

Joanna Ewa Pawłowska

**ELEKTROCHEMIA KOMPLEKSÓW
AZAMAKROCYKLICZNYCH W ROTAKSANACH
I RECEPTORACH SUPRAMOLEKULARNYCH**

Praca doktorska wykonana w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrod

Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Promotor:

prof. dr hab. Renata Bilewicz

Warszawa, 2014

Serdecznie dziękuję:

*Pani Profesor Renacie Bilewicz
za umożliwienie mi wykonania pracy pod Jej kierunkiem
poświęcony czas, przekazaną wiedzę i doświadczenie*

*Panu Profesorowi Bohdanowi Korybut- Daszkiewiczowi
oraz Panu Profesorowi Krzysztofowi Woźniakowi
za owocną współpracę i cenne uwagi merytoryczne
oraz za pomoc w realizacji części eksperymentalnej*

*Pracownikom naukowym, Wszystkim Koleżankom i Kolegom z PTiZE
za okazaną pomoc i życzliwość*

Niniejsza praca była częściowo finansowana ze środków:

1. Narodowego Centrum Nauki

Projekt badawczy 2011/03/N/ST5/04825

***2. Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa
w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju
Regionalnego, Działania 2.6 „Regionalne Strategie Innowacyjne
i transfer wiedzy” projektu własnego Województwa
Mazowieckiego „Mazowieckie Stypendium Doktoranckie”***



ZPORR
Zintegrowany Program
Operacyjny
Rozwoju Regionalnego



Mazowsze.
serce Polski

Spis treści

1. CELE PRACY	5
2. WPROWADZENIE	6
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA	9
3.1. UKŁADY SUPRAMOLEKULARNE.....	9
3.1.1. Związki z centrum koordynacyjnym typu N_4	9
3.1.2. Kompleksy Jägera.....	10
3.1.3. Cyklideny Buscha.....	11
3.1.4. Związki Bohdana Korybut-Daszkiewicza.....	14
3.2. UKŁADY SPLECIONE.....	17
3.2.1. Katenany.....	18
3.2.2. Rotaksany.....	25
3.2.3. Pseudorotaksany.....	34
3.3. OPIS ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZY CENTRAMI W UKŁADACH WIELOCENTROWYCH.....	37
3.4. EFEKT MAKROCYKLICZNY - TRWAŁOŚĆ KINETYCZNA I TERMODYNAMICZNA KOMPLEKSÓW MAKROCYKLICZNYCH.....	41
3.5. KOMPLEKSY TYPU GOŚĆ-GOSPODARZ W UKŁADACH TYPU JÄGERA I BUSCHA.....	42
3.6. DETEKcja RUCHU WEWNĄTRZMOLEKULARNEGO.....	47
3.7. UNIERUCHAMIANIE KOMPLEKSÓW MAKROCYKLICZNYCH NA STAŁYCH PODŁOŻACH.....	49
3.7.1. Monowarstwy na podłożu węglowym.....	50
3.7.2. Monowarstwy na podłożu metalicznym.....	51
3.7.3. Czynniki wpływające na jakość monowarstw.....	53
3.7.4. Metody charakteryzowania struktury monowarstw.....	54
3.7.5. Zastosowanie elektrod modyfikowanych monowarstwami organotiolowymi.....	57

4. METODY POMIAROWE STOSOWANE W PRACY.....	61
4.1. WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA.....	61
4.1.1. Woltamperometria cykliczna dla procesów odwracalny w warunkach dyfuzji liniowej.....	61
4.1.2. Woltamperometria cykliczna dla układów redoks zaadsorbowanych na powierzchni elektrody.....	65
4.1.3. Wyznaczanie parametrów kinetycznych procesu elektrodowego układu redoks unieruchomionego na powierzchni elektrody.....	67
4.2. WOLTAMPEROMETRIA PULSOWA RÓŻNICOWA.....	70
4.3. WOLTAMPEROMETRIA PULSOWA NORMALNA.....	71
4.4. WOLTAMPEROMETRIA FALI PROSOKĄTNEJ.....	72
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	75
5.1. APARATURA POMIAROWA.....	75
5.2. ODCZYNNIKI I SPRZĘT LABORATORYJNY.....	76
5.3. UKŁADY BADANE W PRACY.....	77
6. WYNIKI BADAŃ.....	84
6.1. KOMPLEKSY Cu(II) I Ni(II) ZAWIERAJĄCE JEDNĄ LUB DWIE SZESNASTOCZŁONOWE JEDNOSTKI AZAMAKROCYKLICZNE W CZĄSTECZCE.....	83
6.1.1. Właściwości kompleksów makrocyklicznych z ligandami szesnastoczłonowymi, zawierających jedną i dwie jednostki makrocykliczne, wynikające ze struktury molekularnej.....	84
6.1.2. Procesy elektrodowe kompleksów makrocyklicznych z ligandami szesnastoczłonowymi, zawierających jedną i dwie jednostki cyklidenowe.....	86
6.1.2.1. Mononuklearne azamakrocykliczne kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastoczłonowymi.....	87
6.1.2.2. Binuklearne azamakrocykliczne kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastoczłonowymi.....	90

6.1.2.3. Wyznaczenie stałej komproporcjonalności dla dwucentrowych azamakrocyklicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II)z ligandami szesnastoczłonowymi.....	93
6.1.2.4. Potwierdzenie trwałości kompleksów z ligandami szesnastoczłonowymi z atomem miedzi(I).....	95
6.1.2.5. Reaktywność kompleksów miedzi (I)z ligandami szesnastoczłonowymiw stosunku do tlenu cząsteczkowego.....	96
6.2. KOMPLEKSY Cu(II) I Ni(II) ZAWIERAJĄCE OD JEDNEJ DO CZTERECH CZTERNASTOCZŁONOWYCH JEDNOSTEK AZAMAKROCYKLICZNYCH W CZĄSTECZCE.....	98
6.2.1. Właściwości kompleksów makrocyklicznych z ligandem czternastoczłonowym,zawierających jedną i więcej jednostek makrocyklicznych w cząsteczce, wynikające ze struktury molekularnej.....	98
6.2.2. Procesy elektrodowe kompleksów makrocyklicznych z ligandamiczternastoczłonowymi, zawierających od jednej do czterech jednostek cyklidenowych.....	100
6.2.2.1. Proste kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandamiczternastoczłonowymizawierające jedną jednostkę makrocykliczną.....	100
6.2.2.2. Kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandamiczternastoczłonowymizawierające dwie jednostkimakrocykliczne.....	103
6.2.2.3. Kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandamiczternastoczłonowymizawierające trzy jednostki makrocykliczne.....	104
6.2.2.4. Kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandamiczternastoczłonowymizawierające czteryjednostki makrocykliczne.....	105
6.2.2.5. Wyznaczanie stałej komproporcjonalności dla wielocentrowych azamakrocyklicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II)z ligandamiczternastoczłonowymi.....	109

6.2.2.6. Opracowanie metody tworzenia monowarstw tetraazamkrocyclicznego kompleksu miedzi(II) z ligandem czternastoczłonowym - $14\text{Cu}_1\text{SS}$ na powierzchni elektrod.....	111
6.2.3. Zastosowanie kompleksów miedzi(II) i niklu(II) z ligandamiczternastoczłonowymi.....	118
6.2.3.1. Oddziaływanie z 9,10-dimetylotryptycenem.....	118
6.2.3.2. Układy splecione - pseudorotaksany.....	121
6.2.3.3. Elektrochemia układów splecionych - rotaksany.....	129
7. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI.....	148
8. STRESZCZENIE.....	152
PUBLIKACJE AUTORKI ROZPRAWY.....	155
BIBLIOGRAFIA.....	156

1. CELE PRACY

Celem niniejszej pracy doktorskiej było poznanie właściwości nowych kompleksów azamakrocyclicznych i zbadanie możliwości ich wykorzystania w przełączanych elektrochemicznie układach tzw. splecionych (rotaksany, katenany) lub jako receptory małych cząsteczek gościa. Realizacja tych zadań wymagała określenia właściwości elektrochemicznych gamy związków azamakrocyclicznych miedzi i niklu, oceny trwałości kompleksów z jonem metalu na stopniu utlenienia +1, +2 i +3, odwracalności procesów elektrodowych oraz wskazania, jakie długości łączników jednostek cyklidenowych oraz jakie wielkości pierścienia makrocyclicznego sprzyjają tworzeniu zaplanowanych układów złożonych w roztworze, ale także po ich unieruchomieniu na powierzchni elektrody.

2. WPROWADZENIE

Pod koniec XX wieku w naukach chemicznych ukształtowało się nowe pojęcie — chemia supramolekularna, a wraz z nią termin "nanostruktury". W najprostszym ujęciu pod hasłem "nanostruktury" kryje się fragment nauki zajmujący się badaniem struktur, których wielkość nie przekracza kilkuset nanometrów. W szerszej perspektywie rezultaty badań prowadzonych w skali nano pozwalają zbudować pomost pomiędzy wiedzą o strukturach cząsteczki i rozumieniem makroskopowego świata chemii, fizyki i biologii. Pierwsze wzmianki dotyczące nanotechnologii można odnaleźć pod koniec lat 50. ubiegłego wieku. 25 grudnia 1959 roku Richard Feynman wygłosił na spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego przełomowy wykład pod tytułem „Tam na dole jest mnóstwo miejsca”. To właśnie ta data uważana jest za początek nowej ery w świecie nauki. W dalszych latach powstały koncepcje urządzeń mechanicznych i elektronicznych w skali molekularnej lub nawet zbudowanych z pojedynczych atomów. Rozwój technologii pozwalającej na wytworzenie nanostrukturalnych materiałów doprowadził do powstania nowych funkcjonalnych materiałów i umożliwił realizację naukowych marzeń w dziedzinie elektroniki i mechaniki molekularnej. Obecnie naukowcy nie ograniczają się do pojedynczych cząsteczek – ich uwagę skupiają kooperatywnie współdziałające układy cząsteczek i wykonywanie przez te układy zaplanowanych przez człowieka funkcji. Takie podejście umożliwiło rozwój nowych i fascynujących obszarów, takich jak samopowielające się inteligentne materiały molekularne, pamięci, maszyny czy silniki molekularne.

Chemia supramolekularna jest obecnie szybko rozwijającą się dziedziną nauki, a jej perspektywy są niezmiernie obiecujące. Układy supramolekularne zawierają wiązania niekowalencyjne, które wiążą poszczególne elementy struktury. Wśród nich możemy wyróżnić wiązania koordynacyjne i wodorowe, słabe siły van der Waalsa, oddziaływania donorowo-akceptorowe, typu gość-gospodarz oraz oddziaływania π - π .^{1,2,3,4}

Znaczną część zaprojektowanych i skonstruowanych nanostruktur stanowią kompleksy makrocykliczne – od najprostszych, pojedynczych, po skomplikowane, zawierające różne centra metaliczne superstruktury, z subtelnie regulowanymi stopniami utlenienia i izomerią. Zdolność makrocyklicznych układów do stabilizowania nietypowych stopni utlenienia koordynowanych jonów metali przejściowych sprawia, że tworzą się możliwości elektrochemicznego kontrolowania ruchu (obrotu) pierścieni makrocyklicznych. Jest to podstawą projektowania maszyn molekularnych, przełączników, bramek logicznych, silników, elementów barwnych matryc ekranów, czy czujników rozpoznających określone związki chemiczne. Kompleksy metali przejściowych coraz powszechniej stosowane są w chemii

supramolekularnej jako komponenty do budowy urządzeń molekularnych. Dzięki wysokiej podatności do tworzenia wielokoordynacyjnych kompleksów, metale przejściowe mogą być wykorzystywane przy konstrukcji przełączników,⁵ pamięci,⁶ bramek logicznych,⁷ maszyn molekularnych⁸ czy wieloskalowych cząsteczek supramolekularnych.

W latach osiemdziesiątych XX wieku nastąpił gwałtowny rozwój technik litograficznych oraz produkcji ultracienkich warstw kryształów. Do przełomowych odkryć w tej dziedzinie można zaliczyć między innymi: wykonanie napisu IBM przez dwóch fizyków, Donalda M. Eiglera i Erharda Schweizera, z wykorzystaniem jedynie 35 atomów ksenonu oraz skaningowego mikroskopu tunelowego,⁹ albo odkrycie fulerenu¹⁰ i nanorurek węglowych czy użycie wiązek molekularnych do tworzenia studni kwantowych, drutów kwantowych i kropek kwantowych.¹¹

Chemia supramolekularna obejmuje zagadnienia związane z samoorganizacją cząsteczek, rozpoznaniem molekularnym i kompleksowaniem, tworzeniem układów zablokowanych mechanicznie, biomimetyków i maszyn molekularnych. Do tych ostatnich należą także naturalne maszyny molekularne - białka motoryczne. Układy biologiczne niejednokrotnie stanowią inspirację dla naukowców do tworzenia ich syntetycznych mimetyków. Syntetyczne maszyny molekularne są zwykle mniej skomplikowane.¹²

Można odnaleźć wiele przykładów urządzeń zwanych przełącznikami molekularnymi, których działanie (ruch i zmiany kształtu) oparte jest na przechodzeniu pomiędzy dwoma lub więcej termodynamicznie trwałymi stanami, co wywoływane i kontrolowane jest bodźcem zewnętrznym. Na szczególną uwagę zasługują układy typu gość-gospodarz. Pierwszy tego typu przełącznik opisał już w 1978 roku Jean-Pierre Desvergne i Henri Bouas-Laurent.^{13,14} Działanie tego przełącznika oparte jest na procesie cyklizacji wywołanej światłem ultrafioletowym, dzięki czemu cząsteczka może kompleksować kationy metali. Badania zarówno w dziedzinie chemii, jak i biochemii pokazują mnogość wykorzystania oddziaływań kowalencyjnych, koordynacyjnych i supramolekularnych w tworzeniu maszyn molekularnych. Pionierami w badaniach nad przełącznikami molekularnymi są Fraser Stoddart oraz Jean-Pierre Sauvage. Wśród ich prac można odnaleźć wiele przykładów układów działających pod wpływem czynników zewnętrznych. Tworzone w zespole Stoddarta układy stanowią przykład układów splecionych, przełączanych pomiędzy dwoma stanami pod wpływem przyłożenia określonego potencjału¹⁵ czy promieniowania światła widzialnego.¹⁶ Z kolei badania J.P. Sauvage'a, pioniera w syntezie jedno- i wielocentrowych kompleksów miedzi zmieniających strukturę pod wpływem zmiany stopnia

utlenienia jonu centralnego, wskazują na możliwość wykorzystania związków zawierających metal przejściowy do sterowania geometrią stosunkowo złożonych układów molekularnych.^{17,18} Przedstawione w mojej rozprawie konformery są przykładem unikalnych układów splecionych, w których pod wpływem określonej zmiany potencjału następuje zmiana stopnia utlenienia jonów centralnych, ale co ciekawsze, staje się to jednocześnie powodem istotnej zmiany konformacyjnej badanego układu.

Pomimo niewątpliwych sukcesów nanotechnologii należy zdawać sobie sprawę, że wciąż jesteśmy na początku długiej i fascynującej drogi, a skopiowanie funkcjonalności nie tylko najdoskonalszej maszyny molekularnej, za jaką można uznać ludzki organizm, ale nawet prostego układu nanostrukturalnego, takiego jak komórka żywego organizmu, pozostaje jeszcze daleko poza zasięgiem naszych badań.

3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

3.1. UKŁADY SUPRAMOLEKULARNE

W ostatnich dziesięcioleciach nastąpił gwałtowny rozwój w dziedzinie otrzymywania i badania właściwości fizykochemicznych układów supramolekularnych poruszających się pod wpływem odpowiednich bodźców zewnętrznych. Takie układy są zazwyczaj określane jako *maszyny* bądź *silniki molekularne*.

W początkach chemii supramolekularnej metale przejściowe oraz ich kompleksy nie cieszyły się szerokim zainteresowaniem i nie wierzono w możliwości zastosowania ich w nanourządzeniach. Obecnie metale przejściowe są często składnikami nowych struktur supramolekularnych, charakteryzujących się niezmiernie interesującymi właściwościami, różnymi od właściwości jednostek wchodzących w ich skład. Wykorzystuje się je do konstrukcji przewodów, przełączników molekularnych, bramek logicznych czy sieci molekularnych.^{19,20}

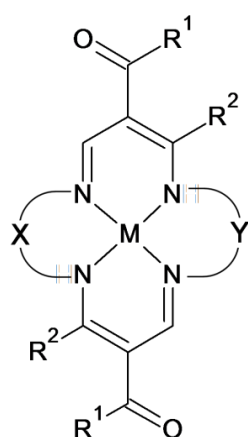
3.1.1. Związki z centrum koordynacyjnym typu N_4

Niektóre supercząsteczki występują w dwóch stabilnych formach, które mogą przechodzić jedna w drugą pod wpływem bodźca zewnętrznego. Dzięki tej właściwości mogą być wykorzystywane do konstrukcji przełączników molekularnych. Metale przejściowe i ich kompleksy to doskonałe materiały do tworzenia takich układów, gdyż mogą występować na różnych stopniach utlenienia i jednocześnie, po utlenieniu poprzez redukcję, powrócić do stanu początkowego. Ponadto utlenianie bądź redukcja mogą silnie wpływać na zmiany ich właściwości elektronowych, magnetycznych, spektralnych czy stereochemicznych.

Tematyka mojej pracy doktorskiej obejmowała badania oddziaływań między- i wewnątrz-molekularnych w układach zbudowanych z wielu centrów elektroaktywnych oraz charakterystykę układów splecionych. W eksperymentach stosowałam głównie kompleksy metali przejściowych zbudowane z ligandów azamakrocyclicznych. Poniższy rozdział został zatem poświęcony między innymi różnym układom supramolekularnym zawierającym centrum koordynacyjne typu N_4 .

3.1.2. Kompleksy Jägera

Jäger był pionierem w dziedzinie syntezy aromatycznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II). Otrzymywane przez niego związki posiadały zdelokalizowane elektrony π , atom metalu przejściowego stanowiący czynnik templatujący oraz cztery atomy azotu o właściwościach donorowych pełniące rolę centrum koordynacyjnego.^{21,22,23,24,25,26} Schemat struktury przedstawiony na rysunku 3.1 wskazuje, że zmiana długości łączników alifatycznych pozwala na otrzymanie trzech rodzajów związków z ligandami: czternasto-, piętnasto- i szesnastoczłonowymi. Jednocześnie duży wpływ na właściwości powyższych związków ma rodzaj podstawników w pozycji R_1 i R_2 .



$R_1 = -\text{CH}_3$ lub $-\text{C}_6\text{H}_5$

$R_2 = -\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ lub $-\text{COOC}_2\text{H}_5$

Pierścień **14** - członowy: $X = -(\text{CH}_2)_2-$; $Y = -(\text{CH}_2)_2-$

Pierścień **145** - członowy: $X = -(\text{CH}_2)_3-$; $Y = -(\text{CH}_2)_2-$

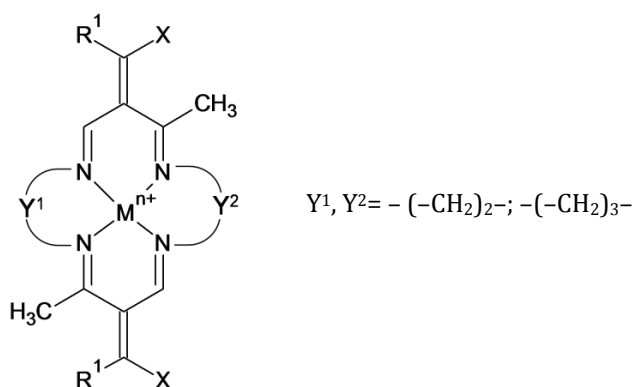
Pierścień **16** - członowy: $X = -(\text{CH}_2)_3-$; $Y = -(\text{CH}_2)_3-$

Rysunek 3.1. Ogólny wzór strukturalny kompleksów Jägera

Makrocycliczne związki Jägera i ich pochodne cieszą się szerokim zainteresowaniem wśród wielu naukowców. W pracy Buchalovej i wsp.²⁷ można odnaleźć zastosowanie cyklidenowych związków żelaza(II) wiążących tlenek węgla(II) jako modelowych układów naśladowujących hemoproteiny. Rudolph i wsp.²⁸ wykorzystali niklowe kompleksy zawierające podstawniki estrowe w katalitycznej redukcji dwutlenku węgla do szczawianów. Natomiast czternastoczłonowe symetryczne ligandy azamakrocycliczne nie posiadające w swojej budowie czynnika templatującego (atomu metalu) zostały zaprojektowane i zsyntezowane w grupie Takamaury.²⁹ Riley i wsp.^{30,31} wzorując się na związkach Jägera, otrzymali szereg tetraazamakrocyclicznych, niskospinowych kompleksów żelaza(II) o strukturze zbliżonej do cytochromu c i geometrii odpowiadającej płaskiemu kwadratowi.

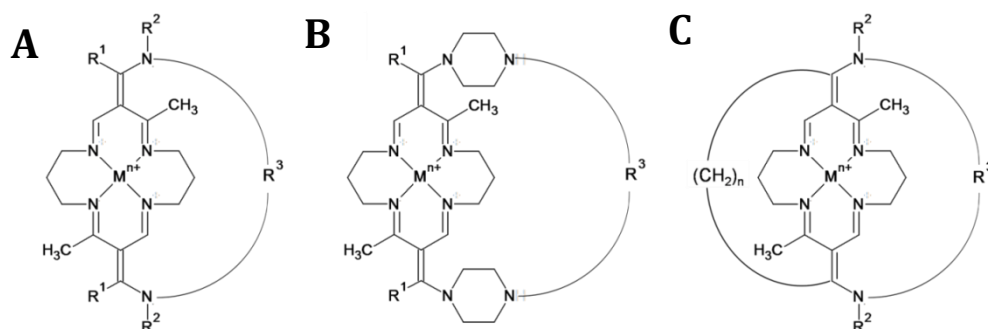
3.1.3. Cyklideny Buscha

Busch i wsp. kontynuowali tematykę rozpoczętą przez Jägera. Zaprojektowali i zsyntezowali nowe układy makrocykliczne, w których dwie części cząsteczki połączone były odpowiednio długim łańcuchem węglowodorowym, co skutkowało powstaniem hydrofobowej luki (rysunek 3.2).³² Cząsteczki te należą do grupy związków lakunarnych (łac. *lacuane* znaczy "zatokowy"). W tej grupie związków można wyróżnić trzy rodzaje: z prostym łącznikiem, sklepione oraz wstecznie mostkowane, w zależności od rodzaju zastosowanego łącznika (mostka) (rysunek 3.3)



Rysunek 3.2. Ogólny wzór jednostki cyklidenuwej

Luka molekularna występująca w omawianych związkach charakteryzuje się elastycznością, jest hydrofobowa oraz zdolna do odwracalnego wiązania tlenu cząsteczkowego. Przykład może stanowić kompleks z jonami żelaza(II), w którym potencjał formalny pary redoks Fe(II)/Fe(III) zbliżony jest do potencjału układu w cząsteczkach mioglobiny bądź hemoglobiny.³³ Taki kompleks jest zatem zdolny do odwracalnego wiązania ditlenu, co zostało potwierdzone badaniami spektroskopii UV-Vis. Ograniczeniem omawianego układu jest zakres temperatur, w których tworzą się stabilne kompleksy z tlenem (ok. -40°C). W temperaturze powyżej 20°C addukty tlenowe są nietrwałe, gdyż następuje utlenienie jonu Fe(II) do Fe(III). Z tego względu dokonywano w strukturze kompleksu modyfikacji, takich jak zmiana łącznika, jonu centralnego na inny lub dołączenie dodatkowej luki.^{34,35,36} Otoczenie luki hydrofobowymi, niepolarnymi grupami zapobiega wnikaniu do jej wnętrza cząsteczek wody, jak też uniemożliwia oddziaływanie tlenu z innymi jonami metali.



Rysunek 3.3. Przykładowe wzory cyklidenów Buscha: z prostym łącznikiem (A), „sklepionych” (B), „wstecznie mostkowanych” (C)

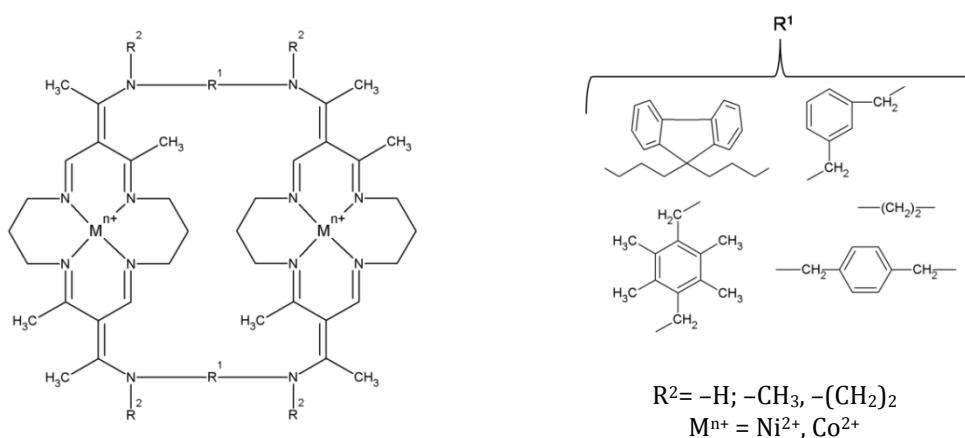
Pojedyncze kompleksy zawierające łącznik pomiędzy atomami azotu stanowią najprostszą strukturalnie grupę wśród wszystkich układów cyklidenowych Buscha. Mostki węglowe pomiędzy peryferyjnymi atomami azotu można sklasyfikować w zależności od złożoności i budowy na proste alifatyczne (obejmujące od trzech do dwunastu atomów węgla) oraz aromatyczne (zawierające przeważnie grupy fenylowe). Warto w tym miejscu dodać, że istnieje wyraźna współzależność pomiędzy wielkością hydrofobowej luki a zdolnością do wiązania cząsteczki tlenu.³⁷ Jak już wcześniej wspomniałam, istniała również możliwość wymiany atomu centralnego na inne niż żelazo(II) metale przejściowe. Dzięki temu otrzymano szereg kompleksów różniących się powinowactwem do ditlenu: manganu(II), niklu(II), miedzi(II) czy kobaltu(II). Najwyższe stałe tworzenia kompleksów z cząsteczką tlenu (typu „gość-gospodarz”) obserwowano w przypadku związku z ligandem szesnastocłonowym zawierającego jon kobaltu z prostym, alifatycznym mostkiem tworzącym lukę.³⁷

Busch i wsp. bardziej złożone struktury zsyntezowali dzięki włączeniu na obu końcach łącznika pierścieni piperazynowych oraz fragmentów aromatycznych, takich jak 9,10-antracylen czy m- i p-fenyl. Tak zmodyfikowane układy nazywamy cyklidenami *sklepionymi*.^{38,39} Istotną zmianą, spowodowaną modyfikacjami strukturalnymi, jest zwiększenie się rozmiarów hydrofobowej luki, tak że jest ona w stanie zmieścić cząsteczkę fenolu bądź etanolu. Wzmocnienie właściwości hydrofobowych nie wpłynęło jednak na wzrost siły oddziaływania z ditlenem. Interesującym zastosowaniem układów *sklepionych*, wynikającym z zaplanowanych zmian ich struktury, jest możliwość wykorzystania ich jako modelowe cząsteczki enzymów. Badania wykazały, że cyklideny zawierające durylen pomiędzy piperazynowymi pierścieniami wiążą pochodne fenolu, mogąc przekształcać go w odpowiedni chinon (pełniąc tym samym rolę oksygenazy) lub difenochinon (funkcjonować jako oksydaza).

Trzecią grupę omawianych związków tworzą cyklideny *wstecznie mostkowane* (ang. *retro-bridged*), których budowa opiera się na stworzeniu

jeszcze bardziej hydrofobowej, nieprzepuszczalnej luki. Założeniem było otrzymanie układów będących lepszymi receptorami, jednocześnie nieulegającymi łatwo autoutlenieniu. Było to możliwe dzięki wyeliminowaniu grup acetylowych z kompleksów Jägera. Mimo polepszenia niektórych parametrów, zauważono drastyczny spadek właściwości receptorowych. W stosunku do ditlenu zmniejszyło się powinowactwo o kilka rzędów wielkości w porównaniu do kompleksów z prostym, alifatycznym łącznikiem.

Ostatnią, nie mniej ciekawą grupą, są układy bismakrocykliczne przedstawione schematycznie na rysunku 3.4. Przedstawione dimery powstały z połączenia dwóch pojedynczych jednostek makrocyklicznych. Bismakrocykliczne układy Buscha składają się z homodinuklearnych par szesnastoczłonowych makrocyklicznych ligandów, które połączone są ze sobą polimetylenowym łącznikiem.^{40,41} Alifatyczny mostek umocowany jest do egzocyklicznych atomów azotu. Analogicznie do pojedynczych kompleksów, luka cyklidenów jest zdolna do kompleksowania cząsteczek o odpowiedniej wielkości i określonym kształcie.



Rysunek 3.4. Schemat bismakrocyklicznych kompleksów Buscha

Przeprowadzono szereg badań pod kątem ich właściwości receptorowych, szczególnie w stosunku do tlenu cząsteczkowego.⁴² Wyniki eksperymentów pozwoliły na wytypowanie szeregu związków charakteryzujących się największą zdolnością do wiązania O_2 , wśród których przeważają pochodne kobaltu(II). W tym miejscu należy zwrócić uwagę na sposób przyłączenia cząsteczki tlenu do omawianych dimerów, zdecydowanie różny niż w przypadku monomerycznych kompleksów. Mechanizm wiązania ditlenu polega na skoordynowaniu molekuly O_2 , co skutkuje utlenieniem jednego z centrów metalicznych do kobaltu(III). Taka forma nie ma możliwości rywalizowania o cząsteczkę tlenu z kationem kobaltu(II), gdyż posiada sześciokoordynacyjną strukturę oraz niskospinową konfigurację d^6 . W wyniku

tego bardziej dodatnio naładowany fragment, zawierający kobalt(III), odgrywa taką samą rolę jak prosty mostek w pojedynczych kompleksach cyklidenowych.

3.1.4. Związki Bohdana Korybut-Daszkiewicza

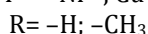
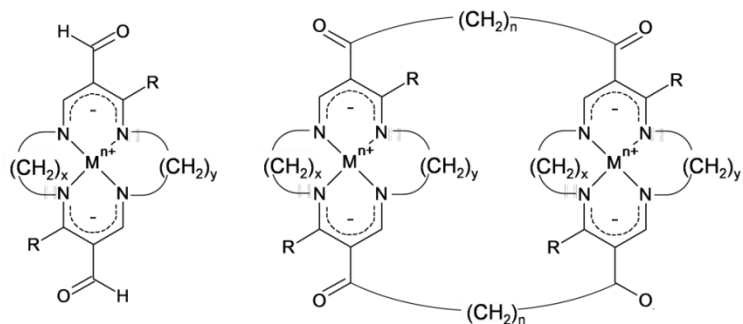
Dzięki zdolności ligandów makrocyklicznych do stabilizacji nietypowych stopni utlenienia koordynowanych metali przejściowych stały się one obiecującymi narzędziami wykorzystywanymi do konstrukcji urządzeń molekularnych.^{12,43,44,45,}

Podstawową jednostką wszystkich związków zaprojektowanych i zsyntezowanych przez Korybut-Daszkiewicza i wsp. jest azamakrocykliczny kompleks zawierający cztery atomy azotu tworzące centrum koordynacyjne - zmodyfikowany kompleks Jägera. Jest to układ zbliżony do zasad Schiffa, wykorzystywany zarówno przez Jägera,²⁵ jak i Buscha^{46,47} do wiązania cząsteczki tlenu. Niewątpliwie zaletą strukturalną tych związków jest możliwość tworzenia kompleksów typu *face-to-face*, gdzie płaszczyzny jednostek makrocyklicznych ułożone są wobec siebie równolegle. Wśród związków Korybut-Daszkiewicza możemy wyróżnić kompleksy niklu(II) i miedzi(II),⁴⁸ jedno- i wielocentrowe,^{49,50} jak również neutralne (obojętne)^{50,51,52} i kationowe (naładowane).^{53,54,55}

Kompleksy neutralne

W nienaładowanych kompleksach makrocyklicznych ligand posiada ładunek ujemny, mogący zobojętnić dodatni ładunek zgromadzony wokół jonu centralnego. Na rysunku 3.5 przedstawiłam schematy obojętnych kompleksów zarówno mono- jak i dwucentrowych. Analogicznie do lakunarnych układów Buscha, przedstawione pochodne zawierają metylowe podstawniki w azamakrocyklicznym pierścieniu. Wśród neutralnych kompleksów zostały również zsyntezowane związki nieposiadające grup -CH₃ w pierścieniu. Zgodnie z przedstawionymi poniżej strukturami warto zauważyć, że wielocentrowe kompleksy w miejsce mostka diaminowego, łączącego jednostki monomeryczne, zawierają łańcuch węglowodorowy.

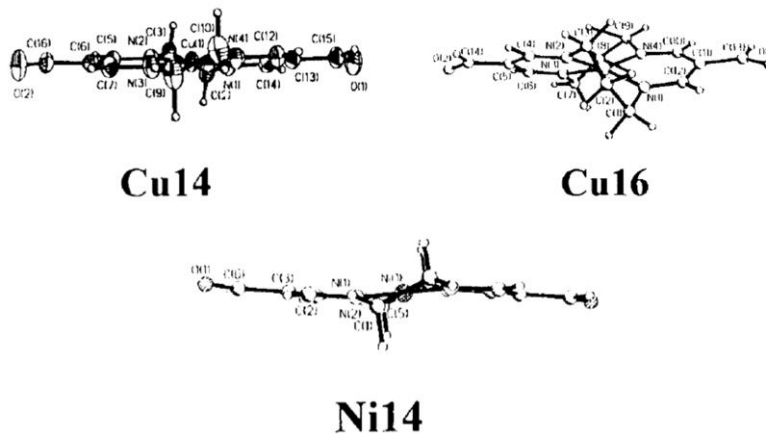
Struktura przestrzenna jednocentrowych kompleksów zarówno miedzi(II), jak i niklu(II) jest płaska kwadratowa i znacznie różni się od struktury samego ligandu. Wprowadzenie jonu centralnego powoduje wypłaszczenie pierścienia czternasto- i piętnastoczłonowego do struktury płaskiego kwadratu. Zwiększenie ligandu do szesnastoczłonowego powoduje jedynie odchylenia od planarności, co zostało zobrazowane na rysunku 3.6.



Kompleks14 - członowy	$x = 2, y = 2$	Kompleks14 - członowy	$x = 2, y = 2, n = 4$
Kompleks15- członowy	$x = 2, y = 3$	Kompleks15- członowy	$x = 2, y = 3, n = 4$
Kompleks16 - członowy	$x = 3, y = 3$	Kompleks16 - członowy	$x = 2, y = 3; n = 6$

Rysunek 3.5. Struktura neutralnych mono- i bismakrocyklicznych kompleksów monomakrocyklicznych miedzi(II) i nikli(II)

Analiza struktur krystalograficznych pozwoliła na wyznaczenie długości poszczególnych wiązań w cząsteczce, gdzie odległość pomiędzy dwoma atomami węgla wynosi 1.42Å bądź 1.45Å, odpowiednio w przypadku kompleksów z ligandem czternasto- i szesnastoczłonowym, niewiele różniąc się od wartości dla pojedynczego wiązania C-C, a mianowicie 1.54 Å.



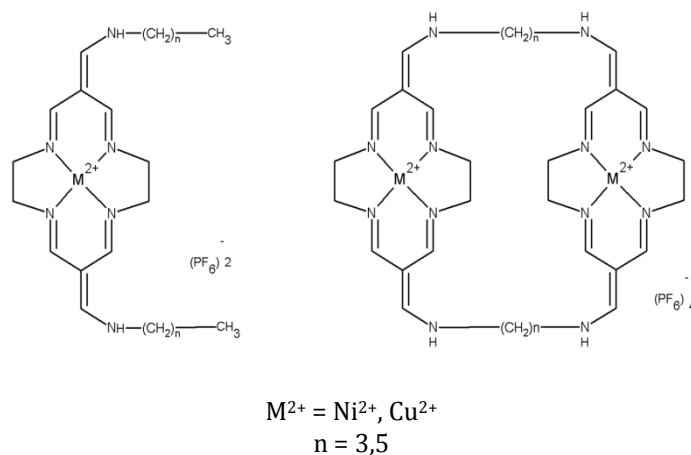
Rysunek 3.6. Struktury krystalograficzne kompleksów miedzi(II) i niklu(II) z ligandem czternastoczłonowym oraz szesnastoczłonowym miedzi(II)

Jest to przejawem delokalizacji ładunku w pierścieniu makrocyklicznym, co jednocześnie umożliwia kompensację dodatniego ładunku pochodzącego od jonu metalu i w konsekwencji prowadzi do zubożenia całej cząsteczki. Wiązanie C(14)-N(1) ma natomiast długość 1,30 Å, czyli charakter wiązania nie

pojedynczego, a podwójnego. Może to świadczyć o delokalizacji ładunku pomiędzy atomami azotu, N(1) i N(4). Odległości pomiędzy atomami azotu N(1) i węgla, C(2) wahają się w granicach 1.42 Å - 1.46 Å, czyli wartości zbliżonych do tych odpowiadającym pojedynczemu wiązaniu azot-węgiel. Natomiast wiązania miedź-azot i nikiel-azot charakteryzują się zbliżonymi długościami, które wzrastają wraz z powiększaniem się pierścienia azamakrocyclicznego.⁵¹

Kompleksy kationowe

Naładowane związki syntezowane przed zespół Korybut-Daszkiewiczza zawierają w swojej budowie obojętny tetraazamakrocycliczny ligand, co powoduje, że dodatni ładunek jonu centralnego znajdującego się w środku pierścienia zobojętniany jest dzięki wprowadzeniu do środowiska odpowiednich przeciwjonów (rysunek 3.7). Dodatkowo kompleksy kationowe możemy podzielić na podgrupy pod względem rodzaju metalu przejściowego (nikiel(II), miedź(II) czy kobalt(II)), liczby centrów elektroaktywnych (od jednego do czterech) i wielkości ligandu (czternasto-, piętnasto- i szesnastoczłonowe). Pierwsze binuklearne związki kobaltu(II) i niklu(II) z ligandem czternastoczłonowym Korybut-Daszkiewiczza zostały zsyntezowane we współpracy z Buschem.⁴⁹ Pomimo zwiększonej odporności na utlenianie w porównaniu z metylowanymi odpowiednikami, charakteryzowały się słabszymi właściwościami receptorowymi w stosunku do tlenu. Rozwój wiedzy na temat możliwości modyfikacji układów cyklidenowych pozwolił na otrzymanie π -akceptorowych, wielocentrowych kompleksów, również z mieszanymi jonami centralnymi (rysunek 3.7).⁵⁶



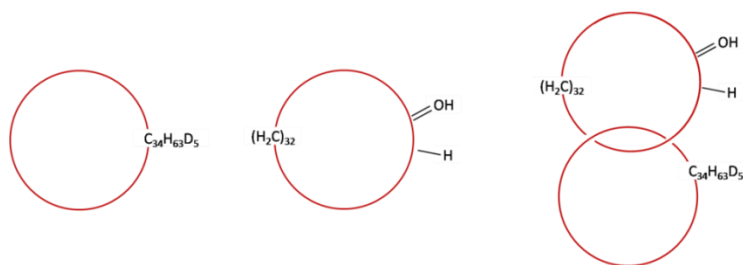
Rysunek 3.7. Struktury kationowych mono- i bismakrocyclicznych kompleksów azamakrocyclicznych z ligandem czternastoczłonowym,

Istotną kwestią, na którą należy zwrócić szczególną uwagę, jest budowa przestrzenna kationowych kompleksów, silnie zależna od wielkości ligandu. W związkach, w których występuje czternastoczłonowy pierścień, wszystkie

atomy ligandu leżą w jednej płaszczyźnie. Wprowadzenie piętnastocząłowego układu cyklidenowego powoduje znaczne odchylenie od planarności, natomiast geometria kompleksów z ligandem szesnastocząłowym odpowiada konformacji siodłowej. Do syntezy dalszych, bardziej skomplikowanych cząsteczek wykorzystywano płaskie, czternastocząłowe monomery, otrzymując wielocentrowe kompleksy i struktury splecione, takie jak katenany czy rotaksany.

3.2. UKŁADY SPLECIONE

Sposób opisu struktury związków chemicznych ewoluował wraz ze stanem wiedzy o budowie materii. Opis przedstawiający liczbę i typ atomów oraz sekwencję wiązań między nimi, obejmujący izomerię konstytucyjną i geometryczną, okazał się niewystarczający, gdy w 1961 roku Frisch i Wasserman przedstawili cząsteczkę złożoną z dwóch pierścieni makrocyclicznych połączonych ze sobą jak dwa ogniwa łańcucha.⁵⁷ Autorzy przedstawili molekułę zawierającą dwa splecione pierścienie, które nie różniły się w żaden sposób od dwóch oddzielnych pierścieni (rysunek 3.8). Otrzymaną strukturę nazwali katenanem, a nowy rodzaj izomerii – topologiczną.



Rysunek 3.8. Schematy molekuł zsyntetyzowanych przez Wassermana i Frischa⁵⁷

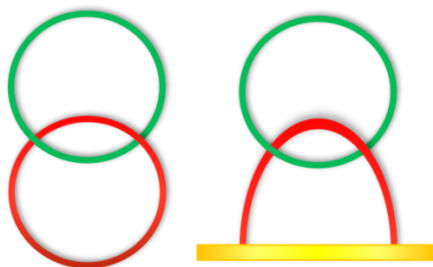
W ciągu ostatnich 25 lat otrzymanie wzajemnie sprzężonych cząsteczek stało się niezwykle proste, dzięki stopniowemu opracowywaniu coraz to nowszych i bardziej doskonałych metod templatowych. Tego typu układy cieszą się dużym zainteresowaniem chemii supramolekularnej w związku z możliwością ich zastosowania jako molekularne przełączniki, czy maszyny. Urządzenia w skali molekularnej stanowią cząsteczki lub struktury supramolekularne zaprojektowane tak, aby pełnić określoną funkcję.^{19,58,59,60,61} Pojedyncze komponenty takich układów również spełniają wyznaczoną rolę, jednak dopiero cały ich zbiór może wykonywać złożoną funkcję, na którą składają się poszczególne części. Projektowanie maszyn molekularnych opiera się na takim doborze składników, aby mogły one tworzyć, przekazywać

i przechowywać informacje. Nie należy również zapominać, że tak jak w skali makro, tak i na poziomie molekularnym praca takich urządzeń wymaga dostarczenia energii. Najczęściej wykorzystywana jest energia procesów elektrochemicznych oraz światła.

Konsekwencją rozwoju nanotechnologii i miniaturyzacji technik przetwarzania danych jest szybki wzrost zainteresowania urządzeniami w skali molekularnej. W ostatnich latach zaprojektowano prototypy cząsteczkowych elementów komputerów i nieskomplikowanych maszyn molekularnych. Należy jednak zwrócić uwagę, że nie tylko cały układ wykonujący określone funkcje, ale już pojedyncza supercząsteczka mająca właściwości receptorowe może być traktowana jako samodzielne urządzenie. Prototypy maszyn molekularnych możemy odnaleźć w organizmach żywych, gdzie pełnią różnorodne funkcje, takie jak odczuwanie bodźców czy ruch.

3.2.1. Katenany

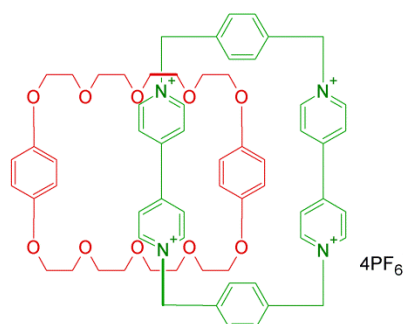
Katenany (łac. *catena* oznacza łańcuch) są układami splecionymi, które zawierają dwa lub więcej połączonych mechanicznie pierścieni, przy czym nie ma między nimi wiązań chemicznych. Cykliczne elementy katenanu są związane w sposób mechaniczny, analogicznie do ogniw łańcucha (rysunek 3.9). Pierścienie te nie mogą być rozdzielone bez wcześniejszego rozerwania jakiegoś wiązania chemicznego, zatem katenany są związkami, które nie mogą ulec dysocjacji bez zniszczenia przynajmniej jednego wiązania kowalencyjnego. Szczególną cechą katenanów jest zdolność do rotacji wokół siebie tworzących je indywiduów. Katenany nazywane są zgodnie z liczbą „zamkniętych” pierścieni, np. [2]katenan zawiera dwa połączone pierścienie.



Rysunek 3.9. Schemat cząsteczki katenanu w roztworze i na powierzchni elektrody

Od wielu lat katenany są obiektem coraz większego zainteresowania naukowców. Do tej pory udało się zsyntetyzować wiele różnych struktur. Jednym z pierwszych przykładów jest związek otrzymany przez Stoddarta i wsp.⁶² Cząsteczka katenanu składa się z dwóch przewleczonych przez siebie pierścieni – jeden o właściwościach akceptorowych, drugi donorowych, co

przedstawia rysunek 3.10. Cyklobis(parakwat-p-fenyloy) (CBPQT⁴⁺) należy do grupy cyklofanów i jest układem biswiologenowym, będącym bardzo dobrym akceptorem i przyjmującym formę zamkniętego pierścienia. Jest to związek zawierający dwie jednostki 4,4'-bipirydylowe połączone za pomocą mostków 1,4-dimetylenofenyloowych, przez co może pełnić rolę molekularnego gospodarza dla molekuł o określonych właściwościach. Redukcja takiej cząsteczki zachodzi w dwóch odwracalnych etapach. Dla każdej jednostki wiologenowej obserwuje się dwie jednoelektronowe fale. Obie jednostki wiologenu redukują się przy takich samych potencjałach, co jest przewidziane dla układu zawierającego dwa jednakowe, nie oddziałujące ze sobą centra redoks. Pierwszy etap redukcji zachodzi przy potencjale ok. -0,3V (względem Ag/AgCl) i odpowiada zmianie stopnia utlenienia molekuły z +4 do +2. Drugi etap redukcji zachodzi przy -0,7V i prowadzi do struktury obojętnej – parakwat traci swoje właściwości akceptorowe. W zależności od stopnia utlenienia związek ten posiada różne właściwości donorowo - akceptorowe. W stanie +4 jest bardzo dobrym akceptorem, na +2 stopniu utlenienia jest słabym π -akceptorem, natomiast jako molekula obojętna jest dobrym π -donorem. W przypadku związku badanego przez Stoddarta i wsp. cząsteczka CBPQT⁴⁺ otacza jedno z centrow hydrochinonowych drugiego pierścienia katenanu i dzięki oddziaływaniu centrum z pierścieniem możliwe jest rozróżnienie obu centrów elektroaktywnych.

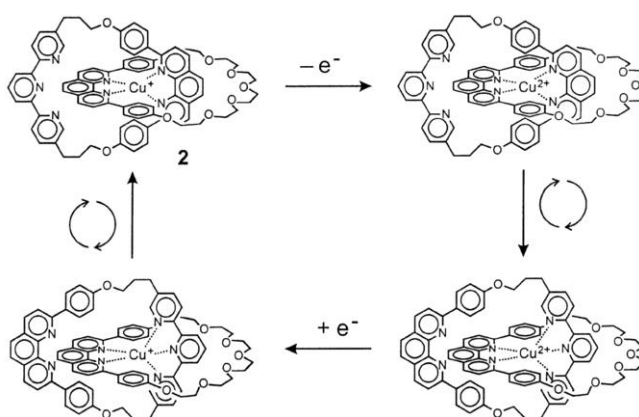


Rysunek 3.10. Budowa cząsteczki katenanu otrzymanej przez Stoddarta i wsp.⁶²

W tym miejscu warto dodać, że cząsteczka cyklobis(parakwat-p-fenyloy) okazała się idealnym budulcem w układach splecionych, a dla wielu chemików stała się inspiracją do syntezy różnorodnych urządzeń, których funkcjonowanie opiera się na oddziaływaniach elektrostatycznych lub donorowo-akceptorowych.^{63,64,65,66}

Niezmiernie interesującym katenanem zawierającym tylko jedno centrum elektroaktywne jest związek zaprojektowany przez Sauvage'a - pioniera w syntezie jedno- i wielocentrowych kompleksów miedzi zmieniających strukturę pod wpływem zmiany stopnia utlenienia jonu centralnego. Badany związek nazwano "huśtający się katenat" (ang. *switching*

catenate).^{67,68} Jest to bardzo ciekawy układ, gdyż podczas zmiany stopnia utlenienia jonu centralnego cząsteczka ulega bardzo wyraźnym zmianom strukturalnym. Katenan ten zbudowany jest z dwóch mechanicznie związanych makrocykli. Jeden z nich zawiera jedno centrum difenylofenantrolinowe (*dpp*), z dwoma atomami azotu, drugi (cyklofan) zaś – dwa centra: difenylofenantrolinowe (*dpp*) oraz terpidylowe (*terpy*), z trzema atomami azotu. Wszystkie centra elektroaktywne mogą koordynować jon miedzi. W zależności od ułożenia obręczy względem siebie i centrów koordynujących możliwa jest koordynacja zarówno miedzi (I) jak i miedzi (II), co przedstawione jest na rysunku 3.11.



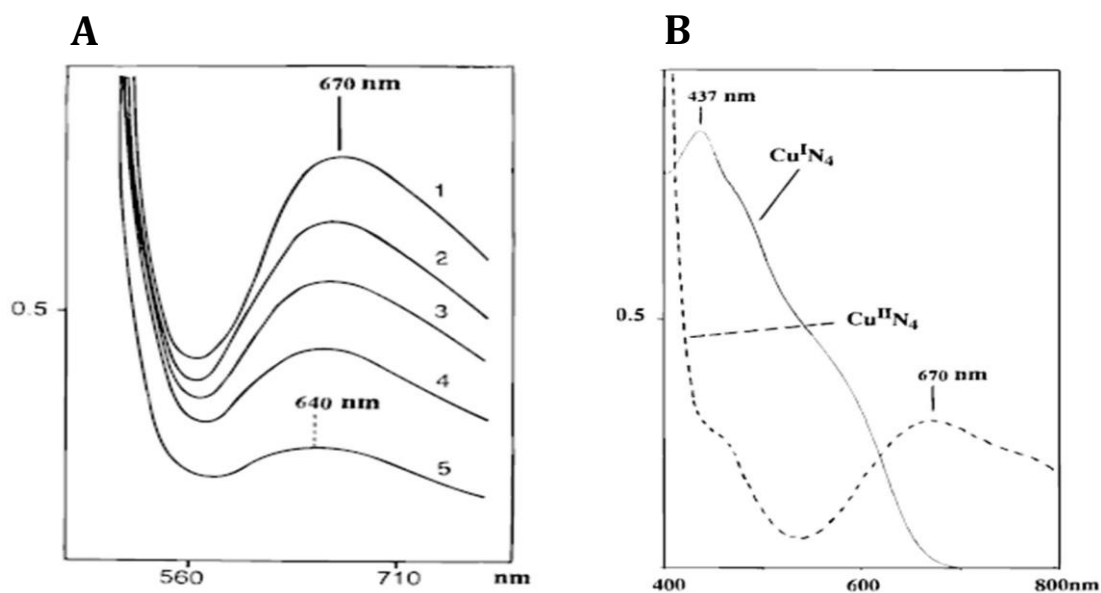
Rysunek 3.11. Schemat zmiany stopnia utlenienia jonu centralnego oraz towarzysząca mu rotacja pierścienia w cząsteczce katenanu zsyntetyzowanego przez Sauvage'a⁶⁸

Omawiany związek jest przykładem wpływu stopnia utlenienia jonu centralnego na zmiany strukturalne wewnątrz molekuly. Należy jednak zauważyć, że jedynie molekula zawierająca w swej budowie dwa centra – difenylofenantrolinowe i terpidylowe może ulegać obrotowi. W zależności od stopnia utlenienia metalu centralnego (Cu(I) lub Cu(II)), a zatem i od preferowanej liczby koordynacyjnej, zaobserwowano dwie sytuacje. Kiedy miedź występuje na +1 stopniu utlenienia, obie części z difenylofenantroliną oddziałują z metalem, natomiast fragment terpidylowy pozostaje wolny, poza centrum koordynacyjnym. Taka sytuacja jest wynikiem tego, że miedź na +1 stopniu utlenienia charakteryzuje się liczbą koordynacyjną 4 (koordynacja przez cztery atomy azotu - typu N₄). Natomiast w przypadku miedzi na +2 stopniu utlenienia, fragment terpidylowy oddziałuje z metalem, a ligand difenylofenantrolinowy znajduje się poza centrum koordynacyjnym, co związane jest z liczbą koordynacyjną charakterystyczną dla miedzi na tym właśnie stopniu utlenienia – 5 (koordynacja N₅). Taki podwójny sposób

koordynacji prowadzi do znacznych różnic w kształcie i właściwościach obydwu form. Badania elektrochemiczne tego katenanu pokazały w badanym układzie dwie pary redoks. Pierwsza z nich, obserwowana przy potencjale 0,63V, odpowiada procesowi utleniania i redukcji w układzie $\text{Cu(I)N}_4/\text{Cu(II)N}_4$, czyli w koordynacji przez cztery atomy azotu. Etap zmiany koordynacji z N_4 na N_5 jest szybki ze względu na to, że układ Cu(I)N_4 jest korzystny energetycznie, a zatem trwały, w porównaniu z układem Cu(II)N_4 . Druga para redoks odpowiada procesowi w układzie $\text{Cu(II)N}_5/\text{Cu(I)N}_5$ przy potencjale -0,07V. Cu(I)N_5 jest ułożeniem energetycznie niekorzystnym, więc utlenianie jest łatwiejsze i zachodzi przy niższych wartościach potencjałów. Wyczerpująca elektroliza pozwoliła na otrzymanie w roztworze tylko formy Cu(II)N_4 , a na zarejestrowanej natychmiast krzywej cyklicznej obserwowano odwracalny układ pików o oczekiwanej wysokości. Jednak po pewnym czasie zaobserwowano zanik pary pików przy 0,63V oraz równoczesne pojawianie się układu pików przy potencjale 0,07V. Ten nowo powstały pik odpowiadający redukcji Cu(II)N_5 do Cu(I)N_5 wskazuje na to, że makrocykl z dwoma ligandami uległ przekręceniu i spowodował utworzenie trwałego pięciokoordynacyjnego otoczenia Cu(II) . Dzieje się tak dlatego, że podczas przejścia Cu(II)N_4 do Cu(II)N_5 utraczona zostaje część sfery koordynacyjnej, co bardziej odczuwane jest przez jon Cu(II) , ze względu na jego większy ładunek.

Omawiany proces można obserwować również dzięki zmianie barwy, jaka towarzyszy temu przejściu. Forma Cu(I)N_4 jest koloru czerwono-brązowego, a Cu(II)N_4 jest ciemnozielona, natomiast Cu(II)N_5 jest formą oliwkowo-zieloną. W celu zbadania tego procesu wykorzystano również spektroskopię w zakresie widzialnym i ultrafioletu. Na rysunku 3.12 można zaobserwować dwa pasma: pierwsze, przy długości fali 437nm, które odpowiada kompleksowi Cu(I)N_4 – linia ciągła, linią przerywaną zaznaczono drugie maksimum absorpcji dla formy utlenionej Cu(I)N_4 , przy długości fali 670nm.

Na rysunku 3.12 krzywe przedstawiają przebieg procesu „przekręcenia się” obręczy. Linia 1 to świeżo utleniona forma (Cu(II)N_4) – gdzie maksimum absorpcji znajduje się przy długości fali 670nm. Kolejne linie rejestrowane były odpowiednio po 11, 24, 34, 70 godz. Po tym czasie proces przekręcania się pierścienia został zakończony i otrzymano widmo 5 z maksimum absorpcji przy długości fali równej 640nm, co odpowiada Cu(II)N_5 . Dzięki zastosowaniu spektroskopii UV-Vis można również zauważyć, że przekręcanie się cyklofanu przy Cu(II)N_5 jest wolniejsze niż dla Cu(I) .



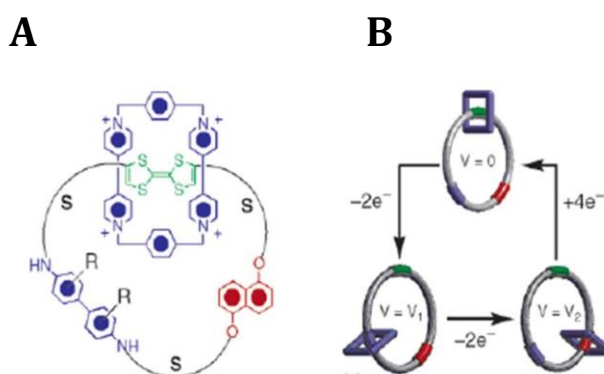
Rysunek 3.12. Widma elektronowe kolejnych pozycji obrotu obręczy cyklofanu w cząsteczce katenanu otrzymanego przez Sauvage'a i wsp. A - przejście od formy $\text{Cu}(\text{II})\text{N}_4$ do $\text{Cu}(\text{II})\text{N}_5$, B - przejście od formy $\text{Cu}(\text{I})\text{N}_4$ do $\text{Cu}(\text{II})\text{N}_4$ ⁶⁸

Coraz częściej otrzymywane superstruktury znajdują zastosowanie w życiu codziennym oraz wykorzystywane są w przemyśle. Na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. udało się zsyntetyzować oraz zastosować w papierze elektronicznym (E – PAD) czarno-białe piksele (elementy obrazu) w postaci mikroskopijnych kapsułek wypełnionych elektrycznie naładowanymi drobinami o barwie białej, zawieszonymi w czarnym oleju.⁶⁹ Drobiny te wypływają na powierzchnię oleju i całkowicie ją zakrywają. Przyłożenie odpowiedniej wartości różnicy potencjałów do papieru powoduje ściągnięcie drobin do dolnej części wnętrza kapsułek i odsłonięcie czarnego oleju. Obecnie naukowcy starają się wytworzyć piksele złożone z trzech kolorów: czerwonego, zielonego i niebieskiego (RGB). Optymalnym warunkiem w przypadku papieru elektronicznego jest jedna warstewka farby RGB, która daje odpowiedni kolor w zależności od wartości przyłożonej różnicy potencjałów. Taki układ ma wiele zalet, m.in. tę, że każda jednostka piksela potrzebuje tylko jednej podstawowej komórki (zamiast trzech), aby nadać układowi kolor czerwony, zielony lub niebieski.

Aby przygotować farbę RGB niezbędne jest, by powstawanie koloru mogło być kontrolowane poprzez przyłożenie odpowiedniej różnicy potencjałów. Przykładem takiej farby jest donorowo-akceptorowy katenan zaprojektowany w grupie Stoddarta, zbudowany z obręczy zawierającej dwa centra donorowe: tetratiafulwalenowe (TTF) i 1,5-dioksynaftalenowe (DNP) oraz obręczy cyklobis(parakwatu-p-fenyłowego), CBPQT^{4+} , stanowiącej akceptor.⁷⁰ Tego typu bistabilny katenan może być elektrochemicznie przełączany pomiędzy dwoma stanami odpowiadającymi dwóm kolorom: zielonemu ($\lambda_{\text{max}}=854\text{nm}$) oraz czerwonemu ($\lambda_{\text{max}}=473\text{nm}$). W celu otrzymania

związku dającego farbę RGB przekształcono bistabilny katenan w tristabilny, zawierający trzy centra elektroaktywne, przy czym każdemu odpowiada inny kolor. Trzecim centrum donorowym, o barwie niebieskiej, jest pochodna benzydyny (BZD). Schemat katenanu przedstawiony jest na rysunku 3.13 A.

Do zmiany kolorów katenanu zastosowano trzy różne wartości potencjałów (V_0 , V_1 i V_2). Przy potencjale V_0 wszystkie trzy części donorowe są w stanie podstawowym (na zerowym stopniu utlenienia), natomiast obręcz cyklobis(parakwatu-p-fenyłowego) otacza stację tetratiafulwalenową o kolorze zielonym. Po przyłożeniu potencjału V_1 tetratiafulwalen ulega utlenieniu, przechodząc na +2 stopień utlenienia, przez co odpycha obręcz, która zmienia swoje położenie i przesuwa się do drugiej stacji, benzydynowej. Takiemu ułożeniu w cząsteczce katenanu odpowiada barwa niebieska. Przy zmianie potencjału na V_2 część benzydynowa utlenia się, a obręcz cyklobis(parakwatu-p-fenyłowego), z kolei, przesuwa się na stację 1,5-dioksynaftalenową (DNP), co powoduje, że katenan zmienia barwę na czerwoną. Po powrocie do potencjału o wartości V_0 obręcz cyklobis(parakwatu-p-fenyłowego) przesuwa się na pierwotne miejsce oraz powraca kolor zielony. Stoddart i wsp. stwierdzili również, że zależnie od kierunku zmian potencjału cyklobis(parakwat-p-fenyłowy) może zmieniać swoje położenie zgodnie lub niezgodnie z ruchem wskazówek zegara. Na podstawie powyższych badań prawdopodobnie możliwe będzie skonstruowanie farb CMYK – zestawu czterech podstawowych kolorów farb drukarskich (cyjanu, magenty, żółtego i czarnego).

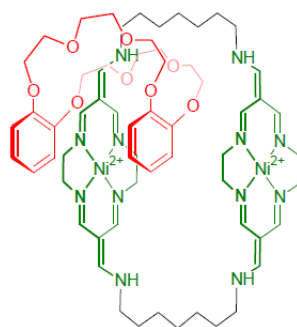


Rysunek 3.13. Wzór bistabilnego katenanu (A) oraz schemat „przekręcania się” obręczy parakwatu-p-fenyłowego (B)⁷⁰

Część mojej pracy doktorskiej poświęcona jest badaniom układów splecionych zsyntezowanych przez Korybut-Daszkiewicza i wsp. Z tego względu chciałabym na koniec omówić wcześniejsze układy tego typu zaprojektowane w grupie Korybut-Daszkiewicza.

