

**RECEPTORY MOLEKULARNE.
OD CZĄSTECZKI RECEPTORA
DO FUNKCJONALNEGO MATERIAŁU**

**MOLECULAR RECEPTORS.
FROM RECEPTOR MOLECULES TO FUNCTIONAL
MATERIALS**

Grzegorz Schroeder

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: schroede@amu.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Kwasy boronowe jako receptory cukrów
2. 2,2':6,2"-Terpirydyna jako receptor jonów metali

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



prof. zw. dr hab. Grzegorz Schroeder jest absolwentem chemii na Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie kieruje Zakładem Chemii Supramolekularnej na Wydziale Chemii UAM. Jest autorem ponad trzystu siedemdziesięciu prac naukowych, w tym dwunastu monografii z zakresu: syntezy związków biologicznie aktywnych, chemii supramolekularnej, chemii i ochrony środowiska, spektroskopii NMR, FTIR, spektrometrii mas (ESI, MALDI), kinetyki w roztworach oraz procesów przemysłowych. Od wielu lat współpracuje z fir-

mami zajmującymi się gospodarką odpadami chemicznymi i przemysłowymi.

ABSTRACT

The getting knowledge of the methods of chemical compounds synthesis on the planned construction site, both in terms of arrangement of atoms and functional groups, as well as spatial structure, allowed to obtain a number of new molecular receptor systems that are capable to creating host-guest complexes. The paper will present the way of the proceedings from molecular receptor to new material with this receptor, so in other words from individual molecules to the new material with specific and previously planned properties. This process is presented for two types of molecules: aryloboronic acids and terpyridine.

The ability for rapid and reversible formation of boronic acids, esters of 1,2- and 1,3-diols resulted in that these compounds were used for the synthesis of sugar receptors and consequently to build the new generation of the sensors of sugars.

2,2':6,2'-Terpyridine is ligand, that in solution forms complexes with most transition metal ions. This compound is used for the synthesis of functional polymers, dendrymers and fluorescent sensors of ions.

The presentation of the applicability of molecular receptors in the preparation of new functional materials promotes the new approach to the work of chemists. The basic research in which we define the properties of individual molecules and molecular receptors can be the beginning of the application of these compounds in the material chemistry. Additionally it can lead to the synthesis of the new materials with the specific properties or the selective construction of the measuring systems.

The process from the molecule that is characterized by well-studied properties to modern material chemistry is limited only by the imagination of chemists and by the demand for new organic materials in the industry and by the new generation of the selective measurement systems.

Keywords: molecular receptor, functionalized materials, material chemistry, boronic acids, terpyridine

Słowa kluczowe: receptory molekularne, chemia materiałowa, funkcjonalizowane materiały, kwasy boronowe, terpirydyna

WPROWADZENIE

Opanowanie metod syntezy związków chemicznych o zaplanowanej budowie, zarówno pod względem rozmieszczenia atomów, grup funkcyjnych, jak również strukturze przestrzennej umożliwiło otrzymanie szeregu nowych układów zdolnych do tworzenia kompleksów gość–gospodarz [1–4]. Związki selektywnie oddziaływujące bez tworzenia wiązań kowalencyjnych z innymi cząsteczkami nazywany syntetycznymi lub chemicznymi receptorami molekularnymi. Ta duża grupa celowo otrzymywanych związków chemicznych, o założonych właściwościach jest obecnie w centrum uwagi głównie chemików, fizyków i biologów. Opracowanie metod syntezy receptorów molekularnych umożliwiło nie tylko otrzymanie „inteligentnych” cząsteczek ale również doprowadziło do zrewolucjonizowania tradycyjnych metod syntezy i analizy chemicznej [5–8]. Ponieważ oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gościa i gospodarza odbywać mogą się na poziomie pojedynczych cząsteczek, receptory molekularne znalazły szerokie zastosowanie w nanotechnologii. Praktyczne zastosowanie wiedzy z zakresu chemii supramolekularnej o kompleksach gość–gospodarz doprowadziło nie tylko do konstrukcji miniaturowych układów pomiarowych ale również umożliwiło budowę pierwszych nanorobotów [9, 10].

W ostatnich latach w pracy chemika nastąpiło przewartościowanie kolejności postępowania podczas syntezy nowych związków chemicznych. Dotychczas za priorytetowe uznawano możliwość otrzymania nowego związku chemicznego a następnie poszukiwano dla niego potencjalnego zastosowania. W nowej filozofii postępowania chemików odpowiadamy na pytanie: jakie właściwości fizyczne i chemiczne ma posiadać nowy związek chemiczny i jaką powinien posiadać strukturę, aby spełniał zaplanowane przez nas na drodze modelowania funkcje, a następnie odpowiadamy na pytanie: jak można go otrzymać oraz określamy budżet potrzebny do realizacji tego zadania. W tą drogę postępowania nowoczesnej chemii doskonale wpisują się prace nad receptorami molekularnymi. Na drodze klasycznej syntezy chemicznej otrzymujemy receptory, które następnie wykorzystujemy do otrzymania nowych funkcjonalnych materiałów, posiadających zaplanowane właściwości [11–13].

Receptory molekularne można podzielić w zależności od budowy na kilka rodzajów:

1. receptory wiążące cząsteczki gościa (analitu) wiązaniem kowalencyjnym;
2. receptory akceptorowe, posiadające w swojej budowie wolne pary elektronowe, tworzące wiązanie donorowo-akceptorowe z donorowymi cząsteczkami gościa (analitu);
3. receptory donorowe, posiadające w swojej budowie podstawniki zdolne do przyłączenia wolnej pary elektronowej, tworzące wiązanie donorowo-akceptorowe z cząsteczkami gościa (analitu) posiadającymi wolne pary elektronowe;

4. receptory posiadające niepolarne podstawniki tworzące słabe wiązania hydrofobowe z niepolarnymi cząsteczkami gościa (analitu);
5. receptory wiążące cząsteczki gościa (analitu) wiązaniem wodorowym;
6. receptory jonowe, tworzące wiązania jonowe z kationami, anionami, solami;
7. receptory wiążące cząsteczki gościa (analitu) na zasadzie dopasowania przestrzennego reagentów w kompleksie gość–gospodarz.

Zaproponowany podział receptorów molekularnych ze względu na naturę wiązania chemicznego utworzonego pomiędzy cząsteczkami gościa i gospodarza nie uwzględnia budowy przestrzennej receptorów molekularnych, każdy z nich może być otrzymany jako układ o budowie liniowej, płaskiej, w wymiarze 2D lub 3D. Ma to decydujące znaczenie w przypadku syntezy układów o wysokiej selektywności w stosunku do cząsteczek gościa (analitu).

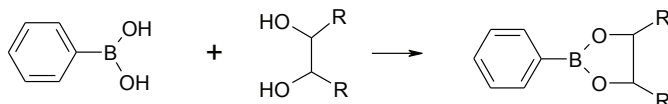
W jednej publikacji czy podręczniku akademickim nie sposób obecnie scharakteryzować wszystkich receptorów molekularnych i otrzymanych na ich bazie nowych materiałów. W pracy przedstawiona zostanie droga postępowania od receptora molekularnego do materiału zawierającego ten receptor, czyli filozofia od pojedynczej molekuly do nowego materiału o określonych i wcześniej zaplanowanych właściwościach.

1. KWASY BORONOWE JAKO RECEPTORY CUKRÓW

Oznaczanie zawartości cukru we krwi naszych organizmów jest niezmiernie istotne w ocenie stanu zdrowia. Jego stężenie nie tylko informuje o pracy wielu narządów naszego organizmu, ale również jest ważnym czynnikiem wskazującym na stany chorobowe. Poziom cukru we krwi jest tak istotnym markerem dla zdrowia i życia ludzi, że zaistniała potrzeba konstrukcji szybkich, prostych urządzeń do oznaczania zawartości tego składnika, które może wykonać każdy pacjent ponosząc stosunkowo niewielkie koszty. Takie przenośne urządzenia diagnostyczne służące do pomiaru i bieżącego odczytu poziomu glukozy we krwi, pobieranej zwykle z opuszki palca zostały skonstruowane i są w powszechnym użytku pod nazwą glukometru. Zasada działania tego typu aparatów jest bardzo podobna – po naniesieniu krwi na pasek testowy zachodzi reakcja chemiczna między glukozą, a odczynnikiem umieszczonym w pasku, a następnie efekt tej reakcji jest oznaczany a wynik podawany w formie komunikatu wyświetlanego na ekranie miniaturowego aparatu. Glukometry dokonują pomiaru cukru we krwi na zasadzie fotometrycznej (reflektometrycznej) lub biosensorycznej. W metodzie fotometrycznej glukoza reaguje z enzymem i barwnikiem na pasku, Natężenie barwy powstałej w wyniku tej reakcji zależne jest od stężenia glukozy. Emitowane z aparatu światło ulega na pasku odbiciu, a wiązka światła odbitego jest mierzona przez detektor. W aparatach, w których zastosowano metodę biosensoryczną do oznaczania cukru każdy pasek pomiarowy posiada wbudowane elektrody. Po nałożeniu krwi na pasek zachodzi reakcja che-

miczna, która powoduje powstanie prądu elektrycznego. Aparat mierząc natężenie prądu, proporcjonalne do stężenia glukozy, podaje wartość poziomu cukru we krwi na wbudowanym wyświetlaczu [14].

Zdolność do szybkiego i odwracalnego tworzenia przez kwasy boronowe estrów z 1,2- i 1,3-diolami zadecydowała, że związki te wykorzystano do syntezy receptorów cukrów a w konsekwencji do budowy nowej generacji sensorów cukrów. Reakcja kwasów boronowych z diolami została opisana już w 1954 r. (Schemat 1) [15].

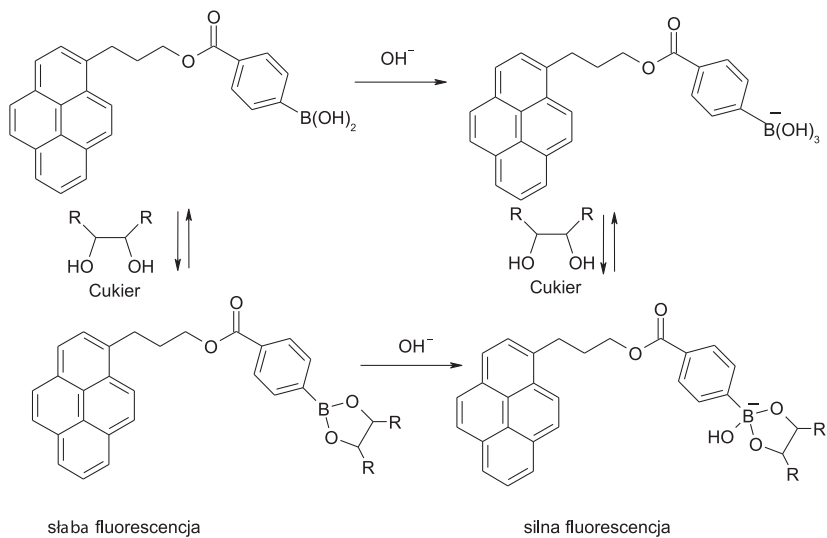


Schemat 1. Równanie reakcja 1,2-diolu z kwasem boronowym.
Scheme 1. The reaction scheme of 1,2-diols with boronic acid.

W 1959 r. Lorand i Edwards [16] podali wartości stałych równowagi tworzenia estrów przez kwas fenylboronowy z różnymi cukrami. Stwierdzili oni, że cykliczne *cis*-dirole, a więc związki zawierające układy grup OH występujące w cukrach, tworzą trwalsze cykliczne estry niż diole łańcuchowe i cykliczne *trans*-dirole. Od tego momentu kwasy boronowe $RB(OH)_2$ stały się bardzo ważną grupę receptorów dla cukrów. Budowa cząsteczki receptora zawierającego jedną lub wiele grup kwasowych $-B(OH)_2$, ich przestrzenne ułożenie w powiązaniu z obecnością innych grup funkcyjnych pozwala na selektywne wiązanie jednego cukru i skonstruowanie sensorów chemicznych czułych i selektywnych w stosunku do wybranego cukru.

