

**PROFESOROWI JACKOWI GAWROŃSKIEMU
Z OKAZJI 70. URODZIN**

**PIĘKNE CZĄSTECZKI: SAMOORGANIZUJĄCE SIĘ
KOWALENCYJNE KLATKI MOLEKULARNE**

**BEAUTY OF CHEMICAL MOLECULES:
SELF ORGANIZED COVALENT MOLECULAR CAGES**

Paweł Skowronek

*Wydział Chemii UAM
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: Pawel.Skowronek@amu.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Dynamiczna Chemia Wiązań Kowalencyjnych
2. Symetria jako czynnik kierujący reakcją
3. Kowalencyjne klatki molekularne
 - 3.1. Klatki molekularne o kształcie graniastosłupa o podstawie trójkąta, symetria – D_{3h}
 - 3.2. Klatki molekularne o kształcie tetraedru – symetria T lub T_d
 - 3.3. Klatki molekularne – symetria O_h

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Dr Paweł Skowronek ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w roku 1993. W tym samym roku został przyjęty na studium doktoranckie na tym samym wydziale, gdzie pod kierunkiem prof. Jacka Gawrońskiego obronił w 1998 roku pracę doktorską poświęconą zastosowaniu chromoforów ftalimidowych w badaniach strukturalnych metodą spektroskopii dichroizmu kołowego. W 2001 roku odbył staż podoktorski na uniwersytecie w Reno (Newada, USA). Obecnie jest adiunktem na

Wydziale Chemii UAM. Przedmiotem jego zainteresowań badawczych jest stereochemia cząsteczek labilnych konformacyjnie, wykorzystanie metod spektroskopowych w korelacji z metodami obliczeniowymi oraz synteza, struktura i właściwości klatek molekularnych (ang. *cage molecules*).

ABSTRACT

A short review of recent advances in synthesis of covalent cage molecules with an emphasis on their symmetry is presented in this publication. The idea of Dynamic Covalent Chemistry (DCC) as a tool to synthesize cage molecules is presented and explained. Among synthetic methods proposed by DCC the most frequently used to the synthesis of cage molecules is spontaneous reversible imination reaction. The role of symmetry and its entropy to lower total energy of cage molecules is discussed.

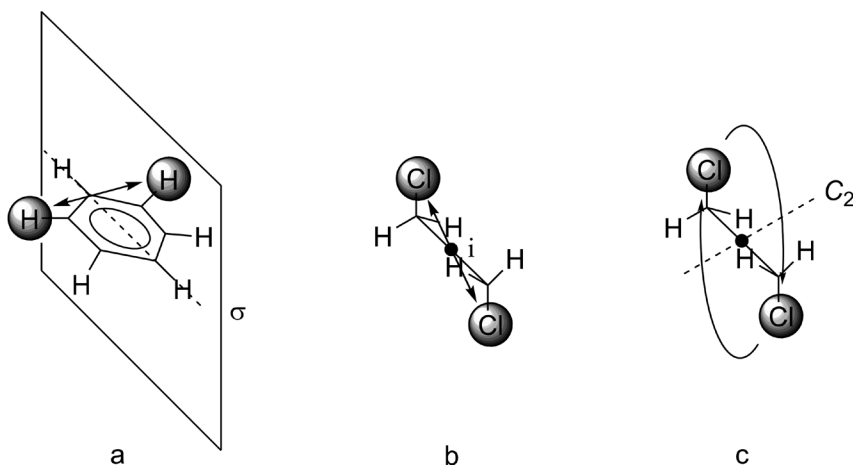
Keywords: macrocycle, cage compounds, reversible reactions

Słowa kluczowe: makrocykle, klatki molekularne, reakcje odwracalne

WPROWADZENIE

W naszym świecie istnieje wiele kryteriów piękna. Jednym z nich, tym najczęściej nieuświadomianym, jest symetria. Równo, po obu stronach stołu, ustawione krzesła, meble, oświetlenie, czy też liczne przykłady architektury, zwłaszcza starożytnej to przykłady zastosowania symetrii w życiu codziennym. Szczególną uwagę, jednak, zwracamy na symetrię twarzy – twarze symetryczne są odbierane przez innych ludzi, jako piękniejsze i choć nie zauważamy drobnych odstępstw, oddziałują one na naszą podświadomość. Rażący brak symetrii jest odbierany jako brzydota. Reguły symetrii stosowane są powszechnie w matematyce i nie dotyczy to tylko geometrii. W fizyce symetriom podlegają: przestrzeń, pola kwantowe, równania pola, lagranżjany, hamiltoniany, itp.

Przechodząc od makro- do mikroświata można postawić pytanie czy jest możliwe otrzymanie, poprzez odpowiednie łączenie atomów, cząsteczek chemicznych, które będą spełniały to jedno z podstawowych kryteriów piękna, jakkolwiek subiektywnym, jakim jest symetria?



Rysunek 1. Przykłady elementów symetrii a) płaszczyzna symetrii, b) symetria punktowa, c) dwukrotna oś symetrii

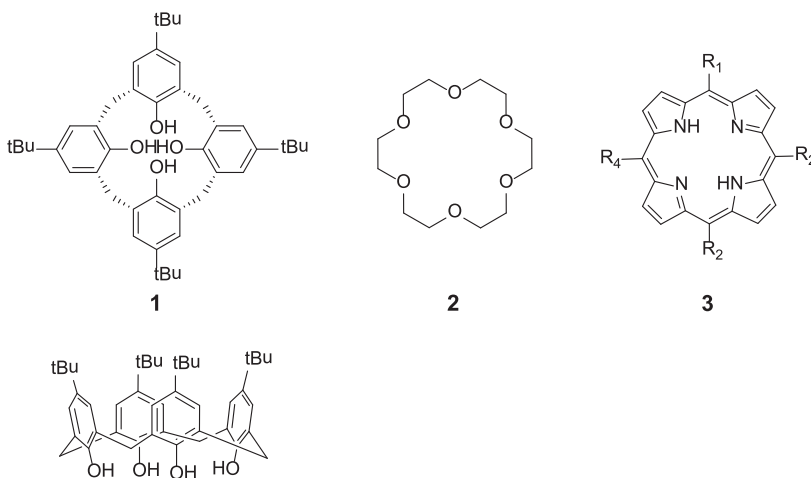
Figure 1. Examples of symmetry elements a) plane of symmetry, b) inversion, c) two-fold axis of symmetry

Zanim jednak nastąpi odpowiedź na to pytanie należy najpierw krótko określić jak chemik rozumie pojęcie symetrii. W makroświecie, to co przeważnie określamy jako symetria dotyczy prostego przypadku jakim jest symetria zwierciadlana, inaczej płaszczyzna symetrii. Reguły symetrii zwierciadlanej były stosowane już w starożytności i według nich projektowano i budowano. W mikroświecie, prostym przykładem wysokosymetrycznej cząsteczki, charakteryzującej się obecnością m.in. kilku płaszczyzn symetrii jest benzen (Rys. 1).