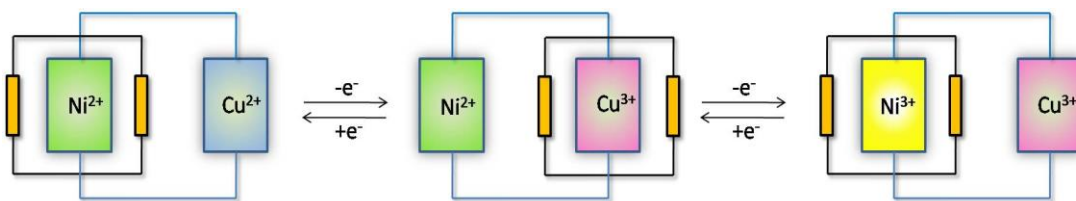
Pierwszym z nich jest katenan złożony z kationowego, bismakrocyclicznego homodinuklearnego kompleksu niklu(II) oraz, bogatego w elektrony, eteru koronowego, dibenzo-24-korony-8 (rysunek 3.14).⁷¹

W cząsteczce występują oddziaływania $\pi\cdots\pi$ pomiędzy jednostkami katecholowymi a pierścieniem azamakrocyclicznym, co związane jest z obecnością elektronów zdelokalizowanych. Długi łącznik pomiędzy centrami metalicznymi pozwolił na ich zróżnicowanie. W swojej pracy doktorskiej A. Więckowska⁷² wykazała, że woltamperogram dla kompleksu makrocyclicznego (bez korony) charakteryzuje się jednym, dwuelektronowym procesem utleniania obydwu centrów Ni(II) do Ni(III) przy potencjale 1,35V. Natomiast w katenanie, gdzie pierścienie fenyłowe eteru koronowego otaczają tylko jedno elektroaktywne centrum metaliczne, obserwuje się na woltamperogramie rozdzielenie na dwa piki, odpowiadające utlenianiu dwóch atomów niklu(II) o różnym otoczeniu przy potencjałach 1,25V i 1,39V. Metody elektrochemiczne pozwoliły więc na pokazanie, że ze względu na pojawiający się nadmiar elektronów w obecności pierścienia eteru koronowego jeden jon niklu dużo łatwiej ulega utlenianiu i potencjał tego procesu przesunięty jest w stronę mniej dodatnich wartości.



Rysunek 3.14. Budowa katananu zsyntetyzowanego przez B. Korybut-Daszkiewiczą i wsp., w którym dzięki zastosowaniu pulsowych metod woltametrycznych odkryto w naszym zespole zjawisko ruchu wewnątrzcząsteczkowego pod wpływem zmian potencjału przyłożonego do elektrody⁷¹

Kolejnym krokiem w syntezie coraz to bardziej skomplikowanych struktur był heteronuklearny katenan, w którym centra metaliczne stanowiły jony miedzi(II) i niklu(II).^{54,73} W naszym zespole udało się pokazać, że w odróżnieniu od poprzedniego związku, ten zachowuje się w warunkach elektrochemicznych jak trójpozycyjny przełącznik molekularny schematycznie przedstawiony na rysunku 3.15.

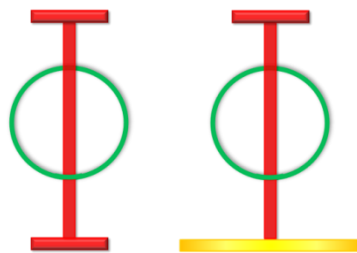


Rysunek 3.15. Katenan - schemat działania w funkcji przełącznika trójpozycyjnego, pod wpływem przykładania odpowiedniej różnicy potencjałów⁵⁴

Mechanizm działania przełącznika oparty jest na przemieszczaniu się eteru koronowego (DB24C8) pomiędzy centrami redoks. W stanie podstawowym, gdy oba kationy są na +2 stopniu utlenienia, korona DB24C8 bogata w elektrony otacza centrum niklowe. Taka pozycja jest spowodowana tym, że dwudodatni kation miedzi w porównaniu z jonem Ni(II) posiada jeden elektron walencyjny więcej, a więc Cu(II) jest słabszym akceptorem elektronów. W momencie utlenienia kationu miedzi(II) z +2 na +3 stopień utlenienia staje się on lepszym akceptorem niż Ni(II), co w konsekwencji powoduje przesunięcie się eteru koronowego do centrum Cu(III). Przy wyższych potencjałach utleniany jest jon niklu(II) na +3 stopień utlenienia. Przez to kation Cu(III) przestaje być faworyzowany przez eter koronowy, który przesuwa się teraz w kierunku niklu(III). Przełączanie obręczy o właściwościach donorowych pomiędzy stacjami centrów metalicznych jest zatem kontrolowane wartością przyłożonego potencjału.

3.2.2. Rotaksany

Słowo rotaksan wywodzi się z łaciny, od słowa *rota*, co oznacza koło i od słowa *axis*, co oznacza oś. Zatem, w skład rotaksanu wchodzi długa liniowa cząsteczka, zwana osią lub nicią, która przechodzi przez pierścień makrocycliczny będący na nią „nawleczony”. Schemat cząsteczki rotaksanu został przedstawiony na rysunku 3.16. Liniowa część układu jest często zakończona rozbudowanymi sterycznie podstawnikami – tak zwanymi „stoperami”, czyli grupami stanowiącymi zawadę przestrzenną. Ich zadaniem jest zapobieganie zsunięciu się przewleczzonego makrocykla z nici, zwanego dysocjacją rotaksanu. Oś i obręcz rotaksanu są zatem związane mechanicznie. Podobnie jak w katenanach, tak i tu bez zniszczenia wiązań chemicznych (kowalencyjnych) nie ma możliwości rozdzielenia rotaksanu na elementy składowe.

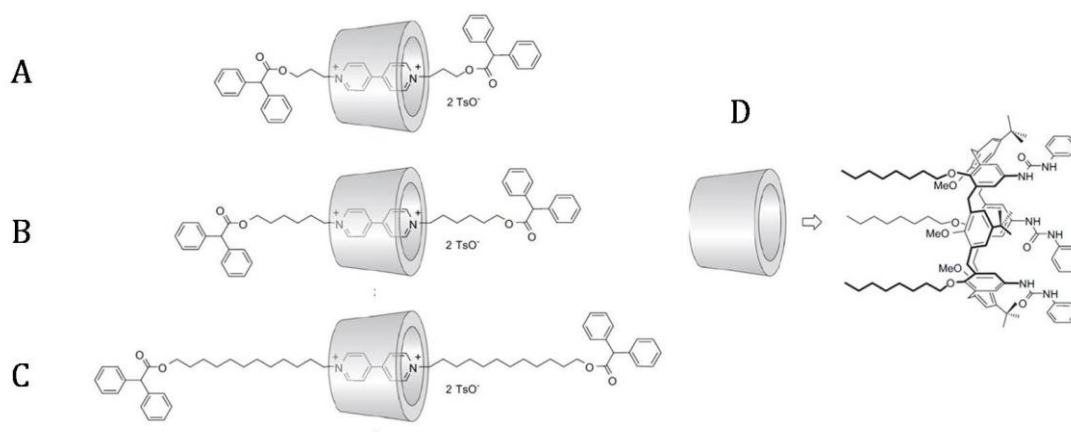


Rysunek 3.16. Schemat cząsteczki rotaksanu w roztworze i na powierzchni elektrody

Funkcjonowanie nowych urządzeń molekularnych zdolnych do wykonywania określonych zadań jest bezpośrednio związane z chemicznymi właściwościami poszczególnych fragmentów molekuly, które są niezmiernie ważne w przypadku, gdy urządzenie molekularne reaguje na bodźce zewnętrzne oraz może spełniać funkcję maszyny molekularnej.^{8,74,75} Z tego względu rotaksany stosowane są w konstrukcji sztucznych maszyn molekularnych. O ich przydatności decyduje wiele czynników, m.in. obecność wiązania mechanicznego pozwalającego na duże zróżnicowanie wzajemnego ułożenia elementów molekuly, które jednocześnie zapewnia stabilność układu; zamknięta budowa cząsteczki ograniczająca zasięg ruchu poszczególnych elementów; trwałość układu zależąca od siły oddziaływań wiązań niekowalencyjnych pomiędzy elementami molekuly; oddziaływania w cząsteczce rotaksanu mogące ulegać zmianie pod wpływem zewnętrznych bodźców.

Przesuwanie się obręczy wzdłuż nici w cząsteczce rotaksanu jest niezwykle interesującym przykładem ruchu wewnątrzcząsteczkowego. W celu kontroli ruchu cząsteczka rotaksanu może być wyposażona w dwie różniące się stacje, które w innym stopniu oddziałują z obręczą. Badano wpływ długości łańcucha na właściwości rotaksanów - na przykład dla trzech cząsteczek rotaksanów różniących się jedynie długością nici (rysunek 3.17 A-C)⁷⁶. Każdy z nich zbudowany jest z obręczy w postaci tri(N-fenyloureido)-kaliks[6]arenu oraz zakończonego z dwóch stron stoperami alifatycznego łańcucha, na którym znajduje się jedno elektroaktywne centrum 4,4'-bipirydylowe.

Pochodna trifenyloureido-kaliks[6]arenu [DOV] (rysunek 3.17) może zachowywać się jak niesymetryczny trójwymiarowy receptor heteropolitropowy, który wraz z pochodnymi 4-4'-bipirydyłowymi tworzy rotaksany oraz pseudorotaksany w rozpuszczalnikach polarnych.^{77,78,79} Tak powstały kompleks jest stabilizowany zarówno poprzez wiązania wodorowe, jak również wiązania typu CH - π oraz oddziaływania zprzeniesieniem ładunku (CT, z ang. *charge-transfer*) pomiędzy bogatą w elektrony π wnęką a ubogim w elektrony π fragmentem bipirydylowym.

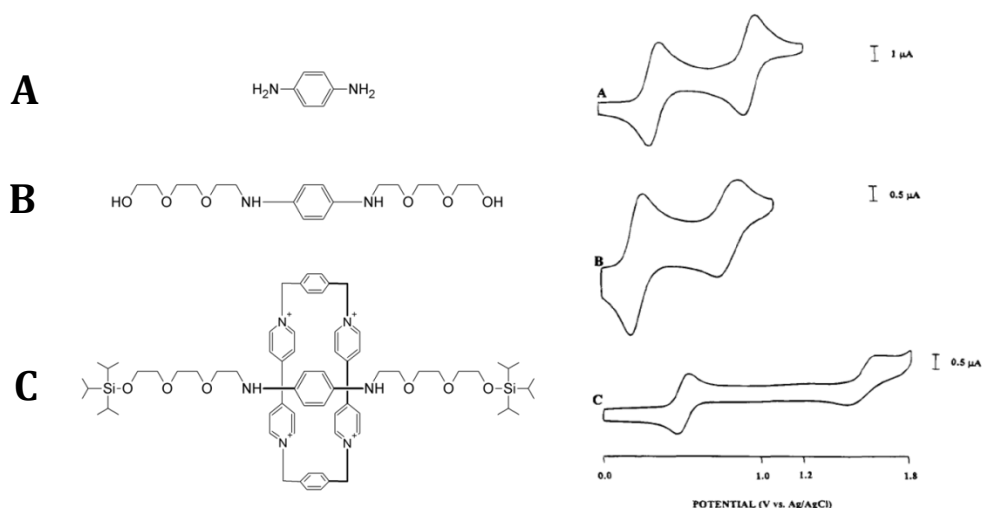


Rysunek 3.17. Struktury cząsteczek rotaksanów różniące się długością łańcucha nici (A-C) oraz pochodna trifenyloureido-calix[6]arenu [DOV] (D)⁷⁶

Również przeciwjony centrum bipyrydylowego biorą udział w stabilizacji struktury poprzez tworzenie wiązań wodorowych z grupami ureidowymi znajdującymi się na zewnętrznej (górnej) krawędzi obręczy. Stwierdzono, że cała cząsteczka rotaksanu różni się właściwościami fotofizycznymi od poszczególnych elementów. Zaobserwowano również, że obecność obręczy (a dokładniej wnęki) wpływa znacznie na wartości potencjałów redoks części 4,4'-bipyrydylowej znajdującej się na nici. Na podstawie eksperymentów elektrochemicznych oraz spektroskopowych możliwe jest określenie, jaki wpływ na właściwości rotaksanu ma odległość pomiędzy stacją znajdującą się na środku nici a stoperami umieszczonymi na jej końcach. Na woltamperogramie krótkiej nici obserwowano dwa jednoelektronowe, odwracalne piki redukcji stacji bipyrydylowej, których wartości potencjału są bardziej ujemne w acetonitrylu (AN) niż w przypadku dichlorometanu (DCM). Taka różnica spowodowana jest faktem, że w obecności niepolarnego dichlorometanu słabiej naładowane lub nienaładowane fragmenty molekuly są lepiej stabilizowane niż w obecności polarnego acetonitrylu, a co za tym idzie dwudodatnia grupa bipyrydylowa łatwiej ulega redukcji w dichlorometanie. Każdy z trzech przedstawionych rotaksanów charakteryzuje się dwoma jednoelektronowymi procesami redukcji, związanymi z częścią bipyrydylową oraz nieodwracalnym procesem utleniania obręczy. Potencjały pików redukcji nici omawianych rotaksanów charakteryzują się bardziej ujemnymi wartościami niż w przypadku samej nici, bez nałożonej obręczy, zarówno w acetonitrylu, jak i w dichlorometanie. Pierwszy proces redukcji nici przebiega w otoczeniu obręczy, a więc przy zwiększonej gęstości elektronowej w bezpośrednim otoczeniu stacji, a co za tym idzie redukcja przebiega przy niższych wartościach potencjału. Przy drugim procesie redukcji, gdy część bipyrydylowa jest zredukowana (+1), nadal występuje oddziaływanie pomiędzy osią a obręczą w cząsteczce rotaksanu. W przypadku, gdy oś rotaksanu jest na +1 stopniu utlenienia, oddziaływania odpowiadające za stabilizację struktury są

słabsze, ale mimo to bipyrydyłowe centrum aktywne (na +1 stopniu utlenienia) nadal jest akceptorem elektronów. Występowanie tego typu oddziaływania jest możliwe dzięki obecności stoperów znajdujących się na końcach osi, które zmuszają obręcz do pozostania w pobliżu centrum elektroaktywnego. Jednak w przypadku rotaksanów z dłuższymi łańcuchami alkilowymi (rysunek 3.17 B i C) możliwe jest przemieszczenie się obręczy na znaczną odległość od stacji. W drugim procesie redukcji potencjały są przesunięte w stronę bardziej ujemnych wartości w porównaniu do wyników uzyskanych dla wolnej osi, co dowodzi, że oddziaływania są wystarczająco silne, aby utrzymać obręcz w pobliżu centrum elektroaktywnego. Rotaksan posiadający najkrótszy łańcuch alkilowy (rysunek 3.17 A), bez względu na rodzaj rozpuszczalnika, charakteryzuje się bardziej dodatnimi wartościami potencjałów redukcji nici, w porównaniu do rotaksanów z dłuższym łańcuchem (rysunek 3.17 B i C). Świadczy to o tym, że „dłuższe” cząsteczki rotaksanów trudniej ulegają procesom redukcji. Na podstawie obserwacji pasm odpowiadających przeniesieniu ładunku nie jest możliwe wyjaśnienie różnic we właściwościach rotaksanów, gdyż widma UV-Vis są jednakowe we wszystkich trzech przypadkach. Różnice można natomiast wyjaśnić występowaniem wiązań wodorowych. Oś pierwszego rotaksanu jest zbyt krótka, aby stworzyć efektywne oddziaływanie C-H...O z obręczą. Z tego względu, wartość potencjału redukcji w chlorku metylenu jest mniejsza niż w acetonitrylu (w porównaniu do rotaksanów B i C), co tłumaczone jest przez autorów faktem, że w chlorku metylenu tworzenie wiązań wodorowych jest mniej uprzywilejowane.⁷⁶

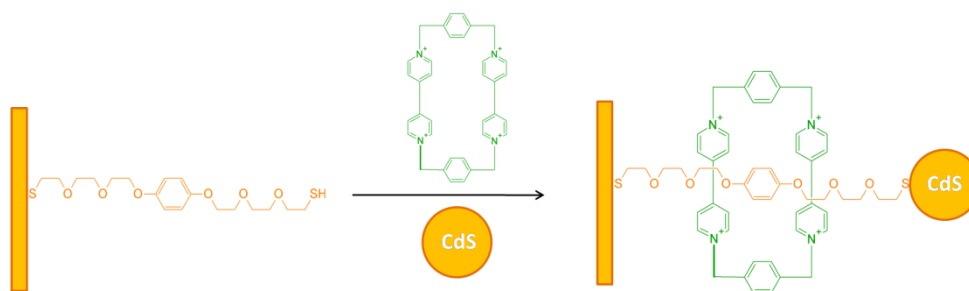
Kaifer i współpracownicy zsyntetyzowali cząsteczkę rotaksanu, która jest interesującym układem, w którym wykorzystano oddziaływanie typu donor-akceptor.⁸⁰ Struktura cząsteczki posiada jedną „stację” na nici oraz cyklofan biswiologenowy (parakwat) w postaci obręczy. Nic stanowi pochodną 1,4-fenylenodiaminy. Oba elementy rotaksanu są elektroaktywne, a ich procesy elektrochemiczne są odwracalne. Należy zauważyć, że cząsteczka ta posiada duże grupy na obu końcach nici (tzw. stopery), dzięki czemu rotaksan nie ulega dysocjacji. Do scharakteryzowania działania rotaksanu użyto metod elektrochemicznych: pierwszy woltamperogram odpowiada procesom elektrodowym fenylodiaminy, a więc pojedynczej stacji (rysunek 3.18 A). Na drugim woltamperogramie, zarejestrowanym dla pełnej, długiej nici (rysunek 3.18 B), obserwuje się prawie identyczny układ pików, niewiele różniący się od układu z poprzedniego woltamperogramu. Obserwowane przesunięcia są jedynie związane z większą długością nici.



Rysunek 3.18. Krzywe voltamperometryczne: grupa fenyleneodiaminowa (A), nić zawierająca stację difenyloaminową (B), rotaksan zbudowany z cyklofanu biswiologenowego oraz nici ze stacją difenyloaminową (C)⁸⁰

Trzeci voltamperogram zarejestrowany został dla cząsteczki rotaksanu (rysunek 3.18 C). W tym przypadku obserwuje się znaczne przesunięcia potencjałów utlenienia nici. Dla wolnej nici fenyleneodiaminowej obserwowane są dwa etapy utleniania (203mV i 732mV, rysunek 3.18 A), a dla rotaksanu przeniesienie elektronu jest o wiele wolniejsze, przebiega przy 436mV i 1505mV. Prawdopodobnie jest to wynikiem tego, że parakwat, z 4 ładunkami dodatnimi, porusza się dość wolno. W konsekwencji tego parakwat nie może oddalić się na tyle daleko, aby uniknąć elektrostatycznego odpychania z utlenioną fenyleneodiaminą, czyli całkowity ładunek układu wzrasta do +6. Kaifer i wsp. wykonali również eksperymenty spektroskopowe w zakresie UV-Vis. W przypadku badanego rotaksanu zaobserwowano pojawienie się nowego pasma przeniesienia ładunku (CT), przy długości fali 745nm, co dowodzi tworzenia się kompleksu.

Jednym z ciekawszych przykładów, do tej pory bardzo rzadko wykorzystywanych, jest użycie nanocząstek w formie stoperów w cząsteczce rotaksanu. Po raz pierwszy z tej techniki skorzystał Willner,⁸¹ który zsyntetyzował cząsteczkę rotaksanu składającą się z nici (1,4-bis(merkaptotokso-etokso-etylo)benzenu) oraz obręczy cyklobis(parakwat-p-fenyłowego). Stopery stanowiły elektroda złota oraz nanocząstka siarczku kadmu. Zainteresowanie autorów tym rotaksanem związane jest z obserwowaniem zwiększonej wartości prądu fotoelektrycznego wytwarzanego przez ten układ.

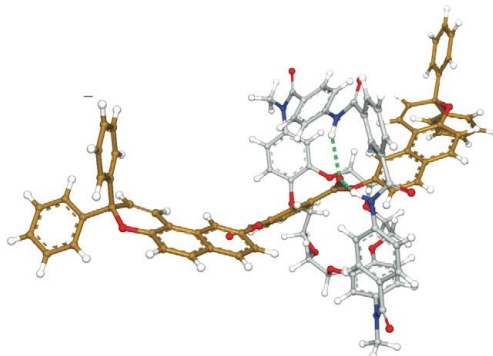


Rysunek 3.19. Schemat syntezy cząsteczki rotaksanu złożonego z 1,4-bis(merkapto-etoksoetoksoetylo)benzenu oraz cyklobis(parakwatu-p-fenyłowego)⁸¹

Na woltamperogramie zarejestrowanym dla badanego układu obserwowano charakterystyczny quasi-odwracalny pik redukcji obręczy, natomiast dla samej nanocząstki CdS zakotwiczonej na powierzchni elektrody złotej poprzez łańcuch ditiolu nie obserwowano procesów redoks. Dodatkowo powstawanie rotaksanu potwierdzono wykonując eksperyment fotoelektryczny, podczas którego, w wyniku naświetlania, stwierdzono ośmiokrotny wzrost natężenia prądu fotoelektrycznego dla monowarstwy rotaksanu w porównaniu z samymi nanocząstkami CdS osadzonymi na elektrodzie złotej. Obecność elektroaktywnej obręczy, która działa jak akceptor elektronów - pośredniczy i jednocześnie polepsza transfer elektronów do powierzchni elektrody. Wzrost generowanego fotoprądu związany jest z kierunkowym przeniesieniem elektronu, które z kolei powoduje rozdzielenie ładunku w cząsteczce, hamowany jest proces rekombinacji oraz umożliwiające efektywniejsze przeniesienie elektronu do powierzchni elektrody. Transport elektronu z elektroaktywnej części nici (pierścienia benzenowego) na nawleczoną na łańcuch ditiolowy obręcz prowadzi do rozłożenia ładunku na całej długości cząsteczki oraz spowalnia powtórny transfer elektronu. Dalszy transport ładunku ze zredukowanej obręczy do powierzchni elektrody prowadzi do wytworzenia dodatkowego fotoprądu. Taki tok rozumowania ma swoje potwierdzenie w eksperymentach elektrochemicznych. Przyłożenie do powierzchni elektrody potencjału redukującego obręcz do odpowiedniego rodnika kationowego, blokuje w konsekwencji wytworzenie prądu. Oznacza to, że redukcja cyklobis(parakwatu-p-fenyłowego) zaburza funkcje przekaźnikowe nawlezonego elementu.

Shilova i współpracownicy zsyntetyzowali inny [2]rotaksan.⁸² Elementem fotochromowym w cząsteczce rotaksanu jest eter koronowy, który charakteryzuje się właściwościami jonoselektywnymi oraz możliwością zmiany właściwości pod wpływem światła.⁸³ Włączanie fotochromowych elementów do cząsteczki rotaksanu pozwala kontrolować jego ruch poprzez zmianę koloru, co jest możliwe ze względu na obecność kationu metalu lub wiązanie anionów.

Rotaksan otrzymany przez Shilova i wsp. składa się z nici binaftopiranu czułej na światło, monocyklicznego receptora oraz eteru koronowego pełniącego rolę obręczy, co zostało przedstawione na rysunku 3.20.



Rysunek 3.20. Modelowa struktura rotaksanu otrzymana przez Shilova i wsp.⁸²

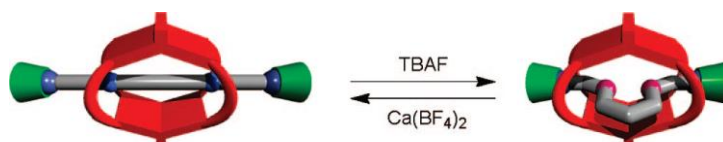
Ruch w takiej molekuie kontrolowany jest poprzez kompleksowanie barwnika solwatochromowego (forma merocyjaniny) przez obręcz. Dodatek jonów Na^+ do roztworu rotaksanu wywołuje zmiany w fotochemicznych właściwościach cząsteczki. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że badana cząsteczka rotaksanu może być modyfikowana poprzez kompleksowanie eteru koronowego kationami sodu.

Chemia nanostruktur obejmuje grupy związków charakteryzujących się wielkością w granicach nanometrów. Mimo to naukowcy starają się otrzymać jak najmniejsze obiekty, odpowiadając jednocześnie na fundamentalne pytanie, jaki może być najmniejszy [2] rotaksan, zarówno pod względem masy molowej, jak i liczby atomów. Hsu i współpracownicy, wykorzystując eter koronowy 21-korona-7 oraz jon dietyloamoniowy, otrzymali najmniejszy rotaksan.⁸⁴ Dodatkowo syntezę prowadzono w nieobecności rozpuszczalnika, na silikażelu. Wiązanie oraz stabilizację w cząsteczce zapewniają wiązania wodorowe $\text{N}^+ - \text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{C} - \text{H}\cdots\text{O}$. Stwierdzono, że otrzymany rotaksan ($2\text{H}\cdot\text{BH}_4$) można określić mianem najmniejszego ze względu na dwie cechy: jego kationowa forma zawiera 76 atomów, a masa molowa wynosi jedynie $510\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Autorzy, wykorzystując reakcję Dielsa-Aldera z 1,2,4,5-tertraazyną, zsyntetyzowali również małe, lecz jednocześnie wystarczająco duże pierścienie pirydazyłowe w formie stoperów. Jak sportowcy starający się osiągnąć olimpijskie ideały: *citius, altius, fortius*, chemicy stają przed wyzwaniem otrzymania [2] rotaksanu – *minimus*.

Do niedawna „komputer w zlewce” stanowił wyzwanie dla naukowców oraz kojarzył się z daleką przyszłością. Z czasem otrzymano „komputery”, których działanie opiera się na samoorganizacji oraz mechanizmie rozpoznania molekularnego, maszyny molekularne i sztuczne mięśnie jakimi są bistabilne

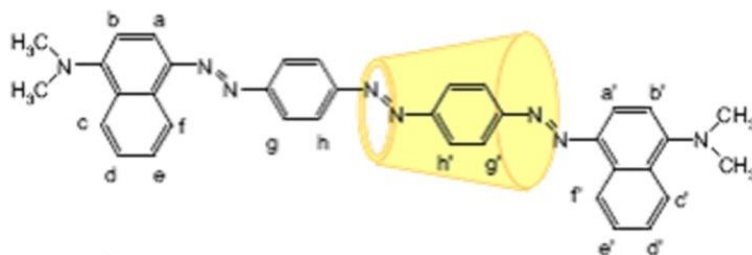
rotaksany.⁸⁵ Jest to obiecujący materiał do konstrukcji mikro- i nanosystemów elektromechanicznych (MEMS/NEMS).

Huang i wsp. opisali hybrydowe urządzenie NEMS oparte na elektrochemicznej aktywacji bistabilnego rotaksanu związanego ze stałym podłożem (mięsień molekularny).⁸⁶ Zasada działania otrzymanego urządzenia NEMS opiera się na układzie napędzającym zawierającym mikropodporę pokrytą monowarstwą redoks – aktywnego, bistabilnego [3]rotaksanu (R^{8+}). Podczas elektrochemicznego utleniania i redukcji cząsteczka ulega kontrolowanemu i odwracalnemu zginaniu (rysunek 3.21). Szkielet mięśniowy jest odpowiedzialny za ruch w wielu układach biologicznych. W skali nano mięśniami są delikatnie kontrolowane liniowe maszyny molekularne charakteryzujące się odwracalnym, możliwym do zaprogramowania ruchem (skurcz i rozkurcz).



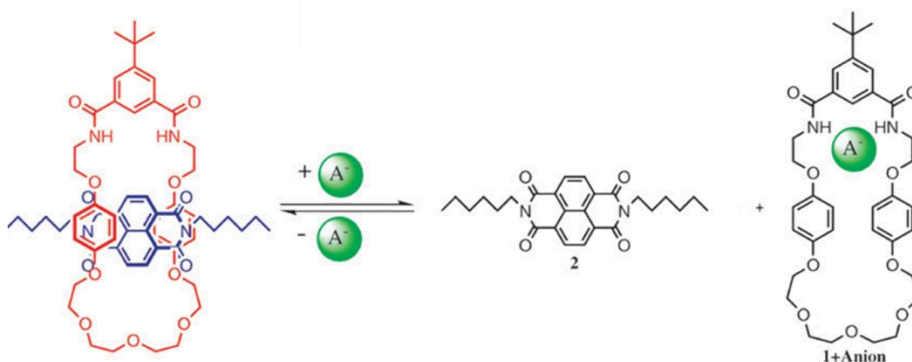
Rysunek 3.21. Przykład maszyny molekularnej działającej jak mięsień⁸⁶

W literaturze coraz częściej odnaleźć można przykłady zastosowania chemii supramolekularnej nie tylko w chemii, elektronice czy technice, ale również w dziedzinach bezpośrednio związanych z życiem codziennym. Naukowcy szczególną uwagę poświęcają w ostatnich latach azobarwnikom. Dzięki wykorzystaniu cząsteczek rotaksanów stwierdzono, że możliwe jest uzyskanie większej stabilności azobarwników, bez konieczności wiązania się cząsteczek barwników z powierzchnią włókna tkanin.⁸⁷ Park i Koh kontynuowali ten temat, badając wpływ obecności cyklodekstryn na kolor azobarwników.⁸⁸ W tym celu autorzy zsyntetyzowali barwnik aminoazobenzenowy w formie rotaksanu zawierającego na końcach nici grupy N,N-dimetyloaminowe w obecności α -cyklodekstryn (rysunek 3.22). Tworzenie się cząsteczki rotaksanu nie wpływało na protonowanie części aminoazobenzenowej, odpowiadającej za barwę. Na podstawie badań UV-Vis stwierdzono, że w porównaniu do „wolnej” nici, rotaksan wykazuje maksimum absorpcji przy większych długościach fali, czyli charakteryzuje się silniejszą barwą. Efekt ten zintensyfikowany jest obecnością cyklodekstryny wokół części azobenzenu, która dodatkowo utrudnia agregację barwnika, w wyniku czego występuje on głównie w postaci monomeru.



Rysunek 3.22. Cząsteczka rotaksanu zsyntetyzowana przez Parka i Koha⁸⁸

Badania nad utworzonym związkiem prowadzono również w zależności od zmian pH. W warstwie zol-żel barwny rotaksan wykazywał czułość na zmiany pH w zakresie od obojętnego do kwaśnego. Reakcje chemiczne z udziałem anionów ogrywiają niezmiernie ważną rolę w procesach zarówno chemicznych, jak i biologicznych.^{89, 90, 91} Z tego względu chemia supramolekularna anionów jest bardzo szybko rozwijającą się dziedziną badań, co związane jest głównie z rozwojem systemów zdolnych do selektywnego rozpoznawania anionów. W celu uzyskania sensorów anionowych wykorzystywano receptory zawierające elementy sygnalizacyjne redoks- lub fotoaktywne. Beer i wsp. zsyntetyzowali rotaksan zawierający neutralne części naftodiimidowe oraz obręcz zawierającą ugrupowanie izoftalamidowe (rysunek 3.23).⁹² Wcześniejsze badania dowiodły, że cząsteczką obręczy silnie wiąże aniony.⁹³ Ponadto oddziaływania z anionami oraz typu $\pi \cdots \pi$ pomiędzy naładowaną, ubogą w elektrony cząsteczką pirydylową „gościa” a bogatą w elektrony makrocycliczną częścią hydrochinonową pozwalają na utworzenie zamkniętej struktury.



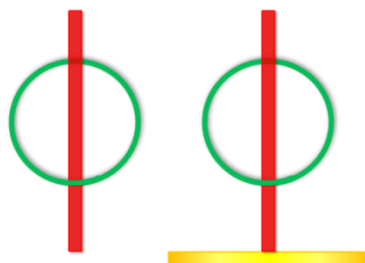
Rysunek 3.23. Schemat pseudorotaksanu badanego przez Beera i wsp.⁹²

Na podstawie badań NMR potwierdzono tworzenie się rotaksanu poprzez słabe oddziaływania $\pi \cdots \pi$ z częściami hydrochinonowymi. Zsyntetyzowana cząsteczka jest związkiem barwnym, co potwierdzono wykonując eksperyment spektroskopowy w technice UV-Vis. Dodatek do roztworu anionów (A^-) powoduje odbarwienie, co sugeruje, że obecność jonów ujemnych skutkuje zniszczeniem struktury rotaksanu. Wejście anionu we wnękę związku

makrocyklicznego poprzedzone jest zsunięciem się obręczy z nici, co zostało zobrazowane na rysunku 3.23. Tego typu cząsteczka może mieć potencjalne zastosowanie w konstruowaniu kolorymetrycznych czujników anionowych, których działanie oparte jest na detekcji dysocjacji nici z wnętrza obręczy.

3.2.3. Pseudorotaksany

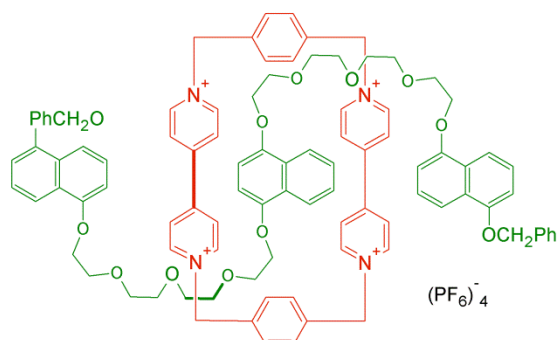
Nazwa pseudorotaksanów, podobnie jak rotaksanów, wywodzi się z łaciny. Przedrostek *pseudo* wskazuje jednak, że koło jest „wolne” i może odłączyć się od osi, tak jak w typowych kompleksach. Pseudorotaksany to cząsteczki, które nie posiadają tzw. „stoperów”, a układ utrzymywany jest wewnątrz makrocykla za pomocą wiązań wodorowych, oddziaływań elektrostatycznych czy donorowo-akceptorowych (rysunek 3.24). Dzięki temu możliwa jest dysocjacja cząsteczki na poszczególne elementy.



Rysunek 3.24. Schemat cząsteczki pseudorotaksanu w roztworze i na powierzchni elektrody

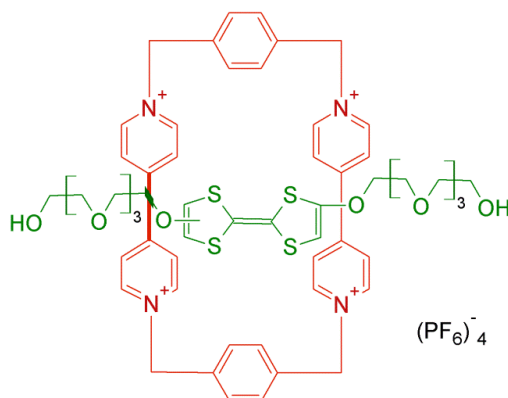
Jednym z wielu przykładów pseudorotaksanów jest zmodyfikowany związek otrzymany przez Stoddarta i wsp., który został omówiony w poprzedniej części dotyczącej rotaksanów.⁹⁴ Cząsteczka pseudorotaksanu zbudowana jest ze wspomnianej wcześniej obręczy – cyklobis(parakwatu-p-fenylowego) oraz z długiej cząsteczki – nici, która zawiera trzy części naftochinolowe o właściwościach donorowych. Wszystkie te trzy części znajdują się w pobliżu części wiologenowych obręczy i mogą z nimi oddziaływać. Dzieje się tak, ponieważ nić przybiera kształt litery S, tak aby zmaksymalizować oddziaływania donorowo-akceptorowe (rysunek 3.25). W tym przypadku możemy obserwować oddziaływanie donor-akceptor-donor-akceptor-donor.

Pseudorotaksan, nieposiadający stoperów na końcach nici, powinien mieć możliwość dysocjacji. Jednak tak się nie dzieje, ze względu na bardzo silne oddziaływania donorowo-akceptorowe wszystkich centrów elektroaktywnych nici. Natomiast po elektrochemicznej redukcji obręczy traci ona swoje właściwości akceptorowe, przez co zanikają oddziaływania typu donor-akceptor, jednocześnie umożliwiając dysocjację cząsteczki.



Rysunek 3.25. Cząsteczka pseudorotaksanu otrzymana przez Stoddarta i wsp.⁹⁴

Jak już wcześniej wspomniałam, zarówno katenany,⁶⁷ rotaksany⁷⁴ jak i pseudorotaksany,⁹⁵ w których pozycja poszczególnych elementów cząsteczki może ulegać zmianie pod wpływem bodźców zewnętrznych, mogą spełniać rolę maszyn molekularnych. Podobnie jak w skali makro, tak i na poziomie molekularnym do pracy urządzeń niezbędna jest energia. W skali molekularnej wykorzystywana jest energia chemiczna,⁹⁶ elektryczna⁹⁷ lub świetlna.⁹⁸ Jeden z pierwszych przykładów podwójnego sposobu elektrochemicznego przełączania pseudorotaksanu został opublikowany w 1997 roku przez Venturi i współpracowników.⁹⁹ Autorzy zsyntetyzowali cząsteczkę pseudorotaksanu złożoną z makrocyklu - cyklobis(parakwat-p-fenyłowego) oraz nici – pochodnej TTF (4,4'(5')-bis[2-(2-(2-(2-hydroxyetoksy)etoksy)etoksy)etoksy-metyleno]-tetratiafulwalen, którego strukturę przedstawia rysunek 3.26. Jak wspomniałam przy omawianiu poprzedniego przykładu, obręcz charakteryzuje się właściwościami akceptorowymi, natomiast nić jest donorem elektronów.



Rysunek 3.26. Struktura rotaksanu zsyntetyzowanego przez Venturi i wsp.⁹⁹

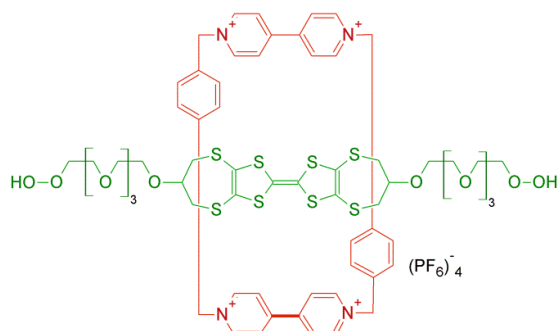
Cząsteczka nici może ulegać utlenianiu $2/2^+$ i $2^+/2^{2+}$, natomiast cząsteczka obręczy redukcji $1^{4+}/1^{2+}$ oraz $1^{2+}/1^{1+}$. W porównaniu z niezwiązaną cząsteczką cyklobis(parakwatu-p-fenyłowego) pierwszy pik redukcji przesunięty jest w stronę bardziej ujemnych wartości potencjału, podczas gdy drugi pik pozostaje niezmienny. Zmiana położenia pierwszego procesu redoks nie jest zaskakująca, ponieważ obręcz jest uwikłana w oddziaływania

donorowo-akceptorowe z nicią. Brak przesunięcia w przypadku drugiego piksu stanowi dowód, że proces zsuwania się obręczy z nici pseudorotaksanu jest procesem relatywnie szybkim. W literaturze można odnaleźć wiele dowodów na to, że jeżeli proces ten jest zahamowany, to potencjał drugiego procesu jest przesunięty w porównaniu do wartości otrzymanych dla poszczególnych elementów molekuly.^{62,100, 101, 102}

Dla badanego pseudorotaksanu oba procesy utlenienia nici są wynikiem kolejnych etapów reakcji redoks części TTF obręczy nawleczonej na nią. Wartość potencjału pierwszego piksu utleniania przesunięta jest w stronę bardziej dodatnich wartości potencjałów w porównaniu do wolnej nici, co jest wynikiem oddziaływania donor-akceptor pomiędzy elementami pseudorotaksanu. Przy wzroście szybkości polaryzacji pik anodowy przesuwa się w kierunku bardziej dodatnich wartości potencjałów, a pik katodowy - w stronę ujemnych. Na podstawie powyższych eksperymentów stwierdzono, że proces zsuwania się obręczy ma miejsce po pierwszym procesie jej utleniania, co ma swoje uzasadnienie w przesunięciu piksu katodowego w kierunku bardziej ujemnych wartości potencjału zwiększającego się wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji.

Ci sami autorzy zbadali bardzo podobny pseudorotaksan zbudowany z cyklobis(parakwatu-p-fenylowego) oraz nici - polieterowego bis(2-oksy-1,3-propylenoditiolo)tetratriafluwalenu, która swoją budową przypomina tą, omawianą w poprzednim przykładzie (rysunek 3.27).¹⁰³ W eksperymencie wolatamperometrycznym obserwowano dwa jednoelektronowe procesy utleniania nici. Pierwszy pik anodowy przesunięty jest w stronę bardziej dodatnich potencjałów w porównaniu z nieskompleksowanym polieterem (nicią), co jest wynikiem oddziaływań CT, które pojawia się, kiedy obręcz (4^+ - akceptor elektronów) nawleczona jest nanić (donor elektronów). Pierwszy proces utleniania jest praktycznie odwracalny dla szybkości polaryzacji mniejszej niż 200mVs^{-1} . Przy zwiększaniu szybkości polaryzacji pik anodowy przesuwa się w stronę bardziej dodatnich wartości potencjałów, a odpowiadający mu pik redukcji w stronę ujemnych. Dla szybkości polaryzacji równej 1Vs^{-1} drugi pik utleniania obserwowany jest przy potencjałach bardzo zbliżonych do potencjałów obserwowanych dla nieskompleksowanej nici. Pierwszy proces utleniania nici poprzedza zsuniecie obręczy, które skutkuje tym, że drugi proces utleniania zachodzi, kiedy obręcz znajduje się poza nicią. W porównaniu do związku opisanego w poprzednim przykładzie, dla badanego pseudorotaksanu ruch zwleknięcia obręczy jest szybszy, co sugerowane jest przez pojawienie się przesunięcia pierwszego piksu utleniania w stronę bardziej dodatnich potencjałów tylko dla szybkości zmian potencjałów większych niż 200mVs^{-1} . Z drugiej strony zwleknięcie obręczy wydaje się być wolniejsze ze względu na pojawianie się piksu redukcji raz utlenionej nici przy potencjałach identycznych jak dla wolnej nici przy szybkości zmian potencjałów równych

1Vs⁻¹. Te obserwacje oznaczają, że monoutleniona nić, powtórnie zredukowana, nie ma wystarczająco dużo czasu, żeby powrócić do wnętrza obręczy na +4 stopniu utlenienia.



Rysunek 3.27. Cząsteczka pseudorotaksanu otrzymana przez Williamsa i wsp.¹⁰³

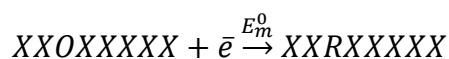
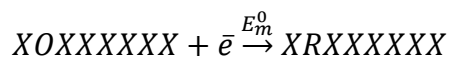
Podobne wnioski autorzy wysnuli na podstawie voltamperogramów dla obręczy pseudorotaksanu, na których obserwowano dwa dwuelektronowe procesy redukcji. Pierwszy z nich pozostaje niezmienny, natomiast drugi przesunięty jest w stronę bardziej ujemnych potencjałów w porównaniu do nieskompleksowanej obręczy. Autorzy niezwykle zachowanie się badanego związku przypisują temu, że tak dużych rozmiarów nić może wpływać na położenie dwóch pierścieni pirydylowych obręczy, co skutkuje jej wyraźnie uprzywilejowanym płaskim ułożeniem formy monozredukowanej. Drugi pik redukcji przesunięty jest w stronę bardziej ujemnych potencjałów, co sugeruje, że pozostały w cząsteczce „szczątkowe” oddziaływania CT po pierwszej redukcji obręczy (jednoelektronowej) i jednocześnie wskazuje, że całkowite zniszczenie struktury pseudorotaksanu nie ma w tym momencie miejsca.

3.3. OPIS ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZY CENTRAMI W UKŁADACH WIELOCENTROWYCH

Wiele supramolekularnych układów mających charakter przełączników redoks zostało zaprojektowanych tak, aby wymiana elektronów zachodziła na kilku centrach danej cząsteczki. Silny wpływ na elektrochemiczne zachowanie takich układów ma rozmiar oddziaływań pomiędzy elektroaktywnymi centrami. Część badanych przeze mnie układów zawiera w swojej budowie od jednego do czterech identycznych centrów redoks. Ten rozdział poświęcony będzie zatem voltamperometrycznemu zachowaniu układów z wieloma centrami redoks.

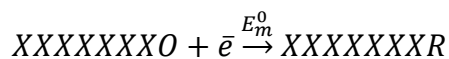
Efekt elektroniczny, pochodzący od jednego z aktywnych centrów wpływających na inne podstawniki, może wywierać wpływ zarówno na właściwości termodynamiczne układu (potencjał półfali, $E_{1/2}$), jak i na kinetykę

(wielkość ΔE_p) oraz na szybkość wymiany elektronu. Interpretując otrzymywane elektrochemiczne właściwości, należy brać pod uwagę sposób wiązania pomiędzy centrami, które mogą być połączone mechanicznie lub kowalencyjnie. W odróżnieniu od wiązania mechanicznego, porównywanie układów monomerycznych z dimerami (lub bardziej złożonymi strukturami) może okazać się dość skomplikowane z powodu zmian właściwości donorowo-akceptorowych. Pomimo że elektrochemiczne właściwości cząsteczek posiadających kilka identycznych miejsc aktywnych zostały dokładnie zbadane przez Shaina¹⁰⁴ i Barda,¹⁰⁵ to nadal stanowią obiekt zainteresowania dla wielu elektrochemików. Savéant jako pierwszy zauważył, że dla cząsteczki posiadającej dwa identyczne, ale nieoddziałujące ze sobą centra aktywne, rejestrowana fala woltamperometryczna przybiera kształt odpowiadający pojedynczemu przeniesieniu elektronu, pomimo, że wymieniany jest więcej niż jeden elektron.¹⁰⁶ Charakterystyczna różnica potencjałów w połowie wysokości pików dla dwóch procesów przeniesienia elektronów wynosi $\ln 4(RT/F)$ [V]. Flanagan i współpracownicy¹⁰⁷ badali odpowiedź woltamperometryczną poli(winyloferrocenu) pod względem zróżnicowanej masy związku. Na podstawie tych badań, analiza oczekiwanego zachowania układów posiadających kilka identycznych, nieoddziałujących ze sobą, elektroaktywnych centrów jest dość prosta do przewidzenia. Dla polimerycznej molekuly, zawierającej n identycznych, niezależnych centrów mogących wymieniać elektrony, standardowy potencjał wszystkich centrów powinien mieć taką samą wartość, a ich połówkowe reakcje redukcji można zapisać w postaci poniższych równań:



.

.



O i R oznaczają utlenione i zredukowane formy centrów aktywnych. W stanie równowagi prawdopodobieństwo P_i , że i -te centrum elektroaktywne zostanie zredukowane wynosi:

$$P(i = R) = \frac{[R]}{[R]+[O]} = \frac{1}{1+\theta} \quad (3.1)$$

gdzie E jest potencjałem elektrody, a E_m^0 potencjałem standardowym, oraz

$$\theta = \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_m^0) \right]. \quad (3.2)$$

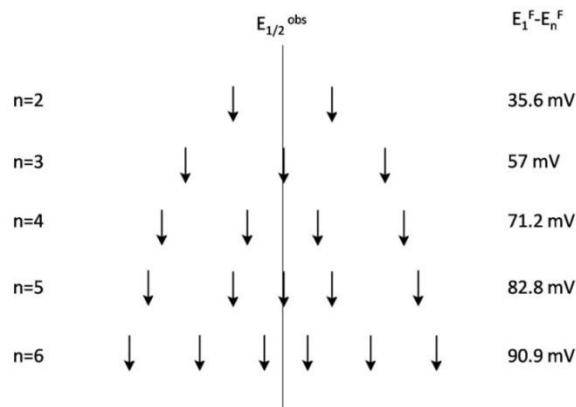
Stan utlenienia całej molekuly jest sumą wszystkich monomerycznych części w stanie utlenionym, czyli różnicą pomiędzy wszystkimi centrami redoks n w cząsteczce a centrami zredukowanymi, j , $(n-j)$. Korzystając z teorii prawdopodobieństwa możliwe jest ustalenie rozkładu różnych form częściowo zredukowanego polimeru:

$$f_j = \binom{n}{j} \left(\frac{\theta}{1+\theta} \right)^{n-j} \left(\frac{1}{1+\theta} \right)^j, \quad (3.3)$$

gdzie $\binom{n}{j} = \frac{n!}{j!(n-j)!}$, a f_j jest tą częścią wszystkich molekuł polimeru, która posiada j zredukowanych i $(n-j)$ utlenionych centrów. Zastosowanie równań 3.2 i 3.3 prowadzi do zależności opisującej różnicę potencjałów formalnych pierwszej i ostatniej pary redoks polimeru:

$$E_1^F - E_m^0 = \left(\frac{2RT}{F} \right) \ln n. \quad (3.4)$$

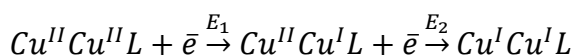
Opierając się na równaniu 3.4, w przypadku molekuly z dwoma centrami redoks ($n=2$), pierwszy potencjał formalny jest przesunięty o -17.8mV względem obserwowanego potencjału półfali, natomiast drugi o $+17.8\text{mV}$. Takie przesunięcia są możliwe do zarejestrowania przy wykorzystaniu większości technik woltamperometrycznych. Obserwowane sygnały nie ulegają rozdzielaniu, a rejestrowana krzywa ma kształt typowy dla jednoelektronowego procesu, ale szerokość $E_p - E_{p1/2}$ wynosi nie 59mV , ale 35.6mV . Dodatkowo charakteryzuje się wyższą wartością prądu, co spowodowane jest przeniesieniem dwóch elektronów. Analogicznie dla $n=3$ trzy potencjały formalne skupione są wokół potencjału półfali. Wraz ze wzrostem wartości n kolejne potencjały formalne przybliżają się do siebie, a dla $n \geq 4$ odstęp między nimi stają się nierównomierne (rysunek 3.28.).



Rysunek 3.28. Separacja kolejnych potencjałów formalnych w cząsteczkach o n identycznych, nieoddziałujących ze sobą centrach redoks - aktywnych

Należy również pamiętać, że założenia teorii przedstawionej przez Flanagana i wsp. słuszne są tylko w przypadku niewystępowania takich zjawisk jak wolna kinetyka przeniesienia elektronu, adsorpcja czy występowanie oddziaływań pomiędzy centrami redoks.

Oddziaływania pomiędzy centrami są silnie uzależnione od odległości pomiędzy nimi i występują w przypadku, gdy odległość ta wynosi mniej niż 7Å. Gagne i wsp.¹⁰⁸ opisali elektrochemiczne zachowanie dwucentrowego kompleksu miedzi, dla którego procesy redukcji zachodzą zgodnie z równaniem:



Cząsteczki zawierające dwa lub więcej równoważnych centrów redoks charakteryzują się właściwościami elektrochemicznymi, które są uzależnione od termodynamicznego oddziaływania pomiędzy różnymi stanami utlenienia fragmentów cząsteczki. Zagadnienie to było tematem wielu prac, zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych.^{104,109,110,111} Autorzy wyznaczyli stałą komproporcjonacji, czyli stałą równowagi reakcji (miarę oddziaływania pomiędzy centrami elektroaktywnymi), według wzoru:

$$E_1 - E_2 = 0.0591 \log K_{com}. \quad (3.5)$$

W zależności od wyznaczonej wartości stałej, dwucentrowe kompleksy można podzielić na trzy grupy:

$K_{com}=4$. W tym wypadku jednostki elektroaktywne nie oddziałują ze sobą, czyli utlenianie jednego centrum nie ma wpływu na utlenianie drugiego. Potencjały formalne E_1 i E_2 nie są identyczne, a różnica między nimi wynosi 35.6mV, co zostało wyznaczone statystycznie.^{104,111}

$K_{com}<4$. W tym przypadku drugi elektron jest łatwiej przyłączany do cząsteczki niż pierwszy. Różnica pomiędzy potencjałami formalnymi E_1-E_2 jest mniejsza niż 35.6mV, a forma związku o mieszanym stopniu utlenienia jest niestabilna. Już po pierwszym etapie redukcji następują zmiany strukturalne, takie jak zerwanie wiązań,¹¹² protonowanie¹¹³ czy rotacja wokół wiązań,¹¹¹ co przyczynia się do łatwiejszej redukcji cząsteczki. W innym wypadku wprowadzenie kolejnego elektronu byłoby trudniejsze ze względu na pojawiające się siły odpychające.

$K_{com}>4$. Taka sytuacja odpowiada stanowi, kiedy różnica pomiędzy potencjałami E_1 i E_2 jest większa niż 35.6mV. Przyłączanie drugiego elektronu jest trudniejsze, a forma z mieszanymi stopniami utlenienia jest stabilna.

3.4. EFEKT MAKROCYKLICZNY - TRWAŁOŚĆ KINETYCZNA I TERMODYNAMICZNA KOMPLEKSÓW MAKROCYKLICZNYCH

Jak wspominałam w pierwszych rozdziałach pracy doktorskiej, związki makrocykliczne są klasą związków o budowie cyklicznej, składających się z połączonych w pierścień kilku merów. Istotną z punktu widzenia tworzenia kompleksów cechą ligandów makrocyklicznych jest tzw. efekt makrocykliczny, oznaczający większą trwałość układów makrocyklicznych w porównaniu do kompleksów wielokleszczowych w związkach otwarto-pierścieniowych o takiej samej liczbie atomów, będących donorami elektronów. Pojęcie efektu makrocyklicznego zostało wprowadzone przez Cabbinesa i Margeruma.¹¹⁴ Efekt ten jest związany z większym udziałem czynnika entropowego w entalpii swobodnej powstawania trwałego połączenia, podczas tworzenia się z układem makrocyklicznym, niż z kilkoma pojedynczymi ligandami. Stała trwałości kompleksu K uwarunkowana jest zmianą entalpii swobodnej reakcji kompleksowania:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (3.6)$$

gdzie:

K - stała trwałości kompleksu,

ΔG - zmiana entalpii swobodnej,

ΔH - zmiana entalpii reakcji,

ΔS - zmiana entropii reakcji.

Hinz i Margerum opublikowali szereg prac dotyczących różnicy w kompleksowaniu w środowisku wodnym jonów niklu(II) poprzez tetraaminy o cyklicznej i otwarto-łańcuchowej budowie.¹¹⁵ Uwolnienie cząsteczek rozpuszczalnika z jonu metalu i ligandów skutkuje dodatnimi zmianami entalpii i entropii. Cykliczny ligand, który jest mniejszy, niż będący jego analogiem ligand acykliczny, jest otaczany przez mniejszą liczbę cząsteczek rozpuszczalnika. W efekcie oznacza to, iż na jego desolvatację należy zużyć mniejszą ilość energii. Ligand otwarto-łańcuchowy jest solwatowany przez więcej cząsteczek wody niż ligand cykliczny. Dodatkowo zwracając uwagę na efekty entropowe, dochodzi się do wniosku, że łatwiej jest umieścić atom akceptora wewnątrz cyklicznego ligandu, niż „zawinąć” całą otwarto-łańcuchową cząsteczkę wokół niego.

Trwałość związków makrocyklicznych należy oceniać analizując dwa odrębne zagadnienia, tj. ich trwałość termodynamiczną oraz kinetyczną. W ujęciu kinetycznym kompleksy można podzielić na labilne, czyli takie, których ligandy ulegają łatwemu zastąpieniu innymi ligandami, oraz kompleksy inertne, w których podstawienie ligandów zachodzi znacznie wolniej. Do labilnych związków zalicza się kompleksy, w których wymiana ligandu zachodzi w czasie krótszym niż jedna minuta (w temperaturze 25°C w roztworach o stężeniu 0,1M substratów).

Z termodynamicznego punktu widzenia kompleksy podzielone są na trwałe oraz nietrwałe. Trwałość termodynamiczna określana jest przez zmiany wspomnianej wcześniej entalpii i entropii zachodzące w wyniku tworzenia kompleksów. Wielkości te zależą jedynie od stanu początkowego i końcowego reakcji kompleksowania, a więc nie zależą od drogi reakcji. Trwałość termodynamiczna związana jest ze stężeniami cząsteczek kompleksowanych w stanie równowagi. Ilościową miarą trwałości w tym rozumieniu jest stała trwałości podawana dla kolejnych reakcji tworzenia kompleksu lub dla reakcji sumarycznej.

Warto podkreślić, że nie obserwuje się bezpośredniego związku pomiędzy szybkością wymiany ligandów a trwałością termodynamiczną, czyli stałymi trwałości odpowiednich kompleksów. Trwały związek będzie charakteryzował się niższą wartością energii niż jego produkty. Z kolei labilność kompleksu zależy od różnicy energii pomiędzy substratem reakcji a kompleksem aktywnym.

3.5. KOMPLEKSY TYPU GOŚĆ-GOSPODARZ W UKŁADACH TYPU JÄGERA I BUSCHA

Wśród najczęściej badanych układów supramolekularnych są z pewnością kompleksy typu gość-gospodarz. Zwykle gospodarzem – receptorem molekularnym jest duża molekula albo agregat, zawierający w swojej strukturze wnękę lub specyficzne wgłębienia na powierzchni, natomiast gościem może być jednoatomowy kation, prosty anion lub bardziej złożona cząsteczka. Siła chemii supramolekularnej opiera się na połączeniu wielu słabych oddziaływań, umożliwiających silne i selektywne rozpoznanie konkretnego gościa. Wśród nich możemy wymienić między innymi oddziaływania elektrostatyczne, wykorzystywane podczas wiązania anionów i kationów. Kolejnym przykładem są wiązania wodorowe występujące najczęściej w układach biologicznych (np. podwójna helisa DNA) i wykorzystywane w receptorach koordynujących neutralne związki organiczne i aniony. Oddziaływania typu π - π są również często wykorzystywane w chemii

supramolekularnej związków zbudowanych z pierścieni aromatycznych i mogą występować na dwóch drogach: oddziaływanie równoległe (ang. *face-to-face*) i prostopadłe (ang. *edge-to-face*). Jednakowo ważne są również oddziaływania niekowalencyjne. Odnajdujemy je w procesie koordynacji metali przez ligandy, które oddają dwa elektrony, aby stworzyć wiązanie. Wymagania geometryczne jonów metali, w połączeniu z budową poszczególnych ligandów, pozwalają na syntezę kompleksów, takich jak opisane wcześniej katenany, rotaksany czy skomplikowane sieci molekularne.

Utworzenie kompleksu gość-gospodarz wymaga wzajemnej komplementarności cząsteczek go tworzących, to znaczy osiągnięcia odpowiedniego stanu energetycznego, elektronowego, geometrycznego i sferycznego. Jest to zasada nazywana powszechnie rozpoznaniem molekularnym (*molecular recognition*).^{116,117} Powstanie supercząsteczki jest więc wysoce selektywne z powodu rozpoznania molekularnego czyli informacji zawartych w cząsteczkach tworzących kompleksy. Wstępne uporządkowanie molekuł związane jest z oddziaływaniem gościa i gospodarza jako donora i akceptora pary elektronowej.

Przedstawione układy typu gość-gospodarz można charakteryzować poprzez stałe oddziaływania, które mówią o sile wiązania poszczególnych komponentów. Jej wartość jest definiowana poprzez równowagową zależność:



$$K = \frac{k_c}{k_d} = \frac{[HG]}{[G][H]}, \qquad (3.7)$$

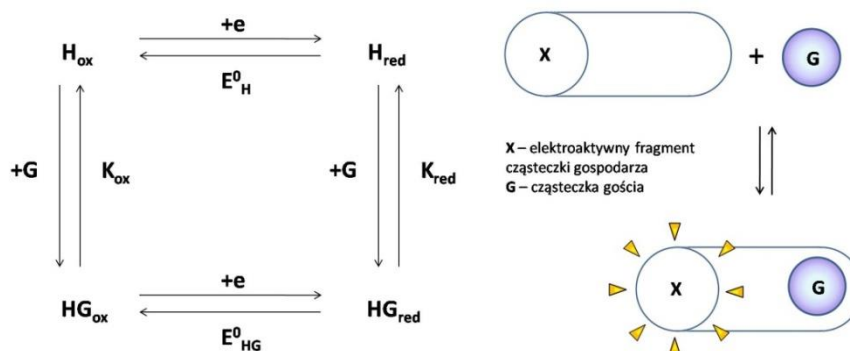
gdzie H , G i HG reprezentują gospodarza (ang. *host*), gościa (ang. *guest*) i utworzony z ich połączenia kompleks.

Badania dotyczące elektrochemicznego rozpoznania molekularnego związane są z bifunkcyjnymi cząsteczkami receptorów, które zawierają nie tylko miejsca wiążące cząsteczkę gościa, ale również elektroaktywne centra, w których proces wymiany elektronów jest ściśle związany z procesem kompleksowania. Aby wyjaśnić zachodzące reakcje w tego typu układach i tworzące się równowagi, można wykorzystać prosty, termodynamiczny kwadrat (rysunek 3.29), gdzie E^0 to potencjał formalny odpowiedniej formy, a K to stałe wiązania kompleksu na różnych stopniach utlenienia. Stosunek ich wartości (współczynnik wzmocnienia wiązania, *BEF*) można przedstawić za pomocą równania:

$$\ln \left(\frac{K_{ox}}{K_{red}} \right) = \frac{(E_H^0 - E_{HG}^0)nF}{RT}, \qquad (3.8)$$

Im większa jest różnica pomiędzy wartościami potencjałów formalnych, tym większa jest wartość stosunku stałych wiązania.

Zachowanie tego typu układów można przedstawić w sposób zaprezentowany na rysunku 3.29.