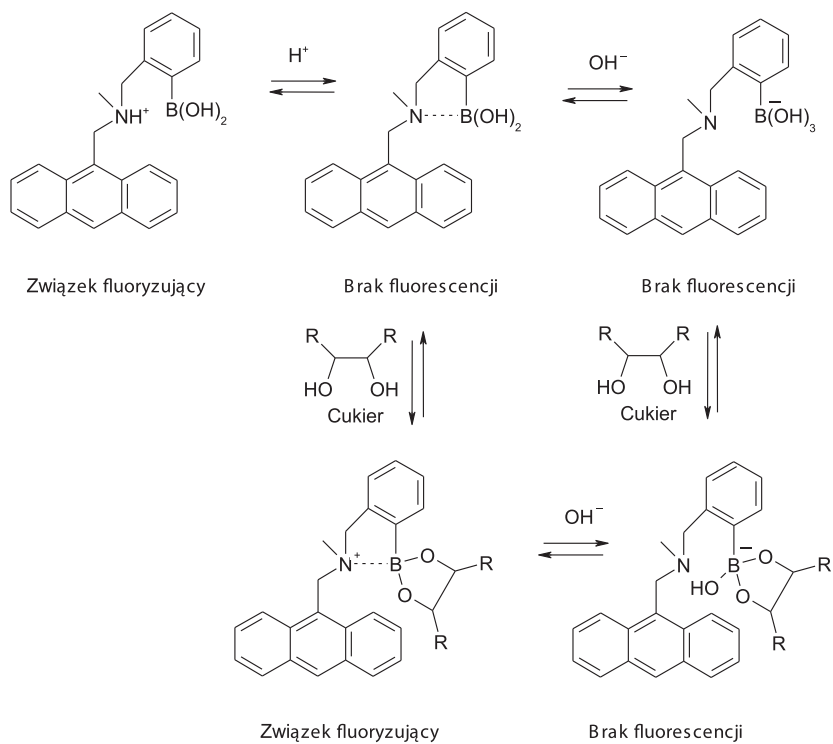
Corocznie ukazują się dziesiątki prac oryginalnych jak i przeglądowych poświęconych tej tematyce [17–22].

Od momentu stwierdzenia, że kwasy boronowe są receptorami cukrów rozpoczęto badania nad ich funkcjonalizacją w celu otrzymania nowych układów o praktycznym zastosowaniu [23, 24]. Jednym z pierwszych rozwiązań było wbudowanie do cząsteczki kwasu boronowego podstawnika silnie fluoryzującego [24]. Wygaszanie lub wzmocnienie fluorescencji w momencie reakcji z cukrem daje natychmiastową informację o obecności i stężeniu analitu w układzie. Umieszczenie tego typu związków w formie tatuaży na powierzchni skóry może informować poprzez zmianę barwy o stężeniu cukru w organizmie. Kwasy boronowe używane jako fluorescencyjne receptory dla cukrów można podzielić na trzy główne grupy [20–26]. Pierwsza grupa to receptory PET (ang. *photoinduced electron transfer* – fotoindukowanego przeniesienia elektronów). Obejmuje ona związki z grupy skondensowanych węglowodorów wielopierścieniowych z podstawnikiem $B(OH)_2$ oraz pochodne kwasu fenylboronowego z podstawnikiem aminometylowym w pozycji *orto*. Ogólny mechanizm działania sensorów fluorescencyjnych dla tlenowych (Schemat 2) i aminowych (Schemat 3) pochodnych kwasów boronowych jest podobny i opiera się na zmianie intensywności fluorescencji proporcjonalnie do stężenia cukru.



Schemat 2. Mechanizm działania sensora fluorescencyjnego.

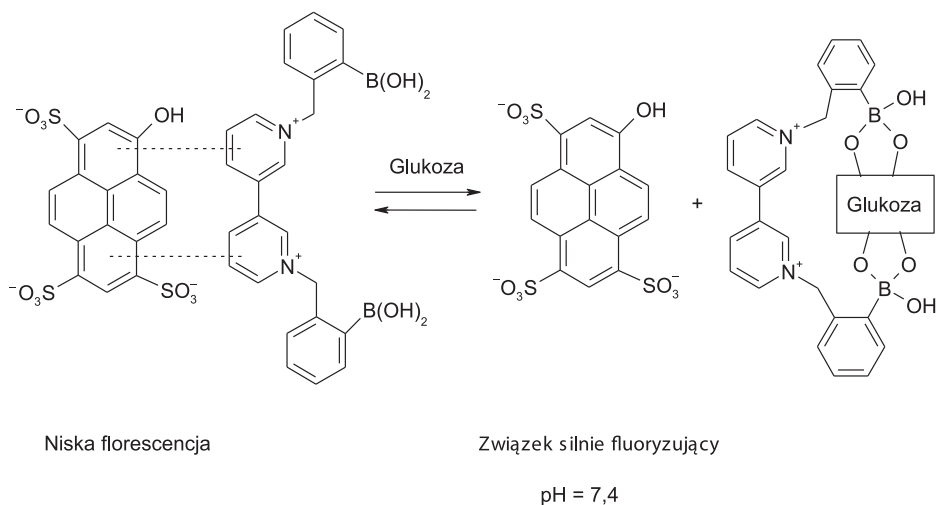
Scheme 2. The mechanism of fluorescent sensor operating.



Schemat 3. Mechanizm działania sensora fluorescencyjnego.

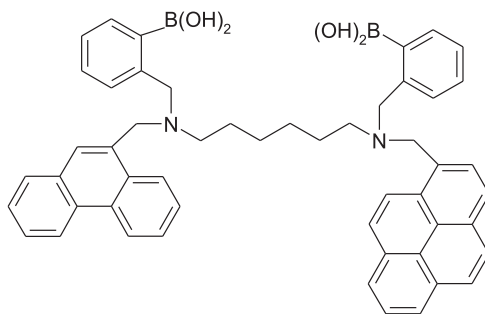
Scheme 3. The mechanism of fluorescent sensor operating.

Innym rozwiązaniem fluorescencyjnych receptorów są układy, w których intensywność fluorescencji zależy od stopnia dysocjacji reagentów wymuszonym tworzeniem kompleksu z cząsteczką glukozy [27]. Utworzenie kompleksu pomiędzy glukozą a jonową cząsteczką kwasu boronowego uwalnia silnie fluoryzujący jon tworzący pierwotnie niezdysonowaną sól (Schemat 4).



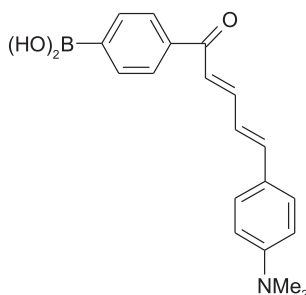
Schemat 4. Mechanizm działania jonowego sensora fluorescencyjnego.
 Schemc 4. The mechanism of fluorescent ionic sensor operating.

Drugą grupą receptorów cukrów opartych na kwasach boronowych są receptory FRET (ang. *fluorescence resonance energy transfer* – fluorescencyjnego rezonansowego przeniesienia energii) [28]. Są to kwasy diboronowe zawierające dwie różne grupy fluoroforowe (Schemat 5). Działanie tych receptorów polega na przeniesieniu energii stanu wzbudzonego od jednej grupy fluoroforowej pełniącej rolę donora do drugiej grupy pełniącej rolę akceptora energii. Proces ten jest możliwy tylko w wypadku utworzenia kompleksu z dwucukrem.



Schemat 5. Kwas diboronowy jako receptor FRET.
 Scheme 5. Diboronic acid as FRET receptor.

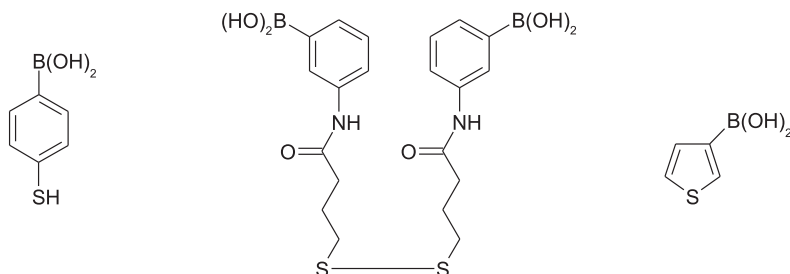
Trzecią grupę fluorescencyjnych receptorów cukrów stanowią receptory ICT (ang. *internal charge transfer* – wewnętrzne przeniesienie ładunku) [29]. Do tej grupy zaliczamy liniowe związki zawierające grupę $-B(OH)_2$ i grupy elektrodonorowe i elektroakceptorowe w tym samym fluoroforze (Schemat 6). Utworzenie kompleksu z 1,2-diolem (cukrem) powoduje istotne zmiany w widmie fluorescencji w odniesieniu do widma substratu.



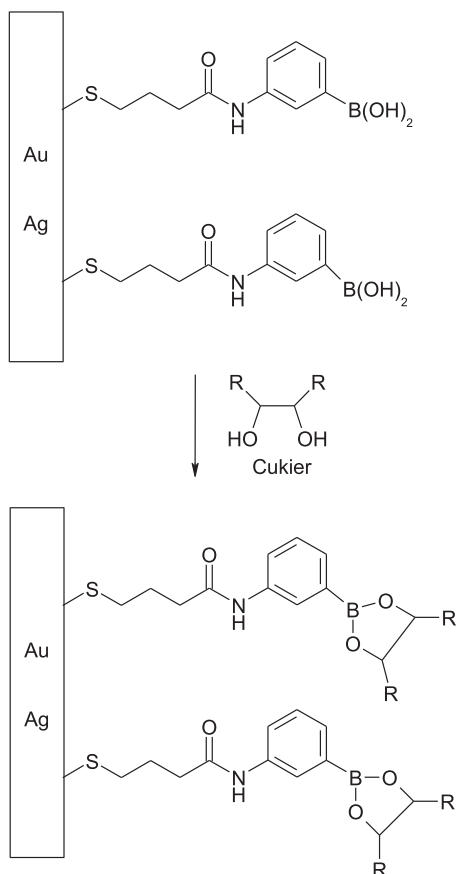
Schemat 6. Kwas boronowy jako receptor ICT.
Scheme 6. Boronic acid as ICT receptor.

Ten pierwszy kierunek funkcjonalizacji kwasów aryloboronowych pokazuje, że receptor molekularny jakim jest kwas boronowy $-B(OH)_2$ może być wykorzystany do otrzymywania układów sygnalizujących w czasie rzeczywistym obecność i stężenie cukrów (1,2-diolei) w roztworach.

Osadzenie na powierzchni metalu kwasów aryloboronowych otwiera nowe możliwości zastosowania tego typu receptora w analityce chemicznej cukrów. Tą drogą możemy uzyskiwać nową generację funkcjonalizowanych elektrod pomiarowych czułych na anality reagujące z osadzonym na powierzchni elektrody receptorem. Najczęściej funkcjonalizację elektrod w celu osadzenia kwasu boronowego przeprowadza się z zastosowaniem tioli, disiarczków lub pochodnych tiofenu (Schemat 6). Proces wiązania receptora z powierzchnią złota, srebra czy platyny może mieć charakter chemiczny z wykorzystaniem reakcji pomiędzy tiolem ($R-SH$) a atomami metalu powierzchni lub charakter fizyczny z wykorzystaniem pochodnych tiofenu (Schemat 7–9) [30, 31].

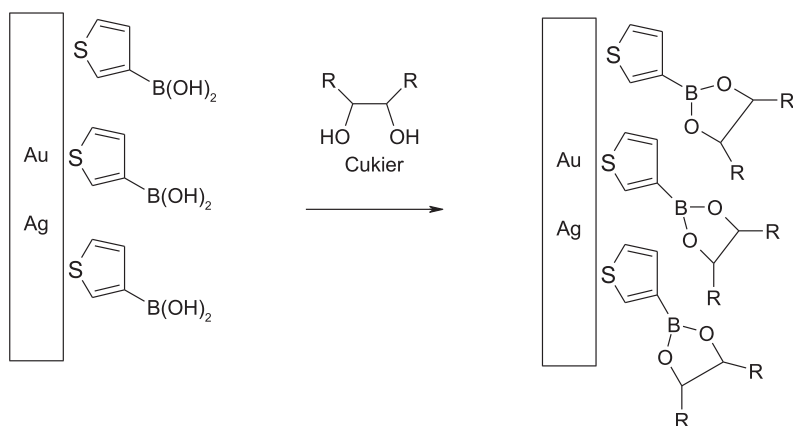


Schemat 7. Związki stosowane do funkcjonalizacji powierzchni złota.
Scheme 7. The compounds used for functionalization of gold surface.



Schemat 8. Schemat reakcja cukru z receptorem osadzonym na elektrodzie złotej.