Oprócz płaszczyzny często spotykanymi elementami symetrii są: symetria punktowa i osie symetrii, zwykłe i przemienne. Należy podkreślić, że nieobecność

wśród elementów symetrii charakteryzujących obiekt osi przemiennych S_n , płaszczyn symetrii (C_s) i centrum inwersji (C_i) jest warunkiem kluczowym chiralności obiektu, zarówno makroskopowego jak i mikroskopowego.

Struktury prostych cząsteczek organicznych, traktowanych w uproszczeniu jako układy sztywne, bez rozpatrywania wpływu drgań deformacyjnych oraz rozkładu konformacyjnego, (np. szeroko stosowanych rozpuszczalników organicznych takich jak chloroform, dichlorometan, aceton, cykloheksan) charakteryzują się z reguły wysoką symetrią. Piękno symetrii widać jednak dopiero w cząsteczkach dużych, z reguły cyklicznych, „tworzonych” ręką chemika, np. kaliksarenach **1**, eterach koronowych **2** czy porfirynach **3**.

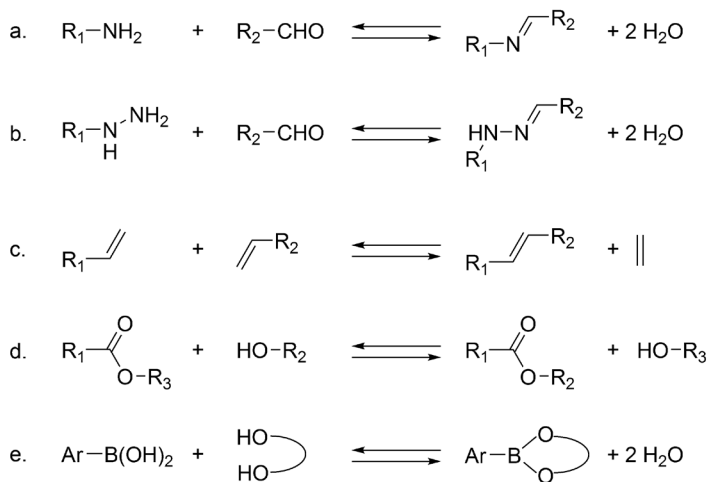


Jakkolwiek cząsteczki te charakteryzują się wysoką symetrią, co z kolei jest uznawane za jeden z czynników ułatwiających ich syntezę, to reakcje otrzymywania tych związków nie są zbyt wydajne. Na przykład kaliksareny można otrzymać z ok. 60% wydajnością, a w przypadku porfiryn maksymalne wydajności nie przekraczają 30%. Reakcje prowadzące do kaliksarenów i porfiryn wymagają zachowania ścisłych warunków stężeń, temperatur, czasów reakcji, a cechą charakterystyczną jest ich nieodwracalność. Nieodwracalny charakter reakcji skutkuje powstawaniem znacznych ilości często niezdefiniowanych produktów, najprawdopodobniej polimerów, trudno separowanych od produktu docelowego.

1. DYNAMICZNA CHEMIA WIĄZAŃ KOWALENCYJNYCH

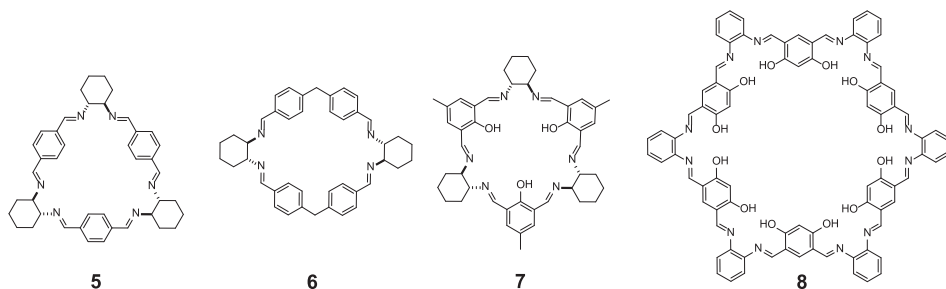
Rozwiązaniem problemu niskich wydajności syntez ważnych związków o strukturze cyklicznej (makrocykli) jest koncepcja Dynamicznej Chemii Wiązań Kowalencyjnych (ang. *Dynamic Covalent Chemistry*) [1, 2]. Zakłada ona, że w warunkach równowagi termodynamicznej – odwracalności reakcji między cząsteczkami, preferowane jest tworzenie się makrocykli poprzez łączenie cząsteczek posiadających

predyspozycje do ich tworzenia. W warunkach równowagowych tworzenie i rozrywanie wiązań sprzyja powstawaniu produktów najtrwalszych. Stąd narodził się pomysł wykorzystania w reakcji otrzymywania makrocykli reakcji odwracalnych takich jak a) reakcja iminowania[3], b) reakcja tworzenia hydrazonów, c) reakcja metatezy olefin, d) reakcja transestryfikacji, e) borylowanie (Schemat 1).



Schemat 1. Przykłady reakcji odwracalnych używanych w Dynamicznej Chemii Wiązań Kowalencyjnych
 Scheme 1. Examples of reversible reaction used in Dynamic Covalent Chemistry

Przy wykorzystaniu tej koncepcji został otrzymany szereg iminowych makrocykli z praktycznie ilościowymi wydajnościami, przy czym analiza spektroskopowa surowych mieszanin poreakcyjnych wskazywała na makrocykl jako jedyny produkt. W ten sposób otrzymano między innymi pochodne chiralnego i nieracemicznego *trans*-1,2-diaminocykloheksanu – triangliminy **5** [4–7], rombiminy **6** [8], kaliksaleny **7** [9, 10] czy achiralnego 1,2-diaminobenzenu – związek **8** [11]. Zagadnienie syntezy iminowych makrocykli przedstawiono w szeregu prac przeglądowych i jest to też pokrótce omówione w artykule poświęconym zastosowaniu *trans*-1,2-diaminocykloheksanu we nowoczesnej syntezie organicznej [12–14].



2. SYMETRIA JAKO CZYNNIK KIERUJĄCY REAKCJĄ

W reakcjach odwracalnych, w których powstaje produkt termodynamicznie najtrwalszy (o najniższej względnej energii), czynnikiem, który może znacząco wpływać na postępek reakcji w kierunku tworzenia związków cyklicznych jest tzw. *entropia symetrii* [15–17]. Zwiększenie symetrii układu prowadzi do zwiększenia jego entropii zgodnie ze wzorem $S_{\text{sym}} = k \ln \sigma$, gdzie σ jest liczbą symetrii, a k stałą Boltzmana. Liczba symetrii dla układów wieloatomowych jest definiowana, jako liczba nieodróżnialnych orientacji cząsteczki powstających w wyniku obrotów wokół osi symetrii. Idea, że zwiększenie symetrii układu prowadzi do zwiększenia entropii, która jest miarą nieuporządkowania nie wydaje się oczywista. W świecie makroskopowym wydaje się, że większa symetria np. symetryczne ułożenie świec zwiększa porządek. Wzrost entropii wiąże się z utratą części informacji o układzie. W mikroświecie, w cząsteczce metanu o symetrii T_d atomy wodoru są nierozróżnialne. Przyłączając atom wodoru do rodnika metylenowego tracimy bezpowrotnie informacje, który z atomów wodoru został przyłączony. Analogicznie, w makroświecie nie ma różnicy między dwoma palącymi się identycznymi świecami ustawionymi symetrycznie na kwadratowym stole. Bez innych punktów odniesienia poza blatem stołu i dwoma świecami nie można określić, która z nich np. zgasła. Do opisu układów symetrycznych używa się pojęcia „liczba symetrii” definiowanego jako liczbę nieidentycznych ale nieodróżnialnych sposobów rozmieszczenia obiektów składających się na rozpatrywany układ. Dla powyższego przykładu układu świec ustawionych na blacie liczba ta wynosi 2 – są dwie możliwości ustawienia pojedynczej świecy. Układ ten wykazuje symetrię C_{2v} , wartości liczby symetrii dla tej i innych grup punktowych są przedstawione w Tabeli 1.

