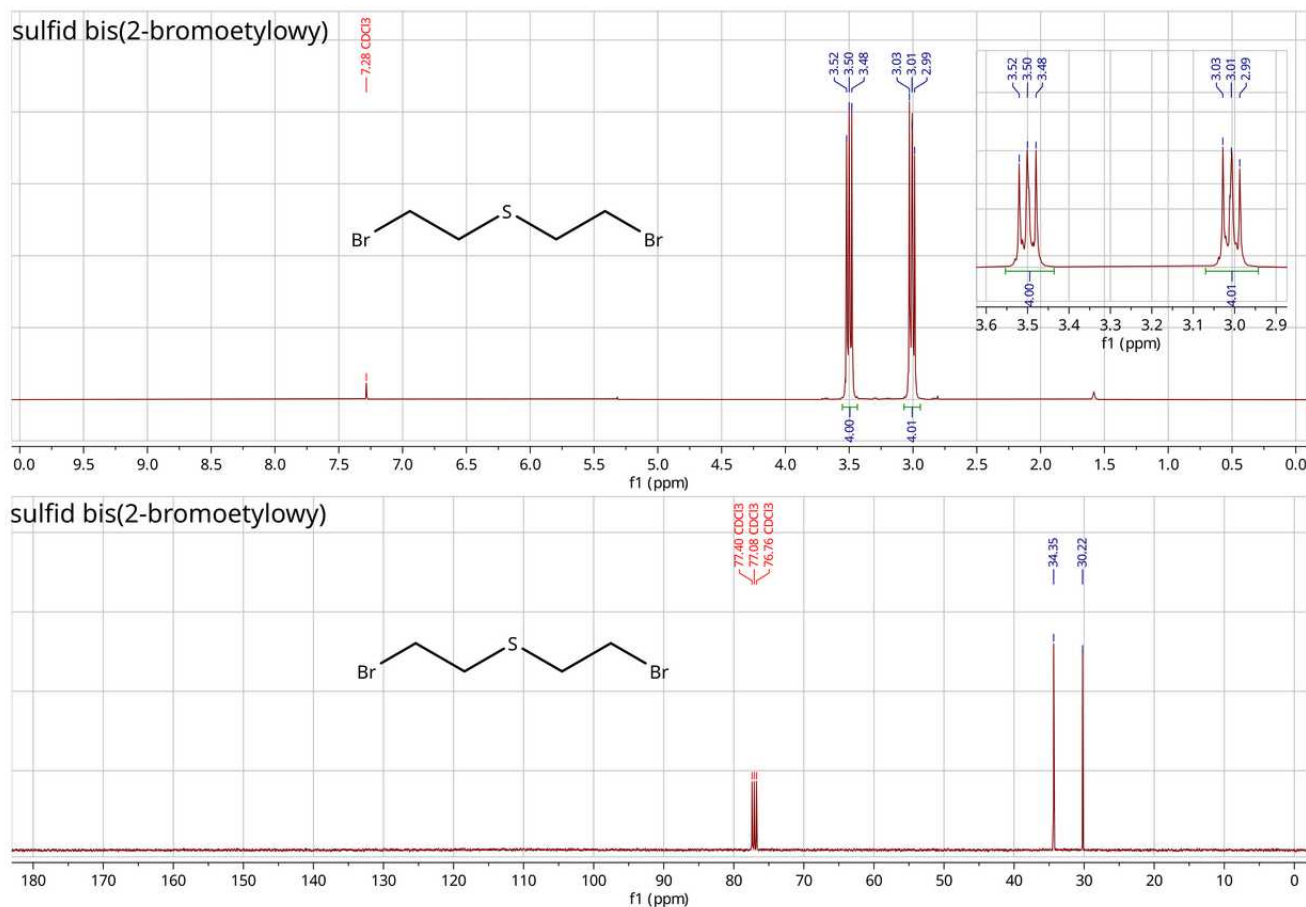
Podsumowanie badań biologicznych

Przeprowadzone testy wykazały niską aktywność biologiczną związku bis(MeBz)[18]aneS₄O₂. W przypadku związku MeBz[9]aneS₂O zaobserwowano zdecydowany efekt cytotoksyczny oraz indukowanie apoptozy w komórkach linii *Jurkat*. Efekt cytotoksyczny oraz zdolność indukowania apoptozy w przypadku kompleksu CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O) są znacznie silniejsze niż dla samego liganda, przy czym osiągnięta wartość IC₅₀ wynosi odpowiednio 1,2 µg/ml, 1,1 µg/ml i 1,7 µg/ml wobec linii komórkowych *Jurkat*, *C6* i *U-251*. Otrzymana dla kompleksu wartość IC₅₀ = 1,2 µg/ml (dla linii komórkowej *Jurkat*) odpowiada 3,3 µmol/dm³ (dla masy molowej kompleksu zgodnej ze wzorem CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O)) lub 1,7 µmol/dm³ (dla masy molowej dimeru (CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O))₂) i jest zbliżona do znanych, silnych cytotoksyków jak cisplatyna, której IC₅₀ = 1,9 µmol/dm³ (dla linii komórkowej *Jurkat*)¹⁵⁸.

7.6. Widma NMR prekursorów

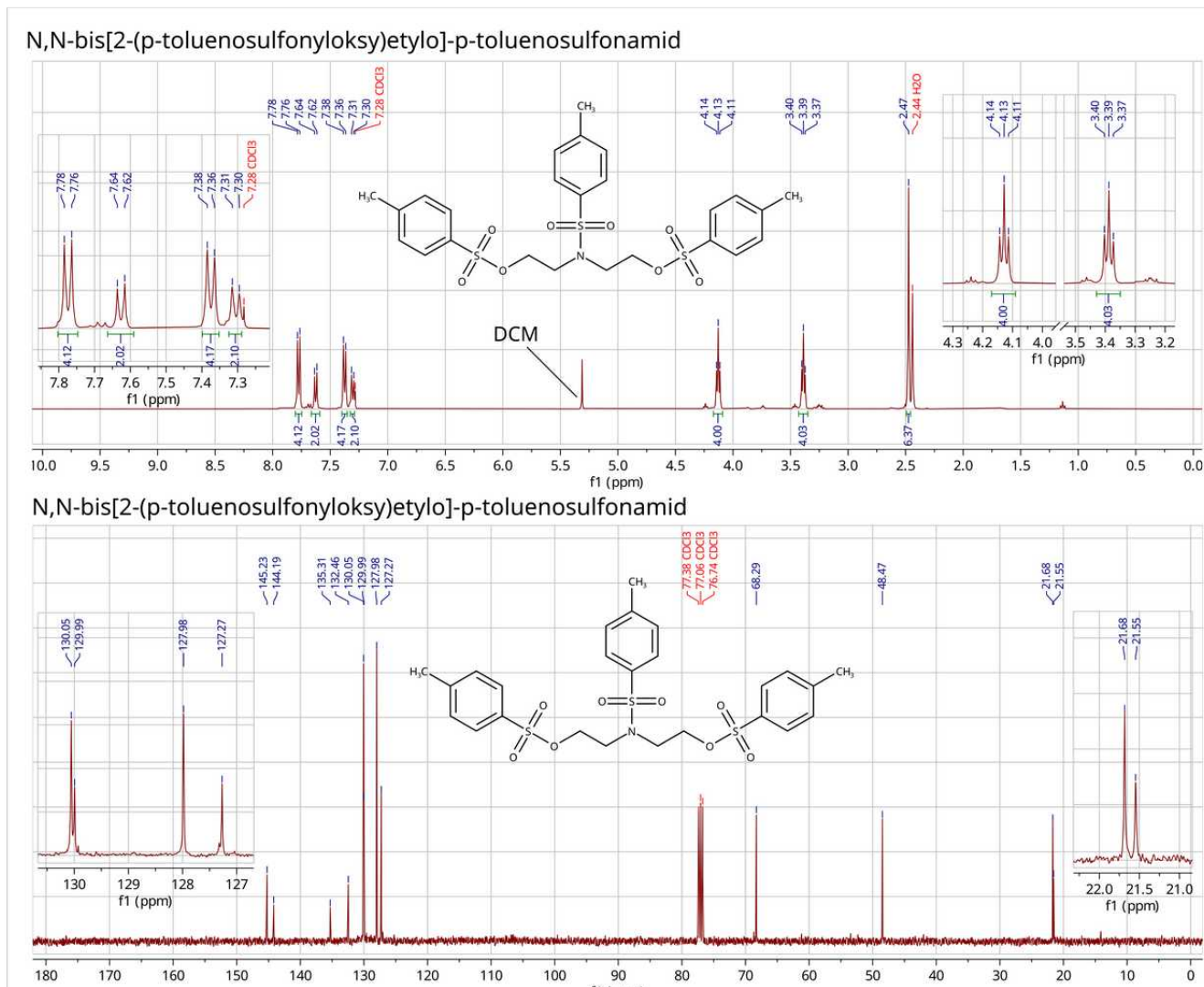
W rozdziale tym przedstawiono widma NMR otrzymanych prekursorów związków tiamakrocyklicznych, oraz pozostałych związków, których syntezy opisano w rozdziale 7.2.

7.6.1. Widma ^1H i ^{13}C NMR sulfidu bis(2-bromoetylowego)



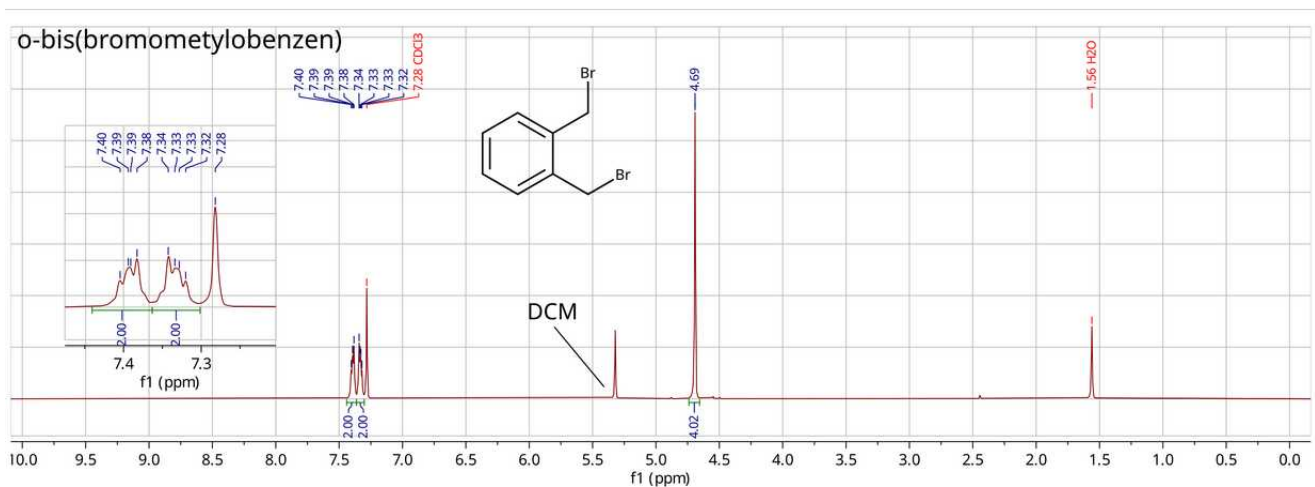
Rys. 130: Widma ^1H i ^{13}C NMR sulfidu bis(2-bromoetylowego) wykonane w CDCl_3 .

7.6.2. Widma ^1H i ^{13}C NMR tosylowanej dietanolaminy



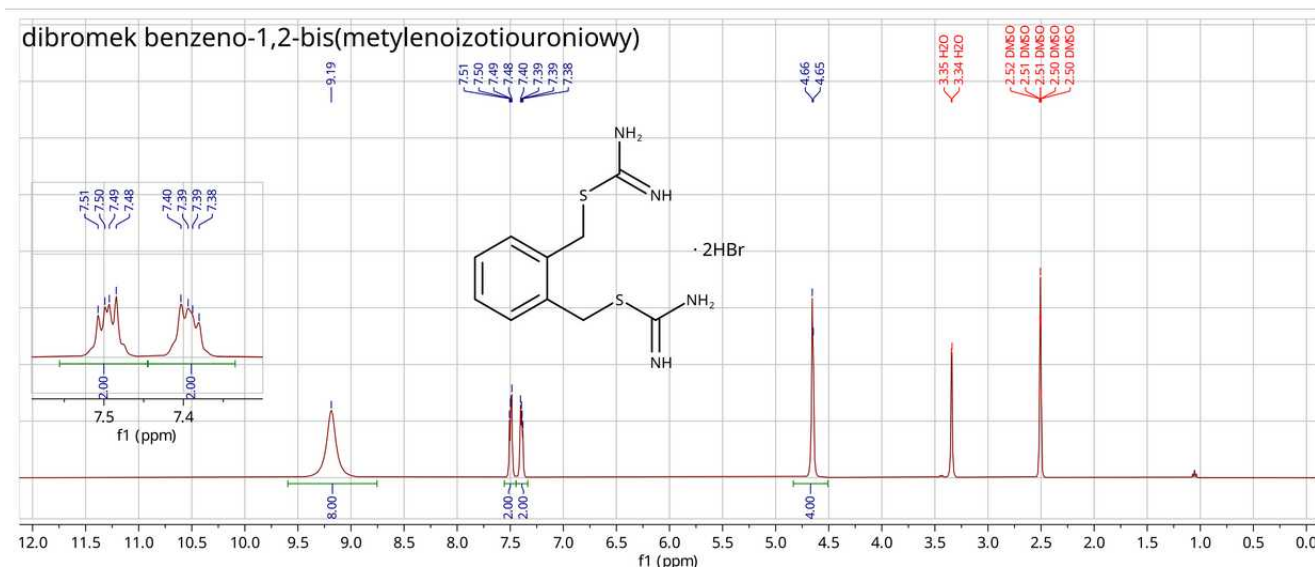
Rys. 131: Widma ^1H i ^{13}C NMR N,N-bis[2-(p-toluenosulfonyloksy)etylo]-p-toluenosulfonamidu wykonane w CDCl_3 .

7.6.3. Widmo ^1H NMR 1,2-bis(bromometylo)benzenu



Rys. 132: Widmo ^1H NMR 1,2-bis(bromometylo)benzenu wykonane w CDCl_3 .

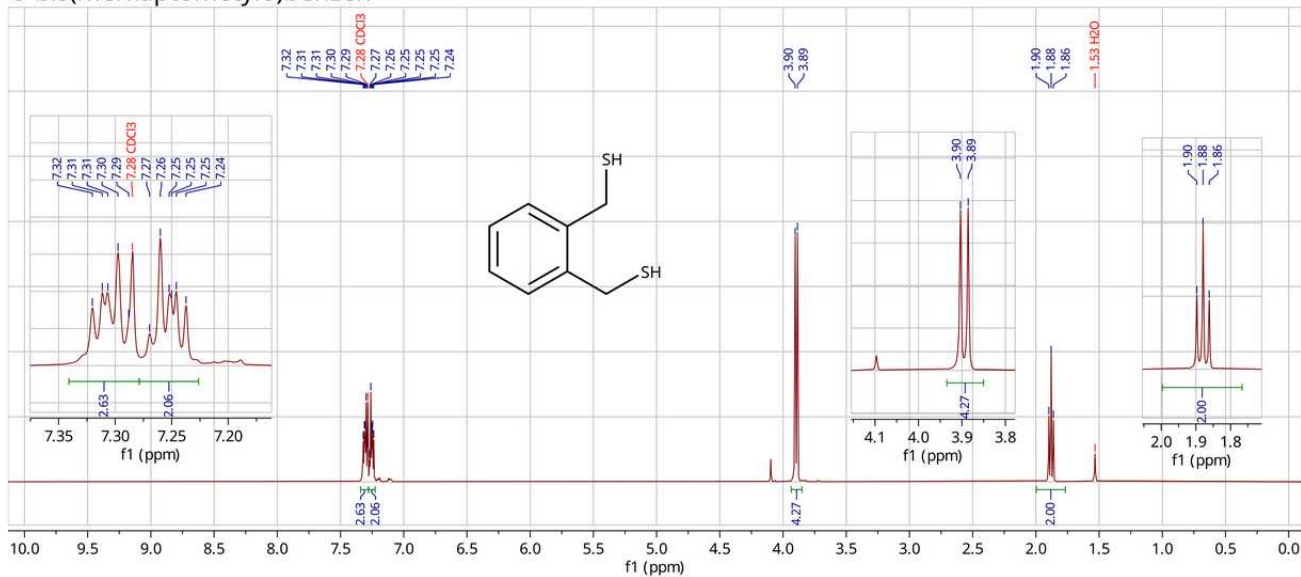
7.6.4. Widmo ^1H dibromku benzeno-1,2-bis(metyloizotiouroniowego)



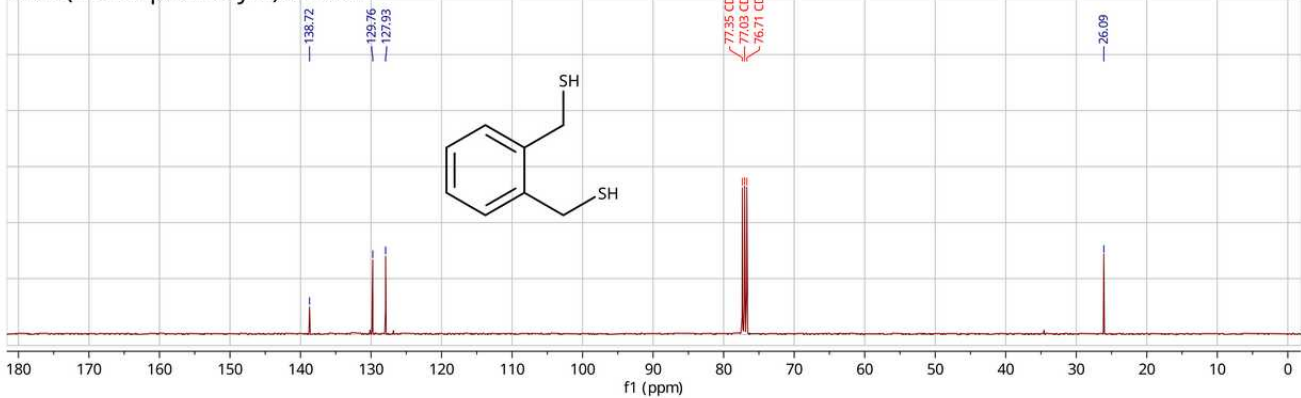
Rys. 133: Widmo ^1H NMR soli izotiouroniowej otrzymanej z 1,2-bis(bromometylo)benzenu wykonane w DMSO-d_6 .

7.6.5. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(merkaptometylo)benzenu

o-bis(merkaptometylo)benzen



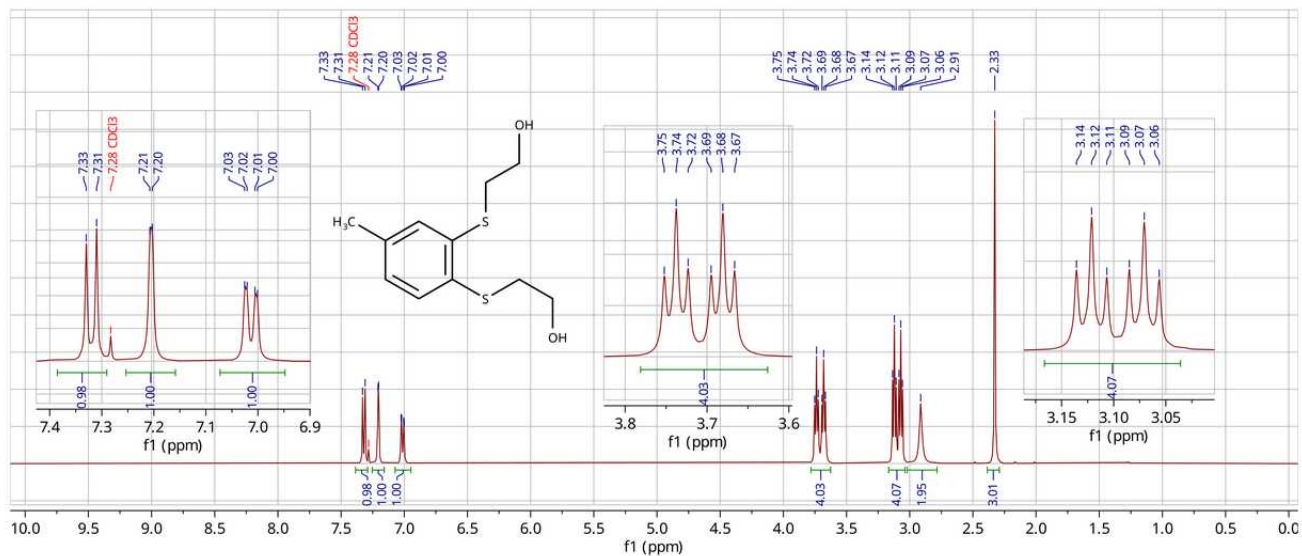
o-bis(merkaptometylo)benzen



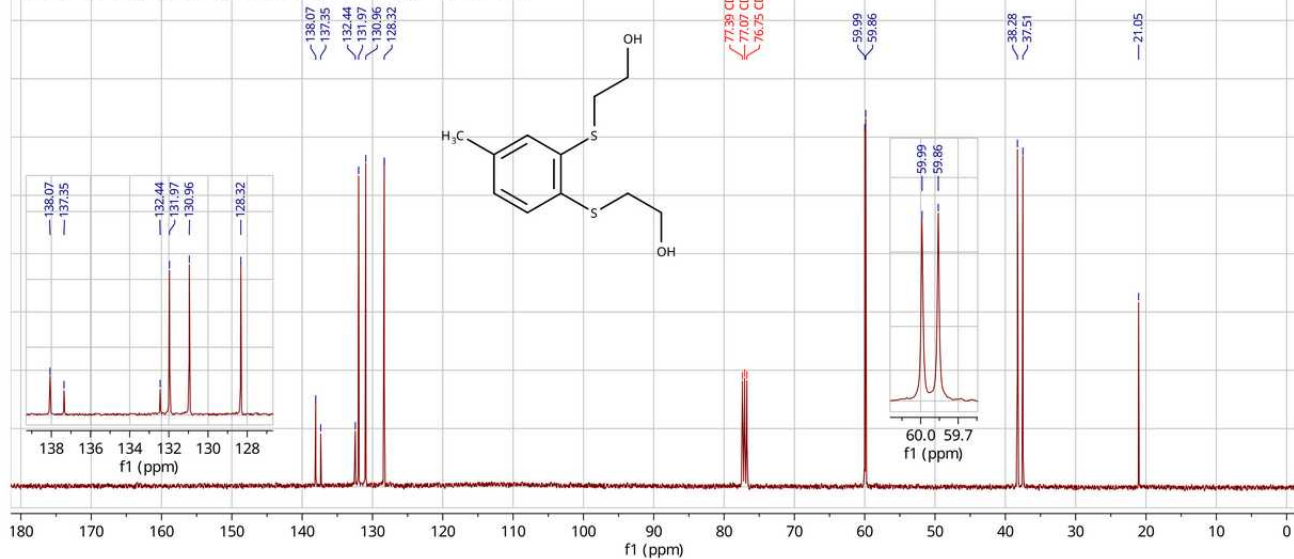
Rys. 134: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(merkaptometylo)benzenu wykonane w CDCl_3 .

