

Jerzy Peszke

Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska  
42-201 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15  
e-mail: j.peszke@wsp.czyst.pl

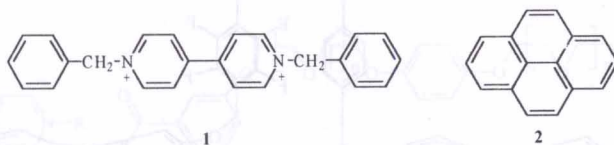
## UKŁADY CZWARTORZĘDOWYCH SOLI ZWIĄZKÓW AZAAROMATYCZNYCH O WIĄZANIU NIEKOWALENCYJNYM

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono układy czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych o wiązaniu niekowalencyjnym – kompleksy z przeniesieniem ładunku, układy typu gość-gospodarz oraz rotaksany i katenany.

Układy czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych o wiązaniu niekowalencyjnym są przedmiotem licznych publikacji<sup>1-3</sup>. Poniżej zostaną omówione kompleksy z przeniesieniem ładunku zawierające układy czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych, a następnie układy typu gość-gospodarz oraz rotaksany i katenany, stanowiące przedmiot intensywnie rozwijającej się chemii supramolekularnej.

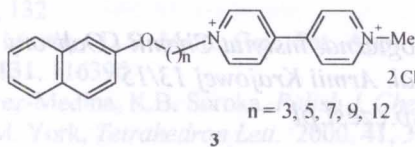
### 1. Kompleksy z przeniesieniem ładunku

Wiele prac poświęcono kompleksom z przeniesieniem ładunku, w których uczestniczą czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych<sup>4-7</sup>, zaobserwowano np. powstawanie układu, w którym benzyliowiologen **1** jest akceptorem, a piren **2** donorem elektronów<sup>8</sup>.

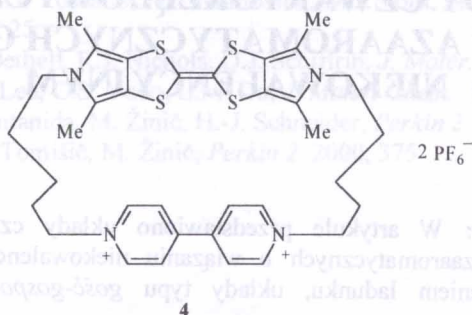


W badaniach spektroskopowych <sup>1</sup>H NMR konformacji związków **3** złożonych z wiologenu (akceptor elektronów) i naftalenu (donor elektronów) połączonych giętym mostkiem polimetylenowym<sup>9,10</sup> stwierdzono, że wza-

jemne ułożenie cząsteczek wiologenu i naftalenu zależy od długości łańcucha łączącego. Zaobserwowano, że związki **3** tworzą wewnątrz- i międzycząsteczkowe kompleksy z przeniesieniem ładunku.

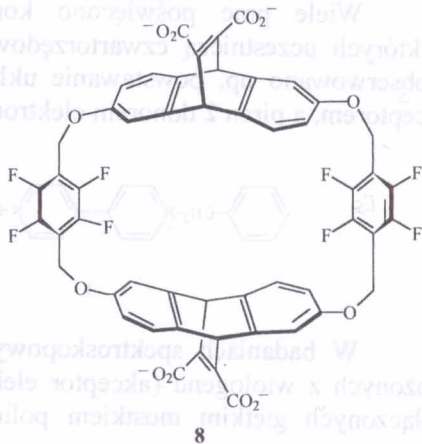
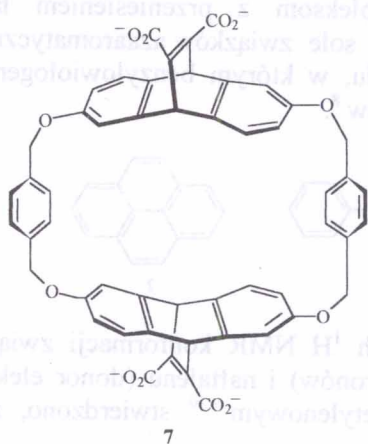
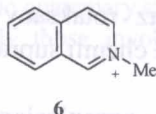
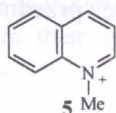


Znany jest sandwiczowy układ **4** zawierający w jednej cząsteczce akceptor (wiologen) i donor elektronów (tetratiafulwalen) <sup>11, 12</sup>.