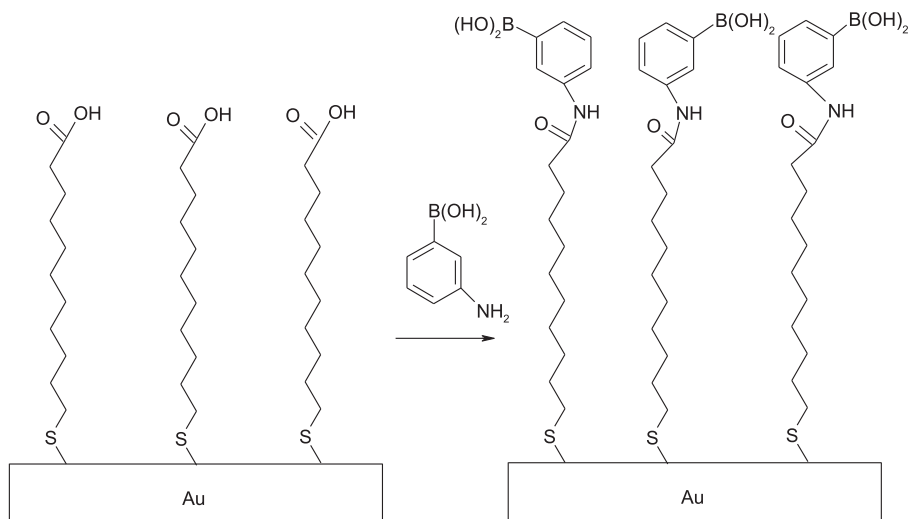
Scheme 8. The scheme of reaction of sugar with a receptor on the gold electrode.



Schemat 9. Równanie reakcja cukru z receptorem fizycznie osadzonym na elektrodzie złotej.

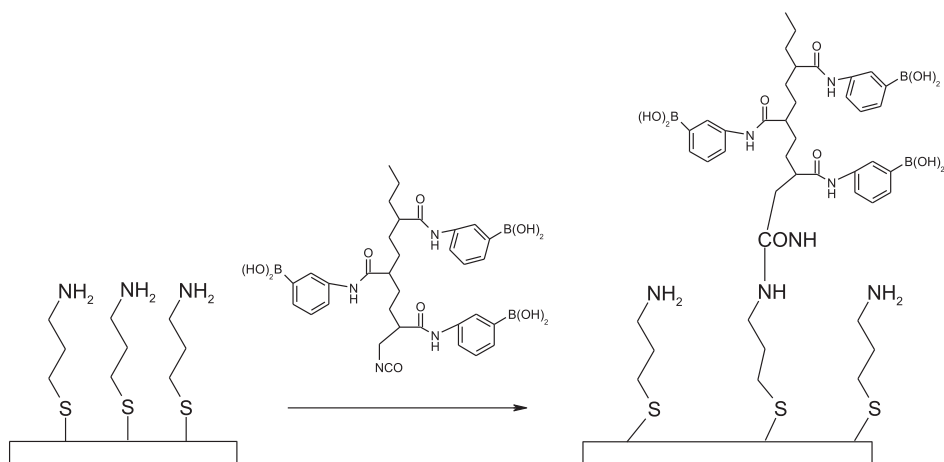
Scheme 9. The scheme reaction of sugar with a receptor physically deposited on the gold electrode.

W celu uzyskania labilnego układu pomiarowego, w którym receptor molekularny będzie oddalony od powierzchni elektrody o zdefiniowaną odległość, proces funkcjonalizacji elektrody przeprowadza się dwuetapowo nanosząc kolejno dwie monowarstwy [32–35]. Pierwszą tworzącą kowalencyjne wiązanie Au–S i posiadającą terminalną grupę funkcyjną zdolną do wydajnej i selektywnej reakcji z pochodnymi kwasu aryloboronowego oraz drugą zawierającą co najmniej jedną cząsteczkę kwasu aryloboronowego i tworzącą wiązanie chemiczne z pierwszą monowarstwą (Schemat 10 i 11).



Schemat 10. Wieloetapowy proces osadzania receptora na powierzchni elektrody.

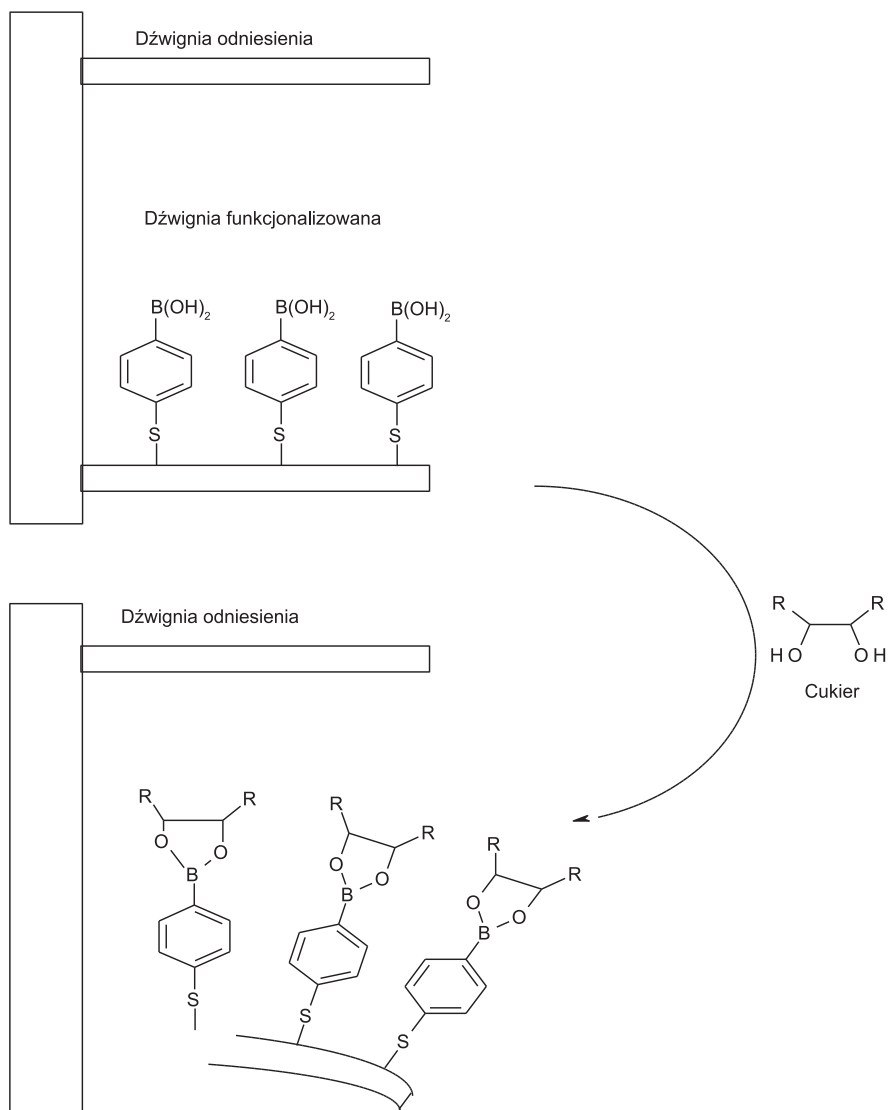
Scheme 10. Multistage process of receptor deposition on the surface electrode.



Schemat 11. Wieloetapowy proces osadzania polimeru z receptorem na powierzchni elektrody.

Scheme 11. Multistage process of polymer-receptor deposition on the surface electrode.

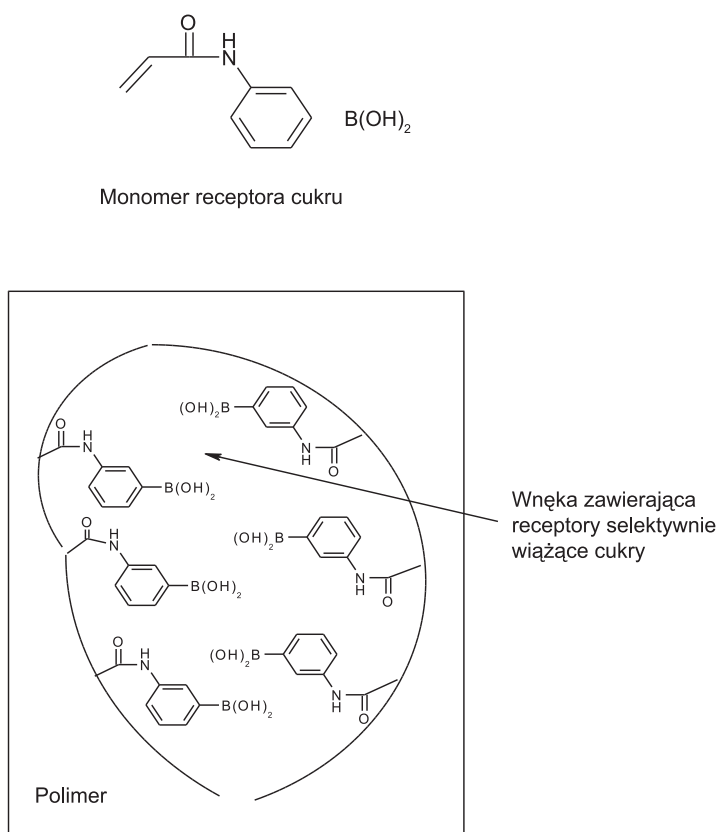
Kolejnym układem pomiarowym pozwalającym na detekcję cukrów z wykorzystaniem kwasów aryloboronowych są mikrorezonatory kwarcowe i mikrobalki [36–38]. Te sensory masowe znalazły zastosowanie w detekcji 1,2-dioli dzięki możliwości funkcjonalizacji powierzchni mikrorezonatora kwarcowego lub powierzchni złotej mikrobalki za pomocą tiolowych pochodnych kwasów aryloboronowych. Ugięcie funkcjonalizowanej receptorem mikrobalki lub zmiana częstości drgań rezonatora kwarcowego w roztworze cukru jest proporcjonalna do stężenia tego agalitu (Schemat 12).



Schemat 12. Mechanizm działania sensora masowego (mikrobalki) w detekcji cukrów.

Schemc 12. The mechanism of mass sensor (mikrobalans) operating in the detection of sugars.

Receptory wdrukowane w polimer (ang. *molecularly imprinted polymers*) są usieciowanymi polimerami zawierającymi wnęki dopasowane do kształtu i funkcji chemicznej wybranej cząsteczki [39, 40]. Otrzymuje się je w wyniku odwzorowania analitu (matrycy) tworzącego odwracalny kompleks z receptorem w polimerowej mieszaninie monomerów. Po procesie polimeryzacji analit jest usuwany z polimeru na drodze ekstrakcji. Otrzymany tą metodą materiał jest selektywny w stosunku do analitu zastosowanego jako matryca i znajduje zastosowanie przede wszystkim do produkcji selektywnych membran. Kwas winylobenzenoboronowy zastosowano jako receptor wdrukowany w polimer w celu wiązania cukrów (Schemat 13). Dobór cząsteczki zawierającej cukier, dwucukru lub diol jako matrycy w procesie polimeryzacji pozwala na uzyskanie selektywnej membrany dla oznaczania tej matrycy w roztworze.

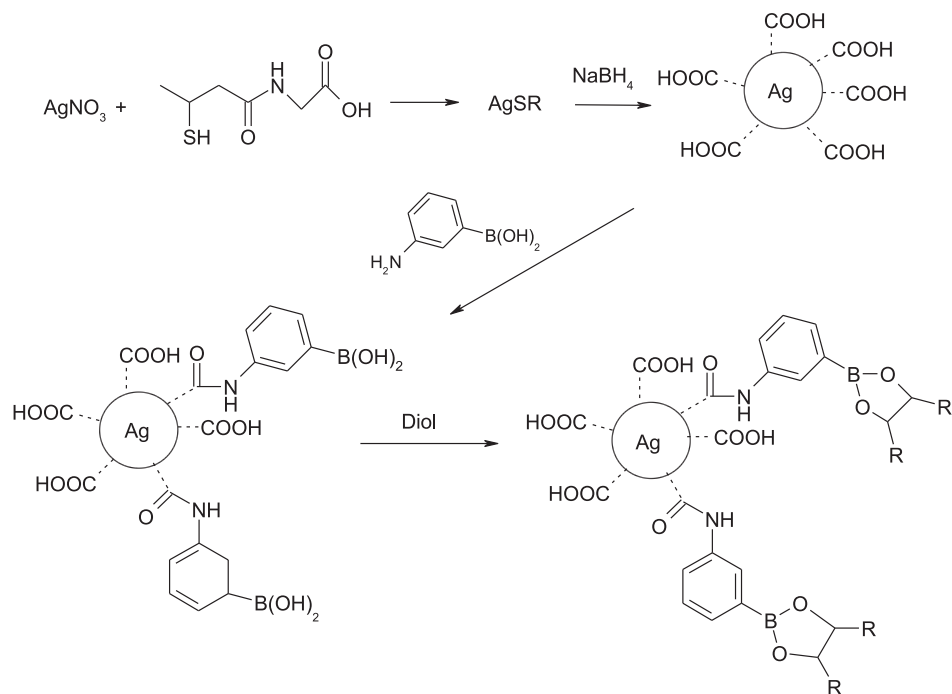


Schemat 13. Receptory wdrukowane w polimer.