7.6.6. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu

1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzen



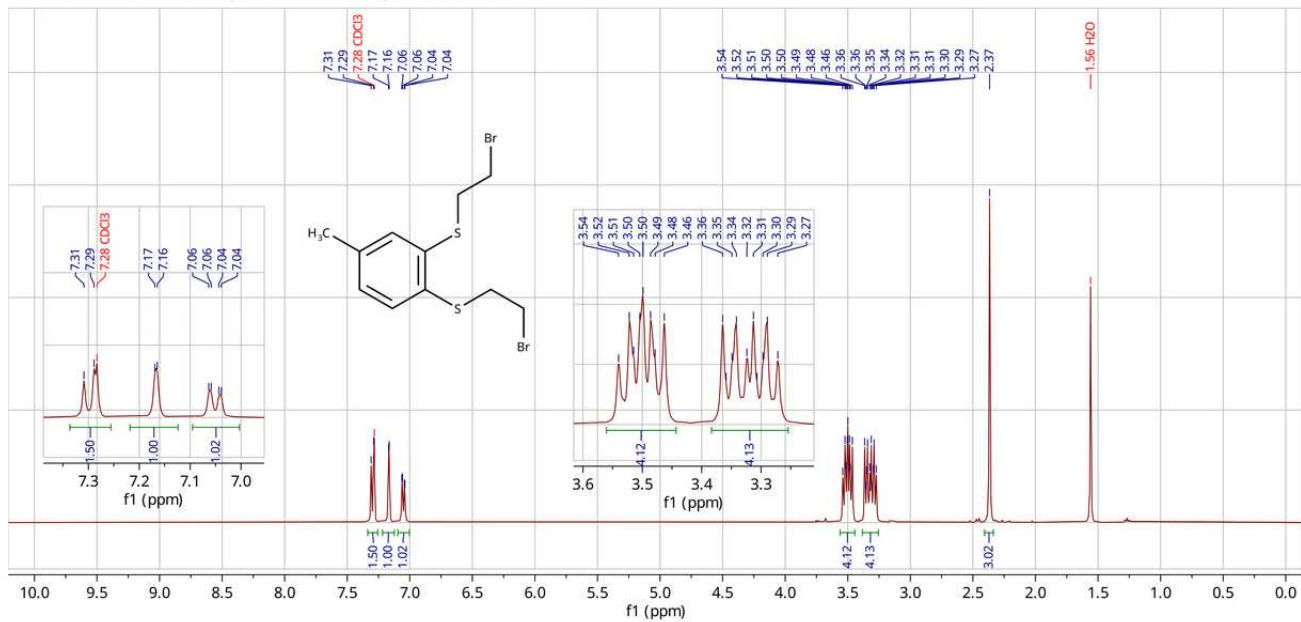
1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzen



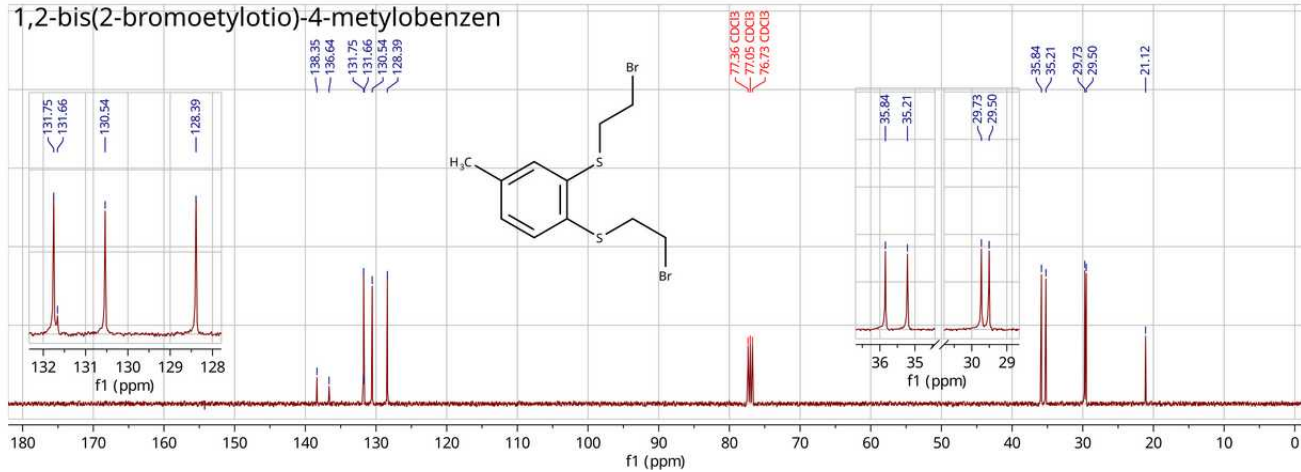
Rys. 135: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-hydroksyetylotio)-4-metylobenzenu wykonane w CDCl_3 .

7.6.8. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu

1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzen



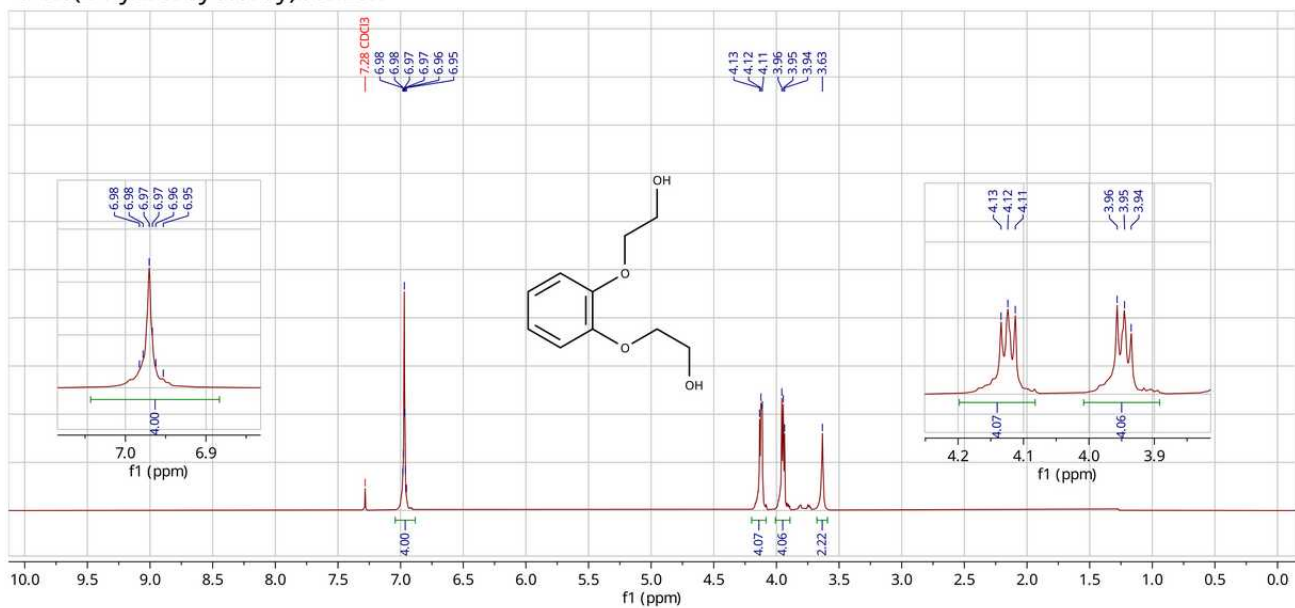
1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzen



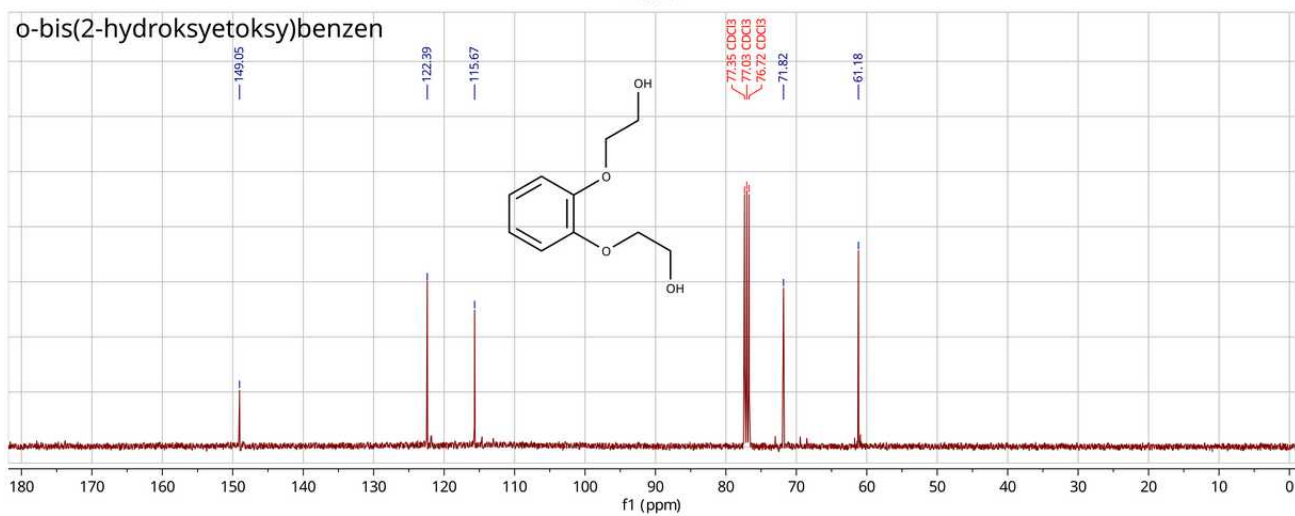
Rys. 137: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzenu wykonane w CDCl_3 .

7.6.9. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-hydroksyetoksy)benzenu

o-bis(2-hydroksyetoksy)benzen



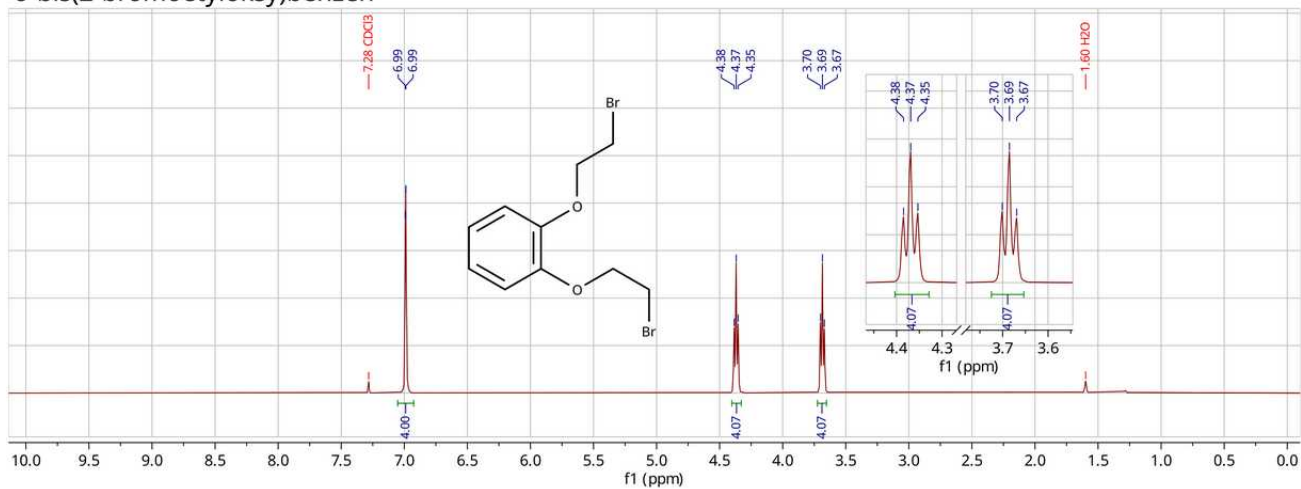
o-bis(2-hydroksyetoksy)benzen



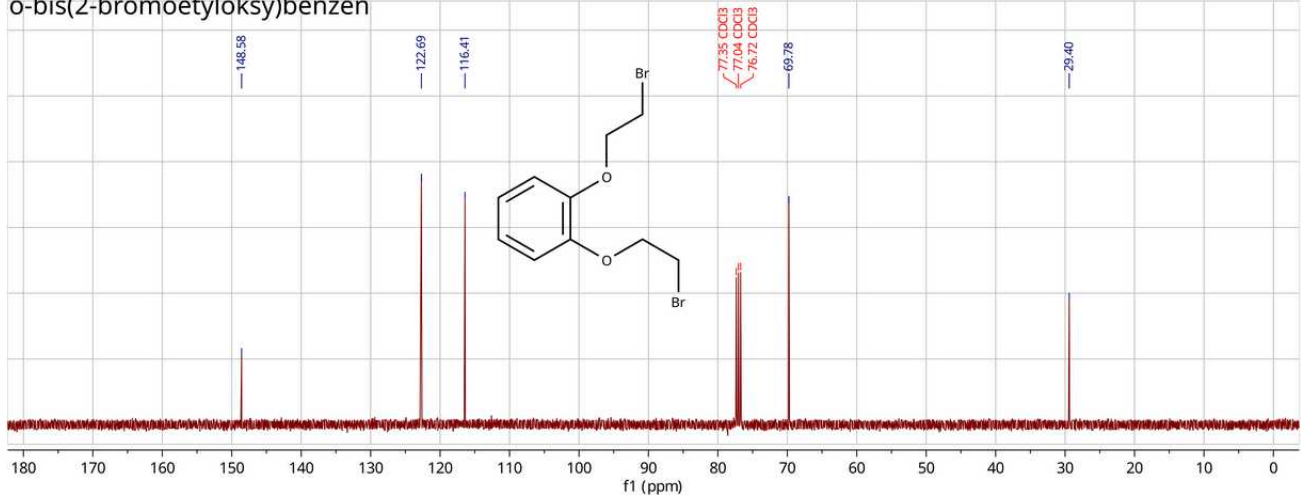
Rys. 138: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-hydroksyetoksy)benzenu wykonane w CDCl_3 .

7.6.10. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-bromoetoksy)benzenu

o-bis(2-bromoetyloksy)benzen



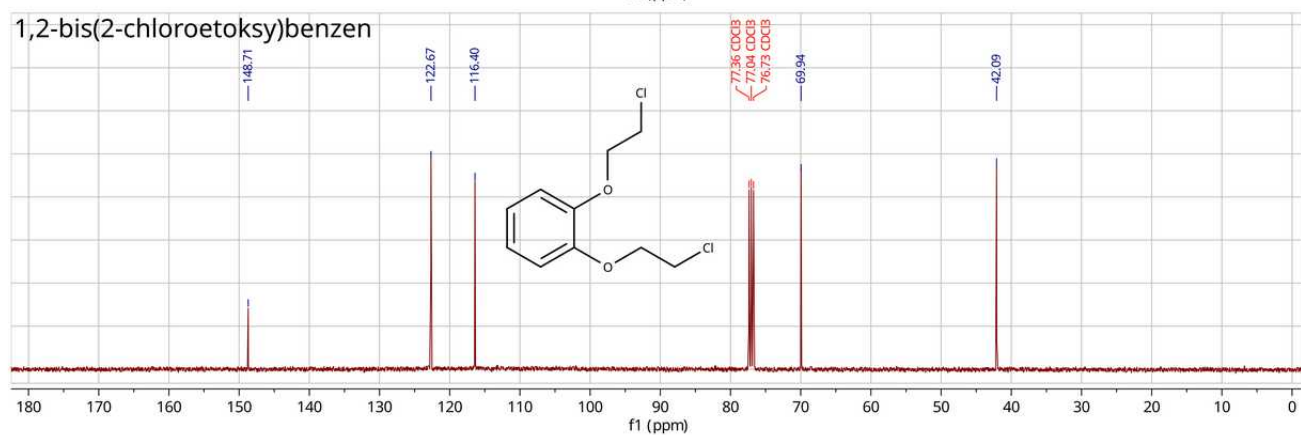
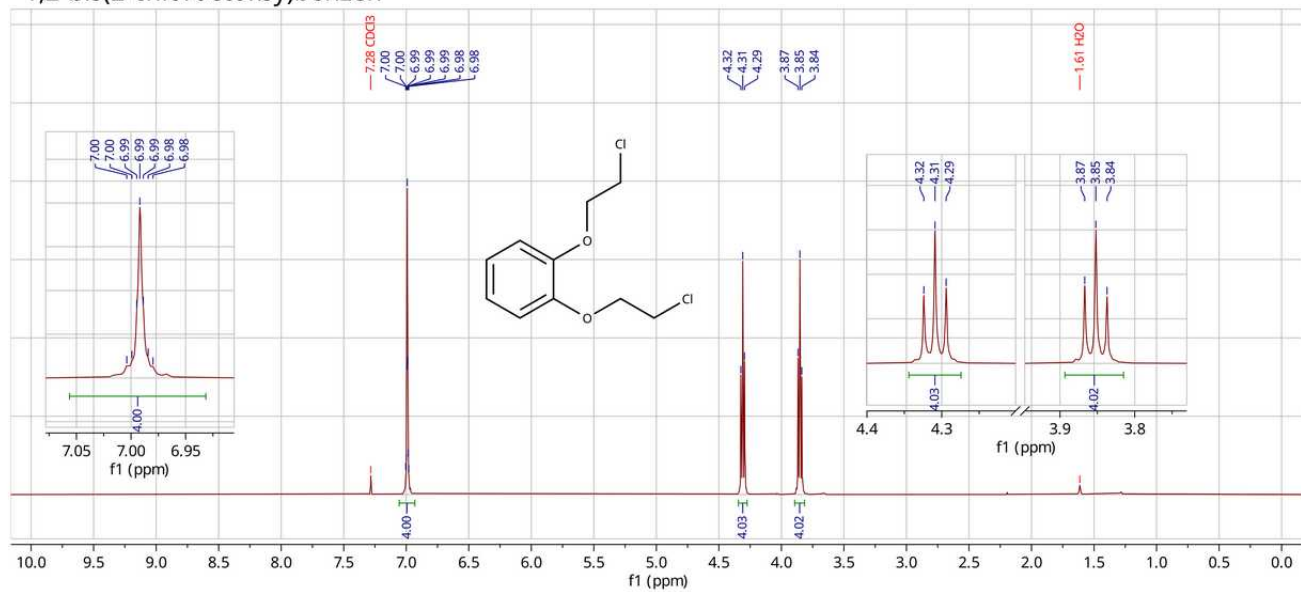
o-bis(2-bromoetyloksy)benzen



Rys. 139: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-bromoetoksy)benzenu wykonane w CDCl_3 .