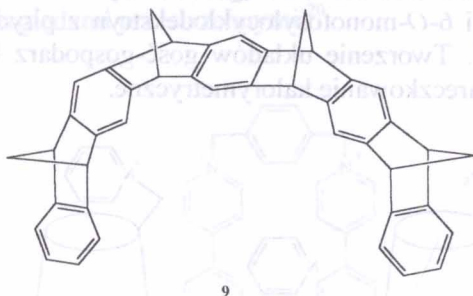


## 2. Układy typu gość-gospodarz

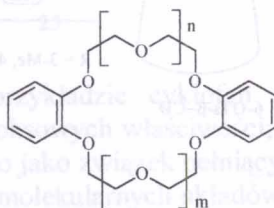
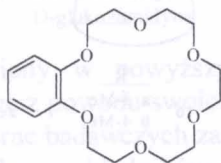
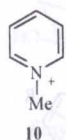
W układach typu gość-gospodarz cząsteczka czwartorzędowej soli związku azaaromatycznego pełni rolę gościa, lub jest wbudowana w związek będący gospodarzem. **Do pierwszej grupy** należą układy, w których kationy **5** i **6** pełnią rolę gościa, a cyklofany **7** i **8** rolę gospodarza <sup>13, 14</sup>.



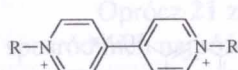
Za pomocą spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR badano powstawanie układów, w których rolę gościa pełni cząsteczka wiologenu o objętościowych podstawnikach przy atomach azotu, a gospodarzem jest **9**<sup>15</sup>.



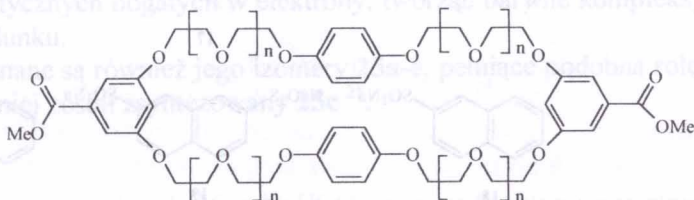
Do związków typu gość-gospodarz należą układy złożone z tetrafluoroboranu 1-metylopirydyniowego **10** jako gościa i eterów koronowych **11** i **12a-c** o roli gospodarza<sup>16</sup>, oraz układy składające się z wiologonów **13a,b** i eterów koronowych **14**<sup>17</sup>.



|   | n | m |
|---|---|---|
| a | 1 | 1 |
| b | 1 | 2 |
| c | 3 | 3 |

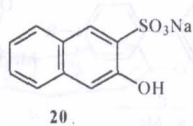
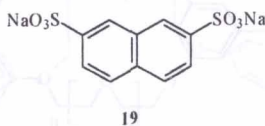
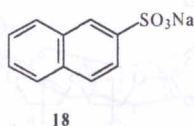
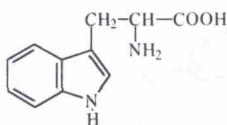
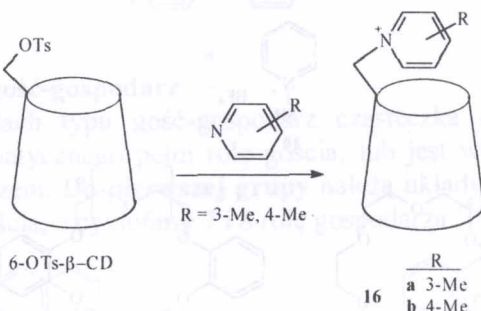
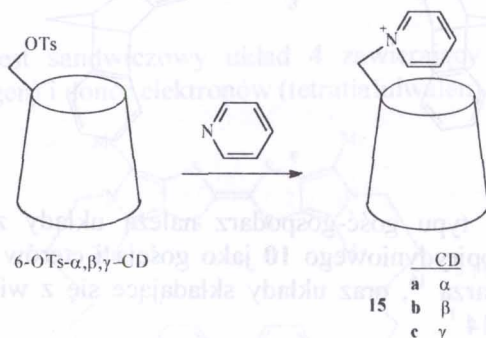


| R                                   |
|-------------------------------------|
| a Me                                |
| b $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |

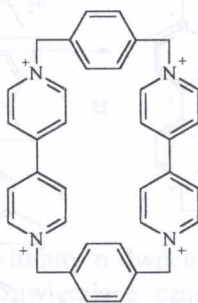


$n = 0, 1, 2, 3$

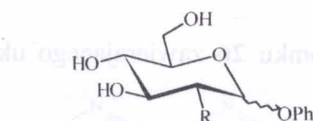
Do drugiej grupy, w której cząsteczka czwartorzędowej soli związku azaaromatycznego jest wbudowana w związek pełniący rolę gospodarza należą układy  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -cyklodekstryn (CD) **15a-c** i **16a,b** (gospodarz) z tryptofanem **17** i pochodnymi naftalenu **18** – **20** (goście). Cyklodekstryny **15a-c** i **16a,b** otrzymano w reakcji 6-*O*-monotosylocyklodekstryn z pirydyną, 3-metylo- lub 4-metylopirydyną<sup>18</sup>. Tworzenie układów gość-gospodarz badano termodynamicznie stosując miareczkowanie kalorymetryczne.



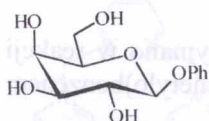
Jako przykład związków tej grupy należy wymienić również układ złożony z cyklofanu **21** o charakterze czwartorzędowej soli (gospodarz) i fenyloglikozydów **22** – **24** (goście) <sup>19</sup>. Układy takie powstają w środowisku wodnym; stwierdzono, że fenylo- $\alpha$ -D-glikozydy wiążą się słabiej niż izomery  $\beta$ , co tłumaczy się względami przestrzennymi <sup>20</sup>.



**21**

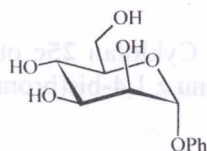


|             | R    |                                   |
|-------------|------|-----------------------------------|
| <b>22</b> a | OH   | fenylo-D-glukozyd                 |
| b           | NHAc | fenylo-N-acetylo-D-glukozaamidyna |



fenylo- $\beta$ -D-galaktosyd

**23**



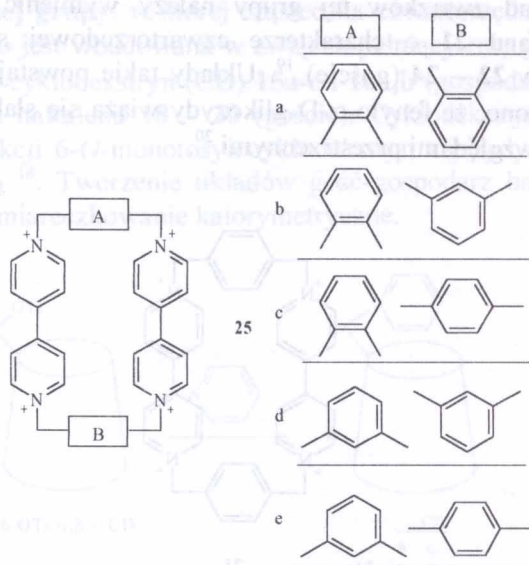
fenylo- $\alpha$ -D-mannozyd

**24**

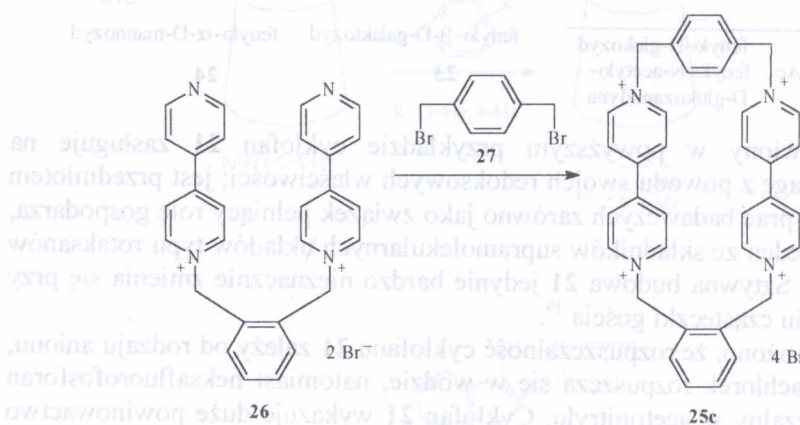
Omówiony w powyższym przykładzie cyklofan **21** zasługuje na specjalną uwagę z powodu swoich redokswych właściwości; jest przedmiotem bardzo wielu prac badawczych zarówno jako związek pełniący rolę gospodarza, jak też jako jeden ze składników supramolekularnych układów typu rotaksanów i katenanów. Sztywna budowa **21** jedynie bardzo nieznacznie zmienia się przy wprowadzeniu cząsteczki gościa <sup>19</sup>.