Scheme 13. Molecularly imprinted polymers.

Proces funkcjonalizacji kwasami aryloboronowymi koloidu srebra, w celu uzyskania koloidalnego układu reagującego z cukrami przeprowadza się najczęściej dwuetapowo [41–43]. W pierwszym etapie wytwarza się koloid srebra w środowisku

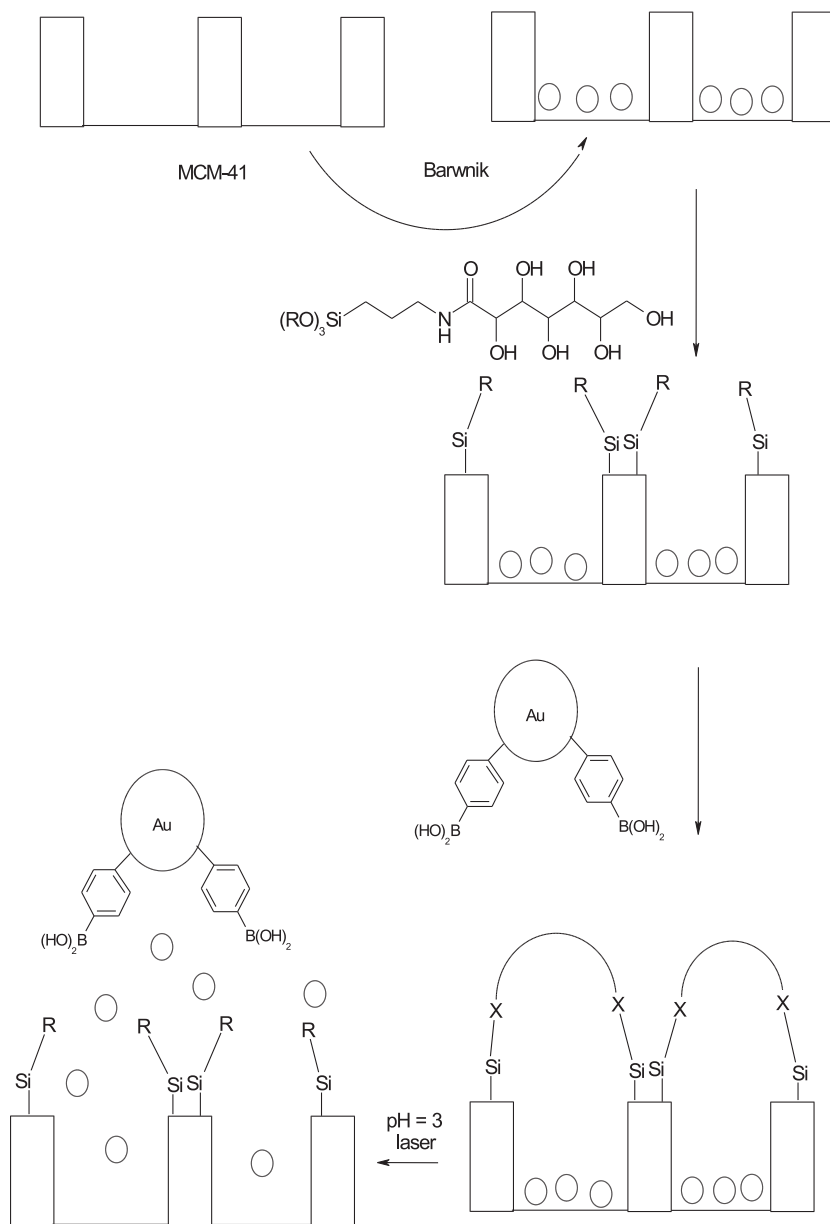
zawierającym tiolowe pochodne kwasu karboksylowego, a następnie w drugim etapie w klasycznej reakcji otrzymuje się amid tego kwasu stosując kwas aminoboronowy (Schemat 14).



Schema 14. Synteza koloidalnego układu zdolnego do wiązania cukrów.

Scheme 14. Synthesis of colloid binding sugars.

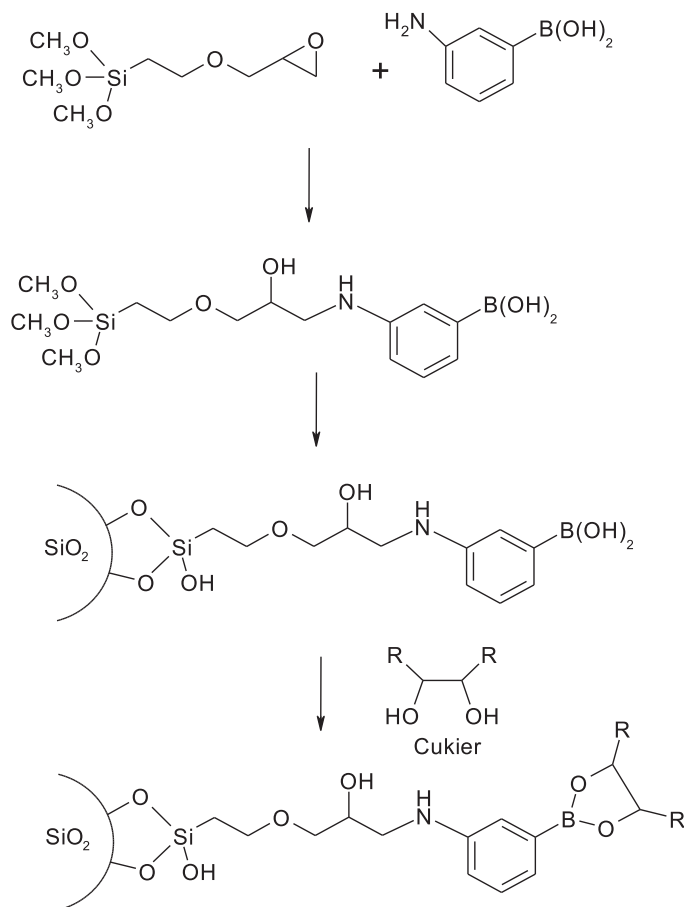
Funkcjonalizowane koloidy srebra i złota kwasami boronowymi są stosowane jako układy zamykające (kapslujące) wnęki mezoparowatych materiałów [44–47]. Pochodne cukru na powierzchni wnęki nanoszone są w procesie silanizacji po wcześniejszej adsorpcji związku (np. barwnika) we wnękach mezoporowatego materiału. Ponieważ proces tworzenia estru kwasu boronowego z cukrem jest w środowisku silnie kwaśnym odwracalny, uwięziony we wnęce materiał (barwnik) może być uwolniony w dowolnym czasie. Ten typ nowych materiałów znajduje zastosowanie do magazynowania substancji biologicznie aktywnych, które mają być uwalniane w odpowiednim czasie i środowisku (Schemat 15).



Schemat 15. Mechanizm reakcji uwalniania związków z funkcjonalizowanych materiałów mezoporowatych.
 Scheme 15. The reaction mechanism of compounds releasing from functionalized mesoporous materials.

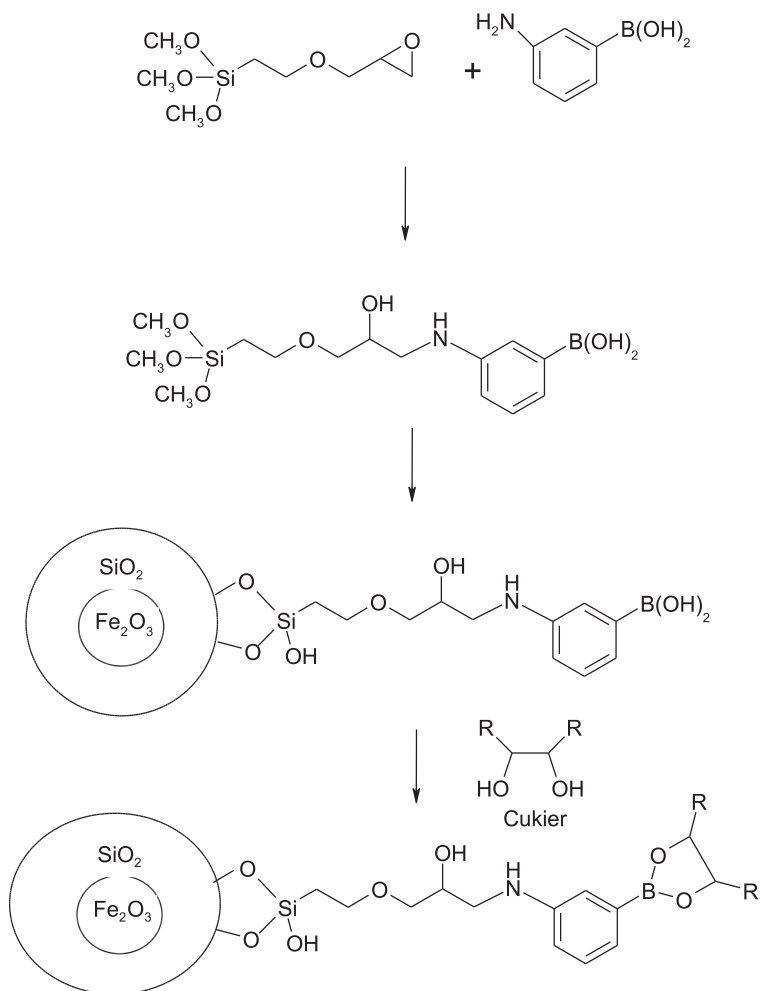
Zdolność wiązania cukru przez receptory boronowe została wykorzystana do syntezy układów hybrydowych tzw. zmiataczy (wymiataczy) molekularnych składających się z receptora połączonego łącznikiem (linkierem) z nierozpuszczalnym organicznym lub nieorganicznym polimerem. Tak otrzymany układ dodany do

roztworu zawierającego 1,2-diol reaguje częścią receptorową z cukrem i wypada w postaci trudnorozpuszczalnego osadu [48–50]. Ponieważ proces wiązania cukru przez boronowy receptor jest szybki (1–2 minuty), usuwanie cukru z roztworu następuje natychmiast. Zmiatacze molekularne to nowe narzędzie w pracy chemika pozwalające na selektywne usuwanie produktów reakcji lub zanieczyszczeń z roztworu bez konieczności pracochłonnych procedur (Schemat 16).



Schemat 16. Etapy syntezy zmiatacza molekularnego i jego zastosowanie do usuwania cukru z roztworu.
Scheme 16. The mechanism of synthesis of molecular scavenger and its use to delete of sugar in solution.

Wbudowanie do części nieorganicznej zmiatacza molekularnego cząsteczki podatnej magnetycznie np. magnetycznego tlenku żelaza ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) prowadzi do otrzymania układów podatnych na działanie pola magnetycznego [51–53]. Ruch tych cząsteczek w roztworze może być sterowany za pomocą elektromagnesu lub silnego magnesu. Tak zaprojektowany zmiatacz molekularny pozwala na usuwanie z roztworu cukier drogą mechaniczną za pomocą magnesu bez konieczności prowadzenia procesu sączenia, wirowania czy ekstrakcji (Schemat 17).

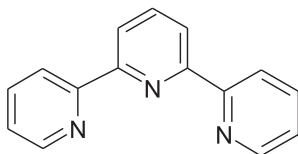


Schemat 17. Etapy syntezy magnetycznego zmiataacza molekularnego i jego zastosowanie do usuwania cukru z roztworu.

Scheme 17. Synthesis of magnetic molecular scavenger and its use to delete of sugar in solution.