7.6.11. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzenu

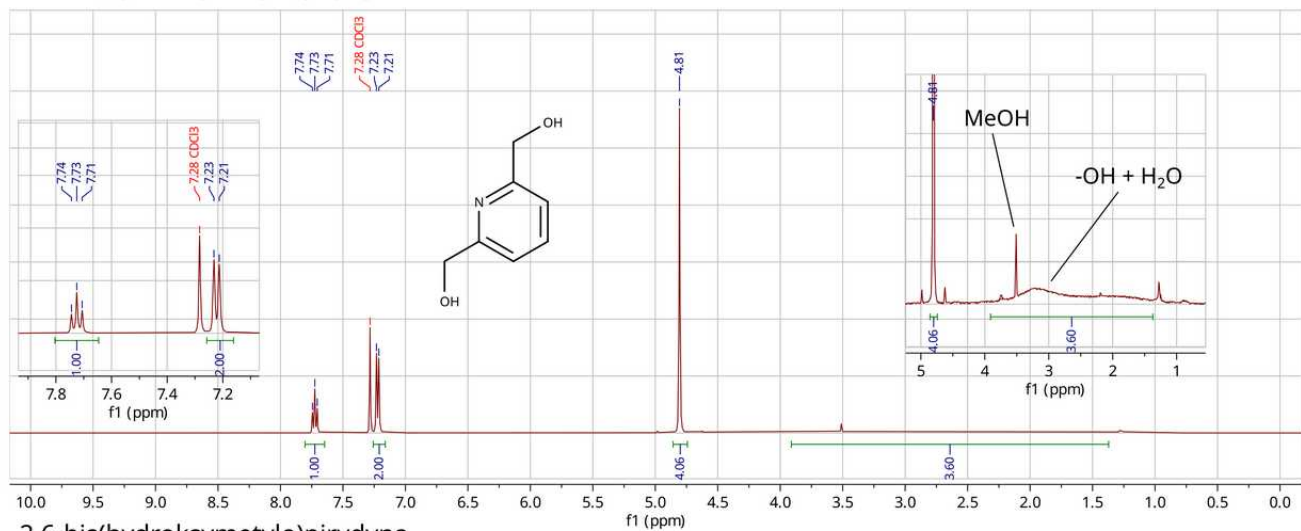
1,2-bis(2-chloroetoksy)benzen



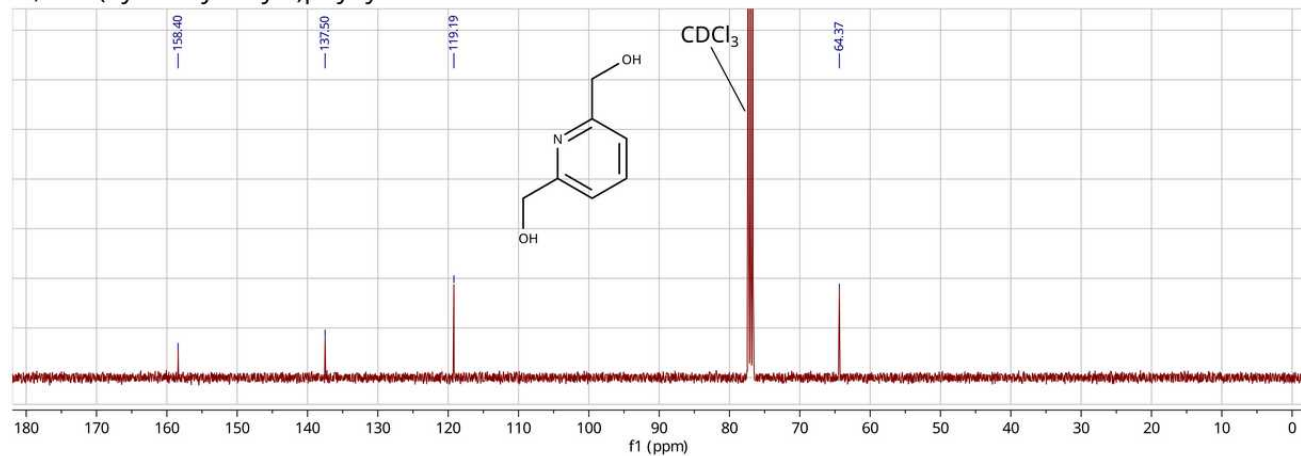
Rys. 140: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-chloroetoksy)benzenu wykonane w CDCl_3 .

7.6.12. Widma ^1H i ^{13}C NMR 2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyny

2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyna

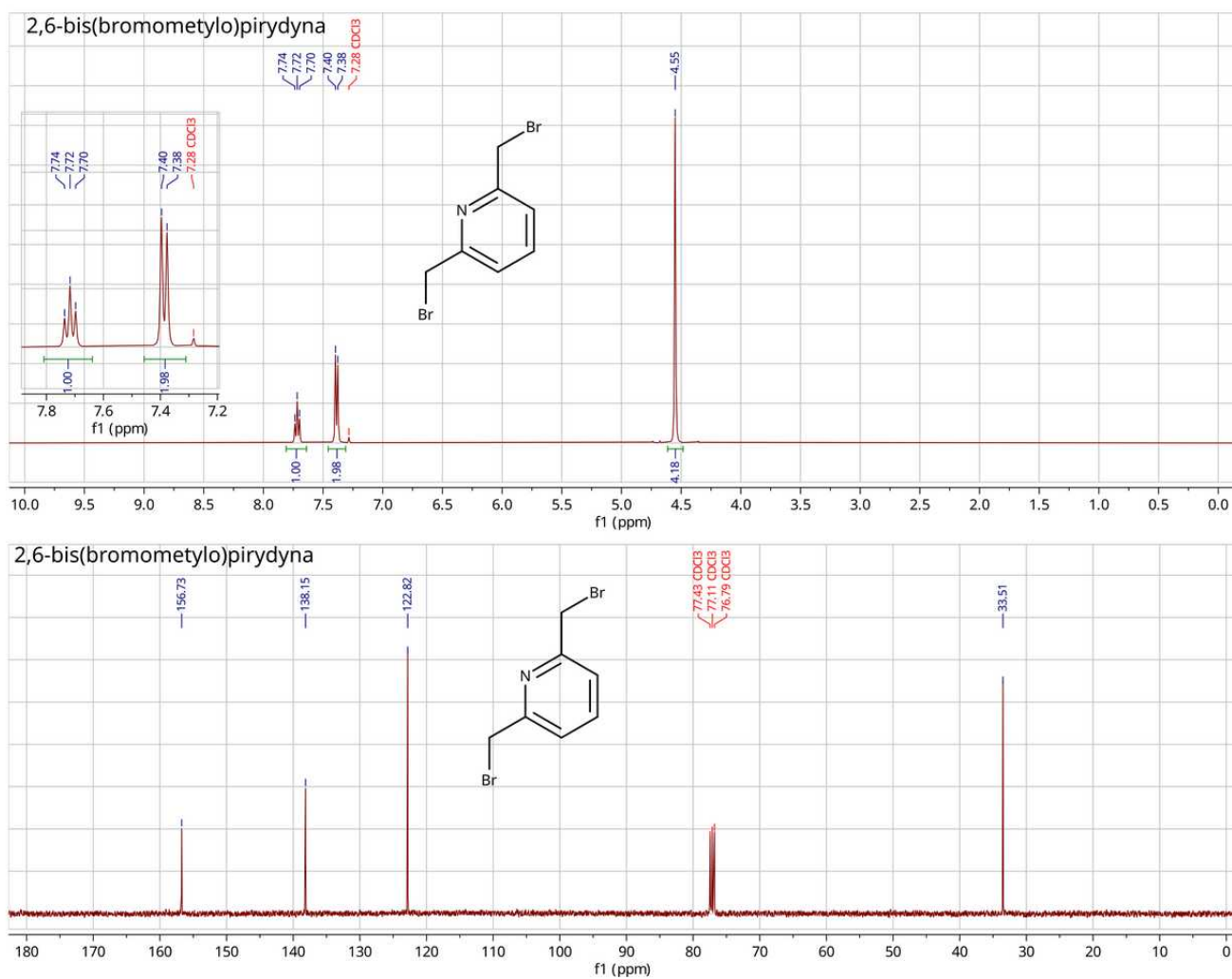


2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyna



Rys. 141: Widma ^1H i ^{13}C NMR 2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyny wykonane w CDCl_3 .

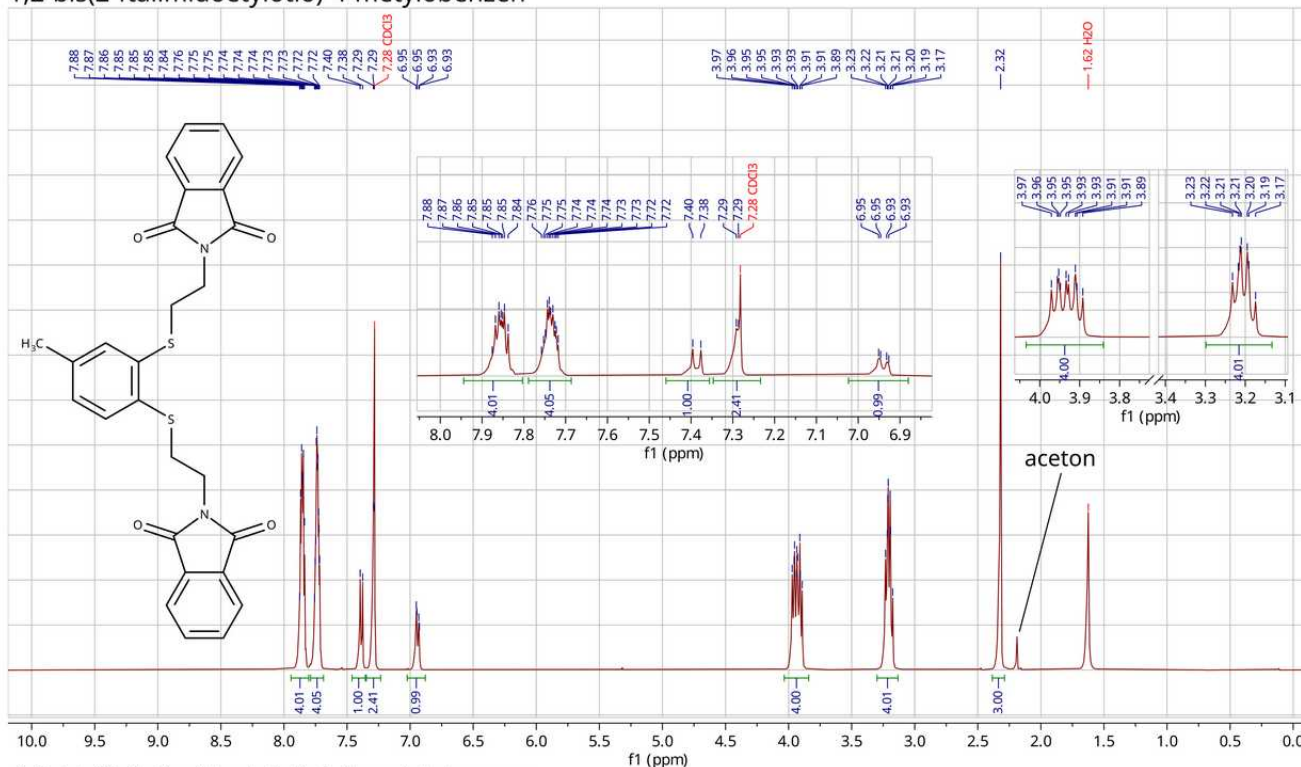
7.6.13. Widma ^1H i ^{13}C NMR 2,6-bis(bromometylo)pirydyny



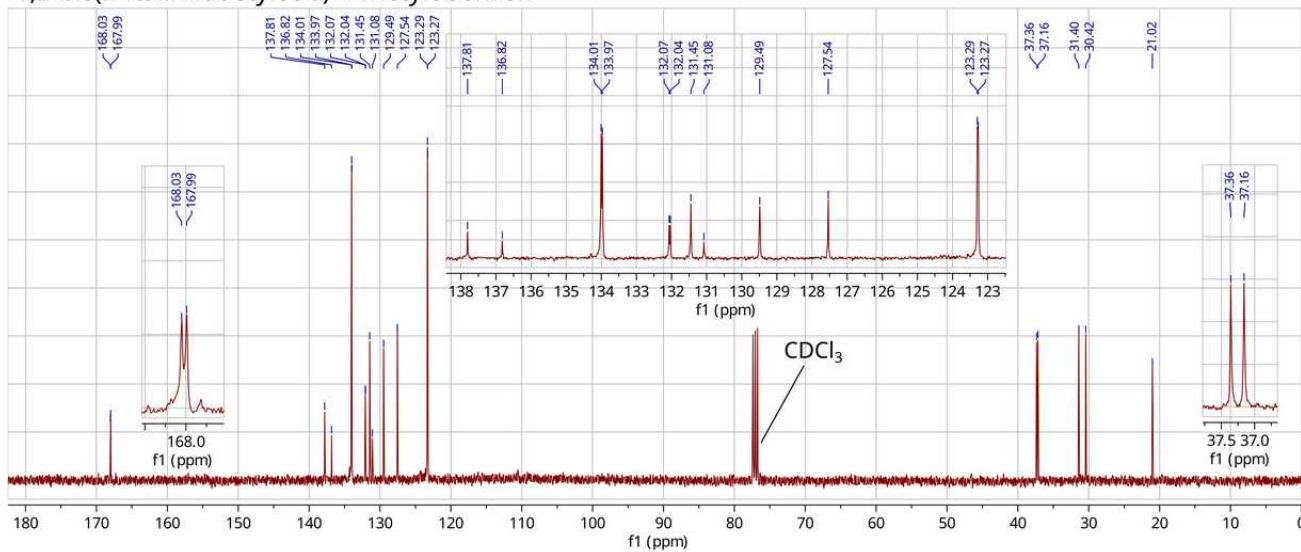
Rys. 142: Widma ^1H i ^{13}C NMR 2,6-bis(bromometylo)pirydyny wykonane w CDCl_3 .

7.6.14. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzenu

1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzen



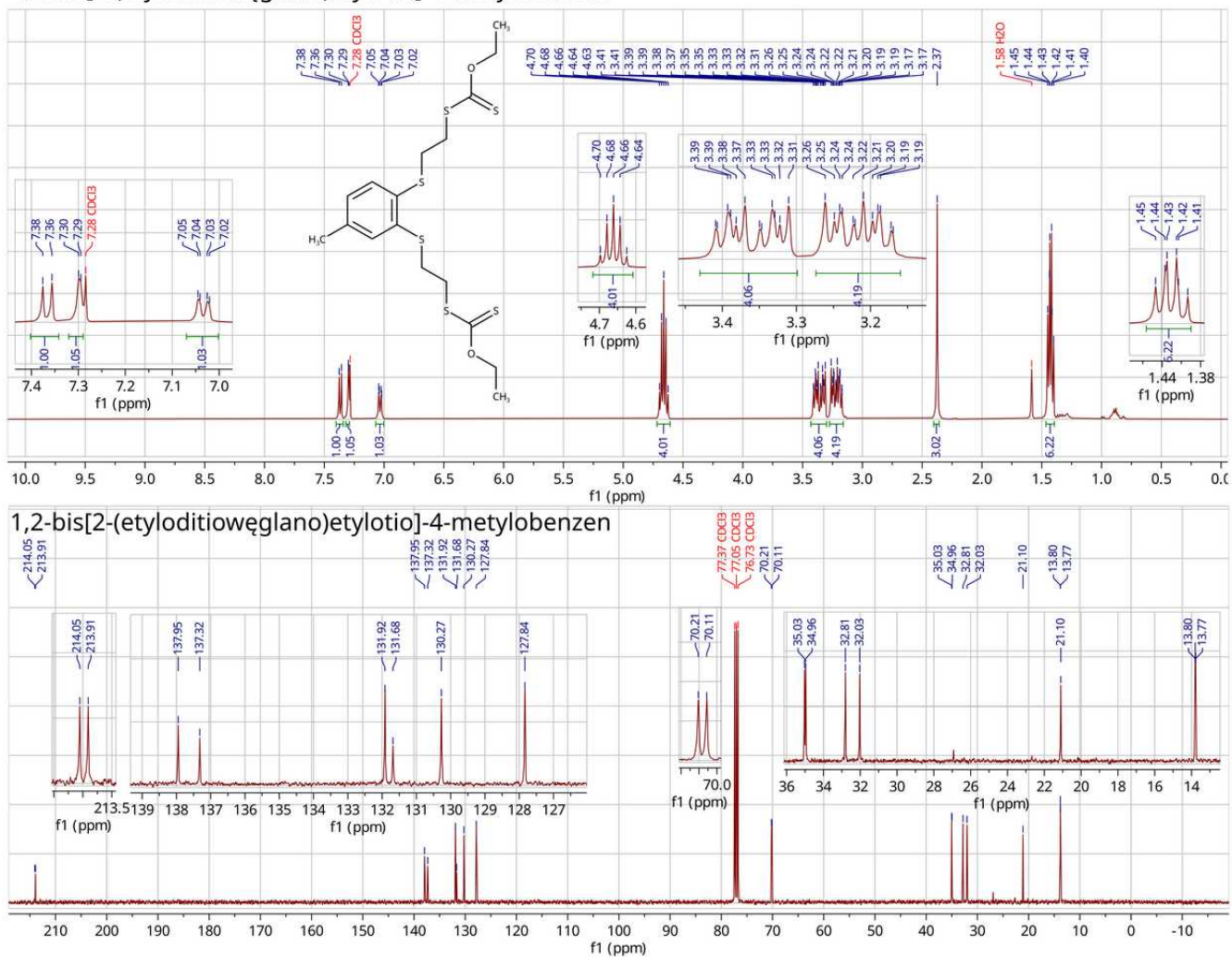
1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzen



Rys. 143: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis(2-ftalimidoetylotio)-4-metylobenzenu wykonane w CDCl_3 .

7.6.15. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis[2-(etyloditiowęglano)etylotio]-4-metylobenzenu

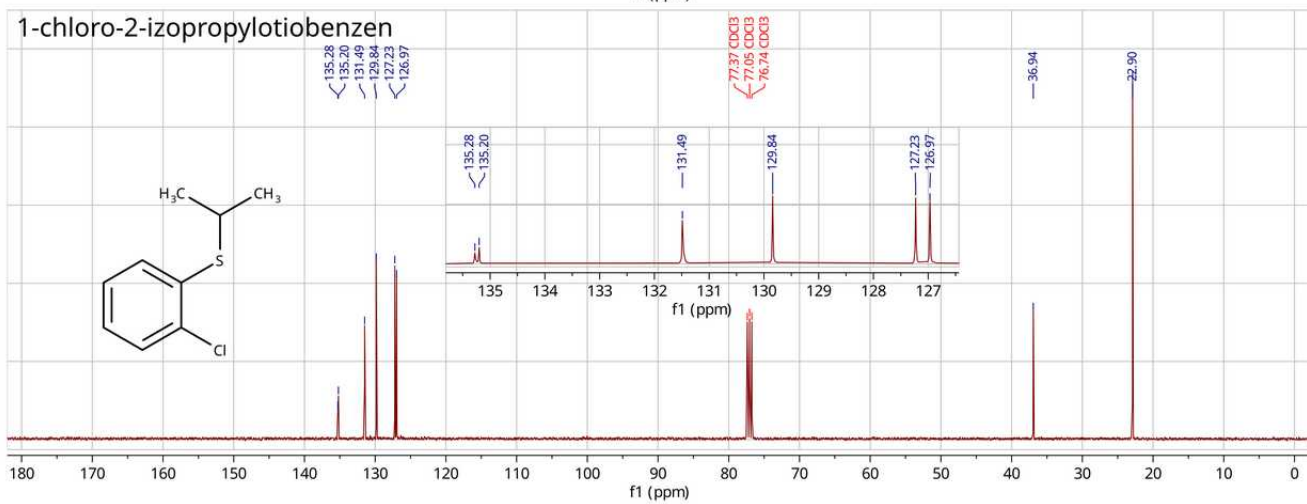
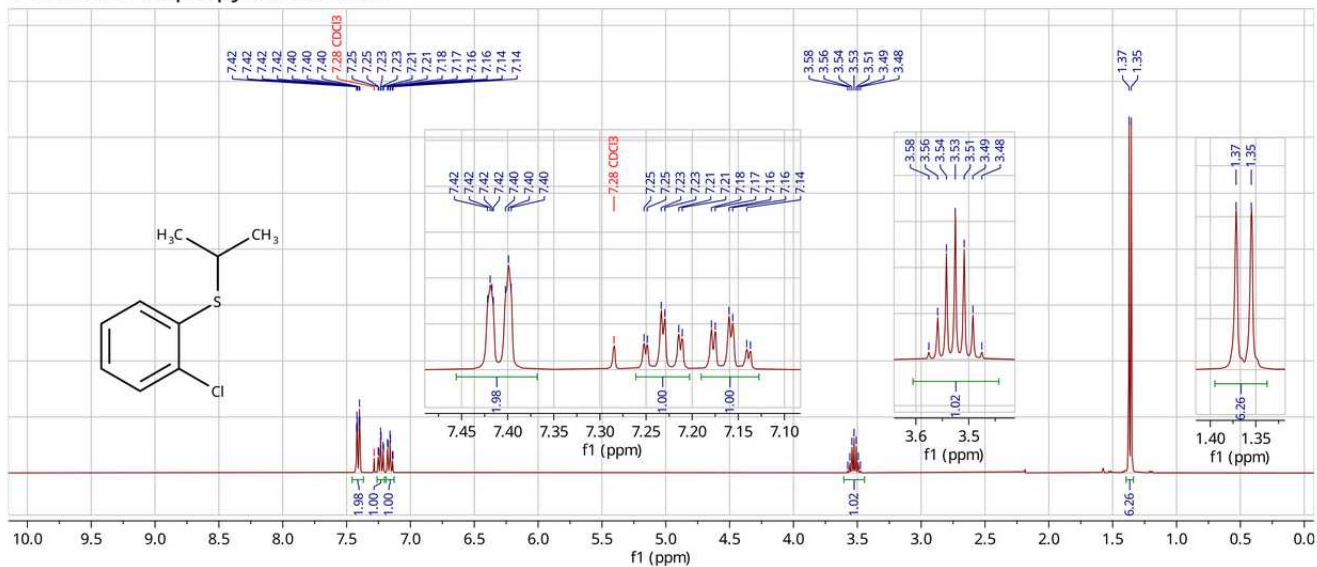
1,2-bis[2-(etyloditiowęglano)etylotio]-4-metylobenzen



Rys. 144: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis[2-(etyloditiowęglano)etylotio]-4-metylobenzenu wykonane w CDCl_3 .