Rysunek 3.29. Schemat wiązania w układzie gość-gospodarz

Receptory zaprojektowane do elektrochemicznego rozpoznania molekularnego cząsteczek gościa łączą proces kompleksowania z zachodzącą w nich reakcją redoks, co oznacza, że te dwa procesy wzajemnie na siebie wpływają. Wprowadzenie elektronów (redukcja) lub oddanie ich (utlenianie) z cząsteczki gospodarza wpływa na zmianę wartości stałej trwałości utworzonego kompleksu, co prowadzi do zmian w stosunku K_{ox}/K_{red} , a co za tym idzie, do zmian wartości potencjału formalnego rejestrowanego dla cząsteczki gościa. Wielkość i kierunek zmian potencjału będą zależęły przede wszystkim od mechanizmu reakcji sprzężenia i właściwości skompleksowanej cząsteczki gościa.

Wspomniane we wcześniejszych rozdziałach układy Jägera i cyklideny Buscha znalazły szerokie zastosowanie jako receptory tlenu cząsteczkowego. Proces wiązania ditlenu jest możliwy dzięki odpowiedniej hydrofobowej luce, w którą może wnikać O_2 . Związki makrocycliczne zawierające w swej budowie jon metalu przejściowego, mogące kompleksować małą cząsteczkę gościa, cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem. W mojej pracy wykorzystuję tetraazamakrocycliczne mono- i wielocentrowe układy miedzi(II) i niklu(II) do wiązania małych indywiduali organicznych oraz cząsteczki tlenu.

Elektrokatalityczna redukcja tlenu stanowi obiekt szczególnego zainteresowania ze względu na praktyczne możliwości zastosowania w ogniwach paliwowych czy sensorach amperometrycznych. Poznanie mechanizmu reakcji wiązania tlenu ma również znaczenie dla chemii bionieorganicznej.^{118,119} Wiadomo natomiast, że jony miedzi, a dokładniej białka miedziowe, stanowią zasadnicze elementy w organizmach żywych ze względu na pełnienie istotnej roli w transporcie, aktywacji i katalizie tlenu

cząsteczkowego. Wśród nich można wymienić takie związki jak hemocyjanina, tyrozyna czy dopamina β -monooksygenazy (D β M). Przykładowo reakcja jonów miedzi ze zredukowanymi pochodnymi tlenu (nadtlenek O₂⁻, nadtlenek wodoru) jest niezwykle istotna w funkcjonowaniu miedziowo-cynkowej dysmutazy ponadtlenkowej,¹²⁰ a co za tym idzie, może być zaangażowana w powodowanie stresu oksydacyjnego w komórkach żywych, powodującego choroby neurodegeneracyjne (Alzheimera czy Parkinsona).

Z tego względu synteza i badanie nowych syntetycznych nośników ditlenu ze względu na ich korzystne właściwości fizykochemiczne stały się niezwykle istotne. Należy jednak zwrócić uwagę, że większość zarówno naturalnych, jak i syntetycznych nośników O₂ cechuje nieodwracalne utlenianie się poprzez reakcję z tlenem (autooksydacja). Nawet najlepszy, biologiczny nośnik tlenu, hemoglobina, ulega w ciągu 24 godzin samoutlenieniu na poziomie 1,5-3%.¹²¹ Proces samorzutnego utleniania określa zatem potencjalną trwałość użytkową syntetycznych nośników, a tym samym organiczną ich użyteczność. W literaturze można odnaleźć szereg kompleksów zawierających w swojej budowie metal przejściowy, mających zdolność do wiązania tlenu cząsteczkowego.^{53,122,123} Należy w tym miejscu zwrócić szczególną uwagę na różne mechanizmy przyłączania tlenu w zależności od liczby centrów metalicznych. Mechanizm reakcji wiązania cząsteczki tlenu nie jest do końca poznany, jednak tego typu połączenia stanowią obiecujący krok w stronę wykorzystania miedziowych związków jako mimetyków naturalnych enzymów, takich jak monooksygenaza.

Dla kompleksów miedziowych reakcja z tlenem obserwowana jest w momencie redukcji Cu(II) do Cu(I) zarówno w kompleksach mono- jak i binuklearnych. Dla układów dwucentrowych, proces aktywacji redukcji tlenu może zachodzić poprzez dwuelektronową redukcję O₂ przez dwa centra miedziowe na +1 stopniu utlenienia, tworząc jako produkt połączenie Cu^IO₂Cu^I.¹²⁴ W przypadku kompleksu z jednym centrum mechanizm nie jest do końca poznany i nie został opisany w literaturze. Hipotez jest dużo, jedna z nich zakłada między innymi, że dwa monomeryczne układy zbliżają się do siebie i łączą za pomocą jednej cząsteczki tlenu.¹²⁵ Izzet i wsp.¹²⁶ zaproponowali mechanizm wiązania tlenu przez związki miedziowe połączone z cyklodekstrynami. Zaproponowane związki, poprzez swoją unikalną budowę, mają możliwość odseparowania centrum miedziowego, pozostawiając jednocześnie wolne miejsca koordynacyjne dostępne dla małych, egzogennych ligandów, takich jak CO, H₂O czy O₂, co sprawia, że stanowią narzędzie do odkrywania reaktywności pojedynczego centrum miedzi wobec O₂.

Wiązanie cząsteczki ditlenu opisywane jest poprzez stałą wiązania, którą można wyznaczyć z równania Nicholsona i Shaina¹²⁷:

$$E_p^k = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} 0.78 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{2nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{KC_{O_2}}{V}, \quad (3.9)$$

gdzie: E_p^k i $E_{1/2}$ to potencjały redukcji pików kompleksu w nieobecności i obecności tlenu, C_{O_2} stężenie tlenu w roztworze ($4,7 \cdot 10^{-4}$ M).

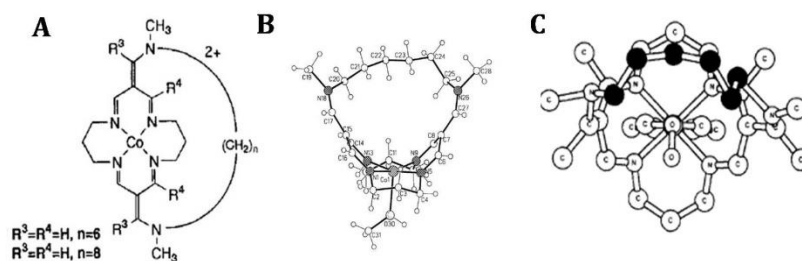
Natomiast stałą szybkości reakcji wyznacza się ze wzoru¹²⁸:

$$\frac{i_k}{i_p} = \frac{\sqrt{k \cdot C_Z \cdot RT}}{0.447 \cdot \sqrt{nFV}}, \quad (3.10)$$

gdzie i_k to wartość prądu fali katalitycznej, i_p odpowiada wartości prądu pików, k jest stałą szybkości reakcji, a C_Z stężeniem katalizatora, czyli substancji wchodzącej w reakcję z tlenem cząsteczkowym.

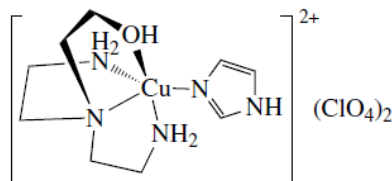
Elektrokatalityczna redukcja tlenu poprzez heksaazamakrocycliczny kompleks miedzi(II) została przedstawiona przez Pietraszkiewicza i współpracowników.¹²⁹ Autorzy dowiedli, że redukcja O_2 zachodzi dopiero po zredukowaniu binuklearnego kompleksu. Kompleks miedzi na +1 stopniu utlenienia stanowi swoisty katalizator w redukcji tlenu, której wyznaczona stała szybkości wynosiła $1,5 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Kolejnym przykładem wykorzystania makrocyclicznych układów Buscha są związki kobaltu(II) przedstawione w pracy Kolchinskiego.⁵³ Cyklidenowe ligandy wykorzystane w pracy są wyjątkowo elastyczne i idealnie dopasowane do wiązania cząsteczki tlenu (rysunek 3.30). Świadczy o tym między innymi bardzo wolna reakcja samoutleniania kompleksów kobaltowych. Stałe trwałości reakcji wiązania tlenu znajdują się w zakresie $2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tak duże różnice związane są bezpośrednio z budową omawianych związków. Autorzy dowiedli, że zastąpienie podstawników metylowych atomami wodoru znacząco zmniejsza powinowactwo kompleksów do O_2 , szczególnie w przypadku sześćo-węglowego mostka alkilowego. Dokonane obserwacje doprowadziły do wniosków, że grupy mostkowe w kompleksach cyklidenowych mają znaczący wpływ na oddziaływanie z cząsteczką tlenu.



Rysunek 3.30. Schemat struktury kompleksu kobaltowego (A), struktura krystalograficzna jednego z kompleksów Co(II) (B) oraz widok z góry kompleksu z ditlenem (atomy mostkazaaznaczone na czarno), wykorzystanego przez Kolchinskiego i wsp. do wiązania cząsteczki tlenu⁵³

Ostatnim przykładem zastosowania związków miedziowych w redukcji ditlenu jest wykorzystanie elektrody wykonanej z grafitu pirolitycznego, pokrytej kompleksem miedzi(II),¹³⁰ którego strukturę przedstawia rysunek 3.31.



Rysunek 3.31. Schemat struktury związku miedzi wykorzystanego przez Chenga i wsp. do wiązania cząsteczki tlenu¹³⁰

Zmodyfikowana elektroda posiada wysoką aktywność katalityczną w redukcji tlenu, której mechanizm zbadano wykorzystując voltamperometrię cykliczną i chronoamperometrię. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że tlen ulega czteroelektronowej redukcji do wody. Otrzymane wyniki dają perspektywę na wykorzystanie tak modyfikowanych elektrod w amperometrycznych czujnikach do oznaczania ditlenu w próbkach biologicznych.

3.6. DETEKcja RUCHU WEWNĄTRZMOLEKULARNEGO

Wprowadzenie wiązania mechanicznego do związków chemicznych znacznie przyczyniło się do realizacji konkretnych celów oraz rozwoju możliwości architektury molekularnej, wcześniej nieosiągalnych w skali molekularnej. Relatywne ruchy cząsteczkowe (np. obrót wokół osi, translacja itp.) obserwowane w mechanicznie zamkniętych związkach, takich jak katenany i rotaksany, doprowadziły do powstania bistabilności, niezbędnej w funkcjonowaniu przełączników molekularnych i maszyn z zastosowaniem w molekularnych urządzeniach elektronicznych oraz w systemach nanoelektromechanicznych, takich jak „zmechanizowane” nanocząstki do kontrolowanego podawania leków.

Z tego względu szczególnie istotne jest określenie szybkości, z jaką poruszają się poszczególne komponenty wewnątrz molekuly. Obecnie do wyznaczania stałej szybkości przeniesienia wewnątrzmolekularnego wykorzystuje się wiele technik badawczych.

Jedną z podstawowych technik wykorzystywanych w tym celu jest spektroskopia NMR. Grupa Stoddarta stworzyła szereg przełączników molekularnych, wśród których na szczególną uwagę zasługuje cząsteczka

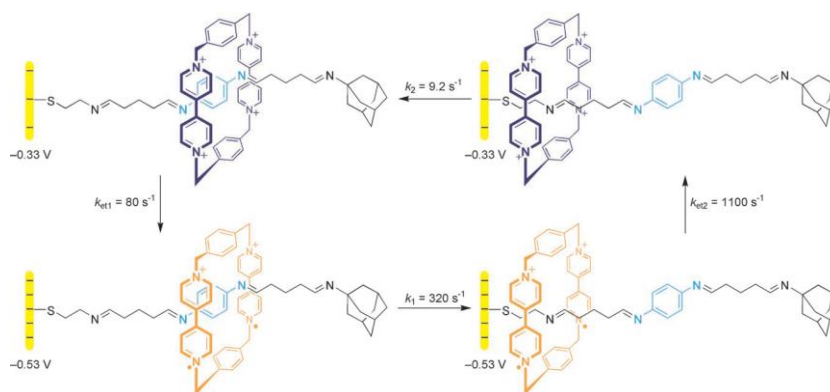
rotaksanu, w której wewnątrz-molekularny ruch jest wywołany światłem UV.¹³¹ Wspomniany układ składa się z liniowej cząsteczki, na której można wyróżnić dwie stacje, pomiędzy którymi przemieszcza się obręcz, cyklobis(parakwat-p-fenyłowy). Wykorzystując zarejestrowane widma NMR przed i po naświetlaniu próbki światłem UV, autorzy wyznaczyli stałe szybkości (k_c) przeniesienia obręczy pomiędzy stacjami, korzystając ze wzoru:

$$k_c = \pi(\Delta\nu)/2^{1/2}, \quad (3.11)$$

gdzie $\Delta\nu$ - różnica przesunięć chemicznych pomiędzy dwoma sygnałami protonów (Hz).

Analogiczne badania wykonano dla podobnego układu zawierającego dwie stacje oraz obręcz - 1,5-dinafto-38-korony-10. Interesującą obserwacją był wpływ temperatury na wartość stałej szybkości przemieszczania się obręczy pomiędzy stacjami, której wzrost powoduje zwiększenie się stałej szybkości.

Innym sposobem wyznaczania szybkości ruchu wewnątrz-molekularnego jest wykorzystanie technik prądowych. Willner i wsp. przedstawili rotaksan zakotwiczony na powierzchni elektrody złotej, który zawierał cyklobis(parakwat-p-fenyłowy) poruszający się wzdłuż nici (rysunek 3.32).¹³²



Rysunek 3.32. Schemat rotaksanu zakotwiczony na powierzchni elektrody złotej oraz wpływ wartości przyłożonego do powierzchni elektrody potencjału na położenie obręczy cyklobis(parakwatu-p-fenyłowego)¹³²

Przedstawione wyniki badań wykazały, że zastosowanie chronoamperometrii oraz spektroskopii impedancyjnej pozwala na śledzenie położenia redoks-aktywnej obręczy wzdłuż nici rotaksanu. Wykorzystanie spektroskopii impedancyjnej do badania dynamicznych zmian strukturalnych w przedstawionym wahadłowcu molekularnym dostarczyło informacji na temat elektrochemicznie wymuszanych zmian w pojemności utworzonej monowarstwy. Należy zwrócić uwagę, iż zmiana położenia parakwatu wpływa również na właściwości hydrofobowe warstwy. Autorom udało się wyznaczyć stałe szybkości translokacji obręczy wzdłuż nici rotaksanu na podstawie pomiarów chronoamperometrycznych zgodnie ze wzorem:

$$I(t) = k_{et} Q \exp(-k_{et} t) \quad (3.12)$$

lub

$$I(t) = k_{et1} Q_1 \exp(-k_{et1} t) + k_{et2} Q_2 \exp(-k_{et2} t), \quad (3.13)$$

gdzie k_{et} - stała szybkości przeniesienia elektronu (translacji) pomiędzy substancją elektroaktywną a powierzchnią elektrody, Q - ładunek związany z redukcją lub utlenieniem substancji elektroaktywnej zaadsorbowanej na powierzchni elektrody.

Dla zredukowanej cząsteczki cyklofanu stała szybkości wynosiła 320s^{-1} , natomiast w przypadku utlenionej obręczy 80s^{-1} . Oznacza to, że wartość szybkości translacji jest zależna od kierunku, w którym zachodzi ruch oraz od chemicznych i elektrostatycznych oddziaływań występujących w cząsteczce.

3.7. UNIERUCHAMIANIE KOMPLEKSÓW MAKROCYKLICZNYCH NA STAŁYCH PODŁOŻACH

Samozorganizowaną monowarstwę (SAM, z ang. *self-assembly monolayer*) można zdefiniować jako strukturę zbudowaną z pojedynczej warstwy cząsteczek, mogącą formować się na granicy faz woda-powietrze lub na powierzchni ciał stałych. W wyniku samorzutnego procesu adsorpcji może powstać warstwa cząsteczek zbudowana z ściśle obok siebie ustawionych molekuł, zorientowanych w przestrzeni i o grubości odpowiadającej długości pojedynczej cząsteczki. Ze względu na wymiary, monowarstwy zaliczane są do nanostruktur, zaś pod względem niezwykle istotnego dla ich struktury i stabilności udziału oddziaływań międzycząsteczkowych stanowią przykład układów supramolekularnych.

Wiele prac poświęcono procesowi otrzymywania monowarstw i multiwarstw.^{133,134,135} Ponieważ zjawiska fizyczne i chemiczne mają miejsce na powierzchni faz, nie jest zaskoczeniem, że tematyka ta ma duże znaczenie badawcze, a w szczególności praktyczne. Jednocześnie warto dodać, że grubość pojedynczej warstwy jest rzędu 1-2 nanometrów, a zatem już z samej natury rzeczy monowarstwy i multiwarstwy są podmiotem prac poświęconych nanotechnologii.

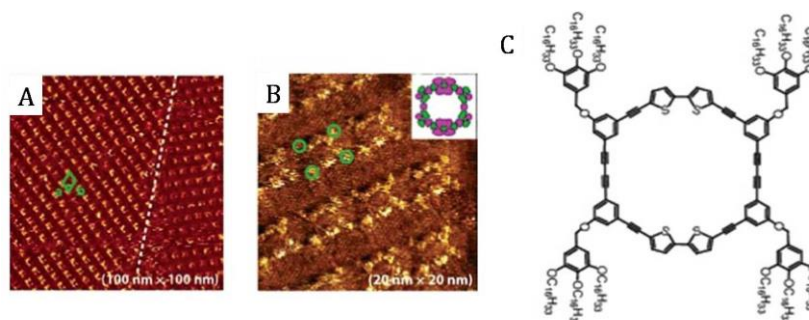
Monowarstwy związków o zdefiniowanej strukturze można otrzymywać kilkoma sposobami: metodą Langmuira - Blodgett, polegającą na przeniesieniu monowarstwy na powierzchnię elektrody z granicy faz woda-powietrze,^{136,137} osadzanie w próżni,^{138,139} samoorganizacją z roztworu lub pod wpływem przyłożonego do elektrody potencjału (elektroosadzanie).

3.7.1. Monowarstwy na podłożu węglowym

Elektrody węglowe z węgla szklanego (GCE) lub wysokouporządkowanego grafitu pirolitycznego (HOPG) cieszą się ogromnym zainteresowaniem w badaniach elektrochemicznych ze względu na duże nad napięcie w stosunku do wodoru. Węgiel szklisty charakteryzuje się brakiem reaktywności w stosunku do większości produktów reakcji elektrodowych, przez co uważany jest za materiał prawie idealny do badań elektrochemicznych. Jednocześnie powierzchnię elektrod wykonanych z węgla szklanego jest relatywnie łatwo sfunkcjonalizować. Istnieje kilka możliwych dróg funkcjonalizacji powierzchni węglowych. Jedną z najłatwiejszych do przeprowadzenia jest funkcjonalizacja niekowalencyjna, w której substancje oddziałują z powierzchnią węgla za pomocą oddziaływań π - π , hydrofobowych, elektrostatycznych lub siłą van der Waalsa.

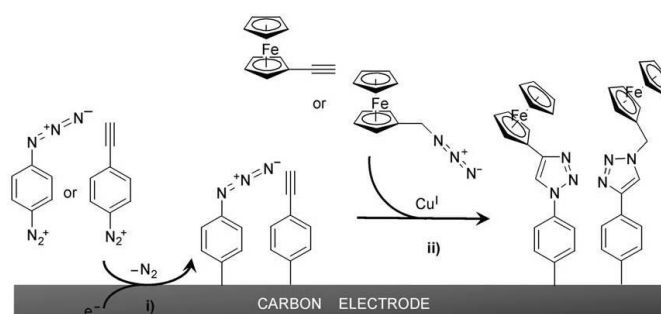
W swojej pracy nie wykorzystuję węgla jako podłoża do tworzenia monowarstw, dlatego ograniczę się do podania tylko kilku przykładów funkcjonalizacji tego typu powierzchni kompleksami makrocyklicznymi. Jednym z nich jest modyfikacja elektrody grafitowej tetraazamakrocyklicznym kompleksem kobaltu(II) wykonana przez Ansona i wsp.¹⁴⁰ do katalizowania elektrodredukcji tlenu cząsteczkowego. W tym przypadku adsorpcję związku prowadzono z roztworu przy potencjale 0,65V, co zaowocowało otrzymaniem stabilnej warstwy na powierzchni elektrody.

Wyjątkowo interesującą monowarstwę makrocyklicznego związku na powierzchni HOPG otrzymali Freyland i współpracownicy.¹⁴¹ Powierzchnia HOPG została sfunkcjonalizowana układem makrocyklicznym zawierającym w swojej budowie wiele pierścieni aromatycznych, które w trakcie tworzenia monowarstwy układają się płasko na powierzchni, tak aby maksymalnie zwiększyć oddziaływanie typu π - π z powierzchnią węglową. Wykorzystując technikę skaningowej mikroskopii tunelowej, autorzy zobrazowali sposób układania się cząsteczek makrocyklicznych na powierzchni HOPG (rysunek 3.33).



Rysunek 3.33. Zdjęcie STM wielkoskalowe warstwy związku makrocyklicznego na powierzchni HOPG (A); zdjęcie STM wykonane w wysokiej rozdzielczości, z zaznaczonymi na zielono czterema podstawnikami pierścienia makrocyklicznego (B); struktura badanego kompleksu makrocyklicznego (C)¹⁴¹

Okazuje się, że podłoże węglowe może stanowić uniwersalną powierzchnię do przeprowadzania na niej reakcji typu "click chemistry". Limoges i wsp.¹⁴² opracowali prosty i szybki sposób na kowalencyjne przyłączenie funkcjonalnych cząsteczek do powierzchni elektrod węglowych, którego schemat przedstawiony jest na rysunku 3.34. W tym celu elektrochemicznie zmodyfikowaną odpowiednimi solami diazoniowymi powierzchnię węgla traktuje się związkami zawierającymi grupy azydkowe, które pod wpływem katalizatora (miedzi (I)) łączą się wiązaniami kowalencyjnymi (click chemistry). Elektrochemiczna modyfikacja oferuje wysoki stopień kontroli nad funkcjonalizacją powierzchni, podczas gdy dysprzęganie poprzez metodę click zapewnia szeroki zakres zastosowań ze względu na dużą różnorodność grup funkcyjnych.



Rysunek 3.34. Schemat funkcjonalizacji elektrody węglowej opracowanej przez Limogesa i wsp.¹⁴²

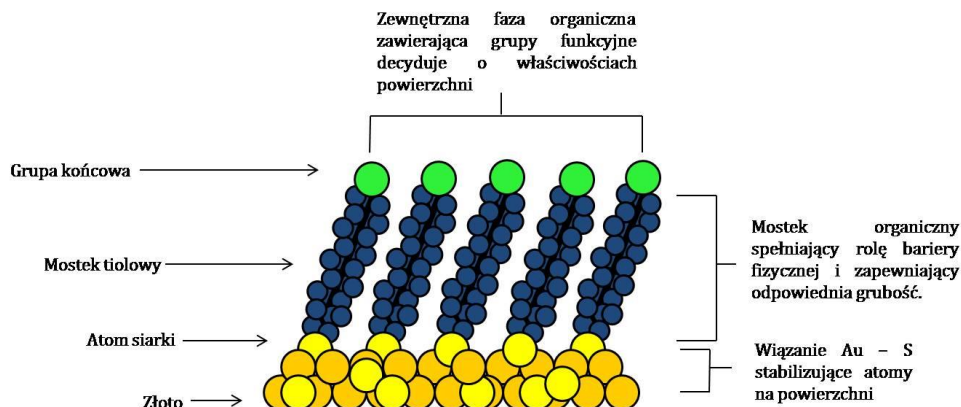
3.7.2. Monowarstwy na podłożu metalicznym

Pierwsza publikacja poświęcona tworzeniu monowarstwy oktadecyloaminy na podłożu platynowym została opublikowana przez Zismana w 1946 roku.¹⁴³ Natomiast dopiero w 1983 roku Nuzzo i Allara opublikowali pracę odnoszącą się do samoorganizacji warstwy związków alkanotiolowych i dialkylowych sulfidów zawierających łańcuchy polarne i niepolarne o różnej długości na powierzchni złota.¹⁴⁴

W trakcie swoich badań wykorzystywałam do tworzenia monowarstw technikę samoorganizacji z roztworu, więc poniższy rozdział poświęcę w głównej mierze temu sposobowi osadzania związków organotiolowych.

Metoda ta polega na samorzutnej adsorpcji na powierzchniach metali, takich jak złoto,^{138,145,146,147} srebro,^{148,149} miedź,¹⁵⁰ platyna^{151,152} czy rtęć.¹⁵³ Najczęściej wykorzystywanym podłożem jest złoto ze względu na znaczną inertność. Ponadto częste zastosowanie złota w technologii mikrosystemowej i mikroelektronice (ang. *Micro-Electro-Mechanical Systems - MEMS*) uzasadnia wyjątkowe zainteresowanie tym materiałem. Dodatkowo złoto wykazuje zdolność do tworzenia silnych, kowalencyjnych wiązań z atomami siarki. Z tego

względu oraz dzięki siłom kohezji pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi i oddziaływaniom między grupami końcowymi, możliwa jest adsorpcja cząsteczek alkanotiole na powierzchni złota. Schematycznie, uporządkowaną monowarstwę alkanotiole na powierzchni złota (111) przedstawiłam na rysunku 3.35.



Rysunek 3.35. Schemat monowarstwy zaadsorbowanej na złocie (111)

Dużym zainteresowaniem cieszą się monowarstwy utworzone z cząsteczek alkanotiole ($C_nH_{2n+1}SH$) o zróżnicowanej długości łańcuchów węglowodorowych. Wyznaczając stopień uporządkowania warstw na powierzchni elektrody, można określić ich jakość. Zatem im więcej atomów węgla wchodzi w skład cząsteczki zaadsorbowanego związku, tym lepsza monowarstwa.^{134,154} W przypadku alkanotiole, których łańcuchy składają się z więcej niż 10 atomów węgla średnia powierzchnia przypadająca na pojedynczą cząsteczkę wynosi 21\AA^2 . Utworzone przez nie monowarstwy charakteryzują się gęstym upakowaniem o właściwościach krystalicznych lub ciekłokrystalicznych,¹³⁸ blokującym procesy redoks zachodzące na powierzchni modyfikowanej elektrody. W przypadku monowarstw budowanych z alkanotiole o krótszych łańcuchach obserwuje się większą liczbę defektów i mniej zwartą strukturę, co powoduje słabsze właściwości blokujące.

Pierwsze badania struktury monowarstw metodami dyfrakcji elektronowej i mikroskopii tunelowej wykazały, że łańcuchy alkilowe mają taką samą orientację oraz charakteryzują się heksagonalnym upakowaniem (o strukturze $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$). Dodatkowo grubość monowarstwy jest proporcjonalna do długości łańcucha alkilowego, który jest nachylony pod kątem 30° względem powierzchni elektrody.

Omawiając tworzenie monowarstwy, niezbędne jest wprowadzenie pojęcia elektrod modyfikowanych, czyli substratów, na których tworzone są warstwy. Poprzez określenie *elektrody modyfikowanej* należy rozumieć materiały półprzewodzące lub przewodzące pokryte odpowiednio dobranym układem, czyli monowarstwą, wielowarstwą lub polimerem. Definicja ta powstała w latach siedemdziesiątych XX wieku w grupie

Murray'a.^{155, 156} Elektrody modyfikowane, ze względu na zróżnicowane, specyficzne właściwości chemiczne, pozwalające na wykorzystywanie ich w procesach rozpoznania molekularnego, katalizie, złączach molekularnych czy jako sensory i membrany, stanowią ogromny potencjał naukowy. Wadami elektrod modyfikowanych są czasem słaba odtwarzalność powierzchni, zbyt mała ilość substancji elektroaktywnej, bądź niestabilność otrzymanywarstw.

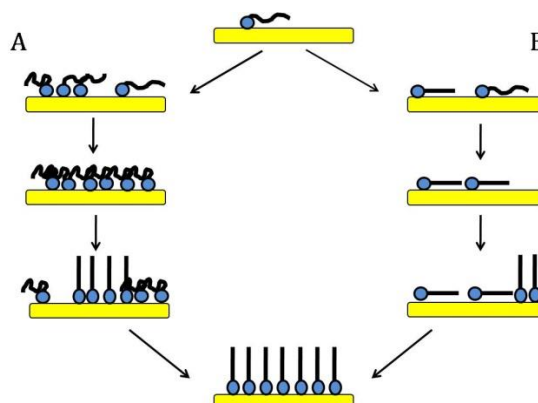
3.7.3. Czynniki wpływające na jakość monowarstw

Struktura oraz właściwości monowarstwy zależą od wielu czynników. Jednym z nich jest odpowiednie przygotowanie substratu. Elektrody czyszczone są przed przystąpieniem do procesu samoorganizacji w celu usunięcia z ich powierzchni zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. W tym celu wykorzystywane są roztwory o silnych właściwościach utleniających, takie jak „pirania” złożona z kwasu siarkowego (VI) oraz 30% wody utlenionej w stosunku 3:1. Innym sposobem oczyszczania powierzchni złota jest czyszczenie elektrochemiczne elektrody w środowisku rozcieńczonego kwasu siarkowego (VI), polegające na cyklicznym przemiataciu potencjałem w zakresie 0,5 - 1,5V względem NEK.¹⁵⁷

Czas samoorganizacji bezpośrednio związany jest ze stężeniem związku adsorbowanego na elektrodzie - im niższe stężenie, tym czas niezbędny do uzyskania dobrze zorganizowanej i upakowanej monowarstwy jest dłuższy. Optymalne stężenie związku wynosi 1mM, co pozwala otrzymać dobrze uporządkowane monowarstwy. Czas procesu samoorganizacji zależy również od rodzaju związku, jednak najczęściej wynosi on ok. 24h. Tak długi czas adsorpcji związany jest z kinetyką tworzenia warstwy, która jest procesem dwuetapowym.¹⁵⁸ Pierwsze kilka minut procesu to szybka adsorpcja cząsteczek prowadząca do ułożenia płaskiego. Podczas kolejnych 10 - 20 godzin zachodzą wolne zmiany w strukturze polegające na podnoszeniu się cząsteczek, co prowadzi do zmniejszania liczby defektów w monowarstwie.¹⁵⁹ Końcowym rezultatem jest wysoce uporządkowana monowarstwa. Schemat tworzenia się monowarstwy został przedstawiony na rysunku 3.36.

Ponadto czynnikiem, który decyduje o stopniu uporządkowania monowarstwy jest temperatura prowadzenia eksperymentu. Najczęściej stosowana jest temperatura pokojowa. Jednak dość często podwyższa się temperaturę do 50°C, co może poprawić kinetykę samoorganizacji oraz zmniejszyć liczbę defektów.¹⁶⁰ Zwiększenie temperatury przyspiesza również desorpcję zanieczyszczeń i fizycznie zaadsorbowanych cząsteczek oraz ułatwia reorganizację utworzonej monowarstwy. Bumm i wsp.¹⁶⁰ udowodnili jednak, że konsekwencją wzrostu temperatury do około 50°C mogą być pogorszenie

jakości monowarstwy, zmiany konformacyjne łańcuchów alkilowych oraz częściowa desorpcja zaadsorbowanego związku z powierzchni elektrody.



Rysunek 3.36. Stopniowe tworzenie się uporządkowanej monowarstwy. Wolny proces adsorpcji zmniejsza liczbę konformacyjnie nieuporządkowanych molekuł (A) oraz liczbę cząsteczek leżących płasko na powierzchni elektrody (B)

Omówione powyżej parametry bezpośrednio przekładają się na strukturę i właściwości warstw organotiolowych tworzących się na stałych podłożach. Odpowiedni dobór tych czynników warunkuje zatem otrzymanie modyfikowanej powierzchni złota o wysokim stopniu uporządkowania.

3.7.4. Metody charakteryzowania struktury monowarstw

Charakterystyka samoorganizujących się monowarstw obejmuje ich opis strukturalny, określenie składu warstwy, jak również funkcjonalną charakterystykę powierzchni. Zgromadzenie tak szerokiego spektrum informacji wymaga zastosowania kilku uzupełniających się technik pomiarowych, bowiem żadna metoda nie jest w stanie dostarczyć kompletnego opisu.

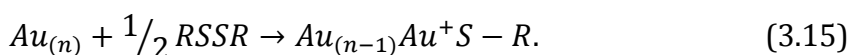
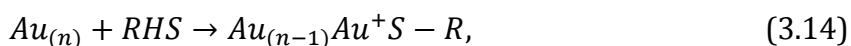
Jedną z metod najczęściej stosowanych do charakteryzowania stanu powierzchni elektrod pokrytych monowarstwą lub multiwarstwą jest pomiar kąta zwilżania. Kąt zwilżania definiuje się na podstawie już prawie 200-letniego prawa Younga i co ciekawe, okazuje się, że na podstawie pomiarów kąta zwilżania można uzyskać wciąż nowe informacje.^{161,162} Struktura chemiczna każdej utworzonej monowarstwy ma zasadnicze znaczenie dla jej właściwości fizycznych. Przykładem takiego zachowania jest zmiana kąta zwilżania powierzchni złota w zależności od rodzaju zaadsorbowanego związku. Samoorganizacja alkanotiolu zmodyfikowanego na końcu łańcucha grupą hydroksylową powoduje drastyczne zwiększenie się właściwości hydrofilowych podłoża. Natomiast wprowadzenie grup o właściwościach hydrofobowych (takich jak grupa metylowa lub $-CF_3$) powoduje zdecydowaną minimalizację

kontaktu kropli wody z powierzchnią substratu, zwiększając wartość kąta zwilżania nawet o 100° w stosunku do powierzchni hydrofilowych. Zatem monowarstwa, która stanowi nanostrukturę niemożliwą do obserwowania bez wykorzystania specjalistycznych technik, ma znaczący wpływ na fizyczne, makroskopowe właściwości podłoża.

Zasadniczym parametrem charakteryzującym monowarstwy oraz multiwarstwy jest ich grubość. Do jej oceny służą pomiary wykonane technikami elektrochemii, elipsometrii^{163,164} oraz spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (szczególnie w zakresie IR) i elektronowej (XPS). W przypadku elipsometrii pomiar grubości opiera się na wykorzystaniu zjawiska interferencji promienia padającego i odbitego od cienkiego filmu. Elipsometr pozwala na mierzenie z dużą dokładnością grubości monowarstw, wynoszących zwykle od 20 do 35 Å.

Elektrochemiczne metody analizy odnoszą się głównie do monowarstw oraz multiwarstw osadzonych na metalach, czyli do charakteryzowania stanu powierzchni elektrod. Spośród wielu metod badawczych^{165,166} służących do charakteryzowania cienkich warstw na powierzchni elektrod największe znaczenie uzyskała woltamperometria cykliczna, polegająca na analizie otrzymanej odpowiedzi prądowej wymuszonej przyłożeniem zmieniającego się w czasie napięcia.¹⁶⁷ Elektroda z cienką warstwą modyfikującą, po zanurzeniu w odpowiednim elektrolicie i poddana reakcji elektrochemicznej, może zachowywać się między innymi jak przewodnik elektronowy. Na granicy faz monowarstwa-elektrolit przebiega wtedy reakcja elektrochemiczna z wprowadzonym do roztworu próbnikiem redoks (np. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$). W innym przypadku monowarstwa lub multiwarstwa może być izolatorem dla elektronów, ale być przepuszczalna dla jonów elektrolitu. Cienka warstwa na elektrodzie zachowuje się w tym przypadku jak membrana. Jeśli warstwa jest nieprzepuszczalna dla cząsteczek rozpuszczalnika oraz jonów, to uważamy ją za warstwę barierową.

Cząsteczki alkanotioili i disiarczków alkilowych związane są z powierzchnią złota poprzez wspomniane już wiązanie atomu siarki z powierzchnią metalu, co zostało potwierdzone badaniami XPS.¹³⁹ W trakcie procesu adsorpcji związków tworzących monowarstwę zachodzą reakcje, których konsekwencją jest prawdopodobnie tworzenie się tiolanów:



W środowisku alkalicznym obserwuje się redukcję monowarstw z powierzchni złota,¹⁶⁸ zachodzącą zgodnie z równaniem:



Sygnał świadczący o „redukcyjnej desorpcji” związków alkanotiolowych jest dobrze wykształcony ładunek odpowiadający otrzymany z pola powierzchni pod pikiem pozwala na oszacowanie stopnia pokrycia elektrody. Niemniej jednak należy pamiętać, że wyznaczona wartość obciążona jest błędem wynikającym z niebrania pod uwagę ładunku związanego ze zmianą pojemności elektrody po procesie redukcji warstwy.¹⁶⁹

Właściwościelektrod złotych modyfikowanych monowarstwami alkanotiole o różnej długości łańcucha (C₁₂₋₁₈), osadzonymi z chloroformu, były badane przez Rubinsteina,¹⁷⁰Chidseya,¹⁷¹ Sagiva i wsp..¹⁷² Porównując wielkości prądu redukcji i utleniania dla elektrod z osadzoną monowarstwą, zanurzonych w elektrolicie z dodatkiem próbników redoks takich jak Fe(CN)₆⁴⁻, Ru(NH₃)₆³⁺ czy błękit metylenowy, stwierdzono, że układy zbudowane z wyższych alkanotiole w znacznym stopniu zmniejszają wartości tych prądów. Techniki voltamperometryczne pozwalają również na wykazanie obecności defektów, czyli miejsc na elektrodzie, gdzie niezaadsorbowały się cząsteczki. Takie wolne fragmenty substratu określane są jako dziury.¹⁷³ Defektami nazywać będziemy również różne ułożenie łańcuchów alkilowych na powierzchni elektrody, różną orientację molekuł w warstwie lub całe domeny o niejednorodnej orientacji molekuł. W celu wykazania obecności defektów w warstwie wprowadza się do roztworu wspomniane próbniki redoks, charakteryzujące się szybkim, zewnątrz-sferycznym przeniesieniem elektronu pomiędzy donorem (zmodyfikowaną elektrodą) a akceptorem (próbniakiem redoks) lub odwrotnie, na odległość mniejszą niż grubość monowarstwy. Transport elektronu zachodzi zatem nie tylko poprzez monowarstwę, ale w obecności defektów także w wyniku bezpośredniego kontaktu próbniaka redoks z powierzchnią elektrody.¹⁷⁴ Gdy defektów jest dużo, to voltamperogram ma kształt pików, podobnie jak w przypadku dyfuzji liniowej do niepokrytej elektrody. Gdy jest ich bardzo mało i odległości między nimi są wielokrotnie większe od rozmiarów defektów, to każdy defekt stanowi pojedynczą mikroelektrodę i półsferyczne obszary dyfuzji tworzące się wokół nich się nie nakładają – wtedy voltamperogram ma kształt sigmoidalny.

W przypadku elektrod złotych pokrytych monowarstwą z bardzo małą liczbą defektów, czyli o silnych właściwościach blokujących, obserwujemy znaczny spadek prądów pojemnościowych, w porównaniu do elektrody niezmodyfikowanej. Efekt ten jest związany z niską wartością stałej dielektrycznej warstwy oddzielającej metal elektrody od roztworu. W rezultacie mierzona pojemność dla substratów z utworzoną monowarstwą alkanotiole jest

o rząd wielkości niższa od pojemności uzyskiwanych dla elektrod złotych niepokrytych monowarstwą. Wartości pojemności dla niezmodyfikowanej elektrody złotej zwykle wynoszą około $20\mu\text{Fcm}^{-2}$, podczas gdy dla elektrod pokrytych dobrze zorganizowaną monowarstwą alkanotiolową uzyskuje się wartości w zakresie $1-2\mu\text{Fcm}^{-2}$. Pośrednie wartości pomiędzy $2-20\mu\text{Fcm}^{-2}$ świadczą o obecności defektów w warstwie. Zależność wiążącą ze sobą mierzoną pojemność warstwy z jej grubością i właściwościami dielektrycznymi przedstawia poniższe równanie:

$$C_m = \frac{\epsilon_m \epsilon_0}{d}, \quad (3.17)$$

gdzie ϵ_m jest względną stałą dielektryczną monowarstwy, ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni, natomiast d jest grubością monowarstwy.

Wiele prac poświęcono badaniu pojemności warstw i wpływu na jej wartość takich czynników jak długość łańcucha alkilowego¹⁷¹ czy obecność różnych grup końcowych (takich jak CH_2OH , COOH , CH).¹³⁸ Ponadto pojemność stanowi jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących monowarstwy pod względem ich jakości. Na podstawie pomiarów pojemnościowych możemy określić w jakim stopniu monowarstwa jest penetrowana przez wodę lub jony. Dokładniejszych danych na temat pojemności i oporności takich warstw dostarcza metoda spektroskopii impedancyjnej, której jednak nie musiałam stosować w pracy.

Techniki mikroskopii bliskich oddziaływań, wśród których wyróżnić można mikroskopię sił atomowych (AFM), mikroskopię sił chemicznych czy skaningową mikroskopię tunelową (STM), pozwalają obrazować powierzchnię z nanometrową rozdzielczością. Otrzymuje się topografie powierzchni, wykrywa ewentualne defekty w warstwie czy też różnice strukturalne sieci tworzonych przez molekuly samoorganizujących się związków. Czyni to tę grupę technik niezastąpionymi narzędziami badawczymi w badaniach podłoży pokrytych mono i multiwarstwami.

3.7.5. Zastosowanie elektrod modyfikowanych monowarstwami organotiolowymi

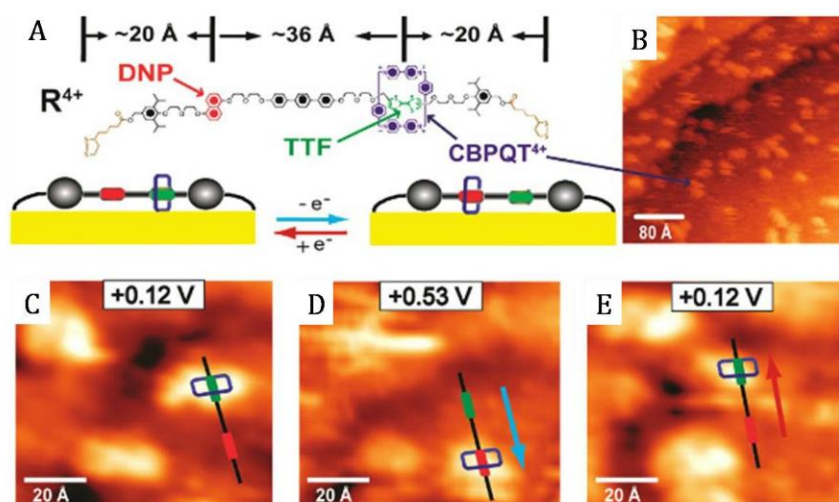
Wymagania współczesnej nauki, a szczególnie potrzeby chemii materiałowej, analitycznej czy bionieorganicznej, inżynierii, medycyny oraz biologii, są siłą napędową rozwoju badań nad cienkimi, uporządkowanymi filmami alkanotiole na stałych substratach.^{175,176} Rozwój nanotechnologii daje szerokie możliwości zastosowań monowarstw organotiolowych.

Obecnie monowarstwy oparte na związkach tiolowych lub dwusiarczkowych znajdują coraz liczniejsze zastosowania. Wykorzystuje się je między innymi do uzyskiwania powierzchni o charakterze katalitycznym,

w szczególności zaś biokatalitycznym. Wytworzone warstwy umożliwiają wiązanie cząsteczek enzymów do powierzchni elektrody bez utraty ich aktywności. Jednocześnie umożliwiają konstruowanie elektrochemicznych sensorów, które pozwalają m.in. selektywnie wiązać i dozować leki.^{177,178}

Modyfikacja podłoża odpowiednio dobranymi związkami może prowadzić do otrzymania powierzchni o zaplanowanej reaktywności, zwilżalności czy zwiększonej odporności na procesy utleniania. Dzięki takim zabiegom można np. tworzyć zabezpieczenia przed korozją o nanometrycznej grubości.

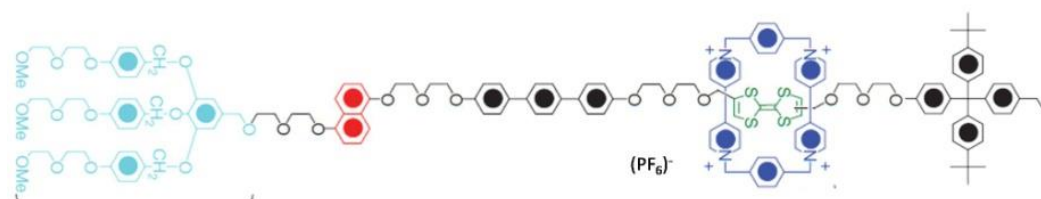
Istotne znaczenie ma możliwość badań nad transportem elektronowym przez cząsteczki organotiolowe zakotwiczone na powierzchni substratu złotego, które mogą służyć jako uproszczone modele biologicznych układów redoks lub złącza molekularne dla potrzeb elektroniki. Dynamiczny rozwój elektroniki molekularnej wiąże się między innymi z potrzebą konstruowania maszyn molekularnych, działających w roztworze, ale przede wszystkim unieruchomionych na stałych podłożach. Wiele struktur splecionych, które opisałam w rozdziale 3.2.2, zakotwiczonych na powierzchni złota, zaprojektowano i skonstruowano w zespole Stoddarta. Jak już wspomniałam, koncepcję tworzenia przełączników molekularnych oparł on na wykorzystaniu wzajemnych oddziaływań π -donorowych i π -akceptorowych połączonych ze sobą cząsteczek. Badania zaowocowały m.in. otrzymaniem rotaksanu działającego jak supramolekularna maszyna nanoelektromechaniczna aktywowana elektrochemicznie.¹⁷⁹ Rotaksan przedstawiony schematycznie na rysunku 3.37 zbudowany jest z dwóch stacji oraz obręczy, która może się przemieszczać pomiędzy nimi.



Rysunek 3.37. Struktura rotaksanu zakotwiczonego na powierzchni elektrody złotej (A), zdjęcia obręczy cyklobis(parakwatu-p-fenylowego) w cząsteczkach rotaksanu tworzącego warstwy na powierzchni złota(111) wykonane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (B), ruch obręczy wzdłuż nici wywołany zmianą wartości potencjału przykadanego do elektrody zarejestrowany przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (C-E)¹⁷⁹

Grupa Stoddarta otrzymała pojedyncze cząsteczki rotaksanów zakotwiczone na powierzchni elektrody złotej, które scharakteryzowano z wykorzystaniem elektrochemicznej skaningowej mikroskopii tunelowej. W zależności od wartości przykładanego potencjału obserwowano przemieszczanie się obręczy pomiędzy stacjami, co przedstawia rysunek 3.37 C-E.

Przykładem zastosowania układów supramolekularnych zakotwiczonych na stałym substracie jest cząsteczka rotaksanu zsyntezowana przez Heatha i wsp.¹⁸⁰ Naukowcy stworzyli molekularne urządzenie elektroniczne naśladujące obwody DRAM (pamięć RAM) na obecnych mikroprocesorach komputerowych.



Rysunek 3.38. Cząsteczkarotaksanu otrzymana przez Heatha i wsp.¹⁸⁰

Omawiana cząsteczka rotaksanu złożona jest z nici, na której znajdują się dwie stacje – tetratiafulwalenowa (TTF) i dioksynaftalenowa, co zostało przedstawione na rysunku 3.38. Na nić nawleczona jest dodatkowo naładowana obręcz (układ parakwatu). Dodatkowo nić zakończona jest dużymi grupami zapobiegającymi zsunięciu obręczy (hydrofilową i hydrofobową). W stanie podstawowym cząsteczka parakwatu otacza stację tetratiafulwalenową, co odpowiada stanowi słabo przewodzącemu („0”). Kiedy tetratiafulwalen ulega utlenieniu, obręcz jest odpychana i przesuwana wzdłuż nici w stronę drugiej stacji, co oznacza stan wysoko przewodzący - „1”. Aby skonstruować pracujący, molekularny DRAM stworzono monowarstwę z omawianych rotaksanów. Cząsteczki zostały umieszczone pomiędzy krzemowymi i tytanowymi nanodrutami rozmieszczonymi na planie kratki. Dzięki takim zabiegom udało się odtworzyć w skali nano w pełni działającą pamięć RAM w układach scalonych, co niewątpliwie stanowi duży krok w kierunku szerszego wykorzystania układów organicznych w nanoelektronice.

Część mojej pracy doktorskiej poświęcona jest badaniom rotaksanów zakotwiczonych na powierzchni elektrod złotych z wykorzystaniem związków zsyntezowanych przez Korybut-Daszkiewicza i wsp. Z tego względu na koniec chciałabym krótko omówić jeden z wcześniejszych układów splecionych zaprojektowanych w grupie Korybut-Daszkiewicza. Interesującym przykładem pseudorotaksanu była struktura otrzymana z zaadsorbowanej na powierzchni złota tiolowej pochodnej monomakrocyclicznego związku miedzi(II) bądź

niklu(II) związanej dzięki oddziaływaniom typu π - π i elektrostatycznym z bismakrocycliczną obręczą niklu(II).¹⁸¹ Otrzymany układ ulegał dysocjacji w wyniku utlenienia centrum metalicznego w nici do miedzi(III) lub niklu(III), co powoduje odpychanie dodatnio naładowanej obręczy.

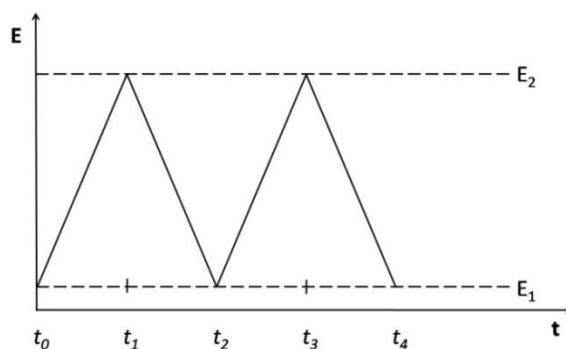
4. METODY POMIAROWE STOSOWANE W PRACY

4.1. WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA

4.1.1. Woltamperometria cykliczna dla procesów odwracalnych w warunkach dyfuzji liniowej

Chronowoltamperometria cykliczna (CV, ang. *Cyclic Voltammetry*) z linowo zmieniającym się potencjałem jest metodą elektrochemiczną, która została rozwinięta i zastosowana przez Kemulę i Kublika w 1958 roku do badania mechanizmu procesów elektrodowych związków organicznych.¹⁸² Technika ta znalazła zastosowanie do badania mechanizmu procesów elektrodowych związków nieorganicznych, oznaczania pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, badania kinetyki reakcji chemicznych zachodzących po pierwotnym procesie elektrodowym oraz do badania kinetyki reakcji elektrodowych. Technika ta pozwala również na badania monowarstw zaadsorbowanych na powierzchni elektrody pracującej.

Metodyka pomiarów opiera się na pomiarze natężenia prądu płynącego przez elektrodę wskaźnikową podczas liniowej zmiany potencjału przyłożonego do elektrody pracującej. Zmiana potencjału następuje od wartości początkowej E_1 do wartości E_2 , po czym odwrócony zostaje kierunek polaryzacji, a potencjał od wartości E_2 powraca do potencjału początkowego, E_1 , co zostało przedstawione na rysunku 4.1.



Rysunek 4.1. Zmiana potencjału elektrody pracującej w czasie

Podczas zwiększania potencjału od wartości E_1 do E_2 obserwuje się na krzywej woltamperometrycznej pik prądu anodowego (I_{pa}), a po odwróceniu kierunku zmian potencjałów produkty powstałe w trakcie utleniania ulegają procesowi redukcji, a na wykresie obserwuje się pik prądu katodowego (I_{pc}), rysunek 4.2.

Prąd w metodzie chronowoltamperometrii opisany jest wyrażeniem:

$$i = nFAC^0 \sqrt{\pi D \frac{nFv}{RT}} \chi(at) \quad [A], \quad (4.1)$$

gdzie:

n – liczba wymienianych elektronów w procesie elektrodowym,

F – stała Faradaya, $F = 96485$ [Cmol⁻¹],

A – powierzchnia elektrody pracującej [cm²],

C^0 – stężenie depolaryzatora w głębi roztworu [molcm⁻³],

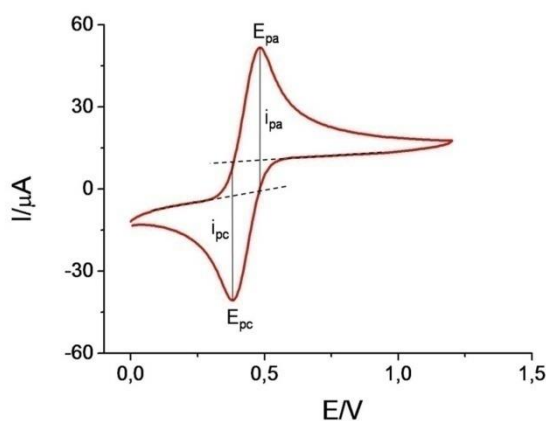
D – współczynnik dyfuzji depolaryzatora [cm²s⁻¹],

v – szybkość zmian potencjału (szybkość polaryzacji) [Vs⁻¹],

R – stała gazowa, $R = 8,314$ [Jmol⁻¹K⁻¹],

T – temperatura [K],

$\chi(at)$ – stabelaryzowana funkcja zależna od potencjału.



Rysunek 4.2. Przykładowa cykliczna krzywa woltamperometryczna dla ferrocenu o stężeniu 1mM, zarejestrowana w 0,1M roztworze heksafluorofosforanu tetra(-n-butylo)amoniowego (TBAHFP) w acetonitrylu; szybkość zmiany potencjału, $v = 0,2$ Vs⁻¹

Przebieg krzywych woltamperometrycznych pozwala określić jakościowy i ilościowy skład badanego roztworu. Zależność, która łączy wartość prądu pików z szybkością zmiany potencjału wyrażana jest w postaci równania Randlesa – Ševčika:

$$i_p = 0.446nFAC^0 \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad [A]. \quad (4.2)$$

Dla temperatury 25°C ma postać:

$$i_p = 2.72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} D^{1/2} A v^{1/2} C^0 \quad [A]. \quad (4.3)$$

Z krzywej cyklicznej możemy również wyznaczyć wartości natężenia prądu danych pików (i_{pa} , i_{pc}), potencjały pików (E_{pa} , E_{pc}) oraz potencjał pików

w połowie jego wysokości ($E_{p/2}$). Odwracalny proces elektrodowy można opisać równaniami 4.4 i 4.5:

$$E_{p/2} - E_p = 2.20 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad [V], \quad (4.4)$$

$$E_{pa} - E_{pc} = 2.20 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad [V], \quad (4.5)$$

gdzie:

$E_{pc}[V]$ – potencjał pikowy katodowy,

$E_{pa}[V]$ – potencjał pikowy anodowy.

W temperaturze 25°C równanie przyjmuje poniższą postać:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} \quad [V]. \quad (4.6)$$

Wartość potencjału półfali ($E_{1/2}$) danej pary redoks wyznacza się jako połowę odległości pomiędzy potencjałem pikowym anodowym i katodowym. W celu obliczenia potencjału formalnego należy zastosować poniższe równanie:

$$E^0 = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{2nF} \right) \ln \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right) \quad [V]. \quad (4.7)$$

Z równania 4.2 i 4.3 wynika, że wartość natężenia prądu pikowego jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji elektroaktywnej w roztworze. Liniowa zależność prądu sygnału redoks od pierwiastka kwadratowego z szybkości zmiany potencjału wskazuje na kontrolowany dyfuzyjnie proces transportu depolaryzatora do powierzchni elektrody. Prąd pikowy i_p zwiększa się proporcjonalnie do liczby elektronów uczestniczących w procesie, podniesionej do potęgi 3/2, i dla układów, w których obie formy: utleniona i zredukowana pozostają w roztworze, a więc spełnione jest równanie:

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = 1. \quad (4.8)$$

Woltamperometria cykliczna jest techniką przydatną do wyznaczania stałych trwałości kompleksów tworzonych w roztworze. W tym celu wykorzystuje się metodę Osy¹⁸³ oraz jej modyfikację stworzoną przez Danga i wsp.¹⁸⁴ Procedura polega na obliczeniu współczynników dyfuzji na podstawie wartości prądów pikowych dla danego związku w nieobecności oraz obecności czynnika kompleksującego, o wzrastającym stężeniu, zgodnie ze wzorem:

$$D = \frac{i_p^2}{(2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C_0 \cdot v^{1/2})^2} \quad [cm^2 s^{-1}], \quad (4.9)$$

gdzie:

i_p – wartość prądu pikowego [A],

n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej,

A – powierzchnia elektrody pracującej [cm²],

D – współczynnik dyfuzji [cm²s⁻¹],

v – szybkość zmiany potencjału [Vs⁻¹],

C_0 – stężenie analitu w głębi roztworu [mol dm⁻³].

Wyznaczone w ten sposób współczynniki dyfuzji dla badanego związku z czynnikiem kompleksującym spełniają zależność Osy:

$$D_{obs} = \frac{(D_f - D_{obs})}{K_s \cdot [L]} + D_c, \quad (4.10)$$

gdzie:

D_{obs} – współczynnik dyfuzji badanego związku w obecności czynnika kompleksującego [cm²s⁻¹],

D_f – współczynnik dyfuzji badanego związku [cm²s⁻¹],

D_c – współczynnik dyfuzji kompleksu [cm²s⁻¹],

K_s – stała trwałości kompleksu [dm³mol⁻¹],

$[L]$ – stężenie czynnika kompleksującego [mol dm⁻³].

Sporządzając wykres zależności D_{obs} w funkcji $(D_f - D_{obs})/[L]$, z nachylenia krzywej możliwe jest wyznaczenie stałej trwałości kompleksu. Natomiast współczynnik dyfuzji kompleksu wyznacza się z przecięcia krzywej z osią rzędną.

Gdy kształt sygnałów nie ulega zmianie w trakcie kompleksowania, to stosuje się modyfikację Danga polegającą na wykorzystaniu bezpośrednio wartości natężeń prądów pików bez uprzedniego obliczania współczynników dyfuzji. Równanie Danga ma postać:

$$i_p^2 = \frac{K_d}{[L]} (i_{p(f)}^2 - i_p^2) + i_{p(c)}^2, \quad (4.11)$$

gdzie:

i_p – natężenie prądu piku związku w obecności czynnika kompleksującego [A],

$i_{p(f)}$ – natężenie prądu piku związku w nieobecności czynnika kompleksującego [A],

$i_{p(c)}$ – natężenie prądu piku utworzonego kompleksu [A],

K_d – stała dysocjacji kompleksu [mol dm^{-3}],

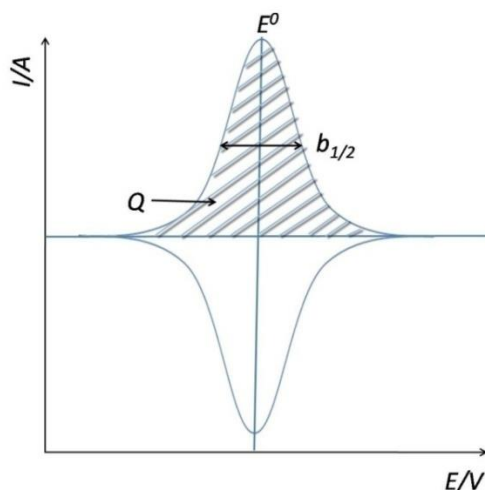
$[L]$ – stężenie czynnika kompleksującego [mol dm^{-3}].

Podobnie jak w metodzie Osy, sporządzenie wykresu zależności i_p^2 w funkcji $(i_{p(f)}^2 - i_p^2)/[L]$ pozwala na wyznaczenie stałej trwałości kompleksu z nachylenia krzywej.

4.1.2. Woltamperometria cykliczna dla układów redoks zaadsorbowanych na powierzchni elektrody

Teoretyczny opis woltamperogramu charakteryzującego odwracalny układ redoks unieruchomiony na powierzchni elektrody sporządził Laviron.¹⁸⁵ Odnosi się on do układów modelowych, w których nie uwzględnia się wzajemnych oddziaływań między molekułami, gdzie wszystkie centra redoks są równoważne, a proces elektrodowy ogranicza się wyłącznie do substancji zaadsorbowanej na powierzchni elektrody. Cechą charakterystyczną cyklicznych krzywych woltamperometrycznych dla układu opisanego przez Lavirona jest symetria pików względem osi potencjałów oraz względem prostej poprowadzonej przez ich maksima. Sygnał katodowy jest zatem lustrzanym odbiciem sygnału anodowego (rysunek 4.3). Obie formy – *Ox* i *Red* są związane z powierzchnią elektrody i ulegają odwracalnej reakcji zgodnie z równaniem:





Rysunek 4.3. Teoretyczna krzywa cykliczna dla idealnego układu redoks zaadsorbowanego na powierzchni elektrody. Krzywa nie uwzględnia prądów pojemnościowych

Potencjały piku anodowego (E_{pa}) i katodowego (E_{pc}) są równe potencjałowi formalnemu (E^0), a ich różnica (ΔE_p) wynosi zero. Szerokość piku w połowie jego wysokości ($b_{1/2}$) ma wartość $3,53RT/nF$, co w temperaturze 25°C stanowi $90,6/n$ mV. Odbiegająca od podanej wartości szerokość połówkowa piku świadczy o występowaniu oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w warstwie, a także niejednorodności pokrycia elektrodowego.

O idealnej odwracalności układu świadczy stała wartość potencjałów pików, pomimo wzrostu szybkości zmiany potencjału. Prąd piku adsorpcyjnego można wyrazić następującą zależnością:

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} A \nu \Gamma, \quad (4.13)$$

gdzie Γ – stężenie powierzchniowe substancji elektroaktywnej [molcm^{-2}].

Zgodnie z powyższym równaniem, dla powierzchniowych procesów redoks prąd piku jest wprost proporcjonalny do stężenia powierzchniowego oraz szybkości zmiany potencjału.