W przypadku konkurencyjnych reakcji, w których entalpia tworzonych wiązań jest taka sama, produkty o wysokiej symetrii (najczęściej produkty cykliczne) będą preferowane w porównaniu do niesymetrycznych produktów polimerycznych bądź dendrymerycznych. Obniżenie entalpii swobodnej powodowane symetrią, w przypadku triangliminu o symetrii D_3 wynosi $4,44 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1,06 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Tab. 2). Dla cząsteczek o wyższej symetrii efekt energetyczny będzie jeszcze większy. Entropia symetrii może być dodatkowym czynnikiem odpowiedzialnym za tworzenie się homokompleksów takich jak np. heksamery i tetramery związków litoorganicznych [18] czy klastry wody [19].

Tabela 1. Liczby symetrii σ dla grup punktowych
Table 1. Symmetry number σ of point groups of symmetry

Grupa punktowa	σ
$C_1, C_p, C_s, C_{\infty v}$	1
$D_{\infty h}$	2
C_n, C_{nv}, C_{nh}	n
D_n, D_{nd}, D_{nh}	2n

Grupa punktowa	σ
S_n^*	$n/2$
T_d	12
O_h	24
I_h	60

* n – parzyste.

Tabela 2. Zmiana entalpii swobodnej ΔG_{sym} dla wybranych grup punktowych

Table 2. Gibbs energy ΔG_{sym} for selected point groups of symmetry

Grupa punktowa	σ	ΔG_{sym} [kJ mol ⁻¹]
C_1, C_s	1	0
C_3	3	2,67
D_3	6	4,44
T_d	12	6,05
O_h	24	7,74
I_h	60	9,97

$$\Delta G_{sym} = RT \ln \sigma = 2,479 \ln \sigma \text{ kJ mol}^{-1} \text{ dla } T = 298 \text{ K.}$$

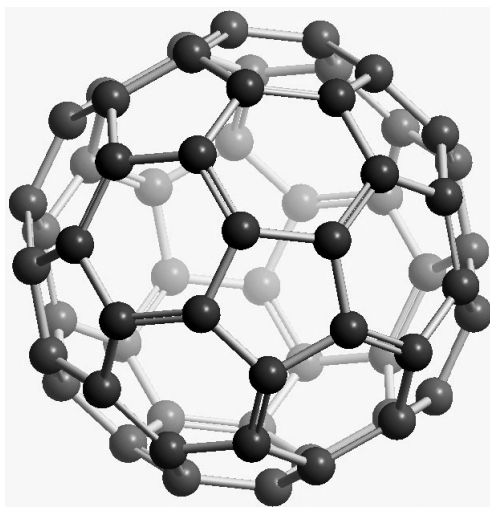
3. KOWALENCYJNE KLATKI MOLEKULARNE

Kowalencyjne klatki molekularne – są to cząsteczki powstające w procesach samoorganizacji, w których atomy wchodzące w skład związku tworzą trójwymiarową architekturę – pseudopowłokę zdolną do wiązania cząsteczki gościa wewnątrz cząsteczki gospodarza. Ten proces wiązania cząsteczek obojętnych lub naładowanych nosi w chemii supramolekularnej nazwę *enkapsulacji*. Wnętrze klatek może być rozważane jako całkowicie nowa faza zdolna kontrolować przepływ reagentów, produktów, stabilizować stany przejściowe reakcji, czyli pełnić rolę efektywnego katalizatora.

Jedną z najbardziej znanych klatek molekularnych jest cząsteczka fullerenu C_{60} (Rys. 2). W 1996 roku za odkrycie fulerenów, nowej alotropowej odmiany węgla, Curl, Kroto i Smalley otrzymali nagrodę Nobla. Zdefiniowana struktura fullereny sprawia, że wszelkie modyfikacje dotyczą powierzchni a enkapsulacja jest bardzo trudna, albo wręcz niemożliwa, ze względu na brak porów odpowiedniej średnicy.

Reakcja iminowania, sztandarowy przykład Dynamicznej Chemii Wiązań Kowalencyjnych, pomiędzy związkami zawierającymi grupy aminowe i karbonylowe (formylowe) umożliwia łatwą syntezę klatek molekularnych. Uzyskanie struktury przestrzennej wymaga by jeden ze składników charakteryzował się obecnością, co najmniej 3 grup aminowych bądź formylowych. Stosując określone aminy oraz aldehydy można zaplanować syntezę w celu otrzymania klatek molekularnych o określonym kształcie i właściwościach. Kluczowym kryterium jest to, by związki w czasie trwania reakcji pozostały rozpuszczone w roztworze i tym samym reak-

cja utrzymywana była w stanie równowagi. Wytrącenie się produktów pośrednich zaburza całkowicie stan równowagi i prowadzi do nieodwracalnego tworzenia produktów ubocznych.