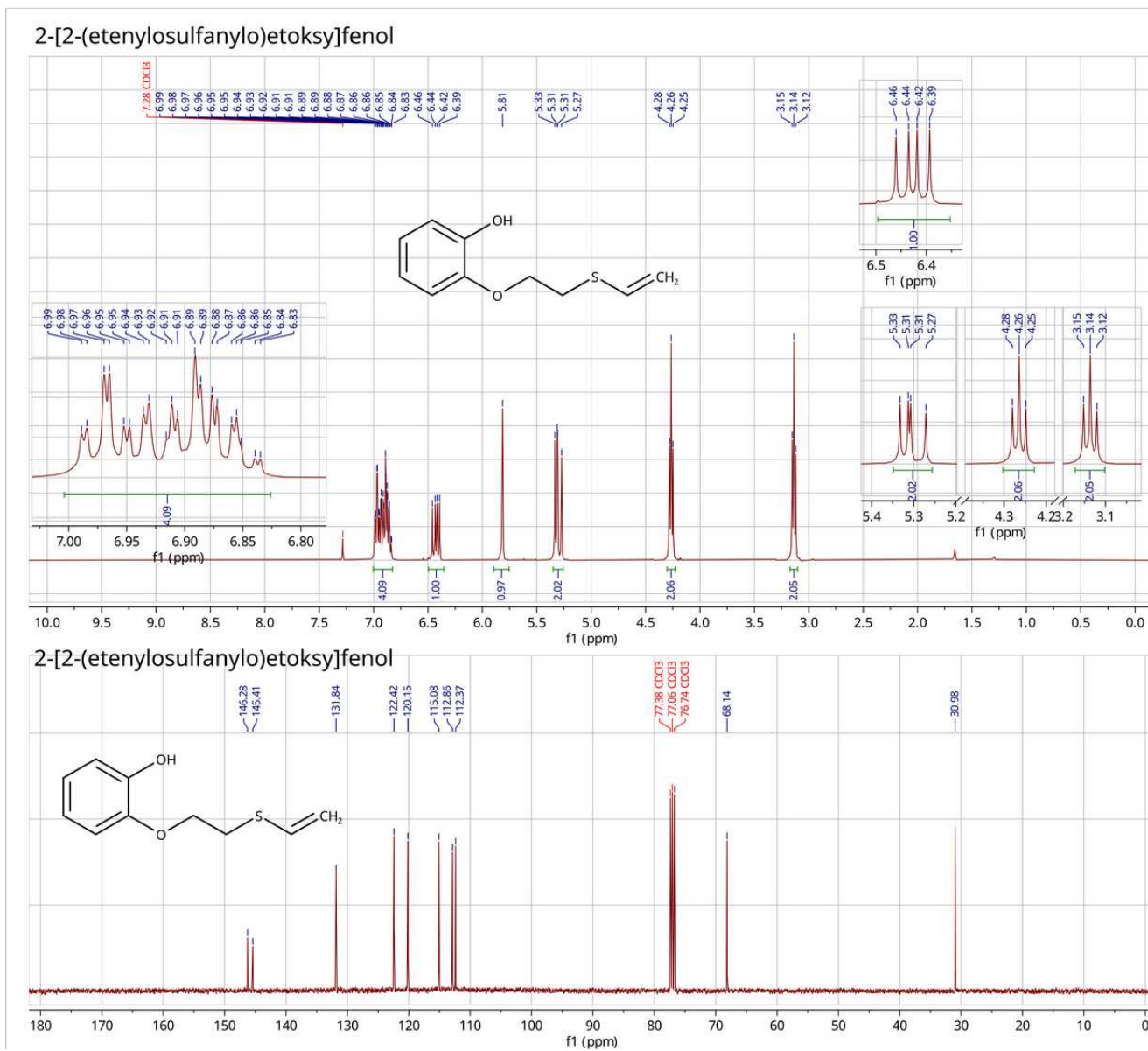
7.6.16. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1-chloro-2-izopropylotiobenzenu

1-chloro-2-izopropylotiobenzen



Rys. 145: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1-chloro-2-izopropylotiobenzenu wykonane w CDCl_3 .

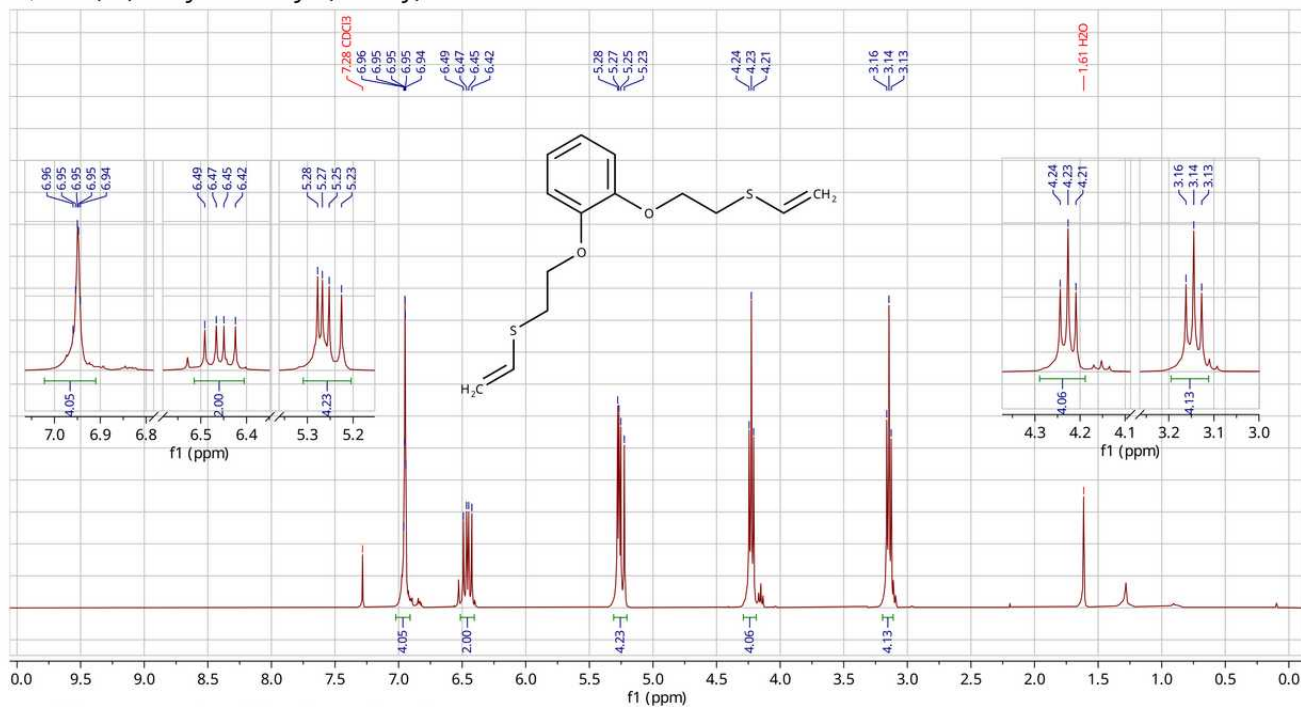
7.6.17. Widma ^1H i ^{13}C NMR 2-[2-(etenylsulfanylo)etoksy]fenolu



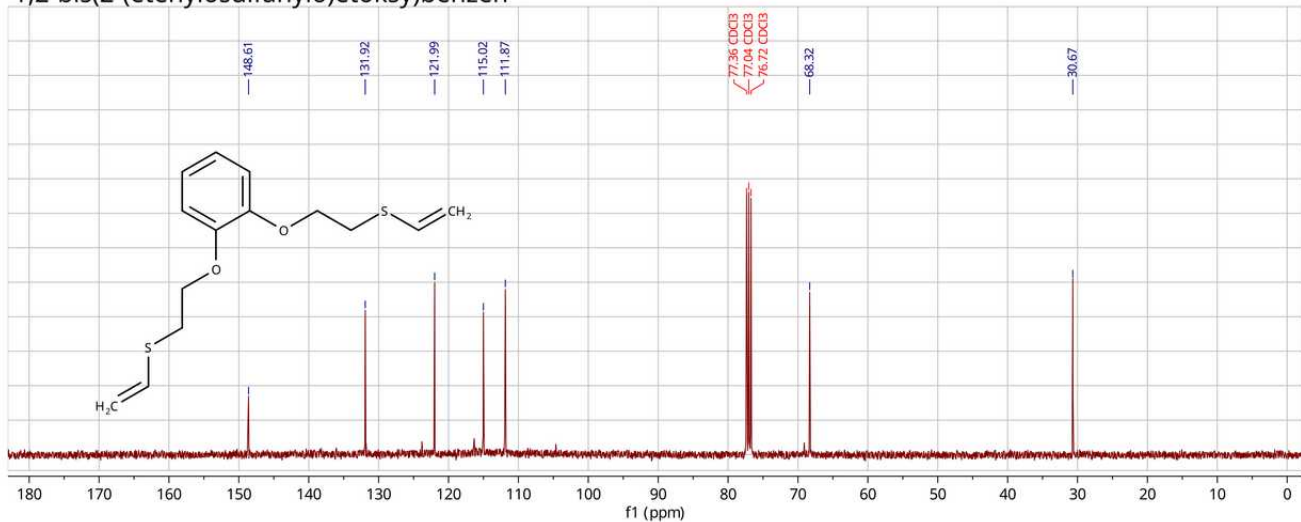
Rys. 146: Widma ^1H i ^{13}C NMR 2-[2-(etenylsulfanylo)etoksy]fenolu wykonane w CDCl_3 .

7.6.18. Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis[2-(etenylsulfanylo)etoksy]benzenu

1,2-bis(2-(etenylsulfanylo)etoksy)benzen



1,2-bis(2-(etenylsulfanylo)etoksy)benzen

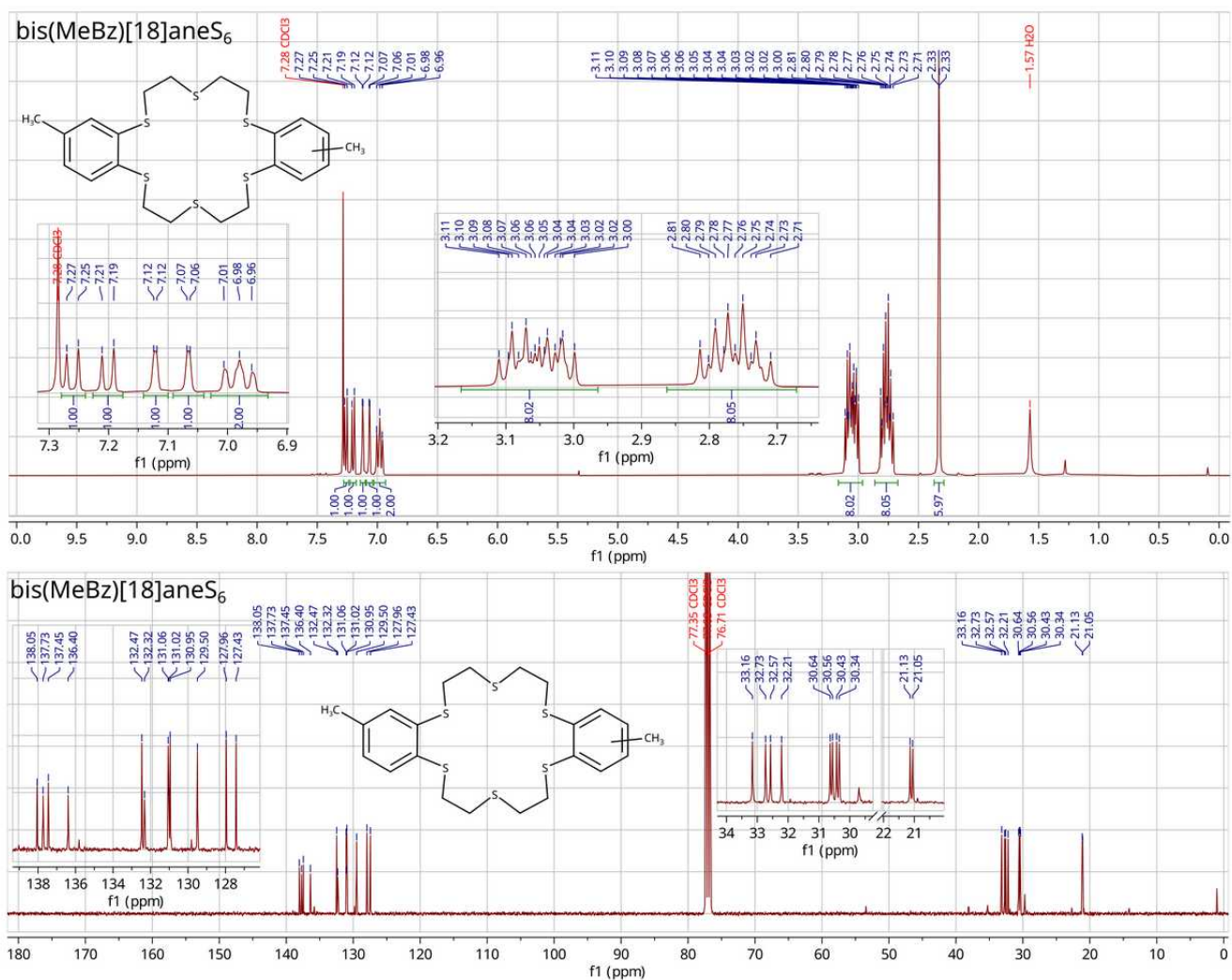


Rys. 147: Widma ^1H i ^{13}C NMR 1,2-bis[2-(etenylsulfanylo)etoksy]benzenu wykonane w CDCl_3 .

7.7. Widma NMR otrzymanych związków tiamakrocyklicznych

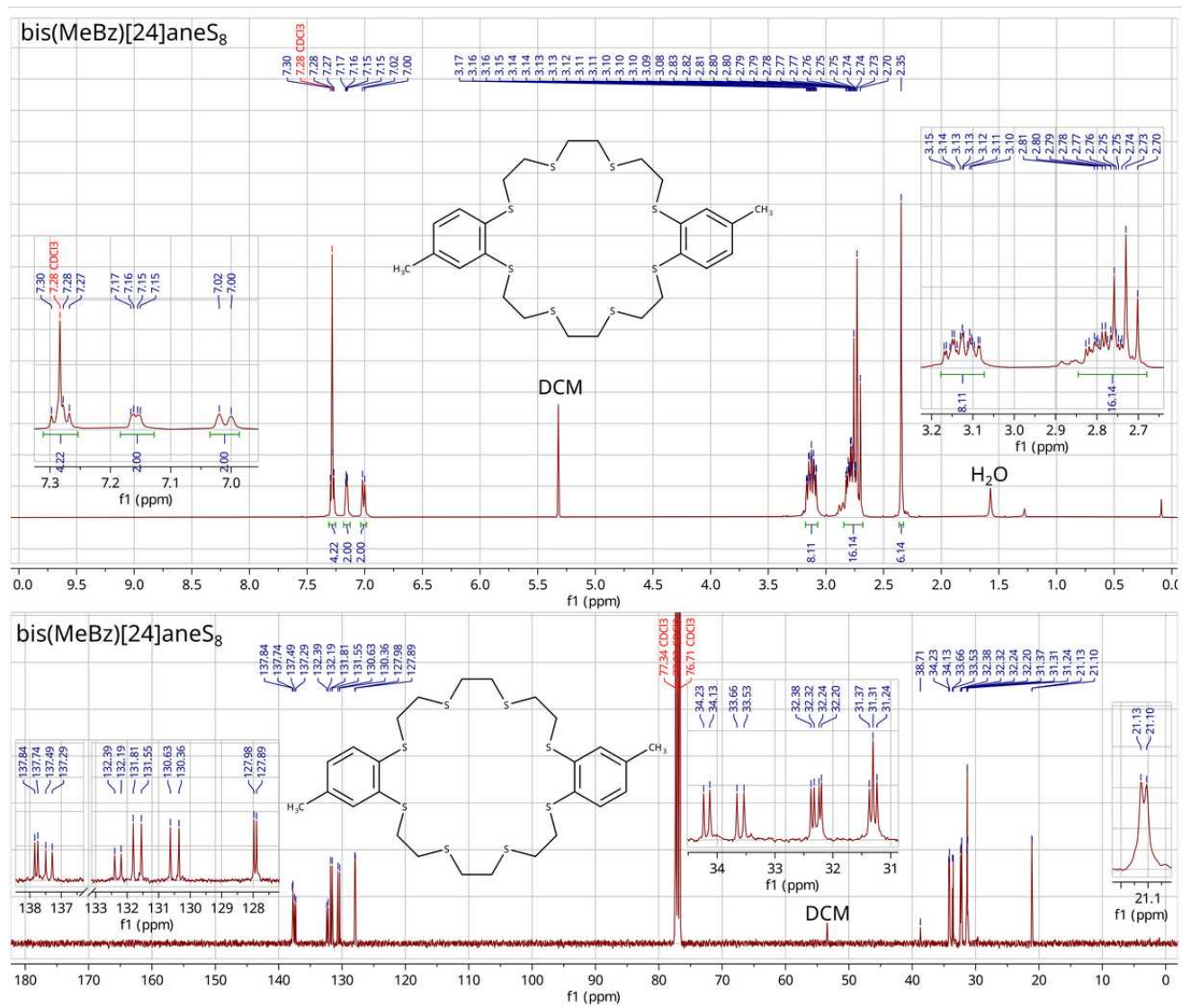
W tym podrozdziale przedstawiono widma NMR otrzymanych związków tiamakrocyklicznych, które nie zostały przedstawione w podrozdziale 6.1.

7.7.1. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)[18]aneS₆



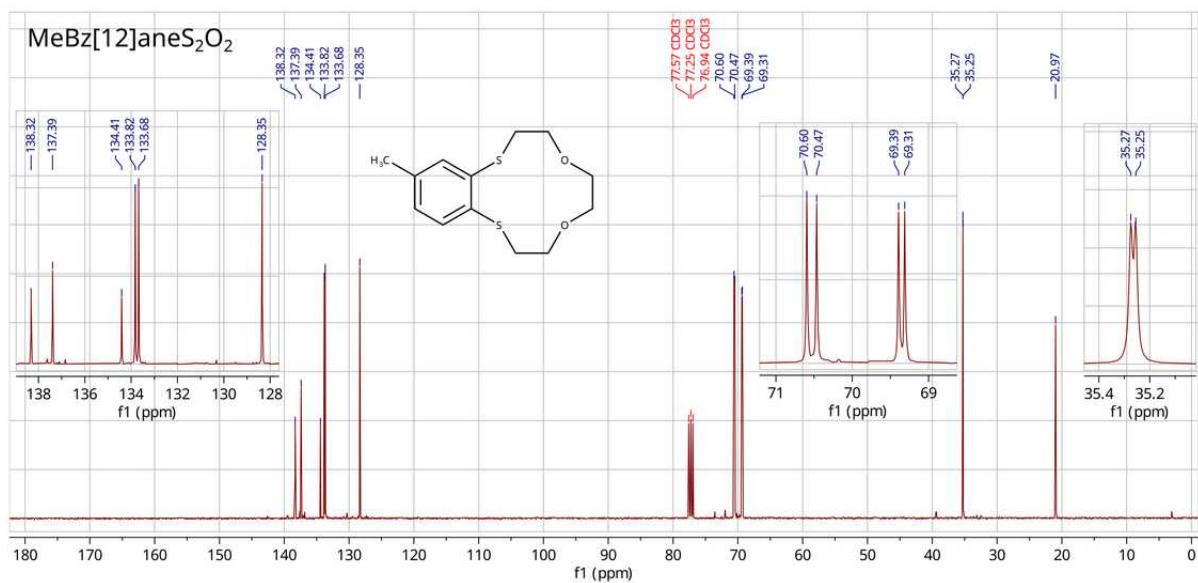
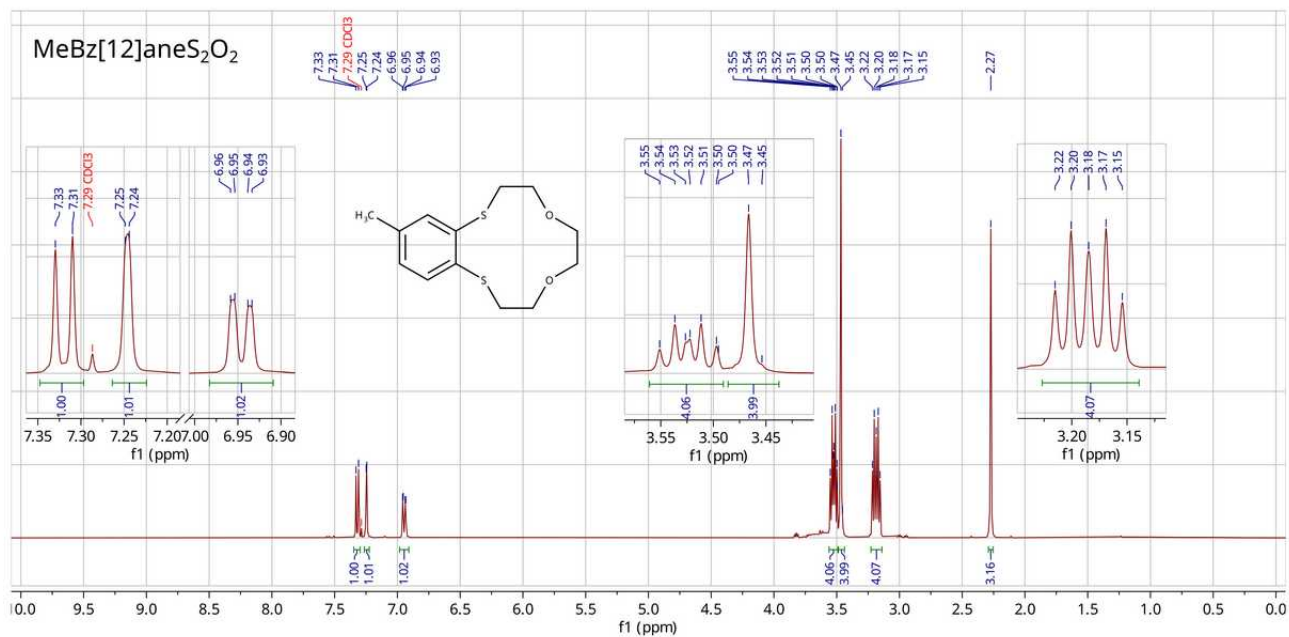
Rys. 148: Widma ^1H i ^{13}C NMR bis(MeBz)[18]aneS₆ wykonane w CDCl_3 .