2. 2,2':6,2''-TERPIRYDYNA JAKO RECEPTOR JONÓW METALI

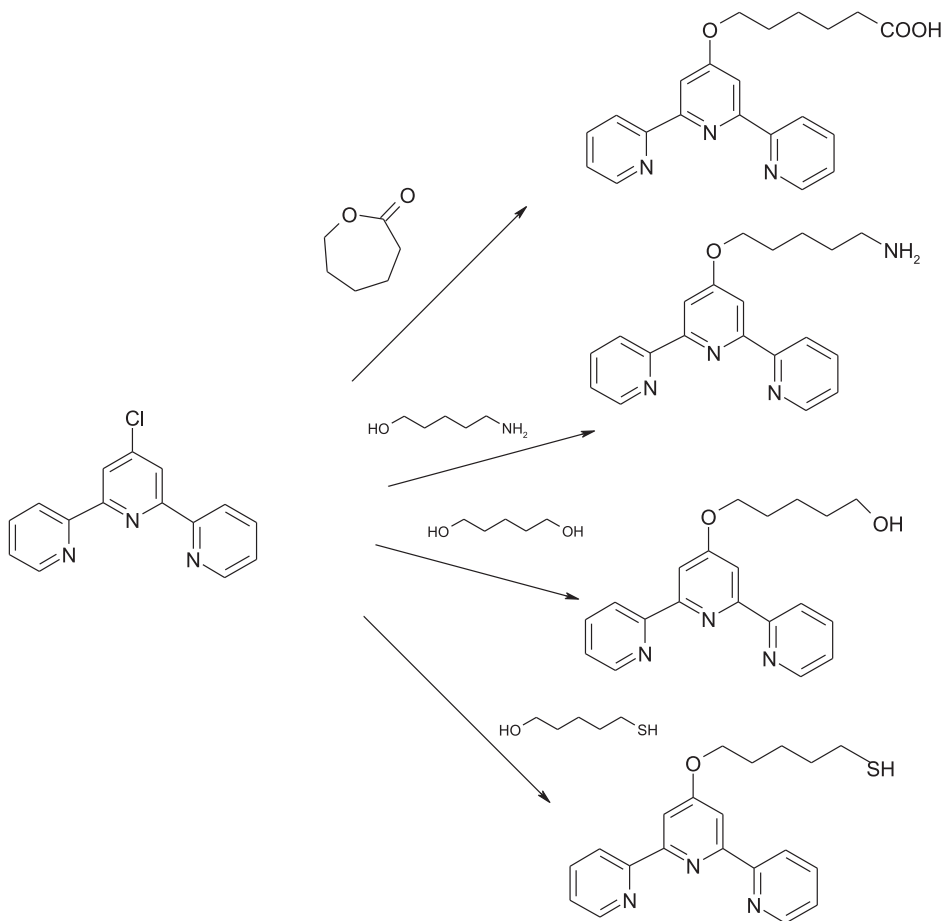
2,2':6,2''-Terpirydyna (terpy) jest to trójkleszczowy ligand, który w roztworach tworzy kompleksy z większością jonów metali przejściowych (Schemat 18). W zależności od stosunku stężeń w roztworze kationu metalu do 2,2':6,2''-terpirydyny, tworzą się kompleksy o stechiometrii 1:1 (terpyMCl₃) lub 1:2 ([M(terpy)₂]ⁿ⁺) [54, 55].



Schemat 18. 2,2':6,2''-Terpirydyna.

Scheme 18. 2,2':6,2''-Terpyridine.

Ten ligand, a w szczególności jego 4-chloro pochodna, z powodu dużej reaktywności, znalazła szerokie zastosowanie w syntezie funkcjonalnych materiałów, posiadających zdolność wiązania kationów metali. Liczba publikacji dotyczących tego ligandu rośnie lawinowo, szacuje się na podstawie badań bibliograficznych, że codziennie ukazuje się jedna praca poświęcona tej cząsteczce [54–59].

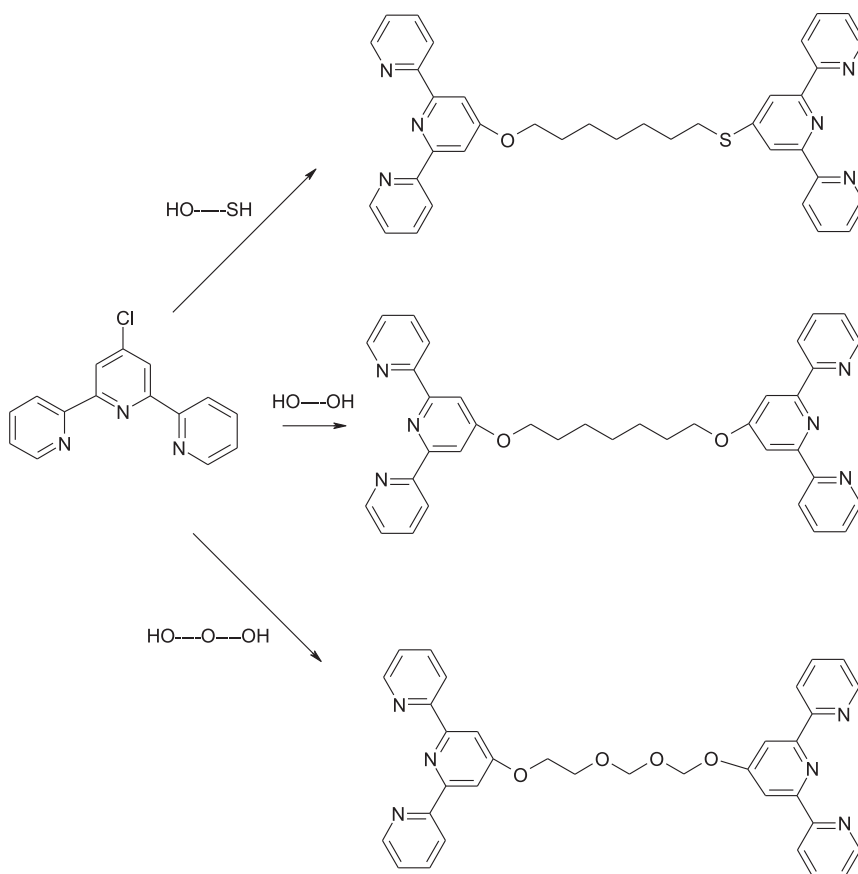


Schemat 19. Metody syntezy pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny.

Scheme 19. Methods for synthesis of 2,2':6,2''-terpyridine derivatives.

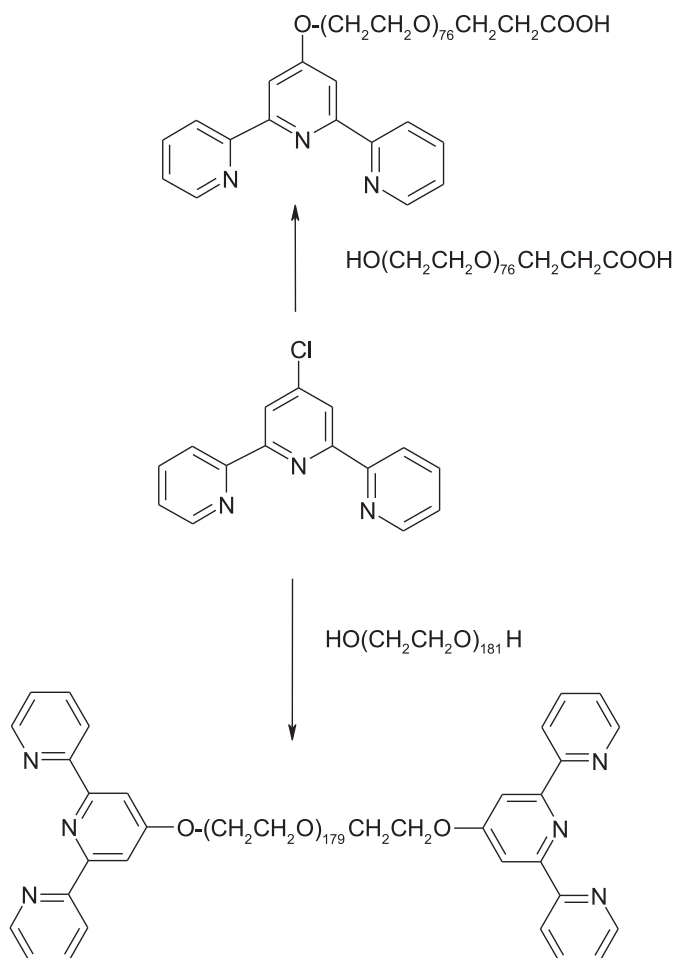
Duża wydajność reakcji chloro pochodnej 2,2':6,2"-terpirydyna z różnymi reagentami w środowisku zasadowym prowadzi do otrzymania nowych ligandów posiadających łańcuch boczny zakończony reaktywną grupą terminalną (Schemat 19) [56].

Zastosowanie w syntezie reagentów posiadających dwie lub więcej reaktywnych grup terminalnych prowadzi do otrzymania układów zawierających dwa lub więcej centrów zdolnych do wiązania kationów metali (Schemat 19). Użycie w syntezie polimerów posiadających jedną lub dwie terminalne grupy nukleofilowe prowadzi do otrzymywania polimerów zawierających terminalne podstawioną 2,2':6,2"-terpirydynę. Jeżeli łańcuch polimeru zawiera oksaetylenowe fragmenty (-OCH₂CH₂-) otrzymana cząsteczka wykazuje zdolność do wiązania kationów pierwiastków I i II grupy układu okresowego oraz kationów metali przejściowych (Schemat 20 i 21). Dla tego typu receptorów obserwuje się efekt allosteryczny tworzenia kompleksów [60–62].



Schemat 20. Metody syntezy pochodnych 2,2':6,2"-terpirydyny.

Scheme 20. Methods for synthesis of 2,2':6,2"-terpyridine derivatives.

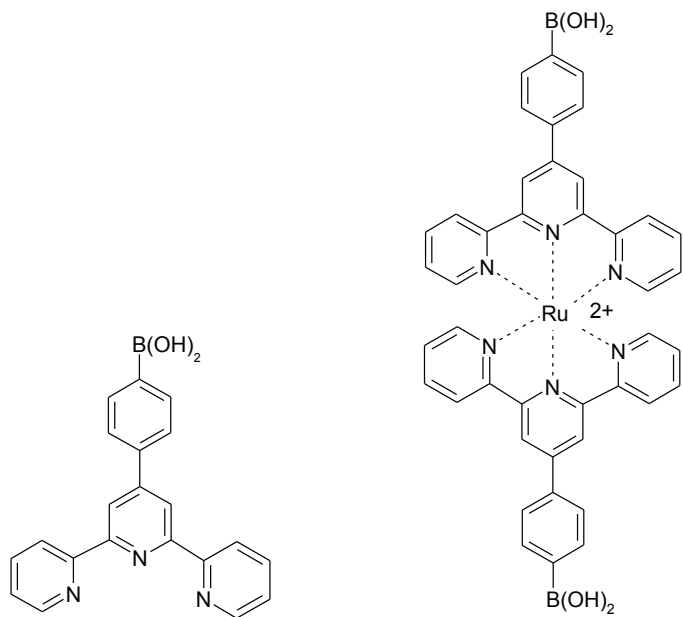
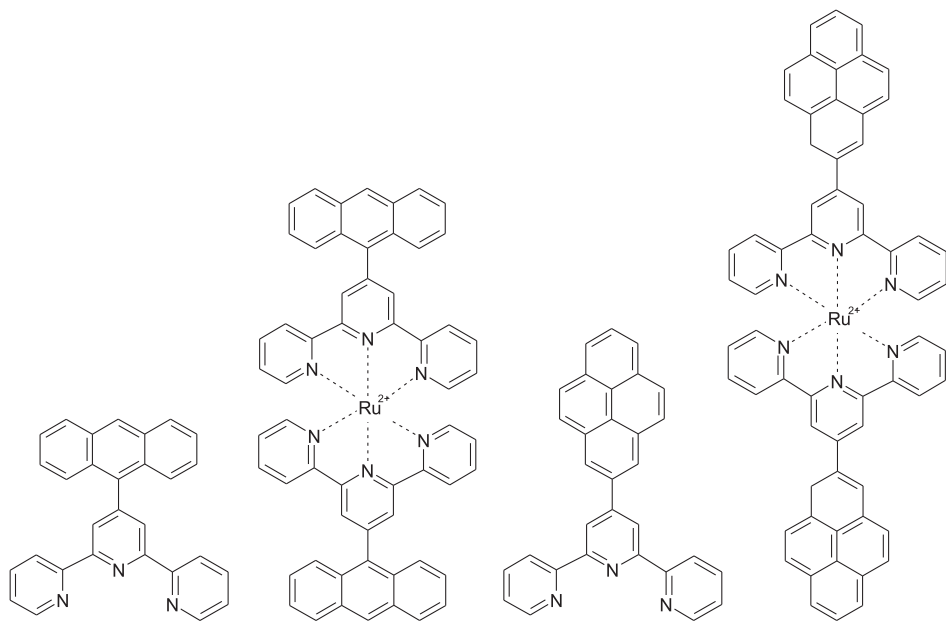


Schemat 21. Metody syntezy polimerowych pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny.

Scheme 21. Methods for synthesis of 2,2':6,2''-terpyridine polymer derivatives.