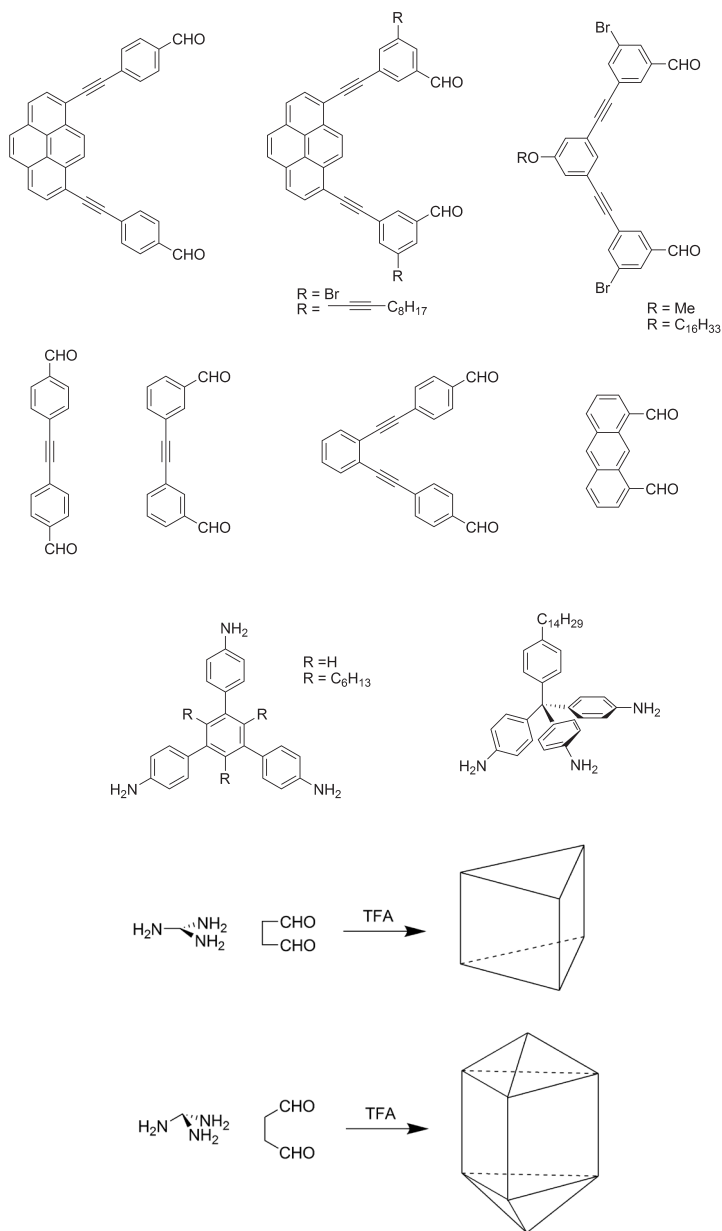


Rysunek 2. Struktura fullerenu C_{60}
Figure 2. View of fulleren C_{60} structure

Ze względu na symetrię elementów składowych, klatki molekularne przyjmują kształt graniastosłupów, figur Archimedesów czy figur platońskich. Ścisłej – figury te można opisać na strukturze lub wpisać w strukturę odpowiedniej klatki. Poniżej zostaną pokazane przykłady kowalencyjnych klatek molekularnych o wysokiej symetrii powstające wskutek samoorganizacji prostych poliamin i polialdehydów.

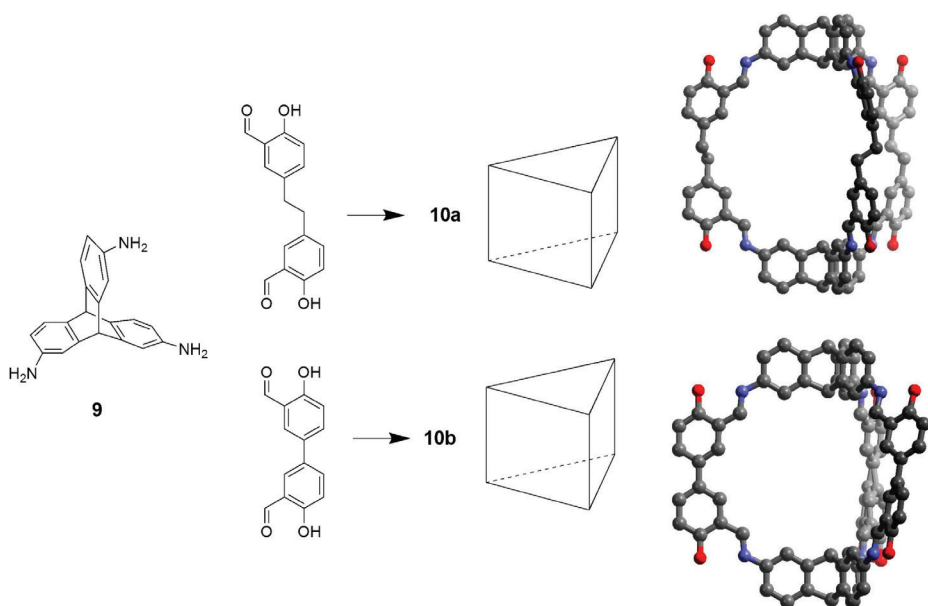
3.1. KLATKI MOLEKULARNE O KSZTAŁCIE GRANIASTOSŁUPA O PODSTAWIE TRÓJKĄTA, SYMETRIA – D_{3h}

Związki o kształcie graniastosłupa o podstawie trójkąta, charakteryzujące się symetrią D_{3h} , zostały otrzymane wynikiem reakcji symetrycznych triamin z dialdehydami. Otrzymane w ten sposób klatki molekularne były od razu redukowane do amin (Schemat 2) [20]. Ich czystość została zbadana za pomocą chromatografii żelowej zaś budowa została potwierdzona przy pomocy widm NMR i MALDI-TOF. Wydajność uzyskanych związków wahała się od 11 do 94%, niskie wydajności powodowane były wytrącaniem się produktów przejściowych w czasie trwania reakcji.



Schemat 2
Scheme 2

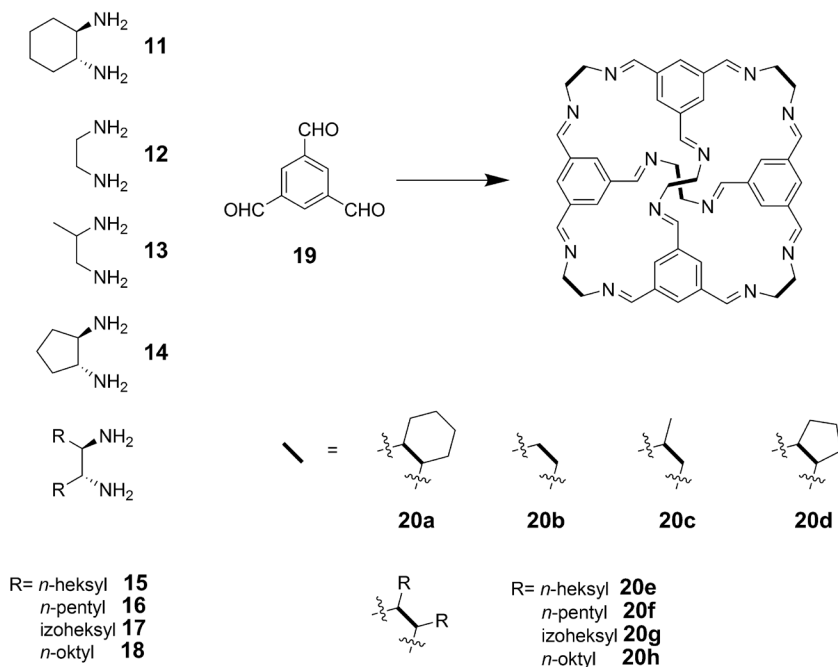
Związki o podobnym kształcie otrzymano wykorzystując triaminę opartą na strukturze triptycenu **9** [21]. W tym wypadku, przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich udało się również oznaczyć strukturę krystalograficzną imin **10a** i **10b**, potwierdzając tym samym ich symetrię (Schemat 3).