Zauważono, że rozpuszczalność cyklofanu **21** zależy od rodzaju anionu, np. jego tetrachlorek rozpuszcza się w wodzie, natomiast heksafluorofosforan jest rozpuszczalny w acetonitrylu. Cyklofan **21** wykazuje duże powinowactwo do związków aromatycznych bogatych w elektrony, tworząc barwne kompleksy z przeniesieniem ładunku.

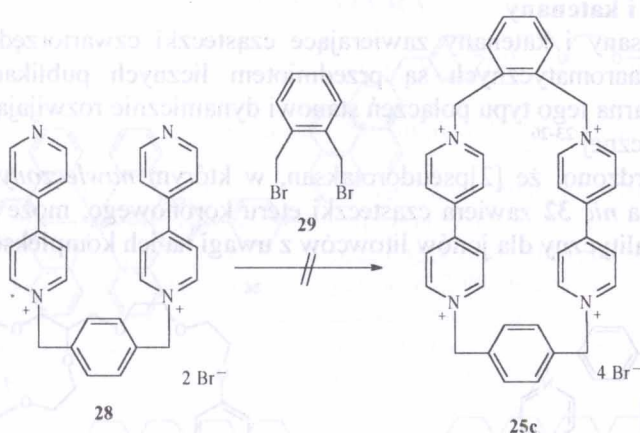
Oprócz **21** znane są również jego izomery **25a-e**, pełniące podobną rolę; spośród nich najpóźniej został zsyntezowany **25c** <sup>21</sup>.



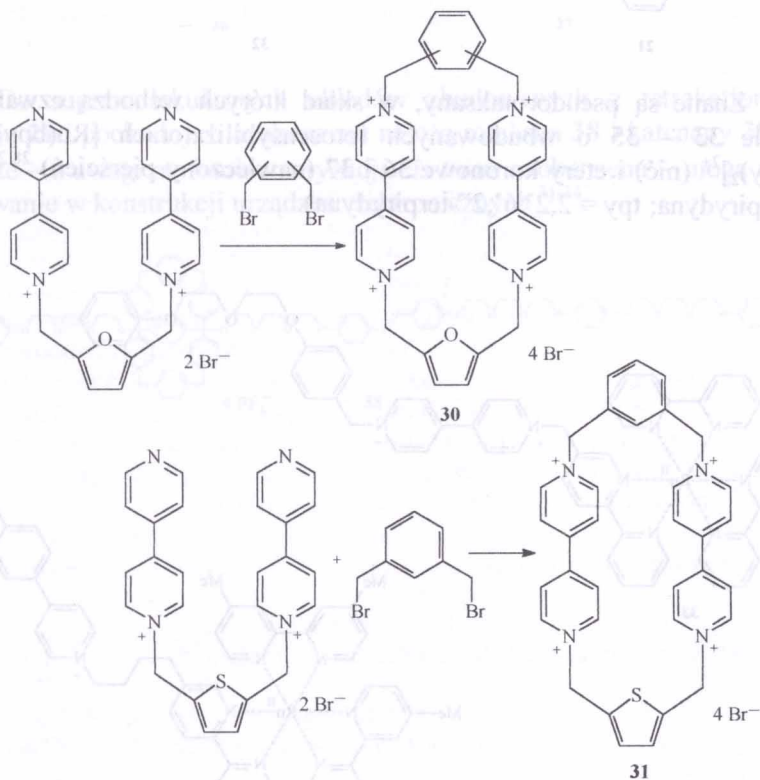
Cyklofan **25c** otrzymano w reakcji dibromku **26** zawierającego układ *o*-ksylenu z 1,4-bis(bromometylo)benzenem **27**.



Należy zauważyć, że reakcja dibromku **28** o układzie *p*-ksylenowym z 1,2-bis(bromometylo)benzenem **29** nie prowadzi do związku **25c**, ponieważ stosunkowo duża odległość między nieczwartorzędowymi atomami azotu (20 Å) w **28** preferuje powstanie łańcuchowych oligomerów i polimerów, a nie związku cyklicznego<sup>21</sup>.