Stężenie powierzchniowe Γ substancji zaadsorbowanej na elektrodzie można natomiast obliczyć na podstawie ładunku Q [C], wyznaczonego z pola powierzchni pod pikiem:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}. \quad (4.14)$$

Dzieląc wartość stężenia powierzchniowego określonego związku (Γ) przez jego maksymalne stężenie na powierzchni elektrody (Γ_{max}), wyznacza się stopień pokrycia elektrody:

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}. \quad (4.15)$$

Większość układów literaturowych odbiega w praktyce eksperymentalnej od modelu teoretycznego. Zachowanie zbliżone do idealnego układu zaadsorbowanego na stałym podłożu można zaobserwować jedynie dla układów, w których nie występują oddziaływania międzycząsteczkowe oraz w zakresie mniejszych szybkości zmian potencjału. Niejednakowe potencjały formalne poszczególnych centrów aktywnych w warstwie unieruchomionej na elektrodzie, niejednorodne otoczenie i oddziaływania w warstwie mogą być przyczyną odstępstw kształtu woltamperogramu od charakterystycznego dla układu idealnie odwracalnego. W przypadku oddziaływań odpychających obserwuje się poszerzenie sygnałów, a w przypadku przyciągających - zmniejszenie szerokości piku. Zwykle otrzymuje się różną od zera wartość rozdzielania pików, ΔE_p . Coraz większe rozdzielanie sygnału anodowego i katodowego, pojawiające się przy większych szybkościach polaryzacji, wskazuje na to, że proces zaczyna być kontrolowany kinetyką przeniesienia elektronu.

4.1.3. Wyznaczanie parametrów kinetycznych procesu elektrodowego układu redoks unieruchomionego na powierzchni elektrody

Woltamperometryczną charakterystykę procesów nieodwracalnych dla układów unieruchomionych na elektrodzie podał Laviron.^{186,187,188} Opis odnosi się zarówno do warunków, gdy centra redoks obecne w warstwie nie oddziałują ze sobą, jak i w obecności oddziaływań. Powierzchniowy potencjał standardowy elektroaktywnych molekuł został zdefiniowany poniższą zależnością:

$$E^{0'} = E^0 - (RT/nF) \ln \left(b_{Ox} / b_{Red} \right), \quad (4.16)$$

gdzie $E^{0'}$ wyraża potencjał standardowy układu redoks w roztworze, b_{Ox} i b_{Red} są współczynnikami adsorpcji, odpowiednio dla formy utlenionej Ox i zredukowanej Red . Założono niezależność współczynników b_{Ox} i b_{Red} , zdefiniowanych równaniami 4.17 i 4.18, od potencjału:

$$b_{Ox} = -\exp \left(-\Delta G_{Ox} / RT \right), \quad (4.17)$$

$$b_{Red} = \exp \left(-\Delta G_{Red} / RT \right), \quad (4.18)$$

ΔG_{Ox} i ΔG_{Red} symbolizują energie swobodne obu elektroaktywnych form. Stężenia powierzchniowe formy utlenionej i zredukowanej, oznaczane odpowiednio jako Γ_{Ox} i Γ_{Red} [mol·cm⁻²], podlegają równaniu Nernsta:

$$\Gamma_{Ox}/\Gamma_{Red} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right], \quad (4.19)$$

zaś natężenie prądu można wyrazić poniższym wzorem:

$$I = nFak_{ET} \left\{ \Gamma_{Ox} \exp\left[-\frac{\alpha nF(E - E^0)}{RT}\right] - \Gamma_{Red} \exp\left[\frac{(1 - \alpha)nF(E - E^0)}{RT}\right] \right\}, \quad (4.20)$$

w którym: k_{ET} [s⁻¹] – stała szybkości procesu elektrodowego (indeks $_{ET}$ pochodzi od ang. *electron transfer*), α – współczynnik przeniesienia elektronu.

Całkowite stężenie powierzchniowe molekuł (Γ_T) oraz całkowite pokrycie elektrody (θ_T) można zapisać w postaci równań 4.21 i 4.22:

$$\Gamma_T = \Gamma_{Ox} + \Gamma_{Red}, \quad (4.21)$$

$$\theta_T = \theta_{Ox} + \theta_{Red} = \Gamma_T/\Gamma_m, \quad (4.22)$$

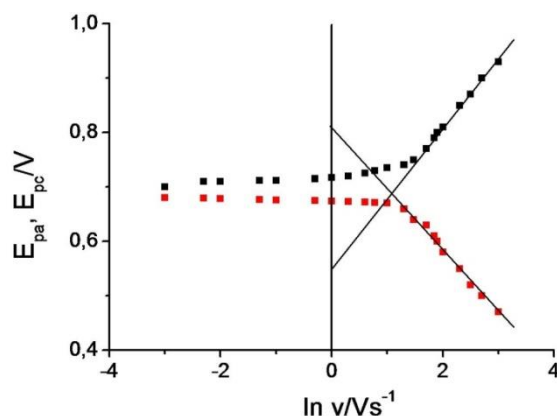
gdzie Γ_m oznacza maksymalne stężenie powierzchniowe.

Warto zaznaczyć, że zgodnie z teorią Lavirona adsorpcja cząsteczek na elektrodzie, a także ich desorpcja z powierzchni są szybkimi procesami i równowaga adsorpcji jest ustalona. Ponadto standardowy potencjał E^0 , wyznaczony dla procesu powierzchniowego, jest związany z potencjałem E^0 charakteryzującym depolaryzator w roztworze przez współczynniki adsorpcji. W sytuacji, kiedy forma *Ox* i *Red* są nierozpuszczalne w roztworze elektrolitu podstawowego, niemożliwe staje się wyznaczenie wartości E^0 , b_{Ox} oraz b_{Red} na podstawie równania 4.16.

Metoda Lavirona umożliwiającą wyznaczenie stałej szybkości k_{ET} opiera się na określeniu współczynnika przeniesienia elektronu α , który jest miarą symetrii bariery energetycznej reakcji redoks. Dla układów idealnych współczynniki α_{Red} i α_{Ox} , charakteryzujące przeniesienie elektronu, odpowiednio w procesie redukcji i utleniania, wynoszą 0,5 (dla wszystkich wartości nadpotencjałów). Należy zaznaczyć, że w większości przypadków, parametry te odbiegają jednak od podanej wartości. Określenie α_{Red} i α_{Ox} jest kluczowym elementem wyznaczenia stałej szybkości przeniesienia elektronu. W tym celu sporządza się wykresy zależności potencjałów pików katodowego (E_{pc}) i anodowego (E_{pa}) w funkcji logarytmu z szybkości polaryzacji (równanie 4.23).

$$E_{pa}, E_{pc} [V] = f(\log v [Vs^{-1}]). \quad (4.23)$$

Przykładowy wykres zależności zaprezentowany został na Rysunku 4.4.



Rysunek 4.4. Wykres potencjałów procesu anodowego (■) i katodowego (■) w funkcji logarytmu naturalnego z szybkości zmiany potencjału

Powyżej pewnej wartości v , charakterystycznej dla danego układu unieruchomionego na podłożu przewodzącym, sygnały voltamperometryczne tracą symetrię i ulegają rozsunięciu, co ilustruje nieodwracalność procesów elektrodowych. Punkty odpowiadające potencjałom utleniania i redukcji, zarejestrowanym przy wyższych wartościach v , dla których $|E_{pa} - E_{pc}| > 200/n$ mV, powinny układać się liniowo, a nachylenie prostych w obszarze katodowym (a_{Red}) i anodowym (a_{Ox}) opisują poniższe wzory:

$$a_{Red} = \frac{-2.3RT}{\alpha nF}, \quad (4.24)$$

$$a_{Ox} = \frac{-2.3RT}{(1-\alpha)nF}. \quad (4.25)$$

Z przecięcia poprowadzonych asymptot wyznacza się wartość szybkości zmiany potencjału ($v = v_{Red} = v_{Ox}$), która umożliwia obliczenia stałej szybkości przeniesienia elektronu dla reakcji w oparciu o następujące zależności:

$$k_{Red} = \frac{\alpha nF v_{Red}}{RT}, \quad (4.26)$$

$$k_{Ox} = \frac{(1-\alpha)nF v_{Ox}}{RT}, \quad (4.27)$$

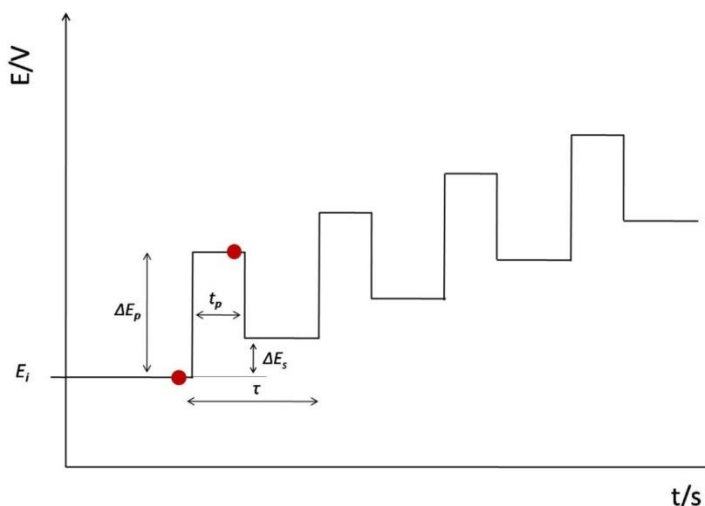
Obliczona wartość standardowej stałej szybkości przeniesienia elektronu może być nieco przybliżona z uwagi na wkład spadków omowych nieskompensowanych przy wysokich szybkościach zmiany potencjału.

Omówiony powyżej model Lavirona, pochodzący z lat siedemdziesiątych XX wieku, wciąż znajduje zastosowanie do opisu procesów przeniesienia elektronu przez monowarstwy elektroaktywnych molekuł utworzone na powierzchni elektrod.

4.2. WOLTAMPEROMETRIA PULSOWA RÓŻNICOWA

Woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV, ang. *Differential Pulse Voltammetry*) jest techniką elektrochemiczną szeroko stosowaną w analizie chemicznej, ze względu na dużą czułość wynikającą z zastosowania pulsowej zmiany potencjału przykładanego do elektrody pracującej. Typowa funkcja przykładanego potencjału w DPV przedstawiona jest na zamieszczonym poniżej rysunku 4.5.

Kształt krzywej woltamperometrycznej determinowany jest serią pulsów potencjałowych przykładanych w odpowiednim momencie do elektrody pracującej. Po każdym pulsie wartość potencjału powraca do wartości, która jest nieco bardziej ujemna w części katodowej, a bardziej dodatnia w części anodowej niż wartość przed pulsem.



Rysunek 4.5. Schemat zmian potencjału w DPV i miejsce próbkowania prądu

Różnica potencjałów (ΔE_s) jest jedynie zmianą potencjału, która ma miejsce po całym cyklu charakteryzowanym przez okres τ . Z tego względu szybkość polaryzacji jest zależna od stosunku dwóch wielkości: $(\Delta E_s)/\tau$. Prąd próbkowany jest dwukrotnie w trakcie każdego cyklu: na początku i końcu trwania pulsu, którego czas przyłożenia to najczęściej kilka milisekund. Tego typu pomiar daje możliwość zminimalizowania udziału prądu pojemnościowego. Sygnał końcowy otrzymywany jest w postaci różnicy pomiędzy zmierzonymi dwoma wartościami, a krzywa na woltamperogramie ma kształt piku.

Dla procesów odwracalnych wysokość piku wyrażona jest wzorem:

$$i_p = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^0}{\pi^{1/2} t_p^{1/2}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right), \quad (4.28)$$

gdzie $\sigma = \exp(nF\Delta E_p/2RT)$. Wraz ze zmniejszaniem się wartości ΔE_p , czynnik $(1-\sigma)/(1+\sigma)$ w powyższym równaniu maleje, dążąc do zera.

Szerokość pików w połowie wysokości ($w_{1/2}$) dla małych wartości amplitud (ΔE_p) wynosi

$$w_{1/2} = \frac{3.52RT}{nF}. \quad (4.29)$$

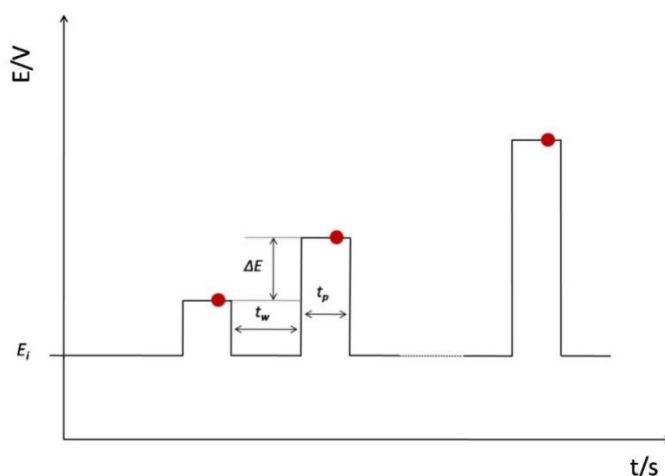
W 25°C i dla $n=1,2,3$ szerokość pików w połowie wysokości przyjmuje odpowiednio wartości 90,7, 45,2 i 30,1mV.

Warto zauważyć, że w wyniku podwójnego próbkowania prądu w technice DPV potencjał formalny badanego układu przesunięty jest w stosunku do potencjału pików, E_p , o połowę szerokości pulsu (przy założeniu równości współczynników dyfuzji formy utlenionej i zredukowanej):

$$E_p = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1/2} - \frac{\Delta E_p}{2}. \quad (4.30)$$

4.3. WOLTAMPEROMETRIA PULSOWA NORMALNA

W technice woltamperometrii pulsowej normalnej (NPV, ang. *Normal Pulse Voltammetry*) elektroda pracująca poddawana jest działaniu kolejnych, wzrastających pulsów potencjałowych, co przedstawiłam na rysunku 4.6. Jeżeli potencjał elektrody, podczas trwania pulsów, ma wartość dostatecznie bliską lub bardziej ujemną od potencjału formalnego badanego układu, to w trakcie zachodzącej reakcji $Ox+n\bar{e} \rightarrow Red$ otrzymywany jest produkt.



Rysunek 4.6. Schemat zmian potencjału w NPV i miejsce próbkowania prądu

Przed przyłożeniem każdego, kolejnego pulsu elektroda utrzymywana jest przez określony czas, t_w , przy potencjale początkowym, E_i , przy którym nie zachodzi żadna reakcja. Dla odwracalnej reakcji elektrodowej, przy potencjale E_i , produkt wytwarzany w czasie trwania pulsu przekształca się ponownie w substrat, dzięki czemu odnawia się początkowy skład substratu. W przypadku nieodwracalnych reakcji, kiedy produkt nie może być przekształcony w substrat, wykorzystanie odpowiednio długich czasów, t_w , umożliwia ponowny rozkład substratu poprzez dyfuzję produktu od powierzchni elektrody w głąb roztworu.

Jeżeli warunki początkowe odnawiane są po każdym przyłożeniu pulsu, to wysokość fali NP można przedstawić w postaci wzoru:

$$i_{NP} = \frac{nFAD^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}t_p^{1/2}}, \quad (4.31)$$

gdzie t_p - czas pulsu [s].

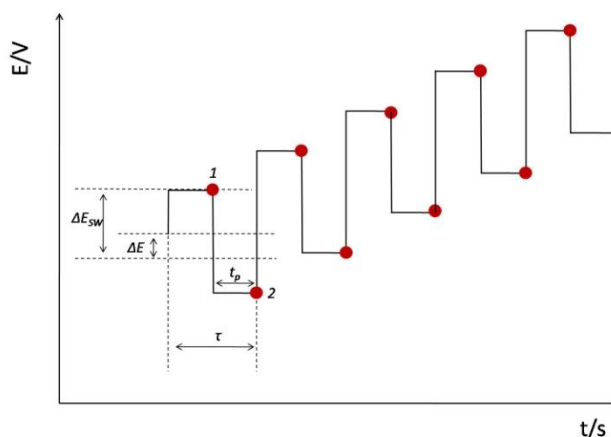
Wysokość fali NP nie jest zależna od szybkość przeniesienia elektronu, co sprawia, że stanowi przydatną technikę podczas wyznaczania współczynników dyfuzji badanych substancji elektroaktywnych. Dodatkowo, rejestrowana fala NP nie jest zakłócana spadkami omowymi.

4.4. WOLTAMPEROMETRIA FALI PROSTOKĄTNEJ

Woltamperometria fali prostokątnej (SWV, ang. *Square Wave Voltammetry*) jest techniką elektrochemiczną, w której na schodkowy przebieg potencjału przyłożonego do elektrody pracującej nałożone są symetryczne impulsy prostokątne o wysokiej częstotliwości. Każdy okres fali prostokątnej, τ , ma miejsce w trakcie trwania jednego schodka.¹⁸⁹

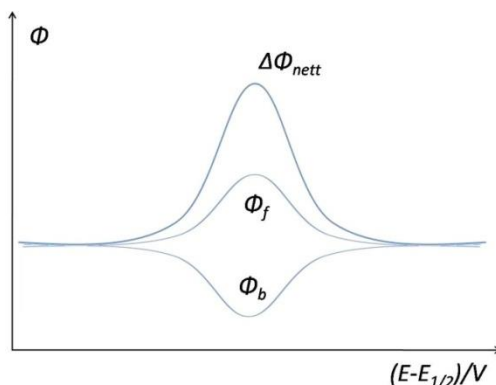
Odległość między pulsami jest tożsama z czasem trwania pulsu, co przedstawia schemat zmian potencjału w SWV na rysunku 4.7.

Prąd próbkowany jest na dwukrotnie podczas każdego cyklu - na końcu dodatniego impulsu pierwotnego (t_1) oraz na końcu ujemnego impulsu powrotnego (t_2). Odpowiedź netto, Φ_{nett} , rejestrowana jest jako różnica pomiędzy wartościami prądów w dwóch kolejnych pulsach.



Rysunek 4.7. Ilustracja zmian potencjału w SWV (E_{sw} – amplituda fali prostokątnej, ΔE – przyrost potencjału związany z wysokością schodka, τ – okres fali prostokątnej, 1 i 2 - punkty pomiarowe)

Przy odpowiedniej amplitudzie modulującej falę prostokątną, E_{sw} , sygnał powrotny powoduje odwrotną reakcję produktu generowanego przez puls pierwotny, prowadząc do przepływu prądu. Rezultatem takiego próbkowania prądu są dwie bezwymiarowe składowe wypadkowego prądu netto: Φ_f , Φ_b (rysunek 4.8). Poszczególne składniki (Φ_f i Φ_b) oraz odpowiedź netto składają się z punktów utworzonych przez schodki potencjałowe rozdzielone przez przyrost potencjału, ΔE .



Rysunek 4.8. Typowy woltamperogram fali prostokątnej dla odwracalnego procesu redoks, $\Delta\Phi_{nett} = \Phi_f - \Phi_b$

W przypadku prostej, szybkiej i odwracalnej reakcji elektrodowej $Ox + n\bar{e} \leftrightarrow Red$ odpowiedź netto można obliczyć w oparciu o poniższe równanie:

$$\Delta\Phi_{nett} = \Delta i_p [nFAC^0(D_{Ox}f)^{1/2}]^{-1}, \quad (4.32)$$

gdzie Δi_p oznacza wypadkowy prąd, F jest stałą Faradaya, A stanowi powierzchnię elektrody, natomiast C_0 i D_{Ox} określają odpowiednio stężenie i współczynnik dyfuzji utlenionej formy reagenta. f to częstość wzbudzenia sygnału, która jest odwrotnie proporcjonalna do czasu τ . Czas trwania pulsu

wyraża się natomiast jako $t_p = \tau/2$. Szybkość zmiany potencjału, v , zmienia się liniowo wraz z przyrostem potencjału, co można zapisać w postaci $v = f\Delta E$.

Wartość prądu piku wypadkowego zależy liniowo od pierwiastka kwadratowego z częstotliwości, od liczby elektronów wymienianych w reakcji elektrodowej oraz przyrostu potencjału:

$$\Delta i_p = nFAD_{Ox}^{1/2} \Delta\phi_{nett} f^{1/2} C^o, \quad (4.33)$$

Technika SWV z uwagi na dużą czułość detekcji badanej substancji, sięgającej stężeń na poziomie setnych μM , umożliwia oznaczenie śladowych ilości analitu.

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5.1. APARATURA POMIAROWA

Pomiary elektrochemiczne wykonane zostały przy użyciu potencjostatu CHI 750B (CH Instrument, Austin, USA) oraz potencjostatu firmy Autolab PGSTAT20 Eco Chemie sprzężonych z komputerem typu IBM PC. Rejestrację woltamperogramów na urządzeniu pomiarowym Autolab umożliwiło oprogramowanie General Purpose Electrochemical System (GPES) w wersji 4.9. Do eksperymentów stosowałam układ trójelektrodowy, w którym elektrodę odniesienia stanowiła elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl) wypełniona nasyconym roztworem chlorku tetra(n-butylo)amoniowego (TBACl) w metanolu, umieszczona w kluczu elektrolitycznym zawierającym odpowiedni elektrolit stosowany w pomiarach, czyli heksafluorofosforan tetra(n-butylo)amoniowy (TBAHFP) w acetonitrylu, zaś elektrodę pomocniczą blaszka platynowa. W każdym eksperymencie z wykorzystaniem niewodnej elektrody odniesienia stosowałam roztwór ferrocenu (Fc) w 0.1 M TBAHFP w acetonitrylu jako wzorzec elektrochemiczny. Rejestrując krzywe cykliczne dla takiego układu, przy szybkościach zmiany potencjału w zakresie v od 0,01 do 1 Vs^{-1} , kalibrowałam elektrodę odniesienia, wyznaczając jej rzeczywisty potencjał formalny względem Fc/Fc^+ ($E^0_{Fc} = 0,425 V$). Wszystkie wartości potencjałów podane w rozdziałach pracy dotyczących kompleksów makrocyclicznych badanych w roztworach, bądź na powierzchni elektrody, odnoszą się do potencjału elektrody odniesienia Ag/AgCl.

Jako elektrody pracujące stosowałam: elektrody złote napyłane firmy Arrandee lub elektrody dyskowe BASi zarówno niemodyfikowane, jak i modyfikowane monowarstwami. W pomiarach woltamperometrycznych dla związków makrocyclicznych bez grupy tiolowej używałam elektrody z węgla szklatego (GCE) w celu zminimalizowania adsorpcji związków na elektrodzie, a przede wszystkim umożliwienia pracy w szerszym zakresie potencjałów dodatnich (powyżej 1V), jak i ujemnych (poniżej -1V). Elektrody firmy BASi (złote – Au o średnicy 1.6 mm oraz węglowe – GCE o średnicy 3 mm) przed każdym eksperymentem polerowane były na materiale ściernym (Carbimet Paper Discs, Buchler LTD), na który nanosiłam tlenek glinu (Buehler Gamma Micropolish II Alumina). Stosowałam sekwencyjne czyszczenie z użyciem tlenku glinu o średnicy ziaren 0,3 μm i 0,05 μm . Po dokładnymopłukaniu elektrod wodą, umieszczałam je w myjce ultradźwiękowej (firmy Polsonic) na 10 minut w celu usunięcia z ich powierzchni pozostałości proszku polerskiego. Po mechanicznym traktowaniu elektrody złote były dodatkowo czyszczone elektrochemicznie poprzez cyklowanie w 0,5M roztworze H_2SO_4 w zakresie

potencjału $-0,2V$ do $1,7V$, aż do otrzymania typowego cyklicznego woltamperogramu charakterystycznego dla czystego złota.^{190,191}

Badane roztwory, przed każdym pomiarem elektrochemicznym, były odtleniane argonem przez 20 min. W trakcie wszystkich pomiarów gaz stale przepuszczano nad powierzchnią cieczy (butle z argonem N 5.0 o czystości 99,99% pochodziły z firmy BOC Gazy Sp. z o.o.), zapobiegając natlenianiu roztworu.

Monowarstwy do badań elektrochemicznych oraz mikroskopowych przygotowywałam na substratach złotych (Arrandee) o rozmiarze $1,1 \times 1,1 \text{ cm}^2$, które zawierały warstwę złota o grubości 200-300 nm napyłonego na szkło borokrzemowe. Pomiędzy warstwą złota a szkłem znajdowała się warstwa adhezyjna chromu o grubości 2-5nm.

Zdjęcia STM zostały wykonane w Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego przez dra hab. Sławomira Sęka. Korzystano z aparatury Mikroskop MultiMode SPM (Veeco Instruments, Santa Barbara, USA) połączonej z kontrolerem Nanoscope IIIa. Zdjęcia zarejestrowano z użyciem skanera "A" skalibrowanego na wysokoporządkowanym graficie pirolitycznym, w trybie stałoprądowym. Użyto wolframowych sond przygotowanych poprzez elektrochemiczne wytrawianie w wodnym roztworze 2M NaOH.

Analiza rentgenograficzna została wykonana w Laboratorium Badań Strukturalnych Uniwersytetu Warszawskiego w grupie prof. Krzysztofa Woźniaka przy użyciu dyfraktometru monokrystalicznego Kappa APEX II ULTRA firmy Bruker, wyposażonego w wirującą anodę molibdenową (Mo TXS), monokapilarny kolimator, czterokołowy goniometr o geometrii kappa oraz wysoce czuły detektor CCD.

5.2. ODCZYNNIKI I SPRZĘT LABORATORYJNY

Pomiary elektrochemiczne prowadziłam w środowisku rozpuszczalników niewodnych, co uwarunkowane było rozpuszczalnością badanych związków. Jedynie proces desorpcji prowadzony był w środowisku wodnym. Woda stosowana do przygotowania roztworów, przemywania naczyń laboratoryjnych i elektrod była uprzednio destylowana i dejonizowana w aparacie filtrującym Direct-Q 3UV Millipore, a jej końcowa oporność wynosiła $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Rozpuszczalnikiem stosowanym do pomiarów woltamperometrycznych oraz samoorganizacji związków na elektrodach złotych był bezwodny acetonitryl, $>99,5\%$. Wszystkie substancje stałe odważałam na wadze analitycznej WAS 100/X firmy Radwag. Roztwory przygotowywałam w szklanych kolbach pomiarowych lub odpowiednich

szklanych fiolkach. Wszystkie naczynia szklane przed użyciem oczyszczałam w roztworze "piranii", czyli kwasu siarkowego(VI), perhydrolu i wody destylowanej w stosunku 3:1:1. Ciecze odmierzone były za pomocą wykalibrowanych pipet firmy HTL, typu Discovery.

W tabeli 5.1 zawarłam informacje na temat wszystkich odczynników dostępnych komercyjnie, które wykorzystałam w pracy eksperymentalnej.

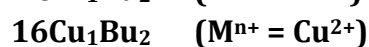
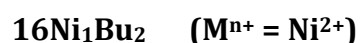
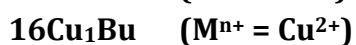
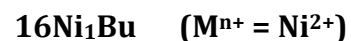
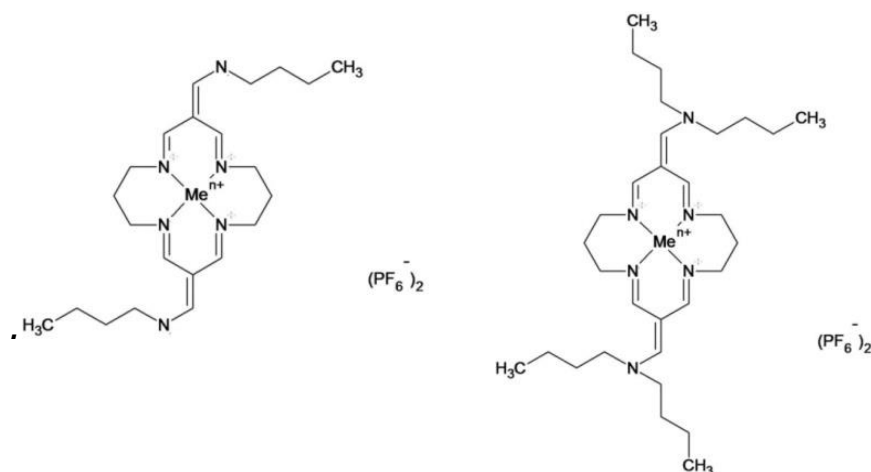
Tabela 5.1. Wykaz odczynników wraz z określeniem ich czystości i źródła pochodzenia

ODCZYNNIK	SKRÓT	CZYSTOŚĆ	ŹRÓDŁO POCHODZENIA
1-heksanotiol	C ₆ SH	≥95%	Sigma-Aldrich
heksafluorofosforan tetra(-n-butyl)amoniowy	TBAHFP	≥99%	Sigma-Aldrich
chlerek tetrabutylamoniowy	TBACl	≥99%	Sigma-Aldrich
dibenzo-18-korona-6	DB18C6	98%	Sigma-Aldrich
dibenzo-24-korona-8	DB24C8	98%	Sigma-Aldrich
dibenzo-30-korona-10	DB30C10	98%	Sigma-Aldrich
acetonitryl	AN	≥99,5% H ₂ O ≤0,01%	Sigma-Aldrich
wodorotlenek potasu	KOH	98,8%	POCH S.A. Gliwice
kwas siarkowy (VI)	H ₂ SO ₄	96% cz.d.a	POCH S.A. Gliwice
perhydrol	H ₂ O ₂	30% cz.d.a	POCH S.A. Gliwice

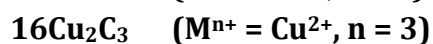
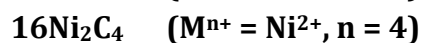
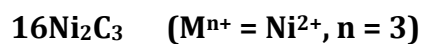
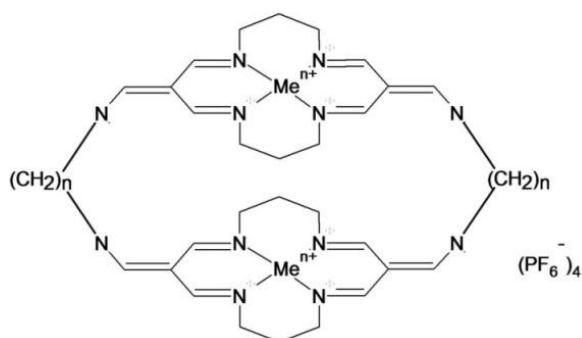
5.3. UKŁADY BADANE W PRACY

Tematyka mojej pracy doktorskiej poświęcona jest kationowym, azamakrocyclicznym związkom metali przejściowych syntezowanych w grupie prof. Bohdana Korybut-Daszkiewicza. We wszystkich przedstawionych kompleksach ładunek dodatni zgromadzony na pierścieniach makrocyclicznych kompensowany jest obecnością jonów heksafluorofosforanowych. Układy te można podzielić ze względu na długość mostka alifatycznego tworzącego pierścień (wielkość azamakrocyclicznego pierścienia otaczającego centrum metaliczne), ze względu na rodzaj i liczbę centrów metalicznych zawierających miedź(II) lub nikiel(II), o czym wspominałam w rozdziale 3.14.

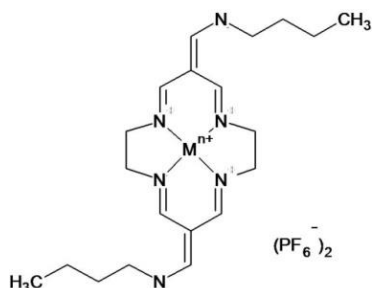
Kompleksy monomeryczne z ligandem szesnastocząłowym zawierające kationy miedzi(II) lub niklu(II) zakończone łańcuchami butylowymi, sole heksafluorofosforanowe.



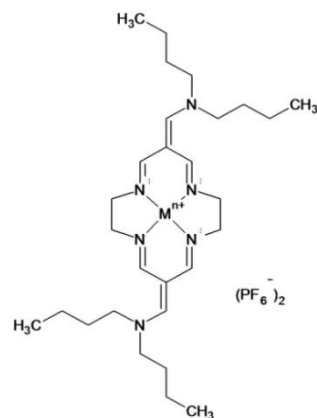
Kompleksy bismakrocykliczne z ligandem szesnastocząłowym zawierające kationy miedzi(II) lub niklu(II), połączone różnej długości łańcuchem alkilowym, sole heksafluorofosforanowe.



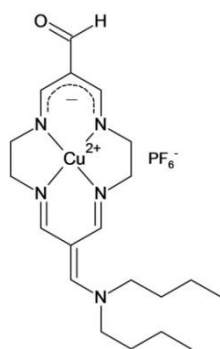
Kompleksy monomeryczne z ligandem czternastoczołowym zawierające kation miedzi(II) lub niklu(II) zakończone łańcuchami butylowymi, sole heksafluorofosforanowe.



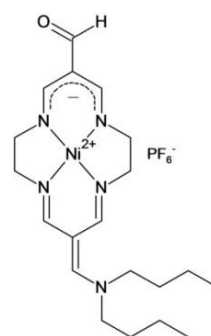
14Ni₁Bu (Mⁿ⁺ = Ni²⁺)
14Cu₁Bu (Mⁿ⁺ = Cu²⁺)



14Ni₁Bu₂ (Mⁿ⁺ = Ni²⁺)
14Cu₁Bu₂ (Mⁿ⁺ = Cu²⁺)

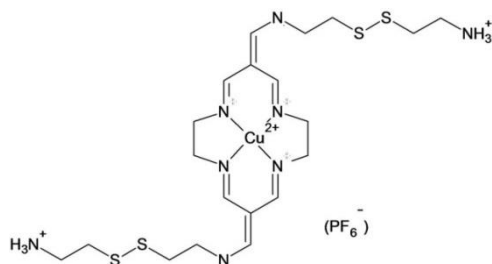


AldehydCu



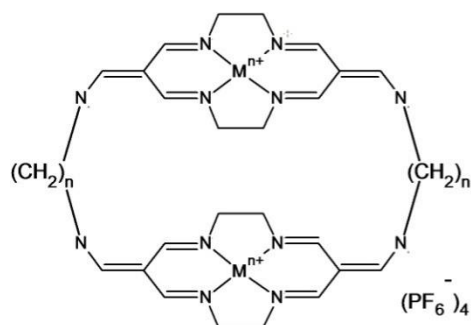
AldehydNi

Kompleks monomeryczny z ligandem czternastoczołowym zawierający kation miedzi(II), zakończony łańcuchem alkilowym z mostkiem disiarczkowym i grupą NH₃⁺, sól heksafluorofosforanowa.

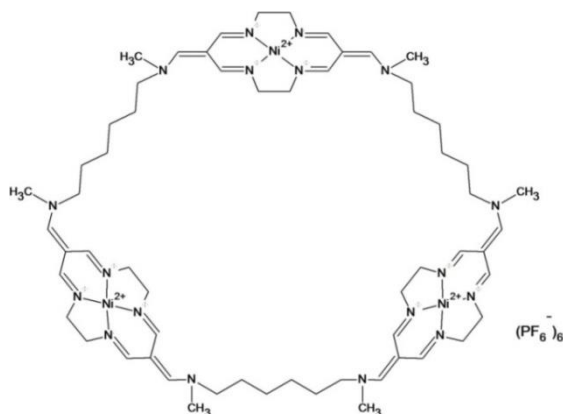
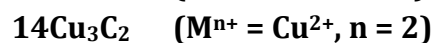
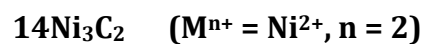
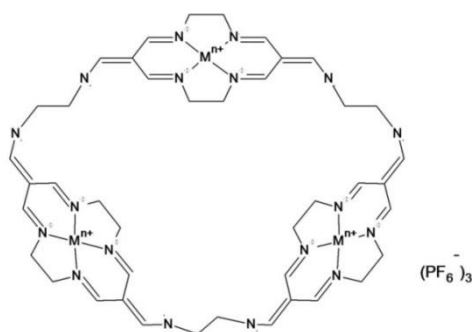


14Cu₁SS

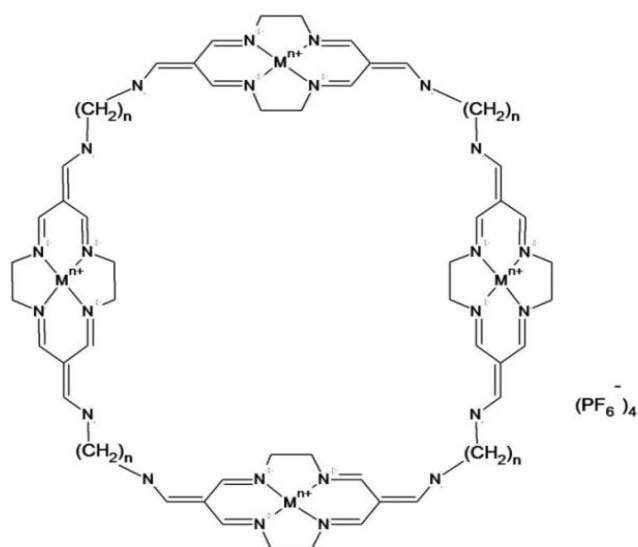
Kompleksy bismakrocykliczne z ligandem czternastoczłonowym zawierające kationy miedzi(II) i niklu(II), połączone różnej długości łańcuchem alkilowym, sole heksafluorofosforanowe.



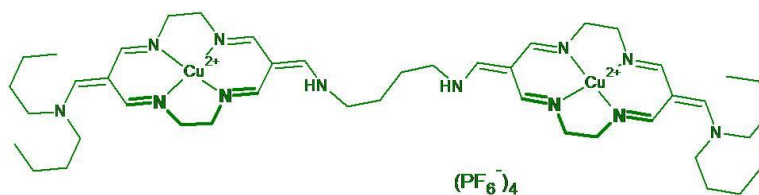
Kompleksy trismakrocykliczne z ligandem czternastoczłonowym zawierające kationy miedzi(II) i niklu(II) z łańcuchami polimetylenowymi o różnej długości, sole heksafluorofosforanowe.



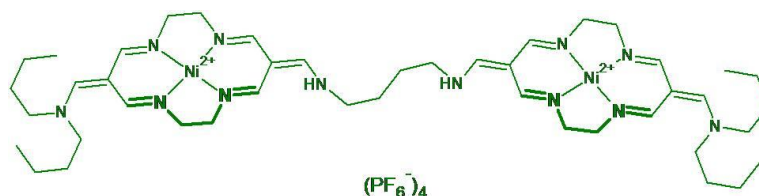
Kompleksy tetramakrocykliczne z ligandem czternastoczłonowym zawierające kationy miedzi(II) i niklu(II) z łańcuchami polimetylenowymi o różnej długości, sole heksafluorofosforanowe.



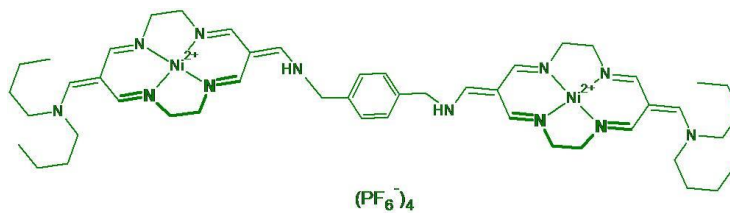
Nici rotaksanu zbudowane z dwóch homojądrowych jednostek makrocyklicznych miedzi(II) lub niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi połączonych łańcuchem polimetylenowym, sole heksafluorofosforanowe.



nićCu₂

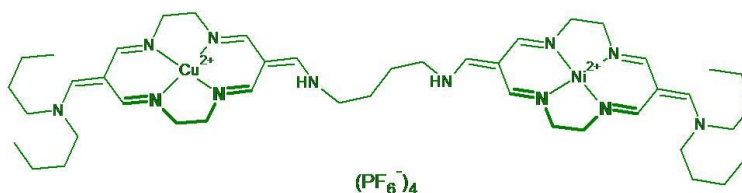


nićNi₂



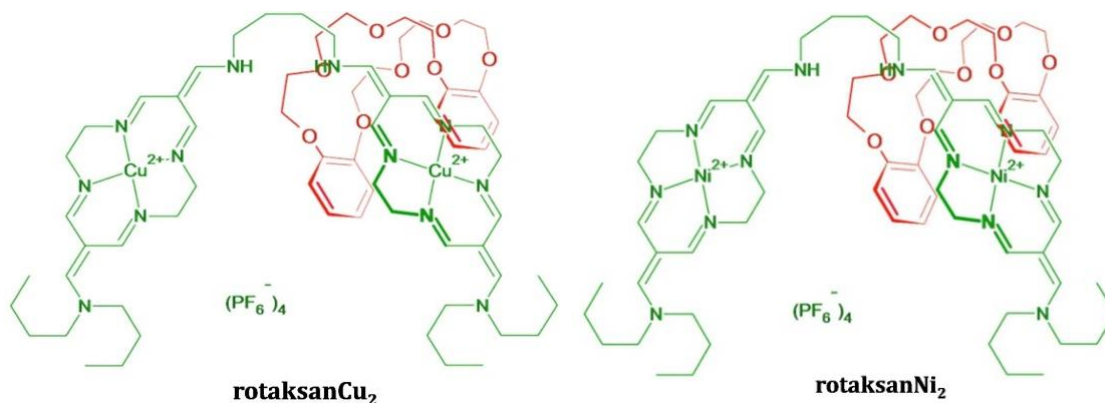
nićNi₂-pAr

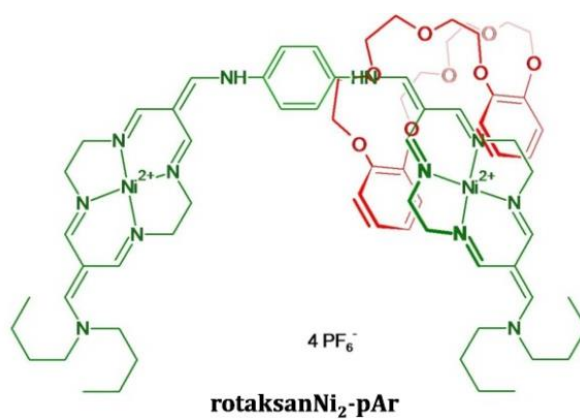
Nić rotaksanu zbudowana z dwóch heterojądrowych jednostek makrocyklicznych miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi połączonych łańcuchem tetrametylenowym, sole heksafluorofosforanowe.



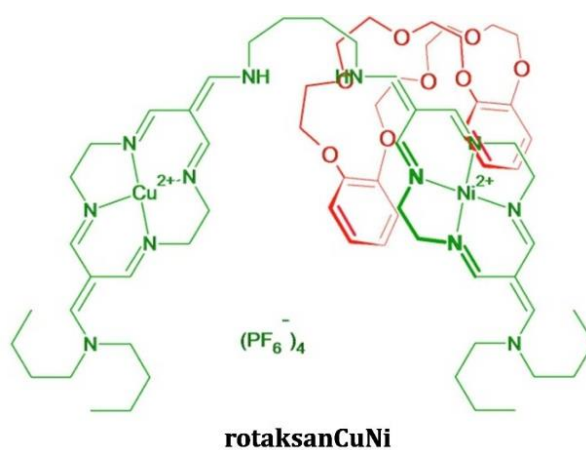
nićCuNi

Rotaksany zbudowane z dibenzo-24-korony-8 i dwóch homojądrowych jednostek makrocyklicznych miedzi(II) lub niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi połączonych łańcuchem polimetylenowym, sole heksafluorofosforanowe.





Rotaksan zbudowany z dibenzo-24-korony-8 i dwóch heterojądrowych jednostek makrocyklicznych miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi połączonych łańcuchem tetrametylenowym, sole heksafluorofosforanowe.



6. WYNIKI BADAŃ

6.1. KOMPLEKSY Cu(II) I Ni(II) ZAWIERAJĄCE JEDNĄ LUB DWIE SZESNASTOCZŁONOWE JEDNOSTKI AZAMAKROCYKLICZNE W CZĄSTECZCE

Pierwszą grupą związków przygotowanych przez zespół prof. Korybut-Daszkiewicza są kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastoczłonowymi. Rozmiar azamakrocyklicznego pierścienia otaczającego centrum metaliczne, ładunek znajdujący się na ligandzie oraz rodzaj jego podstawników wpływają zarówno na strukturę całego kompleksu, jak i jego właściwości donorowo-akceptorowe. Struktury wszystkich badanych kompleksów azamakrocyklicznych zostały ustalone na podstawie badań elementarnych, spektrometrii mas (MS), w tym spektrometrii mas z jonizacją typu „electrospray” (ESI-MS), oraz magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR, ^{13}C NMR). Badania prowadzone metodami rentgenowskimi pozwoliły poznać strukturę cząsteczek w fazie stałej.

6.1.1. Właściwości kompleksów makrocyklicznych z ligandami szesnastoczłonowymi, zawierających jedną i dwie jednostki makrocykliczne, wynikające ze struktury molekularnej

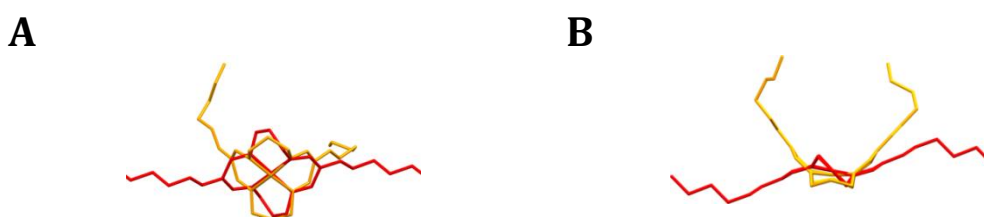
Poznanie dokładnej budowy związków, które krystalizowały wystarczająco dobrze, było możliwe dzięki pomiarom rentgenograficznym, wykonanym przez grupę prof. dr hab. Krzysztofa Woźniaka z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Monomeryczne kompleksy z ligandami szesnastoczłonowymi wykazują wysoki stopień zniekształcenia poza płaszczyznę. Jest to szczególnie widoczne w przypadku kompleksów Cu(II), w których cały pierścień makrocykliczny jest skręcony, a mostki propylenowe ułożone w pozycji trans względem siebie. W przypadku pierścieni z ligandami szesnastoczłonowymi obserwuje się dwa rodzaje konformacji, w kształcie litery U lub Z, analogicznie do związków zaprezentowanych przez Buscha i wsp.^{35,192} Według Buscha ułożenie cząsteczki w kształt litery U preferowane jest przez niemostrkowane kompleksy neutralne. Natomiast konformacja typu Z jest wynikiem elektrostatycznego oddziaływania odpychającego pomiędzy podstawnikami w pozycji mezo i sprzyja cząsteczkom naładowanym. W przypadku omawianych związków wszystkie charakteryzują się konformacją typu Z, z wyjątkiem **16Ni₁Bu-U** i **16Ni₂C₄**.

Należy zwrócić uwagę, że również atomy azotu w pierścieniach szesnastoczłonowych nie układają się w płaszczyźnie, na co wskazuje odejście

od tetraedrycznej deformacji strefy koordynacyjnej jonu metalu. Średnie odległości pomiędzy metalem a atomem azotu wynoszą średnio 1,89 i 1,97Å, odpowiednio dla kompleksów niklu(II) i miedzi(II).

Szczególnie interesujące są dwie polimorficzne struktury **16Ni₁Bu**, przedstawione na rysunku 6.1 A i B. Pierwsza postać polimorficzna (**16Ni₁Bu-Z**) krystalizuje w postaci czerwonych kryształów, w grupie przestrzennej typu *P*-1. Pierścień makrocykliczny przyjmuje kształt litery Z. Druga forma (**16Ni₁Bu-U**) krystalizuje w formie żółtych kryształów, również w grupie *P*-1, a pierścień przyjmuje kształt litery U, analogicznie do wspomnianych kompleksów Buscha z ligandami szesnastoczłonowymi.^{35,192} Różnicę pomiędzy omawianymi strukturami Z i U przedstawia rysunek 6.1.

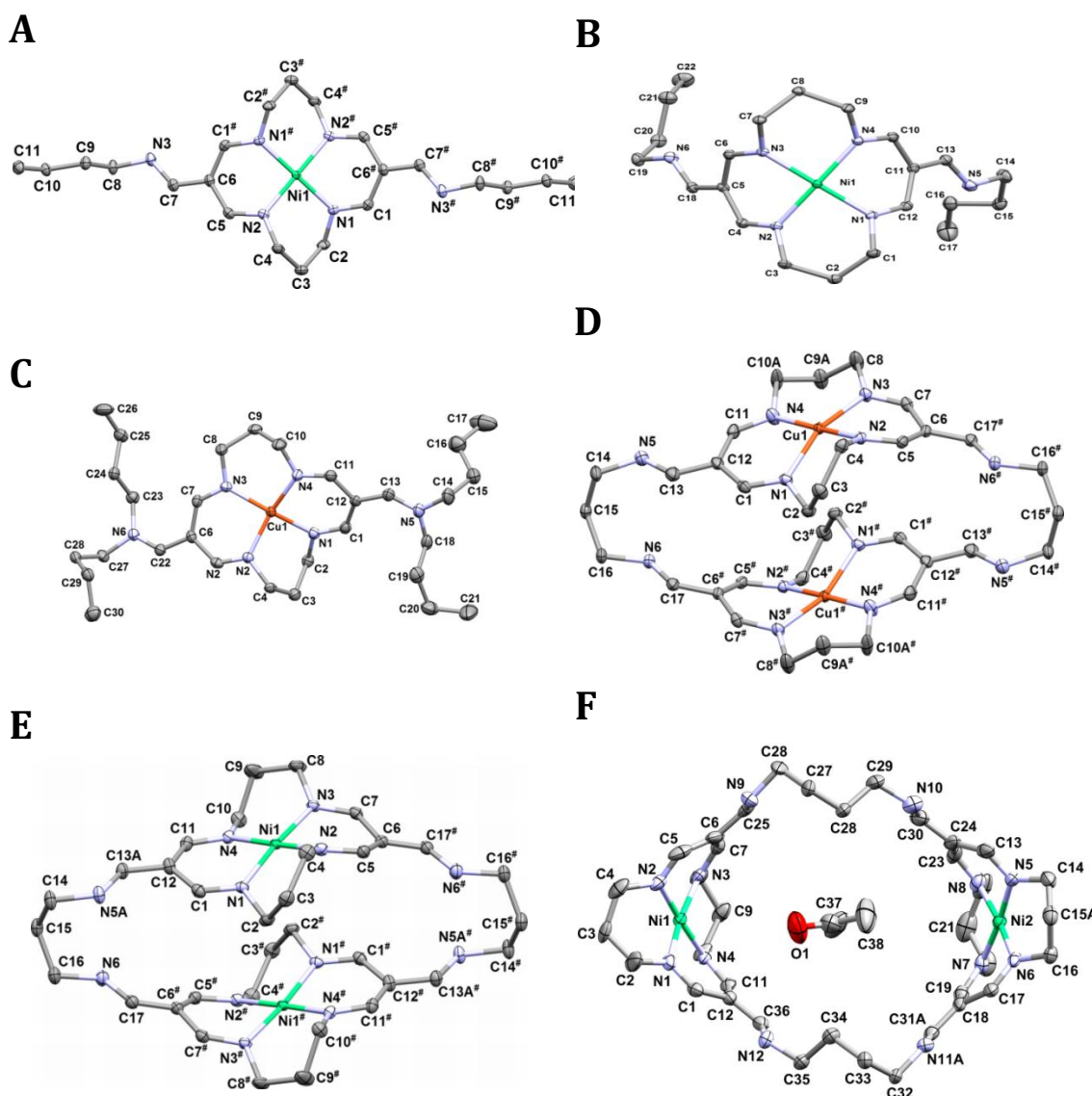


Rysunek 6.1. Porównanie dwóch struktur polimorficznych kompleksu **16Ni₁Bu**: (A) rzut wzdłuż linii prostopadłej do płaszczyzny makrocykla i (B) równoległe do płaszczyzny makrocyklicznej. Konformer Z zaznaczony jest na czerwono, natomiast U-konformer jest przedstawiony w kolorze żółtym. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości struktury

16Cu₁Bu₂, krystalizuje w innej grupie przestrzennej niż monobutyłowe kompleksy z ligandem szesnastoczłonowym, ze względu na zawadę przestrzenną w postaci dwóch podstawników butylowych. Odległość pomiędzy atomem miedzi a najbliższym centrum symetrii wynosi 0,43Å. Pierścień makrocykliczny charakteryzuje się odchyleniem od płaszczyzny planarnej, o wartości 0,332Å. Cały pierścień makrocykliczny jest lekko skręcony, a mostki propylenowe przyjmują konformację trans względem siebie, co związane jest z większym promieniem jonowym miedzi w porównaniu do niklu.

Bis-tetraazamakrocykliczne kompleksy zawierają dwa szesnastoczłonowe pierścienie układające się względem siebie "face-to-face", połączone ze sobą trójwęglowym mostkiem alifatycznym. Są bliskimi analogami struktur składających się z dwóch czternastoczłonowych pierścieni połączonych takim samym łańcuchem węglowym.^{54,71} Odległości pomiędzy centrami metalicznymi w **16Ni₂C₃** i **16Cu₂C₃** wynoszą odpowiednio 4,8571Å i 5,1683Å. Duża różnica w odległości pomiędzy Cu...Cu a Ni...Ni wynika z silnych oddziaływań pomiędzy centrum Cu(II) z jonami PF₆⁻ znajdującymi się poza wnęką układu makrocyklicznego. Struktury obu związków przedstawione zostały na rysunku 6.2. Warto zauważyć, że w tym przypadku jedna cząsteczka acetonu znajduje się wewnątrz wnęki, a pięć cząsteczek wody znajduje się

w bliskim sąsiedztwie kationu makrocyklicznego, cząsteczki acetonu i anionów PF_6^- .



Rysunek 6.2. Struktury krystalograficzne kompleksów z ligandami szesnastoczłonowymi $16\text{Ni}_1\text{Bu-Z}$ (A), $16\text{Ni}_1\text{Bu-U}$ (B), $16\text{Cu}_1\text{Bu}_2$ (C), $16\text{Cu}_2\text{C}_3$ (D), $16\text{Ni}_2\text{C}_3$ (E), $16\text{Ni}_2\text{C}_4$ (F)

6.1.2. Procesy elektrodowe kompleksów makrocyklicznych z ligandami szesnastoczłonowymi zawierających jedną i dwie jednostki cyklidenowe

Badania krystalochemiczne dają obraz struktury cząsteczek w fazie stałej i tylko na wyjściowym stopniu utlenienia jonu centralnego, M(II) . Badania elektrochemiczne tych układów pozwoliły scharakteryzować procesy redukcji i utleniania badanych związków w roztworze, ocenić stopień ich odwracalności, podać potencjały formalne procesów $\text{M(II)}/\text{M(III)}$ i $\text{M(II)}/\text{M(I)}$ oraz trwałe

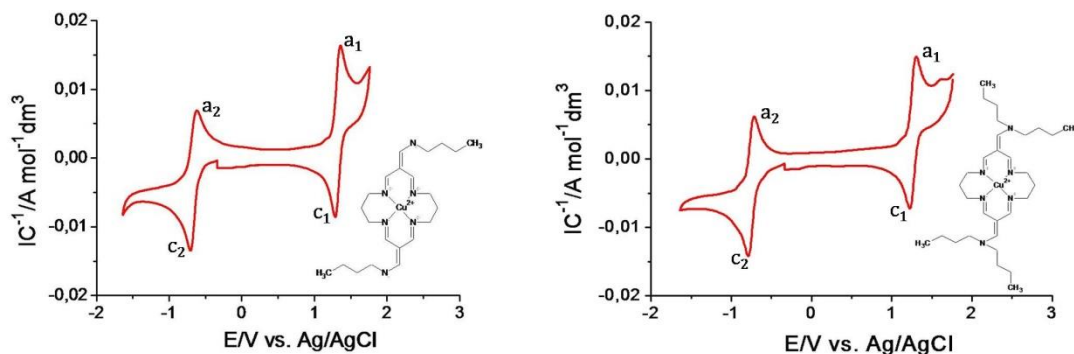
stopnie utlenienia. Zachowanie elektrochemiczne makrocyklicznych kompleksów z ligandem szesnastocząłowym badałam w roztworze tetrabutylamonowego heksafluorofosforanu w acetonitrylu metodami woltamperometrii cyklicznej i fali pulsowej różnicowej.

6.1.2.1. Mononuklearneazamacrocykliczne kompleksymiedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastocząłowymi

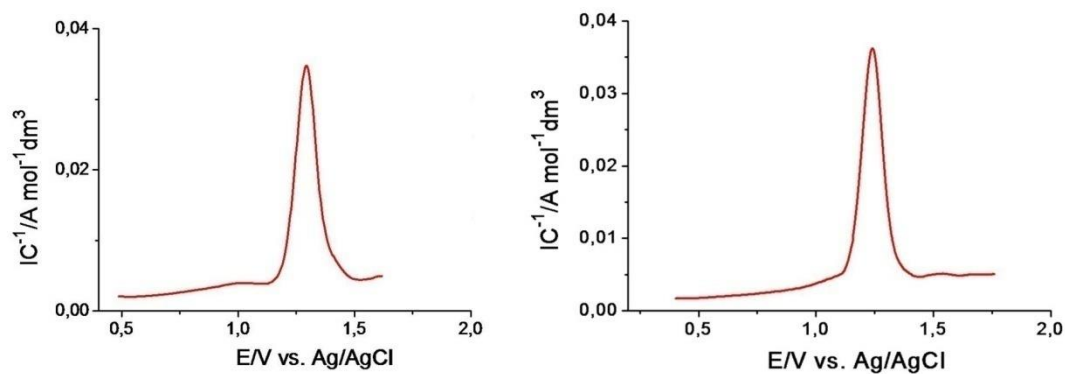
Wszystkie badane związki należące do grupy kompleksów z ligandami szesnastocząłowymi ulegają jedno-elektronowemu procesowi utleniania $M(II)/M(III)$ i redukcji $M(II)/M(I)$. Dla kompleksów miedzi(II), **16Cu₁Bu** i **16Cu₁Bu₂**, kształt woltamperogramów wskazuje na bliski odwracalnemu przebieg procesów elektrodowych w układach $Cu(II)/Cu(III)$ i $Cu(II)/Cu(I)$, co przedstawione jest na rysunku 6.3. W cyklicznych krzywych woltamperometrycznych (rysunek 6.3 A) dla układu pików a_1/c_1 odpowiadającemu utlenianiu kompleksu $Cu(II)$ do $Cu(III)$ i redukcji produktu oraz dla układu a_2/c_2 (redukcja kompleksu $Cu(II)$ do $Cu(I)$ i utlenianie produktu) stosunek prądu katodowego do anodowego ma wartość bliską jedności, a różnica potencjałów $E_{pa}-E_{pc}$ wynosi około 60mV (tabela 6.2), co pozwala określić wyżej wymienione procesy mianem odwracalnych. Odwracalność procesów elektrodowych dla **16Cu₁Bu** i **16Cu₁Bu₂** sugeruje, że wszystkie formy jonu miedzi występujące na trzech stopniach utlenienia (+1, +2 i +3) są stabilne w woltamperometrycznej skali czasowej, a wymianie elektronów nie towarzyszą poważne zmiany strefy koordynacyjnej. Stabilizacja wszystkich stopni utlenienia jonu metalu daje perspektywy na wykorzystywanie tego typu związków jako budulec maszyn, które wymagają zmiany stopnia utlenienia metalu centralnego, przy jednoczesnej stabilizacji całego układu. Eksperymenty wykorzystujące technikę woltamperometrii pulsowej różnicowej (rysunek 6.3B i C) potwierdziły odwracalny charakter procesów elektrodowych. Zarówno dla **16Cu₁Bu**, jak i **16Cu₁Bu₂** szerokości pików DPV w połowie wysokości są zbliżone do wartości teoretycznej - 90,7mV (tabela 6.3). Na podstawie wyników zebranych w tabelach 6.2 i 6.3 można zauważyć, że wprowadzenie dodatkowych podstawników butylowych w kompleksach mononuklearnych wpływa na zmianę wartości potencjałów formalnych zarówno procesu $Cu(II)/Cu(III)$, jak i $Cu(II)/Cu(I)$, oraz stabilizuje formę kompleksu z jonem miedzi na +1 stopniu utlenienia, o czym świadczą wartości różnicy potencjałów $E_{pa}-E_{pc}$ oraz szerokości pików DPV w połowie wysokości bliższe wartości teoretycznej, przewidzianej dla układu odwracalnego. Utlenianie kompleksu z dwoma podstawnikami butylowymi zachodzi zatem przy mniejszych wartościach potencjałów, czyli jon centralny łatwiej ulega utlenianiu, natomiast proces redukcji ma miejsce przy bardziej ujemnych potencjałach w porównaniu do układu z jednym podstawnikiem butylowym.

Dodatkowe, małe sygnały pojawiające się na voltamperogramach stanowią zanieczyszczenia i nie były analizowane.