Schemat 3
Scheme 3

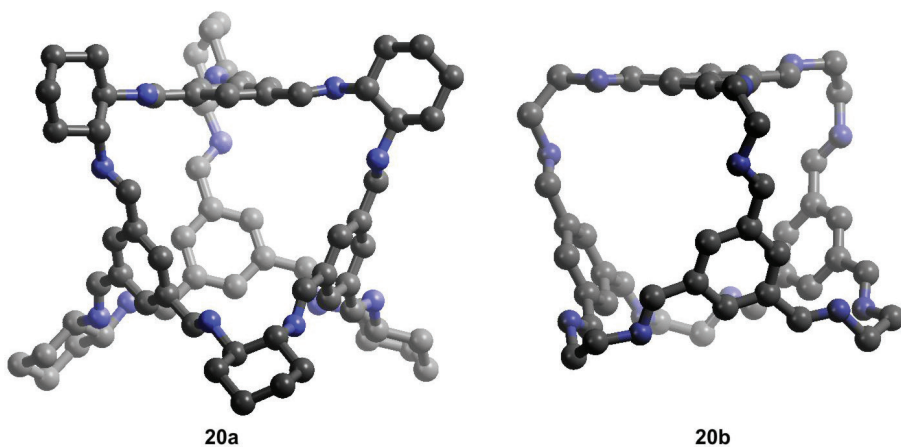
3.2. KLATKI MOLEKULARNE O KSZTAŁCIE TETRAEDRU – SYMETRIA T LUB T_d

Pierwsza klatka molekularna **20a** o symetrii T (*tetraedryczna chiralna*) została otrzymana w zespole Gawrońskiego w 2008 r (Schemat 4) w reakcji (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocykloheksanu (**11**) z 1,3,5-triformylobenzenem (**19**), gdzie reagenty występowały w stosunku molowym 3:2 [22]. Jest to pierwszy opisany w literaturze związek o tak wysokiej symetrii, którego struktura została najpierw oznaczona na podstawie widm NMR, MALDI-TOF oraz analizy widm ECD. Struktura krystalograficzna tego związku jak i jego pochodnych **20b-d** została określona przez zespół Coopera w roku 2009 [23, 24]. Z danych krystalograficznych można wnioskować, że obecność różnych podstawników w układzie 1,2-diaminoetanu nie zmienia struktury tworzącej się klatki molekularnej (Rys. 3).



Schemat 4

Scheme 4



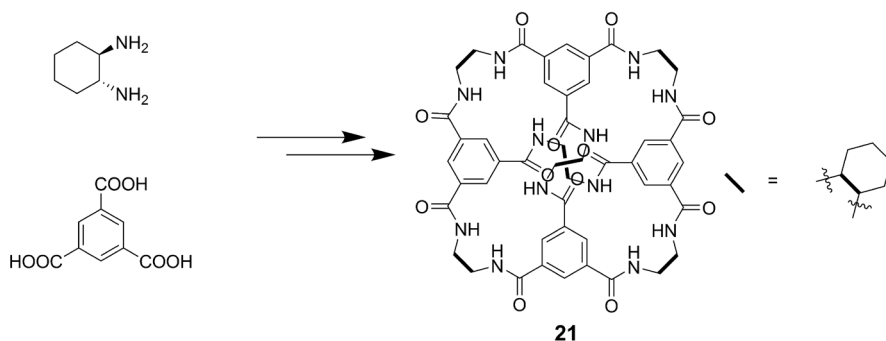
Rysunek 3. Struktury związków **20a** i **20b** oznaczone metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich
 Figure 3. X-ray structures of cages **20a** and **20b**

Ze względu na wysoką predyspozycję substratów do tworzenia struktury zamkniętej, tak jak ma to miejsce w przypadku klatki **20a**, związek ten powstaje ilościowo nawet przy stężeniu substratów 167 mmol/l. Natomiast użycie labilnej

konformacyjnie 1,2-etylenodiaminy (**12**) wymaga zastosowania bardziej rygorystycznych warunków prowadzenia procesu. Jakkolwiek w przypadku konformeru diaminy **12** o najniższej względnej energii, kąt torsyjny pomiędzy grupami aminowymi (NCCN) wynosi 60° [25, 26], to stosunkowo niska bariera rotacji wokół wiązania C–C powoduje, że w reakcji konkurencyjnej do tworzenia klatki mogą tworzyć się liniowe polimery. Obniżenie stężenia trialdehydu **15** do 20 mmol/l i powolne jego wkraplanie do rozcieńzonego roztworu aminy **12** (40 mmol/l) pozwoliło otrzymać związek **20b** z wydajnością 94% [27].

Analogi **20e-h** zawierające długie łańcuchy węglowe, poniżej temperatury topnienia przyjmują postać trwale porowatych kryształów [28]. Związki te wykazują niską temperaturę topnienia ok. 50°C , a stają się w pełni cieczą niutonowską w ok. 80°C . Stopienie prowadzi jednak do ich nieodwracalnej destrukcji.

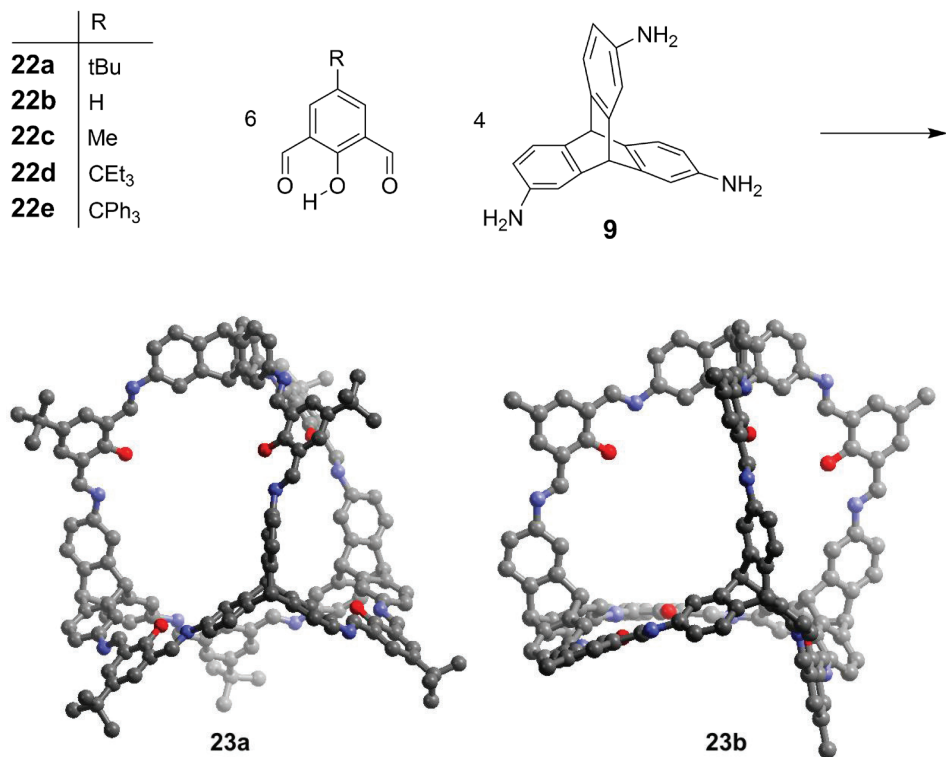
Amidowy analog (**21**) związku **20b** został otrzymany w kilkusetapowej syntezie z niewielką wydajnością (Schemat 5) [29]. Związek **21** został scharakteryzowany spektroskopowo, ale nie oznaczono jego struktury w fazie stałej metodami dyfrakcyjnymi.