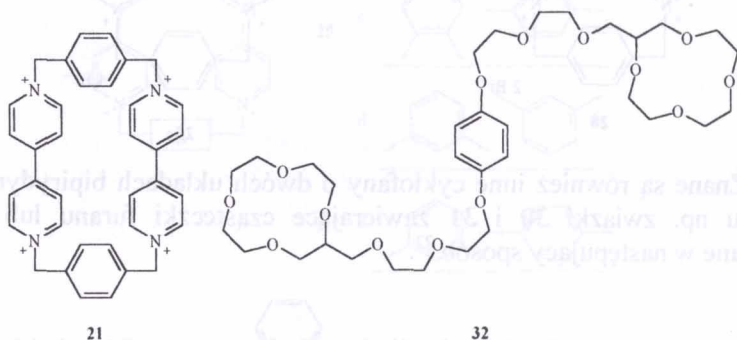
Znane są również inne cyklofany o dwóch układach bipirydyniowych, należą tu np. związki **30** i **31** zawierające cząsteczki furanu lub tiofenu, uzyskiwane w następujący sposób <sup>22</sup>.



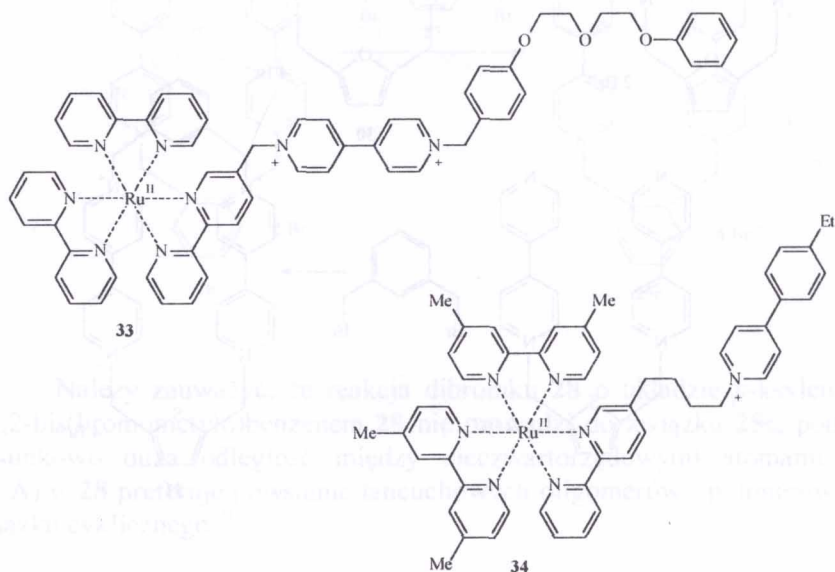
### 3. Rotaksany i katenany

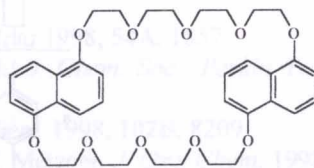
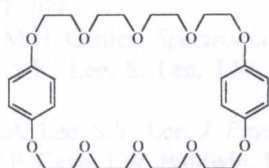
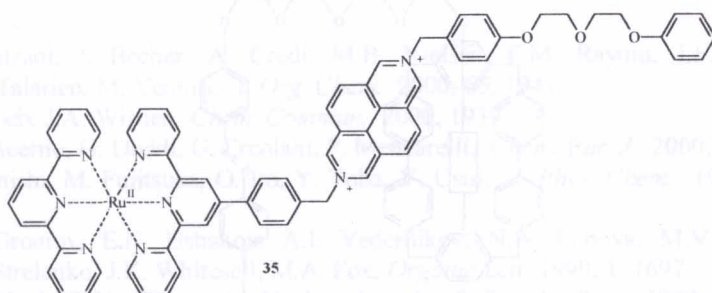
Rotaksany i katenany zawierające cząsteczki czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych są przedmiotem licznych publikacji; chemia supramolekularna tego typu połączeń stanowi dynamicznie rozwijający się dział chemii organicznej<sup>23-26</sup>.

Stwierdzono, że [2]pseudorotaksan, w którym *nawleczonym pierścieniem* jest **21**, a *nić* **32** zawiera cząsteczki eteru koronowego, może służyć jako odczynnik analityczny dla jonów litowców z uwagi na ich kompleksowanie<sup>27</sup>.