7.7.2. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)[24]aneS₈



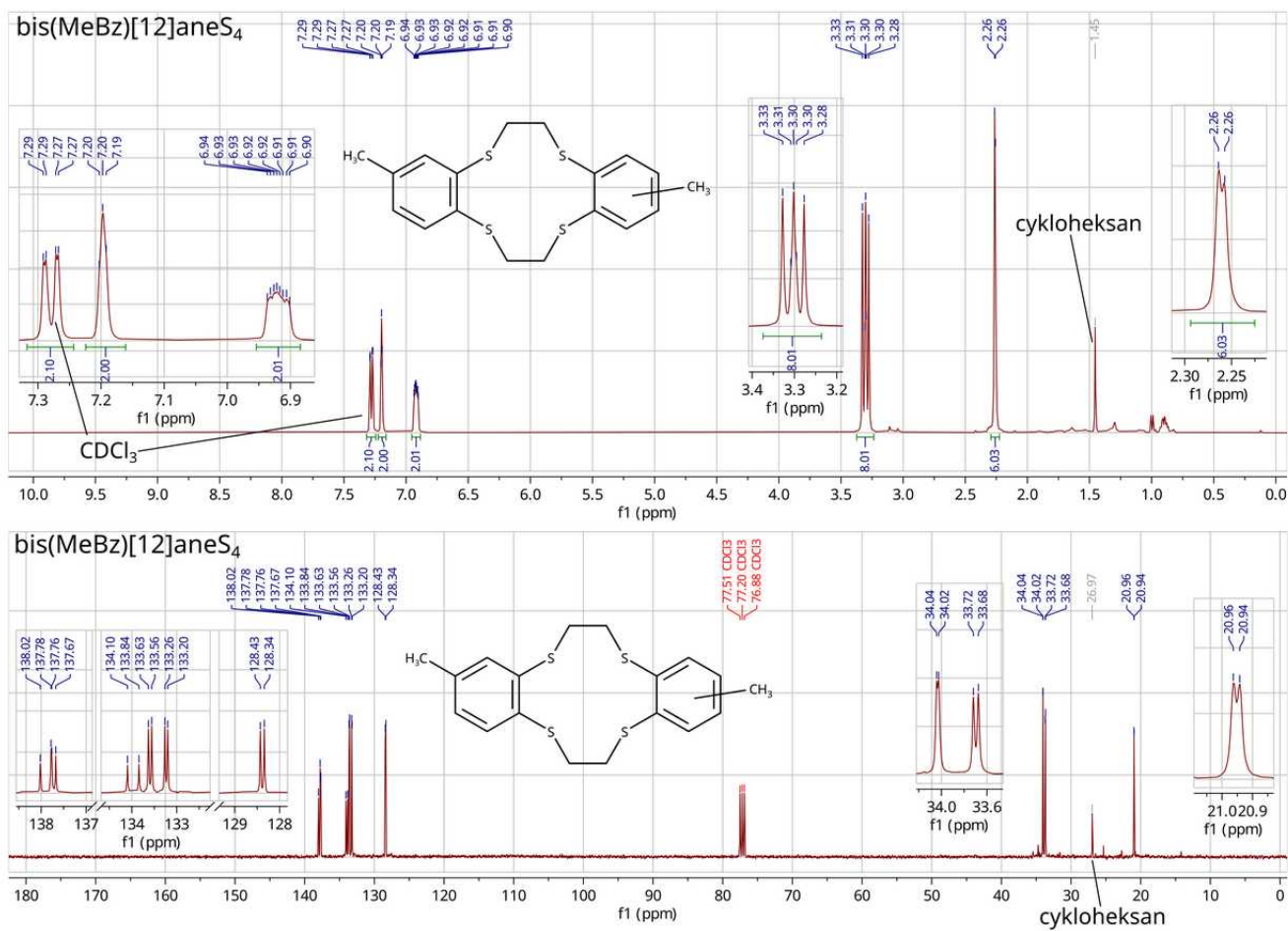
Rys. 149: Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)[24]aneS₈ wykonane w CDCl_3 .

7.7.3. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku $\text{MeBz}[12]\text{aneS}_2\text{O}_2$



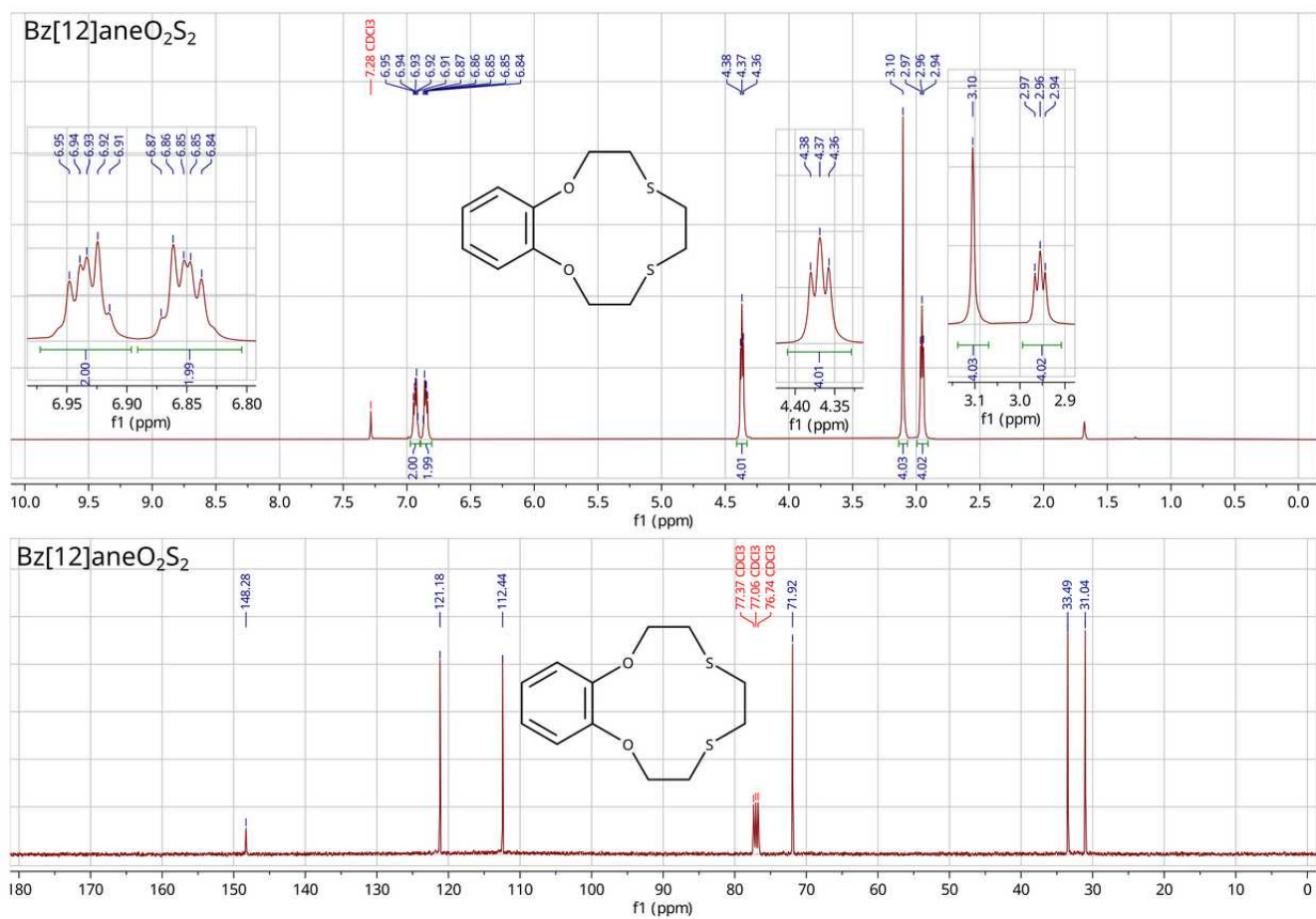
Rys. 150: Widma ^1H i ^{13}C NMR związku $\text{MeBz}[12]\text{aneS}_2\text{O}_2$ w CDCl_3 .

7.7.4. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)[12]aneS₄



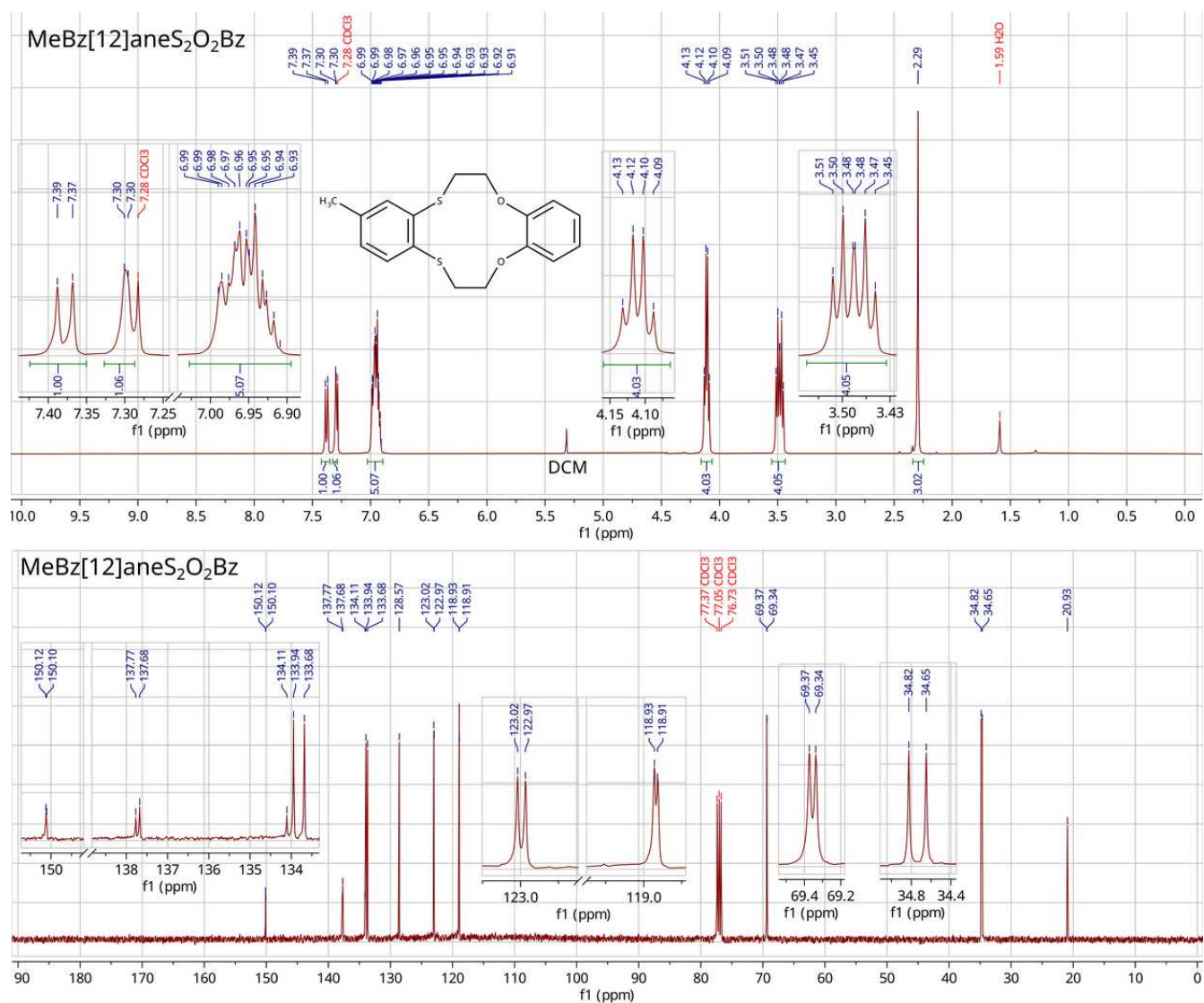
Rys. 151: Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)[12]aneS₄ wykonane w CDCl_3 .

7.7.5. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku Bz[12]aneO₂S₂



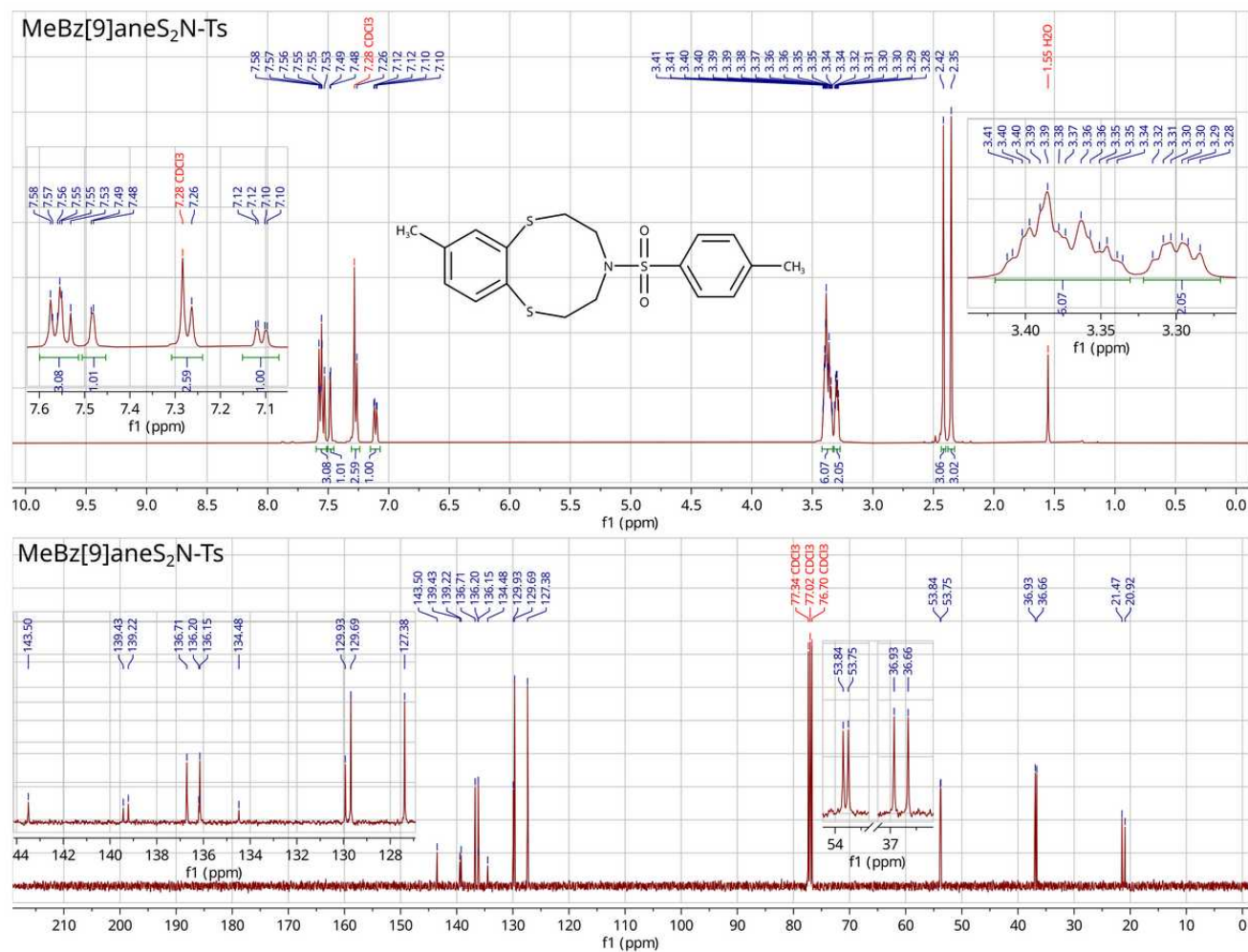
Rys. 152: Widma ^1H i ^{13}C NMR związku Bz[12]aneO₂S₂ wykonane w CDCl_3 .

7.7.6. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku $\text{MeBz}[12]\text{aneS}_2\text{O}_2\text{Bz}$



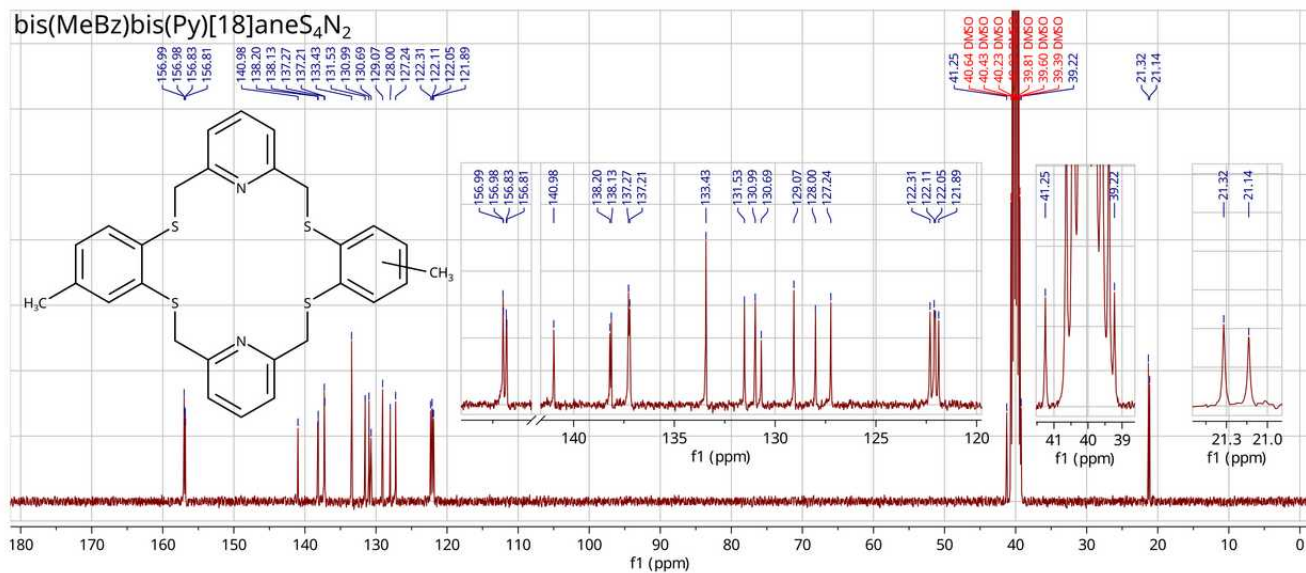
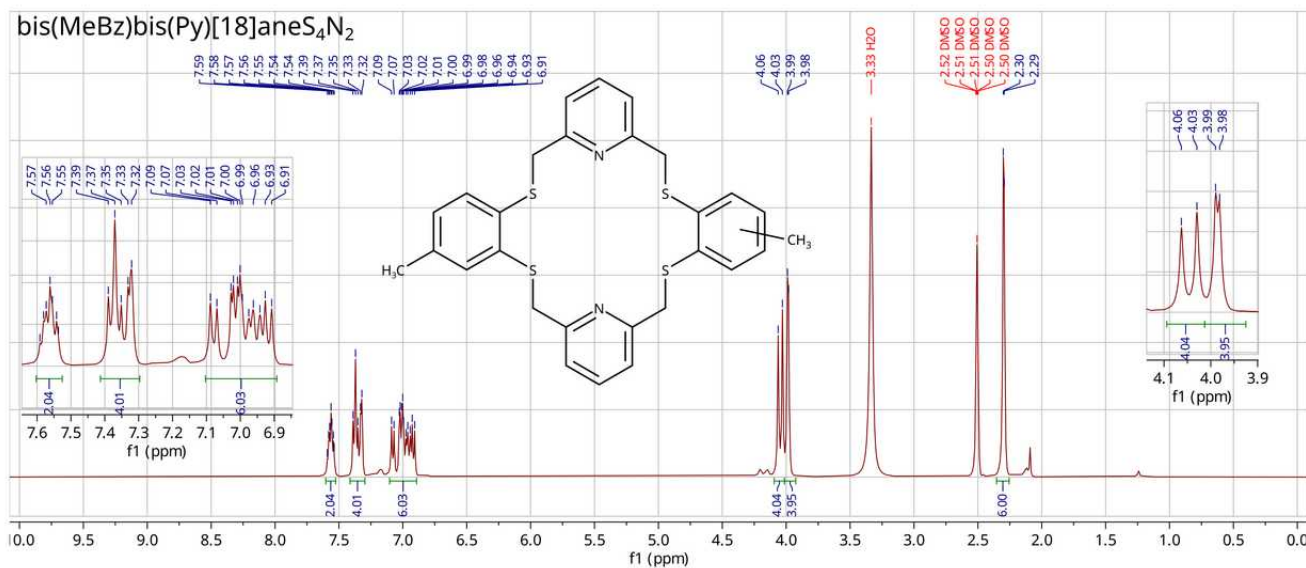
Rys. 153: Widma ^1H i ^{13}C NMR związku $\text{MeBz}[12]\text{aneS}_2\text{O}_2\text{Bz}$ wykonane w CDCl_3 .