Pochodne kwasu aryloboronowego zawierające w swojej cząsteczce 2,2':6,2''-terpirydynam znalazły zastosowanie zarówno do dalszej syntezy bardziej rozbudowanych układów, jak również jako receptory dla 1,2-dioli i kationów metali przejściowych (Schemat 22) [56].

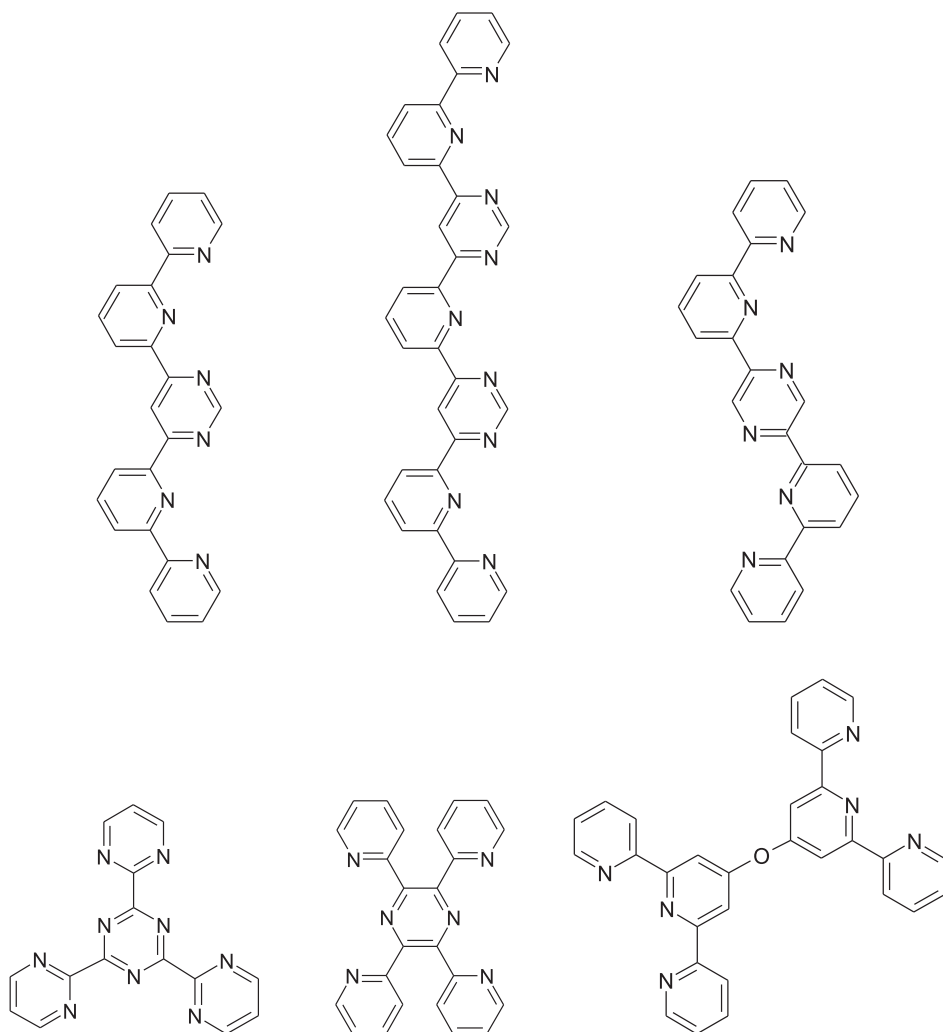
Fluoryzujące pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny stanowią ważną grupę receptorów jonów metali (Schemat 23) [63–65]. Widma emisyjne kompleksów metali znacznie różnią się od widm kationu i ligandu, co umożliwia wykrywanie tych kationów w roztworach przy bardzo niskich stężeniach.

Schemat 22. Kwas aryloboranowy oraz jego kompleks z jonami $Ru(II)$.Scheme 22. Aryloboronic acid and its complex with ions of $Ru(II)$.

Schemat 23. Pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny jako fluorescencyjne receptory.

Scheme 23. Derivatives of 2,2':6,2''-terpyridine as fluorescent receptors.

Opanowanie metod syntezy skondensowanych układów pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny (Schemat 24) otworzyło nowe możliwości otrzymywania kompleksów o ściśle zdefiniowanej budowie wewnętrznej: liniowej, spiralnej, 2D lub 3D. Supramolekularna terpirydynowa architektura kompleksów z jonami metali to dzisiaj jeden z ważniejszych kierunków badań w chemii supramolekularnej. Łatwość syntezy i modyfikacji podstawnikami ligandów umożliwia otrzymywanie polimerów-kompleksów o wyjątkowej budowie i właściwościach [54, 66–70].

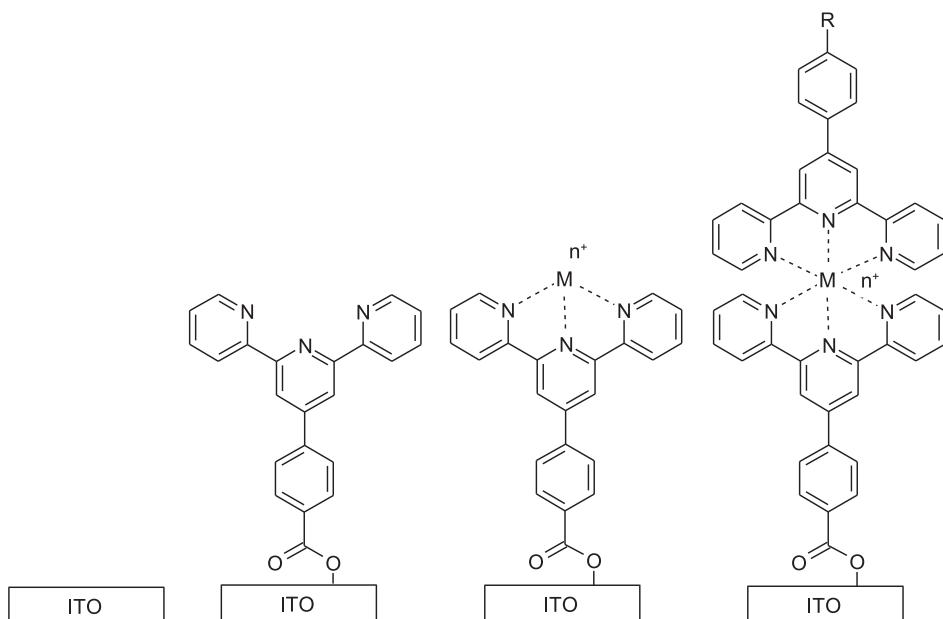


Schemat 24. Pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny jako substraty supramolekularne.

Scheme 24. Derivatives of 2,2':6,2''-terpyridine as supramolecular reagents.

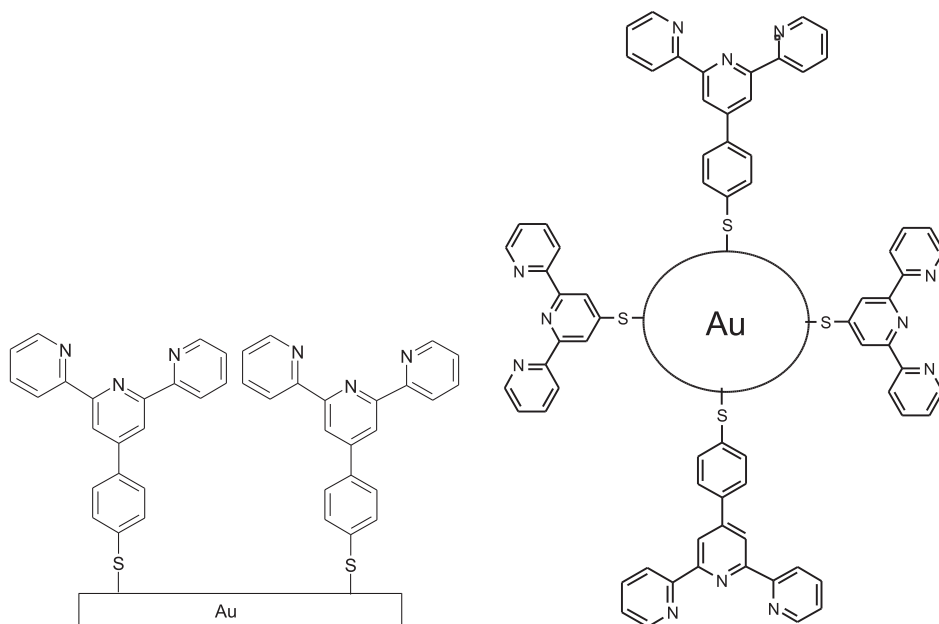
Karboksyłowe pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny znalazły zastosowanie jako ligandy umożliwiające funkcjonalizację powierzchni szkła w celu konstrukcji selek-

tywnych elektrod pozwalających na detekcję jonów metali w roztworach na niskim poziomie stężeń (Schemat 25). Powierzchnia szkła poprzez osadzenie ligandu całkowicie zmienia swoje właściwości, cała powierzchnia staje się multireceptorem jonów metali [71, 72].



Schemat 25. Schemat procesu funkcjonalizacji szkła ITO.
Scheme 25. Reaction scheme for ITO glass functionalization.

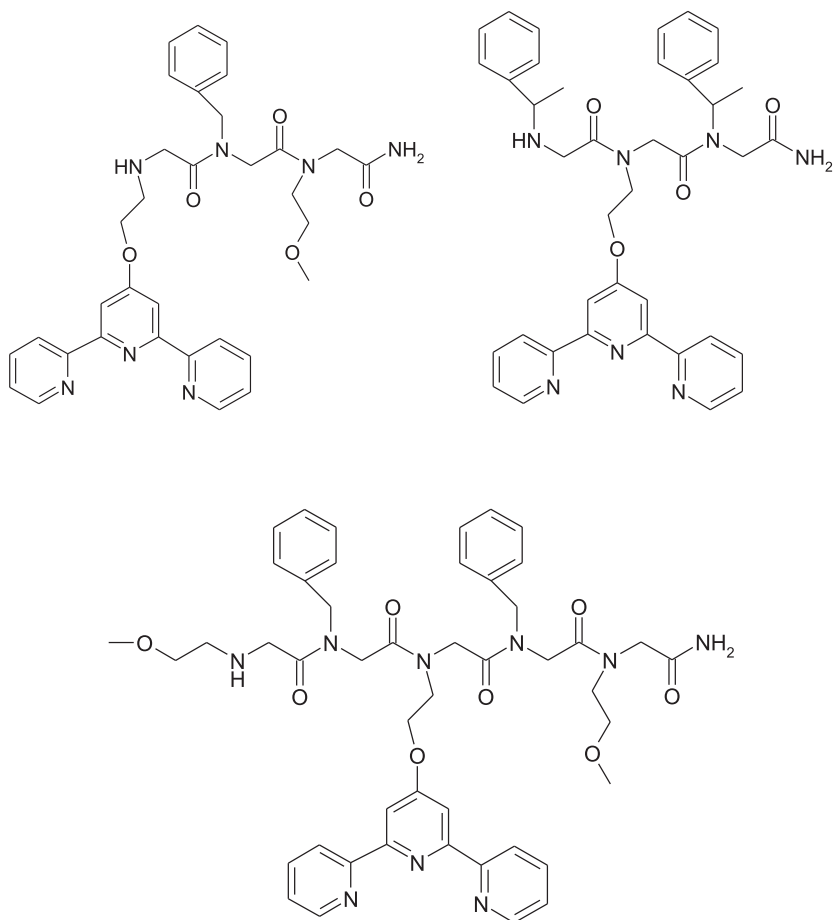
Podobny efekt w stosunku do powierzchni złota lub koloidu złota można uzyskać stosując tiolowe pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny. Osadzenie receptorów jonów na powierzchni złota poprzez utworzenie kowalencyjnego wiązania Au-S-R radykalnie zmienia właściwości tej powierzchni (Schemat 26). Elektroda staje się jonoselektywna, a odpowiedź elektryczna elektrody pozwala na detekcję jonów w roztworze, w której jest zanurzona, na bardzo niskim poziomie stężeń [72–74].



Schemat 26. Powierzchnia złotej elektrody lub koloidu złota funkcjonalizowana pochodną 2,2':6,2''-terpirydyny.

Scheme 26. Gold electrode surface and gold colloid functionalized derivative of 2,2':6,2''-terpyridine.