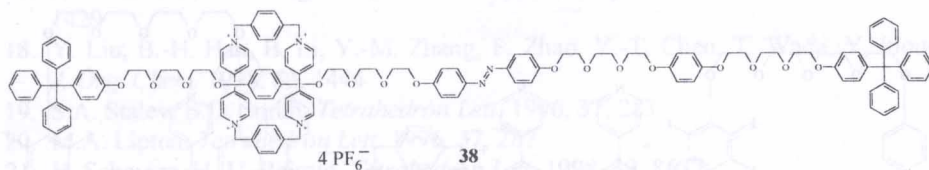


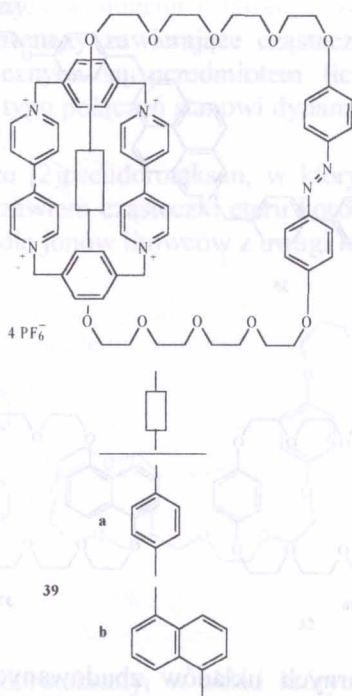
Znane są pseudorotaksany, w skład których wchodzi czwartorzędowe sole **33** – **35** o wbudowanych fotosensybilizatorach  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  lub  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (nić) i eter koronowy **36** i **37** (nawleczony pierścień)<sup>28,29</sup> (bpy = 2,2'-bipirydyna; tpy = 2,2':6',2''-terpirydyna).



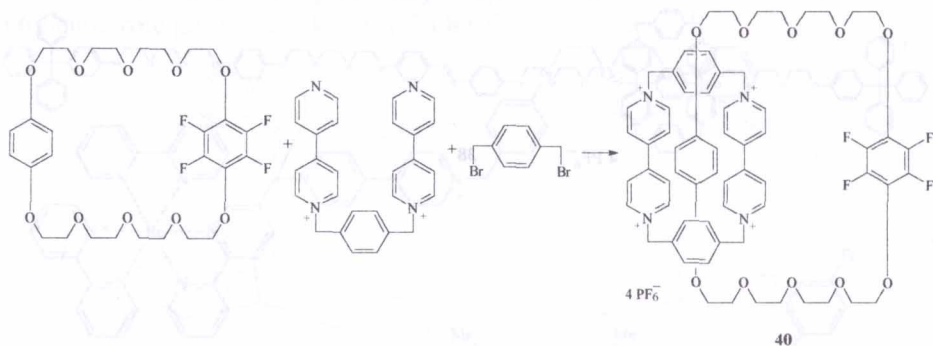


Do supramolekularnych układów zbudowanych z tetrakationowego cyklofanu **21** i pochodnych azobenzenu należą rotaksan **38** i katenany **39a,b**<sup>30</sup>. Układy te – z uwagi na fotoizomeryzację *cis-trans* azobenzenu – mogą znaleźć zastosowanie w konstrukcji urządzeń elektronicznych<sup>31-34</sup>.





Przykładem [2]katenanu zawierającego układ tetrafluoro-*p*-fenylenowy jest **40** otrzymywany w następujący sposób<sup>35</sup>.



Silny rozwój chemii układów czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych o wiązaniu niekowalencyjnym<sup>36</sup> jest szczególnie obiecujący w aspekcie ich potencjalnych zastosowań, np. w konstrukcji urządzeń elektronicznych<sup>37-39</sup> lub jako materiałów o nieliniowych właściwościach optycznych<sup>40</sup>.