7.7.7. Widma ^1H i ^{13}C NMR związku MeBz[9]aneS₂N-Ts



Rys. 154: Widma ^1H i ^{13}C związku MeBz[9]aneS₂N-Ts wykonane w CDCl₃.

7.7.8. Widmo ^1H NMR związku bis(MeBz)bis(Py)[18]aneS₄N₂



Rys. 155: Widma ^1H i ^{13}C NMR związku bis(MeBz)bis(Py)[18]aneS₄N₂ wykonane w DMSO-d₆.

8. Tabele z danymi eksperymentalnymi struktur krystalicznych

Tabele przedstawione na kolejnych stronach zawierają szczegółowe parametry 20 przedstawionych w niniejszej pracy struktur krystalicznych. Zawierają one informacje dotyczące warunków pomiarów oraz uzyskanych wyników. Struktury krystaliczne w tabeli umieszczone są zgodnie z kolejnością ich przedstawienia w rozdziale 5.

Nazwa skrókowa	PdCl ₂ (MeBz[6]aneS ₂)	PdCl ₂ (MeBz[9]aneS ₃)	PtCl ₂ (MeBz[9]aneS ₃)	PdCl ₂ (MeBz[9]aneS ₂ O)
Wzór empiryczny	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ PdS ₂	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ PdS ₃	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ PtS ₃	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ OPdS ₂
Masa molowa [g mol ⁻¹]	359.59	419.70	508.39	403.64
Temperatura [K]	100	100	100	200
Układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	ortorombowy
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> bca
a [Å]	8.5099(6)	7.2292(10)	7.2090(5)	8.8194(5)
b [Å]	17.7541(9)	7.6389(11)	7.7714(6)	17.1587(6)
c [Å]	7.7967(5)	13.0005(15)	13.0242(11)	18.1360(6)
α [°]	90	89.281(10)	87.759(7)	90
β [°]	101.724(7)	76.567(11)	76.019(7)	90
γ [°]	90	79.544(12)	79.492(7)	90
V [Å ³]	1153.39(13)	686.37(16)	696.17(10)	2744.5(2)
Z	4	2	2	8
Gęstość obliczona D _x [g cm ⁻³]	2.071	2.031	2.245	1.954
Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹]	2.389	2.170	10.884	2.025
F(000)	704	416	480	1600
Wymiary kryształu [mm]	0.12 x 0.07 x 0.04	0.15 x 0.04 x 0.04	0.08 x 0.06 x 0.02	0.45 x 0.25 x 0.24
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3.353 - 26.365	3.113 - 26.372	2.959 - 26.370	2.829 - 26.372
Zakres wskaźników Millera	- 10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	- 9 ≤ <i>h</i> ≤ 7	- 8 ≤ <i>h</i> ≤ 9	- 11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	- 22 ≤ <i>k</i> ≤ 14	- 9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	- 9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	- 20 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	- 9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	- 16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	- 13 ≤ <i>l</i> ≤ 16	- 22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Liczba zmierzonych refleksów	9388	5671	7269	20390
Liczba refleksów niezależnych	2359	2802	2832	2800
R(int)	0.0614	0.0524	0.0422	0.0368
Kompletność do θ = 25.242° [%]	99.8	99.8	99.8	99.8
T _{max} /T _{min}	1.000/0.682	1.000/0.625	1.000/0.684	1.000/0.708
Liczba parametrów	122	155	154	155
Więzy miękkie (restraints)	0	0	0	0
R1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0817	0.0495	0.0366	0.0489
wR2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1716	0.1048	0.0874	0.1034
R1 (dla wszystkich danych)	0.0967	0.0761	0.0469	0.0513
wR2 (dla wszystkich danych)	0.1793	0.1193	0.0923	0.1046
Dobroć dopasowania S oparta na F ²	1.170	0.989	1.069	1.337
Resztkowe piki na mapie różnicowej [e Å ⁻³]	2.289; -1.578	1.614; -1.150	2.874; -1.582	1.328; -0.770

Nazwa skrókowa	PtCl ₂ (MeBz[9]aneS ₂ O)	NiCl ₂ (H ₂ O)(MeBz[9]aneS ₂ O)	CuCl(MeBz[9]aneS ₃)·0.5H ₂ O	CuCl ₂ (MeBz[9]aneS ₃)
Wzór empiryczny	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ OPtS ₂	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ NiO ₂ S ₂	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ Cu ₂ OS ₆	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ CuS ₃
Masa molowa [g mol ⁻¹]	492.33	373.97	700.80	376.84
Temperatura [K]	200	100	100	100
Układ krystalograficzny	jednoskośny	ortorombowy	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> bca	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> 2 ₁ /c
a [Å]	14.3979(5)	17.7054(4)	8.1618(2)	7.46905(14)
b [Å]	7.5759(2)	8.6717(2)	22.4411(5)	12.9273(3)
c [Å]	25.7004(9)	19.2266(4)	15.1210(4)	14.8779(4)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	94.127(3)	90	103.765(2)	99.212(2)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	2796.07(16)	2951.97(11)	2690.02(12)	1418.01(5)
Z	8	8	4	4
Gęstość obliczona D _x [g cm ⁻³]	2.339	1.683	1.730	1.765
Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹]	10.697	1.949	2.262	2.332
F(000)	1856	1536	1432	764
Wymiary kryształu [mm]	0.30 x 0.16 x 0.08	0.23 x 0.09 x 0.07	0.42 x 0.19 x 0.19	0.19 x 0.16 x 0.05
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3.040 - 26.370	3.128 - 26.371	3.056 - 26.371	3.152 - 26.368
Zakres wskaźników Millera	- 17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	- 22 ≤ <i>h</i> ≤ 22	- 10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	- 9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
	- 8 ≤ <i>k</i> ≤ 9	- 9 ≤ <i>k</i> ≤ 10	- 26 ≤ <i>k</i> ≤ 28	- 16 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	- 32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	- 24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	- 18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	- 18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Liczba zmierzonych refleksów	22487	23134	20902	10866
Liczba refleksów niezależnych	5722	3018	5487	6719
R(int)	0.0464	0.0325	0.0259	0.0471
Kompletność do θ = 25.242° [%]	99.9	99.9	99.8	99.9
T _{max} /T _{min}	1.000/0.191	1.000/0.625	1.000/0.680	1.000/0.902
Liczba parametrów	320	183	306	156
Więzy miękkie (restraints)	0	4	3	0
R1 [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0368	0.0553	0.0435	0.0427
wR2 [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0785	0.1104	0.1187	0.1293
R1 (dla wszystkich danych)	0.0504	0.0571	0.0461	0.0547
wR2 (dla wszystkich danych)	0.0861	0.1114	0.1200	0.1344
Dobroć dopasowania S oparta na F ²	1.084	1.239	1.246	1.077
Resztkowe piki na mapie różnicowej [e Å ⁻³]	1.830; -1.749	0.908; -0.822	1.282; -0.876	0.989; -0.679

Nazwa skrókowa	(CuCl ₂ (MeBz[9]aneS ₂ O)) ₂	(CuCl ₂ (MeBz[9]aneS ₂ N)) ₂	MeBz[12]aneS ₄	PdCl ₂ (MeBz[12]aneS ₄)·0.5CH ₃ CN
Wzór empiryczny	C ₂₂ H ₂₈ Cl ₄ Cu ₂ O ₂ S ₄	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ CuNS ₂	C ₁₃ H ₁₈ S ₄	C ₂₈ H ₃₉ Cl ₄ NPd ₂ S ₈
Masa molowa [g mol ⁻¹]	721.56	359.80	302.51	1000.68
Temperatura [K]	100	100	100	100
Układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny	ortorombowy
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> na ₂
a [Å]	8.6952(2)	7.9515(2)	18.7042(10)	13.2106(3)
b [Å]	16.6943(6)	8.2801(2)	9.4063(3)	13.5156(8)
c [Å]	9.5126(2)	10.1499(2)	17.0395(8)	20.1801(10)
α [°]	90	88.465(2)	90	90
β [°]	95.193(2)	86.749(2)	111.106(6)	90
γ [°]	90	88.336(2)	90	90
V [Å ³]	1375.18(7)	666.69(3)	2796.8(2)	3603.2(3)
Z	2	2	8	4
Gęstość obliczona D _x [g cm ⁻³]	1.743	1.792	1.437	1.845
Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹]	2.259	2.327	0.655	1.782
F(000)	732	366	1280	2008
Wymiary kryształu [mm]	0.32 x 0.25 x 0.08	0.45 x 0.32 x 0.26	0.36 x 0.07 x 0.04	0.04 x 0.04 x 0.04
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3.253 - 26.365	3.139 - 26.368	3.103 - 26.372	3.084 - 26.371
Zakres wskaźników Millera	- 10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	- 9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	- 23 ≤ <i>h</i> ≤ 22	- 16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	- 20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	- 10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	- 11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	- 16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	- 11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	- 12 ≤ <i>l</i> ≤ 10	- 21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	- 23 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Liczba zmierzonych refleksów	13128	5307	22564	28624
Liczba refleksów niezależnych	2796	2716	5719	6865
R(int)	0.0228	0.0131	0.0487	0.0638
Kompletność do θ = 25.242° [%]	99.8	99.7	99.8	99.8
T _{max} /T _{min}	1.000/0.750	1.000/0.567	1.000/0.732	1.000/0.494
Liczba parametrów	174	155	309	367
Więzy miękkie (restraints)	0	0	0	1
R1 [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0414	0.0227	0.0445	0.0428
wR2 [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0898	0.0566	0.1006	0.0981
R1 (dla wszystkich danych)	0.0457	0.0233	0.0577	0.0551
wR2 (dla wszystkich danych)	0.0930	0.0569	0.1069	0.1063
Dobroć dopasowania S oparta na F ²	1.092	1.067	1.087	1.044
Resztkowe piki na mapie różnicowej [e Å ⁻³]	1.054; -0.549	0.603; -0.347	0.927; -0.508	0.995; -0.931

Nazwa skrókowa	[Ag(bis(MeBz)[12]aneS ₄) ₂][ClO ₄]	[Cu(MeBz[12]aneS ₂ O ₂ Bz) ₂][CuCl ₄]·MeOH	MeBz[9]aneS ₂ N-Ts	MeBz[9]aneS ₂ N·HCl
Wzór empiryczny	C ₃₆ H ₄₀ AgClO ₄ S ₈	C _{68.55} H ₇₂ Cl ₄ Cu ₃ O _{9.1} S ₈	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂ S ₃	C ₁₁ H ₁₆ ClNS ₂
Masa molowa [g mol ⁻¹]	936.48	1630.29	379.54	261.82
Temperatura [K]	100	100	100	100
Układ krystalograficzny	ortorombowy	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> ccn	<i>C</i> 2/c	<i>C</i> 2/c	<i>I</i> 2/a
a [Å]	19.2052(8)	25.2490(9)	28.3360(7)	15.3268(11)
b [Å]	15.7699(7)	13.5112(6)	9.2443(2)	5.0499(2)
c [Å]	13.1043(5)	20.8110(7)	14.4705(3)	32.615(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	107.706(4)	103.718(2)	95.947(7)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	3968.8(3)	6763.2(5)	3682.37(15)	2510.8(3)
Z	4	4	8	8
Gęstość obliczona D _x [g cm ⁻³]	1.567	1.601	1.369	1.385
Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹]	1.034	1.398	0.413	0.605
F(000)	1920	3356	1600	1104
Wymiary kryształu [mm]	0.59 x 0.14 x 0.06	0.29 x 0.19 x 0.15	0.31 x 0.27 x 0.23	0.30 x 0.12 x 0.05
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3.196 - 26.366	3.127 - 26.372	2.925 - 26.371	3.473 - 36.008
Zakres wskaźników Millera	- 23 ≤ <i>h</i> ≤ 24	- 30 ≤ <i>h</i> ≤ 31	- 35 ≤ <i>h</i> ≤ 25	- 24 ≤ <i>h</i> ≤ 24
	- 17 ≤ <i>k</i> ≤ 19	- 15 ≤ <i>k</i> ≤ 16	- 11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	- 4 ≤ <i>k</i> ≤ 7
	- 16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	- 26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	- 18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	- 51 ≤ <i>l</i> ≤ 52
Liczba zmierzonych refleksów	31045	27350	14834	17045
Liczba refleksów niezależnych	4039	6897	3772	5491
R(int)	0.0633	0.0443	0.0219	0.1084
Kompletność do θ = 25.242° [%]	99.3	99.8	99.8	99.7
T _{max} /T _{min}	1.000/0.658	1.000/0.636	1.000/0.940	1.000/0.500
Liczba parametrów	246	444	219	137
Więzy miękkie (restraints)	24	6	0	0
R1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0715	0.0438	0.0340	0.0731
wR2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1990	0.1071	0.0874	0.1514
R1 (dla wszystkich danych)	0.1030	0.0508	0.0395	0.1357
wR2 (dla wszystkich danych)	0.2419	0.1135	0.0918	0.1846
Dobroć dopasowania S oparta na F ²	1.065	1.066	1.027	1.022
Resztkowe piki na mapie różnicowej [e Å ⁻³]	1.973; -1.437	1.140; -0.834	0.862; -0.358	0.847; -0.739

Nazwa skrókowa	Bz[12]aneO ₂ S ₂	XyPy[11]aneS ₂ N	XyPy[11]aneS ₂ N·HCl·0.8H ₂ O	bis(MeBz)[18]aneS ₆
Wzór empiryczny	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ S ₂	C ₁₅ H ₁₅ NS ₂	C ₁₅ H ₁₆ ClNO _{0.84} S ₂	C ₂₂ H ₂₈ S ₆
Masa molowa [g mol ⁻¹]	256.37	273.40	323.34	484.80
Temperatura [K]	100	200	100	100
Układ krystalograficzny	ortorombowy	trójskośny	ortorombowy	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> bca	<i>P</i> -1	<i>P</i> nma	<i>P</i> 2 ₁ /c
a [Å]	16.3453(2)	8.3055(7)	13.3472(3)	12.4980(5)
b [Å]	9.19431(16)	8.6811(8)	9.6499(2)	9.5026(2)
c [Å]	16.6495(3)	9.3958(4)	11.4957(2)	10.3672(3)
α [°]	90	98.884(6)	90	90
β [°]	90	92.405(5)	90	109.059(4)
γ [°]	90	103.747(8)	90	90
V [Å ³]	2502.16(7)	647.96(9)	1480.64(5)	1163.75(7)
Z	8	2	4	2
Gęstość obliczona D _x [g cm ⁻³]	1.361	1.401	1.450	1.384
Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹]	0.408	0.391	0.533	0.595
F(000)	1088	288	675	512
Wymiary kryształu [mm]	0.42 x 0.34 x 0.12	0.11 x 0.10 x 0.05	0.23 x 0.09 x 0.04	0.49 x 0.45 x 0.05
Zakres kątów dla zmierzonych refleksów [°]	3.335 - 26.368	3.005 - 26.370	3.151 - 26.366	3.090 - 26.366
Zakres wskaźników Millera	- 20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	- 10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	- 16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	- 15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	- 11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	- 10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	- 12 ≤ <i>k</i> ≤ 10	- 11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	- 14 ≤ <i>l</i> ≤ 20	- 11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	- 14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	- 12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Liczba zmierzonych refleksów	19530	5420	11859	9371
Liczba refleksów niezależnych	2560	2641	1608	2378
R(int)	0.0267	0.0301	0.0266	0.0269
Kompletność do θ = 25.242° [%]	99.8	99.8	99.8	99.9
T _{max} /T _{min}	1.000/0.876	1.000/0.658	1.000/0.713	1.000/0.570
Liczba parametrów	162	166	98	139
Więzy miękkie (restraints)	0	0	0	0
R1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0274	0.0407	0.0282	0.0376
wR2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0706	0.1248	0.0747	0.0938
R1 (dla wszystkich danych)	0.0298	0.0509	0.0309	0.0421
wR2 (dla wszystkich danych)	0.0725	0.1325	0.0768	0.0976
Dobroć dopasowania S oparta na F ²	1.046	1.057	1.073	1.057
Resztkowe piki na mapie różnicowej [e Å ⁻³]	0.335; -0.225	0.572; -0.385	0.526; -0.209	0.535; -0.348

9. Podsumowanie i wnioski

Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy dokonano przeglądu literatury (rozdział 3.), gdzie krótko omówiono historię badań eterów koronowych oraz właściwości fizykochemiczne i metody syntezy tej grupy związków chemicznych. Zasadnicza część przeglądu literaturowego dotyczy otrzymywania, właściwości fizykochemicznych i potencjalnych zastosowań związków makrocyklicznych zawierających atomy siarki, bądź siarki i tlenu, bądź siarki i azotu, lub siarki, tlenu i azotu. Większość zastosowań związków należących do omawianej rodziny jest związana z ich właściwościami kompleksującymi wobec szerokiej gamy kationów i soli metali przejściowych. Potencjalne zastosowania związków z omawianej rodziny zostały podzielone na kategorie takie jak: kataliza, badania rzadko spotykanych stopni utlenienia metali przejściowych, wychwytywanie, separacja i analiza kationów metali (m. in. szlachetnych), właściwości biologiczne (głównie cytostatyczne), czy chemia supramolekularna.

W rozdziale 4. niniejszej pracy dokonano ogólnego omówienia wszystkich przeprowadzonych syntez. Rozdział ten podzielono na dwa zasadnicze podrozdziały: otrzymywanie prekursorów (półproduktów) do syntezy docelowych związków tiamakrocyklicznych, oraz otrzymywanie związków tiamakrocyklicznych. W rozdziale tym zawarto również informacje dotyczące przeprowadzonych reakcji dwóch z otrzymanych związków tiamakrocyklicznych z NBS oraz próby utleniania jednego z nich, a także krótki opis syntezy kompleksów otrzymanych związków tiamakrocyklicznych z kationami i związkami metali przejściowych.

W rozdziale 5. niniejszej rozprawy scharakteryzowano struktury krystaliczne otrzymanych związków tiamakrocyklicznych oraz ich kompleksów. Łącznie w rozdziale tym znajduje się opis 20 struktur krystalicznych wyznaczonych dla związków, które były zsyntetyzowane w ramach niniejszej pracy. Zgodnie z informacjami uzyskanymi z bazy struktur krystalicznych, żadna z nich nie była wcześniej przedstawiona w literaturze.

W rozdziale 6. przedstawiono omówienie wybranych przykładów widm NMR oraz UV-Vis otrzymanych związków.

W rozdziale 7. przedstawiono opis stosowanych w czasie badań materiałów i metod. W rozdziale tym opisano wszystkie preparatyki omawianych prekursorów (podrozdział 7.2.), związków makrocyklicznych (podrozdział 7.3.) oraz związków kompleksowych (podrozdział 7.4.), wraz ze skrótowym przedstawieniem wyników analiz instrumentalnych. Podrozdział 7.5 zawiera wyniki badań aktywności biologicznej dwóch związków tiamakrocyklicznych oraz jednego z kompleksów. W podrozdziale 7.6. zamieszczono widma NMR otrzymanych związków niemakrocyklicznych („prekursorów”), a w podrozdziale 7.7. zamieszczono te widma NMR związków makrocyklicznych, które nie zostały omówione w rozdziale 6.

W rozdziale 8. zamieszczono tabele z danymi eksperymentalnymi dotyczącymi struktur krystalicznych.

Na końcu pracy zamieszczono spis cytowanej literatury (bibliografia - rozdział 10.).