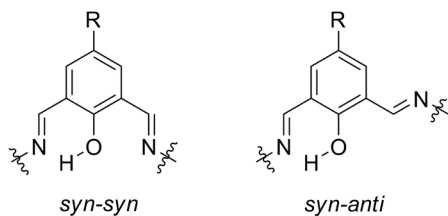
Schemat 5
Scheme 5

Związki o przybliżonej symetrii T_d zostały otrzymane przy wykorzystaniu achiralnego 2,7,14-triaminotryptycenu (**9**) i pochodnych 2,6-diformylo-1-hydroksybenzenu **22** [30–32].

Termin *przybliżona symetria* jest związany z faktem, że związki te kształtem przypominają tetraedr. Natomiast nie wykazują symetrii T_d ze względu na konformację *syn-anti* grup związanych z tym samym pierścieniem aromatycznym (Rys. 4). Symetria T_d wymagałaby konformacji *syn-syn* (Schemat 6), co jest jednak niekorzystne energetycznie [33].

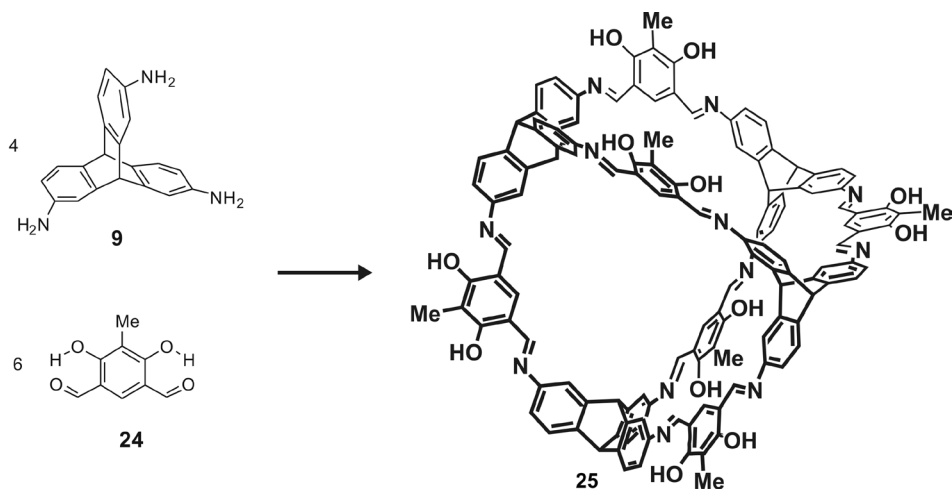


Rysunek 4. Struktury związków **23a** i **23b** oznaczone metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich
 Figure 4. X-ray structures of cages **23a** and **23b**



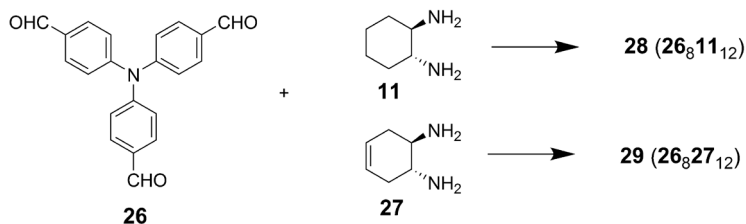
Schemat 6
 Scheme 6

Inną strukturą powstałą przy wykorzystaniu **9** jest związek **25** (Schemat 7) [34]. Użycie symetrycznego dialdehydu **24** spowodowało, że cząsteczka powinna wykazywać symetrię T_d . W cząsteczce tej wszystkie grupy iminowe są stabilizowane przez wiązania wodorowe między grupą hydroksylową a azotem iminowym, co w efekcie zwiększa trwałość klatki molekularnej. Związek ten jest bardzo trudno rozpuszczalny i jego analiza opiera się na widmach (HR)MS-MALDI-TOF, IR, ¹³C MAS NMR i analizie elementarnej.

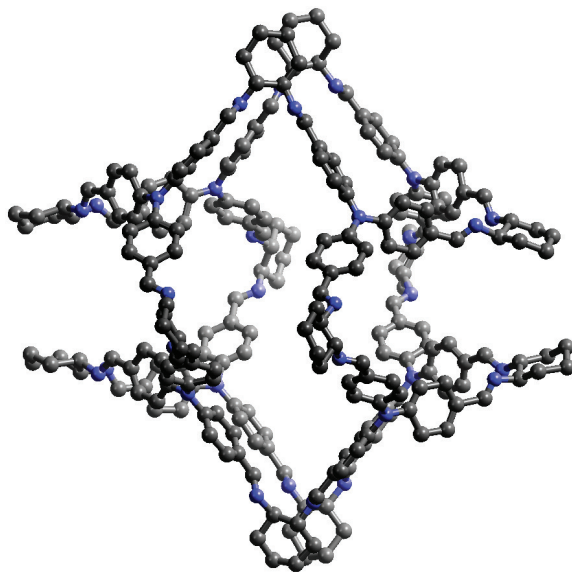


Schemat 7
Scheme 7

Cooper wykorzystał do syntezy klatki molekularnej tris(4-formylofenylo)aminy (**26**) oraz *trans*-(1*R*,2*R*)-diaminocykloheksan (**11**) i *trans*-(1*R*,2*R*)-diaminocykloheksen (**27**) (Schemat 8) [35]. Ponieważ różnica geometryczna między diaminami **11** i **27** nie jest znacząca, powstałe klatki molekularne **28** i **29** tworzyły izomorficzne struktury w kryształach i charakteryzowały się symetrią *T* (Rys. 5). Cząsteczki **28** i **29** są luźno upakowane w sieci krystalicznej tworząc duże przestrzenie wewnętrzne i międzycząsteczkowe wypełnione dichlorometanem. Jak stwierdzono, nieuporządkowane cząsteczki dichlorometanu stanowią główny składnik fazy krystalicznej i zajmują ponad 70% objętości dostępnej dla rozpuszczalnika. Na jedną cząsteczkę związku **28** przypada 80 cząsteczek dichlorometanu, z kolei na **29** przypada 75. Nie można jednak wykluczyć obecności m.in. mezytylenu użytego do stabilizacji kryształów. Kryształy te są nietrwałe na powietrzu, usunięcie rozpuszczalników prowadzi do struktury amorficznej niewykazującej porowatości. Autorzy sugerują, że duże przestrzenie stabilizowane w kryształach przez cząsteczki rozpuszczalnika zapadają się po jego usunięciu.