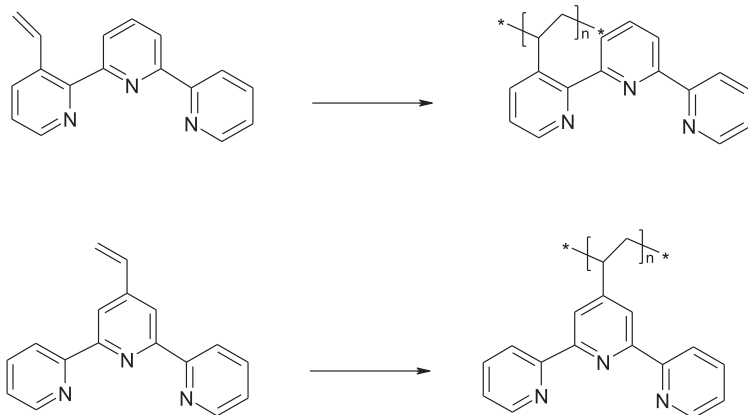
Nową interesującą grupą materiałów zdolnych do wiązania kationów metali są aminokwasy jak i ich polimery zawierające 2,2':6,2''-terpirydynę (Schemat 27). Układy takie mogą być stosowane jako markery, które wbudowane w układy biologiczne pozwalają na łatwą detekcję na skutek tworzenia silnych kompleksów z wybranymi kationami metali. Związki te mogą służyć do sieciowania biopolimerów na drodze tworzenia kompleksów z jonami metali z dwóch różnych łańcuchów polimerowych o stechiometrii 2:1 (łańcuch polimeru: jon metalu) [75, 76].



Schemat 27. Pochodne aminokwasów zawierające pochodne 2,2':6,2''-terpirydyny.

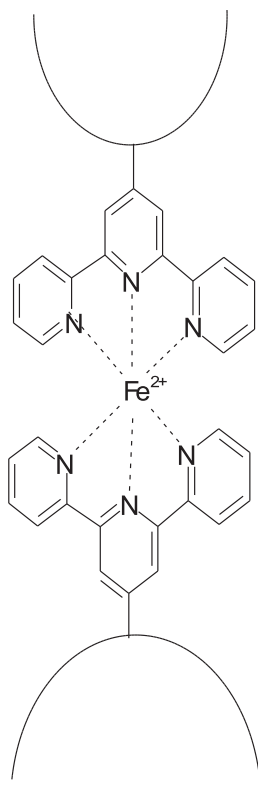
Scheme 27. The amino acid derivatives containing 2,2':6,2''-terpyridine.

Łatwość syntezy pochodnych 2,2':6,2''-terpirydyny zawierającej podstawniki z podwójnymi wiązaniami pozwala w standardowych procesach polimeryzacji na otrzymywanie nowej grupy funkcjonalizowanych ligandami polimerów (Schemat 28). Te nowe materiały posiadają zdolność wiązania jonów metali. Mogą one znaleźć szerokie zastosowanie nie tylko w analityce chemicznej ale również w procesach technologicznych usuwania jonów metali ze ścieków. Obecność w polimerze podstawnika 2,2':6,2''-terpirydyny umożliwi na kontrolowane sieciowanie polimeru obecnością kationów metali zdolnych do tworzenia kompleksów z ligandem obecnym w łańcuchu polimeru (Schemat 29) [77–81].



Schemat 28. Otrzymywanie polimerów zawierających podstawnik 2,2': 6,2'-terpirydyny.

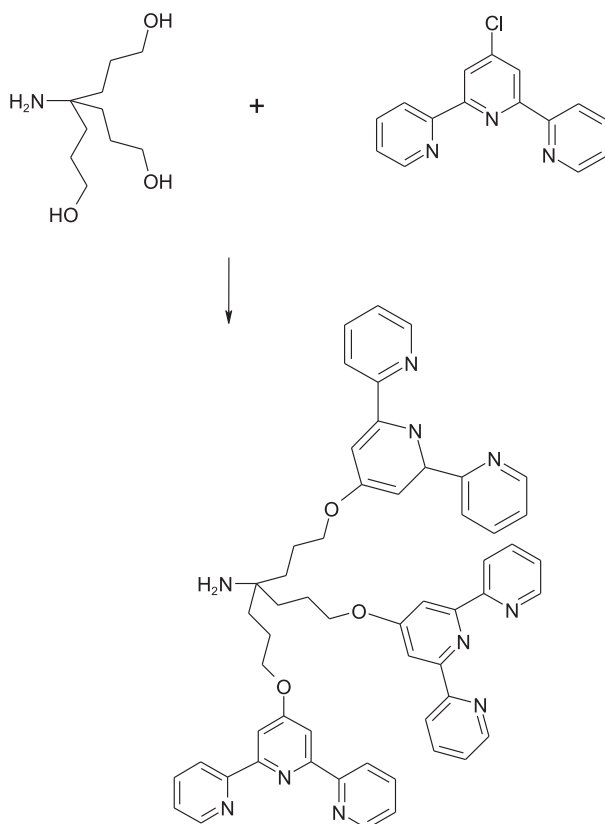
Scheme 28. Preparation of polymers containing substituent of 2,2': 6,2'-terpiridine.



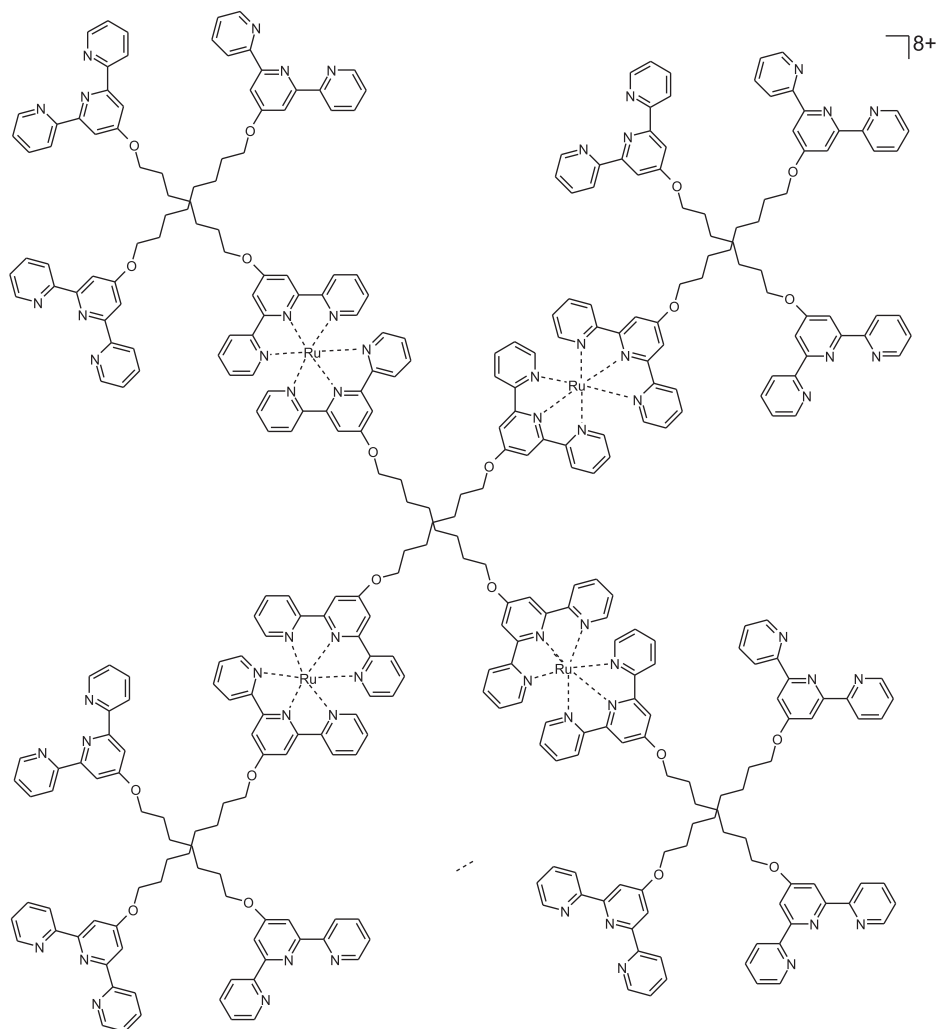
Schemat 29. Sieciowanie polimeru zawierającego podstawnik 2,2': 6,2'-terpirydyny jonami Fe(II).

Scheme 29. Crosslinking by ions Fe(II) of the polymer containing 2,2': 6,2'-terpiridine.

Dendrymery, to układy polimerowe posiadające fraktalną strukturę, dzięki regularnie powtarzającym się fragmentom. Dendrymery otrzymuje się w wyniku sekwencyjnej, naprzemiennej, ściśle kontrolowanej polimeryzacji (Schemat 30). Dendrymery stanowią specjalny rodzaj makrocząsteczek, które posiadają prawie kulistą topologię, regularną wewnętrzną strukturę i dostosowaną do indywidualnych potrzeb unikalną powierzchnię. Jednym z rodzajów dendrymerów są supramolekularne metalodendrymery. Metalodendrimery można podzielić na dwie grupy: pierwszą, którą stanowią układy posiadające jony metalu tworzącą wewnętrzną strukturę dendrymeru (Schemat 31) oraz drugą grupę w których jony metalu mogą tworzyć kompleksy z terminalnymi grupami funkcyjnymi dendrymeru (Schemat 32). Pochodne receptora molekularnego są powszechnie wykorzystywane w syntezie obydwóch typów metalodendrymerów. Z jednej strony wewnętrzne łączniki terpirydyna – kation metalu – terpirydyna determinuje architekturę tego typu polimeru, a z drugiej strony terminalne umieszczenie na powierzchni dendrymeru pochodnej 2,2': 6,2'-terpirydyny prowadzi w zależności od generacji dendrymeru do multireceptora [82–88].

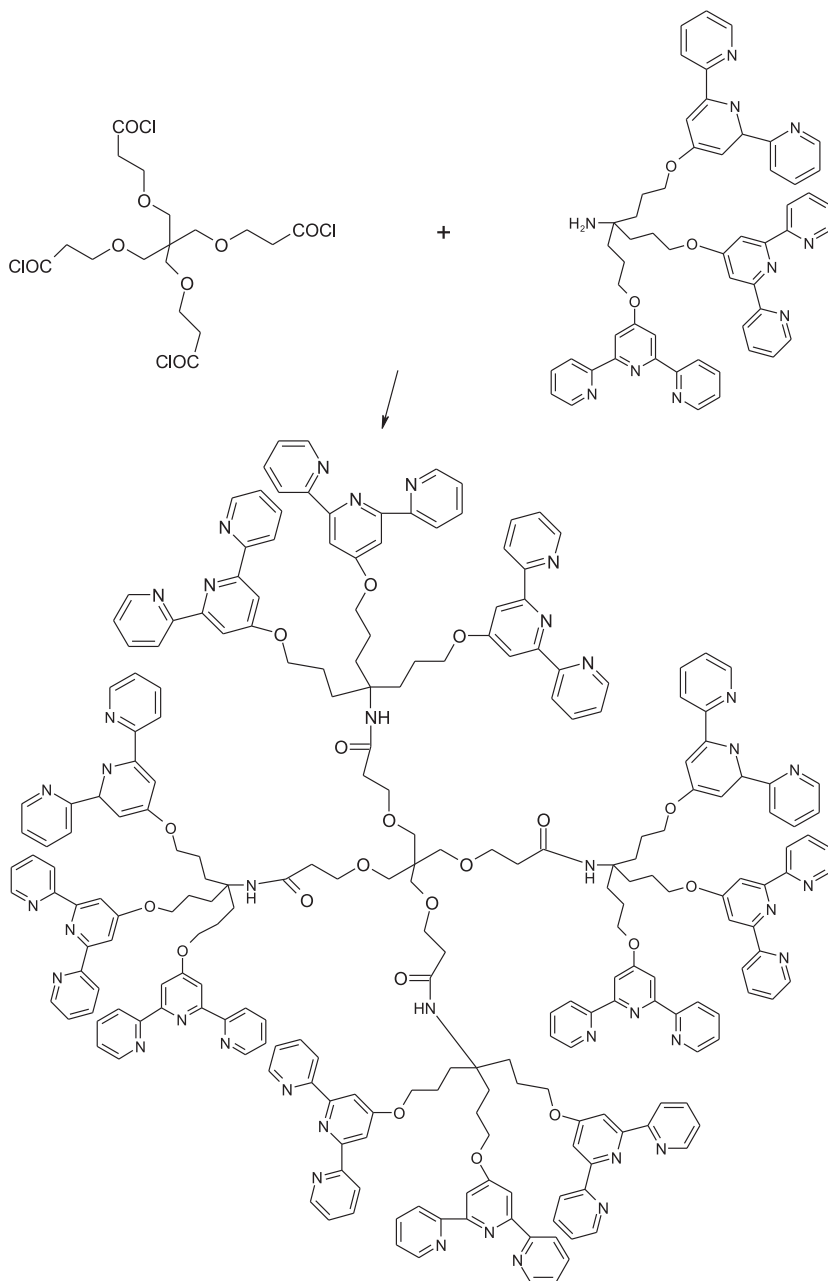


Schemat 30. Schemat reakcji syntezy fragmentów dendrymeru zawierającego 2,2': 6,2'-terpirydinę.
 Scheme 30. The reaction scheme for the synthesis of dendrimer fragments containing 2,2': 6,2'-terpyridine.