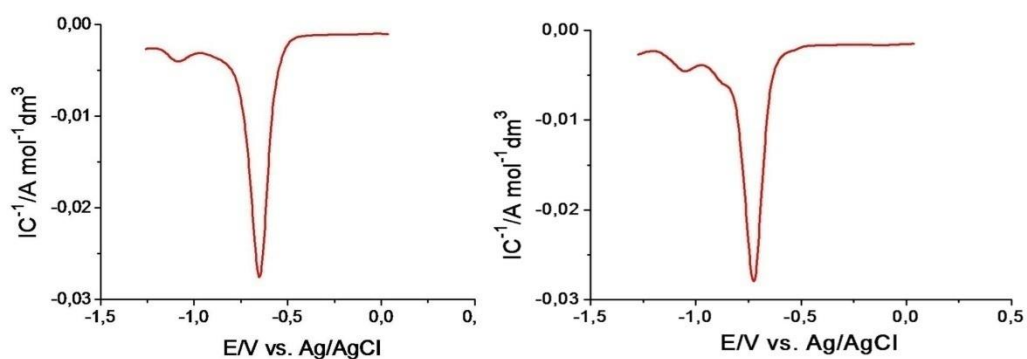
A



B



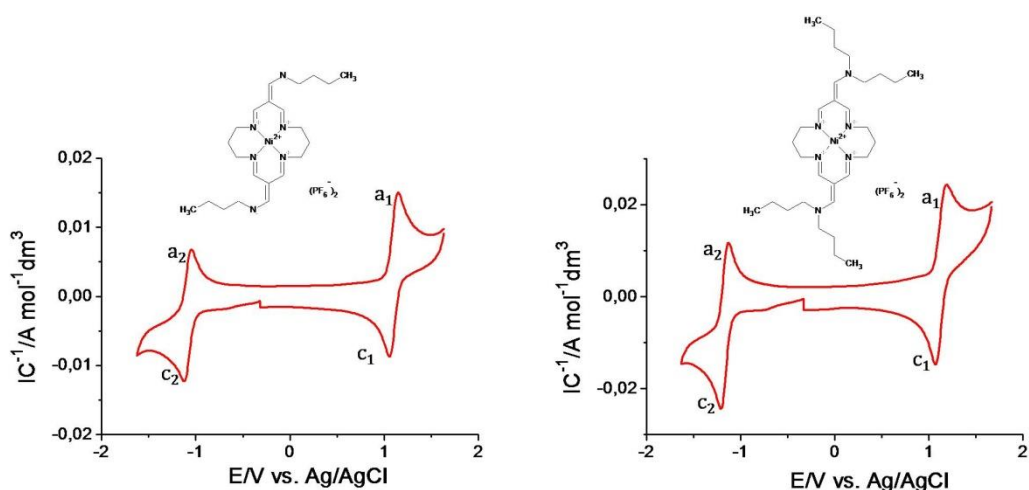
C



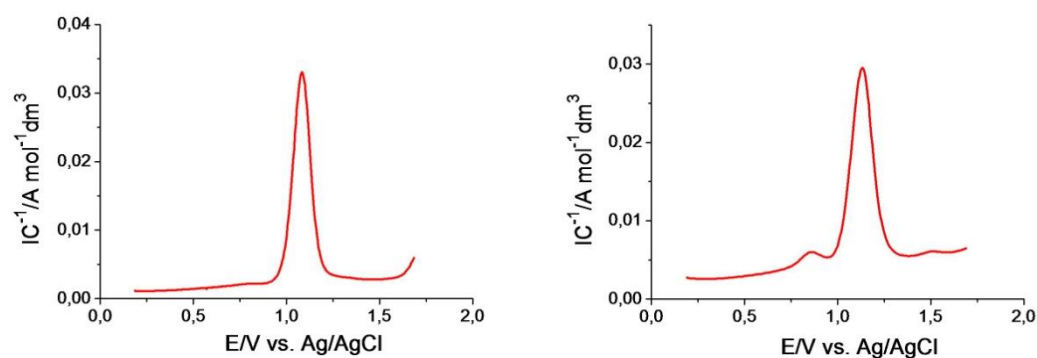
Rysunek 6.3. Cykliczne krzywe voltamperometryczne (A) oraz krzywe rejestrowane metodą voltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV) procesów utleniania (B) i redukcji (C) zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklistego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II): $16\text{Cu}_1\text{Bu}$ i $16\text{Cu}_1\text{Bu}_2$, elektrolit podstawowy – $0,1\text{M TBAHFP/AN}$, $v=0,05\text{Vs}^{-1}$ (CV), $t_p=25\text{ms}$, $\Delta E=50\text{mV}$ (DPV)

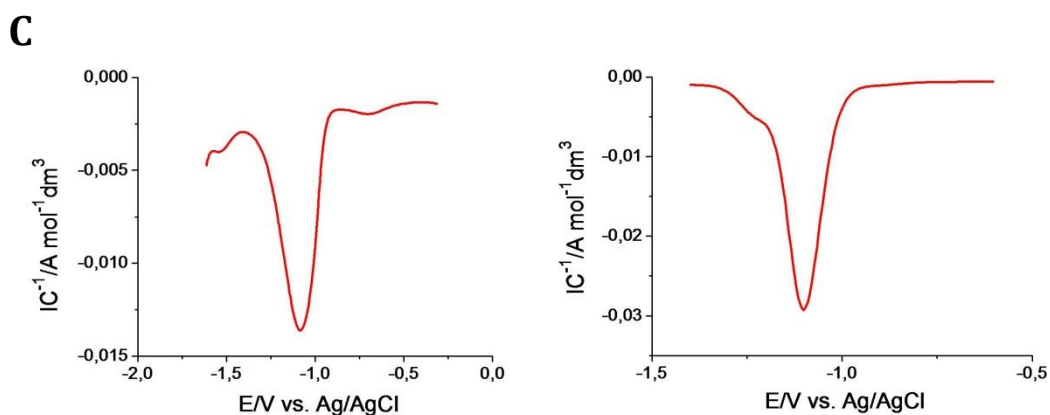
Analogiczne zachowanie zaobserwowano dla monomakrocyklicznych kompleksów niklu(II). Krzywe cykliczne oraz DPV przedstawia rysunek 6.4 A-C. Dla obu kompleksów niklu(II), **16Ni₁Bu** i **16Ni₁Bu₂**, proces redukcji jest bardziej odwracalny niż utlenianie kompleksu Ni(II) do Ni(III). Świadczy o tym między innymi wartość $E_{pa}-E_{pc}$, która jest większa (i różna od wartości teoretycznej, 59mV) w przypadku procesów utleniania metalu centralnego Ni(II) do Ni(III) niż podczas redukcji kompleksu Ni(II) do Ni(I). W cyklicznych krzywych voltamperometrycznych dla układu pików a_1/c_1 (utlenianie kompleksu i redukcji produktu) oraz dla układu a_2/c_2 odpowiadającemu redukcji kompleksu Ni(II) do Ni(I) i utlenianiu produktu, stosunek prądu katodowego do anodowego ma wartość bliską jedności (rysunek 6.4 A). Świadczy to o lepszym dopasowaniu szesnastocłonowego otoczenia koordynacyjnego do jonu Ni na stopniu utlenienia +1 niż +3.

A



B





Rysunek 6.4. Cykliczne krzywe voltamperometryczne (A) oraz krzywe rejestrowane metodą voltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV) procesów utleniania (B) i redukcji (C) zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklistego w roztworach kationowych kompleksów niklu(II): **16Ni₁Bu** i **16Ni₁Bu₂**, elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $v=0,05Vs^{-1}$ (CV), $t_p=25ms$, $\Delta E=50mV$ (DPV).

6.1.2.2. Binuklearne azamakrocycliczne kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastoczłonowymi

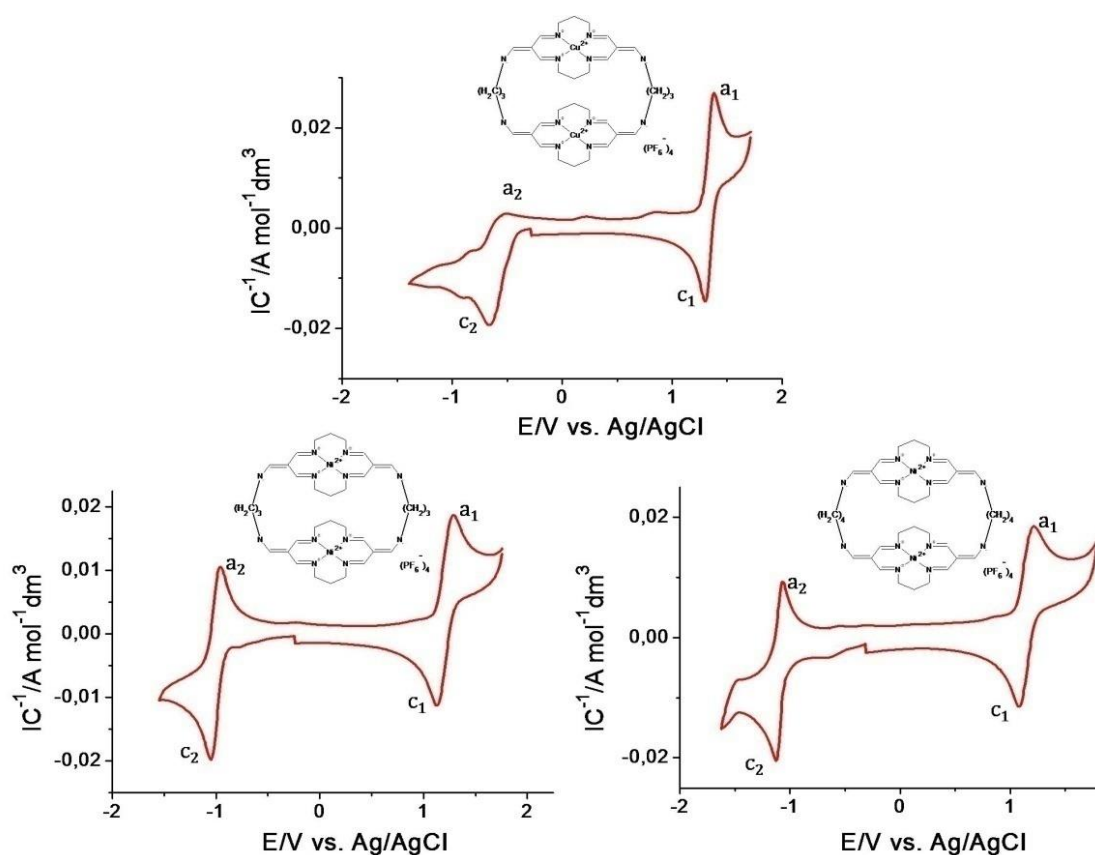
Na rysunku 6.5 A-C przedstawione są krzywe zarejestrowane techniką voltamperometrii cyklicznej oraz pulsowej różnicowej dla bismakrocyclicznych kompleksów z ligandami szesnastoczłonowymi miedzi(II) i niklu(II) - **16Bu₂C₃**, **16Ni₂C₃** i **16Ni₂C₄**. W przypadku omawianych związków, zgodnie z oczekiwaniami, wartości prądów pików odpowiadającym procesom katodowym i anodowym są prawie dwa razy większe niż w przypadku mononuklearnych związków. Jest to wynikiem wymiany dwóch elektronów zachodzącej jednocześnie na obu centrach metalicznych w kompleksie. Mniejsza wartość współczynnika dyfuzji dla bismakrocyclicznych kompleksów w porównaniu z ich mononuklearnymi odpowiednikami związana jest z większą masą związku, co wpływa na szybkość dyfundowania indywiduum do powierzchni elektrody. (tabela 6.2). Warto również zwrócić uwagę na poszerzenia pików w połowie wysokości, które odzwierciedlają występowanie oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi w układach bismakrocyclicznych.

W przypadku **16Cu₂C₃**, na krzywej cyklicznej (rysunek 6.5 A), można zauważyć, że proces redukcji centrum miedziowego do Cu(I) jest procesem prawie nieodwracalnym, gdyż stosunek prądu katodowego do anodowego silnie odbiega od wartości teoretycznej (1) przewidzianej dla procesów odwracalnych i wynosi około 9.

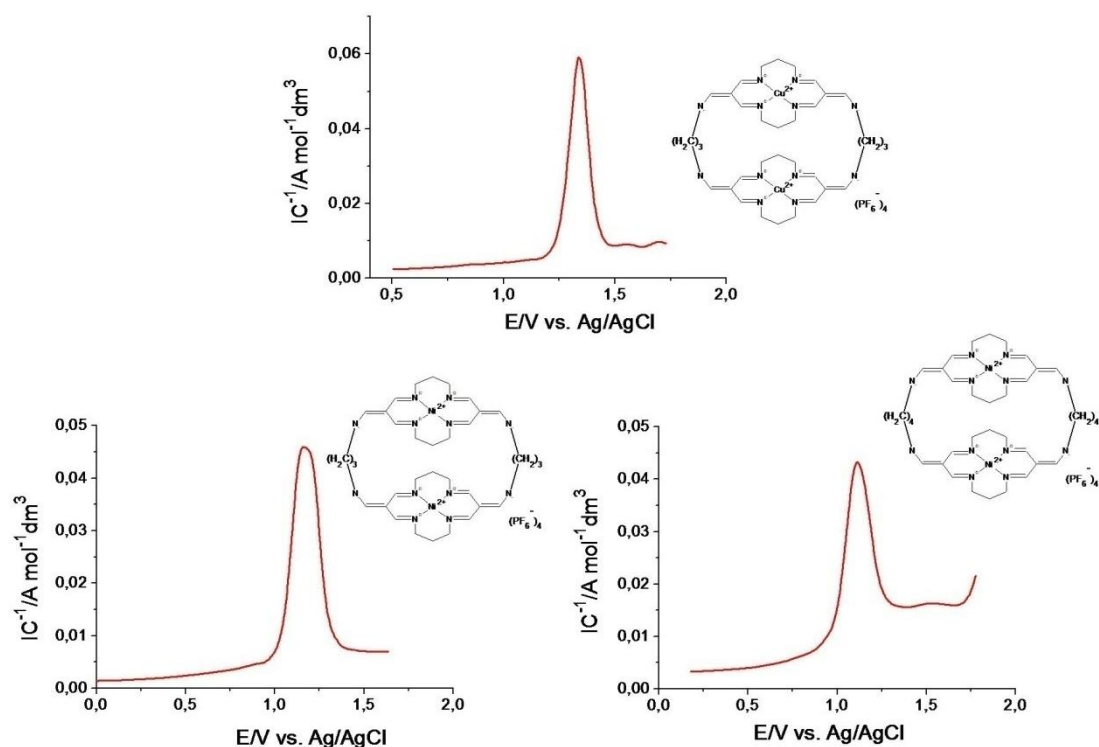
Szerokość w połowie wysokości pików utleniania na krzywej zarejestrowanej techniką woltamperometrii pulsowej różnicowej dla bismakrocyklicznego kompleksu miedzi, **16Cu₂C₃**, ma wartość zbliżoną do teoretycznej (90,7mV). Dla etapu redukcji obserwuje się natomiast wyraźne poszerzenie sygnałów (tabela 6.3). Związki niklowe również charakteryzuje poszerzenie sygnałów, zarówno w przypadku procesów utleniania metalu centralnego Ni(II) do Ni(III), jak i podczas redukcji kompleksu Ni(II) do Ni(I).

Dodatkowe, małe sygnały pojawiające się na woltamperogramach, w szczególności w przypadku **16Cu₂C₃**, stanowią zanieczyszczenia badanej próbki i nie były analizowane.

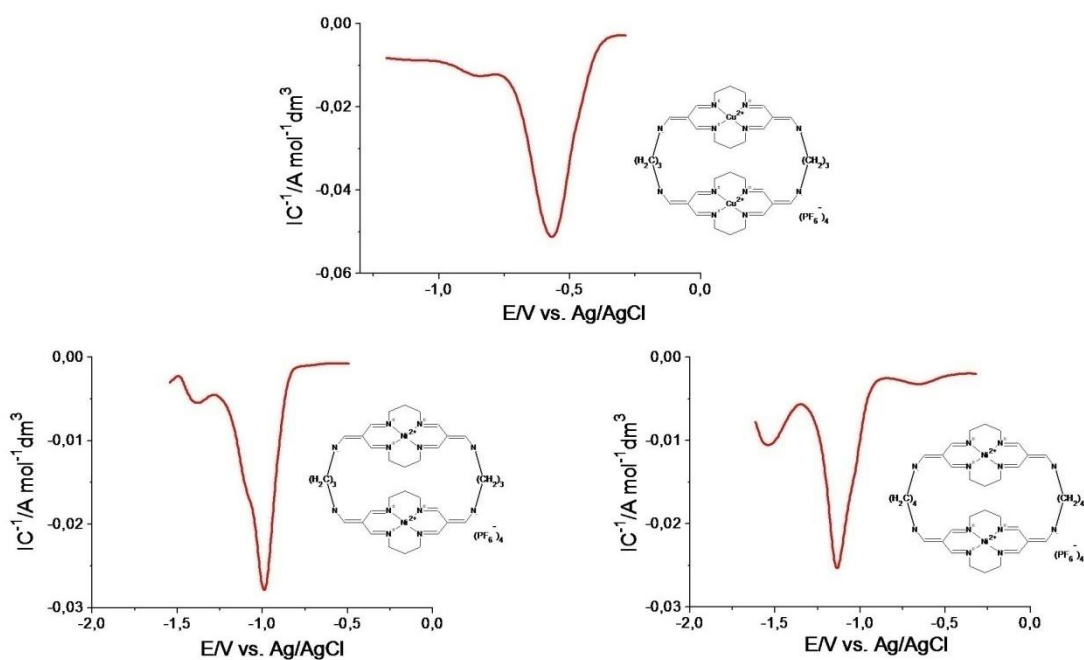
A



B



C



Rysunek 6.5. Cykliczne krzywe voltamperometryczne (A) oraz krzywe rejestrowane metodą voltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV) procesów utleniania (B) i redukcji (C) zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklistego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II) i niklu(II): $16\text{Cu}_2\text{C}_3$, $16\text{Ni}_2\text{C}_3$, $16\text{Ni}_2\text{C}_4$, elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $v=0,05\text{Vs}^{-1}$ (CV), $t_p=25\text{ms}$, $\Delta E=50\text{mV}$ (DPV)

Tabela 6.2. Charakterystyka elektrochemiczna kompleksów makrocyklicznych miedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastoczłonowymi wynikająca z pomiarów techniką woltamperometrii cyklicznej

Związek	E°_1 [V]	$E_{pa}-E_{pc}$ [mV]	E°_2 [V]	$E_{pa}-E_{pc}$ [mV]	D [cm ² s ⁻¹]
16Cu₁Bu	1,326	69	-0,640	85	5,37·10 ⁻⁵
16Cu₁Bu₂	1,267	74	-0,750	73	5,32·10 ⁻⁵
16Cu₂C₃	1,344	78	-0,622	93	3,68·10 ⁻⁵
16Ni₁Bu	1,104	88	-1,086	74	6,34·10 ⁻⁵
16Ni₁Bu₂	1,121	142	-1,179	73	5,21·10 ⁻⁵
16Ni₂C₃	1,210	151	-1,005	88	4,79·10 ⁻⁵
16Ni₂C₄	1,150	132	-1,099	59	3,91·10 ⁻⁵

Tabela 6.3. Charakterystyka elektrochemiczna kompleksów makrocyklicznych miedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastoczłonowymi wynikająca z pomiarów techniką woltamperometrii pulsowej różnicowej

Związek	Proces elektrodowy		Me ²⁺ /Me ³⁺		Me ²⁺ /Me ⁺	
	E_p [V]	$b_{1/2}$ [mV]	E_p [V]	$b_{1/2}$ [mV]	E_p [V]	$b_{1/2}$ [mV]
16Cu₁Bu	1,287	103	-0,652	107		
16Cu₁Bu₂	1,243	103	-0,726	98		
16Cu₂C₃	1,339	98	-0,569	166		
16Ni₁Bu	1,086	112	-1,081	210		
16Ni₁Bu₂	1,106	182	-1,101	103		
16Ni₂C₃	1,193	156	-0,991	176		
16Ni₂C₄	1,116	156	-1,132	166		

6.1.2.3. Wyznaczanie stałej komproporcjonalności dla dwucentrowych azamacrocyklicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastoczłonowymi

Dla układów donorowo-akceptorowych zawierających wiele centrów elektroaktywnych, jak wspomniałam w rozdziale 3.3, możliwe jest wyznaczenie stałej równowagi reakcji, czyli stałej komproporcjonalności, $K_{com.}$, określającej miarę oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi i stabilność kompleksów z centrami na różnych stopniach utlenienia. Proces elektrotlenienia poszczególnych centrów dla układów nuklearnych przedstawia schemat 6.1.



Schemat 6.1. Procesy utleniania jonów metali w układach dwucentrowych

Z literatury¹⁰³ wynika, że w układach zawierających więcej niż jedno centrum, ze względów prawdopodobieństwa rozkładu gęstości elektronowej nie jest możliwa jednoczesna wymiana dwóch elektronów w cząsteczce. Zatem w omawianych układach również należy brać pod uwagę etapowe przeniesienie elektronu, zgodnie ze schematem 6.1. Myers i Shain¹⁰⁴ opisali mechanizm etapowego przeniesienia elektronu *EE* i wyznaczyli wartości stałej komproporcjonalności na podstawie krzywej cyklicznej i wartości ΔE dla kompleksów miedziowych. Należy jednak pamiętać, że mechanizm *EE* oznacza stopniową wymianę elektronu w jednym centrum, a nie wymianę elektronu w wielu centrach pojedynczej cząsteczki, jak to ma miejsce w układach badanych w tej pracy. Zdefiniowana we wspomnianej pracy¹⁰⁴ wartość ΔE została wyznaczona z szerokości pików w połowie wysokości ($E_{pa} - E_{pa/2}$), co również zastosowałam przy omawianych związkach. Wykorzystując otrzymane wartości ΔE i korzystając ze wzoru 3.5 wyznaczyłam stałe komproporcjonalności, które określają trwałość badanych układów, w których centra znajdują się na różnych stopniach utleniania. Wyniki zebrane zostały w tabeli 6.4. Dla układów niklu(II), **16Ni₂C₃** i **16Ni₂C₄**, stałe komproporcjonalności wynoszą odpowiednio 43,6 oraz 28,4. Natomiast dla binuklearnego kompleksu **16Cu₂C₃**, 9,6. Wartości te zostały wyznaczone na podstawie równania $K_{com} = \exp(\Delta EF/RT)$.

Tabela 6.4. Stałe komproporcjonalności wyznaczone dla kompleksów mieni(II) i niklu(II) z ligandem szesnastocząłowym na podstawie badań elektrochemicznych

Związek	ΔE_{exp} [mV]	ΔE_t [mV]	K_{com}	K_{com} teor
16Cu₂C₃	58	35,62	9,6	4
16Ni₂C₃	97	35,62	43,6	4
16Ni₂C₄	86	35,62	28,4	4

$$\Delta E_{exp} = (E_{pa} - E_{pa/2})$$

ΔE_t - różnica potencjałów formalnych pomiędzy kolejnymi dwoma procesami przeniesienia pojedynczego elektronu przewidziane dla dwóch nieoddziałujących ze sobą centrów elektroaktywnych w cząsteczce.

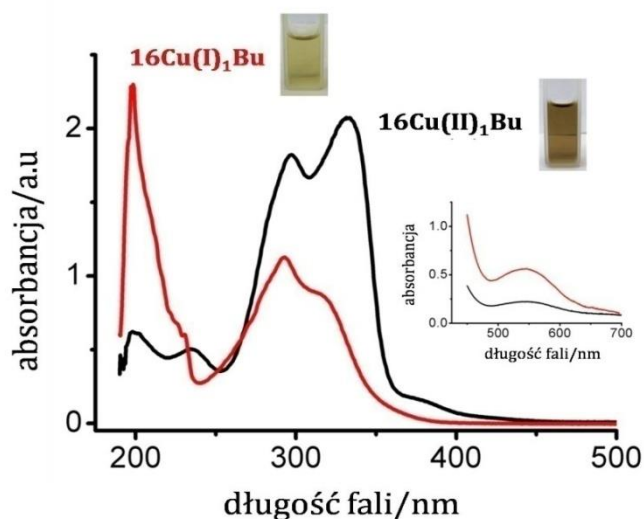
Wszystkie wyznaczone wartości są znacznie większe (szczególnie w przypadku związków niklu(II)) od wartości wyznaczonej teoretycznie, przewidującej układ z nieoddziałującymi centrami, która wynosi 4. Odzwierciedla to występowanie interakcji pomiędzy jednostkami makrocyklicznymi, a przyłączanie drugiego elektronu jest utrudnione. Jednocześnie forma kompleksu z mieszanymi stopniami utlenienia jest stabilna. Jest to prawdopodobnie spowodowane obecnością dość krótkich łańcuchów alkilowych łączących jednostki makrocykliczne, które uniemożliwiają

deformację układu, a zatem zbliżanie albo oddalanie się od siebie centrów metalicznych. Na podstawie danych zebranych w tabeli 6.4, najtrwalszą formą o mieszanym stopniu utlenienia charakteryzuje się układ **16Ni₂C₃**.

6.1.2.4. Potwierdzenie trwałości kompleksów z ligandami szesnastocząłowymi z atomem miedzi(I)

Występowanie miedzi na +1 stopniu utlenienia w omawianych kompleksach potwierdzono również wykorzystując metodę spektroskopii UV-Vis. Wyniki otrzymane z pomiarów woltamperometrycznych metodą woltamperometrii cyklicznej, czyli odwracalność procesu redukcji, zdecydowały o wybraniu związku **16Cu₁Bu**, dla którego forma z jonem centralnym na stopniu utlenienia +1 jest najbardziej stabilna.

W celu utworzenia kompleksu, w którym miedź występuje na+1 stopniu utlenienia wykonano wyczerpującą elektrolizę przy potencjale $-0,8V$ bądź poprzez zastosowanie metody chemicznej, jaką jest dodanie amalgamatu cynku do roztworu **16Cu₁Bu**. Redukcję kompleksu Cu(II) do Cu(I) prowadziłam w atmosferze argonu. W trakcie eksperymentu obserwowałam zmianę barwy roztworu z koloru brązowego na oliwkowozielony. Widma UV-Vis wykonane bezpośrednio przed i po procesie redukcji oraz zmianę barwy roztworu przedstawia rysunek 6.6.



Rysunek 6.6. Widma UV-Vis kompleksu **16Cu₁Bu** przed i po wyczerpującej elektrolizie prowadzącej do redukcji Cu(II) do Cu(I). Graf wewnętrzny: zanikanie pasma d-d w wyniku elektrolizy

Zanikanie pasma przy 550nm, charakterystycznego dla pasma d-d, oraz wzrost intensywności pasma przy około 200nm, odpowiadającemu kompleksom miedzi(I) potwierdzają tworzenie się związku, w którym atom centralny jest na +1 stopniu utlenienia. Próbowałam również wykorzystać

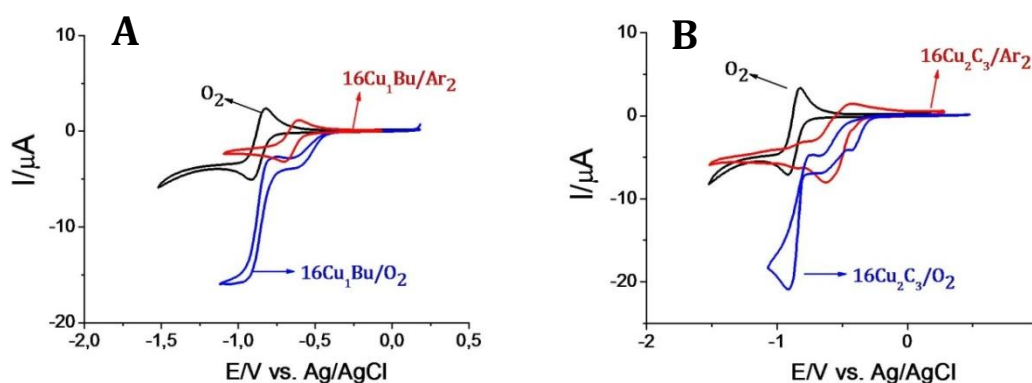
technikę NMR do potwierdzenia tworzenia się kompleksu z miedzią(I), jednak okazało się to niemożliwe do wykonania ze względu na silną reaktywność **16Cu₁Bu** względem tlenu i ograniczenia aparaturowe, uniemożliwiające wykonanie eksperymentu w warunkach beztlenowych.

6.1.2.5. Reaktywność kompleksów miedzi(I) z ligandami szesnastocłonowymi w stosunku do tlenu cząsteczkowego

W przypadku kompleksów miedziowych jednocentrowych i dwucentrowych z ligandem szesnastocłonowym, **16Cu₁Bu** i **16Cu₂C₃**, obserwowałam silną reaktywność w stosunku do tlenu cząsteczkowego. Katalityczną redukcję O₂ stwierdziłam więc dla związków, w których występuje odwracalne przeniesienie elektronu w układzie Cu(II)/Cu(I). Kompleks **16Cu₁Bu₂** nie został wykorzystany do badań w tym przypadku, gdyż potencjał formalny jego procesu redukcji Cu(II)/Cu(I) nakładał się nieznacznie na potencjał redukcji tlenu znajdującego się w roztworze.

W przypadku dwucentrowych związków przyłączenie cząsteczki tlenu zachodzi poprzez połączenie jej z dwoma jonami miedzi(I). Konsekwencją jest powstanie ponadtlenu Cu(II)O₂Cu(II). Natomiast dla mononuklearnych układów mechanizm wiązania O₂ nie jest do końca poznany i prawdopodobnie przebiega przez addukt z kompleksem miedzi w stosunku 1:1.

W odtlenionym roztworze acetonitrylu, dla obu makrocyclicznych kompleksów, proces elektrodowy Cu(II)/Cu(I) jest bliski odwracalnemu przy każdej szybkości zmiany potencjału. W obecności tlenu proces ten staje się zależny od szybkości przemiatania, co przedstawiłam na rysunku 6.7.



Rysunek 6.7. Cykliczne krzywe voltamperometryczne zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II), **16Cu₁Bu**(A) i **16Cu₂C₃** (B) w atmosferze argonu oraz tlenu; elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $v=0,01\text{Vs}^{-1}$

Obserwuje się pojawienie fali katalitycznej oraz przesunięcie potencjałów piku redukcji miedzi(II) w kierunku bardziej dodatnich wartości. Wskazuje to na występowanie reakcji następczych pomiędzy tworzącym się

elektrodowo jonem miedzi(I), a tlenem cząsteczkowym. Wykorzystując różnice w położeniu pików redukcji oraz równanie Nicholsona i Shaina (równanie 3.9) wyznaczyłam stałe wiązania cząsteczki tlenu dla **16Cu₁Bu** i **16Cu₂C₃**, które wynoszą odpowiednio $2,86 \cdot 10^2$ [$\text{dm}^{-3}\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$] i $5,78 \cdot 10^3$ [$\text{dm}^{-3}\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$]. Warto również zwrócić uwagę, że pojawiająca się fala katalityczna jest usytuowana przy potencjale mniej ujemnym niż redukcja ditlenu. Powstający przy potencjale pierwszej fali w trakcie reakcji redukcji nadtlenkowy kompleks Cu(I)O_2^+ działa jak katalizator do dalszej redukcji tlenu. Korzystając z równania 3.10 wyznaczyłam wartości stałych szybkości reakcji katalitycznej, które wynosiły odpowiednio $2 \cdot 10^3$ [$\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$] i $8,7 \cdot 10^3$ [$\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$] dla **16Cu₁Bu** i **16Cu₂C₃**. Zarówno wartość stałej wiązania ditlenu, jak i stała szybkości reakcji katalitycznej wskazują, że bismakrocykliczny kompleks miedzi(II) silniej oddziałuje z cząsteczką O_2 , czyli wiązanie tlenu pomiędzy dwoma centrami miedziowymi w cząsteczce bismakrocykla jest faworyzowane.

Podsumowanie

Omówione makrocykliczne związki miedzi(II) i niklu(II) z ligandem szesnastoczłonowym charakteryzują się zdolnością do tworzenia w cieple stałym struktur krystalicznych przyjmujących kształt litery U lub Z. Badania elektrochemiczne pozwoliły natomiast stwierdzić istotną cechę przedstawionych związków - ich zdolność do stabilizacji jonu metalu centralnego na trzech stopniach utlenienia (+1, +2, +3). Jest to interesująca właściwość badanych kompleksów azamakrocyklicznych miedzi oraz niklu z ligandem szesnastoczłonowym - zwykle faworyzowane są jeden lub najwyżej dwa stopnie utlenienia. W omówionym przypadku jest to możliwe dzięki elastyczności makrocykla o tej wielkości. W przypadku bismakrocyklicznych układów, zgodnie z oczekiwaniami, wartości prądów pików odpowiadającym procesom katodowym i anodowym są prawie dwa razy większe niż w przypadku mononuklearnych związków.

Wyznaczone wartości stałych komproporcjonalności dla bismakrocyklicznych układów wskazują na występowanie oddziaływań pomiędzy jednostkami makrocyklicznymi.

Dwa makrocykliczne kompleksy miedzi: **16Cu₁Bu** i **16Cu₂C₃** wykazują silną reaktywność w stosunku do tlenu cząsteczkowego. Wyznaczone wartości stałej wiązania cząsteczki tlenu oraz stałej szybkości reakcji katalitycznej wskazują, że bismakrocykliczny kompleks miedzi(II) silniej wiąże i aktywuje cząsteczkę ditlenu.

6.2. KOMPLEKSY Cu(II) I Ni(II) ZAWIERAJĄCE OD JEDNEJ DO CZTERECH CZTERNASTOCZŁONOWYCH JEDNOSTEK AZAMAKROCYKLICZNYCH W CZĄSTECZCE

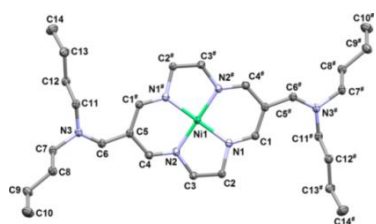
Poniższa część badań poświęcona jest charakterystyce nowych, mono- i policyklicznych kompleksów o wzrastającej liczbie jednostek tetraazamakrocyklicznych. Wielocentrowe układy przybierają różne kształty, dzięki czemu syntezę takich związków można nazwać "geometrią chemiczną". Omawiane policykliczne cząsteczki charakteryzują się dużą, wewnętrzną, wolną przestrzenią, co pozwala na kompleksowanie w ich wnętrzu cząsteczek gościa, małych anionów lub cząsteczek rozpuszczalnika.

6.2.1. Właściwości kompleksów makrocyklicznych z ligandami czternastoczłonowymi zawierających jedną i więcej jednostek makrocyklicznych w cząsteczce. wynikające ze struktury molekularnej

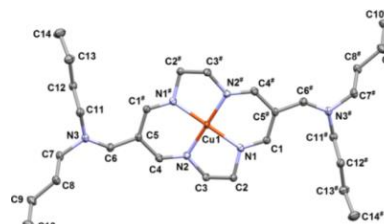
Rozwiązanie i udokładnienie struktur kompleksów: **14Ni₁Bu₂**, **14Cu₁Bu₂**, **14Ni₂C₇**, **14Ni₃C₂**, **14Cu₂C₃** dostarczyły cennych informacji na temat geometrii pierścieni i podstawników makrocyklicznych oraz upakowania molekuł w sieci krystalicznej. Ponadto, dane z pomiarów rentgenograficznych pozwoliły na ocenę wpływu przeciwjonu na upakowanie cząsteczek. Analiza strukturalna kryształów kompleksów bis- i trismakrocyklicznych umożliwiła wyznaczenie parametrów luk molekularnych i odległości pomiędzy centrami metalicznymi, wskazujących na możliwość lub brak wewnątrzcząsteczkowej komunikacji, a także na określenie konformacji łączników alkilowych oraz nieszywnych fragmentów molekuł.

Monomakrocykliczne kompleksy **14Ni₁Bu₂** i **14Cu₁Bu₂** krystalizują w grupie przestrzennej $P2_1/c$, w układzie jednoskośnym, jak również wykazują bardzo podobne upakowanie i topologię molekularną. Odległości Me-C wynoszą 1,847Å i 1,912Å, odpowiednio dla związku niklu(II) i miedzi(II), co jest charakterystyczne dla tego typu układów. Badania krystalograficzne wskazują, że pierścień makrocykliczny w kompleksach z ligandem czternastoczłonowym charakteryzuje się ułożeniem planarnym, co przedstawia rysunek 6.8. W kompleksie **14Ni₂C₄** oba makrocykliczne pierścienie przyjmują kształt litery U, a odległości pomiędzy centrami metalicznymi są znacznie większe niż w przypadku **16Ni₂C₃** i **16Cu₂C₃**.

A



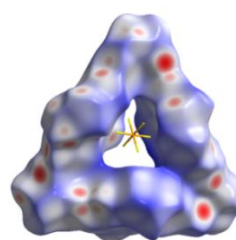
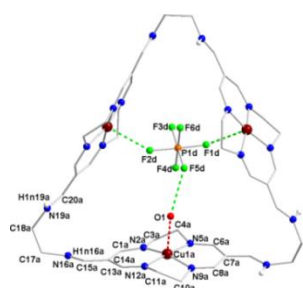
B



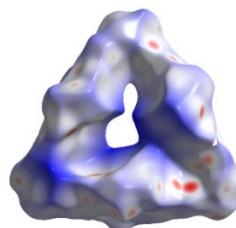
Rysunek 6.8. Struktury krystalograficzne monomakrocyklicznych kompleksów **14Ni₁Bu₂**(A) i **14Cu₁Bu₂** (B)

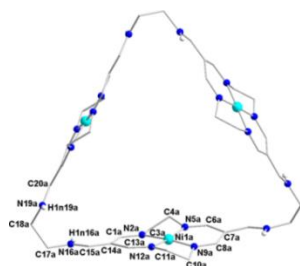
Pomimo słabej jakości otrzymanych kryształów, możliwe było również określenie struktury krystalograficznej dwóch związków, **14Cu₃C₂** i **14Ni₃C₂**. Oba związki są do siebie bardzo podobne i krystalizują w trójklinowej grupie przestrzennej $P\bar{1}$, w której można wyodrębnić wszystkie przeciwjony PF_6^- . W obu przypadkach na jedną cząsteczkę kompleksu przypadają trzy molekuły wody. Struktura krystalograficzna potwierdziła, że zarówno **14Cu₃C₂**, jak i **14Ni₃C₂**, składają się z trzech niemal identycznych podjednostek makrocyklicznych (rysunek 6.9). Jednak w przypadku **14Cu₃C₂** należy zauważyć, że jedna cząsteczka wody wchodzi do wnętrza kompleksu i koordynuje bezpośrednio do atomu miedzi tylko jednej podjednostki. Nie wpływa to w żaden sposób na odległości pomiędzy atomami Cu-N. Znaczącą różnicę pomiędzy **14Cu₃C₂** i **14Ni₃C₂** można zauważyć w odległościach pomiędzy atomami metalu centralnych. W przypadku kompleksu niklowego, odległości te są znacznie większe w porównaniu do układu miedzi(II).

A



B

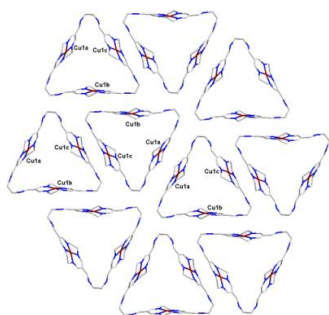




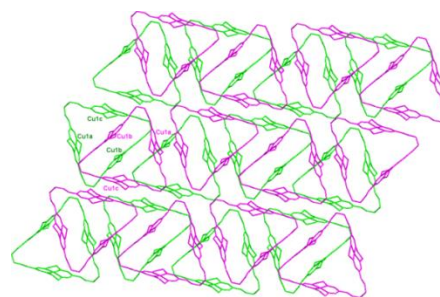
Rysunek 6.9. Struktury krystalograficzne trismakrocyklicznych kompleksów **14Cu₃C₂**(A) i **14Ni₃C₂** (B)

Prawdopodobnie spowodowane jest to obecnością molekuly wody i jonów PF₆⁻ we wnętrzu kompleksu, co zwiększa oddziaływanie pomiędzy jednostkami makrocyklicznymi, zmniejszając tym samym odległości między nimi. W **14Cu₃C₂** jon heksafluorofosforanowy połączony jest z dwoma jednostkami poprzez oddziaływania F⋯π, co pozwala na utworzenie wiązania wodorowego O-H⋯F, koordynującego cząsteczkę wody. Struktura krystalograficzna pozwoliła również na oszacowanie średnicy wnęki wewnątrz obu kompleksów, która wynosi około 6Å. Jednakowoż jej kształt odbiega od sferyczności (rysunek 6.9). Rysunki 6.10 A i B przedstawiają sposób ułożenia cząsteczek trójcentrowego kompleksu miedzi(II) w sieci krystalicznej. Odpowiednik nikłowy charakteryzuje się bardzo zbliżonym ułożeniem. Należy również zauważyć, że w obu strukturach **14Cu₃C₂** i **14Ni₃C₂** wspomniane jony PF₆⁻ łączą krawędzie cząsteczek makrocyklicznych w przesuniętych względem siebie warstwach (rysunek 6.10).

A



B

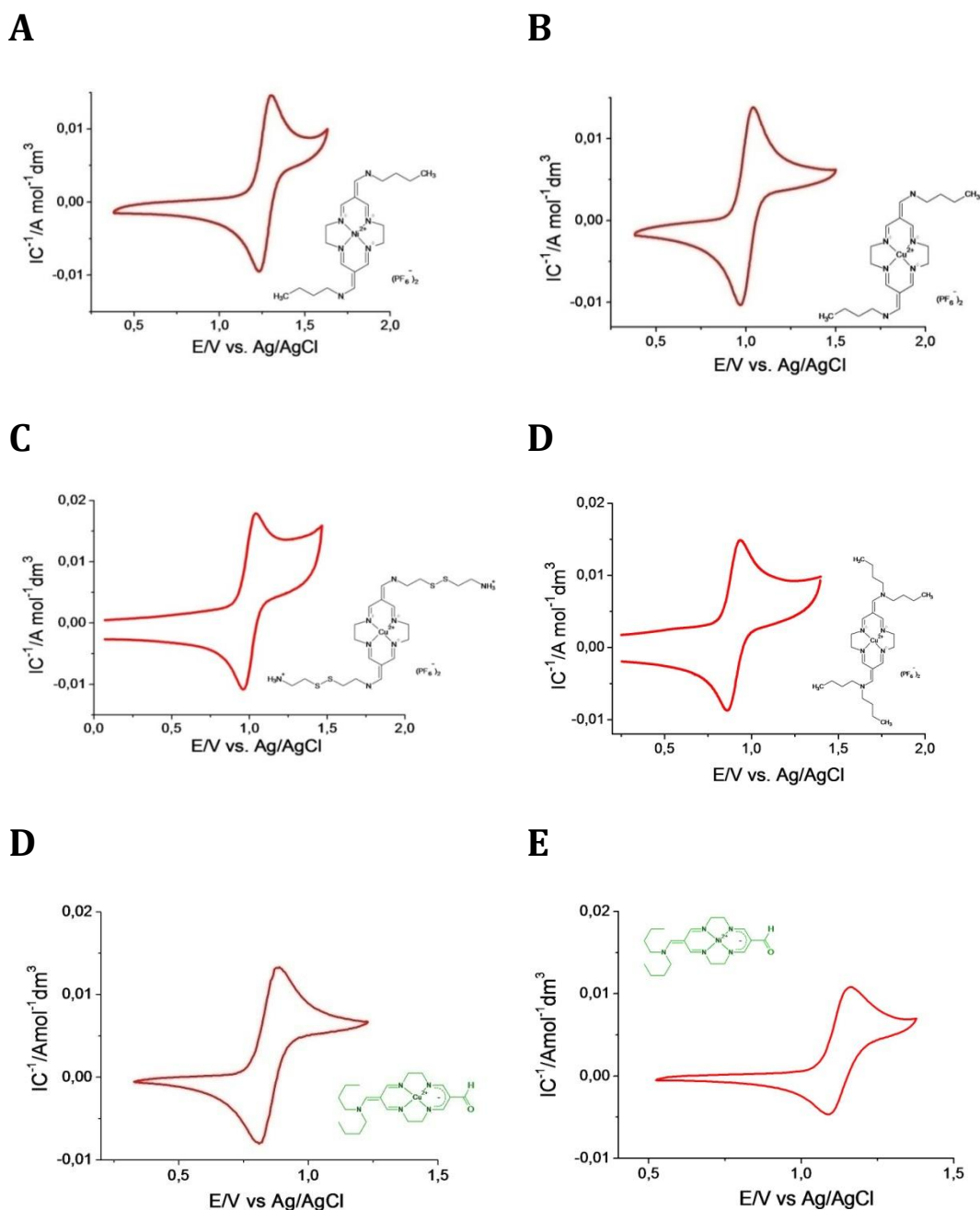


Rysunek 6.10. Ułożenie przestrzenne trismakrocyklicznych kompleksów **14Cu₃C₂**(A) i **14Ni₃C₂** (B)

6.2.2. Procesy elektrodowe kompleksów makrocyklicznych z ligandami czternastoczłonowymi zawierających od jednej do czterech jednostek cyklidenowych

6.2.2.1. Proste kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi zawierające jedną jednostkę makrocykliczną

Wszystkie związki tej grupy ulegają utlenianiu do kompleksu M(III). Układ pików voltamperometrycznych odpowiada odwracalnemu, gdyż różnice potencjałów $E_p - E_{p/2}$ oraz $E_{pa} - E_{pc}$ dla związków **14Ni₁Bu**, **14Cu₁Bu**, **14Cu₁Bu₂** i **14Cu₁SS**, mieszczą się w granicach 59–62mV (rysunek 6.11), a stosunek prądu katodowego do anodowego ma wartość bliską jedności.



Rysunek 6.11. Cykliczne krzywe voltamperometryczne zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II) i niklu(II), **14Cu₁Bu** (A),

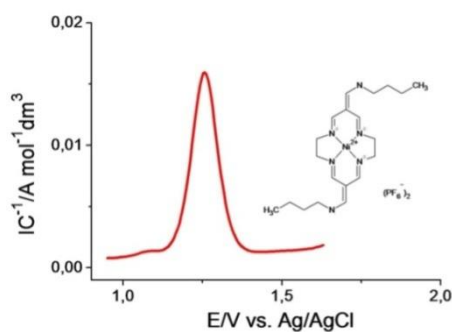
14Ni₁Bu (B), **14Cu₁SS** (C), **AldehydCu** (D), **AldehydNi** (E); elektrolit podstawowy - 0,1M TBAHFP/AN, $v=0,05V s^{-1}$

Potencjały formalne omawianych układów zebrałam w tabeli 6.5. Dla kationowych kompleksów z ligandem czternastoczłonowym nie można wyodrębnić etapu redukcji M(II) do M(I). Świadczy to o niestabilności formy Cu(I) i Ni(I), co odróżnia te układy od kompleksów z ligandem szesnastoczłonowym omawianych w rozdziale 6.1. Ponadto potencjały formalne procesów utleniania jonów miedzi są mniej dodatnie w porównaniu do kompleksów nikielu(II), odpowiednio 1,015 i 1,303V, odwrotnie niż w przypadku układów z ligandem szesnastoczłonowym. Oznacza to, że procesy elektrodowe azamakrocyclicznych związków silnie zależą od wielkości pierścienia makrocyclicznego otaczającego jon metalu centralnego. Jednostka cyklidenowa zbudowana z czterech atomów węgla jest zdecydowanie mniej giętka i trudniej dostosowuje się do wielkości jonu znajdującego się wewnątrz niej.

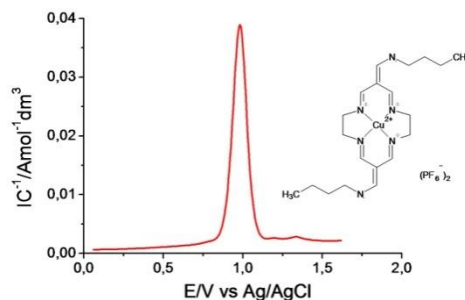
Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane techniką DPV, przedstawione na rysunku 6.12, potwierdzają odwracalny charakter procesów, gdyż szerokość piku w połowie wysokości dla wszystkich monomakrocyclicznych związków jest bliska wartości 90,7mV, przewidzianej dla procesów odwracalnych.

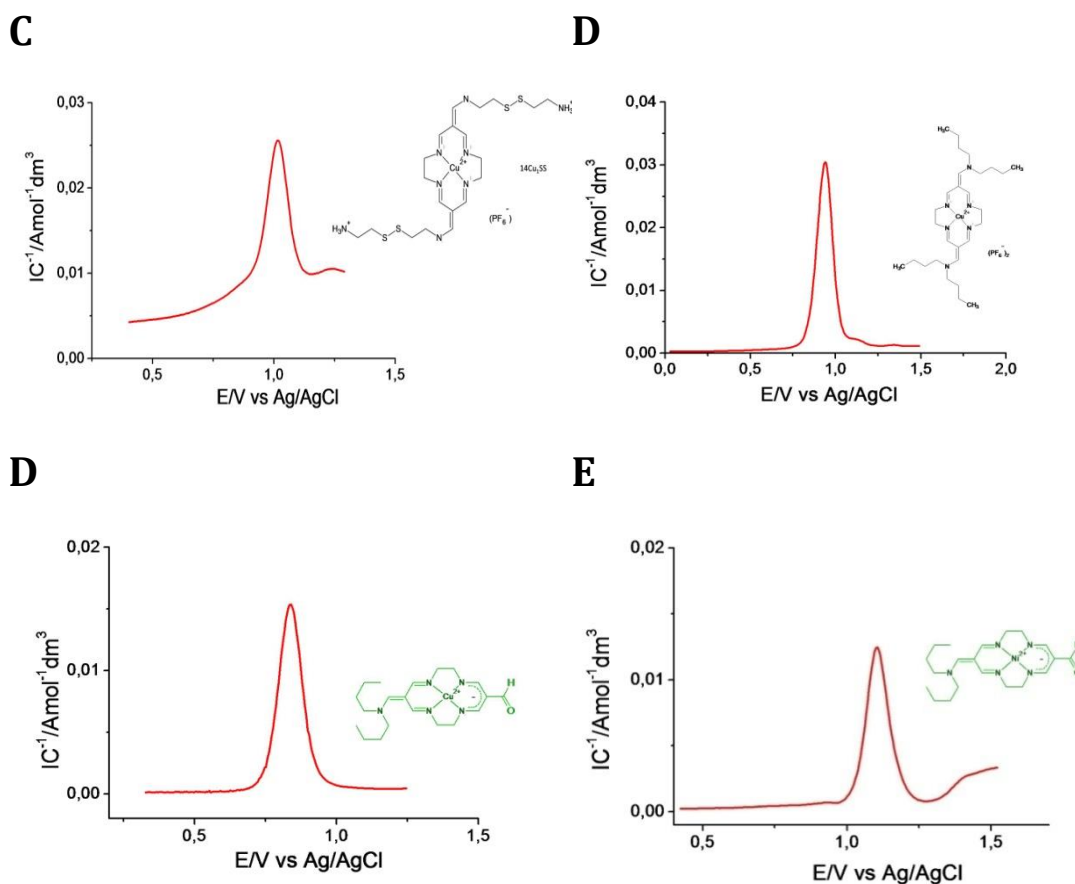
Szczególnym przypadkiem wśród omawianej grupy związków monomakrocyclicznych są w połowie naładowane układy z dwoma różnymi podstawnikami - dibutyłowym i grupą aldehydową. Cechą charakterystyczną związków **AldehydCu** i **AldehydNi**, których krzywe cykliczne i DPV przedstawione są na rysunku 6.12, jest przesunięcie się wartości potencjału formalnego procesu utlenienia jonu centralnego w stronę mniej dodatnich wartości w porównaniu do **14Cu₁Bu** i **14Ni₁Bu**. Przesunięcie to jest wynikiem zmniejszenia ładunku całkowitego cząsteczki w porównaniu do w pełni naładowanych układów miedzi(II) i nikielu(II), z +2 na +1. Powoduje to zmianę zachowania elektrodowego związków aldehydowych w kierunku obojętnych układów opisanych we wcześniejszych pracach naszego zespołu.^{50,51,52}

A



B





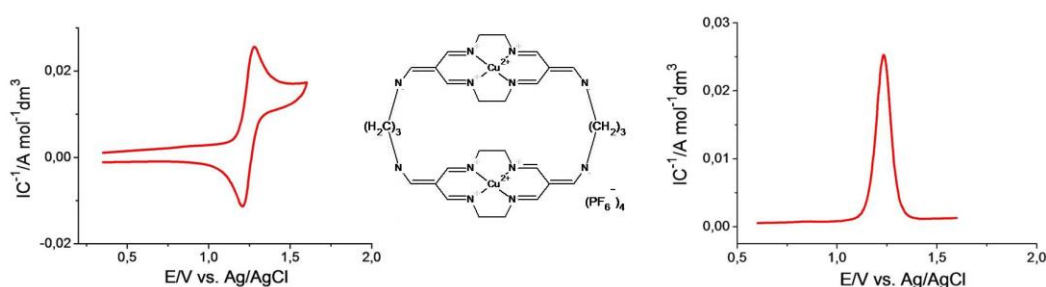
Rysunek 6.12. Krzywe voltamperometryczne otrzymane metodą pulsową różnicową zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklistego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II) i niklu(II), $14Cu_1Bu$ (A), $14Ni_1Bu$ (B), $14Cu_1SS$ (C), $AldehydCu$ (D), $AldehydNi$ (E); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $t_p=25ms$, $\Delta E=50mV$

6.2.2.2. Złożone kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi zawierające dwie jednostki makrocycliczne w pierścieniu

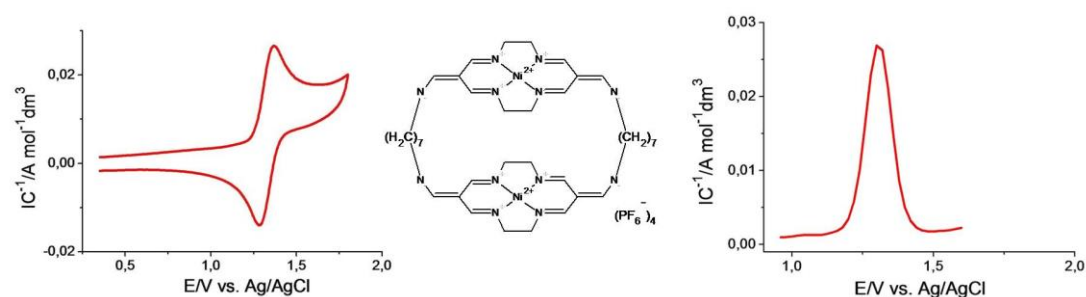
Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane metodami voltamperometrii cyklicznej i pulsowej różnicowej dla związków zawierających dwa centra elektroaktywne, odpowiednio miedzi(II) i niklu(II) przedstawione zostały na rysunku 6.13. Dwucentrowe kompleksy ($14Cu_2C_3$ i $14Ni_2C_3$) charakteryzuje prawie dwukrotne zwiększenie wartości prądu pikowego w porównaniu z odpowiednim monomakrocyclicznym związkiem ($14Cu_1Bu$ i $14Ni_1Bu$), co spowodowane jest reakcją wymiany elektronów jednocześnie na dwóch centrach elektroaktywnych. Zarówno w przypadku kompleksu miedzi(II), jak i niklu(II), potencjały formalne procesów utleniania jonu centralnego znajdują się przy bardziej dodatnich wartościach potencjałów niż w przypadku monomakrocyclicznych jednostek budulcowych opisanych

w poprzednim rozdziale, **14Cu₁Bu** i **14Ni₁Bu**. Jednocześnie stosunek prądów pików redukcji i utleniania jest bliski jedności, co świadczy o bliskim odwracalnym charakterze procesów elektrodowych dla wszystkich binuklearnych kompleksów. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane techniką pulsową różnicową potwierdziły odchylenia od odwracalności procesów elektrodowych (tabela 6.5). Szerokość pików w połowie jego wysokości jest bardzo zbliżona w przypadku **14Ni₂C₇** i **14Cu₂C₃** (odpowiednio 107 i 87mV) do teoretycznej wartości oczekiwanej dla 1-elektronowego procesu (wynoszącej 90,6mV), co sugeruje, że elektrony w bismakrocyklicznych kompleksach wymieniane są niezależnie na każdym centrum metalicznym.

A



B



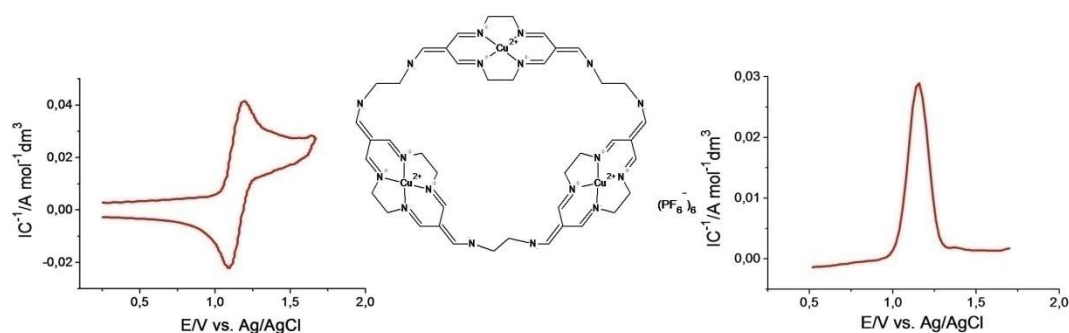
Rysunek 6.13. Cykliczne krzywe woltamperometryczne i krzywe DPV zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego dla kationowych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) zawierających dwie jednostki makrocykliczne w pierścieniu: **14Cu₂C₃**(A) i **14Ni₂C₃** (B); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $v=0,05\text{Vs}^{-1}$ (CV), $t_p=25\text{ms}$, $\Delta E=50\text{mV}$ (DPV)

6.2.2.3. Kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi zawierające trzy jednostki makrocykliczne

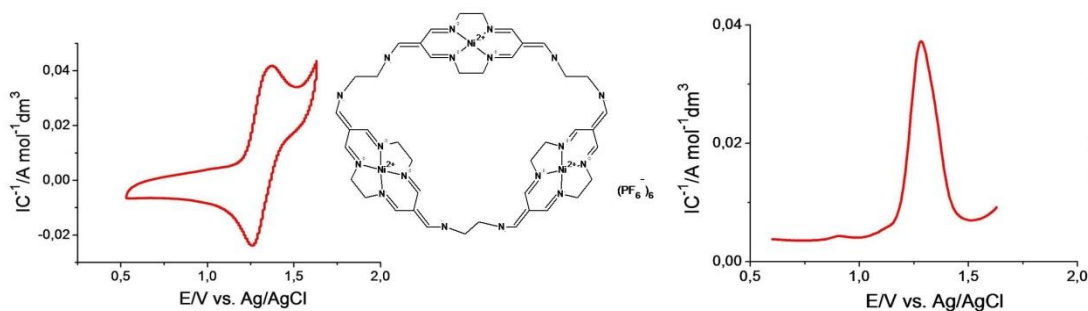
Woltamperogramy cykliczne dla kationowych trismakrocyklicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) - **14Cu₃C₂**, **14Ni₃C₂** i **14Ni₃C₆Me**, zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego zostały przedstawione

na rysunku 6.14. Krzywe cykliczne dla omawianych związków dały jedną odwracalną parę pików, związaną z wymianą trzech elektronów. Wartość prądów pików utleniania jest około 2.5 razy większa od **14Ni₁Bu** i **14Cu₁Bu**. (tabela 5). Biorąc pod uwagę jednocześnie zmniejszenie się współczynnika dyfuzji wraz ze wzrostem masy związku, otrzymywane wartości prądów pików odpowiadają wymianie trzech elektronów (rysunek 6.14). Oznacza to, że każde centrum elektroaktywne ulega utlenieniu w procesie jedno-elektronowym przy bardzo zbliżonym potencjale. W przypadku **14Ni₃C₂** oraz **14Cu₃C₂**, odległości pomiędzy centrami metalicznymi są niewielkie, co usztywnia strukturę związku, powodując, że centra metaliczne oddziałują ze sobą. Ma to odzwierciedlenie w szerokości pików rejestrowanego metodą różnicowej pulsowej voltamperometrii (DPV). Wartość ta w połowie wysokości pików jest dużo większa od wartości teoretycznej, 90,7mV (tabela 6.6). Inna sytuacja jest w przypadku **14Ni₃C₆Me**, w którym łączniki pomiędzy jednostkami cyklidenowymi złożone są z sześciu atomów węgla. Pozwala to na wyginanie się całej cząsteczki, przez co centra metaliczne mogą się od siebie oddalić na odległość wystarczająco dużą, żeby nie odczuwać swojej obecności. Świadczy o tym szerokość w połowie wysokości pików krzywej zarejestrowanej techniką voltamperometrii pulsowej różnicowej (rysunek 6.14, tabela 6.6), której wartość wynosi 88mV, czyli jest bardzo zbliżona do wartości teoretycznej (90,7mV) przewidzianej dla niezależnych centrów wymieniających jeden elektron.

A



B

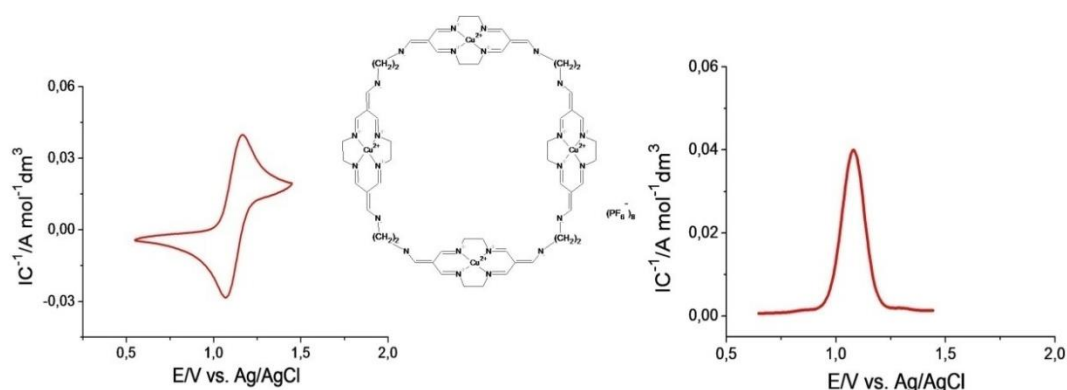


Rysunek 6.14. Cykliczne krzywe voltamperometryczne i krzywe DPV zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego dla kationowych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) zawierających trzy jednostki makrocykliczne w pierścieniu: **14Cu₃C₂** (A), **14Ni₃C₂** (B), **14Ni₃C₆Me** (C), elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $v=0,05Vs^{-1}$ (CV), $tp=25ms$, $\Delta E=50mV$ (DPV)

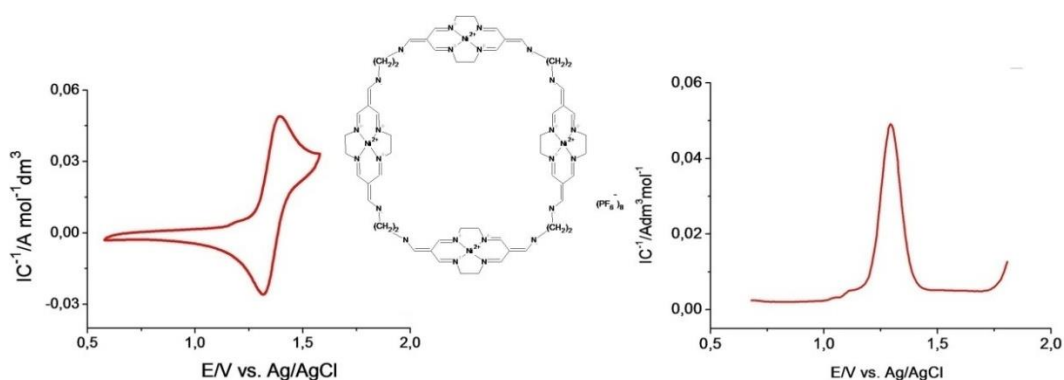
6.2.2.4. Kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi zawierające cztery jednostki makrocykliczne w pierścieniu

Na rysunku 6.15 A–C przedstawiłam voltamperometryczne krzywe cykliczne i zarejestrowane techniką voltamperometrii pulsowej dla trzech kompleksów tetraazamacrocyklicznych zawierających cztery jednostki cyklidenowe – **14Cu₄C₂**, **14Ni₄C₂** i **14Ni₄C₇**.