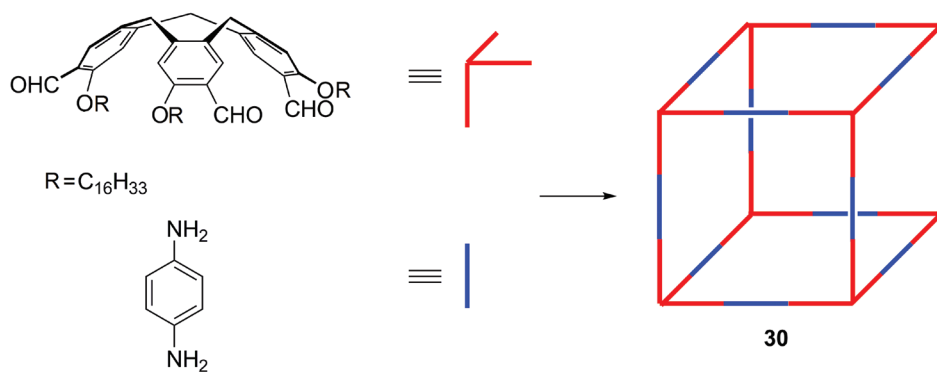
Schemat 8
Scheme 8



Rysunek 5. Struktura związku **28** oznaczona metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich [35]
Figure 5. X-ray structure of cage **28** [35]

3.3. KLATKI MOLEKULARNE – SYMETRIA O_h

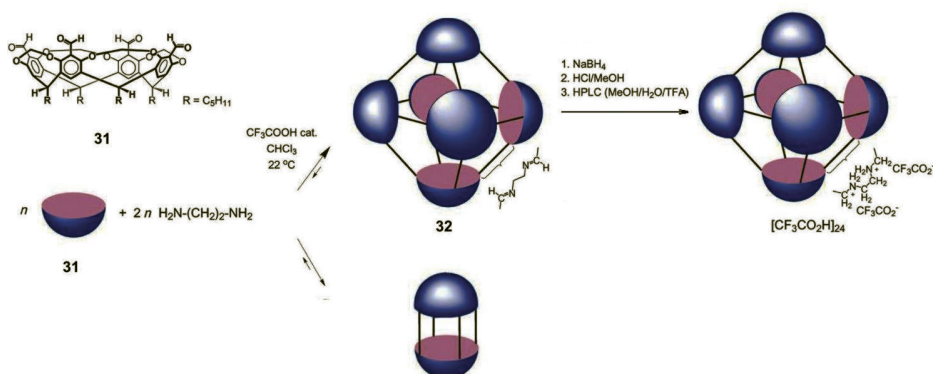
Najprostszym wielościanem o symetrii O_h jest bryła platońska – sześcian. Klatka molekularna **30** o takim kształcie i symetrii została zaplanowana i otrzymana przez Warmuth'a poprzez połączenie 8 cząsteczek trialdehydu i 12 cząsteczek liniowej diaminy – 1,4-diaminobenzenu (Schemat 9) [36]. Autorzy zastosowali chiralny trialdehyd a unikalnej strukturze, w której kąt między liniami dzielącymi pierścienie aromatyczne jest bliski 90° (82°) co w połączeniu z liniową diaminą zapewnia otrzymanie cząsteczki o kształcie sześcianu. Budowę związku **30** potwierdzono za pomocą analizy spektroskopowej (MADLI-TOF, ^1H NMR) i chromatografii żelowej.



Schemat 9

Scheme 9

W reakcji 6 cząsteczek tetraaldehydu **31** i 12 cząsteczek 1,2-etylenodiaminy powstała klatka **32** o strukturze ośmiościanu (Rys. 6) [37]. W tym przypadku zaproponowana struktura jest wynikiem symulacji komputerowej (mechanika molekularna, pole siłowe Amber) i danych spektroskopowych. W trakcie reakcji zaobserwowano tworzenie się związku [2+4], który w miarę postępu reakcji zanikał i tworzył się związek [6+12].

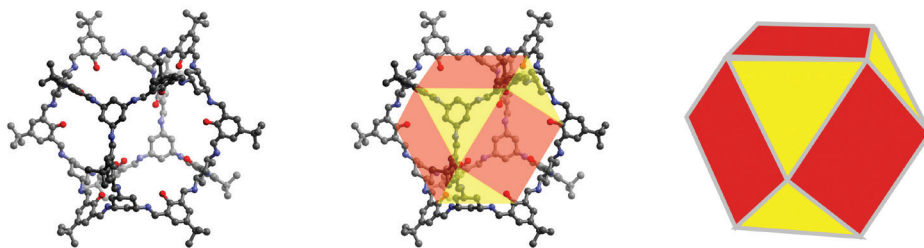


Rysunek 6. Otrzymanie i schematyczne przedstawienie oktaedrycznej struktury związku **32** i jego formy zredukowanej [37]. Za zgodą John Wiley and Sons

Figure 6. Synthesis of octahedral cage **32** and its reduced derivative [37]. With permission of John Wiley and Sons

Z prostych związków *cis,cis*-1,3,5-triaminocykloheksanu (**33**) i 2,6-diformyl-4-*t*-butylo-1-hydroksybenzenu (**22a**) powstała wysoce symetryczna klatka molekularna **34** (Rys. 7). Analiza rentgenograficzna potwierdziła utworzenie się związku **34** o symetrii O_h, którego struktura może zostać opisana jako kuboooktaedr [33]. Związek ten, analogicznie jak **28**, zawiera w kryształach cząsteczki rozpuszczalników. Zidentyfikowano i zlokalizowano dwanaście cząsteczek wody związanych wiąza-

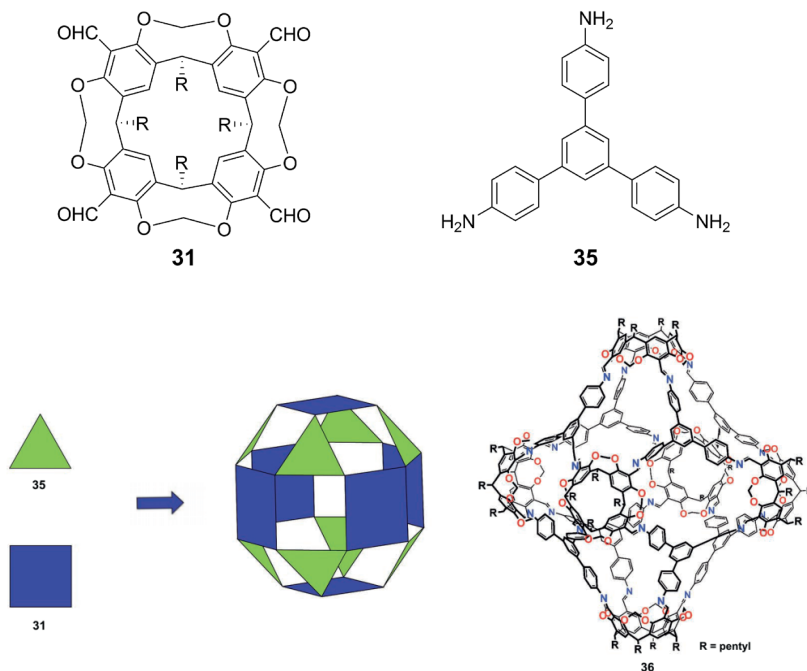
niami wodorowymi z cząsteczką klatki **34**. Pozostałe 53% objętości kryształu jest wypełniona przez niezidentyfikowane cząsteczki rozpuszczalników. Warto zauważyć, że jest to związek o najwyższej symetrii spośród kowalencyjnych klatek molekularnych, dla których oznaczono strukturę metodami dyfrakcji promieni rentgenowskich. Kryształy związku **34**, analogicznie jak **28**, rozpadają się przy odparowywaniu rozpuszczalnika. Analiza krystalograficzna i analiza widm ^1H NMR wskazuje, że największy efekt stabilizujący na strukturę wykazują związane ze związkiem **34** cząsteczki wody. Jakkolwiek próba ich usunięcia prowadzi do destrukcji związku.