Wnioski

Eksperymenty przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doprowadziły do otrzymania 11 nowych, nieopisanych dotąd w literaturze związków makrocyklicznych zawierających atomy siarki w pierścieniu makrocyklicznym: MeBz[9]aneS₃, MeBz[12]aneS₄, bis(MeBz)[18]aneS₆, bis(MeBz)[24]aneS₈, MeBz[9]aneS₂O, MeBz[9]aneS₂O₂Bz, MeBz[9]aneS₂N-Ts, MeBz[9]aneS₂N, XyPy[11]aneS₂N, bis(MeBz)bis(Py)[18]aneS₄N₂. Oprócz wymienionych nowych związków makrocyklicznych otrzymano również inne związki nieopisane wcześniej w literaturze: 1,2-bis(2-bromoetylotio)-4-metylobenzen, 1,2-bis(2-(O-etyloditiowęglano)etylotio)-4-metylobenzen, 2-[2-(etenylotia)etoksy]fenol, 1,2-bis(2-[etenylotia]etoksy)benzen. Ponadto, żaden z otrzymanych w ramach niniejszej pracy związków kompleksowych nie był wcześniej opisany w literaturze. Związki kompleksowe, których struktury krystaliczne udało się potwierdzić metodą XRD to: [Ag(bis(MeBz[12]aneS₄)₂)ClO₄, CuCl(MeBz[9]aneS₃)·0,5H₂O, CuCl₂(MeBz[9]aneS₃), (CuCl₂(MeBz[9]aneS₂O))₂, (CuCl₂(MeBz[9]aneS₂N))₂, PdCl₂(MeBz[12]aneS₄)·0,5CH₃CN, NiCl₂(H₂O)(MeBz[9]aneS₂O), [Cu(MeBz[12]aneS₂O₂Bz)][CuCl₄]·0,5CH₃OH, PdCl₂(MeBz[9]aneS₂O), PdCl₂(MeBz[6]aneS₂), PdCl₂(MeBz[9]aneS₃), PtCl₂(MeBz[9]aneS₃), PtCl₂(MeBz[9]aneS₂O). Wszystkie otrzymane w ramach pracy związki zostały scharakteryzowane różnymi technikami analitycznymi.

Przeprowadzone badania pozwoliły potwierdzić hipotezę dotyczącą posiadania przez otrzymane, w ramach niniejszej pracy, związki tiamakrocykliczne właściwości kompleksujących wobec metali przejściowych. Przeprowadzono wiele prób otrzymywania kryształów kompleksów odpowiednich dla potrzeb analizy XRD. Zaobserwowano zdolność do powstawania krystalicznych kompleksów otrzymywanych związków tiamakrocyklicznych z solami metali takimi jak: PdCl₂, PtCl₂ i CuCl₂, CuCl, NiCl₂, AgClO₄.

Badania dotyczące właściwości konformacyjnych, dynamiki molekularnej oraz zdolności do przechodzenia w stan szklisty dwóch z otrzymanych w ramach niniejszej pracy związków (MeBz[6]aneS₂ oraz MeBz[9]ansS₂O) zostały opisane w artykule na łamach czasopisma *Physical Chemistry Chemical Physics*¹⁴⁴. Na łamach czasopisma *Wiadomości Chemiczne* opublikowany został przeglądowy artykuł dotyczący cyklicznych tia- i oksatiaeterów o prostej budowie oraz ich właściwości kompleksujących¹⁵⁹.

Planowane jest przygotowanie kolejnych publikacji naukowych zawierających wyniki badań przedstawionych w niniejszej pracy, z uwzględnieniem wyznaczonych struktur krystalicznych związków tiamakrocyklicznych i ich kompleksów, a także aktywności biologicznej jednego ze związków makrocyklicznych i jego kompleksu miedziowego.

10. Bibliografia

1. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*. (IUPAC, 2009). DOI: 10.1351/goldbook
2. Lüttringhaus, A. Über vielgliedrige Ringsysteme: X. Neuartige Dioxybenzol- und Dioxynaphtalinäther. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **528**, 181–210 (1937). DOI: 10.1002/jlac.19375280112
3. Ackman, R. G., Brown, W. H. & Wright, G. F. The condensation of methyl ketones with furan. *J. Org. Chem.* **20**, 1147–1158 (1955). DOI: 10.1021/jo01126a001
4. Pedersen, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017–7036 (1967). DOI: 10.1021/ja01002a035
5. Pedersen, C. J. Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 386–391 (1970). DOI: 10.1021/ja00705a605
6. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* **32**, 751–767 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
7. Igumnov, S. N., Mamontov, M. N. & Uspenskaya, I. A. Stability Constants for the 18-Crown-6–Sodium Ion Complex in Mixtures of Water and Butan-1-ol or Butan-2-ol. *J. Chem. Eng. Data* **57**, 456–461 (2012). DOI: 10.1021/je2006924
8. Gokel, G. W., Goli, D. M., Minganti, C. & Echegoyen, L. Clarification of the hole-size cation-diameter relationship in crown ethers and a new method for determining calcium cation homogeneous equilibrium binding constants. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6786–6788 (1983). DOI: 10.1021/ja00361a003
9. Izatt, R. M., Pawlak, Krystyna., Bradshaw, J. S. & Bruening, R. L. Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions. *Chem. Rev.* **91**, 1721–2085 (1991). DOI: 10.1021/cr00008a003
10. *Separation Techniques in Nuclear Waste Management (1995)*. (CRC Press, 2017). DOI: 10.1201/9780203710388.

11. Bai, F. *et al.* Synthesis of Alkyl Substituted Dicyclohexano-18-crown-6 Homologues for Strontium Extraction in HNO₃ Media. *Energy Procedia* **39**, 396–402 (2013). DOI: 10.1016/j.egypro.2013.07.228
12. Vajda, N., Ghods-Esphahani, A., Cooper, E. & Danesi, P. R. Determination of radiostrontium in soil samples using a crown ether. *J. Radioanal. Nucl., Articles* **162**, 307–323 (1992). DOI: 10.1007/BF02035392
13. Yakshin, V. V., Tsarenko, N. A., Koshcheev, A. M., Strel'nikova, A. M. & Tsivadze, A. Yu. Separation of cesium and strontium by crown ethers in the presence of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Dokl. Chem.* **450**, 173–175 (2013). DOI: 10.1134/S0012500813060062
14. Awual, Md. R. *et al.* A Reliable Hybrid Adsorbent for Efficient Radioactive Cesium Accumulation from Contaminated Wastewater. *Sci. Rep.* **6**, 19937 (2016). DOI: 10.1038/srep19937
15. Yakshin, V. V., Tsarenko, N. A., Koshcheev, A. M. & Tsivadze, A. Y. Extraction of uranium from hydrochloric acid solutions by alkylated crown ethers. *Russ. J. Inorg. Chem.* **56**, 1997–2000 (2011). DOI: 10.1134/S0036023611120473
16. Fischer, E. Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 2985–2993 (1894). DOI: 10.1002/cber.18940270364
17. Dye, J. L., Ceraso, J. M., Lok, M., Barnett, B. L. & Tehan, F. J. Crystalline salt of the sodium anion (Na⁻). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 608–609 (1974). DOI: 10.1021/ja00809a060
18. Lehn, J. M. Cryptates: the chemistry of macropolycyclic inclusion complexes. *Acc. Chem. Res.* **11**, 49–57 (1978). DOI: 10.1021/ar50122a001
19. Dye, J. L. Electrides: Ionic Salts with Electrons as the Anions. *Science* **247**, 663–668 (1990). DOI: 10.1126/science.247.4943.663
20. Cram, D. J. & Cram, J. M. Host-Guest Chemistry: Complexes between organic compounds simulate the substrate selectivity of enzymes. *Science* **183**, 803–809 (1974). DOI: 10.1126/science.183.4127.803

21. Dasgupta, S. & Wu, J. Formation of [2]rotaxanes by encircling [20], [21] and [22]crown ethers onto the dibenzylammonium dumbbell. *Chem. Sci.* **3**, 425–432 (2012). DOI: 10.1039/C1SC00613D
22. Thibeault, D. & Morin, J.-F. Recent Advances in the Synthesis of Ammonium-Based Rotaxanes. *Molecules* **15**, 3709–3730 (2010). DOI: 10.3390/molecules15053709
23. Mena-Hernando, S. & Pérez, E. M. Mechanically interlocked materials. Rotaxanes and catenanes beyond the small molecule. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 5016–5032 (2019). DOI: 10.1039/C8CS00888D
24. Smithrud, D. B., Wang, X., Tarapore, P. & Ho, S. Crown Ether Host-Rotaxanes as Cytotoxic Agents. *ACS Med. Chem. Lett.* **4**, 27–31 (2013). DOI: 10.1021/ml3003204
25. Yang, W. *et al.* Directed Synthesis of [2]Catenanes Incorporating Naphthalenediimide and Crown Ethers by Associated Interactions of Templates. *J. Org. Chem.* **76**, 7750–7756 (2011). DOI: 10.1021/jo201068y
26. Ashton, P. R. *et al.* A [2] Catenane Made to Order. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 1396–1399 (1989). DOI: 10.1002/anie.198913961
27. The Nobel Prize in Chemistry 1987. *NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. Sun. 20 Dec 2020.* <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary>
28. Cram Lehn Pedersen Prize in Supramolecular Chemistry. <https://www.chem.byu.edu/alumni/ismsc/awards/>
29. Hamilton, A. D. Crown Ethers and Cryptands. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* 731–761 (Elsevier, 1984). DOI: 10.1016/B978-008096519-2.00127-2
30. Rossa, L. & Vögtle, F. Synthesis of medio- and macrocyclic compounds by high dilution principle techniques. in *Cyclophanes I* (ed. Vögtle, F.) vol. 113 1–86 (Springer Berlin Heidelberg, 1983). DOI: 10.1007/3-540-12397-0_1
31. 18-CROWN-6. *Org. Synth.* **57**, 30–33 (1977). DOI: 10.15227/orgsyn.057.0030
32. Cook, F. L. *et al.* Facile syntheses of 12-crown-4 and 15-crown-5. *Tetrahedron Lett.* **15**, 4029–4032 (1974). DOI: 10.1016/S0040-4039(01)92075-1

33. Bowsher, B. R. & Rest, A. J. Use of alkali- and alkaline-earth-metal ions in the template synthesis of 12-crown-4, 15-crown-5, and 18-crown-6. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1157–1161 (1981). DOI: 10.1039/dt9810001157
34. Hanes, R. E., Lee, J. C., Ivy, S. N., Palka, A. & Bartsch, R. A. Preparation of benzo- and polybenzocrown ethers by macrocyclization reactions. *Arkivoc* **2010**, 238–248 (2010). DOI: 10.3998/ark.5550190.0011.718
35. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539 (1963). DOI: 10.1021/ja00905a001
36. Krakowiak, K. E., Bradshaw, J. S. & Zamecka-Krakowiak, D. J. Synthesis of aza-crown ethers. *Chem. Rev.* **89**, 929–972 (1989). DOI: 10.1021/cr00094a008
37. Sabah, K. J., Sead, F. F., Mohammed, H. J. & Abedul-Hussien, I. H. Novel polymer crafted sugar thiocrown ether and its applications in recovery of metal ions. *Carbohydr. Res.* **495**, 108057 (2020). DOI: 10.1016/j.carres.2020.108057
38. Jiang, Y. *et al.* A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Sensor for Copper(II) Ion Characterized by One Dichlorofluorescein Moiety and Two Azathia-Crown Ether. *Asian J. Chem.* **25**, 8292–8296 (2013). DOI: 10.14233/ajchem.2013.14722
39. Stephen, E. *et al.* Redox Non-Innocence of Thioether Crowns: Spectroelectrochemistry and Electronic Structure of Formal Nickel(III) Complexes of Aza-Thioether Macrocycles. *Chem. Eur. J.* **17**, 10246–10258 (2011). DOI: 10.1002/chem.201100812
40. Mansfeld, W. Ueber die Bildung sogenannter geschlossener Moleküle und einige Verbindungen des Diäthylendisulfids. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **19**, 696–702 (1886). DOI: 10.1002/cber.188601901156
41. Rây, P. C. CXXIII.—Triethylene tri- and tetra-sulphides. *J. Chem. Soc., Trans.* **117**, 1090–1092 (1920). DOI: 10.1039/CT9201701090
42. Bennett, G. M. CCLVII.—Monothioethylene glycol. *J. Chem. Soc., Trans.* **121**, 2139–2146 (1922). DOI: 10.1039/CT9222102139

43. Meadow, J. R. & Reid, E. E. Ring Compounds and Polymers from Polymethylene Dihalides and Dimercaptans. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2177–2180 (1934). DOI: 10.1021/ja01325a058
44. Pedersen, C. J. Macrocyclic polyether sulfides. *J. Org. Chem.* **36**, 254–257 (1971). DOI: 10.1021/jo00801a003
45. Cooper, S. R. & Rawle, S. C. Crown thioether chemistry. in *Bioinorganic Chemistry* vol. 72 1–72 (Springer-Verlag, 1990). DOI: 10.1007/BFb0058195
46. Blower, P. J. & Cooper, S. R. High-yield one-step synthesis of 1,4,7-trithiacyclononane (9S3). *Inorg. Chem.* **26**, 2009–2010 (1987). DOI: 10.1021/ic00259a040
47. Dijkstra, G., Kruizinga, W. H. & Kellogg, R. M. An assessment of the causes of the ‘cesium effect’. *J. Org. Chem.* **52**, 4230–4234 (1987). DOI: 10.1021/jo00228a015
48. Tsuchiya, T., Shimizu, T. & Kamigata, N. Unsaturated Thiacycrown Ethers: Synthesis, Physical Properties, and Formation of a Silver Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11534–11538 (2001). DOI: 10.1021/ja0102742
49. Çiçek, B. & Çalışır, Ü. The Investigation of Complexation Properties and Hard-Soft Acid-Base Relationship Between Thiacycrown Ethers and Metal Ions. *LOC* **13**, 572–577 (2016). DOI: 10.2174/1570178613666160906105300
50. Nazarenko, A. Y. & Rybak-Akimova, E. V. Reactions of ruthenium(II) with thiamacrocycles: structures of trans-dichlorido-1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane-ruthenium(II), bis-(dichloro-dimethylsulfoxide-ruthenium(II)) 1,4,7,10,13-pentathiacyclopentadecane, and cis-dichlorido-1,4,8,11-tetrathiacyclotetradecane-ruthenium(II). *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **90**, 365–372 (2018). DOI: 10.1007/s10847-018-0784-2
51. Kim, S., Lindoy, L. F. & Lee, S. S. Recent developments in the thiamacrocyclic chemistry of the latter d-block elements. *Coord. Chem. Rev.* **280**, 176–202 (2014). DOI: 10.1016/j.ccr.2014.08.011
52. Fabbrizzi, L. The origins of the coordination chemistry of alkali metal ions. *ChemTexts* **6**, 10 (2020). DOI: 10.1007/s40828-020-0107-2

53. Park, S., Lee, S. Y., Park, K.-M. & Lee, S. S. Supramolecular Networking of Macrocycles Based on Exo-Coordination: From Discrete to Continuous Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **45**, 391–403 (2012). DOI: 10.1021/ar200143n
54. Cooper, S. R. Crown thio ether chemistry. *Acc. Chem. Res.* **21**, 141–146 (1988). DOI: 10.1021/ar00148a002
55. Lee, E., Lee, S. Y., Lindoy, L. F. & Lee, S. S. Metallacycles derived from metal complexes of exo-coordinated macrocyclic ligands. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 3125–3138 (2013). DOI: 10.1016/j.ccr.2013.08.002
56. Grant, G. J., Naik, R. D., Janzen, D. E., Benefield, D. A. & VanDerveer, D. G. Platinum group metal thiacyclic complexes as precursors for self-assembly reactions. *Supramol. Chem.* **22**, 109–121 (2010). DOI: 10.1080/10610270903304426
57. Setzer, W. N. *et al.* The Crystal Structure of the Macrocyclic Hexathioether 1,4,7,11,14,17-Hexathiacycloeicosane: Implications for Metal Complexation. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **35**, 649–656 (1999). DOI: 10.1023/A:1008144310615
58. Luboch, E., Fonar', M. S., Simonov, Yu. A., Bel'sky, V. K. & Biernat, J. Synthesis and structure of 13- and 26-membered crown ethers, derivatives of resorcinol. *Russ. Chem. Bull.* **44**, 2353–2360 (1995). DOI: 10.1007/BF00713607
59. Buchanan, G. W., Moghimi, A. & Bensimon, C. Novel O-C-C-O and C-O-C-C stereochemistry in crown ether analogs. X-ray crystal structure and NMR studies of dibenzo-20-crown-6. *Can. J. Chem.* **73**, 100–105 (1995). DOI: 10.1139/v95-015
60. Gahan, L. R. Cyclononanes: The extensive chemistry of fundamentally simple ligands. *Coord. Chem. Rev.* **311**, 168–223 (2016). DOI: 10.1016/j.ccr.2015.11.011
61. Seo, J. *et al.* Exo-Coordination-Based Supramolecular Silver(I) Complexes of S₂O Macrocycles: Effect of Ligand Isomerism on the Structural Diversity. *Inorg. Chem.* **45**, 952–954 (2006). DOI: 10.1021/ic051764o

62. Helttunen, K. & Nissinen, M. Inverted molecular cups: 1-D and 2-D Ag coordination polymers from resorcinarene bis-thiacrowns. *CrystEngComm* **18**, 4944–4951 (2016). DOI: 10.1039/C6CE00243A
63. Heller, M., Teichert, O. & Sheldrick, W. S. Copper(I) Pseudohalide Coordination Polymers containing Macrocyclic Methylcycloarsoxane (CH₃AsO)_n (n = 4, 5) or 1,7-Dithia-18-crown-6 Bridging Units. *Z. anorg. allg. Chem.* **631**, 709–714 (2005). DOI: 10.1002/zaac.200400426
64. Yoon, I. *et al.* Assembly of a Heterobinuclear 2-D Network: A Rare Example of Endo- and Exocyclic Coordination of Pd^{II}/Ag^I in a Single Macrocycle. *Inorg. Chem.* **45**, 3487–3489 (2006). DOI: 10.1021/ic060005i
65. Rosenthal, U., Burlakov, V. V., Bach, M. A. & Beweries, T. Five-membered metallacycles of titanium and zirconium – attractive compounds for organometallic chemistry and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 719–728 (2007). DOI: 10.1039/b605734a
66. Jenkins, H. A., Loeb, S. J. & Riera, A. M. i. Tetranuclear Ag(I) complexes with an octagonal Ag₄S₄ core: building large structures from small macrocycles. *Inorganica Chim. Acta* **246**, 207–215 (1996). DOI: 10.1016/0020-1693(96)05067-0
67. Janzen, D. E. *et al.* Cyclometallated Pt(ii) and Pd(ii) complexes with a trithiacrown ligand. *Dalton Trans.* 1872 (2008). DOI:10.1039/b717910c
68. Janzen, D. E. *et al.* Cyclometallated gold(III) complexes with a trithiacrown ligand: Solventless Au(III) cyclometallation, intramolecular gold–sulfur interactions, and fluxional behavior in 1,4,7-trithiacyclononane Au(III) complexes. *J. Organomet. Chem.* **755**, 47–57 (2014). DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.12.048
69. Chen, T.-H., Schneemann, A., Fischer, R. A. & Cohen, S. M. Metal–organic frameworks constructed from crown ether-based 1,4-benzenedicarboxylic acid derivatives. *Dalton Trans.* **45**, 3063–3069 (2016). DOI: 10.1039/C5DT04316F
70. Pettinari, C., Marchetti, F., Mosca, N., Tosi, G. & Drozdov, A. Application of metal – organic frameworks: Application of metal – organic frameworks. *Polym. Int* **66**, 731–744 (2017). DOI: 10.1002/pi.5315

71. Vriesema, B. K., Lemaire, M., Buter, J. & Kellogg, R. M. Chiral (macrocyclic) sulfide- and sulfide/alkylamino-containing ligands for nickel-catalyzed Grignard cross-coupling reactions. *J. Org. Chem.* **51**, 5169–5177 (1986). DOI: 10.1021/jo00376a022
72. Hayward, N. & Schobert, H. H. Thia crown ether complexes as catalyst precursors for direct liquefaction. *Energy Fuels* **7**, 326–327 (1993). DOI: 10.1021/ef00038a025
73. Lee, J. P. *et al.* C–H Bond Activation by a Palladium(II) Thioether Complex: Formation of the Bis(nitromethanate) Complex [Pd(9S3)(CH₂NO₂)₂]. *Organometallics* **31**, 6505–6513 (2012). DOI: 10.1021/om3006382
74. Yuan-yin, C., Yi-sui, Z., Zhen-lin, Z. & Xue-ran, L. Synthesis of calix[4]dithiacrown platinum complexes and their catalytic behavior in the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane. *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* **4**, 350–354 (1999). DOI: 10.1007/BF02842371
75. Toshiyuki Itoh *et al.* Remarkable acceleration of a lipase-catalyzed reaction by a thiacycrown ether additive: buffer-free highly regioselective partial hydrolysis of 4-acetoxy-2-methylbut-2-enyl acetate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 2275–2278 (1997). DOI: 10.1039/a702894f
76. Itoh, T. *et al.* Thiacycrown Ether Technology in Lipase-Catalyzed Reaction: Scope and Limitation for Preparing Optically Active 3-Hydroxyalkanenitriles and Application to Insect Pheromone Synthesis. *J. Org. Chem.* **62**, 9165–9172 (1997). DOI: 10.1021/jo971288m
77. Grant, G. J. Pnictogen–thiacycrown complexes with Pt(II) and Pd(II). *Dalton Trans.* **41**, 8745–8761 (2012). DOI: 10.1039/c2dt30747b
78. Shaw, J. L. *et al.* Redox Non-innocence of Thioether Macrocycles: Elucidation of the Electronic Structures of Mononuclear Complexes of Gold(II) and Silver(II). *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13827–13839 (2006). DOI: 10.1021/ja0636439
79. Huang, D. *et al.* Crystallographic, Electrochemical, and Electronic Structure Studies of the Mononuclear Complexes of Au(I)/(II)/(III) with [9]aneS₂O ([9]aneS₂O = 1-oxa-4,7-dithiacyclononane). *Inorg. Chem.* **47**, 9919–9929 (2008). DOI: 10.1021/ic8010037
80. Ding, Y. *et al.* Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resour., Conserv. Recycl.* **141**, 284–298 (2019). DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.10.041