Schemat 31. Dendrymer drugiej generacji zawierającego 2,2': 6,2'-terpirydynę jako wewnętrzne łączniki terpirydyna – kation metalu – terpirydyna oraz jako grupy terminalne.

Scheme 31. 2nd generation of dendrimer containing 2,2': 6,2'-terpyridine as internal connectors terpyridine – metal cation – terpyridine as well as terminal groups.



Schemat 32. Schemat reakcji syntezy dendrymeru zawierającego terminalne pochodne 2,2': 6,2'-terpirydyny.
Scheme 32. The reaction scheme for the synthesis of dendrimer containing 2,2': 6,2'-terpyridine as terminal groups.

PODSUMOWANIE

Ukazanie możliwości zastosowania receptorów molekularnych w otrzymywaniu nowych funkcjonalnych materiałów ma na celu promowanie nowego podejścia do pracy chemików. Badania podstawowe w ramach których określamy właściwości pojedynczych cząsteczek – receptorów molekularnych mogą stanowić początek zastosowania tych związków w syntezie nowych materiałów o ściśle określonych właściwościach lub konstrukcji selektywnych układów pomiarowych. Droga od cząsteczki, o dobrze zbadanych właściwościach, do nowoczesnej chemii materiałowej zależy tylko od wyobraźni chemików i zapotrzebowania na nowe materiały w przemyśle oraz nową generację sensorów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Functional Organic Materials, Syntheses, Strategies and Applications*, Ed. T.J.J. Muller, U.H.F. Bunz, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2007.
- [2] *Modern Supramolecular Chemistry, Strategies for Macrocyclic Synthesis*, Ed. F. Diedrich, P.J. Stang, R.R. Tykwinski, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [3] *Foldamers, Structure, Properties, and Applications*, Ed. S.Hecht, I. Huc, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [4] *Syntetyczne receptory molekularne, Strategia syntezy. Metody badawcze*. Pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF, Poznań 2007.
- [5] L.F. Lindoy, I.M. Atkinson, *Self-assembly in supramolecular systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [6] H.J. Schneider, A.K. Yatsimirsky, *Principles and methods in supramolecular chemistry*, J. Wiley, 2000.
- [7] O. Costisor, W. Linert, *Metal mediated template synthesis of ligands*, Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Danvers, 2004.
- [8] N.V. Gerbeleu, V.B. Arion, J. Burgess, *Template synthesis of macrocyclic compounds*, John Wiley and Sons, Weinheim, 1999.
- [9] T. Schrader, A.D. Hamilton, *Functional synthetic receptors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2005.
- [10] J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley and Sons, Weinheim, 2009.
- [11] *Receptory molekularne – właściwości i zastosowanie*, pod redakcją G. Schroedera, Cursiva, Kostrzyn, 2009.
- [12] *Wybrane aspekty chemii supramolekularnej*, pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF P.U.H., Poznań 2009.
- [13] *Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii*, pod redakcją G. Schroedera, Cursiva, Kostrzyn, 2011.
- [14] R. Wierzejska, K. Wolnicka, E. Rychlik, *Cukrzyca. Zapobieganie i leczenie*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2007.
- [15] H.G. Kuivila, A.H. Keough, E.S. Sobczenski, *J. Org. Chem.*, 1954, **19**, 780.
- [16] J.P. Lorand, J.O. Edwards, *J. Org. Chem.*, 1959, **24**, 769.
- [17] A. Spożyński, A. Żubrowska, *Kwasy aryloboranowe jako receptory cukrów*, 119–138, [w:] *Syntetyczne receptory molekularne, Strategia syntezy. Metody badawcze*. Pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF, Poznań 2007.

- [18] E Galbraith, T.D. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3831.
- [19] R. Nishiyabu, Y. Kubo, T.D. James, J.S. Fossey, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1106.
- [20] A. Adamczyk-Woźniak, *Synthesis application and stability of phenylboronic esters*, 59–85, [w:] *Functionalized molecules – synthesis, properties and application*, Ed. V.I. Rybachenko, Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2010.
- [21] A. Adamczyk-Woźniak, *Phenylboronic compounds as molecular recognition and self-assembling agents*, 9–25, [w:] *Functionalized molecules – synthesis, properties and application*, Ed. V.I. Rybachenko, Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2010.
- [22] A. Spożyński, A. Adamczyk-Woźniak, A. Żubrowska, *Intermolecular interactions in orto-aminomethylphenylboronic acids – potent sacharide receptor*, 75–91, [w:] *From concept to molecular receptor*, Ed. V.I. Rybachenko, Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2008.
- [23] A. Spożyński, A. Żubrowska, A. Adamczyk-Woźniak, *Synthesis of boronic acids-molecular receptor for segars*, 51–89, [w:] *Synthetic receptors In molecular recognition*, Ed. V.I. Rybachenko, Schidnyj Wydawnyczyj Dim, Donetsk, 2007.
- [24] A. Senol, *Diagnosis and Inhibition Tools in Medicinal Chemistry*, PhD thesis, Georgia State, University, 2009
- [25] A.-J. Tong, A. Yamauchi, T. Hayashita, Z.-Y. Zhang, B.D. Smith, N. Teramae, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 1530.
- [26] S. Shinkai, M. Takeuchi, *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, **20**, 1250.
- [27] S. Gamsey, J.T. Suri, R.A. Wessling, B. Singaram, *Langmuir*, 2006, **22**, 9067.
- [28] S. Arimori, M.L. Bell, C.S. Oh, T.D. James, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 4249.
- [29] N. DiCeare, J.R. Lakowicz, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2001, **143**, 39.
- [30] S. Takahashi, J. Anzai, *Langmuir*, 2005, **21**, 5102.
- [31] J.-Y. Park, B.-Y. Chang, H. Nam, S.-M. Park, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 8035.
- [32] D. Barriet, C.M. Yam, O.E. Shmakova, A.C. Jamison, T.R. Lee, *Langmuir*, 2007, **23**, 866.
- [33] N. Soh, M. Sonezaki, T. Imato, *Electroanalysis* 2003, **15**, 15.
- [34] J.B. Crumpton, W. Zhang, W.L. Santos., *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 3548.
- [35] Y. Egawa, R. Gotoh, T. Seki, J. Anzai, *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**, 115.
- [36] S.P. Pogorelova, M. Zayats, T. Bourenko, A.B. Kharitonov, O. Lioubashevski, E. Katz, I. Willner, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 509.
- [37] Y. Wang, S. Chalagalla, T. Li, X.-I. Sun, W. Zhao, P.G. Wang, X. Zeng, *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, **26**, 996.
- [38] G.A. Baker, R. Desikan, T. Thundat, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 4860.
- [39] B. Kolasińska, J. Frączyk, Z.J. Kamiński, *Receptory wdrukowane w polimer*, 161–199, [w:] *Syntezyczne receptory molekularne, Strategia syntezy. Metody badawcze*, Pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF, Poznań 2007.
- [40] A. Bossi, S.A. Piletsky, E.V. Pilewska, P.G. Righetti, A.P.F. Turner, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 5281.
- [41] M. Valina-Saba, G. Bauer, N. Stich, F. Pittner, T. Schalkhammer, *Material Science and Engineering C*, 1999, **8**, 205.
- [42] J. Zhang, C.D. Geddes, J.R. Lakowicz, *Anal. Biochem.*, 2004, **332**, 253.
- [43] Y. Ma, L. Qian, H. Huang, X. Yang, *J. Coll. Inter. Science*, 2006, **295**, 583.
- [44] J.C. Tuberquia, N. Nizamidin, R.R. Harl, J. Albert, J. Hunter, B.R. Rogers, G.K. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6833.
- [45] E. Aznar, C. Coll, M.D. Marcos, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, J. Soto, P. Amoros, J. Cano, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 6877.
- [46] Y. Xu, Z. Wu, L. Zhang, H. Lu, P. Yang, P.A. Webley, D. Zhao, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 503.
- [47] M. Valina-Saba, G. Bauer, N. Stich, F. Pittner, T. Schalkhammer, *Materials Science and Engineering C*, 1999, **8**, 205.

- [48] *Boronic Acids*, Ed. D.G. Hall, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [49] M. Frascioni, R. Tel-Vered, M. Riskin, I. Willner, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 2512.
- [50] J. Kurczewska, G. Schroeder, *Centr. Eur. J. Chem.*, 2009, **7**, 697.
- [51] S. Mohapatra, N. Panda, P. Pramanik, *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**, 2254.
- [52] T.A. Pham, N.A. Kumar, Y.T. Jeong, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, **370**, 95.
- [53] T.A. Pham, N.A. Kumar, Y.T. Jeong, *Synthetic Metals*, 2010, **160**, 2028.
- [54] U.S. Schubert, H. Hofmeier, G.R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2006.
- [55] E.C. Constable, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 246.
- [56] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P.R. Andres, *Tetrahedron Letters*, 2001, **42**, 4705.
- [57] S.J. Mountford, E.M. Campi, J.A. Robinson, M.T.W. Hearn, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 471.
- [58] E.K. Harris, *Polymer or Macrocyclic? Cobalt Complexes of Ditopic 2,2':6',2''-Terpyridine Ligands with Flexible Spacers*, PhD thesis, University of Basel, Basel, 2010.
- [59] M. Chipier, *Advanced supramolecular assemblies based on terpyridine metal complexes: Understanding reaction parameters and designing new materials*, PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2008.
- [60] G. Schroeder, B. Gierczyk, *Receptory molekularne oparte na allosterycznym efekcie, 61-70, w Syntetyczne receptory molekularne, Strategia syntezy. Metody badawcze*, Pod redakcją G. Schroedera, BETAGRAF, Poznań 2007.
- [61] L. Kovbasyuk, R. Kramer, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4853.
- [62] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, *Polymer*, 2000, **41**, 676.
- [63] O. Inhoff, J.M. Richards, J.W. Briet, G. Lowe, R.L. Krauth-Siegel, *J. Med. Chem.*, 2011, **67**, 471.
- [64] R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, Y.-Q. Fang, G.S. Hanan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1608.
- [65] J. Wang, G.S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, *Chem. Commun.*, 2004, 2068.
- [66] E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 147.
- [67] E.A. Medlycot, G.S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133.
- [68] F. Barigelletti, L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 1.
- [69] A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, A.C. Benniston, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4287.
- [70] X.H. Yin *Chinese Chemical Letters*, 2003, **5**, 445.
- [71] M. Miyachi, M. Ohta, Y. Kubota, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, H. Nishihara, *Chemistry Letters*, 2008, **37**, 404.
- [72] P.F.H. Schwab, M.D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1863.
- [73] T.B. Norsten, B.L. Frankamp, V.M. Rotello, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1345.
- [74] T.-Y. Dong, H.-W. Shih, L.-S. Chang, *Langmuir*, 2004, **20**, 9340.
- [75] G. Maayan, B. Yoo, K. Kirshenbaum, *Tetrahedron Letters*, 2008, **49**, 335.
- [76] A.P. Umail, E.V. Anslyn, *Current Opinion in Chem. Biol.*, 2010, **14**, 685.
- [77] M. Heller, U.S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 411.
- [78] U.S. Schubert, H. Hofmeier, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 561.
- [79] H. Hofmeier, U.S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 1391.
- [80] H. Hofmeier, A. El-Ghayoury, U.S. Schubert, *e-Polymers*, 2003, **53**, 1.
- [81] M.A.R. Meier, U.S. Schubert, *J. Polym. Sci. Part A., Polym. Chem.*, 2003, **41**, 2964.
- [82] G.R. Newkome, E. He, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1237.
- [83] G.R. Newkome, F. Cardullo, E.C. Constable, C.N. Moorefield, A.M.W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 925.
- [84] L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, *MRS Bulletin*, 2000, **25**, 49.
- [85] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2892.

- [86] P. Nguyen, P. Gomez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1515.
- [87] H. Frauenrath, *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 325.
- [88] D.R. McMillin, J.J. Moore, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **229**, 113.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 października 2011