## LITERATURA

1. V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M.B. Nielsen, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, A.M. Talarico, M. Venturi, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 1947
2. S.J. Loeb, J.A. Wisner, *Chem. Commun.* 2000, 1939
3. C. D'Acerno, G. Doddi, G. Ercolani, P. Mencarelli, *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 3540
4. T. Konishi, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Toba, Y. Usui, *J. Phys. Chem.* 1999, **103A**, 9938
5. S.P. Gromov, E.N. Ushakov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, M.V. Alfimov, Y.A. Strelenko, J.K. Whitesell, M.A. Fox, *Organic Lett.* 1999, **1**, 1697
6. T.C. Singh, T.V. Kumar, G. Venkateshwarlu, *Indian J. Chem.* 1999, **38A**, 331; *Chem. Abstr.* 1999, **131**, 213947
7. J.G. Rodriguez, R. Martin-Villamil, F.H. Cano, I. Fonseca, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1997, 709
8. M.S. Matos, M.H. Gehlen, *Spectrochim. Acta* 1998, **54A**, 1857
9. H.J. Hwang, S.K. Lee, S. Lee, J.W. Park, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999, 1081
10. J.W. Park, B.A. Lee, S.Y. Lee, *J. Phys. Chem.* 1998, **102B**, 8209
11. S. Scheib, M.P. Cava, J.W. Baldwin, R.M. Metzger, *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 1198
12. K.B. Simonsen, K. Zong, R.D. Rogers, M.P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.* 1997, **62**, 679
13. S.M. Ngola, D.A. Dougherty, *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 4566
14. M.A.L. Eriksson, P.-Y. Morgantini, P.A. Kollman, *J. Phys. Chem.* 1999, **103B**, 4474
15. M. Kamieth, F.-G. Klärner, *J. Prakt. Chem.* 1999, **341**, 245
16. M. Lämsä, J. Huuskonen, K. Rissanen, J. Pursiainen, *Chem. Eur. J.* 1998, **4**, 84
17. H.W. Gibson, D.S. Nagvekar, Y. Delaviz, W.S. Bryant, *Can. J. Chem.* 1998, **76**, 1429
18. Y. Liu, B.-H. Han, B. Li, Y.-M. Zhang, P. Zhao, Y.-T. Chen, T. Wada, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 1444
19. S.A. Staley, B.D. Smith, *Tetrahedron Lett.* 1996, **37**, 283
20. M.A. Lipton, *Tetrahedron Lett.* 1996, **37**, 287
21. H. Scheytza, H.-U. Reissig, *Tetrahedron Lett.* 1998, **39**, 8637
22. H. Scheytza, H.-U. Reissig, O. Rademacher, *Tetrahedron* 1999, **55**, 4709
23. M. Lahav, A.N. Shipway, I. Willner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999, 1925
24. H. Hachisako, Y. Murata, H. Ihara, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999, 2569
25. G.A. Kaminski, W.L. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999, 2365
26. X. Marguerettaz, A. Merrins, D. Fitzmaurice, *J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 2157
27. N.D. Tinker, J.F. Stoddart, S. Iqbal, O.A. Matthews, PCT Int. Appl. WO 96 39,402 (1996); *Chem. Abstr.* 1997, 126, 117994
28. P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E.C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S.J. Langford, J.A. Preece, L. Prodi, E.R. Schofield, N. Spencer, J.F. Stoddart, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* 1998, **4**, 2413
29. A. Credi, L. Prodi, *Spectrochim. Acta* 1998, **54A**, 159
30. M. Asakawa, P.R. Ashton, V. Balzani, C.L. Brown, A. Credi, O.A. Matthews, S.P. Newton, F.M. Raymo, A.N. Shipway, N. Spencer, A. Quick, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.* 1999, **5**, 860

31. P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M.C.T. Fyfe, M.T. Gandolfi, M. Gómez-Lopez, M.-V. Martinez-Diaz, A. Piersanti, N. Spencer, J.F. Stoddart, M. Venturi, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 11932
32. P.R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 11190
33. M. Asakawa, P.R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A.N. Shipway, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Tolley, M. Venturi, A.J.P. White, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, **37**, 333
34. O.A. Matthews, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *New J. Chem.* 1998, 1131
35. R.E. Gillard, J.F. Stoddart, A.J.P. White, B.J. Williams, D.J. Williams, *J. Org. Chem.* 1996, **61**, 4504
36. X. Zhao, X.-K. Jiang, M. Shi, Y.-H. Yu, W. Xia, Z.-T. Li, *J. Org. Chem.* 2001, **66**, 7035
37. M.R. Bryce, G. Cooke, F.M.A. Duclairoir, V.M. Rotello, *Tetrahedron Lett.* 2001, **42**, 1143
38. M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 589
39. A.T. Macias, K.A. Kumar, A.P. Marchand, J.D. Evanseck, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 2083
40. R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 737

Jerzy Peszke

### Noncovalently bonded systems of azaaromatic quaternary salts

**Abstract:** In the paper examples of noncovalently bonded systems of azaaromatic quaternary salts are presented, among them charge-transfer complexes, *host-guest* type species as well as rotaxanes and catenanes.