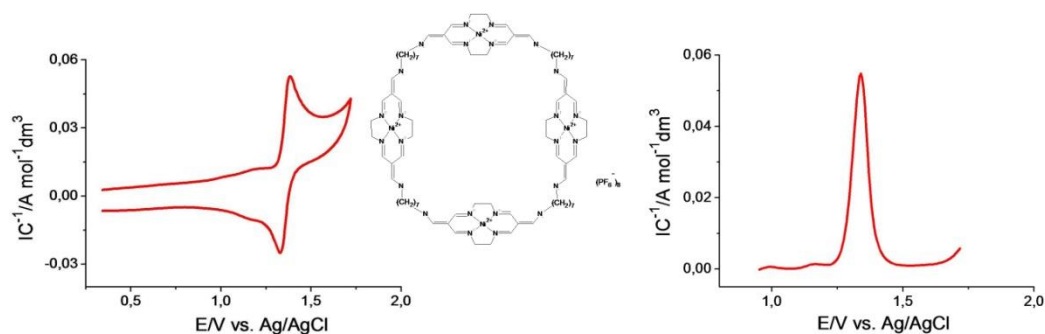
A



B



C



Rysunek 6.15. Cykliczne krzywe voltamperometryczne oraz krzywe DPVzarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklistego dla kationowych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) zawierających cztery jednostki makrocykliczne w pierścieniu, **14Cu₄C₂**(A), **14Ni₄C₂**(B), **14Ni₄C₇** (C); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $v=0,05Vs^{-1}$ (CV), $tp=25ms$, $\Delta E=50mV$ (DPV)

Potencjały pików mono- i bismakrocyklicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II), omówione w poprzednich częściach niniejszego rozdziału, stanowiące jednostki budulcowe dla bardziej złożonych układów czterocentrowych: **14Ni₄C₇**, **14Ni₄C₂** i **14Cu₄C₂**są przesunięte w stronę ujemnych wartości potencjałów w porównaniu do tetraazamacrocyklicznych związków zawierających cztery centra elektroaktywne w cząsteczce. Zatem właściwości donorowe centrów metalicznych ulegają osłabieniu wraz ze wzrostem liczby jednostek makrocyklicznych w molekuale. Oznacza to, że centra metaliczne w układach czterocentrowych są od siebie niezależne, bez względu na długość łącznika alkilowego pomiędzy jednostkami cyklidenowymi.

Parametry elektrochemiczne dla układów wielocentrowych badanych metodą voltamperometrii cyklicznej zebrane są w tabeli 6.5.

Interesujące jest, że w przypadku **14Ni₄C₇** szerokość pików zarejestrowanego z użyciem metody różnicowej pulsowej voltamperometrii w połowie wysokości jest znacznie mniejsza od wartości teoretycznej, wynoszącej w temperaturze pokojowej 90,7mV (tabela 6.6). Wskazuje to na występowanie oddziaływań przyciągających pomiędzy jonami metalu w jednostkach makrocyklicznych wynikających ze znaczącej elastyczności całej struktury. Długie, siedmiowęglowe łączniki pozwalają na "wyginanie" się cząsteczki, przez co centra metaliczne mogą się do siebie zbliżyć i oddziaływać ze sobą. Inna sytuacja dotyczy **14Cu₄C₂**, gdzie krótkie łączniki alkilowe pomiędzy jednostkami makrocyklicznymi zapobiegają zmianom strukturalnym i choć są krótsze niż łączniki siedmiowęglowe w **14Ni₄C₇**,nie pozwalają na takie zbliżanie się centrów elektroaktywnych. Odzwierciedleniem tej sytuacji jest kształt voltamperogramu zarejestrowanego metodą DPV (rysunek 6.15 C). Pik na krzywej przedstawionej na rysunku 6.15, którego szerokość w połowie wysokości wynosi 121mV, odpowiada jednoelektronowym procesom utleniania na każdym z centrów. Wartość prądu tego pików jest ponad trzy krotnie większa od prądu pików zarejestrowanego dla monomakrocyklicznego kompleksu

14Cu₁Bu. Wszystkie cztery atomy metalu w kompleksach **14Cu₄C₂** i **14Ni₄C₂** niezależnie podlegają procesom elektrodowym i będąc sztywno ulokowane w odpowiedniej odległości, nie oddziałują ze sobą.

Warto również zwrócić uwagę na wartości współczynników dyfuzji dla wszystkich układów o wzrastającej złożoności. Wraz z wprowadzaniem kolejnych jednostek cyklidenowych do kompleksów, rośnie ich masa molowa, co, zgodnie z założeniem, powoduje zmniejszenie się szybkości transportu molekuly z głębi roztworu do powierzchni elektrody, czego konsekwencją jest zmniejszenie się wartości współczynnika dyfuzji. Dla badanych związków mono-, di-, tri- i tetranuklearnych wartości współczynników dyfuzji maleją.

Tabela 6.5. Charakterystyka elektrochemiczna kompleksów makrocyclicznych miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi wynikająca z pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej

Związek	E _{pa} [V]	E _{pc} [V]	E ^{0'} [V]	E _{pa} -E _{pc} [mV]	D [cm ² s ⁻¹]
14Ni₁Bu	1,303	1,233	1,268	61	5,37·10 ⁻⁷
14Ni₂C₇	1,371	1,281	1,326	72	4,46·10 ⁻⁷
14Ni₃C₂	1,368	1,262	1,315	95	3,52·10 ⁻⁷
14Ni₃C₆Me	1,296	1,226	1,261	55	2,01·10 ⁻⁷
14Ni₄C₂	1,395	1,317	1,356	78	1,50·10 ⁻⁷
14Ni₄C₇	1,392	1,338	1,365	33	0,98·10 ⁻⁷
14Cu₁Bu	1,015	0,995	1,005	59	5,25·10 ⁻⁶
14Cu₁SS	1,042	0,964	1,003	62	5,85·10 ⁻⁶
14Cu₂C₃	1,279	1,209	1,244	53	2,12·10 ⁻⁷
14Cu₃C₂	1,146	1,048	1,097	82	6,44·10 ⁻⁷
14Cu₄C₂	1,163	1,069	1,116	89	3,62·10 ⁻⁸

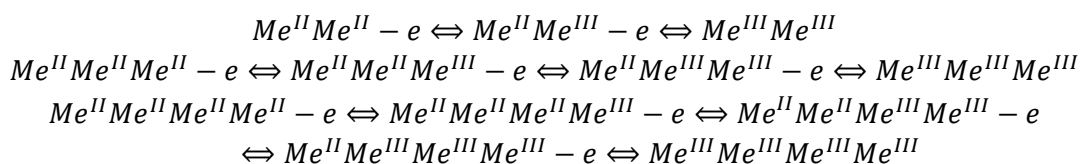
Tabela 6.6. Charakterystyka elektrochemiczna kompleksów makrocyclicznych miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi wynikająca z pomiarów metodą woltamperometrii pulsowej różnicowej

Związek	E_p [V]	$b_{1/2}$ [mV]
14Ni₁Bu	1,257	96
14Ni₂C₇	1,306	107
14Ni₃C₂	1,287	136
14Ni₃C₆Me	1,254	88
14Ni₄C₂	1,343	93
14Ni₄C₇	1,348	65
14Cu₁Bu	0,990	101
14Cu₁SS	1,018	93
14Cu₂C₃	1,232	87
14Cu₃C₂	1,159	140
14Cu₄C₂	1,270	121

Otrzymane wyniki elektrochemiczne pozwoliły na poznanie charakterystyki elektrochemicznej nowych, złożonych układów, o wzrastającej liczbie jednostek cyklidenowych w cząsteczce. Tak zróżnicowana liczba pierścieni makrocyklicznych (od jednego do czterech) jest unikalnym modelowym obiektem do badań elektrochemicznych. Warto zwrócić uwagę, iż postępująca złożoność omówionych związków nie wprowadza dużych odchyień od odwracalności procesów elektrodowych, jak również nie występują komplikujące reakcje chemiczne przed ani po przeniesieniu elektronu. Natomiast wartość prądów pików utlenienia i redukcji zależy tylko od liczby centrów elektroaktywnych i współczynnika dyfuzji. Na kształt krzywej wpływa także długość łącznika alkilowego między jednostkami makrocyklicznymi. Są to niezwykle rzadkie walory w układach tak złożonych.

6.2.2.5. Wyznaczanie stałej komproporcjonalności dla wielocentrowych azamakrocyklicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi

Analogicznie do kompleksów z ligandem szesnastoczłonowym wyznaczyłam wartości stałej komproporcjonalności, K_{com} , określającej miarę oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi i trwałość formy kompleksu o mieszanym stopniu utleniania. Proces elektROUTLENIECIA poszczególnych centrów dla wielocentrowych układów donorowo-akceptorowych został przedstawiony schematycznie w rozdziale 3.3. Proces elektROUTLENIECIA poszczególnych centrów dla układów di-, tri- i tetracentrowych przedstawia schemat 6.2.



Schemat 6.2. Procesy utleniania jonów metali w układach wielocentrowych

Wyznaczając wartości ΔE (z szerokości pików w połowie wysokości ($E_{pa} - E_{pa}/2$)) i korzystając ze wzoru 3.5 obliczyłam wartości stałych komproporcjonalności, które określają trwałość badanych układów, w których centra znajdują się na różnych stopniach utleniania. Wyniki zebrane zostały w tabeli 6.7. Na podstawie otrzymanych wartości można wnioskować, że dla dwu- i trójmakrocyklicznych układów z krótkimi łącznikami alkilowymi pomiędzy centrami (**14Ni₃C₂**, **14Cu₂C₃**, **14Cu₃C₂**) wartość stałej jest znacznie większa od wartości wyznaczonej teoretycznie, przewidującej układ z nieoddziałującymi centrami. Odzwierciedla to brak interakcji pomiędzy jednostkami makrocyklicznymi, a wręcz odpychanie pomiędzy nimi. Natomiast w przypadku **14Ni₃C₆Me**, pomimo dość długich łańcuchów alkilowych, nie występują w cząsteczce żadne oddziaływania, gdyż wyznaczona eksperymentalnie wartość $K_{com}(8,5)$ odpowiada teoretycznej stałej komproporcjonalności (9), wyznaczonej przez Flanagan i wsp. na podstawie układów poliferocenowych.¹⁰⁷

Tabela 6.7. Stałe komproporcjonalności wyznaczone dla kompleksów miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi na podstawie badań elektrochemicznych

Związek (liczba centrów elektroaktywnych w cząsteczce)	ΔE_{exp} [mV]	ΔE_t [mV]*	K_{com}	K_{com} teor
14Ni₂C₇ (n=2)	72	35,62	16,5	4
14Ni₃C₂ (n=3)	95	56,45	40,3	9
14Ni₃C₆Me (n=3)	55	56,45	8,5	9
14Ni₄C₂ (n=4)	78	71,24	20,8	16
14Ni₄C₇	33	71,24	3,6	16

(n=4)				
$14\text{Cu}_2\text{C}_3$	53	35,62	7,9	4
(n=2)				
$14\text{Cu}_3\text{C}_2$	82	56,45	24	9
(n=3)				
$14\text{Cu}_4\text{C}_2$	89	71,24	31,9	16
(n=4)				

$$\Delta E_{\text{exp}} = (E_{\text{pa}} - E_{\text{pa}/2})$$

ΔE_t - różnica potencjałów formalnych pomiędzy kolejnymi dwoma procesami przeniesienia pojedynczego elektronu przewidziane dla dwóch nieoddziałujących ze sobą centrów elektroaktywnych w cząsteczce.

Należy zwrócić szczególną uwagę na związek $14\text{Ni}_4\text{C}_7$, gdyż w tym przypadku K_{com} jest zdecydowanie mniejsza od wartości przewidzianej teoretycznie dla układu z czterema nieoddziałującymi centrami redoks wynoszącej 16, co oznacza, że jony niklu w jednostkach cyklidenowych oddziałują ze sobą, przez co forma związku o mieszanym stopniu utlenienia jest niestabilna. Każdy kolejny elektron jest zatem łatwiej przyłączany do cząsteczki niż pierwszy. Potwierdza to elastyczną strukturę czterocentrowego związku $14\text{Ni}_4\text{C}_7$ z długimi łącznikami alkilowymi. Wszystkie miedziowe kompleksy charakteryzuje natomiast wartość stałej komproporcjonalności większa od teoretycznej dla centrów nieoddziałujących, $K_{\text{com}}=4, 9, 16$, odpowiednio na układów dwu-, trzy- i czterocentrowych. Istnieją więc tylko słabe, odpychające interakcje między jednostkami makrocyclicznymi, co jest prawdopodobnie spowodowane ograniczoną przestrzenią wewnątrz układów i sztywnością całego układu wynikającymi z długości łączników alkilowych w cząsteczce.

6.2.2.6. Opracowanie metody tworzenia monowarstw tetraazamakrocyclicznego kompleksu miedzi(II) z ligandem czternastoczłonowym - $14\text{Cu}_1\text{SS}$ na powierzchni elektrod

Jeden z zsyntezowanych kompleksów z ligandem czternastoczłonowym naładowany, monomakrocycliczny kationowy kompleks miedzi(II) zawierał w strukturze mostki disiarczkowe, co umożliwiło wykorzystanie go w procesie samoorganizacji monowarstwy na stałym podłożu metalicznym. Poszukiwałam optymalnej metody pokrycia podłoża ze złota cząsteczkami tego kompleksu w celu uzyskania modyfikowanej elektrody do badań oddziaływań z innymi cząsteczkami w roztworze. Pierwszym sposobem była konwencjonalna procedura umieszczenia oczyszczonej elektrody w roztworze acetonitrylu

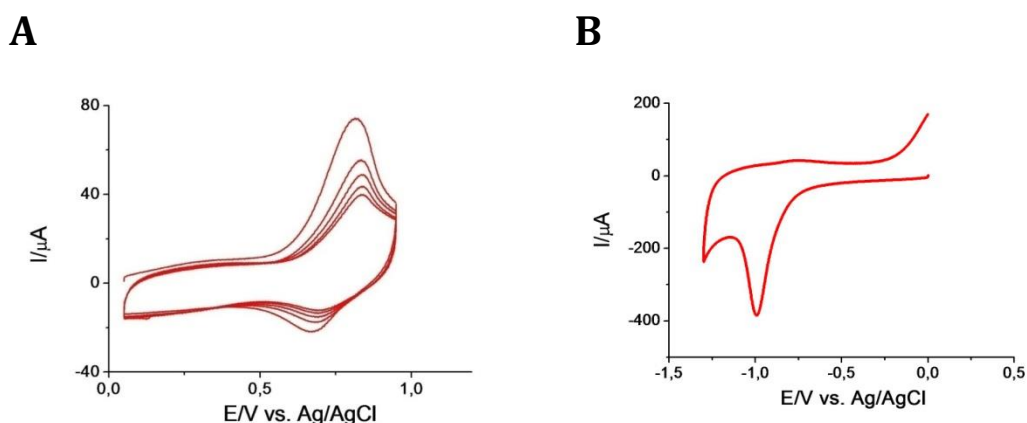
zawierającym disiarczkową pochodną **14Cu₁SS** o stężeniu 1mM. Unieruchomienie dodatnio naładowanych kompleksów na powierzchni elektrody złotej nie jest zwykle proste i wymaga zastosowania odpowiednio ujemnego potencjału podczas organizacji molekuł z roztworu.

Procesy samoorganizacji prowadziłam z roztworów o różnych stężeniach: od 1mM do 10mM, przez 12, 24 czy nawet 48 godzin. Dodatkowo wspomagałam proces tworzenia warstw wprowadzając molekuly nieelektroaktywnego alkanotiolu. W tym celu zastosowałam dwustopniową samoorganizację polegającą początkowo na adsorpcji makrocyklicznego kompleksu na złocie, a następnie adsorpcji heksanotiolu w celu uszczelnienia warstwy w miejscach niepokrytych przez kompleks. Inne podejście to samoorganizacja jednoczesna obu składników, ale z mieszanin cząsteczek kompleksu makrocyklicznego i heksanotiolu w różnych stosunkach molowych. Niezależnie od stężenia kationowego związku w roztworze do samoorganizacji, obecności molekuł alkanotiolu oraz czasu adsorpcji, nie udało się otrzymać woltamperogramów charakterystycznych dla cząsteczek trwale unieruchomionych poprzez kowalencyjne wiązanie z powierzchnią elektrody. Na efektywność procesu nie mogłam też wpływać zmianą użytego rozpuszczalnika, gdyż **14Cu₁SS** wykazywał zadowalającą rozpuszczalność jedynie w acetonitrylu. Słabo wykształcone sygnały dowodziły niezbyt efektywnej adsorpcji na elektrodzie. Zastosowanie dziesięciokrotnie bardziej stężonego roztworu elektrolitu podstawowego (1 M TBAHFP/AN), mające na celu minimalizację spadków omowych (IR), nie wpłynęło na poprawę kształtu sygnałów woltamperometrycznych rejestrowanych przy użyciu modyfikowanych elektrod. Skutecznym podejściem służącym pokryciu złotych substratów molekułami kationowych jedno-centrowych kompleksów okazało się odtworzenie procedury osadzania tiopeptydów, opisanej przez Kraatza i wsp.,¹⁹³ wymagającej przyłożenia do elektrody odpowiedniej wartości potencjału, połączonej z procedurą zaproponowaną przez Stoddarta i wsp.¹⁹⁴ polegającą na dodatku do roztworu 2-merkaptioetanolu, gwarantującego zniszczenie struktury mostka disiarczkowego i utworzenie grup terminalnych kompleksu w postaci grupy -SH, co ułatwiło zakotwiczenie związku na powierzchni złota.

Elektroosadzanie realizowałam umieszczając oczyszczoną elektrodę w 1mM roztworze **14Cu₁SS** rozpuszczonym w acetonitrylu z dodatkiem elektrolitu podstawowego (TBAHFP) oraz 2-merkaptioetanołem, stosując potencjał $E = -0,5V$ przez sześć godzin. Unieruchamianie molekuł kationowego związku przy ujemnym potencjale prowadziłam w atmosferze argonu, zapewniając stałe nasycanie roztworu gazem. Bez przyłożenia odpowiednio ujemnego potencjału molekuly disiarczkowej pochodnej kompleksu **14Cu₁SS**, posiadającej dodatni ładunek (+4), pozostawałyby w roztworze i nie wiązały się kowalencyjnie z atomami złota elektrody. Z przeprowadzonych przeze mnie

badań wynika jasno, że ładunek zgromadzony na ligandzie makrocyklicznym musi być skompensowany odpowiednim przeciwnym ładunkiem wytworzonym na powierzchni elektrody. Tak zastosowana metodologia prowadzenia elektroosadzania pozwoliła na przygotowanie na podłożu złotymstabilnych monowarstw, które następnie scharakteryzowałam elektrochemicznie. Aby zminimalizować prądy pojemnościowe w przypadku pokryć jednoskładnikowych, **14Cu₁SS**, próbowałam "uszczelnić" otrzymaną warstwę molekułami heksanotiolu, **C₆SH**. W tym celu umieszczałam elektrodę pokrytą monomakrocyklicznym kompleksem miedzi(II) w 1mM roztworze 1-heksanotiolu na jedną godzinę. Jednakże okazało się, że krótkie cząsteczki alkanotiolu nie tylko nie blokują powierzchni złota chroniąc ją przed utlenianiem, ale powodują zniszczenie monowarstwy.

Woltamperogramy zarejestrowane dla elektrody pokrytej warstwą utworzoną z molekuł **14Cu₁SS** przedstawione są na rysunku 6.16 A.



Rysunek 6.16. Cykliczna krzywa woltamperometryczna zarejestrowana przy użyciu elektrody złotej modyfikowanej molekułami kompleksu **14Cu₁SS** (A); elektrolit podstawowy - 0,1M TBAHFP/AN, czas samoorganizacji: 6h, $v=0,5Vs^{-1}$; cykliczna krzywa desorpcji monowarstwy zarejestrowana przy użyciu elektrody złotej modyfikowanej molekułami kompleksu **14Cu₁SS** (B); elektrolit podstawowy - 0,5M KOH/H₂O, $v=0,05Vs^{-1}$

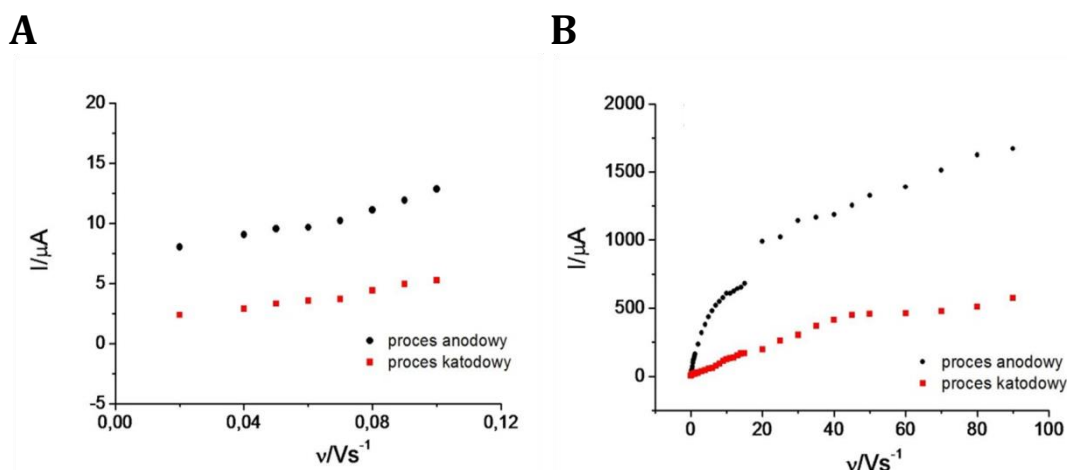
Można zauważyć (rysunek 6.16 A), że sygnały anodowe, mające szerokość połówkową 66 mV, są węższe w porównaniu z teoretyczną wartością definiowaną dla idealnego układu redoks na powierzchni (szerokość pików w połowie wysokości, $b_{1/2}= 90,7/n$ mV w temperaturze pokojowej). Pik katodowy ma też ładunek mniejszy niż anodowy czyli po utlenianiu część molekuł jest nieaktywna elektrodowo. Zwężenie pików może być zarówno efektem występowania wewnątrzcząsteczkowych przyciągających oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi, jak i różnych orientacji molekuł w monowarstwie. Wartości prądów pików procesów elektrodowych wzrastają wraz ze zwiększeniem się szybkości polaryzacji, co przewidziane jest dla cząsteczek elektroaktywnych unieruchomionych na elektrodzie.

W tabeli 6.8 zestawiałam parametry charakteryzujące monowarstwę utworzoną z kompleksu **14Cu₁SS** na elektrodzie złotej. Uwzględniłam wartość potencjału formalnego (E^0), stężenia powierzchniowego zaadsorbowanego związku (Γ) oraz powierzchni zajmowanej przez jedną molekułę kompleksu miedzi(II) związanego kowalencyjnie z elektrodą (A_1). Dodatkowo przeprowadziłam desorpcję **14Cu₁SS** tworzącego monowarstwę w 0,5M NaOH, co umożliwiło mi pomiar, drugim sposobem, stężenia powierzchniowego związku tiolowego na elektrodzie.

Tabela 6.8. Charakterystyka elektrochemiczna warstwy zawierającej kompleks makrocykliczny miedzi(II) **14Cu₁SS**

E^0 [V]	Γ [molcm ⁻²] a	A_1 [Å ² /cząst.]
0,79	$1,62(\pm 0,17) \cdot 10^{-10}$	99(±8,4)

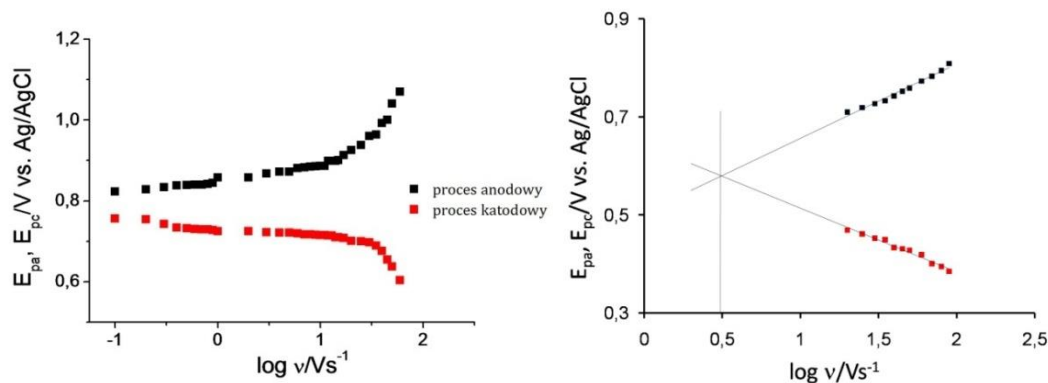
Rysunek 6.17 obrazuje zależność natężenia prądu elektrotleniania i elektroredukcji kompleksu azamacrocyklicznego **14Cu₁SS** unieruchomionego na powierzchni złota od szybkości zmiany potencjału.



Rysunek 6.17. Natężenie prądu pików w funkcji szybkości zmiany potencjału uzyskane dla elektrody złotej zmodyfikowanej makrocyklicznym kompleksem metalu przejściowego **14Cu₁SS**, elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN

Natężenie prądu pików voltamperometrycznych wzrasta w przybliżeniu liniowo wraz ze wzrostem szybkości zmiany potencjału, dla bardzo wysokich szybkości odbiega od liniowości ze względu na ograniczenia transportu ładunku przez warstwę (rysunek 6.17 A). Zachowanie zilustrowane na rysunku 6.18 B świadczy o tym, że przy dużych wartościach v (gdy v przekracza wartość 12Vs⁻¹) nie wszystkie centra redoks ulegają reakcji elektrodowej. Obserwowane zależności wskazują, że monowarstwy badanego kompleksu są trwale zakotwiczone na elektrodzie, a w układzie zachodzą procesy redoks zbliżone do odwracalnych. Cykliczne krzywe voltamperometryczne zarejestrowane przy niskich v mają kształt zbliżony do pików powierzchniowych. Wraz ze wzrostem

szybkości polaryzacji sygnały utleniania i redukcji tracą wyraźnie symetrię względem osi potencjałów, ulegają rozsunięciu (pik anodowy w kierunku bardziej dodatnich, katodowy w stronę ujemnych wartości potencjału) i nabierają cech układu nieodwracalnego. Gdy szybkość zmiany potencjału jest wyższa niż 17Vs^{-1} , rozseparowanie sygnałów anodowych i katodowych staje się coraz większe, także w warunkach kompensacji spadków omowych w roztworze.

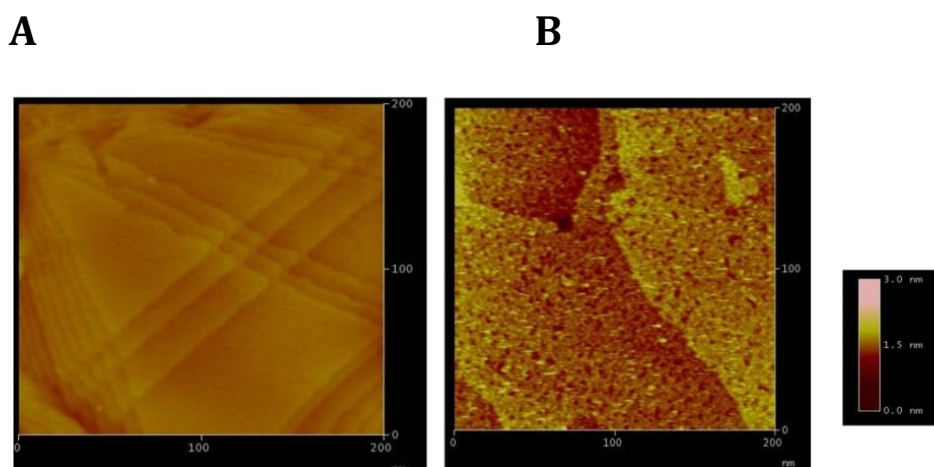


Rysunek 6.18. Wykresy zależności potencjałów pików anodowego i katodowego od logarytmu z szybkości zmiany potencjału uzyskane dla elektrod złotych pokrytych monowarstwą monomakrocyklicznego kompleksu Cu(II) , **14Cu₁SS**

Na podstawie wykresów zależności E_{pa} , E_{pc} vs. $\log v$ (rysunek 6.18) wyznaczyłam szybkość zmiany potencjału w miejscu przecięcia dwóch asymptot ($v=v_a=v_c$), wynoszącą $22,6\text{Vs}^{-1}$. Współczynniki przeniesienia elektronu przez monowarstwy podczas utleniania i redukcji, $\alpha_{utl.}$ i $\alpha_{red.}$, zostały obliczone z nachylenia prostych poprowadzonych przez punkty układające się w liniową zależność potencjałów pików od szybkości polaryzacji. Otrzymałam następujące wartości tych współczynników: $\alpha_{utl.}=0,17$ i $\alpha_{red.}=0,82$ dla procesu elektrodowego monowarstw mieszanych kompleksu miedzi(II) i heksanotiolu. Wykorzystując wzory 4.22 i 4.33 przytoczone w rozdziale 4.1.3 oraz wyznaczone parametry $\alpha_{utl.}=0,17$ i $\alpha_{red.}=0,82$, obliczyłam stałe szybkości przeniesienia elektronu dla reakcji utleniania i redukcji. Wartość standardowej stałej szybkości transportu elektronu, k_{ET} wynosi $62,3(\pm 1,75)\text{s}^{-1}$. Obliczone stałe k_{ET} traktuje się jako wartości przybliżone, z uwagi na stosowanie metody voltamperometrii cyklicznej i wkład, przy wyższych szybkościach zmiany potencjału, nieskompensowanych dokładnie spadków omowych.

Topografię elektrod pokrytych warstwami zobrazowano metodą STM. Obrazy otrzymane przez dr hab. Sławomira Sęka przedstawione są na rysunku 6.19. Zostały one uzyskane (A) dla czystej elektrody złotej oraz (B) dla powierzchni elektrodopokrytej jednoskładnikową monowarstwą zbudowaną z molekuł kationowego, elektroaktywnego monomakrocyklicznego kompleksu miedzi(II), **14Cu₁SS**. Niezmodyfikowana elektroda złota na rysunku 6.19A charakteryzuje się płaskimi w skali atomowej tarasami o trójkątnym kształcie,

co jest typowe dla struktury Au(111) o heksagonalnym ułożeniu atomów złota na powierzchni. Różnica wysokości pomiędzy poszczególnymi tarasami wynosi około $2,5\text{\AA}$, zatem odpowiada w przybliżeniu średnicy pojedynczego atomu złota. Wynik obrazowania STM pozwala stwierdzić, że struktura powierzchni substratu jest dobrze zdefiniowana i cechuje się wysokim stopniem uporządkowania atomów metalu. rysunek 6.19B przedstawia analogiczną powierzchnię złota zmodyfikowaną monowarstwą związku $14\text{Cu}_1\text{SS}$. Nadal wyraźnie widoczne są tarasy, których granice oddzielają jednoatomowe schodki o takiej samej wysokości jak poprzednio. W tym przypadku tarasy jednak wykazują mniej jednorodną strukturę i można zaobserwować na niej ciemniejsze miejsca odpowiadające wgłębieniom w obrazowanej powierzchni. Ich średnica waha się w granicach od jednego do kilku nanometrów, natomiast głębokość odpowiada średnicy pojedynczego atomu złota, co dowodzi, że są to defekty w samym substracie, a nie w monowarstwie. Obecność takich defektów jest charakterystyczna dla monowarstw tiolowych oraz disiarczkowych pochodnych ulegających chemisorpcji na powierzchni złota. W wyniku adsorpcji lokalnie powstają defekty w substracie będące wynikiem wytrawiania złota przez siarkę (tzw. *etching pits*). Proces ten zatrzymuje się po uzyskaniu uporządkowanej warstwy.¹⁹⁵ Efekt wytrawiania złota przez związki tiolowe był wielokrotnie opisywany w literaturze i obecnie często stanowi podstawę dla weryfikacji pokrycia powierzchni złota monowarstwą tiolanów.¹⁹⁶ Mechanizm tego procesu zakłada mobilność kompleksów złożonych z atomów złota związanych z alkanotiolem, w wyniku czego ulegają one rozpuszczeniu, przechodząc do roztworu lub przemieszczają się w inny rejon powierzchni. Wspomniana mobilność wynika z dążenia do minimalizowania energii poprzez obniżenie naprężeń powierzchniowych.¹⁹⁵ Zatem obraz STM na rysunku 6.19B może stanowić potwierdzenie skutecznej chemisorpcji cząsteczek $14\text{Cu}_1\text{SS}$, w wyniku której powstała gęsto upakowana monowarstwa tiolanowa.



Rysunek 6.19. Obrazy STM topografii powierzchni elektrod złotych: niezmodyfikowanej (A) i zmodyfikowanej monowarstwą $^{14}\text{Cu}_1\text{SS}$ (B), warunki pomiaru: różnica potencjałów, $\Delta E=1\text{V}$, wartość prądu tunelowania, $I=70\text{pA}$

Podsumowanie

Opisując powyższe wyniki eksperymentalne wykazałam, że w serii nowych tetraazamakrocyclicznych związków miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi jony metali przejściowych ulegają jednoelektronowym procesom redoks. W przypadku kompleksów miedzi(II) potencjały formalne układów są zawsze bardziej ujemne od potencjałów niklowych odpowiedników, co związane jest z silniejszymi właściwościami donorowymi atomu miedzi. Długość łącznika alkilowego łączącego jednostki makrocycliczne, jak również ich liczba stanowiły znaczący aspekt decydujący o właściwościach otrzymywanych układów. Wzrost długości mostka węglowego skutkuje zmianami w oddziaływaniach występujących pomiędzy jednostkami cyklidenowymi. Natomiast wzrost liczby centrów metalicznych w cząsteczce powoduje między innymi zwiększenie się wartości prądów dla zachodzących procesów redoks w cząsteczkach kompleksów makrocyclicznych.

Badania elektrochemiczne skorelowane z analizą rentgenograficzną i spektroskopową pozwoliły między innymi na zróżnicowanie kompleksów pod względem właściwości donorowo-akceptorowych, a co za tym idzie, zostały wykorzystane w dalszych eksperymentach jako cykliczne związki z deficytem elektronów do wiązania π -donorowych molekuł i tworzenia układów rotaksanowych w roztworze. Porównując badane związki z omówionymi w rozdziale 6.1 kompleksami z ligandami szesnastoczłonowymi można zauważyć, że w przypadku układów z ligandem czternastoczłonowym procesy elektrodowe kompleksów miedziowych zachodzą przy mniej dodatnich potencjałach niż kompleksów niklowych, czyli odwrotnie niż w przypadku związków z ligandem szesnastoczłonowym. Dodatkowo, w przypadku kompleksów zawierających jednostki cyklidenowe zbudowane z czterech atomów węgla, jony miedzi(II) i niklu(II) utleniają się odpowiednio, przy bardziej ujemnych i dodatnich wartościach potencjałów w porównaniu do układów o większym pierścieniu makrocyclicznym. Wielkość jednostki cyklidenowej ma również znaczenie w trwałości jonu metalu na różnym stopniu utlenienia. Jak już wspomniałam, w układach z ligandem szesnastoczłonowym obserwowałam odwracalne procesy elektrodowe zarówno utleniania M(II)/M(III) , jak i redukcji M(II)/M(I) . Omówione w poniższym rozdziale

kompleksy z ligandami czternastoczłonowymi, ze względu na ograniczenia geometryczne, nie stabilizują układu z jodem metalu na +1 stopniu utlenienia.

Dużym osiągnięciem było opracowanie metody samoorganizacji kationowej disiarczkowej pochodnej monomakrocyklicznego kompleksu miedzi(II) na elektrodzie złotej, gdyż obdarzone ładunkiem struktury trudno efektywnie zaadsorbować na elektrodzie. Wykorzystując opracowaną przeze mnie metodę adsorpcji kompleksu wspomaganej potencjałowo, uzyskuje się stabilne monowarstwy związku makrocyklicznego na elektrodzie złotej. Warto zaznaczyć, że unieruchamianie tego typu molekuł na powierzchni substratu złotego powinno być prowadzone przy ograniczonym dostępie powietrza, aby przeciwdziałać tworzeniu dwu- i multiwarstw i zapewnić pionową orientację cząsteczek na elektrodzie. Obrazy mikroskopowe uzyskane przy użyciu metody skaningowej tunelowej mikroskopii pokazały topografię modyfikowanych elektrod. Dowiodły, że cząsteczki **14Cu₁SS** adsorbują się na powierzchni złota w formie domen dwuwymiarowych, których wysokość odpowiada wymiarom pojedynczej molekuly.

Jakość uzyskanych przeze mnie pokryć kompleksem miedzi(II) pozwoliła na wyznaczenie stałych szybkości przeniesienia elektronu przez monowarstwy i charakterystykę procesów zachodzących na powierzchni złota. Makrocykliczny kompleks zakotwiczony na powierzchni stanowi monowarstwę o właściwościach π -donorowych, dzięki czemu został wybrany do tworzenia układów splecionych na powierzchni elektrody, co omówiłam w kolejnym rozdziale niniejszej rozprawy.

6.2.3. Zastosowanie kompleksów miedzi(II) i niklu(II) z ligandami czternastoczłonowymi

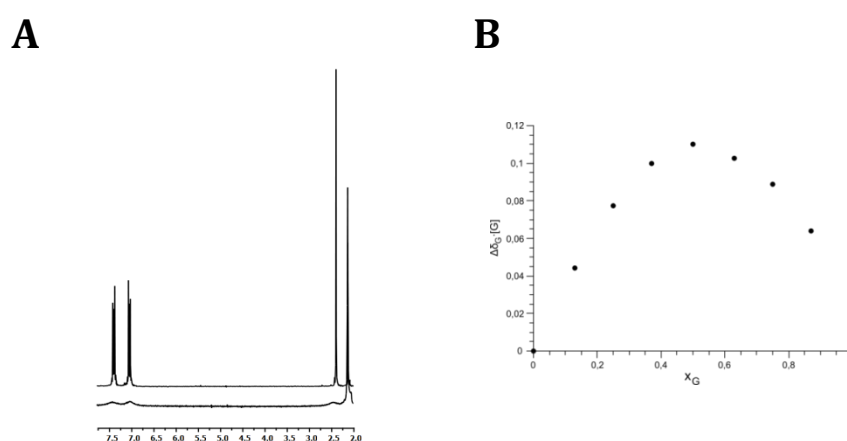
W rozdziale 3.2 w części literaturowej opisałam wybrane związki makrocykliczne z centrum koordynacyjnym typu N₄ oraz ich możliwe zastosowania. W swojej pracy wykorzystałam tego typu układy do kompleksowania małej cząsteczki gościa, w tworzeniu układów splecionych w roztworze oraz na powierzchni elektrod złotych. Zastosowanie skompleksowanych metali przejściowych, takich jak miedź czy nikiel, jako elementów przełączników molekularnych byłoby niezwykle korzystne. Po pierwsze, związki te zawierają centra metaliczne mogące występować na różnych stopniach utlenienia. Dodatkowo nie występują problemy związane z tworzeniem się rodników organicznych w trakcie reakcji elektrodowych. Podwójne wiązania występujące w płaskich, czternastoczłonowych pierścieniach chelatowych są zdelokalizowane, więc mogą być wykorzystywane do oddziaływań typu π - π . Bismakrocykliczne nienasycone, ubogie w elektrony kompleksy miedzi(II) i niklu(II) oraz odpowiedni eter koronowy wykorzystano

wcześniej w naszym zespole do tworzenia katenanów.⁵⁴ W tym przykładzie, który opisałam szczegółowo na stronie 29, katenan odgrywał rolę przełącznika molekularnego sterowanego potencjałem.

6.2.3.1. Oddziaływanie z 9,10-dimetylotryptycenem

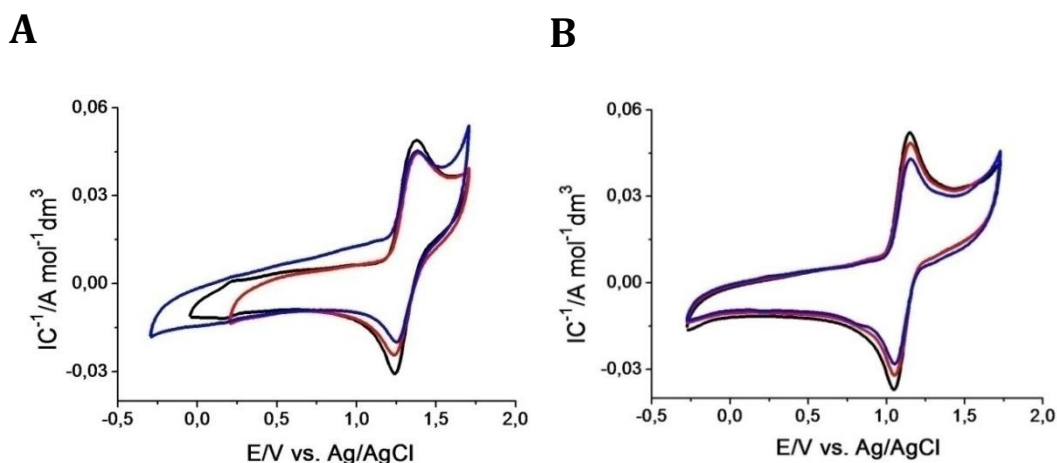
Poznanie i określenie właściwości elektrochemicznych oraz strukturalnych omawianej grupy związków pozwoliło mi na wybranie układów odpowiednich do wiązania 9,10-dimetylotryptycenu jako przykładowego gościa dla bismakrocyclicznego gospodarza.

Możliwość powstawania połączeń pomiędzy bismakrocycliczną, cyklidenową cząsteczką gospodarza i bogatą w π -elektrony aromatyczną molekułą gościa stwierdzono w badaniach metodą ^1H NMR i opisano w wczesnych pracach Buscha i wsp.¹⁹⁷ Założono, że cząsteczka 9,10-dimetylotryptycenu ma odpowiedni kształt i wielkość, aby wnikać we wnękę $14\text{Cu}_3\text{C}_2$ i $14\text{Ni}_3\text{C}_2$. Widma ^1H NMR 9,10-dimetylotryptycenu^{198,199} uległo znacznemu poszerzeniu w obecności paramagnetycznej cząsteczki $14\text{Cu}_3\text{C}_2$ (rysunek 6.20). Nie obserwowano takich zmian w przypadku podobnych, lecz trochę większych molekuł jak trifenylfosfina czy trietylofenon. Stechiometrię kompleksu gość-gospodarz utworzonego pomiędzy 9,10-dimetylotryptycenem a $14\text{Ni}_3\text{C}_2$ wyznaczono metodą Joba.²⁰⁰ Spowodowane kompleksowaniem przesunięcie widma ^1H NMR protonów cząsteczki gościa zostało przedstawione w funkcji zmiany ułamka molowego gospodarza przy zachowaniu stałego całkowitego stężenia. Stała wiązania wyznaczona na podstawie miareczkowania ^1H NMR dla niklowego kompleksu i 9,10-dimetylotryptycenu wynosi $K_{\text{assoc}}=168(\pm 35)^{201}$.



Rysunek 6.20. Widmo 9,10-dimetylotryptycenu (górne widmo) i mieszanina 1:1 z $14\text{Cu}_3\text{C}_2$ (dolne widmo) w CD_3CN (A) oraz wykres Job'a dla mieszaniny $14\text{Ni}_3\text{C}_2$ i 9,10-dimetylotryptycenu w CD_3CN (B)

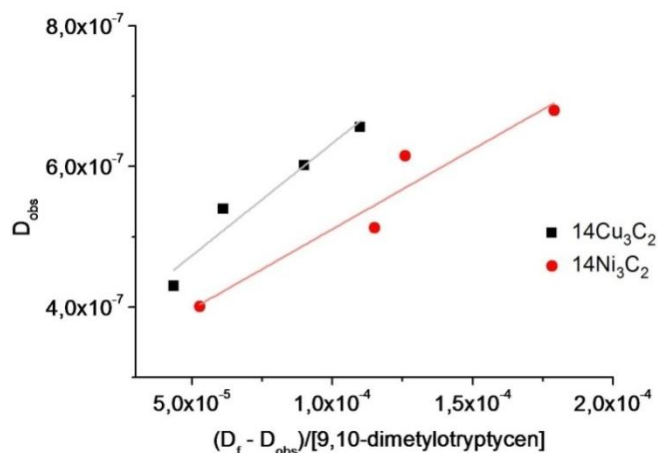
Tworzenie powyższych kompleksów typu gość-gospodarz potwierdziłam badaniami elektrochemicznymi w roztworze. Jak już wcześniej wspomniałam, cząsteczka 9,10-dimetylotryptycenu idealnie pasuje do wnęki utworzonej przez cykliczne układy, $14\text{Cu}_3\text{C}_2$ i $14\text{Ni}_3\text{C}_2$. Po wprowadzeniu metylowej pochodnej tryptycenu do roztworu zawierającego odpowiedni związek tetraazamakrocykliczny, obserwowano spadek wartości prądów pików utleniania (rysunek 6.21). Jest to wynikiem zmniejszenia się współczynnika dyfuzji (D) spowodowanego powstaniem nowego połączenia. Na podstawie zmian w wartościach współczynnika dyfuzji, wykorzystując równanie Danga¹⁸⁴ ($D_{obs} = (D_f - D_{obs}/K_s \cdot [\text{tryptycenu}]) + D_c$) wyznaczyłam stałe wiązania (K_{assoc}) pomiędzy komponentami, które wynosiły odpowiednio dla $14\text{Cu}_3\text{C}_2$ i $14\text{Ni}_3\text{C}_2$, $322(\pm 27)$ i $454(\pm 42)$. Aby wyznaczyć wartość K_{assoc} należy wykonać wykres zależności obserwowanego współczynnika dyfuzji w funkcji różnicy pomiędzy współczynnikiem dyfuzji nieskompleksowanego związku i współczynnika dyfuzji obserwowanego w trakcie dodawania tryptycenu, dzielone przez stężenie gościa (rysunek 6.22). Z nachylenia krzywej otrzymujemy wartości $1/K_{assoc}$ wynoszące $3,11 \cdot 10^{-3}$ i $2,20 \cdot 10^{-3}$, odpowiednio dla $14\text{Cu}_3\text{C}_2$ i $14\text{Ni}_3\text{C}_2$.



Rysunek 6.21. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane na elektrodzie węglowej $14\text{Ni}_3\text{C}_2$ w nieobecności (czarna krzywa) i w obecności 9,10-dimetylotryptycenu w stosunku 1:10 (czerwona krzywa) i 1:20 (niebieska krzywa) (A) i $14\text{Cu}_3\text{C}_2$ w nieobecności (czarna krzywa) i w obecności 9,10-dimetylotryptycenu w stosunku 1:10 (czerwona krzywa) i 1:20 (niebieska krzywa)(B), w 0,1M TBAHPF/AN, $v=0,2\text{Vs}^{-1}$

Łatwo zauważyć, że otrzymane wartości stałych K_{assoc} są nieznacznie wyższe od otrzymanych z wykorzystaniem metody spektroskopii NMR, co można tłumaczyć obecnością elektrolitu podstawowego podczas pomiarów elektrochemicznych. Acetonitryl, zawierający sól elektrolitu podstawowego, ułatwia wnikanie cząsteczki 9,10-dimetylotryptycenu z roztworu do wnętrza wnęki makrocykla. Dla porównania wykonano również eksperyment z wykorzystaniem bardziej hydrofilowych, naładowanych jonów

cytrynianowych, które nie spowodowały jednak zmian na woltamperogramach rejestrowanych dla $^{14}\text{Cu}_3\text{C}_2$ i $^{14}\text{Ni}_3\text{C}_2$, czyli nie wnikały do wnętrza cząsteczki gospodarza.



Rysunek 6.22. Wykres zależności współczynnika dyfuzji w funkcji różnicy pomiędzy współczynnikiem dyfuzji nieskompleksowanego związku $^{14}\text{Ni}_3\text{C}_2$ lub $^{14}\text{Cu}_3\text{C}_2$ i współczynnika dyfuzji obserwowanego w trakcie dodawania tryptycenu dzielone przez stężenie gościa

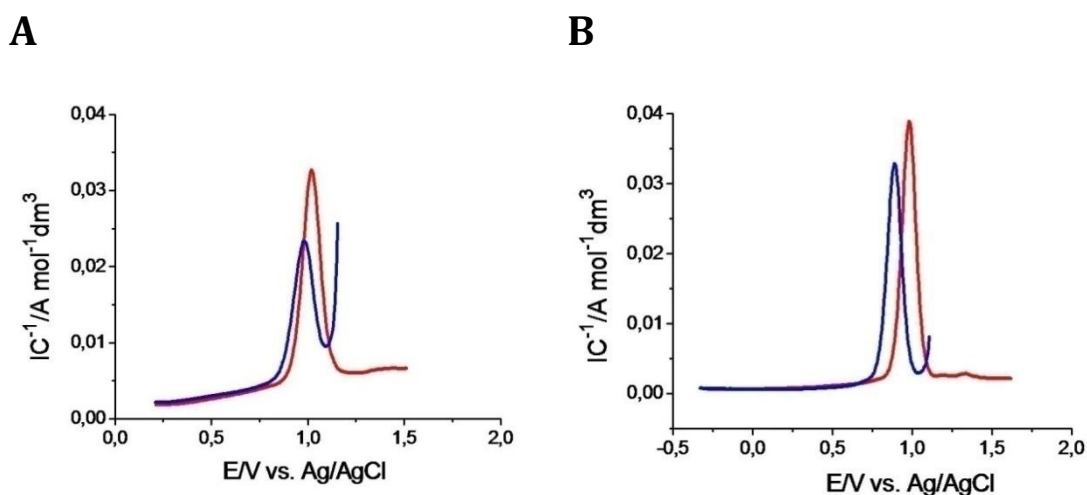
6.2.3.2. Układy splecione - pseudorotaksany

Do konstrukcji pseudorotaksanu wybrałam kationowe monomakrocycliczne kompleksy miedzi(II) z ligandem czternastoczłonowym, $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}$, $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}_2$ i $^{14}\text{Cu}_1\text{SS}$, aby pełniły rolę osi, a jako obręcze zastosowałam bogate w elektrony etery koronowe, dibenzo-24-koronę-8 (**DB24C8**) i dibenzo-30-koronę-10 (**DB30C10**). Informacje na temat struktur krystalograficznych kompleksów z ligandem czternastoczłonowym $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}$, $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}_2$ i $^{14}\text{Cu}_1\text{SS}$, a co za tym idzie przewidywanej geometrii w roztworze omawianych związków, podyktowały mi wybór tych właśnie eterów koronowych jako potencjalnych obręczy.

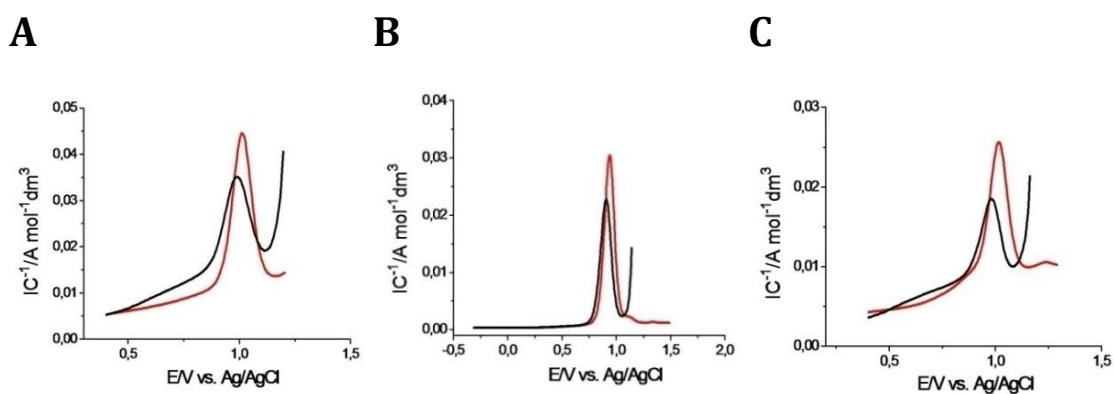
Badania w roztworze

Wprowadzenie do roztworu zawierającego $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}$, $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}_2$ lub $^{14}\text{Cu}_1\text{SS}$ czynnika kompleksującego, eterów koronowych, spowodowało zmiany na woltamperogramach rejestrowanych przy użyciu metody woltamperometrii cyklicznej i pulsowej różnicowej (rysunki 6.23 i 6.24). W przypadku związku $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}_2$, zawierającego dużą zawadę przestrzenną w postaci dwóch par podstawników n-butyłowych na końcach cząsteczki, wnęka **DB24C8** okazała się za mała na tak rozbudowaną przestrzennie molekułę. Z tego względu w procesie kompleksowania wykorzystałam eter koronowy z większą

wewnętrzną luką, **DB30C10**. Parametrem ulegającym zmianie jest potencjał utleniania centrum metalicznego Cu(II) do Cu(III), którego wartość przesuwa się w kierunku mniej dodatnich potencjałów. Zaobserwowałam także zmniejszenie się wysokości prądu piku. Wskazuje to na tworzenie się połączenia opartego na oddziaływaniach donorowo-akceptorowych. Różnice pomiędzy powyższymi parametrami umieściłam w tabeli 6.9.



Rysunek 6.23. Krzywe DPV dla roztworów $14Cu_1Bu$ (A) i $14Cu_1SS$ (B) bez (czerwona krzywa) i w obecności **DB24C8** (niebieska krzywa) w stosunku 1:100, elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $t_p=25ms$, $\Delta E=50mV$



Rysunek 6.24. Woltamperogramy DPV dla roztworów $14Cu_1Bu$ (A), $14Cu_1Bu_2$ (B) i $14Cu_1SS$ (C) bez (czerwona krzywa) i w obecności **DB30C10** (czarna krzywa) w stosunku 1:100, elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $t_p=25ms$, $\Delta E=50mV$

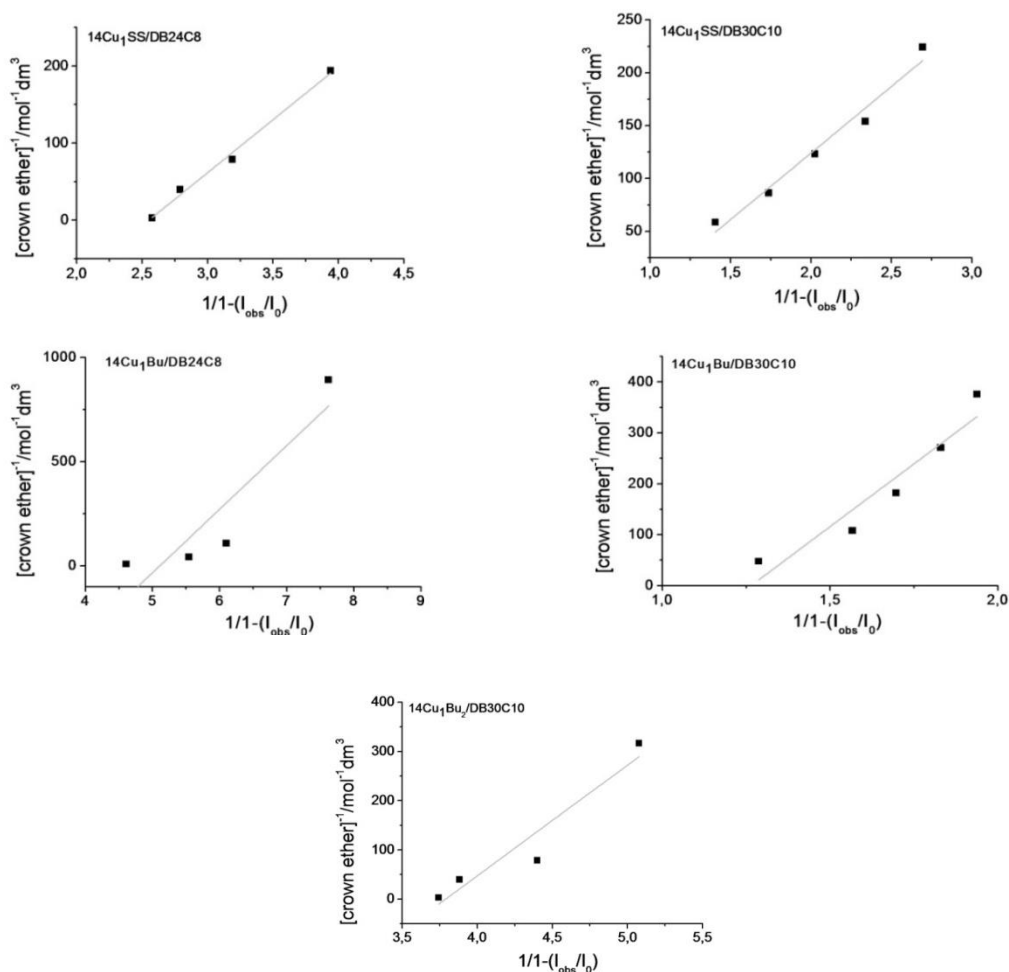
Tabela 6.9. Różnice pomiędzy potencjałami formalnymi oraz wysokościami prądów pików występujące w wyniku procesu wiązania kompleksów z ligandem czternastoczłonowymi eterów koronowych wynikające z pomiarów techniką woltamperometrii pulsowej różnicowej

Związek	E_0' [V]	$I_{pa}C^{-1}$ [$Amol^{-1}dm^3$]
14Cu₁Bu	0,979	0,037
14Cu₁Bu/DB24C8	0,891	0,022
14Cu₁Bu/DB30C10	0,958	0,032
14Cu₁Bu₂	0,939	0,030
14Cu₁Bu₂/DB30C10	0,907	0,022
14Cu₁SS	1,016	0,018
14Cu₁SS/DB24C8	0,980	0,016
14Cu₁SS/DB30C10	0,981	0,011

Wykorzystując zmiany w wartościach wysokości prądów pików utleniania zarejestrowanych techniką DPV oraz równanie²⁰²:

$$\frac{1}{[eterkoronowy]} = K_{assoc} \frac{(1-A)}{(I_{obs}/I_0)} - K_a \quad (6.1)$$

możliwe było wyznaczenie stałych wiązania, K_{assoc} , pomiędzy eterami koronowymi a tetraazamakrocyklicznymi związkami miedzi na +3 stopniu utlenienia. W powyższym równaniu I_0 i I_{obs} to odpowiednio wartości prądów pików w nieobecności oraz w obecności eteru koronowego, $[eter koronowy]$ to stężenie odpowiedniego eteru koronowego, a A to stała proporcjonalności. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, iż w równaniu 6.1 zakładamy, że jedna cząsteczka miedziowego związku makrocyklicznego wiązana jest przez jedną molekułę eteru koronowego. Takie założenie jest możliwe, ponieważ dwa pierścienie benzenowe czynnika kompleksującego starają się ułożyć jak najbliżej centrum metalicznego, co powoduje, że prawdopodobieństwo nawleczenia na makrocykliczną oś dwóch molekuł eteru koronowego jest pomijalnie małe. Aby wyznaczyć wartość K_a , wykonałam wykres zależności odwrotności stężenia czynnika kompleksującego w funkcji różnicy pomiędzy współczynnikiem dyfuzji nieskompleksowanego związku i współczynnika dyfuzji obserwowanego w trakcie dodawania eteru dzielone przez stężenie gościa (Rysunek 6.25.). Z nachylenia krzywej otrzymujemy wartość $1/K_{assoc}$. Otrzymane wartości stałych kompleksowania zebrałam w tabeli 6.10.



Rysunek 6.25. Wykresy zależności odwrotności stężenia czynnika kompleksującego (eteru koronowego) w funkcji $1/(1-I_{obs}/I_0)$ dla procesu tworzenia się pseudorotaksanów złożonych z monomakrocyklicznych kompleksów $14Cu_1Bu$, $14Cu_1Bu$ i $14Bu_1Bu_2$ oraz eterów koronowych, $DB24C8$ i $DB30C10$

Różnice w wartościach potencjałów formalnych procesu $Cu(II)/Cu(III)$ dla centrów metalicznych monomakrocyklicznych związków miedzi(II) bez oraz w obecności czynnika kompleksującego posłużyły mi do wyznaczenia współczynnika wzmocnienia. W tym celu wykorzystałam równania²⁰³:

$$K = \exp \left[\frac{-nF(E_F^{0'} - E_C^{0'})}{RT} \right] \quad (6.2)$$

$$K = \frac{K_{aCu(II)}}{K_{aCu(III)}} \quad (6.3)$$

gdzie $K_{aCu(II)}$ i $K_{aCu(III)}$ to stałe wiązania kompleksów, w których jony metalu są na II lub III stopniu utlenienia, $E_F^{0'}$ odpowiada potencjałowi formalnemu cząsteczki gościa, a $E_C^{0'}$ to potencjał formalny skompleksowania gościa.

Wyznaczona wartość pozwoliła mi na określenie stałej kompleksowania tetraazamakrocyklicznego układu na +2 stopniu utlenienia (tabela 6.10).