Rysunek 7. Struktura związku **34** oznaczona metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich [33] i odpowiadająca mu bryła kubooktaedru

Figure 7. X-ray structure of cage **34** [33] and corresponding cubooctahedron

Struktura rombikubooktaedru **36** została zaproponowana dla klatki molekularnej otrzymanej z tertaaldehydu **31** i triaminy **35** (Rys. 8) [38] na podstawie danych spektroskopowych. Rozmiar tego związku został zaproponowany na podstawie danych spektroskopowych, a rozmiar cząsteczki został potwierdzony badaniami dyfuzji. Na tej podstawie oszacowano średnicę wnęki na 3,9 nm. Obliczenia przy pomocy mechaniki molekularnej dały wynik 3 nm, o blisko 25% różniący się od oznaczonego eksperymentalnie.



Rysunek 8. Schematyczne przedstawienie tworzenia rombikubooktaedru i postulowana struktura klatki **36** [38]. Za zgodą John Wiley and Sons

Figure 8. Proposed structure of cage **36** [38] and corresponding rhombicuboctahedron. With permission of John Wiley and Sons

UWAGI KOŃCOWE

Kowalencyjne klatki molekularne budzą zainteresowanie zarówno swoją wielkością jak i kształtem a ich synteza i budowa stała się przedmiotem kilku prac przeglądowych [39–41]. Symetryczna budowa tych związków powoduje, że są również odbierane jako piękne. Walory estetyczne nie są jednak jedynymi zaletami tych związków. Klatki molekularne syntezowane w wyniku kondensacji amin i aldehydów zapewniają dostęp do cząsteczek o różnych wielkościach i tym samym o różnych możliwościach enkapsulacji. Dalsze przekształcenie w aminy stabilizuje strukturę wiązań klatki zapobiegając tym samym hydrolizie i rozpadowi. Otwiera to też drogę do dalszego funkcjonalizowania cząsteczek, co wydatnie zwiększy możliwości ich zastosowania.

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki DEC-2012/06/A/ST5/00230.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S.J. Rowan, S.J. Cantrill, G.R.L. Cousins, J.K.M. Sanders, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 898.
- [2] P.T. Corbett, J. Leclair, L. Vial, K.R. West, J.-L. Wietor, J.K.M. Sanders, S. Otto, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 3652.
- [3] C.D. Meyer, C.S. Joiner, J.F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1705.
- [4] J. Gawroński, H. Kołbon, M. Kwit, A. Katrusiak, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 5768.
- [5] M. Kwit, A. Plutecka, U. Rychlewska, J. Gawroński, A.F. Khlebnikov, S.I. Kozhushkov, K. Rauch, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8688.
- [6] M. Chadim, M. Budesinski, J. Hodacova, J. Zavada, P.C. Junk, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, **12**, 127.
- [7] N. Kuhnert, A. Lopez-Periago, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 3329.
- [8] J. Gawroński, M. Brzostowska, M. Kwit, A. Plutecka, U. Rychlewska, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 10147.
- [9] S.R. Korupoju, P.S. Zacharias, *Chem. Commun.*, 2005, 1267.
- [10] M. Kwit, J. Gawroński, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, **14**, 1303.
- [11] J.K.-H. Hui, M. MacLachlan, *Chem. Commun.*, 2006, 2480.
- [12] N.E. Borisowa, M.D. Reshetkova, Y.A. Ustyniuk, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 46.
- [13] I. Alfonso, *Curr. Org. Synth.*, 2010, **7**, 1.
- [14] S. Srimurugan, P. Suresh, B. Babu, H.N. Pati, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2008, **5**, 228.
- [15] S.-K. Lin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, **36**, 367.
- [16] J. Rosen, *Entropy*, 2005, **7**, 308.
- [17] S.-K. Lin, *Int. J. Mol. Sci.*, 2001, **2**, 10.
- [18] H.L. Lewis, T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4664.
- [19] R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1808.
- [20] Y. Jin, A. Jin, R. McCaffrey, H. Long, W. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 7392.
- [21] M.W. Schneider, I.M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 4156.
- [22] P. Skowronek, J. Gawronski, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 4755.
- [23] T. Tozawa, J.T.A. Jones, S.I. Swamy, S. Jiang, D.J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S.Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A.M.Z. Slawin, A. Steiner, A.I. Cooper, *Nature Mater.*, 2009, **8**, 973.
- [24] T. Hasell, X. Wu, J.T.A. Jones, J. Bacsa, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Nature Chem.*, 2010, **2**, 750.
- [25] L.A.E. Batista de Carvalho, L.E. Lourenco, M.P.M. Marques, *J. Mol. Struct.*, 1999, **482-483**, 639.
- [26] Y. El Youssoufi, M. Herman, J. Lievin, *Mol. Phys.*, 1998, **94**, 461.
- [27] D.P. Lydon, N.L. Campbell, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Synth. Commun.*, 2011, **41**, 2146.
- [28] N. Giri, C.E. Davidson, G. Melaugh, M.G. Del Popolo, J.T.A. Jones, T. Hasell, A.I. Cooper, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, S.L. James, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 2153.
- [29] S. S. Yoon, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 8557.
- [30] M. Mastalerz, *Chem. Commun.*, 2008, 4756.

-
- [31] M. Mastalerz, M.W. Schneider, I.M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 1046.
- [32] M.W. Schneider, I.M. Oppel, H. Ott, L.G. Lechner, H.-J.S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 836.
- [33] P. Skowronek, B. Warzajtis, U. Rychlewska, J. Gawronski, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2524.
- [34] W. Schneider, H.-J.S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9861.
- [35] K.E. Jelfs, X. Wu, M. Schmidtman, J.T.A. Jones, J.E. Warren, D.J. Adams, A.I. Cooper, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 10653.
- [36] D. Xu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7520.
- [37] X. Liu, Y. Liu, G. Li, R. Warmuth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, **45**, 901.
- [38] Y. Liu, X. Liu, R. Warmuth, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8953.
- [39] M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 5042.
- [40] N.M. Rue, J. Sun, R. Warmuth, *Isr. J. Chem.*, 2011, **51**, 743.
- [41] Y. Jin, Y. Zhu, W. Zhang, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 1484.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 lutego 2013