81. Fissaha, H. T. *et al.* Synthesis and application of novel hydroxylated thia-crown ethers as composite ionophores for selective recovery of Ag⁺ from aqueous sources. *J. Ind. Eng. Chem.* **81**, 415–426 (2020). DOI: 10.1016/j.jiec.2019.09.032
82. Torgov, V. G. *et al.* Palladium(II) extraction by sulfur-containing calix[4,6]arenes from hydrochloric acid solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* **53**, 1809–1815 (2008). DOI: 10.1134/S0036023608110235
83. Bencini, A., Lippolis, V., López-de-Luzuriaga, J. M. & Olmos, M. E. On the use of mixed thia/aza macrocycles in the development of fluorescent chemosensors for toxic heavy metals and fluorescent materials. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **194**, 682–688 (2019). DOI: 10.1080/10426507.2019.1603701
84. She, M. *et al.* Design strategy and recent progress of fluorescent probe for noble metal ions (Ag, Au, Pd, and Pt). *Coord. Chem. Rev.* **432**, 213712 (2021). DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213712
85. Li, J., Yim, D., Jang, W.-D. & Yoon, J. Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 2437–2458 (2017). DOI: 10.1039/C6CS00619A
86. Hu, M. *et al.* Enhanced fluorescent chemosensor for Ag⁺ in absolute aqueous solution and living cells: An experimental and theoretical study. *Analyst* **137**, 2107–2111 (2012). DOI: 10.1039/c2an16272e
87. Rurack, K., Kollmannsberger, M., Resch-Genger, U. & Daub, J. A Selective and Sensitive Fluoroionophore for Hg^{II}, Ag^I, and Cu^{II} with Virtually Decoupled Fluorophore and Receptor Units. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 968–969 (2000). DOI: 10.1021/ja992630a
88. Lin, G. *et al.* An ortho-methylated fluorescent chemosensor based on pyrromethene for highly selective and sensitive detection of Ag⁺ and Hg²⁺ ions. *Mater. Chem. Phys.* **141**, 591–595 (2013). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.06.025
89. Shamsipur, M., Alizadeh, K., Hosseini, M., Caltagirone, C. & Lippolis, V. A selective optode membrane for silver ion based on fluorescence quenching of the dansylamidopropyl pendant arm

- derivative of 1-aza-4,7,10-trithiacyclododecane ([12]aneNS3). *Sensors and Actuators B: Chemical* **113**, 892–899 (2006). DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.117
90. Tamayo, A., Escriche, L., Casabó, J., Covelo, B. & Lodeiro, C. Synthesis, Complexation and Spectrofluorometric Studies of a New NS3 Anthracene-Containing Macrocyclic Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2997–3004 (2006). DOI: 10.1002/ejic.200600288
91. Kaur, P. *et al.* ‘Turn-on’ coordination based detection of Pd²⁺ and bioimaging applications. *RSC Adv.* **4**, 16104–16108 (2014). DOI: 10.1039/C3RA47785A
92. Isaad, J. & El Achari, A. A water soluble fluorescent BODIPY dye with azathia-crown ether functionality for mercury chemosensing in environmental media. *Analyst* **138**, 3809 (2013). DOI: 10.1039/c3an00252g
93. Yuan, M. *et al.* A Colorimetric and Fluorometric Dual-Modal Assay for Mercury Ion by a Molecule. *Org. Lett.* **9**, 2313–2316 (2007). DOI: 10.1021/ol0706399
94. Nguyen, T. H., Sun, T. & Grattan, K. T. V. A Turn-On Fluorescence-Based Fibre Optic Sensor for the Detection of Mercury. *Sensors* **19**, 2142–2155 (2019). DOI: 10.3390/s19092142
95. Ocak, Ü. *et al.* Azathia crown ethers carrying pyrene pendant as receptor molecules for metal sensor systems. *J. Lumin.* **131**, 808–814 (2011). DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.12.008
96. Blake, A. J. *et al.* Influence of Crown Thioether Ligands in the Structures and of Perhalophenyl Groups in the Optical Properties of Complexes with Argentoaurophilic Interactions. *Inorg. Chem.* **53**, 10471–10484 (2014). DOI: 10.1021/ic501515c
97. Medvetz, D. A. *et al.* Ovarian Cancer Activity of Cyclic Amine and Thiaether Metal Complexes. *J. Med. Chem.* **50**, 1703–1706 (2007). DOI: 10.1021/jm060857s
98. Bieda, R. *et al.* Cell-Selective, Apoptosis-inducing Rhodium(III) Crown Thiaether Complexes. *ChemMedChem* **5**, 1123–1133 (2010). DOI: 10.1002/cmdc.201000129
99. Bieda, R. *et al.* Antileukemic activity and cellular effects of rhodium(III) crown thiaether complexes. *Biometals* **24**, 645–661 (2011). DOI: 10.1007/s10534-011-9414-9

100. Kim, J. *et al.* Interaction with calf-thymus DNA and photoinduced cleavage of pBR322 by rhodium(III) and iridium(III) complexes containing crown thioether ligands. *Inorganica Chim. Acta* **469**, 484–494 (2018). DOI: 10.1016/j.ica.2017.10.005
101. Gianferrara, T. *et al.* Ruthenium–Porphyrin Conjugates with Cytotoxic and Phototoxic Antitumor Activity. *J. Med. Chem.* **53**, 4678–4690 (2010). DOI: 10.1021/jm1002588
102. O’Riley, H. A., Levina, A., Aitken, J. B. & Lay, P. A. Synthesis, reactivities and anti-cancer properties of ruthenium(II) complexes with a thiaether macrocyclic ligand. *Inorganica Chim. Acta* **454**, 128–138 (2017). DOI: 10.1016/j.ica.2016.07.050
103. Ashram, M., Al-Mazaideh, G. M., Al-Zereini, W., Al-Mustafa, A. & Mizyed, S. Synthesis, complexation and biological effects studies of new thiacycrown ethers derived quinoline: part I. *J. Sulfur Chem.* **40**, 277–288 (2019). DOI: 10.1080/17415993.2019.1579816
104. White, D. J., Kuppers, H. J., Edwards, A. J., Watkin, D. J. & Cooper, S. R. Crown thioether chemistry. The first homoleptic thioether complex of technetium and its potential application in tumor imaging. *Inorg. Chem.* **31**, 5351–5352 (1992). DOI: 10.1021/ic00052a005
105. Pietzsch, H.-J., Spies, H., Liebnitz, P. & Reck, G. Technetium complexes with thioether ligands—III. Synthesis and structural characterization of cationic nitridotechnetium(V) complexes with thiacycrown ethers. *Polyhedron* **12**, 2995–3002 (1993). DOI: 10.1016/S0277-5387(00)80052-2
106. Nagai, H., Suzuki, Y. & Osakada, K. Thiacycrown Ethers with Oxygen and Sulfur for Coordination: Formation of the Pd and Pt Complexes and Pseudorotaxane with Dialkylammonium: Formation of Pseudorotaxanes with Dialkylammonium. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4376–4384 (2014). DOI: 10.1002/ejic.201402465
107. Hirabayashi, K., Sugano, N., Nakashizuka, M., Yaginuma, T. & Shimizu, T. Polymethylation reactions of saturated and unsaturated thiacycrown ethers. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **194**, 753–755 (2019). DOI: 10.1080/10426507.2019.1603722
108. Tsuchiya, T. *et al.* Supramolecular complexes of La@C82 with unsaturated thiacycrown ethers. *Chem. Commun.* 3585–3587 (2006). DOI: 10.1039/b606183d

109. Al Khalyfeh, K. *et al.* Thiacrown Ethers Engaged C₆₀ through Charge Transfer: Experimental and Theoretical Study. *ACS Omega* **5**, 25049–25058 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c01877
110. (Arman) Taherpour, A. Theoretical studies of the free energies of electron transfer and electron transfer kinetics in nanostructure supramolecular complexes of cis -unsaturated thiocrown ethers and Ce and Gd endohedral metallofullerenes [X–UT–Y][M@C82] (M = Ce, Gd). *Arab. J. Chem.* **10**, S609–S616 (2017). DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.10.022
111. Janzen, D. E., Patel, K. N., VanDerveer, D. G. & Grant, G. J. Synthesis and structure of a platinum(II) molecular square incorporating four fluxional thiocrown ligands: The crystal structure of [Pt₄([9]aneS₃)₄(4,4'-bipy)₄](OTf)₈. *Chem. Commun.* 3540–3542 (2006). DOI: 10.1039/B606753K
112. Wang, Z. *et al.* A hierarchically assembled 88-nuclei silver-thiacalix[4]arene nanocluster. *Nat Commun* **11**, 308 (2020). DOI: 10.1038/s41467-019-13682-5
113. Zubi, A. *et al.* Modulating the electron-transfer properties of a mixed-valence system through host–guest chemistry. *Chem. Sci.* **6**, 1334–1340 (2015). DOI: 10.1039/C4SC02799J
114. Liu, X.-P. *et al.* Self-assembly of trithia-9-crown-3 and octathia-24-crown-8 on Au(111) surfaces. *RSC Adv.* **6**, 81726–81730 (2016). DOI: 10.1039/C6RA10063E
115. Nion, A., Jiang, P., Popoff, A. & Fichou, D. Rectangular Nanostructuring of Au(111) Surfaces by Self-Assembly of Size-Selected Thiacrown Ether Macrocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2450–2451 (2007). DOI: 10.1021/ja068709e
116. Lan, J. *et al.* Electrical switching in a Fe-thiacrown molecular device. *J. Appl. Phys.* **115**, 013702 (2014). DOI: 10.1063/1.4859755
117. Lucken, E. A. C. 965. 1,4-Dithiinium radical-cations. *J. Chem. Soc.* 4963–4965 (1962). DOI: 10.1039/jr9620004963
118. Bagnoli, L., Casini, S., Marini, F., Santi, C. & Testaferri, L. Vinyl selenones: annulation agents for the synthesis of six-membered benzo-1,4-heterocyclic compounds. *Tetrahedron* **69**, 481–486 (2013). DOI: 10.1016/j.tet.2012.11.036

119. Traeger, J. *et al.* Complexation of Palladium(II) with Unsaturated Dithioethers - A Systematic Development of Highly Selective Ligands for Solvent Extraction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2341–2352 (2012). DOI: 10.1002/ejic.201101406
120. Nambara, T. Studies on Chemotherapeutics for Acid-fast Bacilli. XIII: On Some Compounds Related to Vinyl Sulfone and their Bacteriostatic and Chemical Activities. (2). *YAKUGAKU ZASSHI* **75**, 1560–1564 (1955). DOI: 10.1248/yakushi1947.75.12_1560
121. Soganci, T., Kurtay, G., Ak, M. & Güllü, M. Preparation of an EDOT-based polymer: optoelectronic properties and electrochromic device application. *RSC Adv.* **5**, 2630–2639 (2015). DOI: 10.1039/C4RA13060J
122. Gilchrist, T. L. & Wood, J. E. An investigation of the retro Diels–Alder reaction as a method for the generation of diatomic sulfur. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 9–15 (1992). DOI: 10.1039/P19920000009
123. Jatzke, H. & Schmidt, R. R. Functionally substituted vinyl carbanions, 44. Synthesis of odd-numbered 13-crown-4 derivatives possessing a functional group and their application in C-lithiation of acrylates. *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 753–757 (1991). DOI: 10.1002/jlac.1991199101129
124. Kertmen, A., Szczygelska-Tao, J. & Chojnacki, J. Azo and azoxythiacrown ethers: synthesis and properties. *Tetrahedron* **69**, 10662–10668 (2013). DOI: 10.1016/j.tet.2013.09.100
125. Van Hijfte, L., Zerr, V., Hibert, M. & Van Giersbergen, P. L. M. Quaternary Ammonium Groups Are not Crucial for the Allosteric Effect of Gallamine on the Human m2 Muscarinic Receptor. *Med. Chem. Res.* **5**, 449–454 (1995). ISSN: 1054-2523
126. Liu, Q., Wang, J. & Zhao, L. Benzimidazole bidentate ligand based metal complexes as well as preparation method and application thereof. *Patent nr: CN201310454533A* (2014).
127. Chaffin, J. D. E., Barker, J. M. & Huddleston, P. R. The preparation of novel thiophene-based macrocyclic Mannich bases. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1398–1405 (2001). DOI: 10.1039/b007661i

128. Martinez, A. R., Silks, A. L., Unkefer, C. & Atcher, R. Synthesis of labeled metabolites. *Patent nr: US6709645B1* (2003).
129. Mayer, R. & Runge, K. Notiz zur Synthese einiger Dihalogen-dialkyl-thioaether und ihre Kondensation mit Cyclopentanon-o-carbonsaureaethylester. *J. Prakt. Chem.* **14**, 291–297 (1961). DOI: 10.1002/prac.19610140414
130. Testaferri, L., Tiecco, M., Tingoli, M., Chianelli, D. & Montanucci, M. Simple Syntheses of Aryl Alkyl Thioethers and of Aromatic Thiols from Unactivated Aryl Halides and Efficient Methods for Selective Dealkylation of Aryl Alkyl Ethers and Thioethers. *Synthesis* **1983**, 751–755 (1983). DOI: 10.1055/s-1983-30501
131. Cai, J. *et al.* Negatively charged metal–organic hosts with cobalt dithiolene species: improving PET processes for light-driven proton reduction through host–guest electrostatic interactions. *Chem. Commun.* **55**, 8524–8527 (2019). DOI: 10.1039/C9CC03871J
132. Huynh, H. V. *et al.* Dinuclear complexes with bis(benzenedithiolate) ligands. *Chemistry* **8**, 1327–1335 (2002). DOI: 10.1002/1521-3765(20020315)8:6<1327::aid-chem1327>3.0.co;2-n
133. Cogolli, P., Maiolo, F., Testaferri, L., Tingoli, M. & Tiecco, M. Nucleophilic aromatic substitution reactions of unactivated aryl halides with thiolate ions in hexamethylphosphoramide. *J. Org. Chem.* **44**, 2642–2646 (1979). DOI: 10.1021/jo01329a011
134. Polyakova, S. M. *et al.* New GM1 Ganglioside Derivatives for Selective Single and Double Labelling of the Natural Glycosphingolipid Skeleton. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5162–5177 (2009). DOI: 10.1002/ejoc.200900645
135. Djerassi, C., Gorman, M., Markley, F. X. & Oldenburg, E. B. Studies in Organic Sulfur Compounds. VII.1 Lithium Aluminum Hydride Reduction of Xanthates to Mercaptans. Synthesis of Substituted /3-Mercaptoethanols. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3, 568–571 (1955). DOI: 10.1021/ja01608a015
136. Ishikawa, F., Tsumuraya, T. & Fujii, I. A Single Antibody Catalyzes Multiple Chemical Transformations upon Replacement of the Functionalized Small Nonprotein Components. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 456–457 (2009). DOI: 10.1021/ja808792x

137. Povie, G. *et al.* Repairing the Thiol-Ene Coupling Reaction. *Angew. Chem.* **126**, 3975–3979 (2014). DOI: 10.1002/ange.201309984
138. Dwyer, F. P., Gill, N. S., Gyarfas, E. C. & Lions, F. Sexadentate Chelate Compounds. VII. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 383–386 (1954). DOI: 10.1021/ja01631a019
139. Moradgholi, F., Vahedi, H. & Lari, J. Highly Efficient Synthesis of Tetra Benzo Spiro bis-Crown Ether. *LOC* **12**, 85–90 (2015). DOI: 10.2174/1570178612666150108001219
140. Wessel, A. J., Schultz, J. W., Tang, F., Duan, H. & Mirica, L. M. Improved synthesis of symmetrically & asymmetrically *N*-substituted pyridinophane derivatives. *Org. Biomol. Chem.* **15**, 9923–9931 (2017). DOI: 10.1039/C7OB02508D
141. Kortelainen, M. *et al.* Folding Patterns in a Family of Oligoamide Foldamers. *Chem. Eur. J.* **21**, 9493–9504 (2015). DOI: 10.1002/chem.201406521
142. Dey, S., Ahmed, M. E. & Dey, A. Activation of Co(I) State in a Cobalt-Dithiolato Catalyst for Selective and Efficient CO₂ Reduction to CO. *Inorg. Chem.* **57**, 5939–5947 (2018). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00450
143. Abada, S., Lecointre, A., Elhabiri, M. & Charbonnière, L. J. Formation of very stable and selective Cu(ii) complexes with a non-macrocyclic ligand: can basicity rival pre-organization? *Dalton Trans.* **39**, 9055–9062 (2010). DOI: 10.1039/c0dt00453g
144. Hellwig, H. *et al.* Conformational analysis and molecular dynamics of glass-forming aromatic thiacyclic ethers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 17948–17959 (2020). DOI: 10.1039/D0CP02585B
145. Holdt, H.-J. *et al.* Quecksilber(II)-chlorid- und -iodid-Komplexe von Dithia- und Tetrathiakronenethern. *Z. anorg. allg. Chem.* **632**, 114–122 (2006). DOI: 10.1002/zaac.200500281
146. Pedersen, C. Macrocyclic sulfides. *Patent nr: DE2015732A1* (1970).
147. Serguchev, Yu. A., Khotkevich, A. B., Kalinin, V. N. & Timoshenko, V. M. Complexation of iodine with macrocyclic polyethers and sulfides. *Theor. Exp. Chem.* **24**, 716–719 (1988). DOI: 10.1007/BF00531370

148. Hu, S. *et al.* Synthesis and biological evaluation of crown ether fused quinazoline analogues as potent EGFR inhibitors. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **22**, 6301–6305 (2012). DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.06.067
149. Semnani, A., Firooz, A. R., Pouretedal, H. R. & Kehsavarz, M. H. Interaction between bromine with TT12C4 and HT18C6 in di and trichloromethane solutions. *Heterocycl. Comm.* **14**, 4, 277–288 (2008). DOI: 10.1515/HC.2008.14.4.277
150. Shamsipur, M. & Mashhadizadeh, M. H. Spectrophotometric Study of Complex Formation Between Iodine and Some Thiacycrown Ethers in Chloroform Solution. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **38**, 277–286 (2000). DOI: 10.1023/A:1008124406610
151. Semnani, A., Firooz, A. R., Pouretedal, H. R. & Keshavarz, M. H. Thermodynamic study of the complexation of some thiacycrown ethers and iodine monobromide in carbon tetrachloride solution. *Heterocyclic Communications* **14**, (2008). DOI: 10.1515/HC.2008.14.5.307
152. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451 (1964). DOI: 10.1021/j100785a001
153. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallogr C Struct Chem* **71**, 3–8 (2015). DOI: 10.1107/S2053229614024218
154. Clark, A. J., Echenique, J., Haddleton, D. M., Straw, T. A. & Taylor, P. C. A Nonisocyanate Route to Monodisperse Branched Polyurethanes. *J. Org. Chem.* **66**, 8687–8689 (2001). DOI: 10.1021/jo016075i
155. Mayerle, J. J., Denmark, S. E., DePamphilis, B. V., Ibers, J. A. & Holm, R. H. Synthetic analogs of the active sites of iron-sulfur proteins. XI. Synthesis and properties of complexes containing the iron sulfide (Fe₂S₂) core and the structures of bis[o-xylyl- α,α' -dithiolato- μ -sulfido-ferrate(III)] and bis[p-tolythiolato- μ -sulfido-ferrate(III)] dianions. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1032–1045 (1975). DOI: 10.1021/ja00838a015
156. Newcomb, M., Timko, J. M., Walba, D. M. & Cram, D. J. Host-guest complexation. 3. Organization of pyridyl binding sites. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6392–6398 (1977). DOI: 10.1021/ja00461a035

157. Fadok, V. A. *et al.* Exposure of phosphatidylserine on the surface of apoptotic lymphocytes triggers specific recognition and removal by macrophages. *J Immunol* **148**, 2207–2216 (1992).
158. Antunovic, M. *et al.* Cytotoxic activity of novel palladium-based compounds on leukemia cell lines. *Anti-Cancer Drugs* **26**, 180–186 (2015). DOI: 10.1097/CAD.000000000000174
159. Kuś P., Hellwig H. Cykliczne tia- i oksatiaetery o prostej budowie chemicznej. *Wiadomości Chemiczne* **74**, 653–674 (2021).