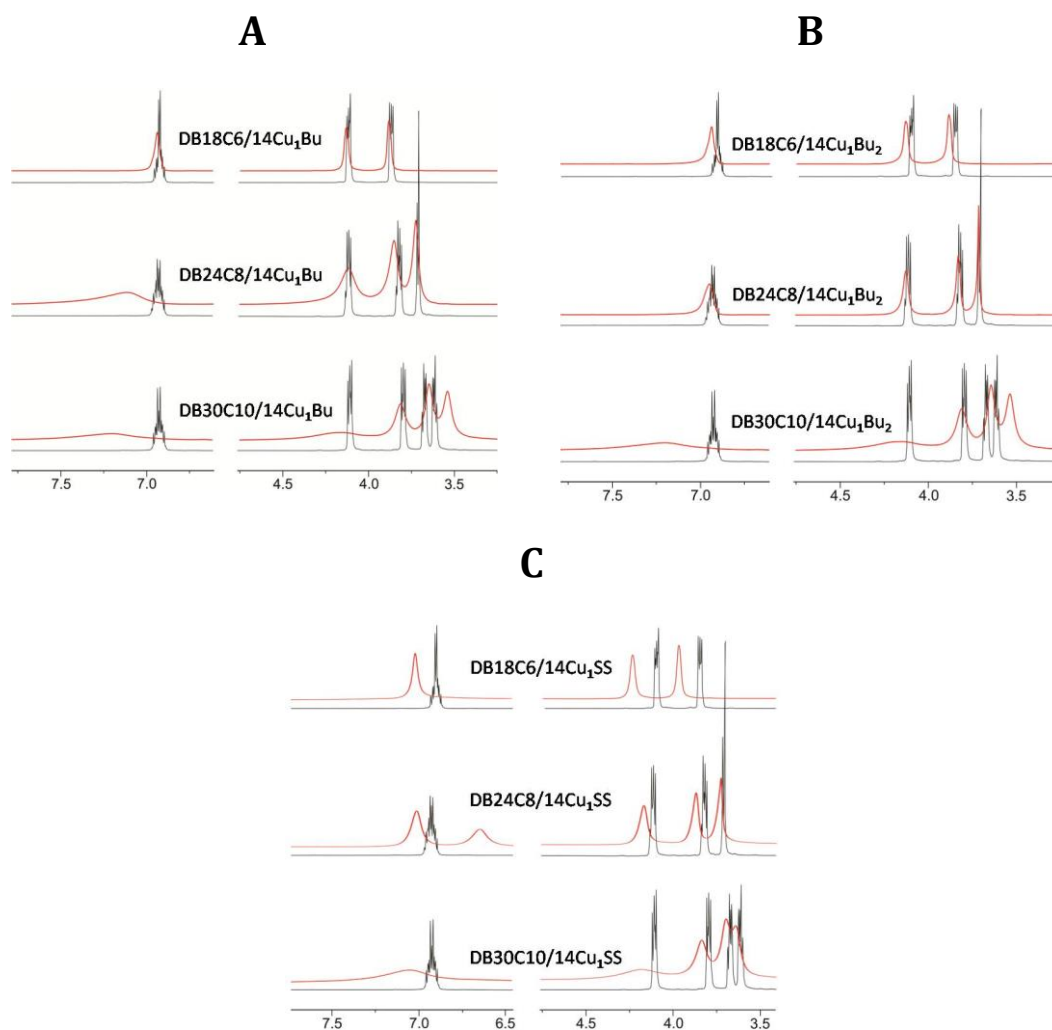
Tabela 6.10. Stałe wiązania kompleksów tetraazamakrocyklicznych związków miedzi(II) i eterów koronowych

Pseudorotaksan	$K_{assoc} Cu(II)$	$K_{assoc} Cu(III)$
14Cu₁Bu/DB24C8	311(±4)	153(±2)·10 ²
14Cu₁Bu/DB30C10	493(±2)	227(±1)·10 ²
14Cu₁Bu₂/DB30C10	228(±3)	90(±1)·10 ²
14Cu₁SS/DB24C8	124(±4)	66(±1)·10 ²
14Cu₁SS/DB30C10	136(±21)	22(±1)·10 ²

Otrzymane wartości stałych wiązania w kompleksach typu gość–gospodarz sugerują, że związki zawierające miedź na +3 stopniu utlenienia silniej wiążą cząsteczki odpowiednich eterów koronowych w porównaniu do układów z miedzią na +2 stopniu utlenienia. Wartości stałych wiązania z kompleksem makrocyklicznym na stopniu utlenienia Cu(III) są dwa rzędy wielkości wyższe niż stałych z wyjściową formą, Cu(II).

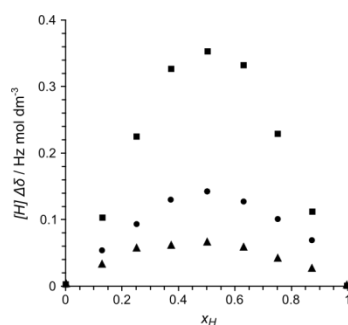
Oddziaływanie donorowo-akceptorowe pomiędzy dibenzo-eterami koronowymi o różnych wielkościach wnęki molekularnej a molekułami **14Cu₁Bu**, **14Cu₁Bu₂** oraz **14Cu₁SS** potwierdzono pomiarami wykonanymi metodą spektroskopii NMR. Z literatury wiadomo, że sygnały ¹H NMR aromatycznych cząsteczek ulegają poszerzeniu w obecności paramagnetycznych bismakrocyklicznych układów miedzi(II), posiadających wnękę o odpowiedniej wielkości dla przyjęcia gościa.²⁰¹

Paramagnetyczne tetraazamakrocykliczne kompleksy miedzi(II) pełnią rolę potencjalnych gości mogących wnikać do wnętrza odpowiednich cząsteczek eterów koronowych. Rysunek 6.26 A przedstawia widma ¹H NMR **DB24C8** oraz **DB30C10**, które są zdecydowanie poszerzone w obecności paramagnetycznych związków **14Cu₁Bu**. Natomiast obecność **14Cu₁Bu₂** i **14Cu₁SS** powoduje zdecydowane poszerzenie sygnałów **DB30C10** (rysunek 6.26 B i C). Najsilniejsze zmiany obserwuje się dla sygnałów pochodzących od pierścieni fenylowych oraz protonów z grup α-metylenowych. Oznacza to, że w omawianych układach typu gość-gospodarz bogate w elektrony pierścienie benzenowe znajdują się w otoczeniu paramagnetycznych centrów miedzi(II) i oddziałują z nienasyconymi pierścieniami chelatowymi związku tetraazamakrocyklicznego. Natomiast przesunięcia widm¹H MNR eterów koronowych pojawiające się w obecności **14Cu₁SS** są prawdopodobnie spowodowane oddziaływaniem wnęki czynnika kompleksującego z terminalnymi grupami -NH₃⁺.



Rysunek 6.26. Widma 400MHz ^1H NMR eterów koronowych (czarna krzywa) oraz mieszanina kompleksów makrocyclicznych z eterami koronowymi (czerwona krzywa) w stosunku 1:1 z $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}$ (A), $^{14}\text{Cu}_1\text{Bu}_2$ (B) i $^{14}\text{Cu}_1\text{SS}$ (C) w roztworze CD_3CN

Stechiometrię wszystkich utworzonych struktur pseudorotaksanowych wyznaczono metodą zmian ciągłych Joba²⁰⁰, a otrzymane wykresy przedstawiłam na rysunku 6.27. Spowodowane kompleksowaniem przesunięcie widma ^1H NMR protonów pierścienia benzenowego eterów koronowych zostało przedstawione w funkcji zmiany ułamka molowego cząsteczki gościa przy zachowaniu stałego całkowitego stężenia. We wszystkich przypadkach stechiometria utworzonych kompleksów wynosiła 1:1.

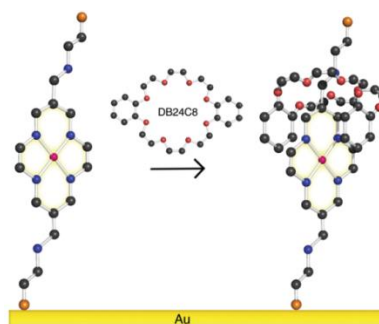


Rysunek 6.27. Krzywe Joba dla pseudorotaksanów złożonych z: ■ **14Cu₁Bu/DB30C10**; ● **14Cu₁Bu/DB24C8**; ▲ **14Cu₂Bu₂/DB30C10** ($C = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, 400 MHz ^1H NMR in CD_3CN)

Stałą wiązania na podstawie miareczkowania ^1H NMR wyznaczono tylko dla połączenia **14Cu₁Bu/DB24C8** i wynosiła ona $714(\pm 195)$, co jest wartością nieznacznie większą od K_{assoc} wyznaczonej z pomiarów elektrochemicznych (tabela 6.10). Należy jednak pamiętać, że pomiary spektroskopowe prowadzone są w nieobecności elektrolitu podstawowego.²⁰¹ Metody elektrochemiczne pozwoliły mi uzyskać dodatkową informację: określić stałą wiązania benzokorony przez kompleks tetraazamakrocycliczny na obu: +2 i +3 stopniach utlenienia jonu centralnego.

Badania wiązania dibenzokorony na powierzchni elektrody złotej modyfikowanej monowarstwą kompleksu miedzi **14Cu₁SSz** ligandem czternastoczłonowym

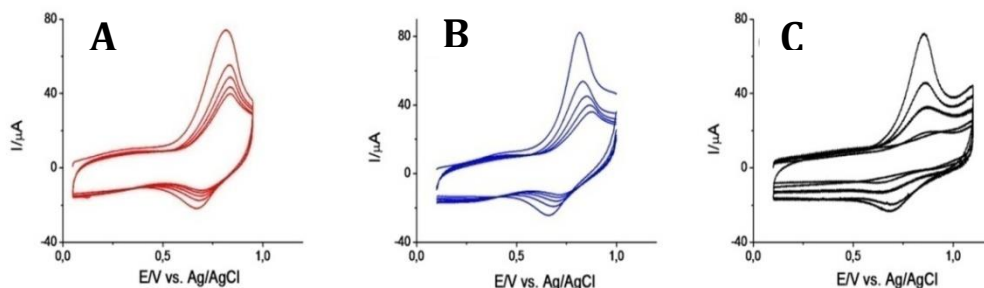
Do utworzenia struktury pseudorotaksanowej na stałym substracie wykorzystano monowarstwę **14Cu₁SS**, którego molekule odgrywały rolę nici. Schemat powstawania struktury splecionej przedstawiałam na rysunku 6.28.



Rysunek 6.28. Schemat formowania pseudorotaksanu zbudowanego z **14Cu₁SS** i **DB24C8** na powierzchni elektrody złotej

Elektrodę zmodyfikowaną elektroaktywnym tetraazamakrocyclicznym związkem miedzi(II) zanurzałam do roztworu **DB24C8** lub **DB30C10**. Powodowało to zmniejszenie się wartości prądów pików anodowego utlenienia oraz nieznaczne przesunięcie się potencjałów pików woltametrycznych

w stronę bardziej dodatnich wartości. Świadczy to o utrudnieniu utleniania zaadsorbowanego związku makrocyklicznego w obecności korony (rysunek 6.29). Przesunięcie jest więc w kierunku przeciwnym niż w badaniach roztworowych, zmniejsza się także prąd pojemnościowy.



Rysunek 6.29. Cykliczne krzywe voltamperometryczne zarejestrowane przy użyciu elektrody złotej modyfikowanej molekułami kompleksu **14Cu₁SS** (A) w 1mM roztworze **DB24C8** (B) i **DB30C10** (C); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, czas samoorganizacji: 6h, $v=0,5V s^{-1}$

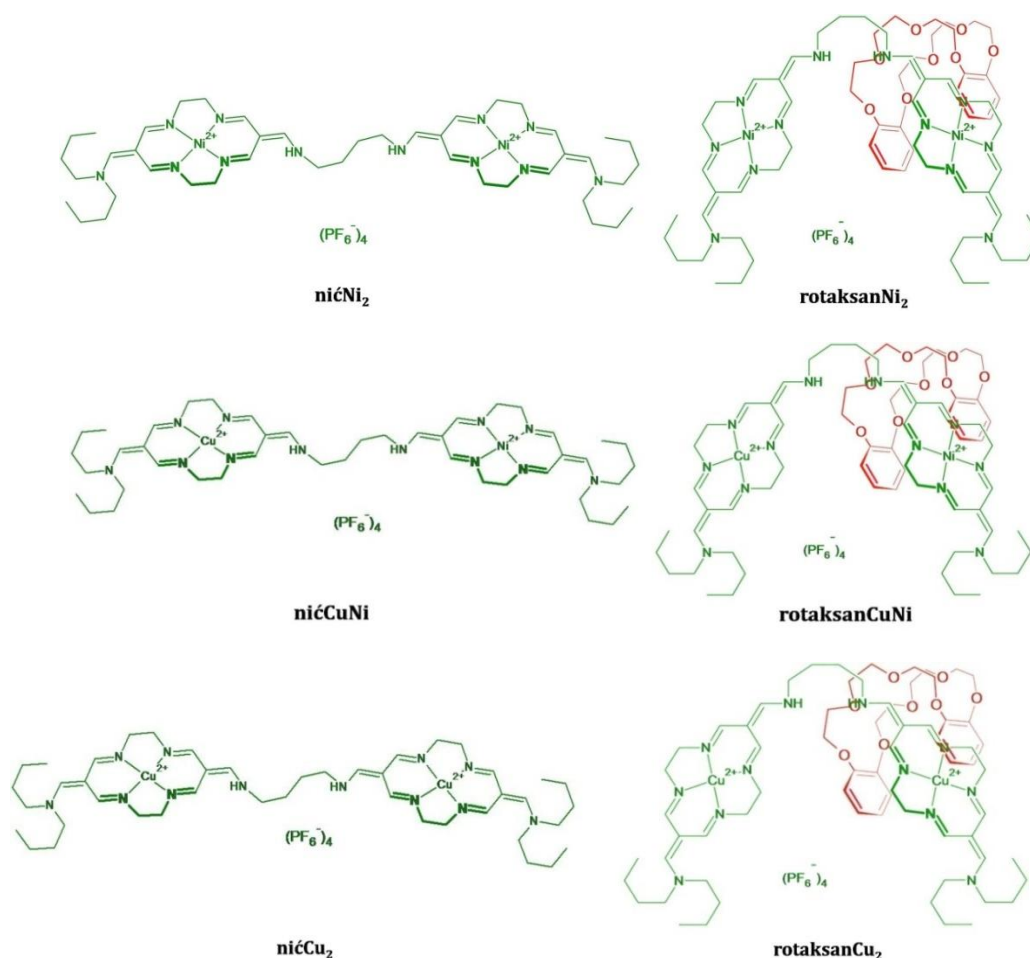
Rezultaty te sugerują, że następuje blokowanie warstwy eterem koronowym, które utrudnia transport elektronu przez warstwę makrocyklicznej nici zaadsorbowanej na powierzchni złota. Porównanie stałych szybkości procesu przeniesienia elektronu w obecności i nieobecności korony w roztworze zamieściłam w tabeli 6.11. Stałą szybkości k_s wyznaczyłam analogicznie jak w przypadku kompleksu **14Cu₁SS** omawianego w rozdziale 6.2.2.2 oraz na podstawie równań 4.26 i 4.27 umieszczonych na stronie 69. Kompleksowanie eterem koronowym **DB24C8** i **DB30C10** zmniejsza wartość stałej szybkości przeniesienia elektronu (k_s) z $62s^{-1}$ do, odpowiednio, $17s^{-1}$ i $2s^{-1}$. Za zaproponowanym mechanizmem hamowania procesu przeniesienia elektronu przez koronę przemawia także fakt, że po przeniesieniu elektrody modyfikowanej **14Cu₁SS** z roztworu eteru koronowego do roztworu zawierającego tylko elektrolit podstawowy obserwowałam zanik sygnałów procesów elektrodowych związanych z utlenianiem centrów metalicznych miedzi(II) kompleksu makrocyklicznego. Zatem oddziaływanie warstw **14Cu₁SS** z benzokoronami **DB24C8** i **DB30C10** prawdopodobnie prowadziło do tworzenia rotaksanu, a jedynie do zwiększania barierowych właściwości warstwy kompleksu na elektrodzie i utrudnienia transportu ładunku przez warstwę. Wydaje się, że warstwy kompleksu są zbyt zwarte by wiązać obręcz koronową w sposób odpowiedni dla rotaksanu.

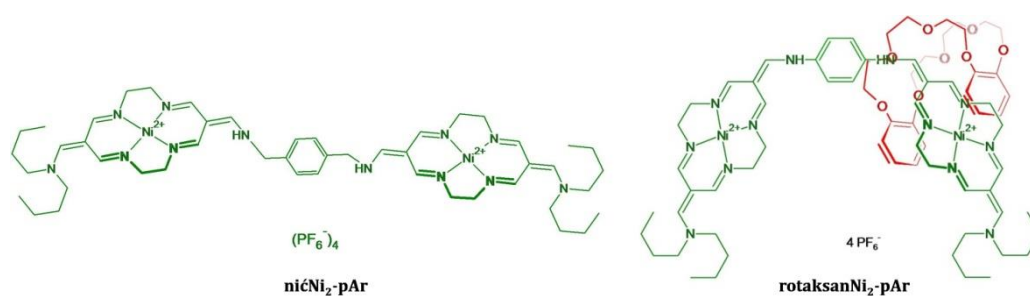
Tabela 6.11. Charakterystyka procesów elektrodowych dla monowarstw **14Cu₁SS** i utworzonych pseudorotaksanów

Monowarstwa	14Cu₁SS	14Cu₁SS/DB24C8	14Cu₁SS/DB30C10
E^0 [V]	0,745	0,753	0,771
I_{pa} [mA]	31	25	10
Stała szybkości, k_s [s^{-1}]	62	17	2

6.2.3.3. Elektrochemia układów splecionych - rotaksany.

Kompleksy z ligandami czternastoczłonowymi zastosowano w grupie prof. Korybut-Daszkiewicza donowego typu syntezy struktur splecionych. Należy w tym miejscu zwrócić szczególną uwagę na metodologię syntezy. Dr Mateusz Woźny, pod kierownictwem prof. Korybut-Daszkiewicza, wykorzystał metoksylowe kompleksy tetraazamakrocycliczne do przeprowadzenia syntezy nowych pochodnych karbenowych, których niesymetryczny charakter umożliwił otrzymanie pierwszych nici zawierających kompleksy cyklidenowe zdolnych do mechanicznego wiązania benzokoron. Szczegółowy opis omawianej syntezy znajduje się w pracy doktorskiej Mateusza Woźnego. Otrzymane cząsteczki zbudowane są z dwóch jednostek tetraazamakrocyclicznych połączonych ze sobą szeregowo (liniowo), stanowiących oś cząsteczki, oraz eteru koronowego, dibenzo-24-korony-8, nawleczonego na nią. Warto zauważyć, że molekuła **DB24C8** ma rozmiar mniejszy od wielkości kompleksu, dzięki czemu tetraazamakrocycl spełnia nie tylko rolę przełączalnej jednostki oddziałującej, ale również grupy zabezpieczającej przed dysocjacją rotaksanu. Poniżej, na rysunku 6.30, znajdują się struktury omawianych rotaksanów i odpowiadającym im nici.





Rysunek 6.30. Struktury rotaksanów i odpowiadających im nici

Wśród omawianej grupy można wyróżnić rotaksany z homo- i heterodinuclarnymi osiami, czyli zawierające dwa jednakowe lub różne atomy centralne miedzi lub niklu. Nowo zsyntezowane układy zaplanowane jako rotaksany zbadalam metodami elektrochemicznymi odkrywając w nich nowe i bardzo interesujące zjawisko: przełączania molekularnego pod wpływem potencjału powiązanego ze zmianą konformacji nici pomiędzy zgiętą i wyprostowaną. Według mojej wiedzy jest to pierwszy układ, w którym elektrochemiczne zachowanie można zinterpretować jedynie zakładając zmianę układu przestrzennego nici rotaksanu.

Wykonane badania elektroanalityczne pozwoliły przewidzieć strukturę cząsteczki i charakterystykę samoistnej translokacji dibenzokorony pomiędzy jednostkami kompleksu. Biorąc pod uwagę zgromadzone do tej pory informacje na temat charakteru elektrochemicznego podobnych układów splecionych, badanych w naszym zespole⁷³, mogłam przewidywać, że w przypadku rotaksanów zawierających w swej budowie dwie równocenne jednostki kompleksu z tym samym jonom centralnym nie będę w stanie rozróżnić poszczególnych centrów. Budulcową jednostką dla wszystkich omawianych w tym rozdziale nici są monoaldehydowe kompleksy miedzi(II) i niklu(II), które charakteryzują się "połowicznym", pojedynczym ładunkiem dodatnim zlokalizowanym na pierścieniu cyklidenowym oraz niesymetrycznością, gdyż z jednej strony zakończone są dwoma grupami butylowymi, a z drugiej grupą aldehydową (rysunek 6.31 A). Woltamperogramy układu splecionego – rotaksanu – różnią się od krzywych zarejestrowanych dla samej nici obecnością pików prądowych a_2 pochodzących od nieodwracalnego utleniania pierścieni katecholowych w **DB24C8** ($\sim 1.6V$ - pik a_2 na rysunku 6.31 B)

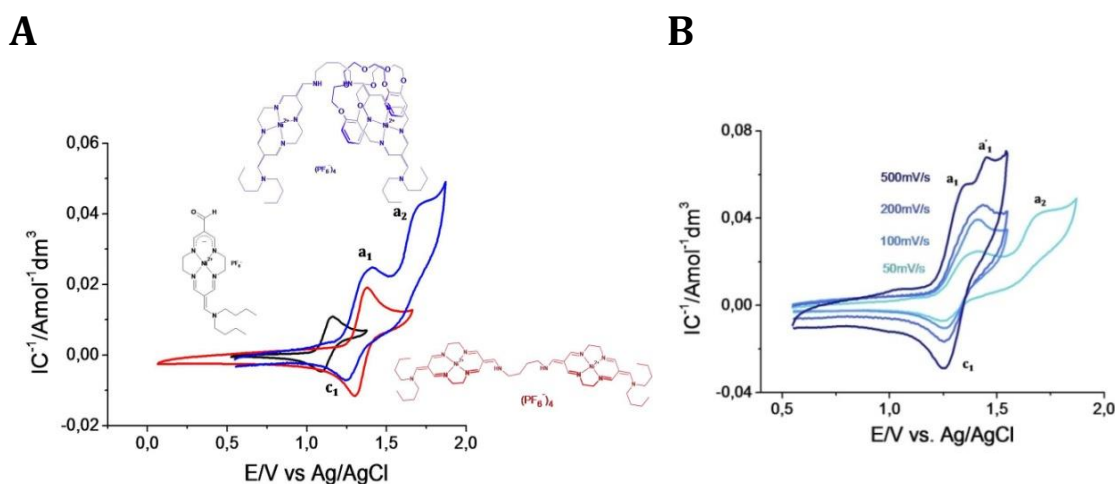
Układy splecione zbudowane z dwóch równocennych jednostek makrocyklicznych niklu(II)

Rysunek 6.31 przedstawia zmiany woltamperogramów przy przejściu od monomakrocyklu wyjściowego, **AldehydNi**, do związku **nićNi₂** oraz rotaksanu **rotaksanNi₂**. W tabeli 6.12 zebrałam parametry opisujące właściwości elektrochemiczne układów monomakrocyklu, nici i rotaksanu z dwoma identycznymi jednostkami makrocyklicznymi.

Krzywe woltamperometryczne cykliczne zarówno dla nici **nićNi₂**, jak i dla odpowiadającej jej cząsteczki rotaksanu charakteryzują się pojedynczym, bliskim odwracalnemu układem pików a_1/c_1 odpowiadającym jednoelektronowemu procesowi utleniania/redukcji centrum niklu(II) przy około 1,3V. Prąd pików anodowych jest prawie dwukrotnie większy od prądu pików katodowych utleniania monomakrocyklicznej jednostki budulcowej, **AldehydNi**, a potencjały pików są przesunięte w kierunku dodatnich wartości. Przesunięcia potencjałów związane są z dwukrotnie większym ładunkiem umiejscowionym na cząsteczce **nićNi₂** w porównaniu do kompleksu **AldehydNi**. Wcześniejsze badania w naszym zespole potwierdziły, że potencjały formalne układów neutralnych są zawsze mniej dodatnie niż w przypadku kompleksów naładowanych (kationowych).^{50,53} Dla rotaksanu **rotaksanNi₂** wysokości prądów pików są zdecydowanie mniejsze, jednak można zauważyć, że pik utlenienia niklu(II) jest poszerzony i rozdziela się na dwa sygnały (a_1 i a_1') przy wyższych szybkościach zmian potencjału. Mniejsza wartość prądów pików w układzie rotaksanowym w porównaniu do nici wynika z mniejszej wartości współczynnika dyfuzji złożonego układu. W przypadku rotaksanu **rotaksanNi₂** przy około 1,6V pojawia się również dodatkowy pik a_2 , związany z nieodwracalnym utlenianiem eteru koronowego dowodzący jego obecności w złożonej cząsteczce.

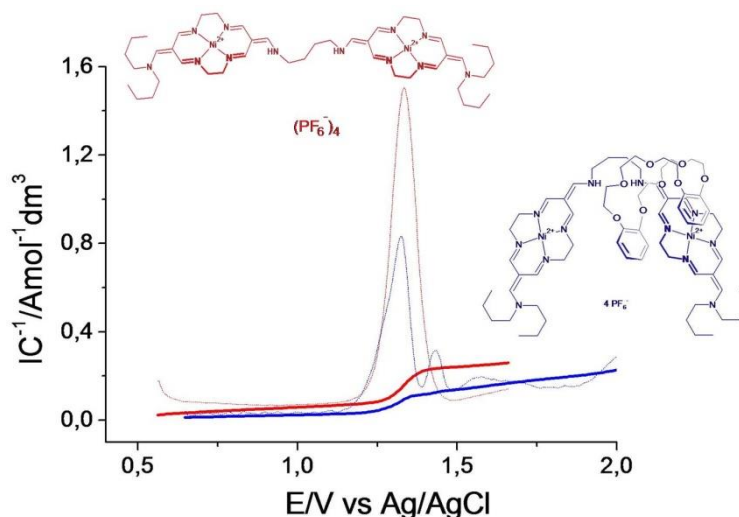
Tabela 6.12. Charakterystyka właściwości elektrochemicznych układów zbudowanych z dwóch równocennych jednostek makrocyklicznych niklu(II) wynikających z pomiarów techniką woltamperometrii cyklicznej

Związek	E_{pa} [V]	$E_{pa}-E_{p/2}$ [mV]	E_{pc} [V]	$E_{pc}-E_{p/2}$ [mV]	E^0 [V]
AldehydNi	1,163	58	1,089	55	1,126
nićNi₂	1,377	55	1,300	62	1,339
rotaksan Ni₂	1,415	119	1,250	59	1,333



Rysunek 6.31. Cykliczne krzywe woltamperometryczne zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów nikiel(II), (**AldehydNi**, **nićNi₂**, **rotaksanNi₂**); $v=0,05V s^{-1}$. (A) oraz cykliczne krzywe woltamperometryczne dla **rotaksanNi₂** dla zwiększających się szybkości polaryzacji (B); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN

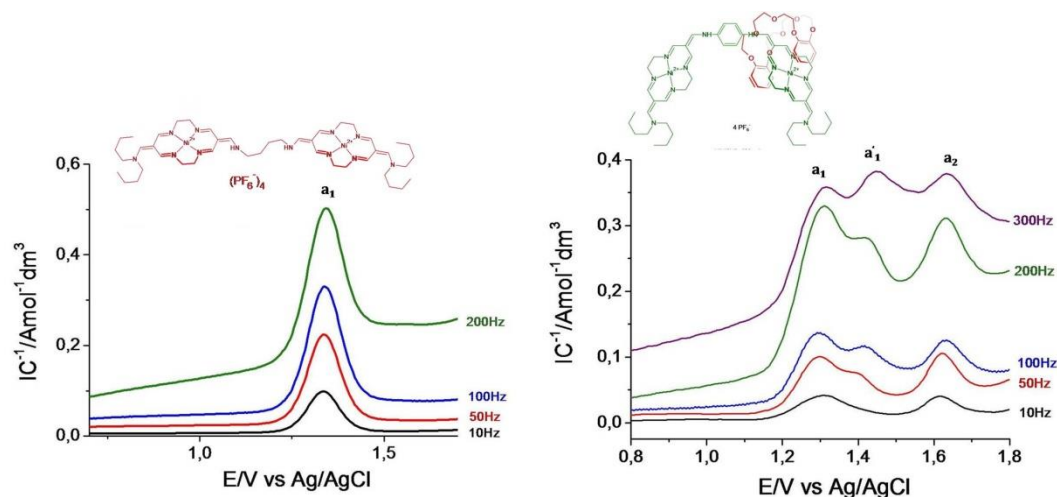
W celu uzyskania pełniejszej charakterystyki właściwości elektrochemicznych badanych rotaksanów oraz stwierdzenia czy może nastąpić przemieszczenie dibenzokorony pomiędzy jednostkami kompleksu wykonałam dodatkowe eksperymenty przy użyciu woltametrycznych technik pulsowych.



Rysunek 6.32. Krzywe NPV i ich pochodne (przerwane krzywe) zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów nikiel(II), (**nićNi₂**, **rotaksanNi₂**); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $t_p=70ms$, $t_w=2s$, $E_i=0,4V$.

Krzywe woltametryczne otrzymane techniką pulsową normalną oraz ich pochodne wyraźnie pokazują, że w cząsteczce rotaksanu występuje ruch eteru koronowego pomiędzy centrami metalicznymi (rysunek 6.32). Świadczy o tym rozdzielenie sygnałów, a dokładniej pojawienie się nowego, przy potencjale

około 1,45V w porównaniu do układu **nićNi₂**. Jeszcze lepiej widoczne są sygnały wskazujące na przemieszczanie się dibenzokorony, **DB24C8**, wzdłuż osi, gdy voltamperogramy rejestruje się metodą voltamperometrii fali prostokątnej (rysunek 6.33).



Rysunek 6.33. Krzywe SWV zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów nikielu(II), (**nićNi₂**, **rotaksanNi₂**); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $\Delta E=25\text{mV}$.

W przypadku osi, niezależnie od narzuconej wartości częstości, obserwowałam tylko jeden pik odpowiadający procesom elektrodowym $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Oznacza to, że w roztworze **nić** przyjmuje konformację "wyprostowaną", zapewniającą minimalizację oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi. Natomiast w przypadku **rotaksanNi₂** podwyższanie częstości, czyli skracanie skali czasowej eksperymentu, powoduje pojawienie się i wzrost na voltamperogramie dodatkowego sygnału przy około 1,45V (tabela 6.13). Wraz ze wzrostem częstości obserwowałam wykształcanie się nowego piku, jednak nie uzyskałam warunków zaniku pierwszego sygnału i przekształcenia go w drugi. Stosunek obu pików $\text{Ni(II)}/\text{Ni(III)}$ wynosił maksymalnie 1:1. Oznacza to, że w cząsteczce rotaksanu nigdy nie dochodzi do sytuacji, w której molekula **DB24C8** nie otacza żadnego z centrum metalicznego. Mimo utlenienia jonów nikielu(II) do nikielu(III) ustanawia się w układzie stan równowagi, gdzie istnieją dwie populacje centrów metalicznych – część jednostek makrocyclicznych otoczonych eterem koronowym i część jonów nikielu, wokół których nie gromadzi się **DB24C8**.

Sygnał przy potencjale 1,31V odpowiada procesom redoks dla centrów nikielowych otoczonych przez π -donorową cząsteczkę eteru koronowego stabilizującą wyższy stopień utlenienia jonu nikielowego. Natomiast pik przy około 1,45V odpowiada centrom nikielowym wolnym od wpływu korony. Różnica pomiędzy wartościami potencjałów zarejestrowanych sygnałów jest wynikiem

oddziaływania lub braku oddziaływania utlenionego centrum metalicznego z koroną. Oznacza to, że w przeciwieństwie do samej nici, struktura układu spleczonego przyjmuje głównie „zgiętą” konformację, w której oba pierścienie makrocykliczne oddziałują z katecholowymi pierścieniami eteru koronowego.

Tabela 6.13. Charakterystyka właściwości elektrochemicznych kompleksów zbudowanych z dwóch równocennych jednostek makrocyklicznych niklu(II) wynikających z pomiarów techniką woltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV) i fali prostokątnej (SWV)

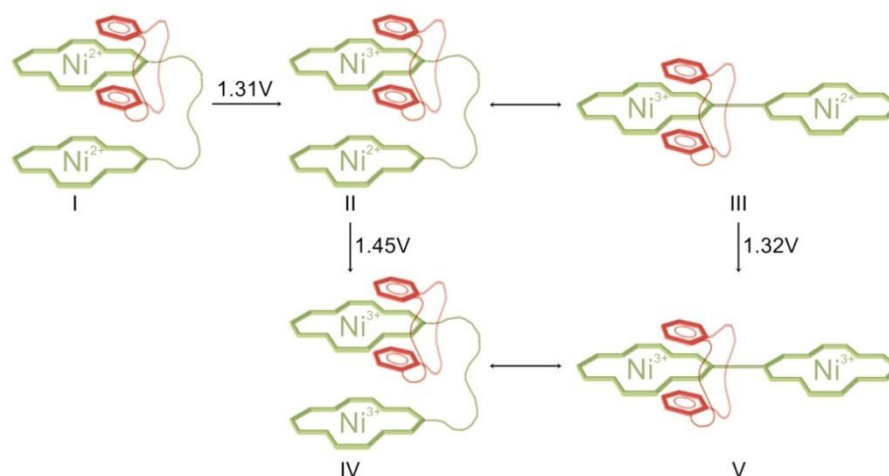
DPV					
Związek	E_p [V]	$b_{1/2}$ [mV]			
AldehydNi	1,092	88			
nićNi ₂	1,323	93			
rotaksanNi ₂	1,298	112			

SVW					
Związek \ f [Hz]	E_p [V]				
	10	50	100	200	300
nićNi ₂	134	1,34	1,34	1,34	-
rotaksanNi ₂	1,31	1,30/1,41	1,30/1,43	1,31/1,43	1,31/1,45
nićNi ₂ -pAr	1,31	1,31	1,31	1,32	-
rotaksanNi ₂ -pAr	1,30	1,30	1,30	1,30	1,31

Należy zwrócić szczególną uwagę, że rozróżnienie dwóch populacji centrów metalicznych, czyli separacja pików, możliwe jest do zaobserwowania jedynie w przypadku dużych szybkości zmian potencjału lub dużych częstości, czyli w krótkiej skali czasowej. Zatem właściwości redoks omawianego rotaksanu zależą silnie od czasu, co oznacza, że mamy do czynienia ze sterowanym potencjałem przełącznikiem molekularnym. Proces przełączania nie polega jednak na translokacji **DB24C8** wzdłuż osi cząsteczki, jak w typowym rotaksanie z dwiema stacjami np. w układach Stoddarta¹⁶. Jon niklu na +3 stopniu utlenienia jest silniejszym akceptorem niż na +2, a więc utlenienie pierwszej stacji rotaksanu uniemożliwia przemieszczenie się eteru koronowego. Przełączanie molekularne oparte jest na zmianie konformacji cząsteczki ze „zgiętej” na „wyprostowaną”, co spowodowane jest wzrostem odpychania elektrostatycznego pomiędzy jonem niklu(III) a (II). W wyniku procesu elektroutlenienia zachodzącego na pierwszym centrum elektroaktywnym, centra metaliczne przestają odczuwać swoją obecność, ponieważ nie wyprostowuje się i centra oddalają się od siebie. Drugie centrum ulega utlenianiu przy potencjale ok. 1,32V, czyli wartości odpowiadającej jednostce makrocyklicznej nieotoczonej przez eter koronowy. Na podstawie

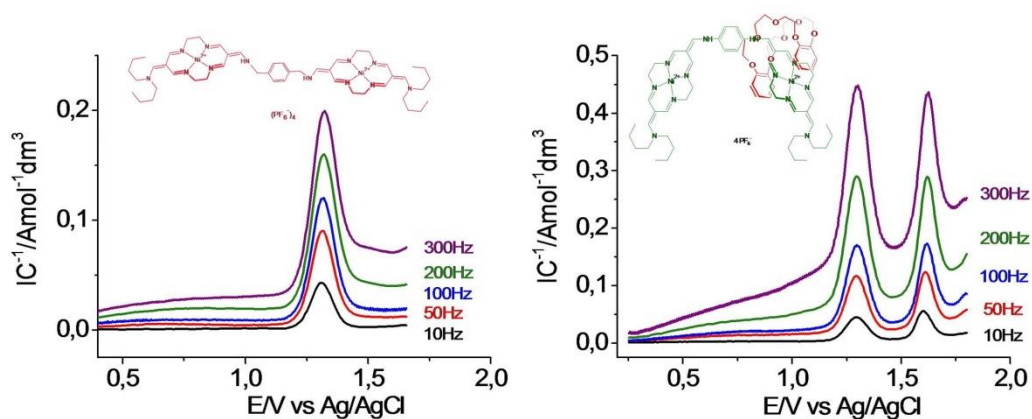
przeprowadzonych eksperymentów można wnioskować, że proces przełączania jest szybki w stosunku do skali czasowej woltamperometrii pulsowej różnicowej.

Wszystkie możliwe konformacje rotaksanu **rotaksanNi₂** oraz jego wewnętrzne procesy dynamiczne zaprezentowałam na rysunku 6.34. Związek ten charakteryzuje się trzema stabilnymi stanami (struktury **I**, **III** i **V**). Rotaksan **I** ulega procesowi utlenienia przy potencjale około 1,31V do niestabilnej formy **II**, którą można zaobserwować podczas szybkiego utlenienia formy **II**→**IV**. Elektrochemiczne utlenianie struktury **I**→**II** wywołuje proces przełączania molekularnego, które przedstawione jest na rysunku 6.34. poprzez przejście **II**→**III**. Natomiast stabilną strukturę **III** obserwuje się w czasie jej utleniania do rotaksanu **V**.



Rysunek 6.34. Mechanizm działania przełącznika molekularnego **rotaksanNi₂**

Ta interesująca koncepcja elektrochemicznego przełączania w rotaksanie z pozycji zgiętej cząsteczki do pozycji wyprostowanej musiała znaleźć potwierdzenie. Aby potwierdzić taki mechanizm zginania się całej cząsteczki rotaksanu, wykonałam dodatkowe eksperymenty woltametryczne układów splecionych ze sztywnym łącznikiem pomiędzy jednostkami cyklidenowymi. Nowy łącznik uniemożliwia przechodzenie struktury zgiętej w wyprostowaną. Wyniki przedstawiłam na rysunku 6.35.



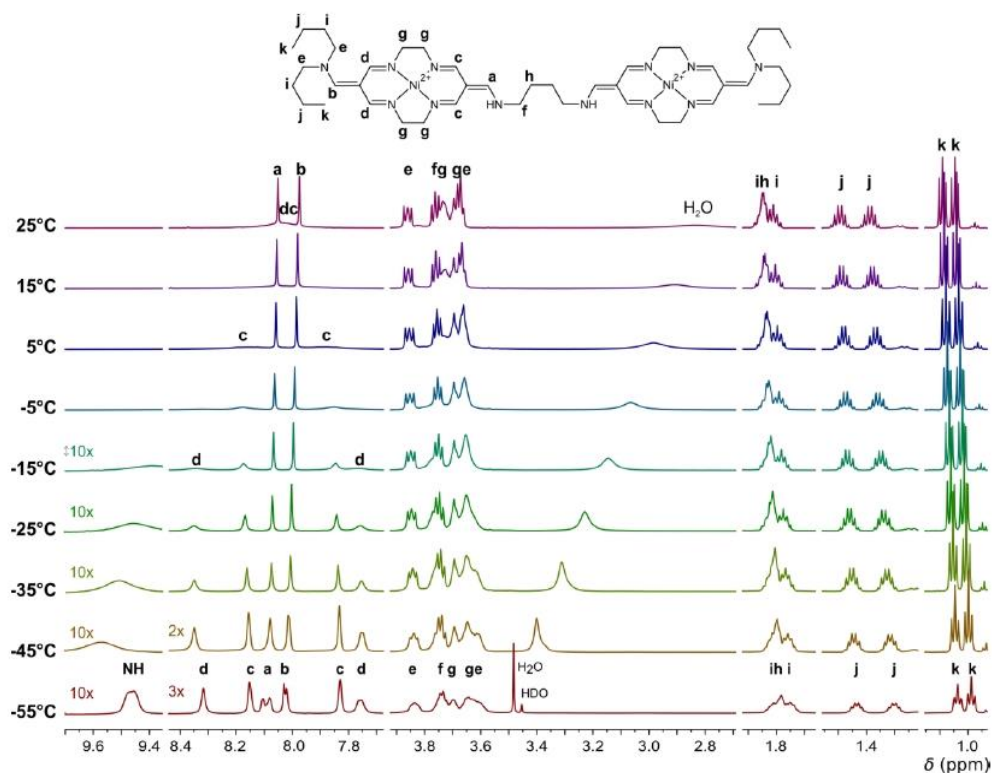
Rysunek 6.35. Krzywe SWV zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksownika(II), (**nićNi₂-pAr**, **rotaksanNi₂-pAr**); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $\Delta E=25\text{mV}$

W tym przypadku w łączniku jest sztywny pierścień fenyłowy. Porównując voltamperogramy zarejestrowane dla nici (**nićNi₂-pAr**) oraz odpowiedniego rotaksanu (**rotaksanNi₂-pAr**), można zauważyć przesunięcie się potencjałów formalnych pary redoks Ni(II)/Ni(III) w stronę mniej dodatnich wartości w przypadku cząsteczki rotaksanu, co spowodowane jest obecnością bogatej w elektrony cząsteczki eteru koronowego. Nie zaobserwowano natomiast dodatkowych sygnałów dla rotaksanu **rotaksanNi₂-pAr** odpowiadających tworzeniu się formy wyprostowanej, jak to miało miejsce w przypadku rotaksanu z łącznikiem alkiłowym **rotaksanNi₂** (tabela 6.13). Sztywny łącznik fenyłowy uniemożliwia więc zginanie się cząsteczki, a co za tym idzie - uniemożliwia dynamiczny proces przełączania molekularnego.

Dodatkowym badaniem występowania dwu form w omawianych układach splecionych były pomiary metodą ¹H NMR wykonane przez Mateusza Woźnego. Widma diamagnetycznych kompleksów **nićNi₂** i **rotaksanNi₂** wykazywały występowanie dynamicznych procesów, zależnych od temperatury.

Zaobserwowane zmiany w skomplikowanych widmach ¹H NMR (rysunek 6.36) dla związku **nićNi₂** spowodowane są spowolnieniem rotacji podstawników wokół wiązań C=C. W temperaturze pokojowej (25°C), sygnały rezonansowe protonów **a** i **b** mają charakter singletowy, gdyż znajdując się najbliżej środka rotacji, najslabiej odczuwają zmiany otoczenia (rysunek 6.36). Sygnały protonów typu **c** i **d** są uśrednione, o dużej szerokości. Jednak w temperaturze -15°C obserwuje się spowolnienie drugiego procesu dynamicznego, jakim jest rotacja wokół wiązania C=C przy podstawnikach butylowych, poprzez rozdzielenie sygnałów protonów typu **d**. Zdecydowanie

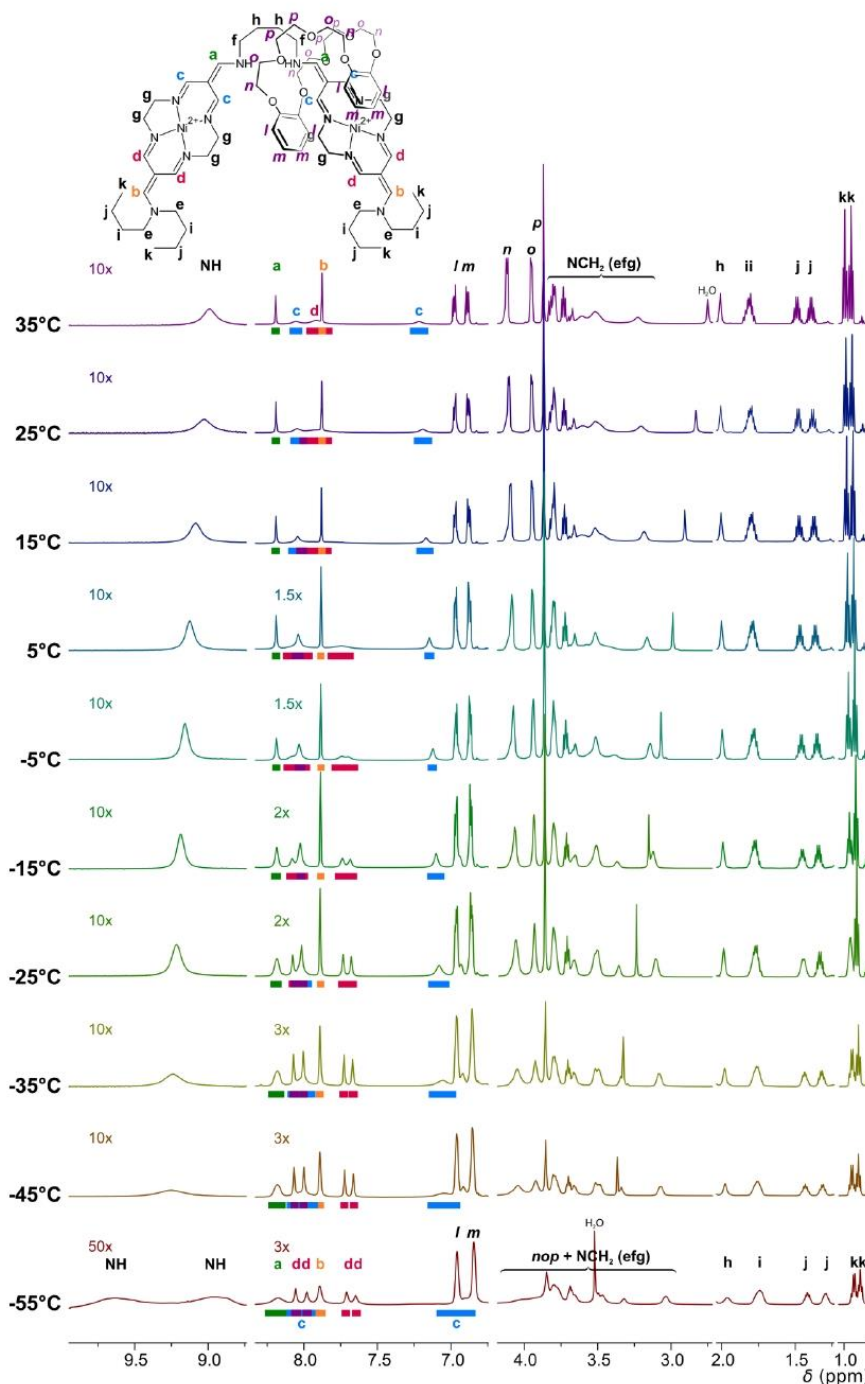
bardziej złożony charakter prezentuje widmo ^1H NMR rotaksanu **rotaksanNi₂**, w którym zarówno oś, jak i obręcz mogą przemieszczać się względem siebie (rysunek 6.37). Analizując otrzymane w różnej temperaturze widma, można stwierdzić, że translokacja wewnątrz cząsteczki zachodzi prawdopodobnie szybko w temperaturze pokojowej.



Rysunek 6.36. Widma ^1H NMR (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) nici **nićNi₂** zarejestrowane przez dr. Mateusza Woźnego z grupy prof. Bohdana Korybut-Daszkiewicza

Obecność **DB24C8** pomiędzy jednostkami makrocyklicznymi powoduje, że nawet w wysokiej temperaturze, 35°C , obserwowany wcześniej proces rotacji wokół wiązań $\text{C}=\text{C}$ jest wolniejszy. Oba sygnały protonów typu **c** są zróżnicowane pod względem otoczenia, a wraz z obniżaniem temperatury do -5°C ulegają wyostreniu, analogicznie do sygnałów protonów z grup NH . Świadczy to o spowolnieniu rotacji wokół wewnętrznych wiązań $\text{C}=\text{C}$. Dodatkowo, obniżanie temperatury powoduje zmiany w widmie NMR, nieobserwowane w przypadku samej nici, co sugeruje zróżnicowanie jednostek cyklidenowych ze względu na wolniejszą translokację cząsteczki eteru koronowego. Niezwykle istotną zmianą obserwowaną w niskich temperaturach (-55°C) jest wyostrenie i rozdzielanie na dwie pary sygnałów **d**. Oznacza to, że każdemu z czterech protonów **d** przypisany jest oddzielny sygnał rezonansowy. Wynika to ze zróżnicowanego położenia omawianych protonów **d** względem podstawników NBu_2 oraz z faktu, że cząsteczka eteru koronowego znajduje się tylko na jednym z centrów metalicznych związanych z protonem **d**.

Zróznicowaniu w temperaturze -55°C ulegają również protony grupy NH, gdy zahamowana zostaje wymiana z cząsteczką H_2O . Zmianę położenia **DB24C8** odczuwają również protony w grupach CH_3 (w podstawnikach NBu_2), którym odpowiadają sygnały **k**. Efektem są zmiany przesunięć chemicznych obu nakładających się trypletów, dających sumarycznie sygnał przypominający kwartet.

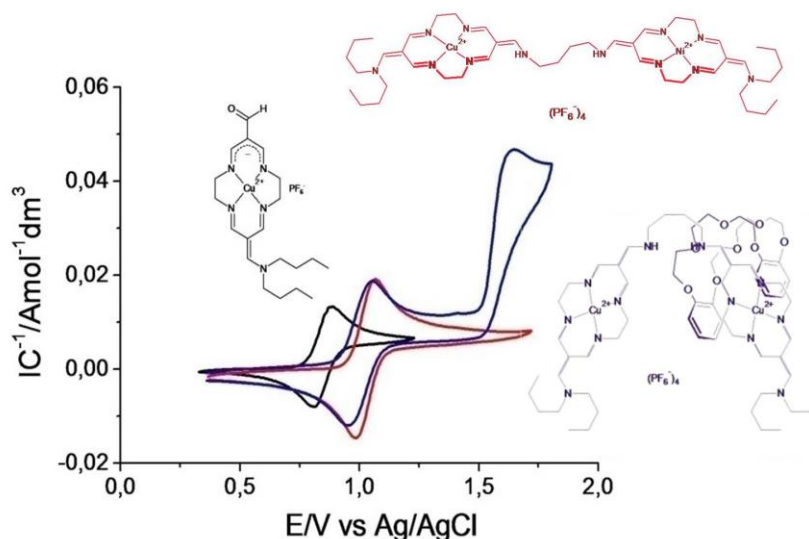


Rysunek 6.37. Widma ^1H NMR (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) rotaksanu **rotaksanNi₂** zarejestrowane przez dr. Mateusza Woźnego z grupy prof. Bohdana Korybut-Daszkiewicza

Układy splecione zbudowane z dwóch równocennych jednostek makrocyklicznych miedzi(II)

Na rysunku 6.38 znajdują się krzywe woltamperometryczne trzech związków: **AldehydCu**, **nićCu₂** oraz **rotaksanCu₂**, natomiast w tabeli 6.14 zebrałam parametry opisujące ich właściwości elektrochemiczne.

Na krzywej woltamperometrycznej cyklicznej zarówno dla nici **nićCu₂**, jak i dla odpowiadającej jej cząsteczki rotaksanu obserwuje się bliski odwracalnemu, jednoelektronowy sygnał przy około 1V, odpowiadający procesom elektrodowym dwóch centrów elektroaktywnych. Wysokość tego sygnału jest prawie dwukrotnie większa od piku rejestrowanego dla monomakrocyklicznej jednostki budulcowej. W przypadku **rotaksanuCu₂** przy około 1,6V pojawia się dodatkowy pik (a₁') związany z częściowo nieodwracalnym procesem utleniania pierścieni katecholowych eteru koronowego.

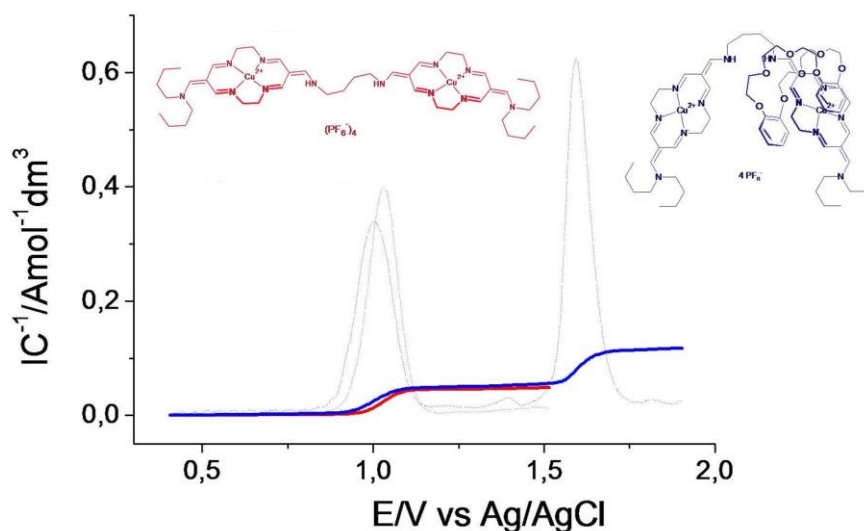


Rysunek 6.38. Cykliczne krzywe woltamperometryczne zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II), (**AldehydCu**, **nićCu₂**, **rotaksanCu₂**); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $\nu=0,05V s^{-1}$

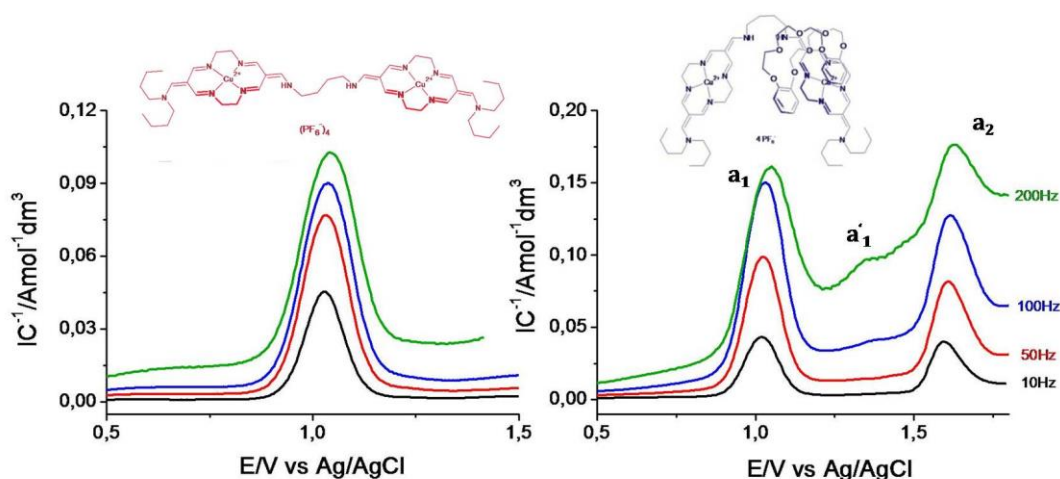
Tabela 6.14. Charakterystyka właściwości elektrochemicznych kompleksów zbudowanych z dwóch równocennych jednostek makrocyklicznych miedzi(II) wynikających z pomiarów techniką woltamperometrii cyklicznej

Związek	E_{pa} [V]	$E_{pa}-E_{p/2}$ [mV]	E_{pc} [V]	$E_{pc}-E_{p/2}$ [mV]	E^0 [V]
AldehydCu	0,884	58	0,810	56	0,847
nićCu₂	1,096	61	0,987	60	1,042
rotaksanCu₂	1,054	76	0,957	78	1,006

Potencjał formalny odpowiadający procesom redoks jonu metalu w centrum elektroaktywnym przesunięty jest w kierunku mniej dodatnich wartości potencjału względem analogicznego układu nie zawierającego **DB24C8**. Dodatkowo obserwuje się poszerzenie sygnałów procesów elektrodowych pary Cu(II)/Cu(III). Jest to spowodowane zmienną w czasie obecnością cząsteczki eteru koronowego w otoczeniu centrów metalicznych.



Rysunek 6.39. Krzywe NPV zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II), (**nićCu₂**,**rotaksanCu₂**); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $t_p=70\text{ms}$, $t_w=2\text{s}$, $E_i=0,4\text{V}$



Rysunek 6.40. Krzywe SWV zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II), (**nićCu₂**,**rotaksanCu₂**); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $\Delta E=25\text{mV}$

Tabela 6.15. Charakterystyka właściwości elektrochemicznych kompleksów zbudowanych z dwóch równocennych jednostek makrocyklicznych miedzi(II) wynikających z pomiarów techniką woltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV) i fali prostokątnej (SWV)

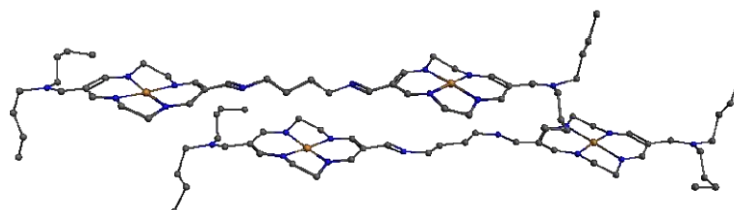
DPV		
Związek	E_p [V]	$b_{1/2}$ [mV]
AldehydCu	0,840	98
nićCu ₂	1,020	103
rotaksanCu ₂	0,997	122

SVW				
E_p [V]				
f [Hz]	10	50	100	200
Związek				
nićCu ₂	1,03	1,03	1,04	1,04
rotaksanCu ₂	1,02	1,02	1,04/1,35	1,05/1,36

Dynamiczne procesy mające miejsce w cząsteczce rotaksanu są znacząco szybsze w stosunku do skali czasowej w pomiarach z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej. Z tego względu wykonano dodatkowe eksperymenty techniką woltamperometrii pulsowej normalnej, które miały na celu określenie położenia eteru koronowego w cząsteczce rotaksanu (rysunek 6.39, tabela 6.15). Na zarejestrowanych techniką NPV krzywych nie zaobserwowano rozdzielania sygnałów, które odzwierciedlałyby ruch **DB24C8** pomiędzy centrami. Jedyną zmianą potwierdzającą występowanie oddziaływań pomiędzy jonami miedzi(II) i dibenzokoroną jest poszerzenie sygnałów dla pary redoks Cu(II)/Cu(III) w rotaksanie, w porównaniu do **nićCu₂**, oraz przesunięcie się wartości potencjałów redoks w kierunku mniej dodatnich wartości. Kolejne eksperymenty przeprowadzono z użyciem woltamperometrii fali prostokątnej (SWV). Zwiększenie szybkości polaryzacji umożliwiło obserwację dynamicznych ruchów wewnątrz cząsteczki. Woltamperogram związku **nićCu₂** prezentowany na rysunku 6.40 cechuje się jednym sygnałem przy około 1,04V, który jest prawie niezależny od szybkości polaryzacji. Nie świadczy to jednak o braku zmian dynamicznych wewnątrz cząsteczki. Warto zwrócić uwagę, że przy użyciu wyższych częstości podczas eksperymentów również w tym przypadku można zauważyć, że pojawia się dodatkowy pik przy około 1,4V, świadczący o pojawianiu się populacji centrów metalicznych nieotoczonych eterem koronowym. Szerokość w połowie wysokości pików świadczy natomiast o braku oddziaływań pomiędzy elektroaktywnymi centrami miedzi(II), co sugeruje, że cząsteczka osi przybiera kształt liniowy, minimalizujący

oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy jonami metalu. Jednocześnie dynamiczne procesy zachodzące wewnątrz cząsteczki przełącznika są analogiczne do procesów przedstawionych dla rotaksanu niklowego, **rotaksanNi₂**. Procesy te zachodzą szybciej w przypadku układu miedziowego, prawdopodobnie ze względu na słabsze oddziaływania typu π - π .

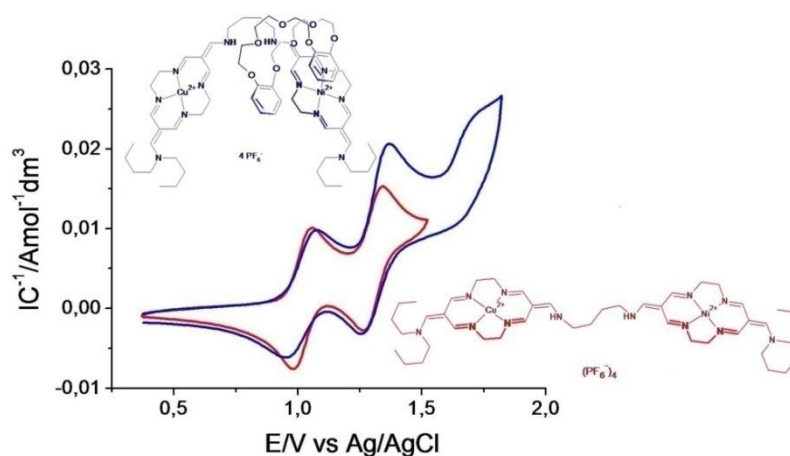
W przypadku związku **nićCu₂** otrzymano kryształ umożliwiającą zmierzenie struktury krystalograficznej, przedstawionej na rysunku 6.41. Analizę rentgenowską z rozwiązaniem struktury **nićCu₂** wykonał dr Sławomir Domagała (WCh UW, z zespołu prof. dr. hab. Krzysztofa Woźniaka). Wskazuje ona na tylko jedną - wyprostowaną strukturę nici. Niestety nie otrzymano kryształów odpowiednich do rozwiązania struktury rotaksanu **rotaksanCu₂**.



Rysunek 6.41. Struktura krystalograficzna **nićCu₂** zawiera dwie niezależne cząsteczki różniące się konformacjami łącznika (atomy H, jony PF_6^- oraz cząsteczki $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ związane wiązaniem wodorowym z grupami NH usunięto dla przejrzystości)

Układy splecione zbudowane z dwóch nierównocennych jednostek makrocyklicznych niklu(II) i miedzi(II)

Krzywe voltamperometryczne dwóch związków: **nićCuNi** oraz **rotaksanCuNi** zamieściłam na rysunku 6.42, natomiast w tabeli 6.16 zebrałam parametry opisujące ich właściwości elektrochemiczne.



Rysunek 6.42. Cykliczne krzywe voltamperometryczne zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworach kationowych kompleksów miedzi(II) i niklu(II), (**nićCuNi**, **rotaksanCuNi**); elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $v=0,05\text{Vs}^{-1}$

Krzywe woltamperometryczne cykliczne zarówno dla nici **nićCuNi**, jak i dla odpowiadającej jej cząsteczki rotaksanu charakteryzują się dwoma, bliskimi do odwracalnych, jednoelektronowymi sygnałami przy około 1V i 1,3V, odpowiadającymi procesom elektrodowym odpowiednio miedzi(II) i niklu(II). Wysokość obu sygnałów jest prawie dwukrotnie większa od piku rejestrowanego dla monomakrocyklicznych jednostek budulcowych (**AldehydCu** i **AldehydNi**). W przypadku rotaksanu **rotaksanCuNi** przy około 1.6V pojawia się dodatkowy pik związany z nieodwracalnym utlenianiem eteru koronowego. Należy zwrócić uwagę, że podobnie jak w układzie rotaksanu **rotaksanCu₂** zmniejsza się odwracalność procesu elektrodowego Cu(II)/Cu(III).

Tabela 6.16. Charakterystyka właściwości elektrochemicznych kompleksów zbudowanych z dwóch nierównocennych jednostek makrocyklicznych miedzi(II) i niklu(II) wynikających z pomiarów techniką woltamperometrii cyklicznej

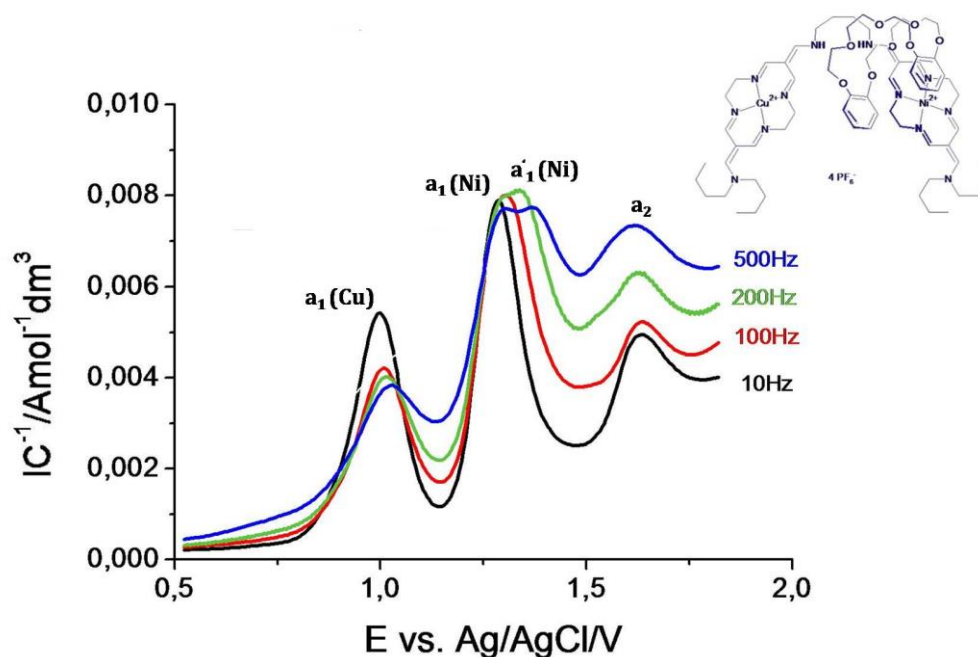
Związek	$E_{paCu(II)}$ [V]	$E_{pa}-E_{p/2}$ [mV]	$E_{pcCu(II)}$ [V]	$E_{pc}-E_{p/2}$ [mV]	$E^{\circ} Cu$ [V]
nićCuNi	1,055	57	0,986	51	1,021
rotaksanCuNi	1,071	68	0,959	72	1,015

Związek	$E_{paNi(II)}$ [V]	$E_{pa}-E_{p/2}$ [mV]	$E_{pcNi(II)}$ [V]	$E_{pc}-E_{p/2}$ [mV]	$E^{\circ} Ni$ [V]
nićCuNi	1,343	55	1,265	52	1,304
rotaksanCuNi	1,364	59	1,267	67	1,316

Wykorzystanie techniki woltamperometrii fali prostokątnej pozwoliło na pokazanie ruchu cząsteczki eteru koronowego w wahadłowcu. Zastosowanie wyższych częstości spowodowało rozdzielenie sygnału dla niklu(II). Już przy częstości 100Hz można zauważyć wyraźne poszerzenie sygnału pary redoks Ni(II)/Ni(III), a przy 500Hz ulega on rozdzieleniu na dwa równocenne sygnały (rysunek 6.43). Dokładna analiza potencjałów omawianych sygnałów sugeruje, że pojedynczy sygnał odpowiadający procesowi Ni(II)/Ni(III) występujący przy niskich częstościach, rzędu 10Hz, przy około 1,3V pozostaje przy pierwotnej wartości potencjału. Pojawia się natomiast nowy sygnał przy około 1,45V.

Spowodowane jest to pojawieniem się dwóch populacji centrów niklu(II). Jedna z nich nie posiada w swoim otoczeniu eteru koronowego, a część z nich otoczona jest molekułami **DB24C8**, co ułatwia proces utlenienia, który zachodzi przy mniej dodatnich wartościach potencjału. Wskazuje to wyraźnie na

obecność elektrochemicznego przełączania molekularnego, sterowanego potencjałem, które polega nie tylko na zmianie konformacji cząsteczki, ale również na przemieszczeniu **DB24C8**. Narzucanie większej wartości częstości przekłada się na krótszy czas trwania pulsu, przez co dłużej generowana jest miedź na +3 stopniu utlenienia. Naturalną konsekwencją jest więc translokacja eteru koronowego w kierunku utlenionego centrum miedziowego, co powoduje zmiany w otoczeniu jonu niku(II).



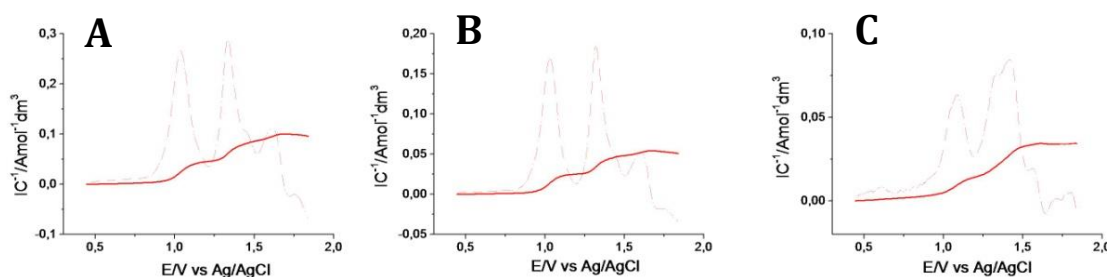
Rysunek 6.43. Krzywe SWV zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklistego w roztworze kationowego kompleksu **rotaksanCuNi**; elektrolit podstawowy – 0,1M TBAHFP/AN, $\Delta E=25mV$

Tabela 6.17. Charakterystyka właściwości elektrochemicznych kompleksów zbudowanych z dwóch nierównocennych jednostek makrocyclicznych miedzi(II) i niku(II) wynikających z pomiarów techniką woltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV)

Związek	$E_{pCu(II)}$ [V]	$b_{1/2Cu(II)}$ [mV]	$E_{pNi(II)}$ [V]	$b_{1/2Ni(II)}$ [mV]
nićCuNi	1,005	93	1,293	93
rotaksanCuNi	1,007	103	1,295	98

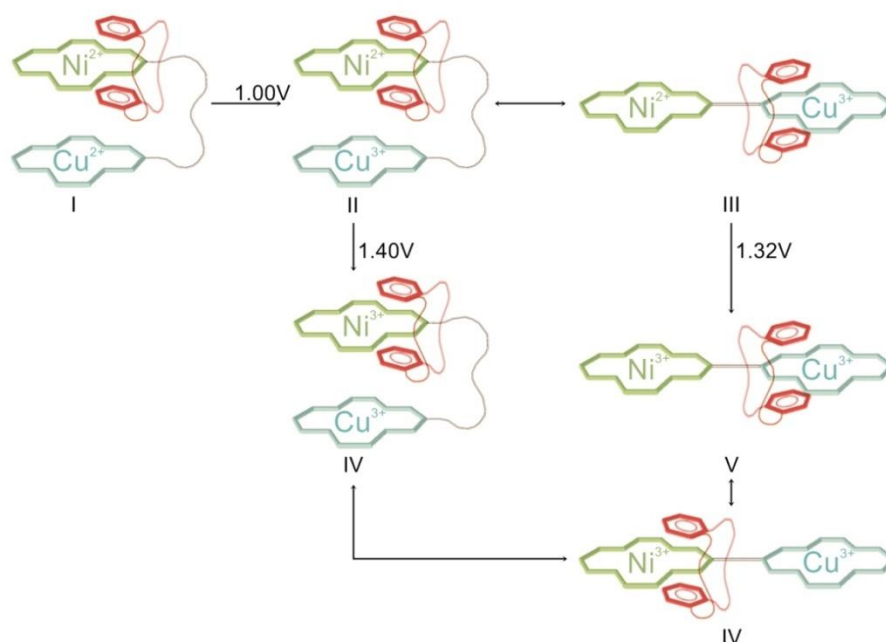
Eksperymenty wykonane techniką woltamperometrii pulsowej normalnej (NPV) również sugerują, że w trakcie generowania miedzi(III) eter koronowy przesuwają się kierunku jonu Cu(III), uwalniając centrum niklowe

(rysunek 6.44, tabela 6.17). Zwiększanie wartości czasu pulsu, do 500ms, podczas którego tworzy się Cu(III), pozwala na pojawienie się dodatkowego sygnału przy około 1,45V, który odpowiada centrum niklu, wokół którego nie ma cząsteczki **DB24C8**.



Rysunek 6.44. Krzywe NPV zarejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego w roztworze kationowego kompleksu miedzi(II) i niklu(II) - **rotaksanCuNi**; elektrolit podstawowy - 0,1M TBAHFP/AN, $t_p=100ms$ (A), $t_p=250ms$ (B), $t_p=500ms$ (C), $t_w=2s$, $E_i=0,4V$

Mechanizm elektrochemicznego przełączania przedstawiony został na rysunku 6.45. Jak łatwo zauważyć, charakteryzująca się większą gęstością elektronową jednostka cyklidenowa z jonem miedzi, ulega utlenianiu jako pierwsza. Jednocześnie ze względu na zgiętą konformację rotaksanu (struktura **I**) oraz jednostronne oddziaływanie z pierścieniem fenyłowym eteru koronowego utlenianie jonu miedzi(II) do miedzi(III) zachodzi przy potencjałach mniej dodatnich niż w przypadku odpowiednich osi, **nićCuNi** oraz **nićCu₂**. Omawiany proces utleniania powoduje wtórny proces przełączania molekularnego (**I**→**III**) (rysunek. 6.45) Najpierw zmienia się konformacja cząsteczki rotaksanu ze zgiętej na wyprostowaną, co wywołane jest odpychaniem elektrostatycznym pomiędzy utlenioną jednostką cyklidenową miedzi(III), a jednostką niklu(II), a cząsteczka eteru koronowego przemieszcza się na centrum miedziowe, maksymalizując tym samym siłę oddziaływania typu π - π . Obserwowane zjawiska prawdopodobnie spowodowane są dążeniem całego układu do minimalizacji energii podczas zmian warunków termodynamicznych.



Rysunek 6.45. Mechanizm działania heteronuklearnego przełącznika molekularnego rotaksanCuNi

Jak wspomniałam wcześniej, w zależności od szybkości prowadzonego pomiaru obserwuje się różne populacje centrów metalicznych niklu. W eksperymencie SWV, prowadzonym przy częstotliwości 200 Hz, pojawiający się dodatkowy pik przy około 1,4V odpowiada procesowi utleniania niklu w niestabilnej strukturze **II** (rysunek 6.45). Utlenianie tej struktury przekształca ją w jeszcze mniej stabilną strukturę **IV**, która z łatwością zmienia swoją konformację, przechodząc do stabilnej formy **VI**. Warto zwrócić uwagę, iż podczas eksperymentu SWV, przeprowadzonego z częstotliwością 200 Hz, utlenianie jonu niklu(II) zachodzi w stabilnym stanie **III**, czyli formie całkowicie przełączonej. Omawiany proces elektrodowy zachodzi przy potencjale około 1,32V, co odpowiada potencjałowi całkowicie izolowanej jednostki niklu(II). Utlenienie stabilnej formy **III** prowadzi do powstania metastabilnej formy **V**, ulegającej, poprzez translokację eteru koronowego, przejściu do stabilnego stanu **VI**.

Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że rotaksan **rotaksanCuNi** jest przełącznikiem molekularnym sterowanym potencjałowo, występującym w trzech, termodynamicznie stabilnych formach **I**, **III** i **VI**. Pierwsze przełączanie pomiędzy formami **I**→**III** zachodzi na drodze zmian konformacyjnych oraz translokacyjnych, pod wpływem przykładowego potencjału o wartości około 1V. Natomiast przełączanie pomiędzy formami **III**→**VI** następuje na drodze analogicznych zmian i wartości potencjału około 1,3-1,4V.

Podsumowanie

W niniejszym rozdziale opisałam kilka typów oddziaływania makrocyclicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) z cząsteczkami bogatymi w π -elektrony. Poza właściwościami akceptorowymi, istotny był również kształt pierścienia oraz wielkość wnęki, umożliwiające silne oddziaływanie cząsteczki gospodarza z molekułą gościa.

Wykorzystanie dwóch trismakrocyclicznych związków, **14Cu₃C₂** i **14Ni₃C₂**, w formie gospodarza okazało się przydatne do wiązania małej cząsteczki 9,10-dimetylotryptycenu. Badania woltamperometryczne potwierdziły istnienie międzycząsteczkowych oddziaływań pomiędzy komponentami i pozwoliły wyznaczyć stałą wiązania gość-gospodarz.

Bardziej złożone oddziaływania typu donor-akceptor, polegające na tworzeniu struktur splecionych - pseudorotaksanów, przedstawiłam w kolejnej części pracy. Wyznaczyłam stałe wiązania kompleksów makrocyclicznych z ligandem czternastoczłonowym z odpowiednio dużymi eterami koronowymi w roztworze. Elektrody modyfikowane disiarczkową pochodną monotetraazamakrocyclicznego związku miedzi(II), **14Cu₁SS**, zostały użyte jako powierzchnia receptorowa przydatna w procesach rozpoznania molekularnego. Oddziaływanie warstw **14Cu₁SS** z benzokoronami **DB24C8** i **DB30C10** nie prowadziło jednak do tworzenia rotaksanu, a jedynie do zwiększania barierowych właściwości warstwy kompleksu na elektrodzie i utrudnienia transportu ładunku przez warstwę. Wydaje się, że warstwy kompleksu są zbyt zwarte by wiązać obręcz koronową w sposób odpowiedni dla rotaksanu.

W opisanym powyżej rozdziale dotyczącym układów splecionych pokazałam ważną funkcję elektrochemii w badaniach nowych, mechanicznie związanych urządzeń molekularnych, opartych na tetraazamakrocyclicznych kompleksach miedzi(II) i niklu(II) oraz dibenzo-24-koronie-8. W przedstawionych układach metodami woltamperometrii cyklicznej, ale przede wszystkim pulsowej i fali prostokątnej, wykazałam zjawisko przełączania molekularnego powiązanego ze zmianą kształtu nici rotaksanu. Pomimo symetrycznej struktury nici, rotaksany zawierające giętkie łączniki pomiędzy jednostkami cyklidenowymi (w odróżnieniu od związków ze sztywnymi mostkami fenyłowymi), ulegają procesom molekularnego przełączania, kontrolowanym poprzez przykładanie odpowiedniej wartości potencjału. Proces ten odzwierciedlają zmiany konformacyjne w cząsteczce, a mianowicie zginanie i rozwijanie nici oraz translokacja **DB24C8** pomiędzy centrami metalicznymi.

7. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Jednym z celów badań zawartych w mojej rozprawie doktorskiej było określenie czynników wpływających na oddziaływania w kompleksach makrocyklicznych zawierających jedno lub więcej centrów elektroaktywnych. Obiektem badań były kompleksy makrocykliczne zawierające jony miedzi(II) i niklu(II) oraz organiczne ligandy z czterema atomami azotu, tworzącymi otoczenie koordynacyjne tych jonów. Zainteresowanie takimi układami wynika z możliwości wykorzystania ich jako modeli biomimetycznych, czynników rozpoznania molekularnego czy przełączników molekularnych.

Składnikami badanych kationowych kompleksów makrocyklicznych były ligandy makrocykliczne zawierające czternaście lub szesnaście atomów w pierścieniu. Struktury badanych kompleksów zebrałam w rozdziale 5.3, na stronie 78. Kompleksy z szesnastoczłonowym ligandem mają strukturę odbiegającą od planarności, co nadaje im dość rzadko spotykaną właściwość, a mianowicie możliwość stabilizowania jonu centralnego na stopniu utlenienia +1, +2 i +3 oraz odwracalny charakter przeniesienia elektronów pomiędzy tymi trzema stopniami utlenienia. Zwykle procesy elektrodowe kompleksów miedzi są niezbyt szybkie ze względu na różnice w otoczeniu koordynacyjnym na dwu stopniach utlenienia, tymczasem w badanych kompleksach z szesnastoczłonowym ligandem, elastyczność i możliwość dopasowania otoczenia koordynacyjnego w makrocyklu umożliwiły obserwację odwracalnego przeniesienia elektronu zarówno w układzie miedź(II)/miedź(I), jak i miedź(II)/miedź(III). Takie właściwości badanych kompleksów są wartościowe z punktu widzenia wykorzystania w przełącznikach molekularnych, czy motorach molekularnych, gdyż zmianom stopnia utlenienia jonu centralnego nie towarzyszą wtedy niekorzystne reakcje chemiczne lub utrata stabilności kompleksu. Wskazałam także inną cechę kompleksu miedzi(I) z ligandem szesnastoczłonowym wytworzonego elektrochemicznie – jego znaczną reaktywność w stosunku do ditlenu. W obecności tlenu cząsteczkowego krzywa woltamperometryczna redukcji kompleksu miedzi(II) przyjmuje kształt fali katalitycznej i przesuwana się w kierunku mniej ujemnych wartości co sygnalizuje wiązanie kompleksu miedzi(I) z tlenem.

W kompleksach miedzi(II) i niklu(II) z czternastoczłonowymi ligandami, w przypadku których faworyzowana jest płaska struktura, obserwujemy odwracalne procesy tylko w układzie Me(II)/Me(III). Te mniejsze, czternastoczłonowe ligandy są w mojej pracy składnikiem nie tylko kompleksu jednocentrowego, ale także kompleksów złożonych, o kilku centrach metalicznych w cząsteczce (Rozdział 5.3, strony 79-81). Badane kompleksy zawierały od jednej do czterech jednostek cyklidenowych połączonych ze sobą mostkiem alifatycznym o różnej liczbie atomów węgla, czyli o różnej długości

łącznika. Modyfikując liczbę centrów metalicznych w cząsteczce, jak również długość łącznika pomiędzy nimi można zmieniać ich właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne. Pokazałam, że istotnym czynnikiem określającym stopień komunikacji pomiędzy jonami centralnymi kompleksów azamakrocyclicznych zawierających kilka centrów jest odległość między nimi. Zmianę odległości osiąga się właśnie przez zastosowanie różnej długości łączników alifatycznych pomiędzy jednostkami cyklidenowymi. Zarówno w przypadku szesnasto- jak i czternastoczłonowych ligandów mniejszy dystans dzielący centra w złożonym kompleksie wywoływał odpychające oddziaływania między jonami centralnymi, które prowadziły do widocznych zmian w wartościach ich potencjałów utleniania. Dla trismakrocyclicznego kompleksu, **14Ni₃C₆Me** (str. 80), długie łańcuchy alkilowe zapobiegają oddziaływaniom, a wyznaczona eksperymentalnie wartość stałej komproporcjonalności, K_{com} , jest równa teoretycznej wartości, przewidywanej dla „nieinterakcyjnych” centrów. Odmiernym zachowaniem cechował się kompleks zawierający cztery jednostki makrocycliczne połączone długimi, siedmiowęglowymi łącznikami, **14Ni₄C₇** (str. 81). Wzajemny wpływ jonów centralnych był bardzo w tym przypadku widoczny, co przypisałam giętkości długich łączników i możliwości zbliżania się do siebie centrów. Forma kompleksu o mieszanym stopniu utlenienia jest wtedy niestabilna, wówczas każdy kolejny elektron jest łatwiej przyłączany do cząsteczki niż pierwszy. W przypadku kompleksów niklu(II) oddziaływania pomiędzy centrami metalicznymi były zawsze silniejsze niż w przypadku związków miedziowych, co odzwierciedlają większe wartości odpowiednich stałych komproporcjonalności.

W układach zawierających różne liczby jednostek makrocyclicznych i różnej długości łączniki tworzy się wewnętrzna luka przydatna do konstrukcji receptorów molekularnych. Wykorzystałam tak dwa trisazamakrocycliczne związki miedzi(II) i niklu(II), a wiązaniem gościem była niewielka cząsteczka 9,10-dimetylotryptycenu. Obydwa kompleksy cyklidenowe przyjmują kształt trójkąta, dzięki czemu geometria wnęki idealnie pasuje do przyjęcia molekuly tryptycenu. Badania woltamperometryczne i spektroskopowe pozwoliły mi wyznaczyć stałe wiązania i potwierdziły silne oddziaływania pomiędzy składnikami kompleksu gość-gospodarz.

Osadzenie zorganizowanych warstw badanych kompleksów na powierzchni elektrod byłoby przydatne z punktu widzenia badań procesów rozpoznania molekularnego, konstrukcji sensorów i innych urządzeń molekularnych. Kompleksy i inne cząsteczki obdarzone ładunkiem trudniej jest zorganizować w uporządkowaną warstwę na elektrodach, niż cząsteczki neutralne. Opracowałam jednak metodę zakotwiczenia monoazamakrocyclicznego naładowanego kompleksu miedzi(II) z grupą tiolową na powierzchni złota. Podałam warunki modyfikacji elektrod złotych naładowanym kompleksem miedzi(II), zawierającym wiązanie S-S. Dalsze

badania pokażą, czy ta powierzchnia okaże się przydatna do zastosowań w czujnikach chemicznych, na przykład konstruowaniu maszyn molekularnych na powierzchni elektrod złotych. W mojej pracy doktorskiej swoją uwagę poświęciłam zwłaszcza badaniom kompleksów i tworzeniu tzw. „mechanomolekuł” w roztworze. Charakterystyka elektrochemiczna układów splecionych – pseudorotaksanów i rotaksanów – to ważna, ale i trudna eksperymentalnie część mojej pracy w ramach doktoratu. Obręczami o właściwościach π -donorowych, nawleczonymi na makrocycliczny kompleks pełniący rolę nici były cząsteczki eterów koronowych. W zależności od wymagań geometrycznych kompleksu makrocyclicznego, będącego nicią, wykorzystałam etery koronowe o różnej wielkości wewnętrznej luki – dibenzo-18-koronę-6, dibenzo-24-koronę-8, i dibenzo-30-koronę-10. Monoazamakrocycliczny kompleks pełnił rolę „gościa”, natomiast bogaty w elektrony eter koronowy był „gospodarzem” w kompleksie. Badania elektrochemiczne wspomagane analizą widm NMR umożliwiły mi opis połączenia tworzącego się pomiędzy tymi składnikami. Wykazałam, że kompleks, w którym jon metalu występuje na +3 stopniu utlenienia, silniej oddziałuje z eterem koronowym niż kompleks z jodem centralnym na stopniu utlenienia +2.

Rotaksan, w którym wykorzystany jest, wspomniany wyżej, eter koronowy, dibenzo-24-korona-8 (**DB24C8**), oraz długa cząsteczka „nici”, złożona z dwóch jednostek makrocyclicznych, jest nowością w chemii supramolekularnej, a ich szczególne właściwości udało mi się wykazać w wyniku szczegółowych badań przy użyciu woltamperometrii cyklicznej, pulsowej oraz fali prostokątnej. Analizowałam zachowanie elektrodowe rotaksanów z nicią złożoną z dwu równocennych jednostek makrocyclicznych miedzi(II) lub niklu(II) oraz nierównocennych, zawierających jeden jon miedzi i jeden niklu w cząsteczce. Porównanie woltamperogramów otrzymanych dla rotaksanów i odpowiadających im „nici” pokazuje, że wprowadzenie do molekuly cząsteczki eteru koronowego prowadzi do zmiany wartości potencjałów formalnych procesów redoks jonu metalu, bowiem obecność eteru, π -donora elektronów, ułatwia proces utleniania jonu centralnego kompleksu pełniącego rolę „nici”. Osiągnięciem tej części pracy było dostrzeżenie przebiegających w układzie rotaksanu dynamicznych zmian konformacyjnych oraz translokacji eteru koronowego pod wpływem zmian potencjału. Przykładając odpowiednią wartość potencjału, możemy zaobserwować nie tylko ruch obręczy pomiędzy jednostkami cyklidenowymi, ale również zmianę konformacji całej molekuly. Stymulowany potencjałem ruch eteru koronowego w obrębie mechanomolekuly jest zaskakującym i interesującym zjawiskiem, o potencjalnej użyteczności jako model nanosilnika. Zjawisko to obserwowałam również w układach zawierających dwa różne jony centralne. Po utlenieniu Cu(II) do Cu(III) obręcz zmienia swoje położenie ze względu na silniejsze

oddziaływanie z utlenionym jonem miedzi niż z jonem niklu na drugim stopniu utlenienia. Zatem ruch obręczy występuje pomiędzy heterojądrowymi „stacjami”. Większym zaskoczeniem była dla mnie elektrochemicznie „włączana” zmiana konformacji nici w rotaksanie z jednakowymi homojądrowymi jednostkami makrocyclicznymi. Udowodniłam, że taki rotaksan może występować w trzech stanach - różniących się między sobą strukturą przestrzenną nici i ładunkiem jonów centralnych. Przemiany konformerów - "zginanie" i "prostowanie się" całej cząsteczki pod wpływem przyłożonego potencjału odkryłam prowadząc eksperymenty pulsowymi metodami woltamperometrii. Potwierdziłam tę interpretację, dzięki syntezie przeprowadzonej przez dr. Mateusza Woźnego, który przygotował dla mnie analogiczne związki ale z łącznikami pozbawionymi giętkości. Wtedy bowiem cząsteczka z jednakowymi homojądrowymi jednostkami makrocyclicznymi nie wykazywała zdolności do zmian konformacyjnych pod wpływem zmian potencjału, co wykazałam na drodze tych samych pomiarów elektrochemicznych.

Warto zwrócić uwagę, iż działanie struktur splecionych, zawierających makrocycliczne kompleksy opisane w poniższej rozprawie, nie prowadzi do zmian otoczenia koordynacyjnego wokół jonów centralnych, a jedynie do zmiany właściwości donorowo-akceptorowych wynikających z bliskości bogatych w elektrony eterów koronowych. Jest to bardzo korzystne w aspekcie tworzenia funkcjonalnych maszyn molekularnych, gdyż w przeciwieństwie do układów organicznych zaproponowanych przez Stoddarta i wsp.^{15,62,70}, w procesach redukcji/utleniania opisanych w mojej rozprawie, nie tworzą się niebezpieczne formy rodnikowe. Pokazałam też w mojej pracy, że metody elektrochemiczne spełniają rolę doskonałego narzędzia do badania oddziaływań gość-gospodarz, donor-akceptor, a nawet do wykrywania wewnątrzcząsteczkowych, dynamicznych ruchów fragmentów cząsteczki, jak to ma miejsce np. w rotaksanach.

8. STRESZCZENIE

Tematyka niniejszej pracy obejmowała badania właściwości elektrochemicznych mono- i poliazamacrocyklicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II) w celu wykorzystania ich w układach donorowo-akceptorowych.

Przegląd literaturowy rozprawy zawiera opis budowy, właściwości i zastosowanie układów molekularnych z wyszczególnieniem związków z centrum koordynacyjnym typu N_4 , kompleksów Jägera i cyklidenów Buscha.

Rozdział 3.2 poświęcony jest urządzeniom molekularnym i podzieliłam go na trzy części. Tematem każdej z nich jest inny typ molekuł złożonych, tzw. układów splecionych: katenany, rotaksany i pseudorotaksany. Omówiłam przykładycząsteczek, które mogą pełnić funkcję maszyny molekularnej w roztworze lub po jej zakotwiczeniu na stałym podłożu.

W rozdziale 3.3 opisałam rodzaje oddziaływań pomiędzy centrami redoks w układach wielocentrowych i jak je wykryć przy użyciu metod elektrochemicznych i spektroskopowych.

W rozdziale 3.4 krótko wyjaśniłam pojęcia efektu makrocyklicznego i termodynamicznej oraz kinetycznej trwałości związków makrocyklicznych

Kompleksom typu gość-gospodarz w układach typu Jägera i Buscha poświęciłam kolejny rozdział. Opisałam równowagową zależność odzwierciedlającą siłę wiązania składników w kompleksie. Przedstawiłam przykłady wykorzystania kompleksów metali przejściowych w katalizie, np. elektrokatalitycznej redukcji ditlenu w obecności kompleksów miedzi lub kobaltu.

Układy, w których wcześniej obserwowano zjawisko ruchu wewnątrzcząsteczkowego opisałam w rozdziale 3.6. Wspomniałam o technikach pozwalających na określenie szybkości, z jaką poruszają się poszczególne fragmenty wewnątrz złożonej molekuly.

W ostatnim rozdziale części literaturowej scharakteryzowałam metodyosadzania monowarstw i wielowarstw organotiolowych na podłożach stałych, takich jak złoto czy węgiel. Omówiłam też metody badania struktury i uporządkowania warstw oraz przedstawiłam możliwości zastosowania elektrod zmodyfikowanych monowarstwami związków organotiolowych.

W rozdziale 4 zawarłam opis technik pomiarowych stosowanych w pracy. Omówiłam możliwości badańprocesów elektrodowych metodą woltamperometrii cyklicznej ograniczając się do odwracalnych procesów w warunkach dyfuzji liniowej, układów redoks zaadsorbowanych na stałym podłożu i wyznaczania parametrów kinetycznych tych procesów. Wspomniałam także krótko o woltamperometrycznych metodach pulsowych jako przydatnych do zmniejszenia udziału prądu pojemnościowego, poprawy rozdzielczości (woltamperometriaróżnicowa pulsowa), a przede wszystkim umożliwiających obserwację procesów w milisekundowej skali czasowej (normalna i odwrotna pulsowawoltamperometria oraz woltamperometria fali prostokątnej).

Część eksperymentalna poświęcona jest aparaturze pomiarowej, odczytnikom i sprzętowi laboratoryjnemu. Zebrałam tu również struktury badanych przeze mnie kompleksów.

W rozdziale 6.1 opisałam wyniki badań własnych, dotyczących kompleksów miedzi(II) i niklu(II) z azamakrocyclicznymi ligandamiszesnastoczłonowymi. W kolejnych podrozdziałach opisałam właściwości elektrochemiczne badanych układów i powiązałam je z ich strukturą molekularną. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów spektroskopowych

i elektrochemicznych, wykazałam, że kompleksy miedzi(II) i niklu(II) z ligandami szesnastoczłonowymi, dzięki swej elastycznej strukturze i odpowiedniemu kształtowi, umożliwiają występowanie jonu centralnego na trzech różnych stopniach utlenienia (+1, +2, +3). Rezultaty badań opisanych w podrozdziale 6.1.2.3 wskazują na znaczącą reaktywność dwóch kompleksów miedziowych, po redukcji, w stosunku do ditlenu.

Rozdział 6.2 poświęciłam dużej grupie kompleksów makrocyclicznych z ligandami czternastoczłonowymi. W przypadku kompleksów z więcej niż jedną jednostką cyklidenowadługość łącznika alkilowego łączącego jednostki makrocycliczne oraz liczba centrów elektroaktywnych decydowały o obecności lub braku, oddziaływań pomiędzy jonami metali, a więc w konsekwencji także o zachowaniu elektrochemicznym kompleksów. Badania kompleksów w roztworze poszerzyłam o samoorganizację monowarstw kationowej, disiarczkowej pochodnej kompleksu miedzi(II). Pomiary woltamperometryczne dla utworzonych na podłożu monowarstw pozwoliły mi wyznaczyć stałe szybkości przeniesienia elektronu dla otrzymanych warstw.

W rozdziale 6.2.3 opisałam zachowanie kompleksów makrocyclicznych z ligandami czternastoczłonowymi w układach typu donor-akceptor. Pierwszym modelowym przykładem jest oddziaływanie z małą cząsteczką gościa - 9,10-dimetylotryptycenu. Badania spektroskopowe (^1H NMR) oraz woltamperometryczne potwierdziły istnienie międzycząsteczkowych oddziaływań pomiędzy dwoma trójnuklearnymi kompleksami, a molekułą tryptycenu. Bardziej złożone oddziaływania typu donor-akceptor, polegające na tworzeniu pseudorotaksanów, przedstawiłam w kolejnej części pracy. Potwierdziłam istnienie oddziaływania w roztworze pomiędzy związkami monomakrocyclicznymi miedzi(II) a cząsteczką eteru koronowego. Wyznaczyłam również stałe oddziaływania pomiędzy składnikami pseudorotaksanu, pokazując, że miedź na +3 stopniu utlenienia silniej oddziałuje z donorem elektronów, eterem koronowym, niż miedź na +2 stopniu utlenienia. Analogiczne badania przeprowadziłam na powierzchni elektrod złotych pokrytych disiarczkową pochodną kompleksu miedzi(II). Wykazałam, że tak modyfikowane elektrody stanowią platformę π -akceptorowych molekuł, a zatem mogą oddziaływać z elektrodonorowymi związkami znajdującymi się

w roztworze. Istnienie oddziaływania pomiędzy cząsteczkami eterów koronowych i zaadsorbowanym na powierzchni złota kompleksem makrocyklicznym potwierdziłam badaniami elektrochemicznymi.

Ostatni rozdział poświęciłam badaniom własnym struktur splecionych - rotaksanów, zbudowanych z osi makrocyklicznej oraz nawleczonej na niej cząsteczki eteru koronowego. Badania voltamperometryczne metodą fali prostokątnej „nici” rotaksanu zbudowanej z dwóch homo- lub heterocyklicznych jednostek cyklidenowych w obecności i nieobecności eteru koronowego pozwoliły odkryć nowy, unikalny typ izomerii – zmianę konformacyjną rotaksanu. Następowła ona pod wpływem przyłożonego do elektrody potencjału, zmieniającego stopień utleniania jonów centralnych w kompleksach tworzących nić rotaksanu. Wzrost oddziaływań pomiędzy centrami po ich utlenieniu prowadził do oddalenia pierścieni kompleksu i tym samym powstania nowego konformera tego samego rotaksanu. Przedstawiłam także badania dla cząsteczek, w których powstawanie nowych konformerów nie jest możliwe ze względu na usztywnioną strukturę molekularną tychże cząsteczek. Wykorzystanie elektrochemicznych technik pulsowych oraz spektroskopii ^1H NMR w badaniach kompleksów przedstawionych w tej części, pozwoliło więc na ukazanie dynamiki procesów przełączania molekularnego, kontrolowanego przez przykładanie odpowiedniej wartości potencjału.

W rozdziale 7 i 8 zawarłam najważniejsze wnioski wynikające z mojej pracy doktorskiej oraz jej streszczenie.

Badania nad właściwościami i wykorzystaniem kompleksów makrocyklicznych są ujęte w czterech publikacjach podanych w spis moich prac na stronie 155.

PUBLIKACJE AUTORKI ROZPRAWY

- 1) **J. Małecka**, U. Lewandowska, R. Kamiński, I. Mames, A. Więckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, K. Woźniak, „Macrocyclic Multicenter Complexes of Nickel and Copper of Increasing Complexity”, *Chemistry-A European Journal*, 17 (2011) 12385 – 12395.
- 2) S. Domagała, **J. Małecka**, A. Michałowicz, I. Mames, B. Kamiński, M. Woźny, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, K. Woźniak, „Flexible Mono- and Bis-tetraazamacrocyclic Complexes of Copper and Nickel Stabilizing Different Oxidation States”, *European Journal of Inorganic Chemistry* 23(2012)3680-3692.
- 3) **J. Małecka**, I. Mames, M. Woźny, B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, „Pseudorotaxane based on tetraazamacrocyclic copper complex and dibenzocrown ether”, *Dalton Transaction*, 41(2012) 12452-12456.
- 4) M. Woźny, **J. Pawłowska**, A. Osior, P. Świder, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, „Electrochemically switchable foldamer – surprising feature of rotaxane with equivalent stations”, *Chemical Science*, 5(2014)2836-2842.

Prace opublikowane w czasie doktoratu, których tematyka wykracza poza tematykę rozprawy doktorskiej

- 5) P. Piotrowski, **J. Pawłowska**, B. Pałys, S. Sęk, R. Bilewicz, A. Kaim, „Thioacetate-Functionalized Fullerene - Redox Properties and Self-assembly on the Au(111) Surface”, *Journal of The Electrochemical Society*, 160(1) (2013)H28-H32.
- 6) P. Piotrowski, **J. Pawłowska**, P. Pawłowski, A. Więckowska, R. Bilewicz, A. Kaim, „Nanostructured films of in situ deprotected thioacetyl-functionalized C₆₀-fullerenes on gold surface”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 2353-2362.

BIBLIOGRAFIA

- ¹Vögtle, F., *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons: New York (1991).
- ²Rebek J., Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29(1990) 245.
- ³Fyfe M.C.T., Stoddart J.F., *Acc. Chem. Res.*, 30(1997) 393.
- ⁴Harada A., Li K., Kamachi M., *Nature*, 370(1994) 126.
- ⁵Bruns C.J., Stoddart J.F., *Nat. Nanotech.*, 8 (2013) 9.
- ⁶Kaifer A.E., *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 62.
- ⁷Collier C.P., Wong E.W., Belohradsky M., Raymo F.M., Stoddart J.F., Kuekes P.J., Williams R.S., Heath J.R., *Science*, 258(1999) 391.
- ⁸Collier C.P., Jeppesen J.O., Lou Y., Perkins J., Wong E.W., Heath J.R., Stoddart J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 12632.
- ⁹Eigler D.M., Schweizer E.K., *Nature*, 344 (1990) 524.
- ¹⁰Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien, Curl R.F., Smalley R.E., *Nature*, 318 (1985) 162.
- ¹¹Reed M.A., Randall J.N., Aggarwal R.J., Matyi R.J., Moore T.M., Wetsel A.E., *Phys Rev Lett.*, 60 (1988) 535.
- ¹²Kay E., Leigh D., Zerbetto F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 72.
- ¹³Desvergne J.-P., Bouas-Laurent H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 403.
- ¹⁴Bouas-Laurent H., Castellan A., Desvergne J.-P., *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 2633.
- ¹⁵Bruns J.C., Frasconi M., Iehl J., Hartlieb K.J., Schneebeli S.T., Cheng C., Stupp S.I., Stoddart J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 4714.
- ¹⁶Saha S., Stoddart J.F., *Chem.Soc. Rev.*, 36 (2007) 77.
- ¹⁷Forgan R.S., Sauvage J.-P., Stoddart J.F., *Chem. Rev.*, 111 (2011) 5434.
- ¹⁸Dietrich-Buchecker C., Jimenez-Molero M.C., Sartor V., Sauvage J.-P., *Pure Appl. Chem.*, 75, (2003) 1383.
- ¹⁹Sauvage J.-P. (Ed.), *Transition Metals in Supramolecular Chemistry, Perspectives in Supramolecular Chemistry*, vol. 5, Wiley, Chichester (1999).
- ²⁰Fabbrizzi L., Poggi A., *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium, Molecular Design, Supramolecules, Nanotechnology and Beyond*, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- ²¹Jäger E.-G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 337 (1965) 80.
- ²²Jäger E.-G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 346 (1966) 76.
- ²³Jäger E.-G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 139.
- ²⁴Jäger E.-G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 359 (1968) 147.
- ²⁵Wolf L., Jäger E.-G., *Z. Chem.*, 8 (1968) 392.
- ²⁶Jäger E.-G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 354 (1969) 177.
- ²⁷Buchalova M., Busch D.H., van Eldik R., *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 1116.
- ²⁸Rudolph M., Dautz S., Jäger E.-G., *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 10821.
- ²⁹Takamura S., Yoshimiya T., Kameyama S., Nishida A., Yamamoto H., Noguchi M., *Synthesis*, 5 (2000) 637.
- ³⁰Summerville D.A., Cohen I.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1752.
- ³¹Riley D.P., Stone J.A., Busch D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 767.
- ³²Hubin T.J., Busch D.H., *Coord. Chem. Rev.*, 5 (2000) 200.
- ³³Herron N., Busch D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1236.
- ³⁴Cameron J.H., Kojima M., Korybut-Daszkiwicz B., Coltrain B.K., Meade T.J., Alcock N.W., Busch D.H., *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 427.
- ³⁵Alcock N.W., Lin W.K., Jiricitano A., Morken J.D., Corfield P.W.R., Johnson G., Novotnak G., Busch D.H., *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 440.
- ³⁶Ramprasad D., Lin W.K., Goldsby K.A., Busch D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1480.
- ³⁷Alcock N.W., Busch D.H., *Chem. Rev.*, 94 (1994) 585.
- ³⁸Takeuchi K.J., Busch D.H., Alcock N., *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4261.
- ³⁹Takeuchi K.J., Busch D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6812.

- 40 Busch D.H., Christoph G.G., Zimmer L.L., Jackels S.C., Grzybowski J.J., Callahan R.C., Kojima M., Holter K.A., Mocak J., Herron N., Chavan M., Schammel W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5107.
- 41 Busch D.H., Jackels S.C., Callahan R.C., Grzybowski J.J., Zimmer L.L., Kojima M., Olszanski D.J., Schammel W.P., Stevens J.C., Holter K.A., Mocak J., *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2834.
- 42 Hoshino N., Jircitano A., Busch D.H., *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 2292
- 43 Sauvage J.-P., *Molecular Machines and Motors, Structure Bonding*, Vol. 99, Springer, Berlin (2001).
- 44 Balzani V., Venturi M., Credi A., *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- 45 Bonnet S., Collin J.-P., Koizumi M., Mobian P., Sauvage J.-P., *Adv. Mater.*, 18 (2006) 1239.
- 46 Busch D.H., "Comprehensive Supramolecular Chemistry" (red. Lehn J.-M.), Pergamon Press, Oxford (1996).
- 47 Noshino N., Goldsby K.A., Busch D.H., *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3000.
- 48 Korybut-Daszkiewicz B., Bilewicz R., Woźniak K., *Coord. Chem. Rev.*, 254 (2010) 1637.
- 49 Glińska M., Korybut-Daszkiewicz B., Wawrzyniak U.E., Bilewicz R., Śledź P., Kamiński R., Dominiak P., Woźniak K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2008) 2295.
- 50 Bilewicz R., Więckowska A., Korybut-Daszkiewicz B., Olszewska A., Feeder N., Woźniak K., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 11430.
- 51 Grochala W., Jagielska A., Woźniak K., Więckowska A., Bilewicz R., Korybut-Daszkiewicz B., Bukowska J., Piela L., *J. Phys. Org. Chem.*, 14 (2001) 63.
- 52 Rybka A., Koliński R., Kowalski J., Szmigielski R., Domagała S., Woźniak K., Więckowska A., Bilewicz R., Korybut-Daszkiewicz B., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 172.
- 53 Kolchiński A.G., Korybut-Daszkiewicz B., Rybak-Akimova E.V., Busch D.H., Alcock N.W., Clase H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4160.
- 54 Korybut-Daszkiewicz B., Więckowska A., Bilewicz R., Domagała S., Woźniak K., *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 9356.
- 55 Więckowska A., Bilewicz R., Domagała S., Woźniak K., Korybut-Daszkiewicz B., Tomkiewicz A., Mroziński J., *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 5513.
- 56 Bilewicz R., Korybut-Daszkiewicz B., Rogowska A., Szydłowska J., Więckowska A., Domagała S., Woźniak K., *Electroanalysis*, 17 (2005) 1463.
- 57 Wasserman E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3789.
- 58 Balzani V., Moggi L., Scandola F., *Supramolecular Photochemistry*, D.Reidel Publishing Company, Horwood (1987).
- 59 Carter F.L., Siatkowski R.E., Woltjen H., *Molecular Electronic Devices*, Wiley-VCH, Amsterdam (1988).
- 60 Verdaguer M., *Science*, 272 (1996) 698.
- 61 Drexler K.E., *Trends in Biotechn.*, 17 (1999) 5.
- 62 Anelli P.L., Ashton R.B., Ballardini R., Balzani V., Delgado M., Gandolfi M.T., Goodnow T.T., Kaifer A.E., Philip D., Pietraszkiewicz M., Prodi L., Reddington M.V., Slawin A.M.Z., Spencer N., Stoddart J.F., Vincent C., Williams D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 193.
- 63 Amabilino D.B., Ashton P.R., Balzani V., Boyd S.E., Credi A., Lee J.Y., Menzer S., Stoddart J.F., Venturi M., Williams D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 4295.
- 64 Devenport W., Blower M.A., Bryce M.R., Goldenberg L.M., *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 885.
- 65 Bernardo A.R., Stoddart J.F., Kaifer A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10624.
- 66 Harada A., Li J., Kamachi M., *Nature*, 356 (1992) 325.
- 67 Livoreil A., Dietrich-Buchecker O., Sauvage J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 9399.
- 68 Livoreil A., Sauvage J.-P., Armarolli N., Balzani V., Flamingni L., Ventura B., *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 12114.

- 69 Comiskey B., Albert J.D., Yoshizawa H., Jacobson J., *Nature*, 394 (1998) 253.
- 70 Deng Wei – Qiao, Flood A.H., Stoddart J.F., Goddard W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 15994.
- 71 Więckowska A., Bilewicz R., Domagała S., Woźniak K., Korybut-Daszkiewicz B., Tomkiewicz A., Mroziński J., *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 5513.
- 72 Więckowska A., "Elektrochemia oddziaływań molekularnych wielocentrowych kompleksów wybranych metali przejściowych", Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski (2003).
- 73 Korybut-Daszkiewicz B., Więckowska A., Bilewicz R., Domagała S., Woźniak K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 1668.
- 74 Balzani V., Credi A., Venturi M., *Molecular Devices and Machines – Concept and Perspectives for the nanoworld*; Wiley – VCH; Weinheim (2008).
- 75 Browne W.R., Feringa B.L., *Nat. Nanotechnol.*, 1 (2006) 25.
- 76 Arduini A., Bussolati R., Cedi A., Pochini A., Secchi A., Silvi S., Venturi M., *Tetrahedron*, 64 (2008) 8279.
- 77 Arduini A., Ferdani R., Pochini A., Secchi A., Ugozzoli F., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39 (2000) 3453.
- 78 Arduini A., Calzavacca F., Pochini A., Secchi A., *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 793.
- 79 Arduini A., Ciesa F., Fragassi M., Pochini A., Secchi A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005) 278.
- 80 Cordova E., Bissell R., Kaifer A., *J. Org. Chem.*, 60 (1995) 1033.
- 81 Sheeney-Haj-Ichia L., Willner I., *Phys. Chem. B*, 106 (2002) 13094.
- 82 Shilova E.A., Perevalov V.P., Suslov V.V., Moustrou C., *Tetrahedron Lett.*, 49 (2008) 3453.
- 83 Kimura K., Sakamoto H., Kado S., Arakawab R., Yokoyama S., *Analyst*, 125 (2000) 1091.
- 84 Hsu C.-C., Chen N.-C., Lai C.-C., Liu Y.-H., Peng S.-M., Chin S.-H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 7475.
- 85 Juluri B.K., Kumar A.S., Liu Yi, Ye Tao, Ying – Wei Yang, Flood A.H., Fang Fei, Stoddart J.F., Weiss P.S., Huang T.J., *ASC Nano*, 2 (2009) 291.
- 86 Chuang C.-J., Li W.-S., Lai C.-C., Liu Y.-H., Peng S.-M., Chao I., Chiu S.-H., *Org. Lett.*, 11 (2009) 385.
- 87 Craig M.R., Hutchings M.G., Claridge T.D., Anderson H.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 1071.
- 88 Park J., Koh J., *Dyes and Pigments*, 82 (2009) 347.
- 89 Sessler J.L., Gale P.A., Cho W.S., *Anion Receptor Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2006).
- 90 Bianchi A., Bowman K., Garcia E., *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, New York, (1997).
- 91 Gale P.A., Qesada R., *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 3219.
- 92 Sambrook M.R., Beer P.D., Wisner J.A., Paul R.L., Cowley A.R., Szemes F., Drew M.G.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 2292.
- 93 Beer P.D., Cadman J., *Coord. Chem. Rev.*, 205 (2000) 131.
- 94 Bissel R.A., Cordova E., Kaifer A. E., Stoddart J. F., *Nature*, 369 (1994) 133.
- 95 Ballardini R., Balzani V., Gandolfi M. T, Prodi L., Venturi M., Philp D., Ricketts H.G., Stoddart J.F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1301.
- 96 Credi A., Balzani V., Langford S.J., Stoddart J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2679.
- 97 Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Credi A., Gandolfi M.T., Menzer S., Perez-Garcia L., Prodi L., Stoddart J.F., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 11171.
- 98 Benniston A.C., Harriman A., Lynch V.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 5275.

- ⁹⁹ Akasawa M., Ashton P. , Balzani V., Credi A., Mattersteig G., Matthews O.A., Montalti M., Spencer N., Stoddart J.F., Venturi M., *Chem. Eur. J.*, 3 (1997) 1992.
- ¹⁰⁰ Gunter M.I., Johnston M.R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 (1994) 995.
- ¹⁰¹ Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Belohradsky M., Gandolfi M.T., Philp D., Prodi L., Kaymo F.M., Reddington M.V., Spencer N., Stoddart J.F., Venturi M., Williams D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 4931.
- ¹⁰² Asakawa M., Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Belohradsky M., Gandolfi M.T., Kocian O., Prodi L., Raymo F.M., Stoddart J.F., Venturi M., *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 302.
- ¹⁰³ Akasawa M., Ashton P.R., Balzani V., Boyd S.E., Credi A., Mattersteig G., Menzer S., Montalti M., Raymo F.M., Ruffilli C., Stoddart J.F., Venturi M., Williams D.J., *Eur. J. Org. Chem.*, 121 (1999) 985.
- ¹⁰⁴ Myers R. L., Shain I., *Anal. Chem.*, 41(1969) 980.
- ¹⁰⁵ Bard A.J., *Pure App. Chem.*, 25 (1971) 379.
- ¹⁰⁶ Ammar F., Savéant J.-M., *Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 215.
- ¹⁰⁷ Flanagan J.B., Margel S., Bard A.J., Anson F., *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4248.
- ¹⁰⁸ Gange R.R., Koval C.A., Smith T.J., Cimolino M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1978) 4571.
- ¹⁰⁹ Ammar F., Saveant J.M., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 47 (1973) 115.
- ¹¹⁰ Polcyn D.S., Shain I., *Anal. Chem.*, 38 (1966) 370.
- ¹¹¹ Phelps J., Bard A.J., *J. Electroanal. Chem.*, 68 (1976) 313.
- ¹¹² Dessy R. E., Weissman P. M., Pohl R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5117.
- ¹¹³ Furman N.H., Stone G., *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3055.
- ¹¹⁴ Cabbiness D.K., Margerum D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6540.
- ¹¹⁵ Hinz F.P., Margerum D.W., *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2941.
- ¹¹⁶ Lehn J.M., *Chemia Supramolekularna*, WICCh PAN, Warszawa (1993).
- ¹¹⁷ Videnova-Adrabińska V., *Wiadomości Chemiczne, Chemia Supramolekularna*, 41 (1997).
- ¹¹⁸ Klinman J.P., *Chem. Rev.* 96 (1996) 2541.
- ¹¹⁹ Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E., *Chem. Rev.* 96 (1996) 2563.
- ¹²⁰ Fridovich I., *Annu. Rev. Biochem.* 64 (1995) 97.
- ¹²¹ Jaffe E.R., Neuman G., *Nature*, 202 (1964) 607.
- ¹²² Anson F.C., Shi A., Steiger B., *Accounts of Chem. Research*, 30 (1997) 437.
- ¹²³ Thorseth M.A., Letko C.S., Rauchfuss T.B., Gewirth A., *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 6158.
- ¹²⁴ Karlin K.D., Nasir M.S., Cohen B.I., Cruse R.W., Kaderli S., Züberbuhler A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 1324.
- ¹²⁵ Karlin K.D., Kaderli S., Züberbuhler A.D., *Acc. Chem. Res.*, 30 (1997) 139.
- ¹²⁶ Izzet G., Zeitouny J., Akdas-Killig H., Frapart Y., Menage S., Douziech B., Jabin I., Mest Y. Le, Reinaud O., *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9514 .
- ¹²⁷ Nicholson R.S., Shain I., *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- ¹²⁸ Galus Z., *Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych*, PWN (1979).
- ¹²⁹ Słowiński K., Kublik Z., Bilewicz R., Pietraszkiewicz M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 9 (1994) 1087.
- ¹³⁰ Wang M., Xu X., Gao J., Jia N., Cheng Y., *Russ. J. of Electrochem.* 42 (2006) 878.
- ¹³¹ Coskun A., Friedman C., Li H., Patel K., Khatib H.A., Stoddart J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 2493.
- ¹³² Katz E., Lioubashevsky O., Willner I., *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 15520.
- ¹³³ *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*, vol. 1 Surface Chemistry and Physics, wyd. J. Andrade, Plenum Press, New York, London (1985).
- ¹³⁴ Ulman A., *Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press Inc. (1991)

- 135 *Characterization of Organic Thin Films*, wyd. A. Ulman, Butterworth-Heinemann, Manning (1995).
- 136 Blodgett K.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1007.
- 137 Blodgett K.B., Langmuir I., *Phys. Rev.*, 51 (1937) 964.
- 138 Chidsey C.E.D., Loiacono D.N., *Langmuir*, 6 (1990) 682.
- 139 Nuzzo R.G., Zegarski B.R., Dubois L.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 733.
- 140 Bhugun I., Anson F.C., *J. Electroanal. Chem.*, 430 (1997) 155.
- 141 Pan B.-B., Cheng X.-H., Höger S., Freyland W., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 4218.
- 142 Evrard D., Lambert F., Policar C., Balland V., Limoges B., *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 9286.
- 143 Bigelow W.C., Pickett D.L., Zisman W., *J. Colloid Interface Sci.*, 1 (1946) 513.
- 144 Nuzzo R.G., Allara D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481.
- 145 Bain C.D., Whitesides G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7164.
- 146 Whitesides G.M., Laibinis P.E., *Langmuir*, 6 (1990) 87.
- 147 Chidsey C.E.D., Bertozzi C.R., Putvinski T.M., Mujsce A.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 4301.
- 148 Ulman A., *J. Mat. Ed.*, 11 (1989) 205.
- 149 Yu M., Driver S.M., Woodruff D.P., *Langmuir*, 21 (2005) 7285.
- 150 Rieley H., Kendall G.K., Chan A., Jones R.G., Lüdecke J., Woodruff D.P., Cowie B.C.C., *Surf. Sci.*, 392 (1997) 143.
- 151 Throughton E.B., Bain C.D., Whitesides G.M., Nuzzo R.G., Allara D.L., Porter M.D., *Langmuir*, 4 (1988) 365.
- 152 Williams J.A., Gorman C.B., *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 12804.
- 153 Finklea H.O., Bard A.J., Rubinstein I., *Electroanal. Chem.*, New York, (1996) 109.
- 154 Ulman A., *Chem. Rev.*, 96 (1996) 1533.
- 155 Murray R.W. w "Electroanalytical Chemistry", red. Bard A.J., Dekker M., Nowy Jork, 13 (1984) 192.
- 156 Murray R.W., *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 135.
- 157 Finkela H.O., Avery S., Lynch M., Furtsch T., *Langmuir*, 3 (1987) 409.
- 158 Pan W., Durning C.J., Turro N.J., *Langmuir*, 12 (1996) 4496.
- 159 Hähner G., Woll C., Bruck M., Grunze M., *Langmuir*, 8 (1993) 1955.
- 160 Bumm A.L., Arnold J.J., Charls L.F., Dunbar T.D., Allara D.L., Weiss P.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 8017.
- 161 Packham D.E., w *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, wyd. Mittal K.L., Plenum Press, New York, London (1983) 19.
- 162 Lloyd T., *Coll. Surf. A: Physicochem. Ener. Asp.*, 93 (1994) 25.
- 163 Tillman N., Ulman A., Schildkrant J.S., Penner T.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1988) 6136.
- 164 Bain C.D., Throughton E.B., Tao Y.-T., Evall J., Whitesides G.M., Nuzzo R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 321.
- 165 Bard A., Faulkner L., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*, Wiley, New York (1980).
- 166 Adams R., *Electrochemistry at Solid Electrodes*, wyd. Marcel Dekker Inc., New York (1969).
- 167 Doblhofer K., w *Electrochemistry of Novel Materials, Frontiers of Electrochemistry*, wyd. J. Lipkowski, P. Ross, VCH Publishers Inc. (1994).
- 168 Zhong C.-J., Porter M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 11616.
- 169 Kunze J., Leitch J., Schwan A.L., Faragher R.J., Naumann R., Schiller S., Knoll W., Dutcher J.R., Lipkowski J., *Langmuir*, 22 (2006) 5509.
- 170 Finklea H., Snider D., Fedyk J., Sabatani E., Gafni Y., Rubinstein I., *Langmuir*, 9(1993) 3660.
- 171 Porter M., Bright T., Allara D., Chidsey C., *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3559.

- 172 Sabatani E., Rubinstein I., Maoz R., Sagiv J., *J. Electroanal. Chem.*, 219 (1987) 365.
- 173 Poirier G.E., *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1117.
- 174 Miller C.J., Cuendet P., Graetzel M., *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 877.
- 175 Montemerlo M., Love C., Opiteck G., Goldhaber-Gordon D., Ellenbogen J., *Technologies and designs for Electronic Nanocomputers*, MTR 96 W0000044, Mitre Corporation, (1996).
- 176 Bard A., *Integrated Chemical Systems, A Chemical Approach to Nanotechnology*, wyd. John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1994).
- 177 Sackmann E., *Science*, 271 (1996) 43.
- 178 Fuhrhop J., König J., *Membranes and Molecular Assemblies: the Synthetic Approach*, wyd. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1994).
- 179 Ye T., Kumar A.S., Saha S., Takami T., Huang T.J., Stoddart J.F., Weiss P.S., *ACS Nano*, 4 (2010) 3697.
- 180 Green J.E., Choi J.W., Boukai A., Bunimovich Y., Johnston-Halperin E., Delonno E., Luo Y., Sheriff B.A., Xu K., Shin Y.S., Tseng H.-R., Stoddart J.F., Heath J.R., *Nature*, 25 (2007) 445.
- 181 Więckowska A., Wiśniewska M., Chrzanowski M., Kowalski J., Korybut-Daszkiewicz B., Bilewicz R., *Pure App. Chem.*, 79 (2007) 1077.
- 182 Kemula W., Kublik Z., *Nature*, 182 (1958) 793.
- 183 Osa T., Matsue T., Fujihira T., *Heterocycles*, 6 (1977) 1833.
- 184 Dang X.-J., Tong J., Li H.-L., *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 24 (1996) 275.
- 185 Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, 52 (1974) 355.
- 186 Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 263.
- 187 Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 19.
- 188 Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, 105 (1979) 25.
- 189 Lovrić M., *Square-Wave Voltammetry w „Electroanalytical Methods”*, red. Scholz F., Springer-Verlag, Berlin (2002) rozdział II.3.
- 190 Hoare J.P., *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1808.
- 191 Oesch U., Janata J., *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 1247.
- 192 Lin W.-K., Alcock N.W., Busch D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991) 7603.
- 193 Orłowski G.A., Chowdhury S., Long Y.-T., Sutherland T.C., Kraatz H.-B., *Chem. Commun.*, (2005) 1330.
- 194 Ambrogio M.W., Pecorelli T.Q., Patel K., Khashab N.M., Trabolsi A., Khatib H.A., Botros Y., Zink J. I., Stoddart J.F., *Org. Lett.*, 15 (2010) 3304.
- 195 Sondag-Huethorst J.A.M., Schonenberger C., Fokkink L.G.J., *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), 6826.
- 196 Schoenenberger C., Sondag-Huethorst J.A.M., Jorritsma J., Fokkink L.G.J., *Langmuir*, 10 (1994), 611.
- 197 Corfield P.W.R., Mokren J.D., Hipp C.J., Busch D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4465 .
- 198 Pislewski N., Tritt-Goc J., Bielejewski M., Rachocki A., Ratajczyk T., Szymański S., *Sol. State Nucl. Mag. Res.*, 35 (2009) 194.
- 199 Nakamura M., Oki M., Nakanishi H., Yamamoto O., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47 (1974) 2415 .
- 200 Connors K.A., *Binding Constants: The Measurement of the Complex Stability*, Wiley New York (1987).
- 201 Domagała S., Więckowska A., Kowalski J., Rogowska A., Szydłowska J., Korybut-Daszkiewicz B., Bilewicz R., Woźniak K., *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 2967.
- 202 Yañez C., Basualdo J., Jara-Ulloa P., Squella J.A., *J. Phys. Org. Chem.*, 20 (2007) 499
- 203 Kaifer A. E., Gómez-Kaifer M., *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH (1999).